

## 불화암모늄 도핑을 통한 에폭시사이클로펜탄 하이드레이트 내 메탄올 포집 연구: PXRD 및 Rietveld 정련법을 이용한 구조 분석

박기훈\*\*\* · 김동현\*\*\* · 차민준\*\*\*\*,†

\*강원대학교 수소안전 클러스터 융합대학원  
24341 강원특별자치도 춘천시 강원대학길 1  
\*\*강원대학교 지구자원연구소  
24341 강원특별자치도 춘천시 강원대학길 1  
\*\*\*강원대학교 에너지자원공학과  
24341 강원특별자치도 춘천시 강원대학길 1

(2025년 4월 25일 접수, 2025년 5월 9일 수정본 접수, 2025년 6월 12일 채택)

## Encapsulation of Methanol in Ammonium Fluoride doped Epoxycyclopentane Hydrate: Structural Investigations through PXRD and Rietveld Refinement

Ki Hun Park\*\*\*, Dong Hyun Kim\*\*\* and Minjun Cha\*\*\*\*,†

\*Department of Integrative Engineering for Hydrogen Safety,  
Kangwon National University, 1 Kangwondaehak-Gil, Chuncheon, Gangwon 24341, Korea  
\*\*Research Institute for Earth Resources, Kangwon  
National University, 1 Kangwondaehak-Gil, Chuncheon, Gangwon 24341, Korea  
\*\*\*Department of Energy and Resources Engineering, Kangwon  
National University, 1 Kangwondaehak-Gil, Chuncheon, Gangwon 24341, Korea  
(Received 25 April 2025; Received in revised from 9 May 2025; Accepted 12 June 2025)

### 요 약

이 연구에서는 불화암모늄이 도핑된 구조 II (clathrate structure II) 하이드레이트 내에 에폭시사이클로펜탄(ECP)과 메탄올(MeOH)이 포집된 결정 구조를 정밀 분석하였다. 하이드레이트의 주체 격자는 불화암모늄과 물 분자로 구성되며, ECP 및 메탄올은 객체 분자로서 각각 큰 동공과 작은 동공 내에 포집될 가능성이 검토되었다. 분말 X-선 회절(PXRD) 및 Rietveld 정련법을 통해 구조 II 하이드레이트의 형성을 확인하였으며, direct space method를 활용하여 동공 내 객체 분자의 위치를 정밀하게 모델링하였다. 시각화 및 분자 간 거리 분석 결과, ECP는 큰 동공 내에, 메탄올은 작은 동공에 안정적으로 포집되었으며, 수소결합 가능성을 지닌 상호작용이 관찰되었다. 이러한 결과는 억제제 계열 분자의 포집 메커니즘에 대한 기초 데이터를 제공해줄 것으로 여겨진다.

**Abstract** – In this study, the crystal structure of clathrate structure II hydrate doped with ammonium fluoride was thoroughly analyzed with a focus on the encapsulation of epoxybicyclopentane (ECP) and methanol (MeOH). The host lattice of the hydrate is composed of ammonium fluoride and water molecules, while ECP and MeOH act as guest molecules occupying the large and small cages, respectively. Powder X-ray diffraction (PXRD) combined with Rietveld refinement confirmed the formation of structure II hydrate. The positions of the guest molecules in the cages were accurately modeled using a direct space method. Visualization and intermolecular distance analysis revealed that ECP is stably encapsulated in the large cages, while MeOH is stabilized in the small cages through interactions that potentially involve hydrogen bonding. These findings provide fundamental insights into the encapsulation mechanism of inhibitor-type guest molecules.

Key words: Clathrate hydrate, Epoxycyclopentane, Ammonium fluoride, Methanol, Structural analysis

### 1. 서 론

클러스레이트 하이드레이트(clathrate hydrate), 일반적으로 ‘하이드레이트(hydrate)’로 불리는 이 화합물은 주체(host) 분자와 객체

† To whom correspondence should be addressed.

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

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(guest) 분자가 비공유 결합으로 유기적으로 상호작용하여 형성되는 포집화합물(inclusion compounds)의 일종이다. 주체 분자인 물 분자는 수소결합을 통해 정교한 삼차원적 동공(cage) 구조를 형성하고, 이 구조 내에 객체 분자인 가스 또는 저분자 화합물이 포집됨으로써 결정성 고체가 형성된다. 객체 분자로 가스 분자가 사용될 경우, 이를 가스 하이드레이트(gas hydrate)라고 지칭한다. 자연계에서 발견되는 대표적인 가스 하이드레이트는 메탄 하이드레이트(methane hydrate)로, 주로 영구동토층 또는 심해저 환경에서 고대 유기물의 분해로 생성된 메탄이 수천 년에 걸쳐 포집되어 형성된 것이다[1,2].

메탄 하이드레이트는 단위 부피당 약 170 배에 달하는 메탄 가스를 저장할 수 있는 능력을 지니고 있어, 차세대 청정 에너지원으로서 주목받고 있다. 최근에는 인공적인 조건에서 하이드레이트를 형성시켜 가스를 저장하는 기술뿐만 아니라, 이산화탄소와 같은 온실가스를 하이드레이트 구조 내에 포집하여 장기적으로 격리하는 기술이 기후 변화 대응 방안으로 활발히 연구되고 있다[3-9]. 이와 같은 응용 가능성에도 불구하고, 하이드레이트는 그 형성 조건이 대체로 저온 및 고압의 환경을 요구한다는 점에서 실용화에 제약이 따른다[1,2].

특히 석유 및 가스 생산 과정에서의 하이드레이트 형성은 심각한 산업적 문제를 야기할 수 있다. 파이프라인 내부는 통상적으로 낮은 온도와 높은 압력을 유지하며, 생산 유체 내에는 물과 가스가 동시에 존재한다. 이와 같은 조건은 하이드레이트가 형성되기에 매우 적합한 환경을 제공하며, 시간이 경과함에 따라 하이드레이트 결정이 파이프 내벽에 누적되면서 유동을 방해하거나 완전히 차단하는 상황으로 이어질 수 있다. 이는 파이프라인의 압력 상승 및 파손으로 이어지는 사고로 직결될 수 있기 때문에, 유동 안정성(flow assurance)을 확보하기 위한 다각도의 연구가 진행되고 있다[10-12]. 이에 따라 하이드레이트 형성을 억제하는 다양한 억제제의 개발은 산업계에서 중요한 연구 분야로 자리 잡고 있다.

하이드레이트 억제제는 일반적으로 열역학적 억제제(thermodynamic inhibitor)와 동역학적 억제제(kinetic inhibitor)로 구분된다[1]. 열역학적 억제제는 하이드레이트 형성 조건 자체를 변화시켜, 물 분자 간의 수소결합 형성을 방해함으로써 동공 구조의 성장을 저지한다. 이 경우, 수소결합을 강하게 형성할 수 있는 극성 분자가 억제제로 사용되며, 대표적으로 메탄올(methanol, MeOH)이나 에틸렌글리콜(ethylene glycol)과 같은 알코올계 화합물이 이에 해당한다[1,10]. 그러나 이들은 억제 효과를 나타내기 위해 비교적 많은 양이 요구되는 단점이 있다. 반면, 동역학적 억제제는 하이드레이트의 형성 속도를 지연시키는 방식으로 작용하며, 투입량이 적어도 효과를 나타낼 수 있는 장점이 있다. 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone)과 같은 고분자 물질이 동역학적 억제제로 사용된다[1,13].

최근에는 열역학적 억제제를 포함한 시스템에서도 하이드레이트가 형성되었다는 보고가 이어져, 하이드레이트 형성에 대한 작용기(functional group)를 포함한 객체 분자의 다른 연구 보고가 지속되고 있다. 예를 들어, 알코올성 분자 중에서도 프로판올[14-17] 부탄올[18-20], 펜탄올[21-24] 등은 탄소 사슬 길이의 증가에 따라 분자가 가진 소수성이 증가하여 수용액 내에서의 거동이 달라지고, 결과적으로 하이드레이트 구조 내에 객체 분자로 포집될 가능성이 제기되고 있다. Bobev와 Tait(2004)는 메탄올이 메탄/이산화탄소 하이드레이트의 형성 과정에서 동역학적 촉진 효과를 보일 수 있음을 제시하였다[25]. 다만 이 경우, 메탄올이 격자 구조 내에 직접 포집되

었는지 여부에 대해서는 명확하게 밝히지 못하였다.

최근에는 물 분자들이 형성한 동공 구조 내에 불화암모늄(ammonium fluoride,  $NH_4F$ )을 도입함으로써, 메탄올과 같은 전통적인 열역학적 억제제가 오히려 동공 내에 포집될 수 있다는 새로운 연구 결과가 보고되었다[26-29]. 이러한 결과는 구조 I 뿐만 아니라 구조 II 및 구조 H 하이드레이트에서도 확인되었으며, 기존 하이드레이트 억제제에 대한 관점을 전환시킬 수 있는 중요한 단서를 제공한다. 특히 불화암모늄의 존재가 하이드레이트 결정 내의 전기적 및 수소결합 상호작용을 조정함으로써, 하이드레이트 시스템 내 결정 공학(crystal engineering)의 개념을 도입할 수 있는 가능성을 열었다는 점에서 학문적, 산업적 의의가 크다.

이 연구에서는 구조 II 하이드레이트를 형성하는 것으로 알려진 에폭시사이클로펜탄(epoxycyclopentane, ECP)을 하이드레이트 형성제로 사용하고, 불화암모늄이 포함된 시스템에 메탄올을 첨가하여 하이드레이트를 형성시킨 후, 메탄올이 하이드레이트 동공 구조 내에 포집되는지를 구조적으로 규명하고자 하였다. 이를 위해 분말 X선 회절법(powder X-ray diffraction)을 사용하여 결정 구조를 분석하였으며, Rietveld 정련법(Rietveld refinement)과 직접 공간 해석법(direct space method)를 병행 적용하여 격자 내 원자의 거동 및 위치를 정밀하게 분석하였다. 또한 하이드레이트 내 동공을 시각화하고, 주체 및 객체 분자 간 상호작용 거리 및 기하학적 구조를 평가함으로써, 하이드레이트 구조 내 객체 분자의 포집 여부를 확인하고자 하였다.

## 2. 실험

이 연구에 사용된 시약은 다음과 같다. 불화암모늄(ammonium fluoride,  $NH_4F$ , 98.0 mol%)은 Sigma-Aldrich로부터, 메탄올(methanol,  $CH_3OH$ , 99.9 mol%)은 동일하게 Sigma-Aldrich에서, 에폭시사이클로펜탄(epoxycyclopentane, ECP,  $C_5H_8O$ , 97.0 mol%)은 Tokyo Chemical Industry에서, 그리고 증류수(distilled water,  $H_2O$ )는 Samchun Pure Chemical로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다.

하이드레이트 시료를 제조하기 위해, 먼저 25 mol%의 농도를 갖는 불화암모늄 수용액을 제조하였다. 불화암모늄 수용액의 농도는 최대 약 27 mol%로 알려져있으며, 이 연구에서는 균질한 불화암모늄 수용액 제조를 위하여, 최대치에 약간 미치지 못하는 25 mol% 농도의 불화암모늄 수용액으로 농도를 설정하였다[27]. 제조된 용액을 액체질소 상에 마이크로 피펫을 이용하여 방울 형태로 떨어뜨려 급속 냉각하였다. 생성된 얼음 형태의 불화암모늄 수용액 샘플은 액체질소 조건에서 100  $\mu m$  이하의 입자로 분쇄되었으며, 이후 203.15 K로 설정된 저온 냉동고에 5 시간 동안 보관하여 온도 평형을 이루게 하였다.

하이드레이트 형성에 사용되는 유기 화합물 혼합물은 에폭시사이클로펜탄과 메탄올을 몰비(molar ratio) 1:2의 비율(구조 II 하이드레이트에 대한 동공의 이론적 비율, 큰 동공:작은 동공 = 8:16)로 혼합하여 동일한 203.15 K의 냉동 환경에서 5 시간 동안 냉각시켰다. 냉각된 불화암모늄 수용액 분말은 냉각된 유기 혼합물에 첨가되었으며, 혼합 시료는 20 mL 바이알에 담아 밀봉한 뒤, 동일한 저온 환경(203.15 K)에서 약 5 일간 저장하여 하이드레이트의 자발적인 형성을 유도하였다. 형성된 하이드레이트 샘플로부터 과량의 액상 성분을 제거하기 위해, 저온 환경(203.15 K)에서 진공 펌프를

이용하여 약 6 시간 동안 감압 처리를 수행하였다. 이 과정에서 제조된 하이드레이트 샘플이 일부 휘발되어 손실되었을 가능성이 존재한다. 이후, 하이드레이트 샘플은 액체질소 온도에서 다시 한 번 45  $\mu\text{m}$  이하의 고운 분말 형태로 분쇄되어 최종 시료로 사용되었다.

제작된 분말 하이드레이트 시료는 포항가속기연구소(Pohang Accelerator Laboratory, PAL)의 2D 초분자 결정학 빔라인(supramolecular crystallography beamline)을 이용하여 분석되었다[30]. 분말 시료는 내경 0.635 mm의 폴리이미드 튜브(Antylia Scientific, Vernon Hills, IL, USA 제공)에 충전된 후, 자석 고니오미터(MiTeGen, Ithaca, NY, USA)와 연결되어 실험 장치에 장착되었다. 2차원 회절 이미지를 1차원 회절 패턴으로 변환하는 데이터 수집 및 처리 과정은 PAL BL2D-SMDC 빔라인과 FIT2D 소프트웨어를 사용하여 수행되었다[30,31]. 획득된 회절 데이터는 FullProf 및 FOX 소프트웨어를 활용한 direct space method 기반 Rietveld 정련법을 통해 분석되었으며, 보다 구체적인 정련 조건은 기존의 선행 연구에서 제시한 내용을 참고하였다[17,24,28,32-37]. 모든 PXRD 실험은 약 100 K의 온도에서 파장 0.9000 Å의 파장을 이용하여 수행되었다.

### 3. 결과 및 고찰

ECP는 비교적 최근에 발견된 구조 II 하이드레이트 형성제로, 기존의 구조 II 하이드레이트 형성제(Tetrahydrofuran 또는 Cyclopentane)에 비해, 현저히 향상된 열역학적 안정성, 크게 증가된 저장 용량, 촉진된 가스 포집 조건, 더 나은 지속 가능성의 측면에서 장점을 가지고 있다[23,38-42]. 이에 따라 이 연구에서는 구조 II 하이드레이트의 큰 동공( $5^{12}6^4$ )과 작은 동공( $5^{12}$ ) 내에 에폭시사이클로펜탄(epoxycyclopentane, ECP)과 메탄올(methanol, MeOH) 분자의 포집 여부를 규명하기 위해, 하이드레이트의 결정 구조 및 객체 분자의 위치 거동에 대한 분석을 수행하였다. Fig. 1은 최적화된 분자 모식도이며, 각 분자의 구조는 Materials Studio 소프트웨어의 CASTEP 모듈(GGA-BLYP model)을 통해 구조 최적화(geometry optimization)를 기반으로 계산되었다[43,44]. 최적화된 구조에 따르면, ECP의 최대 분자 길이는 약 6.717 Å로 계산되었으며, 이는 구조 II 하이드레이트의 큰 동공 직경(약 6.9 Å)보다 작아 안정적인 포집이 가능함을 보여준다[1,2]. 에폭시사이클로펜탄은 극성 에폭시 작용기와 수소성 탄화수소 고리를 동시에 갖는 구조로 인해 물과 혼합 시 자발적으로 구조 II 하이드레이트를 형성하는 것으로 알려져 있다[23]. 이를 바탕으로 본 연구에서는 불화암모늄이 포함되지 않은 ECP 하이드레이트 시스템(ECP + H<sub>2</sub>O)과, 불화암모늄이 도핑된 ECP와 메탄올 시스템(ECP + MeOH)을 대상으로 하이드레이트 시료를 제조하고, 구조적 특성을 비교 분석하였다.

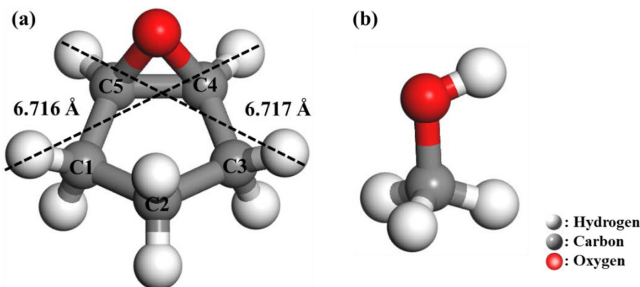


Fig. 1. The optimized molecular structure of (a) epoxycyclopentane and (b) methanol.

분말 X-선 회절(Powder X-ray Diffraction, PXRD) 분석은 하이드레이트의 결정성 및 상 구성을 확인하기 위해 수행되었으며, 측정은 100 K의 극저온에서 진행되어 하이드레이트의 열적 해리를 방지하였다. 측정된 PXRD 패턴은 Rietveld 정련법을 이용하여 해석되었으며, 분석 과정에서는 각기 다른 원자 그룹(-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-, -CH-, -OH, H<sub>2</sub>O)을 가상 분자로 설정하였다. 정련 인자(refined parameter)는 영점 보정값(zero shift), 격자 상수(lattice parameter), 크기 비례 상수(scale factor), 회절 형상 인자(peak shape parameter), 열적 진동 인자(isotropic thermal factor), 원자 좌표(atomic coordinate), 동공 점유율(site occupancy) 등을 포함하였으며, 보다 정밀한 구조 해석을 위하여 직접 공간 해석법(direct space method)를 적용해 객체 분자의 동공 내 위치를 유동적으로 조절하였다[32,33,45].

Fig. 2는 (ECP + H<sub>2</sub>O) 및 (ECP + MeOH) 하이드레이트의 정련된 PXRD 패턴을 보여준다. 패턴 하단의 파란색 및 붉은색 마크는 각각 구조 II 하이드레이트 및 동반된 얼음 결정(Ice Ih phase)의 회절 피크를 나타내며, 실험적으로 두 시료 모두에서 구조 II 하이드레이트가 성공적으로 형성되었음을 입증한다. 또한, 고체 상태의 불화암모늄에 기인한 회절 피크는 어떤 패턴에서도 관찰되지 않았다. 메탄올이 존재하는 경우에도 하이드레이트 구조의 형성은 억제되지 않았으며, 오히려 (ECP + H<sub>2</sub>O) 하이드레이트에 비하여 불순물로 포함된 얼음 결정의 피크가 급격히 줄어들었음을 확인할 수 있다.

하이드레이트의 격자 상수는 (ECP + MeOH) 하이드레이트에서 17.08 Å, (ECP + H<sub>2</sub>O) 하이드레이트에서는 17.19 Å로 결정되었다. 이는 일반적으로 문헌에 보고된 구조 II 하이드레이트의 격자 상수 범위(17.2 Å)와 유사하나, 불화암모늄이 도핑된 (ECP + MeOH) 샘플에서 상대적으로 작은 격자 상수 값을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 불화암모늄이 격자에 도핑됨에 따라 주체 구조인 물의 일부가 불화암모늄으로 대체되면서 발생한 것으로 예상된다[27]. 특히, NH $\cdots$ F의 수소 결합 길이는 OH $\cdots$ O의 수소 결합 길이에 비해 다소 짧은 경향을 보이게 되며, 이는 이전의 문헌에서 보고된 결과와 일치하는 현상이다. 이러한 정보는 불화암모늄이 격자 구조 내에 포함되었을 가능성을 간접적으로 시사하나, Rietveld 정련법만으로는 N, O, F 원자를 명확히 구분할 수 없어 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 F가 객체 분자로 동공을 점유할 가능성을 고려해야 한다. 이 전의 연구에서 고체 핵 자기 공명(Solid-state Nuclear Magnetic Resonance, NMR)을 활용한 추가 분석을 통해, 불화암모늄의 도핑에 대한 명확한 가능성을 제시한 바 있다[27]. 이 연구는 하이드레이트 결정 구조 내 객체 분자의 포집 특성에 중점을 둔 구조적 분석을 주된 목적으로 하였기 때문에, 좀 더 직접적인 증거에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단한다.

Rietveld 정련 결과로부터 도출된 각 하이드레이트의 화학 양론은 다음과 같다. (ECP + H<sub>2</sub>O) 시스템에서 7.905 ECP·136 H<sub>2</sub>O의 구조식, (ECP + MeOH) 하이드레이트는 13.658 MeOH·7.738 ECP·136 H<sub>2</sub>O 구조식을 나타냈다. 이론적 에폭시사이클로펜탄의 물 분율은 약 5.56 mol% 수준, 136개의 H<sub>2</sub>O 분자 대비 8개의 에폭시사이클로펜탄 분자가 격자 내에 존재 가능할 것으로 예상되었으며, 두 하이드레이트 시스템 모두 이론적 에폭시사이클로펜탄 물 분율에 근접한 값을 확인할 수 있었다. 이에 따라 ECP의 구조 II 하이드레이트의 큰 동공( $5^{12}6^4$ ) 내 동공 점유율은 0.988, 0.967로 분석되었다. 또한, MeOH의 구조 II 하이드레이트의 작은 동공( $5^{12}$ ) 내 동공 점유율은 0.854로 분석되었다. 이에 따라, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 F가 동공 내에 실

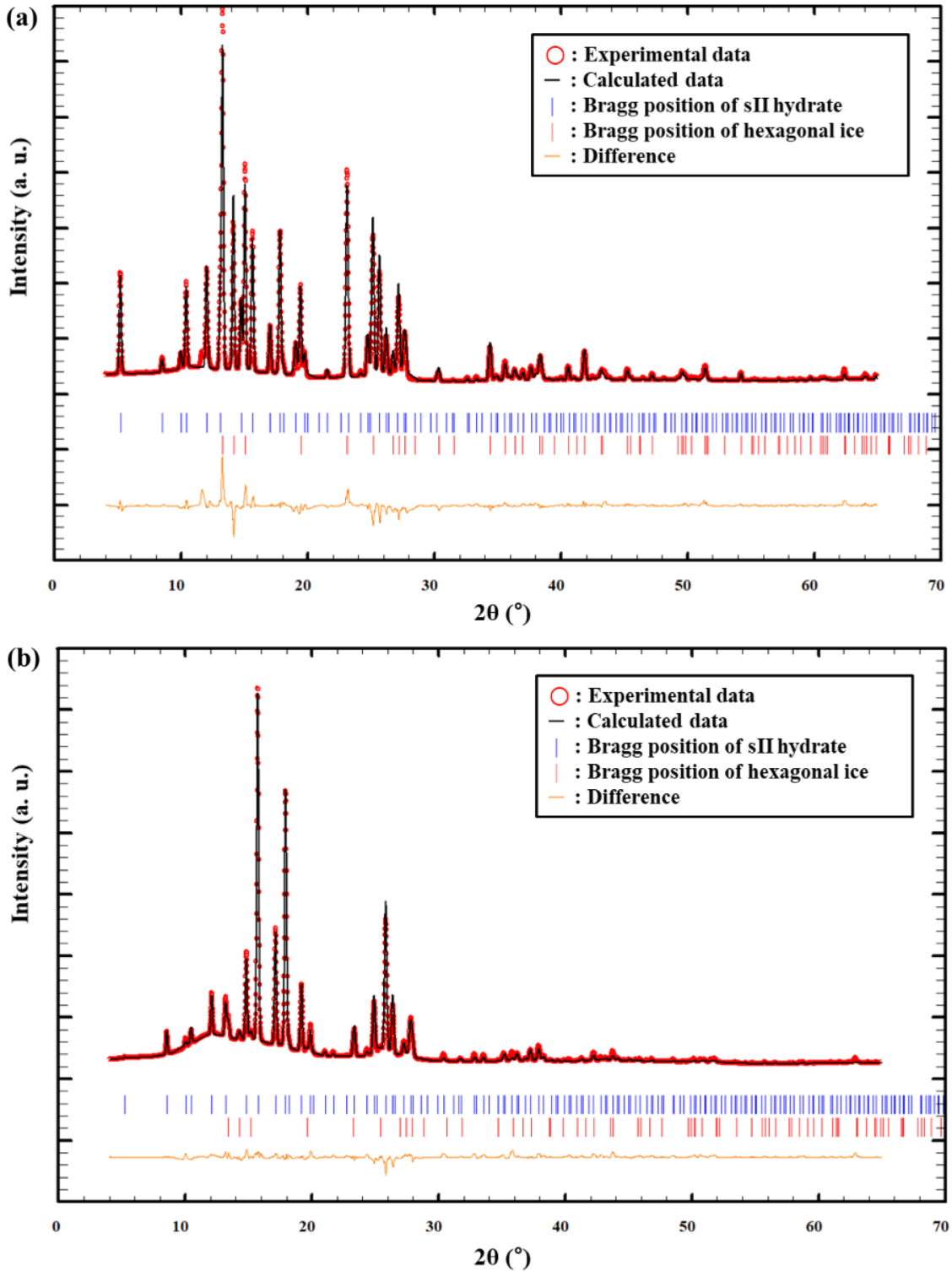


Fig. 2. Supramolecular crystallography patterns of (a) (ECP + H<sub>2</sub>O) and (b) (ECP + MeOH) clathrate hydrates measured at 100 K.

질적으로 점유는 제한적일 것으로 판단된다.

시료를 조성하는 구조 II 하이드레이트 상(Phase)과 얼음 상의 무게 비를 Rietveld 정련 결과로부터 도출하였다. 그 결과 (ECP + MeOH) 하이드레이트는 94.1%의 구조 II 하이드레이트, 5.9%의 얼음으로, (ECP + H<sub>2</sub>O) 시스템은 48.7%의 구조 II 하이드레이트와 51.3%의 얼음으로 구성되어 있음을 확인하였으며, 메탄올의 포집에 따라 안

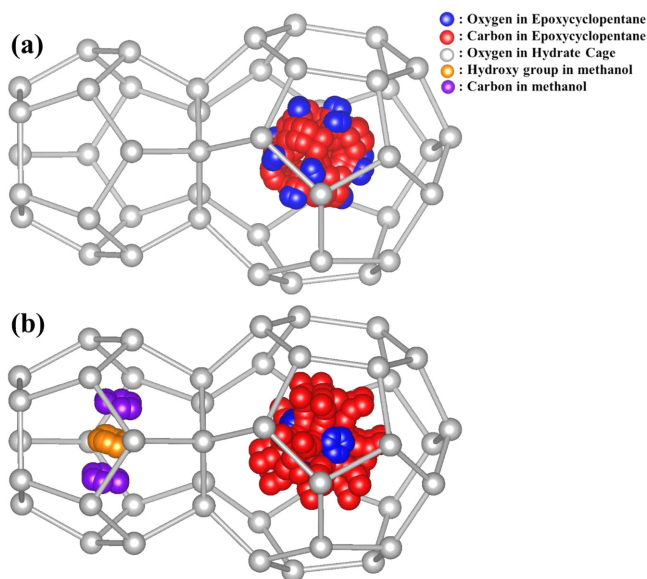
정적인 하이드레이트로 형성이 이루어졌음을 시사한다. 앞서 서술한 바와 같이, 이 연구에서 사용한 하이드레이트 시료는 저온 환경 (203.15 K)에서 진공 펌프를 이용하여 약 6 시간 동안 감압 처리를 수행하였다. 이 과정에서 제조된 하이드레이트 샘플이 일부 휘발되어 손실되었을 가능성이 존재하기에, 하이드레이트 시료의 정확한 정량적 분석을 위해 실험 방법 개선을 통해 추가적인 연구가 이루

**Table 1. Atomic coordinates, isotropic temperature factors, and site occupancies for (ECP + H<sub>2</sub>O) hydrate**

| Atom                         | x           | y           | z           | B(Å <sup>2</sup> ) | Site occupancy |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------|----------------|
| Wa1                          | 0.12500     | 0.12500     | 0.12500     | 3.115(256)         | 8.000          |
| Wa2                          | 0.21621(13) | 0.21621(13) | 0.21621(13) | 4.235(173)         | 32.000         |
| Wa3                          | 0.18211(7)  | 0.18211(7)  | 0.36968(12) | 4.957(97)          | 96.000         |
| LG1 (CH <sub>2</sub> in ECP) | 0.34400     | 0.46342     | 0.36734     | 10.672             | 7.905          |
| LG2 (CH <sub>2</sub> in ECP) | 0.29633     | 0.38933     | 0.38868     | 10.672             | 7.905          |
| LG3 (CH <sub>2</sub> in ECP) | 0.35176     | 0.31927     | 0.37333     | 10.672             | 7.905          |
| LG4 (CH in ECP)              | 0.43287     | 0.35342     | 0.38153     | 10.672             | 7.905          |
| LG5 (CH <sub>2</sub> in ECP) | 0.42828     | 0.43892     | 0.37784     | 10.672             | 7.905          |
| LG6 (O in ECP)               | 0.44356     | 0.39999     | 0.45204     | 10.672             | 7.905          |

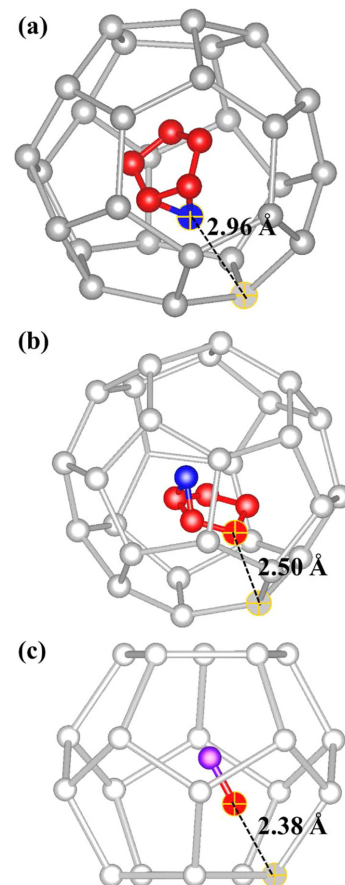
**Table 2. Atomic coordinates, isotropic temperature factors, and site occupancies for (ECP + MeOH) hydrate.**

| Atom                              | x          | y          | z          | B(Å <sup>2</sup> ) | Site occupancy |
|-----------------------------------|------------|------------|------------|--------------------|----------------|
| Wa1                               | 0.12500(0) | 0.12500(0) | 0.12500(0) | 9.031(177)         | 8.000          |
| Wa2                               | 0.21814(7) | 0.21814(7) | 0.21814(7) | 2.126(68)          | 32.000         |
| Wa3                               | 0.18306(4) | 0.18306(4) | 0.37215(9) | 6.436(58)          | 96.000         |
| LG1 (CH <sub>2</sub> in ECP)      | 0.25811    | 0.42355    | 0.36127    | 9.524              | 7.738          |
| LG2 (CH <sub>2</sub> in ECP)      | 0.28161    | 0.36098    | 0.42340    | 9.524              | 7.738          |
| LG3 (CH <sub>2</sub> in ECP)      | 0.33738    | 0.30310    | 0.38022    | 9.524              | 7.738          |
| LG4 (CH in ECP)                   | 0.37232    | 0.35139    | 0.31418    | 9.524              | 7.738          |
| LG5 (CH <sub>2</sub> in ECP)      | 0.32522    | 0.42278    | 0.30285    | 9.524              | 7.738          |
| LG6 (O in ECP)                    | 0.40266    | 0.42753    | 0.33935    | 9.524              | 7.738          |
| SG1 (CH <sub>3</sub> in methanol) | 0.93553    | -0.02383   | 0.95011    | 10.655             | 13.658         |
| SG2 (OH in methanol)              | 0.99334    | 0.02226    | 0.98874    | 10.655             | 13.658         |

**Fig. 3. Distribution of guest molecules in small and large cages of (a) (ECP + H<sub>2</sub>O), (b) (ECP + MeOH) clathrate hydrates with full symmetry.**

어질 필요가 있을 것으로 사료된다.

객체 분자의 동공 내 배치는 VESTA 프로그램을 통해 시각화되었으며, Fig. 3에 각 하이드레이트의 시각화된 격자 구조가 제시되었다[46]. 분석 결과, ECP는 큰 동공의 중심을 기준으로 안정된 상태로 포집되었으며, 이는 물 분자와의 상호작용 거리를 유지하며 안정성을 유지하는 것으로 해석된다. 반면, MeOH는 작은 동공의 중심에서 벗어난 위치에 존재하며, 상대적으로 비대칭적인 포집 형

**Fig. 4. The ECP and methanol in the large (5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>) and small (5<sup>12</sup>) cages of (a) (ECP + H<sub>2</sub>O), (b) (ECP + MeOH) clathrate hydrates obtained by Rietveld analysis with direct space method.**

태를 보여주고 있다.

각 객체 분자와 물 분자 간의 최소 결합 길이(Fig. 4)는 (ECP + H<sub>2</sub>O) 시스템에서 ECP...H<sub>2</sub>O 간 거리 2.96 Å, (ECP + MeOH) 시스템에서는 ECP...H<sub>2</sub>O 간 거리 2.5 Å, MeOH...H<sub>2</sub>O 간 거리 2.38 Å로 측정되었다. 이는 모두 일반적인 수소결합 길이 범위(3.0 Å 이하) 내에 있으며, 객체 분자가 물 분자와 수소결합 또는 쌍극자 상호작용을 통해 결정 내에 안정적으로 위치함을 뒷받침한다. 특히, 불화암모늄이 도핑된(ECP + MeOH) 하이드레이트에서 객체 분자와 물 분자 간의 최소 결합 길이가 (ECP + MeOH) 샘플에서 상대적으로 짧은 것으로 분석되어, 강한 수소결합 형성 가능성을 보여주는 것으로 여겨진다.

흥미롭게도, 메탄올은 일반적으로 하이드레이트 형성을 억제하는 열역학적 억제제로 알려져 있음에도 불구하고, 본 연구에서는 메탄올이 하이드레이트 결정 내 동공에 안정적으로 포집되는 양상을 보였다. 이는 메탄올이 극성을 갖는 -OH 작용기와 함께, 소수성 메틸기(-CH<sub>3</sub>)를 갖고 있어, 하이드레이트 동공 내부의 상호작용 환경에 적절히 대응할 수 있음을 보여준다. 나아가, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/F<sup>-</sup> 이온의 존재가 물 분자의 수소결합 네트워크를 재배열시키고, 메탄올과 같은 소분자가 안정적으로 포집될 수 있는 환경을 제공하였을 가능성이 높다. 이는 열역학적 억제제의 기존 개념을 재해석할 수 있는 실험적 근거로 작용하며, 이전의 문헌에서 보고된 결과와 일치하는 현상이다[27,28]. 일반적으로 불화암모늄의 도핑은 가스 하이드레이트의 상평형을 불안정하게 바꾸는 것으로 알려져 있다[47]. 메탄올의 포집은 불화암모늄의 도핑을 통해 가능하기에, 불화암모늄이 도핑되지 않은 ECP 하이드레이트 시스템에 비해 해당 계의 상평형은 불안정할 것으로 판단되며, 추후 지속적인 연구를 통해 불화암모늄의 도핑과 메탄올의 포집에 대한 심도 있는 연구가 필요할 것으로 판단한다.

이러한 결과는 하이드레이트 시스템 내 불화암모늄 도핑을 통해 하이드레이트 결정 구조의 특성을 제어할 수 있는 가능성을 제시해 주고 있으며, 하이드레이트 시스템 내 결정 공학(crystal engineering)의 개념 도입을 통해 하이드레이트 내 특정 분자의 선택적 포집 가능성 및 이를 활용한 분리·저장 기술 개발에 시사점을 제공한다[21,48-51]. 특히, 메탄올과 같은 간단한 유기 소분자가 하이드레이트 구조 내에 포집될 수 있음이 확인됨에 따라, 기존의 하이드레이트 억제제 또는 분리제의 동작 메커니즘에 대한 재고가 필요하다. 향후 연구 방향으로는, 분자동역학(molecular dynamics) 시뮬레이션을 통해 하이드레이트 내 객체 분자의 열적 안정성, 확산성 및 자유 에너지 변화를 고찰함으로써, 보다 정밀한 열역학적 메커니즘 해석이 가능할 것이다. 또한, 방사형 분포 함수(radial distribution function)를 통해 객체 분자와 주체 분자 간의 결합 거리 분포 및 수소결합 형성 확률을 정량화하는 것이 필요하다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 불화암모늄과 물을 기반으로 형성된 하이드레이트 주체 구조 내에 에폭시사이클로펜탄 및 메탄올을 객체 분자로 도입하여, 이들의 포집 거동 및 결정 구조 특성을 분석하였다. 특히, 불화암모늄이 도핑된 하이드레이트 시스템이 순수 물 기반 하이드레이트와 비교하여 구조적으로 어떠한 영향을 받는지를 규명하고자 하였다. 하이드레이트 구조 분석은 극저온 조건에서 획득한 분말 X-선 회절(PXRD) 패턴을 기반으로, Rietveld 정련법과 직접 공간

해석법(direct space method)을 병행 적용하여 수행하였다. 분석 결과, 모든 시료는 구조 II 하이드레이트로 확인되었으며, 불화암모늄이 도핑된 하이드레이트 주체 구조의 경우, 격자 상수는 순수 물 기반 구조 II 하이드레이트보다 작아지는 수축 현상이 관찰되었다. 객체 분자의 포집 위치는 정련된 결정 구조를 바탕으로 시각화 및 거리 분석을 통해 확인되었다. 에폭시사이클로펜탄은 큰 동공(5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>)의 중심에 안정적으로 위치하였으며, 메탄올은 작은 동공(5<sup>12</sup>) 내에 포집되며 물 격자와의 결합 거리(2.38 Å)를 보여 수소결합 범위 내에 해당되는 것으로 밝혀졌다. 본 연구는 기존에 억제제로 알려졌던 메탄올이 하이드레이트 격자 내에서 안정적으로 포집될 수 있음을 실험적으로 규명하였으며, 첨가제인 불화암모늄이 하이드레이트 격자에 미치는 영향을 구조적으로 확인하였다. 이러한 연구 결과는 구조 II 하이드레이트의 포집 특성과 격자 형성에 대한 이해를 확장함으로써, 선택적 포집 기반의 하이드레이트 응용 기술 개발에 기초 자료를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감 사

이 논문은 2023년 강원대학교 대학회계의 지원을 받아 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다. 또한, 이 연구는 한국에너지기술연구원(KETEP)과 대한민국 산업통상자원부(MOTIE)의 지원을 받았으며(과제번호: 2022400000080), 이에 감사드립니다.

#### References

- Sloan, E. D. and Koh, C. A., "Clathrate Hydrates of Natural Gases," 3rd Edition, Boca Raton, FL(2008).
- Sloan, E. D., "Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates," *Nature*, 426(6964), 353-359(2003).
- Ko, G., Lee, J. and Seo, Y., "Separation Efficiency and Equilibrium Recovery Ratio of SF<sub>6</sub> in Hydrate-Based Greenhouse Gas Separation," *Chem. Eng. J.*, **405**, 126956(2021).
- Seo, Y., Lee, S. and Lee, H., "Experimental Measurements of Hydrate Phase Equilibria for Carbon Dioxide in the Presence of THF, Propylene Oxide, and 1,4-Dioxane," *J. Chem. Eng. Data*, **53**(12), 2833-2837(2008).
- Kang, S.-P. and Lee, H., "Recovery of CO<sub>2</sub> from Flue Gas Using Gas Hydrate: Thermodynamic Verification through Phase Equilibrium Measurements," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(20), 4397-4400(2000).
- Lee, S., Park, S., Lee, Y. and Seo, Y., "Thermodynamic and <sup>13</sup>C NMR Spectroscopic Verification of Methane-Carbon Dioxide Replacement in Natural Gas Hydrates," *Chem. Eng. J.*, **225**, 636-640(2013).
- Eslamimanesh, A., Mohammadi, A. H., Richon, D., Naidoo, P. and Ramjugernath, D., "Application of Gas Hydrate Formation in Separation Processes: A Review of Experimental Studies," *J. Chem. Thermodyn.*, **46**, 62-71(2012).
- Babu, P., Linga, P., Kumar, R. and Englezos, P., "A Review of the Hydrate Based Gas Separation (HBGS) Process for Carbon Dioxide Pre-Combustion Capture," *Energy*, **85**, 261-279(2015).
- Cha, I., Lee, S., Lee, J. D., Lee, G. W. and Seo, Y., "Separation of SF<sub>6</sub> from Gas Mixtures Using Gas Hydrate Formation," *Environ. Sci. Technol.*, **44**(16), 6117-6122(2010).
- Park, K. H., Jeong, D., Yoon, J. H. and Cha, M., "Experimental

- Measurements of Phase Equilibria Conditions for Methane Hydrates Containing Methanol/Ethylene Glycol and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Solutions,” *Fluid Ph. Equilib.*, **493**, 43-49(2019).
11. Sloan, E. D., Koh, C. A. and Sum, A. K., “Natural Gas Hydrates in Flow Assurance,” Burlington, MA (2010).
  12. Lv, X. F., Shi, B. H., Wang, Y., Tang, Y. X., Wang, L. Y. and Gong, J., “Experimental Study on Hydrate Induction Time of Gas-Saturated Water-in-Oil Emulsion Using a High-Pressure Flow Loop,” *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP Energies Nouvelles*, **70**(6), 1111-1124(2015).
  13. Ke, W. and Kelland, M. A., “Kinetic Hydrate Inhibitor Studies for Gas Hydrate Systems: A Review of Experimental Equipment and Test Methods,” *Energ. Fuel*, **30**(12), 10015-10028(2016).
  14. Alavi, S., Takeya, S., Ohmura, R., Woo, T. K. and Ripmeester, J. A., “Hydrogen-Bonding Alcohol-Water Interactions in Binary Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol+Methane Structure II Clathrate Hydrates,” *J. Chem. Phys.*, **133**(7), 074505(2010).
  15. Sizikov, A. A., Manakov, A. Y. and Aladko, E. Y., “Pressure Dependence of Gas Hydrate Formation in Triple Systems Water–2-Propanol–Methane and Water–2-Propanol–Hydrogen,” *Fluid Ph. Equilib.*, **425**, 351-357(2016).
  16. Cha, M., Shin, K. and Lee, H., “Structure Identification of Binary 1-Propanol+Methane Hydrate Using Neutron Powder Diffraction,” *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(9), 2514-2518(2017).
  17. Park, K. H., Shin, K. and Cha, M., “Spectroscopic Observations of Host-Guest Hydrogen Bonding in Binary Cyclopropanemethanol Plus Methane Hydrate,” *J. Phys. Chem. C*, **123**(44), 26777-26784(2019).
  18. McGregor, P. A., Allan, D. R., Parsons, S. and Pulham, C. R., “The Low-Temperature and High-Pressure Crystal Structures of Cyclobutanol ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{OH}$ ),” *Acta. Crystallogr. B*, **61**, 449-454(2005).
  19. Youn, Y., Cha, M. and Lee, H., “Spectroscopic Observation of the Hydroxy Position in Butanol Hydrates and Its Effect on Hydrate Stability,” *ChemPhysChem*, **16**(13), 2876-2881(2015).
  20. Park, K. H., Kim, D. H. and Cha, M., “Spectroscopic Observations of Host–Guest Interactions Occurring in (Cyclobutanemethanol + Methane) Hydrate and Their Potential Application to Gas Storage,” *Chem. Eng. J.*, **421**, 127835(2020).
  21. Lee, B., Kim, J., Shin, K., Park, K. H., Cha, M., Alavi, S. and Ripmeester, J. A., “Managing Hydrogen Bonding in the Clathrate Hydrate of the 1-Pentanol Guest Molecule,” *Crystengcomm*, **23**, 4708-4716(2021).
  22. Park, K. H., Kim, D. H. and Cha, M., “Spectroscopic Identifications of Structure II Hydrate with New Large Alcohol Guest Molecule (Cyclopentanemethanol),” *Chem. Phys. Lett.*, **779**, 138869 (2021).
  23. Seol, J., Park, J. and Shin, W., “Epoxy cyclopentane Hydrate for Sustainable Hydrate-Based Energy Storage: Notable Improvements in Thermodynamic Condition and Storage Capacity,” *Chem. Commun.*, **56**(60), 8368-8371(2020).
  24. Park, K. H., Kim, D. H. and Cha, M., “Structure Identification of Binary (Cyclic Alcohol Guests + Methane) Clathrate Hydrates Using Rietveld Analysis with the Direct Space Method,” *Chem. Phys. Lett.*, **806**, 140054(2022).
  25. Bobev, S. and Tait, K. T., “Methanol - Inhibitor or Promoter of the Formation of Gas Hydrates from Deuterated Ice?,” *Am. Mineral.*, **89**(8-9), 1208-1214(2004).
  26. Shin, K., Udachin, K. A., Moudrakovski, I. L., Leek, D. M., Alavi, S., Ratcliffe, C. I. and Ripmeester, J. A., “Methanol Incorporation in Clathrate Hydrates and the Implications for Oil and Gas Pipeline Flow Assurance and Icy Planetary Bodies,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **110**(21), 8437-8442(2013).
  27. Shin, K., Moudrakovski, I. L., Davari, M. D., Alavi, S., Ratcliffe, C. I. and Ripmeester, J. A., “Crystal Engineering the Clathrate Hydrate Lattice with  $\text{NH}_4\text{F}$ ,” *Crystengcomm*, **16**(31), 7209-7217 (2014).
  28. Kim, D. H., Park, K. H., Cha, M. and Yoon, J.-H., “Structure Determination of Clathrate Hydrates Formed from Alcoholic Guests with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ,” *Korean J. Chem. Eng.*, **39**(8), 2211-2216(2022).
  29. Semenov, A. P., Tulegenov, T. B., Mendgaziev, R. I., Stoporev, A. S., Istomin, V. A., Sergeeva, D. V., Lednev, D. A. and Vinokurov, V. A., “Dual Nature of Methanol as a Thermodynamic Inhibitor and Kinetic Promoter of Methane Hydrate Formation in a Wide Concentration Range,” *J. Mol. Liq.*, **403**, 124780(2024).
  30. Shin, J. W., Eom, K. and Moon, D., “BL2D-SMC, the Supramolecular Crystallography Beamline at the Pohang Light Source II, Korea,” *J. Synchrotron Radiat.*, **23**, 369-373(2016).
  31. Hammersley, A. P., Svensson, S. O., Hanfland, M., Fitch, A. N. and Hausermann, D., “Two-Dimensional Detector Software: From Real Detector to Idealised Image or Two-Theta Scan,” *High Press. Res.*, **14**, 235-248(1996).
  32. Rodriguez-Carvajal, J., “Fullprof: A Program for Rietveld Refinement and Profile Matching Analysis of Complex Powder Diffraction Patterns (ILL, Unpublished),” *Physica B*, **192**(55), (1993).
  33. Favre-Nicolin, V. and Černý, R., “Fox, ‘Free Objects for Crystallography’: A Modular Approach Toob Initiostructure Determination from Powder Diffraction,” *J. Appl. Crystallogr.*, **35**(6), 734-743 (2002).
  34. Park, K. H., Cha, M. and Park, C., “Structural Characterization of (Epoxy cyclopentane+Methane) and (Epoxy cyclopentane+ Hydrogen) Clathrate Hydrates,” *Korean J. Chem. Eng.*, In Press(2025).
  35. Kim, D. H., Park, K. H. and Cha, M., “Rietveld Analysis of Binary (2,5-Dihydrofuran+Methane) and (2,3-Dihydrofuran+Methane) Clathrate Hydrates,” *Korean J. Chem. Eng.*, **41**, 869-877(2024).
  36. Park, K. H., Kim, D. H., Yoon, J.-H. and Cha, M., “Tuning Cyclopropanecarboxaldehyde Clathrate Hydrates for Enhancement of Methane Storage,” *Chem. Eng. J.*, **477**(1), 147015(2023).
  37. Park, K. H., Kim, D. H. and Cha, M., “Phase Equilibria and Spectroscopic Identification of Structure II Hydrates with New Hydrate-Forming Agents (Cyclopropylamine and Cyclopentylamine),” *J. Phys. Chem. C*, **126**, 13585-13594(2022).
  38. Chen, S., Wang, Y., Lang, X., Fan, S. and Li, G., “Rapid and High Hydrogen Storage in Epoxy cyclopentane Hydrate at Moderate Pressure,” *Energy*, **268**, 126638(2023).
  39. Hao, B., Wu, W., Guo, Y., Thanh Pham, V., Li, C., Zhou, Y. and Zheng, Q., “Potential Applications of Epoxy cyclopentane at Ambient Temperatures in the Synthesis of Natural Gas Hydrate Suitable for Storage and Transportation Conditions,” *Fuel*, **372**, 132116(2024).
  40. Lee, S., Seo, D., Lee, Y., Yang, W., Moon, S. and Park, Y., “Enhancing Hydrate-Based Natural Gas Storage Capacity Via Optimal Concentrations of Epoxy cyclopentane,” *Chem. Eng. J.*, **502**, 157992 (2024).

41. Moon, S., Lee, S., Ahn, Y.-H. and Park, Y., "Abnormal Thermodynamic Promotion and Tuning Behavior of Epoxycyclopentane for Its Implications in CO<sub>2</sub> Storage;" *Chem. Eng. J.*, **425**, 130647 (2021).
42. Chen, S., Wang, Y., Lang, X., Fan, S. and Li, G., "Phase Equilibrium of Hydrogen Clathrate Hydrates with Propylene Oxide and 1,2-Epoxycyclopentane;" *J. Chem. Eng. Data*, **68**(5), 1184-1190(2023).
43. Dassault Systèmes, "Materials Studio;" 2022 HF1, San Diego.
44. Segall, M., Lindan, P. J., Probert, M. A., Pickard, C., Hasnip, P. J., Clark, S. and Payne, M., "First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the Castep Code;" *J. Phys. Condens. Matter*, **14**, 2717(2002).
45. Takeya, S., Udachin, K. A., Moudrakovski, I. L., Susilo, R. and Ripmeester, J. A., "Direct Space Methods for Powder X-Ray Diffraction for Guest-Host Materials: Applications to Cage Occupancies and Guest Distributions in Clathrate Hydrates;" *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(2), 524-531(2010).
46. Momma, K. and Izumi, F., "VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data;" *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272-1276(2011).
47. Park, S., Lim, D., Seo, Y. and Lee, H., "Incorporation of Ammonium Fluoride into Clathrate Hydrate Lattices and Its Significance in Inhibiting Hydrate Formation;" *Chem. Commun.*, **51**(42), 8761-8764(2015).
48. Lee, B., Shin, K., Alavi, S. and Ripmeester, J. A., "Effect of Ammonium Fluoride Doping on Nitrogen, Oxygen, and Methane Clathrate Hydrates;" *Energ. Fuel*, **36**(18), 11123-11131(2022).
49. Kim, J., Shin, K., Alavi, S. and Ripmeester, J. A., "Effect of Methanol Guests on Thermal Properties of NH<sub>4</sub>F-Doped THF Clathrate Hydrate;" *Energ. Fuel*, **36**(18), 10504-10511(2022).
50. Kim, J., Lee, B., Shin, K., Kang, S.-P., Park, K. H., Cha, M., Alavi, S. and Ripmeester, J. A., "Incorporation of Ammonium Fluoride and Methanol in Carbon Dioxide Clathrate Hydrates and Their Significance for Hydrate-Based Gas Separation;" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**(30), 11267-11276(2021).
51. Shin, K., Moudrakovski, I. L., Ratcliffe, C. I. and Ripmeester, J. A., "Managing Hydrogen Bonding in Clathrate Hydrates by Crystal Engineering;" *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **56**(22), 6171-6175(2017).

#### Authors

**Ki Hun Park:** Post-doc, Research Institute for Earth Resources, Kangwon National University, 1 Kangwondaehak-Gil, Chuncheon, Gangwon 24341, Republic of Korea; pkh9312@kangwon.ac.kr

**Dong Hyun Kim:** Graduate student, Department of Energy and Resources Engineering, Kangwon National University, 1 Kangwondaehak-gil, Chuncheon, Gangwon 24341, Republic of Korea; 201210446@kangwon.ac.kr

**Minjun Cha:** Professor, Department of Energy and Resources Engineering, Kangwon National University, 1 Kangwondaehak-gil, Chuncheon, Gangwon 24341, Republic of Korea; minjun.cha@kangwon.ac.kr