

## THF + H<sub>2</sub> 이성분계 크러스레이트 하이드레이트의 상거동 및 구조 분석

차종호 · 박영준 · 차민준 · 연순화 · 이 훈\*

한국과학기술원 생명화학공학과  
305-701 대전광역시 유성구 과학로 335  
(2008년 12월 4일 접수, 2008년 12월 8일 채택)

### Phase Behavior and Structural Analyses of the THF + H<sub>2</sub> Binary Clathrate Hydrate

Jong-Ho Cha, Youngjune Park, Minjun Cha, Sun-Hwa Yeon and Huen Lee\*

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,  
335 Gwahangno, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea  
(Received 4 December 2008; accepted 8 December 2008)

#### 요 약

본 연구에서는 THF + H<sub>2</sub> 이성분계 하이드레이트 형성과 이에 따른 상거동을 살펴보았다. 이성분계 하이드레이트 형성을 확인하기 위하여 핵자기 공명 장비와 라만 분광 분석 장비를 이용하여 수소 분자의 하이드레이트 동공 점유 현상과 하이드레이트의 형성 및 해리 과정에서의 온도 압력 변화를 추적함으로써 상평형 영역을 확인하였다. 이에 따라 하이드레이트 형성 시 THF는 구조-II의 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> 동공에 H<sub>2</sub>는 5<sup>12</sup> 동공을 채우게 되며 비교적 상압과 상온의 조건에서 안정한 구조를 유지함을 알 수 있었다. 순수한 H<sub>2</sub> 하이드레이트는 1000 기압 이상의 매우 높은 압력 조건에서 형성된다는 사실을 고려한다면 THF는 훨씬 온화한 조건에서 쉽게 H<sub>2</sub> 저장에 유도할 수 있다는 사실을 알 수 있다.

**Abstract** – In this study, we investigated that hydrate formation and phase behavior of the THF + H<sub>2</sub> binary clathrate hydrates. In order to confirm the binary clathrate hydrate formation we employed the Raman and NMR spectroscopies that are known to be quite powerful tools, particularly for examining the cage occupancy pattern of guest molecules. In addition, we traced the *P-T* profiles from clathrate hydrate formation and dissociation process, which made it possible for the resulting phase equilibrium boundary to be clearly established. In the binary clathrate hydrate matrix we further identified that the relatively large THF molecules can only occupy the large 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> cavities, while the small H<sub>2</sub> molecules are entrapped in the empty 5<sup>12</sup> cavities in structure-II, making the hydrate to be stable above 273 K even at relatively low pressure condition. Considering that pure H<sub>2</sub> hydrate can be produced at the extreme pressures higher than 1,000 bar, we can conclude that the water-soluble second guest inclusion induces H<sub>2</sub> storage and transportation to be readily achievable under much milder conditions.

Key words: Hydrate, Hydrogen, Gas Storage

#### 1. 서 론

가스 하이드레이트는 내포 화합물의 일종으로 낮은 온도와 높은 압력의 조건에서 저 분자량의 기체분자들이 물 분자로 이루어진 격자구조에 포획되는 고체 상태의 결정을 말한다. 가스 하이드레이트는 물 분자의 수소 결합으로 고체상 격자를 이루고 포획된 객체분자와의 van der Waals 힘에 의하여 안정한 구조를 유지한다. 대표적인 가스 하이드레이트의 결정 구조는 구조-I, 구조-II 및 구조-H가 있으며 각각의 결정 구조에 따라 다른 종류의 다면체 동공을 가지게 된다. Jeffrey에 의해 제안된 명명법인 *n*m<sup>l</sup>로 표기되는 이러한 동공의 유형에는 5<sup>12</sup>, 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>, 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>, 5<sup>12</sup>6<sup>8</sup>, 4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>3<sup>3</sup>이 알려져 있다[1].

\*To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: h\_lee@kaist.ac.kr

가스 하이드레이트의 결정 구조는 포획되는 객체 분자의 크기에 따라 결정된다. 분자의 직경을 동공의 직경으로 나눈 값(*R* = 분자 지름 / 동공 지름)이 1보다 클 경우 객체 분자는 왜곡되지 않는 한 동공에 들어가지 못하며, 이 값이 0.76 보다 작은 경우에는 주체 분자끼리의 인력에 의해 동공이 안정하게 존재하지 못하게 된다.

하이드레이트 구조-I은 1965년 McMullen과 Jeffrey에 의한 X-선 회절분석 연구에 의하여 밝혀졌고[2], 이 연구에서는 산화 에틸렌(ethylene oxide)이 이용되었다. 구조-I은 46개의 물 분자가 2개의 5<sup>12</sup> 동공과 6개의 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> 동공을 갖는 입방체(cubic)의 결정형태를 구성하며, 단위 격자의 크기는 12Å이다. 하이드레이트 구조-II는 1965년 Mak와 McMullen에 의해 밝혀졌고[3], 136개의 물 분자가 16개의 5<sup>12</sup> 동공과 8개의 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> 동공을 이루며 단위 격자의 크기는 17.3Å이다. 아르곤(argon), 크립톤(krypton), 질소(nitrogen), 산소(oxygen),

질소(hydrogen), 프로판 및 이소-부탄 (iso-butane) 등의 객체분자들이 하이드레이트로 구조-II를 형성한다. 이외는 달리 트리메틸렌 옥사이드(trimethylene oxide), 사이클로프로판(cyclopropane) 및 황화 에틸렌(ethylene sulfide)은 하이드레이트가 형성되는 온도와 압력 조건에 따라 구조-I의  $5^{12}6^2$  동공과 구조-II의  $5^{12}6^4$  동공 중 하나를 채우게 된다[4]. 더욱이, 이들의 구조 변화는 하이드레이트가 형성될 때의 온도와 압력에 의해 좌우된다. 일반적으로 노르말-부탄(n-butane) 보다 큰 분자들은 가스 하이드레이트를 생성하지 못한다고 알려져 왔다. 그러나 1987년 Ripmeester 등은 핵자기 공명 분광법(NMR spectroscopy)이나 X-선 회절 분말분석(X-ray powder diffraction) 등의 연구에 의하여 구조-H의 존재를 밝혔고[5], 1996년에는 Udachin과 Lipkowski에 의하여 단결정의 회절분석 자료가 획득되었다[6]. 34개의 물 분자가 3개의  $5^{12}$  동공, 2개의  $4^35^66^3$  동공과 1개의  $5^{12}6^8$  동공을 갖는 결정형태를 구성하는 구조-H는 육모꼴의 결정형태를 가진다. 구조-H가 안정화되기 위하여서는 크기가 다른 두 종류의 객체분자가 요구된다[4]. 즉, 메탄 및 황화수소와 같은 작은 분자들은 작은 동공( $5^{12}$ ,  $4^35^66^3$ )에 들어가면, 7.4Å 보다 큰 네오헥산(neohexane)과 같은 분자들은 큰 동공( $5^{12}6^8$ )에 포집되어 전체적인 결정구조가 안정화된다.

$H_2$  분자는 2,000 기압 이상의 매우 높은 압력 조건에서 구조-II의 결정 구조를 가지는 것으로 알려져 있다[7]. 최근 Florusse 등의 연구에 의해 구조-II를 형성하는 다른 객체 분자, 그 중 대표적으로 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)을 동시에 사용하면 하이드레이트의 형성 압력을 100 기압 이하의 비교적 적당한 압력까지 낮출 수 있음이 밝혀졌다[8]. 이 때 구조-II의  $5^{12}6^4$  동공을 THF가 점유하며, 비어 있는  $5^{12}$  동공을  $H_2$  분자가 채우게 된다. 따라서  $H_2$ 의 저장량은 순수한  $H_2$  하이드레이트에 비하여 낮은 값을 보이게 된다. 이런 단점을 극복하기 위하여 우리는 하이드레이트의 튜닝(tuning)이라는 새로운 개념을 제안하였고 하이드레이트를 형성할 때, THF의 농도를 낮추면 THF 분자에 의해 점유되지 않은  $5^{12}6^4$  동공이 형성되어 이 동공에 네 개의  $H_2$  분자가 저장될 수 있음을 발견하였다[9]. 본 연구에서는 THF가 포함된  $H_2$  하이드레이트의 형성 및  $5^{12}$  동공에서  $H_2$  분자의 포집을 핵자기 공명 장비 및 라만 분광 기기를 이용하여 분석하였고  $5^{12}6^4$  동공을 안정화 시키는 THF의  $H_2$  하이드레이트 형성 촉진 효과와 또 다른 구조-II 형성자인 아세톤, 에탄올에서의  $H_2$  포집 여부를 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험 재료

순도 99% THF(Aldrich), 99.99%  $H_2$ ,  $CO_2$ , 및  $CH_4$  가스(Special Gas)를 사용하였고 3차 증류수는 Millipore purification unit으로 얻었다.

### 2-2. 가스 하이드레이트의 상평형 측정

상평형 측정을 위하여 물 또는 THF 수용액(5.56 mol%)을 부피가  $150\text{ cm}^3$ 인 고압 반응기에 넣는다. 고압 반응기는 온도 조절이 가능한 항온조(JEIO TECH, RBC-20)에 넣고 여기에  $H_2$ ,  $CO_2$ , 및  $CH_4$ 를 이용해 적절한 압력으로 가압한다. 가압을 통해 일정한 압력이 유지되면 항온조의 온도를 상온에서 0.1 K/hr의 속도로 낮추며 압력 변화의 추이를 기록한다. 이를 통해 압력의 급강하가 관찰되면

다시 항온조의 온도를 동일한 속도로 높여 압력의 변화 이력을 측정한다. 이를 통해 가스 하이드레이트의 형성 평형 조건 및 해리 평형 조건을 구한다. 각기 다른 초기 압력 조건을 설정하여 해리 평형 조건을 구하여 이를 통해 하이드레이트(H)-water rich liquid( $L_w$ )-vapor(V) 평형 온도 및 압력 조건을 구한다.

### 2-2. 이성분계 하이드레이트의 분광 분석

수소 분자가 포함된 THF 하이드레이트에 분광 분석을 위해서, 우선 5.56 mol%의 THF 수용액을 약 250 K의 냉동고에서 하루 이상 고체화 시킨 후 이를 수소 가스와의 반응 표면적을 넓히기 위하여 약 200  $\mu\text{m}$ 의 입도를 만든다. 준비된 THF 수용액 고체 입자를 270 K로 냉각된 고압 반응기에 위치 시킨 후 여기에  $H_2$  가스를 100 기압 이상 가압한다. 충분한 반응을 위하여 약 3일 이상의 반응 시간을 둔 후, 분광 분석을 위해 샘플을 회수한다. 샘플의 회수 시에는 하이드레이트의 해리를 방지 하기 위해서 액체 질소를 이용해 약 77 K의 온도 조건에서 샘플 회수를 하며, 회수된 샘플은 중성자 회절 분석, 핵자기 공명 분석 장비 및 라만 분석 장비에 샘플 홀더를 이용, 분석을 실시한다. 중성자 회절 분석을 위해서 한국원자력연구원 내의 하나로에 위치한 고분해능 중성자 분말 회절 장치(high-resolution neutron powder diffractometer, HR-NPD)를 이용하였다. 또한 핵자기 공명 분석은 Bruker DSX 400 NMR 분광분석기가 사용되었다.  $^1\text{H}$  핵자기 공명 스펙트럼은 5 kHz magic angle spinning(MAS)을 가지는 100.6 MHz Larmor frequency에서 측정되었다. 하이드레이트 분말 샘플은 4 mm 지름의 zirconia rotor에 위치시킨다. 펄스의 길이는 2  $\mu\text{s}$ 이고, 펄스 반복 지연(pulse repetition delay)은 20초이며, 5  $\mu\text{s}$ 의 지속시간의 90° 펄스에 상응하는 50 kHz 강도의 라디오 파장이 사용되었다. 라만 스펙트럼은 CCD 검출기가 장착된 SPEC 1404p single grating Raman spectrometer를 사용하였다. 488 nm의 파장을 갖는 Ar 이온이 광원으로 사용되었고 레이저 강도는 100 mW이다.

## 3. 결과 및 고찰

$H_2$  가스를 하이드레이트의 형태로 저장하기 위해서 다양한 방법이 시도되고 있다. 순수  $H_2$  를 하이드레이트 형태로 저장하기 위해서는 1,000 기압에 준하는 고압의 조건이 충족되어야 하기 때문에 [7], 실질적으로 이를 활용하기 위해서는 이들  $H_2$  분자의 저장 압력 조건을 낮추는 일이 중요하다 할 수 있다. 이러한 필요에 의해서 최근 발표된 결과들은 고체 하이드레이트 형성시 형성 압력 및 온도 조건을 상압 및 상온에 가깝게 해주며 하이드레이트 형성에 관여하는 추가적인 객체 분자(promoter)를 도입해 왔다. 이 중 THF는 이러한 promoter 중에서 널리 사용되며 이를 통해  $H_2$  분자를 보다 안정적으로 저장할 수 있음이 보고되었다[8, 9]. Fig. 1에서는 이러한 THF 분자가 형성하는 구조-II 형태의 고체 하이드레이트를 나타낸다. THF 분자가 물 분자와 형성하는 구조-II 형태의 하이드레이트는  $Fd3m$  구조를 가지며, unit cell을 이루는 총 136 개의 물 분자가 형성하는 16개의 작은 동공( $5^{12}$ )과 8개의 큰 동공( $5^{12}6^4$ )으로 이루어져 있다. 큰 동공 및 작은 동공의 크기를 비교하여 보았을 때, THF 분자의 크기가 작은 동공 보다는 크고 큰 동공 보다는 작기 때문에 THF 분자는 오로지 큰 동공에만 위치할 수 있으며, 화학 양론적으로 보았을 경우 5.56 mol%의 THF 농도는 정확히 큰 동공에 하나의 THF

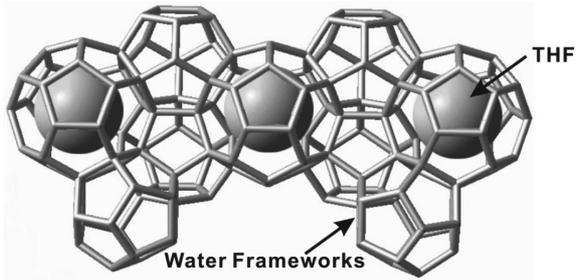


Fig. 1. Schematic diagram for THF clathrate hydrate.

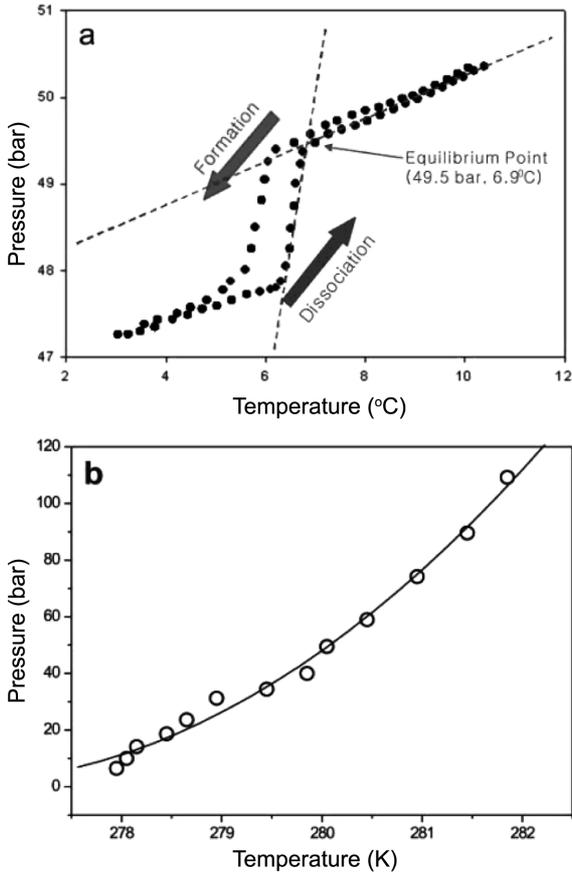


Fig. 2. Pressure-temperature equilibrium condition for THF (5.56 mol%) clathrate hydrate with hydrogen molecules. (a) *P-T* trace and (b) hydrate dissociation conditions.

분자를 위치 시킬 수 있다.

작은 동공이 비워져 있는 THF 하이드레이트에 H<sub>2</sub> 분자를 주입하였을 경우 이들 H<sub>2</sub> 분자가 작은 동공 내부에 포집되어 있는지를 일차적으로 확인할 수 있는 방법이 일정한 압력 조건에서 온도의 변화를 통해 급격한 압력 변화가 수반되는 지를 관찰하는 것이다. Fig. 2(a)에서 보듯이 일정한 약 50 bar 및 284 K에서 냉각을 통해 급격한 온도 압력 변화가 발생함을 확인하였다. 온도를 낮추므로 해서 관찰되는 압력의 강하가 시작되는 부분은 THF + H<sub>2</sub> 하이드레이트의 형성이 시작되는 조건이 된다. 계속되는 온도의 냉각을 통해 다시 일정한 수준의 압력 변화로 도달 하게 되면, 온도를 높여 THF + H<sub>2</sub> 하이드레이트의 해리가 완료되는 온도 및 압력 조건을 확인할 수 있으며, 이러한 해리 평형 조건을 초기 가압 조건을 달리 하면서 얻을 경우 Fig. 2(b)와 같은 *P-T* 상평형을 구할 수 있다. 한편 이들 THF 하이드레이트의 promotion 효과를 다른 기체 시스템과 비교하기 위해서 H<sub>2</sub> 외에 CH<sub>4</sub> 및 CO<sub>2</sub>에 대한 상평형 측정을 수행하였다 (Fig. 3). Fig. 3(a)는 순수 H<sub>2</sub> 분자만으로 형성하는 가스 하이드레이트에 대한 상평형이다. 같은 온도 조건에서 이성분계 THF + H<sub>2</sub> 하이드레이트는 순수 H<sub>2</sub> 하이드레이트에 비해 수 백 기압의 압력 강하 효과가 발생함을 알 수 있다. 가장 작은 분자인 H<sub>2</sub> 분자는 그 물리적 특성 상 하이드레이트를 단독으로 형성하는 데 가장 높은 압력 조건을 가진다. 하지만 THF 분자를 첨가했을 경우 이들의 압력은 상당한 수준으로 감소하며, 이는 H<sub>2</sub> 분자 외에도 CH<sub>4</sub>나 CO<sub>2</sub>와 같은 분자들 에서도 관찰할 수 있다(Fig. 3b, 3c). 비교적 상압 및 상온 조건에서 형성되는 순수 CH<sub>4</sub> 및 CO<sub>2</sub> 분자 역시 THF를 첨가할 경우 상당한 압력 강하를 기대할 수 있으며, 실질적으로 H<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub> 등의 에너지 가스나 지구 온난화 가스인 CO<sub>2</sub>의 고체 하이드레이트 내 안정적 저장을 이러한 이성분계 시스템에서 구현할 수 있게 해준다. 이러한 promoter로서의 THF 역할은 다음과 같이 이해할 수 있다. 순수 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 하이드레이트에 비해 THF가 첨가된 시스템의 경우 THF가 물 분자와 반응하여 이미 속이 빈 작은 동공을 가지는 구조-II의 하이드레이트를 형성하고 있기 때문에 기체 분자만이 주위의 압력과 온도 등에 의해서 제공 받는 에너지로 물 분자들을 안정시키면서 구조를 형성할 때 보다 쉽게 포집 화합물을 형성할 수 있다.

Fig. 4(a)와 4(b)에서는 THF + H<sub>2</sub> 하이드레이트 내에서의 THF 및 H<sub>2</sub> 분자의 격자 공간 내 점유 상태에 대한 정보를 나타내고 있다. Fig. 4(a)에서 관찰되는 핵자기 공명 분광 분석 결과는 1.5 ppm

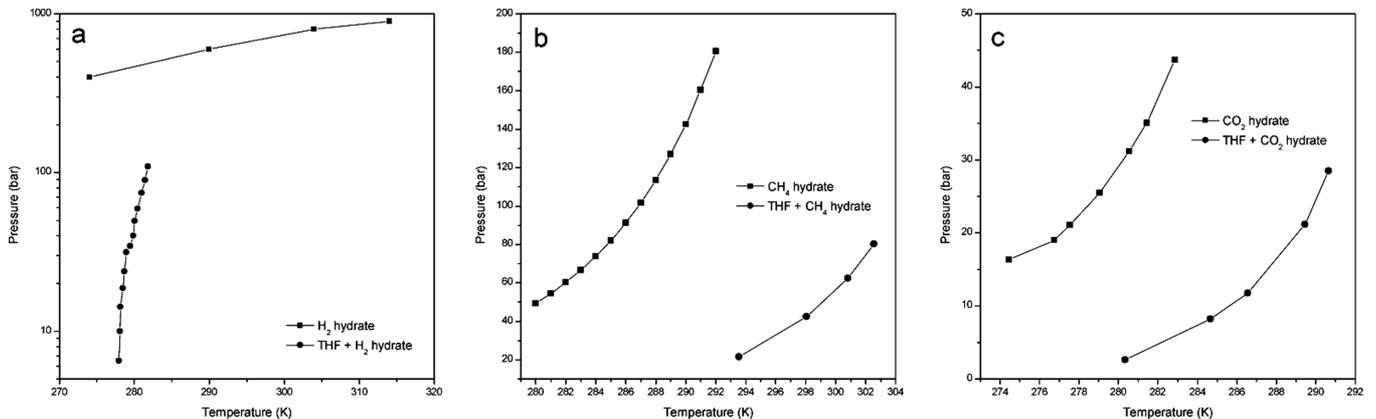


Fig. 3. Hydrate dissociation conditions for (a) H<sub>2</sub> and THF + H<sub>2</sub>, (b) CH<sub>4</sub> and THF + CH<sub>4</sub> and (c) CO<sub>2</sub> and THF + CO<sub>2</sub>.

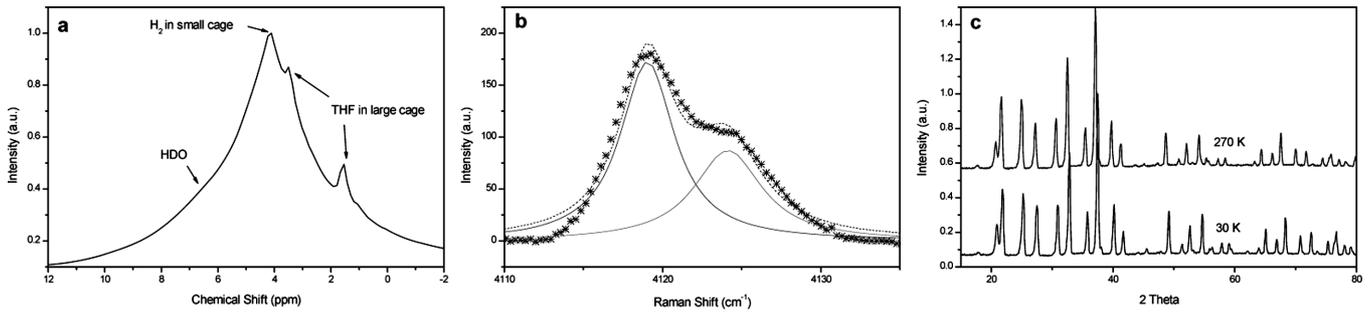


Fig. 4. Spectroscopic analysis of THF (5.56 mol%) + H<sub>2</sub> clathrate hydrate. (a) Neutron diffraction patterns at 30 K. (b) <sup>1</sup>H solid-state 400 MHz MAS NMR spectrum at 5 kHz and 180 K. (c) Dispersive Raman spectrum at 77 K. The symbol is measured data, and lines are deconvoluted results.

과 3.5 ppm에서의 나타나는 두 피크로 THF 분자가 오직 큰 동공 안에 위치하고 있음을 보여준다. 또한 4 ppm 근처에서 관찰 되는 피크는 H<sub>2</sub> 분자가 구조-II 형태의 작은 동공에 안정적으로 위치하고 있음을 증명해 준다. 라만 분광 분석 장비를 이용해 역시 H<sub>2</sub> 분자의 작은 동공 내 위치를 확인하였다(Fig. 4b). H<sub>2</sub> 분자의 특성 상 H<sub>2</sub> 분자는 ortho 및 para의 두 가지 상태를 가진다. 라만 분광 분석 결과에서 보듯이 피크 분석을 통해 넓은 영역에서 관찰된 두 개의 피크는 ortho 및 para 형태의 H<sub>2</sub> 분자를 나타내며, 이는 각각 구조-II 형태의 작은 동공 안에 안정적으로 위치하고 있음을 나타낸다 [10]. 한편, 이들 THF 하이드레이트 격자 공간 내에 자리잡은 H<sub>2</sub> 분자는 외부의 온도 변화에 따라 H<sub>2</sub> 분자의 작은 동공 내 병진 운동 등을 통해 전체적인 하이드레이트 격자 공간의 변화를 가져온다. Fig. 4(c)는 THF + H<sub>2</sub> 하이드레이트의 온도 변화에 따른 NPD 패턴의 변화를 나타내며 *Fd3m*의 구조-II에 대한 패턴임이 확인되었다. 또한 온도 변화에 따라 일부 특정 피크들의 세기 변화가 관찰 되었 으며, 30 K에서부터 270 K의 온도 증가를 통해 피크의 위치가 low angle로 변화하는, 즉 격자 상수의 증가가 관찰 되었다.

THF 분자가 물 분자와 반응하여 형성하는 구조-II 하이드레이트의 구조적 특성상 H<sub>2</sub> 분자의 하이드레이트 격자 내 저장량은 한계를 가지게 된다. 따라서 이러한 저장 압력 및 조건 외에도 저장량을 개선하기 위해 다양한 형태의 이성분계 하이드레이트에 대한 H<sub>2</sub> 저장 특성을 파악할 필요가 있다. 본 연구에서는 THF 분자 외에도 하이드레이트를 형성할 수 있는 acetone과 ethanol을 이용하여 기초적인 H<sub>2</sub> 저장 특성을 확인해 보았다. Fig. 5에서는 5.56 mol%의 acetone과 ethanol 수용액에 H<sub>2</sub> 가스를 각각 120 bar 및 233 K의 조건에서 반응시키고 형성된 이성분계 하이드레이트를 해리시켜 가스 크로마토그래피를 이용하여 해리된 성분 중 H<sub>2</sub> 분자가 검출 되는 지를 확인하였다. 그 결과 acetone 및 ethanol 이성분계 하이드레이트 시스템 모두에서 H<sub>2</sub> 분자가 검출되었으나, acetone이 포함된 이성분계 하이드레이트 시스템의 경우 좀 더 많은 양의 H<sub>2</sub> 분자가 검출되었다. 보다 정확한 정량 분석을 위해 이들 이성분계 하이드레이트를 해리시켜 발생하는 기체를 매스실린더를 이용하여 가스의 발생량을 직접 측정하였다. 그 결과 acetone + H<sub>2</sub> 하이드레이트의 경우 약 0.3 wt%의 수소 저장 능력을 확인하였으며, ethanol + H<sub>2</sub> 하이드레이트의 경우 거의 H<sub>2</sub> 분자가 포집 되지 않았음을 확인하였다. 이들 H<sub>2</sub> 저장량은 비록 THF + H<sub>2</sub> 하이드레이트의 저장량에 미치지 못하지만, 물을 기본 원료로 하여 형성되는 하이드레이트의 특성 상 대량 H<sub>2</sub> 저장 매체로서 활용이 가능하다는 점에서 추가적인 연구의 수행을 통해 보다 의미 있는 결과를 도출해 낼 수 있을 것으로 기대한다.

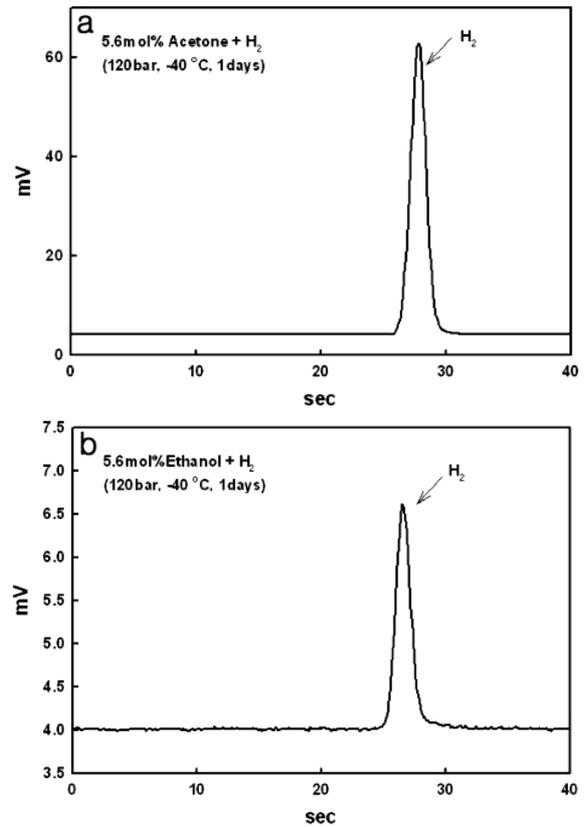


Fig. 5. Gas chromatography results of (a) acetone and (b) ethanol hydrate with hydrogen molecules.

#### 4. 결 론

본 연구를 통해 THF를 포함하는 이성분계 하이드레이트에 대한 열역학적 상평형 거동을 확인하였다. THF 가 가지는 물리화학적 특성과 물과 반응하여 형성된 하이드레이트의 구조적 특성에 기인하여 H<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub> 등의 에너지 가스 및 CO<sub>2</sub> 등의 지구 온난화 가스를 보다 안정적인 조건에서 저장할 수 있음을 또한 확인하였다. 분광학적 분석 장비를 이용해 H<sub>2</sub> 분자의 하이드레이트 격자 내 점유를 확인하였고 결정 구조 분석을 통해 온도에 따른 이들 H<sub>2</sub> 분자의 운동을 통한 격자 크기의 변화를 관찰하였다. 또한 H<sub>2</sub> 분자를 하이드레이트 형태로 저장하기 위해 THF 외에 다른 유기 물질을 적용하였으며, 이를 통해 포집 화합물에서 발생하는 다양한 자연 현상의 이해와 이에 따른 응용 분야에의 적용에 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

## 감 사

본 연구는 한국학술진흥재단(KRF-2004-041-D00155) 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. Jeffrey, G. A. and McMullan, R. K., *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 8, Interscience Publishers, London(1967).
2. McMullen, R. K. and Jeffery, G. A., "Polyhedral Clathrate Hydrates. 9. Structure of Ethylene Oxide Hydrate;" *J. Chem. Phys.*, **42**, 2725 (1965).
3. Mak, T. C. W. and McMullan, R. K., "Polyhedral Clathrate Hydrates. X. Structure of Double Hydrate of Tetrahydrofuran and Hydrogen Sulfide;" *J. Chem. Phys.*, **42**, 2732(1965).
4. Sloan, E. D. and Koh, C. A., *Clathrate Hydrate of Natural Gases*, 3rd ed., CRC Press, New York(2008).
5. Ripmeester, J. A., Tse, J. S., Ratcliffe, C. I. and Powell, B. M., "A New Clathrate Hydrate Structure;" *Nature*, **325**, 135(1987).
6. Udachin, K. A. and Lipkowski, J., "New Structures of Clathrate Hydrates;" 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates, June, Toulouse, France(1996).
7. Mao, W. L., Mao, H. K., Goncharov, A. F., Struzhkin, V. V., Guo, Q. Z., Hu, J. Z., Shu, J. F., Hemley, R. J., Somayazulu, M. and Zhao, Y. S., "Hydrogen Clusters in Clathrate Hydrate;" *Science*, **297**, 2247(2002).
8. Florusse, L. J., Peters, C. J., Schoonman, J., Hester, K. C., Koh, C. A., Dec, S. F., Marsh, K. N. and Sloan, E. D., "Stable Low-pressure Hydrogen Clusters Stored in a Binary Clathrate Hydrate;" *Science*, **306**, 469(2004).
9. Lee, H., Lee, J. W., Kim, D. Y., Park, J., Seo, Y. T., Zeng, H., Moudrakovski, I. L. and Ratcliffe, C. I., Ripmeester, J. A., "Tuning Clathrate Hydrates for Hydrogen Storage;" *Nature*, **434**, 743(2005).
10. Strobel, T. A., Koh, C. A. and Sloan, E. D., "Hydrogen Storage Properties of Clathrate Hydrate Materials;" *Fluid Phase Equilib.*, **261**, 382(2007).