

나노 소재 공정 시뮬레이션 실험실

글 _ 강정구 || 한국과학기술원 신소재공학과
jeungku@kaist.ac.kr

1. 개요

“제일원리 (First-Principles) 시뮬레이션을 이용해서 새로운 소재를 개발한다.” 하면 아주 현실성이 없어 보이던 시대가 있었다. 하지만 과거 10 여년을 살펴보면 제일 원리 시뮬레이션이 이제는 실험에 보완적인 존재로서 자리매김을 하고 있을 뿐만 아니라 실험으로 측정하기 불가능한 새로운 나노현상을 관찰할 수 있는 유일한 대안으로 여겨지고 있다. First-Principles 를 이용한 시뮬레이션은 전자 단위의 에너지를 구할 수 있으므로 원자 단위에서 일어나는 반응들을 예측할 수 있다. 따라서 이것을 통해 실험을 통해 밝히기 힘든 반응 메커니즘들을 규명할 수 있다. 또한 새로운 물질을 실험하기 전에 예측할 수 있으므로, 새로운 물질을 개발할 때 시간과 비용을 절약할 수 있을 것이다.

2. 새로운 멀티스케일 전산모사 프레임의 개발

양자역학 (Quantum Mechanics), 동역학 (Molecular Dynamics) 및 통계역학 (Statistical Mechanics)에 근거

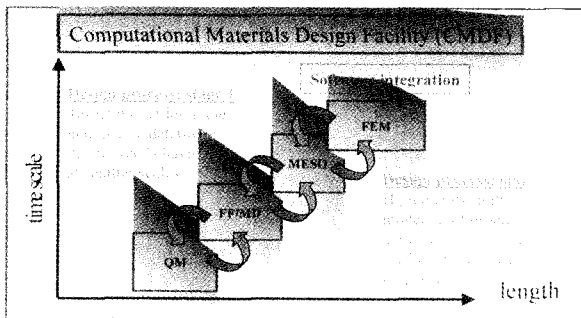


Fig. 1. 멀티스케일 전산모사 패러다임.

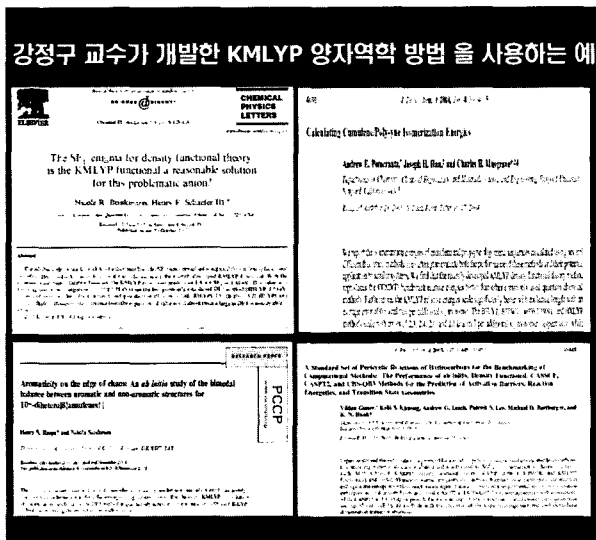
한 새로운 재료의 설계 및 최적화 과정을 제일원리 설계 (First-Principles Design) 이라고 한다. 부품 (Devices)의 고기능화, 소형화 추세에 힘입어 부품의 구성재료 (Materials)의 화학조성과 구조를 설계하는데 전산모사 기술은 점점 중요해 지고 있다. 실제로 산업현장에 정확한 제일원리 시뮬레이션 방법이 이용하게 되면 산업체는 새로운 제품의 개발에 필요한 시간 비용절감과 체계적 연구를 가능케 하고 원하는 특성을 갖는 나노구조에 대한 설계 및 개발에 새로운 방향을 제시할 것이다. 하지만 현재의 제일원리 전산모사 응용기술은 산업체에서 요구되는 문제를 해결하는 데에는 상당한 어려움이 있고 이는 산업체에서 요구하는 요구기술과도 상당한 대조를 이루고 있다. 예를 들어 백만 개의 원자들의 1 마이크로 동안 동역학을 보기 위해서는 약 150년이 걸린다. 결과적으로 산업체에서 나노재료 및 공정의 설계를 위해서 필요로 되는 전산모사 방법에 대한 연구 및 개발이 절실히 요구된다 할 것이다.

실제로 산업체에서 필요로 하는 전산모사 방법론을 개발하기 위해서는 위의 그림에서 보여주고 있는 패러다임을 따른 필요가 있다. 이 패러다임 (Fig. 1)을 이해하는데 간과해서는 안 되는 요소가 있다. 그것은 바로 정확한 양자역학 방법론의 개발이다. 이는 멀티스케일 전산모사 패러다임은 기본적으로 양자역학에 근거하고 있기 때문이다. 예를 들어 동역학 (MD)에 필요한 모든 변수 (예를 들어 스프링 탄성계수)는 전자들에 대한 양자역학 (QM) 적 계산을 통해서 얻어져야 한다. 이들 변수는 원자들 사이에 에너지 및 움직임 들을 계산하는데 Newton 식에 직접적으로 이용된다. 마찬가지로 MD 시뮬레이션을 통해서 얻어진 결과들로부터 다음단계에 필요한 Grain 사

이에 상호 작용력들도 도출해 낼 수가 있다. 이들 상호 작용력은 전산모사를 통해서 얻어진 결과들은 다음단계에 있는 전산모사 기술에 필요한 변수들로 이용되게 됨으로써 실질적으로 그 전 단계 및 다음 단계들 모두 정확한 양자역학 방법론에 기인하고 있다고 볼 수가 있다. 결과적으로 복잡한 실제 문제들에 이용될 멀티스케일 전산모사 방법의 개발에 있어서 가장 핵심은 정확한 양자역학 방법론의 개발에 두어야 하고, 그 다음으로는 이러한 양자역학적 방법을 전산모사 패러다임에 효율적으로 이용하는 데 있다.

전산모사에 개발에 대한 여구는 미국, 캐나다, 유럽 등이 주도하고 있다고 해도 과언 아니다. 실제로 현존하는 양자역학적 방법론 중에 국내 학자들에 개발된 것은 전무하다. 양자역학에는 두 대표적인 이론들이 있다. 하나는 파동함수(Wavefunction)를 이용해서 에너지를 계산하는 방법이 있고 다른 하나는 전자의 밀도(density)를 이용해서 에너지를 예측할 수 있는 방법이다. 이 두 이론은 동등하다. 하지만 전자의 밀도를 이용하는 방법(DFT, Density Functional Theory)은 파동함수를 이용하는 경우보다 아주 효율적이다. 그럼에도 불구하고 DFT 계산에 필요한 Exchange (spin-spin interaction) - correlation (Hartree Fock wave function-Virtual orbitals interaction)의 정확한 형태를 아직도 모르기 때문에 정확도에서는

파동함수를 이용해서 정확히 에너지를 계산할 수 있는 CI (configuration interaction) 방법보다 못하다. 따라서 최근에는 많은 DFT 연구 활동들이 보다 정확 Exchange - Correlation 함수를 제안하는데 많은 노력을 하고 있다. 현재까지 개발된 DFT 방법들은 크게 세 개의 LDA, GGA, Hybrid 방법으로 구분된다. 이들 중에 가장 정확한 방법은 Hybrid 방법으로서 그의 대표적인 예는 B3LYP 방법 (~5000 이상 인용횟수)이다. 하지만 B3LYP는 동일 원자로 구성되어 있는 분자들의 분해반응을 비롯해서 공정을 이해하는데 필수적인 화학반응에 따른 활성화에너지를 예측하는데 상당한 한계를 보여주고 있다는 것이 Roeselova, Bally, Merkle, Savin, Preuss, Zhang, Yang 등에 지적된 바 있다. 본 실험실은 이러한 문제점을 극복하기 위해서 최근에 KMLYP 라는 새로운 양자역학 방법을 제안한 바 있다. KMLYP DFT 기술은 많은 연구자들로부터 상당한 정확한 방법들로 여겨지고 있다 (아래 내용 참조). 그럼에도 불구하고 KMLYP 양자역학 방법도 어느 정도의 문제점 (lone pair interaction) 을 드러내고 있는 것이 사실이다. 따라서 본 연구실에서 이러한 문제점을 극복 할뿐 아니라 기존의 양자역학 프레임이 갖고 있던 결정적인 흠으로 여겨질 수 있는 Basis set-dependent 방식을 Basis Set-Free 한 방식을 도입해서 기존의 양자역학과 동역학이 갖고 있는 한계점을 극복하는데 상



새로운 양자역학 방법 개발

< KMLYP >
강정구 교수 initial을 딴
양자역학 모델링 기법 개발

양자역학 시뮬레이션을 위한
국내 최대 SGI슈퍼 컴퓨터 보유

Fig. 2. 최근에 제안된 새로운 KMLYP DFT 방법.

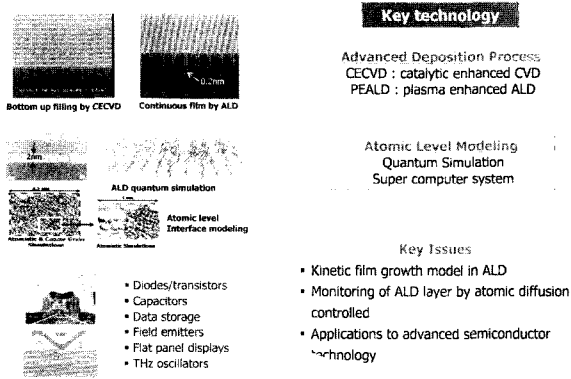


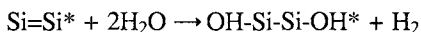
Fig. 3. 원자증착법을 이용한 원자단위의 단위막 형성.

당한 노력을 하고 있다.

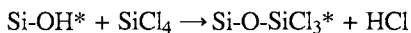
3. 시뮬레이션을 통한 원자층증착법 기술 개발

원자층 단위의 표면에서의 단위막은 표면에서의 원자 간의 반응에 의해 형성되는 것이므로, 새로운 반응물질을 개발하거나 반응조건을 구하기 위해서는 증착을 위한 Binary Reactions과 이러한 각 Reaction step에서의 표면에서의 원자흡착에 따른 엔탈피와 활성화에너지의 계산을 통한 반응 메카니즘을 알아야 한다.

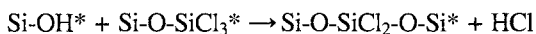
예를 들어 실리콘 표면 위에 SiCl_4 와 H_2O 의 반응 메카니즘 규명을 통해서 SiO_2 를 증착시키는 ALD 공정이 가능하다는 것을 밝힌 바 있다.



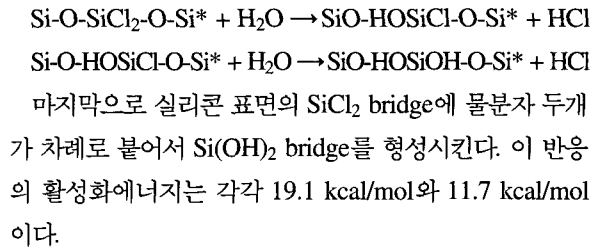
먼저 $\text{Si}(100)\text{-}2\text{X}1$ 표면위에 물이 붙어서 표면위에 수산기 (-OH)가 형성되는 반응을 계산하였다. 이 반응의 활성화에너지는 33.3 kcal/mol 이다.



다음은 SiCl_4 이 실리콘 표면 위의 수산기와 붙어서 표면위에 $-\text{O}-\text{SiCl}_3$ 가 형성되고 HCl 이 방출되는 반응이다. 이 반응의 활성화에너지는 15.8 kcal/mol 이다.



다음으로 실리콘 표면의 SiCl_3 가 옆에 있는 수산기와 반응하여 실리콘 표면 위에 SiCl_2 bridge를 형성시키며 HCl 를 방출시키는 반응이다. 이 반응의 활성화에너지는 22.6 kcal/mol 이다.



4. 시뮬레이션을 통한 나노와이어 (Nanowire) 개발

유기 분자 나노와이어는 차세대 트랜지스터 (transistor) 나 센서 (sensor) 등에 이용될 수 있는 1차원 구조의 물질이다. 이것은 대부분 실리콘 기판 위에 생성을 시키는데 그 방법으로는 STM (scanning tunneling microscope)를 이용한 자가증착법과 Dip-pen Nanolithography를 이용한 성장방법 등 여러 가지가 있다. 이 두 가지의 나노와이어 성장방법은 기판의 표면과 유기 분자간의 반응 메카니즘을 알아야 실제 실험의 시행착오를 줄일 수 있다.

최근에 본 연구실에 제안한 STM을 이용한 유기 분자 나노와이어의 성장 방법은 다음과 같다. (Fig. 4 참조) 먼저 STM을 이용해 수소로 흡착시킨 후 $\text{Si}(100) 2 \times 1$ 표면으로부터 하나의 수소를 떼어내면 실리콘 표면 위에 Si dangling bond가 형성된다(Fig. 5). 여기에 $\text{C}=\text{C}$ 결합을 가진 유기분자를 넣어주면 dangling bond가 탄소 이중결합과 반응하여 탄소 라디칼 (radical)을 형성한다. 이 탄소 라디칼은 옆의 실리콘 표면에 붙어있는 수소를 떼어내어 $\text{C}-\text{H}$ 결합을 형성하며 또 다른 Si dangling bond를 형성시킨다. 이 반응의 활성화에너지는 18.0 kcal/mol이며, 새로 생긴 Si dangling bond에 의해 계속 같은 반응

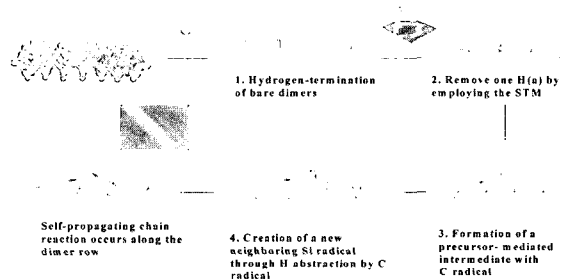


Fig. 4. Nanowire 형성 원리와 형성된 Nanowire의 STM image.

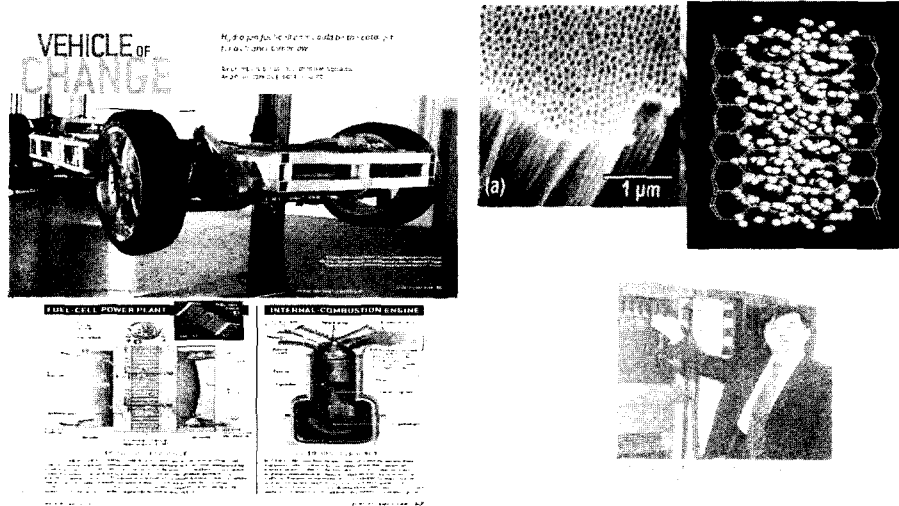


Fig. 5. 벌크대비 표면적 비율이 큰 나노구조를 이용한 수소저장 재료 개발.

이 일어나서 실리콘 위에 유기 나노와이어가 형성된다.

5. 시뮬레이션을 통한 수소저장 재료 연구

현재 수소는 환경문제와 화석에너지원 고갈의 문제를 해결할 수 있는 미래의 무공해 재생에너지원으로써 연구되고 있다. 수소를 연료로 사용할 경우 부산물이 물 밖에 없으므로 공해가 없을 뿐만 아니라 재생이 가능하다는 장점이 있기 때문이다. 또한, 자동차가 400 km를 주행하는데 석유는 24 kg이 필요한 반면 수소는 단지 4 kg만 요구(142 MJkg^{-1})될 정도로 에너지효율이 높다.

하지만 문제는 어떻게 4 kg의 수소를 가벼우면서도 수소방출이 용이한 저장매체를 개발해서 저장하느냐는 것이다. 이는 상온에서 지름이 약 4.5 m나 되는 구(balloon)에 저장해야 하는 부피에 해당하므로 대기압 하에서의 기체로 자동차에 저장하여 사용할 수가 없다. 따라서 수소 기체를 약 60 cm 정도의 직경을 가진 구에 압축하여 저장하는 방법 연구되었다. 하지만 이 경우 고압력(약 450 bar) 기체와 저장용기 내부 벽과의 화학반응에 의해 균열이 생길 경우 폭발할 수 있으므로 위험하다는 단점이 있다.

이 문제를 해결하기 위해 액상으로 수소를 저장하는 방법이 연구되었다. 이 방법은 높은 밀도(70.8 kgm^{-3})를

가지고 기체상태로 수소를 저장하는 것보다 안전하다는 장점이 있다. 하지만 액화를 위해 극저온(-252°C 이하) 유지와 외부로부터의 열전달을 차단시키기 위한 시설구축 비용이 너무나 많이 들기 때문에 상업화에는 어려움이 있다.

따라서 현재는 고체인 금속이나 탄소를 기반으로 한 탄소나노튜브나 풀러렌(fullerene) 등에 수소를 흡수시키거나 흡장시켜서 저장시키는 방법도 연구되어지고 있다. 수소저장체가 수소연료자동차에 이용되기 위해서는 DOE(Department of Energy)의 목표치인 수소저장 용량이 6.5 wt%를 만족시켜야 한다. 국내외적으로 상온근방에서 DOE 목표인 6.5 wt% 수소방출용량을 얻을 수 있는 방법이 지금까지 제시되지 않고 있는 상황에서 본 연구실은 양자역학을 이용한 시뮬레이션을 통해 금속수화물, 탄소나노튜브, 풀러렌(fullerene)을 이용한 수소저장체에 대해 연구하고 있다.

5.1 탄소나노튜브를 이용한 수소저장

탄소나노튜브는 Dillon에 의해 처음 실험적으로 수소저장체로서 가능성을 보인 이후 전 세계적으로 이를 이용한 수소저장 연구가 활발히 진행되었다. 그러나 이러한 많은 노력에도 불구하고 아직도 탄소나노튜브를 이용한 정확한 수소저장 용량에 대해 많은 논란이 제기되고 있

다. Hircher 그룹은 탄소나노튜브 자체만으로는 1 wt% 보다 낮은 수소저장용량을 갖는다는 것을 보이면서 Dillon의 연구 결과에 대해 반박했다. 더욱이 Chen 그룹이 발표했던 알칼리 금속을 도핑한 탄소나노튜브의 수소저장용량은 탄소나노튜브 표면에 수소가 흡착되어서가 아니라라는 것이 밝혀졌다. 지금까지의 결과들을 모두 종합해 보면 한마디로, 탄소나노튜브를 이용한 가역적인 수소 저장체는 DOE의 목표인 6.5 wt%를 만족시키지 못한다고 할 수 있겠다.

여기에 대한 해결책으로 금속이 분산된 단층벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube)를 이용한 상온에서의 고용량 수소 저장체의 수소저장 메커니즘 규명 및 수소 저장 능력을 연구하고 있다.

먼저 상온, 상압에서 수소저장체로 사용될 수 있는 전이금속을 찾기 위해 수소 흡착 에너지와 수소 친화도를 DFT(Density Functional Theory)를 통해 예측하였다. 수소의 흡착 에너지와 이러한 반응에 따른 Transition State는 KMLYP 방법으로 계산하였다. 탄소나노튜브는 (5,5) 나노튜브와 (10,10) 나노튜브를 사용하고 있다.

현재 밝혀진 탄소나노튜브의 수소 흡착 메커니즘에서는 탄소나노튜브에서 가장 높은 수소 흡착 에너지를 가지는 내부의 중앙 부분에서조차 낮은 에너지 값 (~1kcal/mol)을 갖기 때문에 상온·상압에서 탄소나노튜브만의 수소 흡착은 불가능하다. 그래서 본 실험실에서는 금속 도핑을 통한 탄소나노튜브의 수소 흡착 메커니즘을

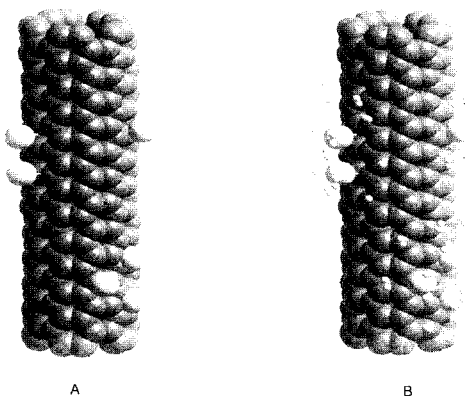


Fig. 6. (A) 금속 분산된 탄소나노튜브 (B) 금속 분산된 탄소나노튜브에 수소 흡착된 구조. 파란색이 금속, 노란색이 수소, 빨간색이 탄소 원자.

연구하고 있다. 먼저 $M-[H_2]_n$ (M: 탄소나노튜브에 도핑시키는 금속, n: 흡착된 수소 분자의 개수) 시스템에서 구조를 최적화 시킨 다음 수소 흡착 에너지를 계산하여 원소의 수소 흡착 능력과 상온·상압에서의 활용 가능한 원소를 예측하였다.

탄소나노튜브는 큰 표면 대 면적 비를 가지므로 위에서 예측된 이상적인 금속원소가 탄소나노튜브 표면위에 분산되어 수소저장용량을 최대화 시킬 것으로 예상했고 그에 대한 분석을 하였다. 이 때 탄소나노튜브와 수소는 van't Hoff equation ($\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$) 으로부터 상온·상압 조건에서 $-5.4 \text{ kcal/mol} \cdot H_2$ 의 흡착 에너지를 가져야 한다.

먼저 $-5.4 \text{ kcal/mol} \cdot H_2$ 보다 작은 흡착 에너지를 가지는 금속은 상온·상압에서 수소의 흡착이 일어나지 않으므로 탄소나노튜브의 도핑물질로 제외시키고, $-5.4 \text{ kcal/mol} \cdot H_2$ 근방의 흡착 에너지를 가지는 금속을 선정 탄소나노튜브에 도핑된 형태로 수소 흡착 에너지를 계산하였다. 본 연구진은 Fig. 6의 개략적인 그림과 같이, 탄소나노튜브에 금속을 분산시킨 후 수소 흡착 에너지를 통해 최대 흡착 가능한 수소 저장 용량을 구할 수 있다.

5.2 풀러렌 (Fullerene, C_{60})을 이용한 수소저장

최근에 수소 저장 재료에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 1985년 Smalley 그룹이 C_{60} 을 발견하고 1991년 Iijima 그룹이 탄소 나노튜브를 발견한 이래로 탄소 재료에 관한 연구가 계속되고 있다. 탄소 재료는 가벼우면서 기계적, 전기적 성질들이 뛰어나므로 NT에서부터 BT에 까지 다양한 분야에 대해 활용되고 있다. 특히 탄소 나노튜브의 수소 저장 능력에 대한 연구는 많은 그룹에서 진행되고 있다. 하지만 아직까지 DOE에서 기준으로 정한 6.5 wt%의 수소 저장 용량을 만족하지는 못하고 있다.

Fullerene의 종류에는 C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{90} , C_{94} , C_{96} , C_{110} 등으로 다양하다. 위의 그림은 C_{60} 분자 하나의 모양을 그린 것이다. C_{60} 은 축구공 모양인 5각형 링 12개와 6각형 링 20개로 이루어져 있다. Fullerene은 탄소 나노튜브와 비교하면 다음과 같은 장점이 있다. 탄소 나노튜브는 전체가 6각형 링으로 되어있는 반면에

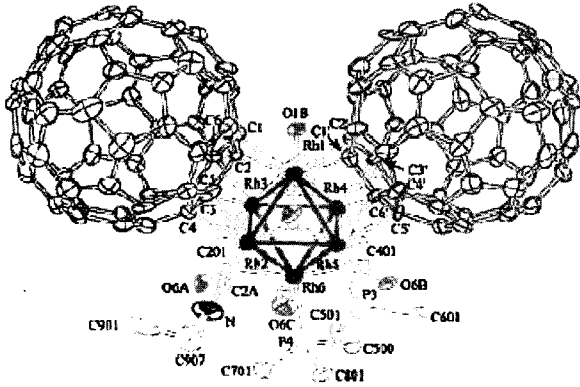


Fig. 7. 금속 도핑된 Fullerene.

Fullerene은 6각형과 5각형이 모두 존재하는 구조이므로 불안정한 5각형 링이 존재하는 Fullerene은 수소 흡착이나 금속 도핑 (Fig. 7 참조)에 유리하다. 그리고 나노튜브는 벽의 개수나 그 방향성 및 키랄성을 제어하기 힘들지만 항상 단층으로 형성되고 등방성의 구 형태로 제조되기 때문에 다층으로 성장되는 나노튜브에 비해 질량이 훨씬 가볍고 제어하기 쉽다. 이러한 장점들 때문에 우리는 Fullerene을 수소 저장 재료로서 그 가능성을 연구하고 있다.

Fullerene은 구형이며 C₆₀의 경우 그 지름이 7.2 Å이다. 이러한 특징 때문에 수소를 Fullerene의 내부에 저장하는 연구가 컴퓨터 시뮬레이션을 통해 진행되었다. 아래 그림은 Narita 그룹에서 연구한 내용으로 하나의 C₆₀ 분자 내부로 수소 분자들이 어떻게 저장되는지를 나타내 주고 있다. 수소 분자가 6각형 링을 통해 C₆₀ 내부로 들어가는 것을 볼 수 있는데 이것은 5각형 링을 통해 들어갈 때보다 활성화 에너지가 낮기 때문이다. 하지만 1기압 상황에서는 수소가 들어가지 않고 50기압이 되어야 아래와 같은 반응이 일어난다. 계산결과에 따르면 6각형 링을 통해 들어가는 활성화에너지는 16 eV이다.

Fullerene 내부에 수소를 저장하는 것은 저장/방출 시 활성화에너지가 너무 높기 때문에 현실적으로 불가능하다. 그러므로 Fullerene 외부에 수소를 저장하는 방법을 생각해 볼 수 있다. 하지만 우리의 계산 결과 순수한 C₆₀에 수소가 흡착하는 반응은 흡열반응이므로 이 반응이 일어나는 것은 불가능해 보인다. Fullerene에 알칼리 금속을

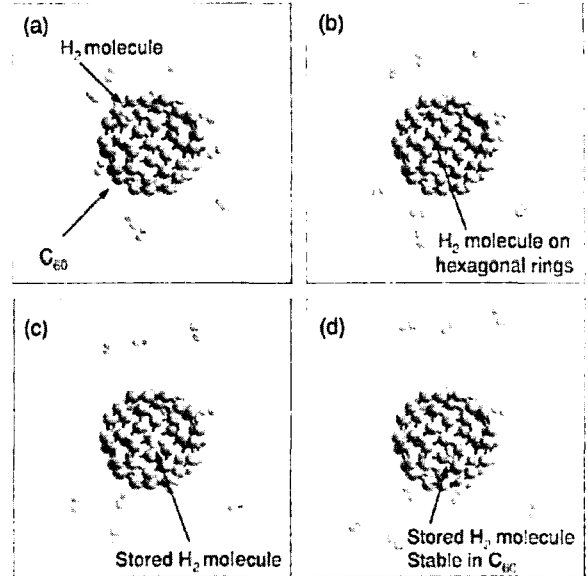


Fig. 8. Fullerene에서의 수소흡장 특성.

도핑하면 전기적인 성질 또는 초전도체의 성질을 지닌다는 발표 이후에 Na, K, Ru, Cs, La, Au 등의 금속 도핑된 Fullerene의 전기적 성질에 대한 연구가 많이 진행되었다. Fullerene에 금속을 도핑하면 전체적인 전자밀도가 변화하여 전기적인 성질이 변화한다는 것이다. 본 실험실은 양자 시뮬레이션 방법을 이용해서 금속이 도핑된 C₆₀에서 수소의 저장 능력에 대해 연구하고 있다. 계산 방법으로는 DFT 방법 중에 B3LYP와 KMLYP를 사용하였다.

수소 저장에 앞서 금속이 C₆₀의 어느 위치에 흡착될 것인지가 중요하다. 그것을 알아보기 위해 우리는 C₆₀ 분자에서 가능한 위치를 모두 살펴보았다. 그것은 5각형 링 중심, 6각형 링 중심, 5각형 링과 6각형 링 사이의 모서리, 6각형 링 사이의 모서리, 이렇게 네 가지 위치가 존재한다. 그 결과로 6각형 링 사이에 금속이 존재하는 것이 가장 안정하다는 것을 알았다. 즉 6각형 링 사이에 금속이 도핑된다는 것을 알 수 있었다. 그 결과는 다음과 같다.

순수한 C₆₀은 구형이므로 전체적으로 전하도 띄지 않으며 쌍극자 모멘트 또한 거의 없다. 그러므로 수소를 흡착시키는 능력이 없다. 하지만 금속이 C₆₀에 도핑되면 쌍극자 모멘트가 생기게 된다. 그러한 쌍극자 모멘트가 수소를 저장하는 원인이 된다.

	흡착에너지 (kcal/mol)	금속과의 거리 (Å)
5각형 링 중심	-21.07	2.05
6각형 링 중심	-20.15	2.09
5각형 링과 6각형 링 사이의 모서리	-26.57	1.81
6각형 링 사이의 모서리	-37.37	1.82

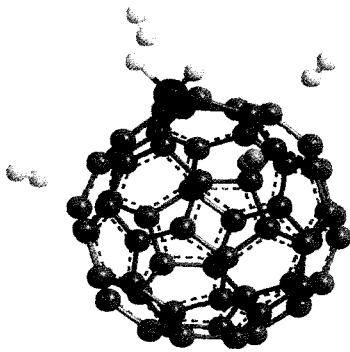


Fig. 9. Metal-dispersed Fullerene의 수소흡장 특성.

Fig. 10은 C₆₀에 하나의 금속 원자가 도핑되어 5개의 수소를 흡착하는 모습을 예상한 것이다. 금속과 C₆₀은 강한 결합을 하고 있어서 도핑된 금속은 상온에서 떨어지지 않을 것이며 5개의 수소 중 1개의 수소 분자는 화학 흡착을 하여 금속이 C₆₀에 결합하여 생기게 된 쌍극자 모멘트보다 강한 쌍극자 모멘트를 유도할 것이며, 그로 인해 4개의 H₂가 더 흡착된다.

5.3 나노분말 금속수화물을 이용한 수소저장

금속은 많은 수소를 격자사이에 저장시킬 수 있으므로 수소저장 재료로 연구되어지고 있다. 수소의 압력을 높여주면 금속에 수소가 저장되며, 압력을 낮춰주면 반대로 금속수화물에서 수소가 빠져나가게 된다. 하지만 이 반응은 많은 과정을 거쳐서 일어나게 되는데 이 과정들이 전체 반응의 속도를 늦추므로 금속의 실제 수소저장 용량은 열역학적 평형일 때의 수소 저장 용량 보다 낮게 나온다.

나노분말 형태의 금속수화물 중 현재 많이 연구되어지고 있는 시스템 중에 하나가 최대 수소저장률이 10.6 wt%인 LiAlH₄이다. 여러 연구팀들이 이 시스템의 수소저장률을 측정하고 그것을 높이기 위해 촉매를 이용하는 등 많은 연구를 하였지만, LiAlH₄ 시스템에서 수소가 저장

되고 방출될 때 어떤 과정에 의해 반응이 일어나는지는 알 수 없었다. 따라서 본 연구팀은 이 시스템의 수소저장, 방출 반응의 메커니즘을 양자역학을 이용한 시뮬레이션을 통해 밝혔다. 계산 방법은 PW91, DFT 을 이용하였으며, Li와 Al 원자는 non-local norm-conserving Vanderbilt scalar pseudopotential을 통해 계산하였고, 파동함수를 확장시키기 위한 k-point는 Monkhorst-Pack방법을 사용하였다. 또한, plane wave basis를 사용하여 가장 안정화된 구조를 찾았으며, plane wave의 운동에너지가 270 eV보다 작도록 조정하였다. 반면, LiAlH₄와 Li₃AlH₆의 분해활성화에너지를 구하기 위해서 KMLYP 방법을 통해 구조를 최적화했다. 이때 전자파동함수는 6-31+(d,p) diffuse double-zeta plus polarization basis set이 사용되었다. d-spacing, 2θ 등을 구하기 위해 1.542 Å의 Cu radiation을 이용한 X-ray diffraction과 1.555 Å의 neutron source를 이용한 neutron diffraction을 계산하였다. LiAl, LiAlH₄, Li₃AlH₆, LiAlH₂, LiAlH, LiH, Al의 구조와 에너지를 계산하였다.

5.3.1 LiAl

LiAl구조에 관해서 6개의 space group [(a)Fd-3m, (b)Pm-3m, (c)P4/mmm, (d)Pnma, (e)P6₃mc, (f)P2₁/c]에 대해 구조와 에너지를 계산하였다. 6개의 space group 중 가장 에너지가 낮은 것은 Fd-3m이다. 이 구조는 P4/mmm보다 9.8kcal/mol, Pnma보다 13.4 kcal/mol, P2₁/c보다 16.4 kcal/mol, Pm-3m보다 19.8 kcal/mol, P6₃mc보다 38.7 kcal/mol만큼 안정하다.

5.3.2 LiAlH₄

LiAlH₄구조에 관해서 아래의 그림에 나타나있는 6개의 space group[(a)Fd-3m, (b)Pm-3m, (c)P4/mmm, (d)Pnma, (e)P6₃mc, (f)P2₁/c]에 대해 구조와 에너지를 계산하였다. 이 6개의 space group 중 가장 에너지가 낮은 것은 P2₁/c이다. P2₁/c space group을 갖는 LiAlH₄구조에 관해 X-ray diffraction(a)과 neutron diffraction(b)을 계산한 결과는 아래에 나타내었다.

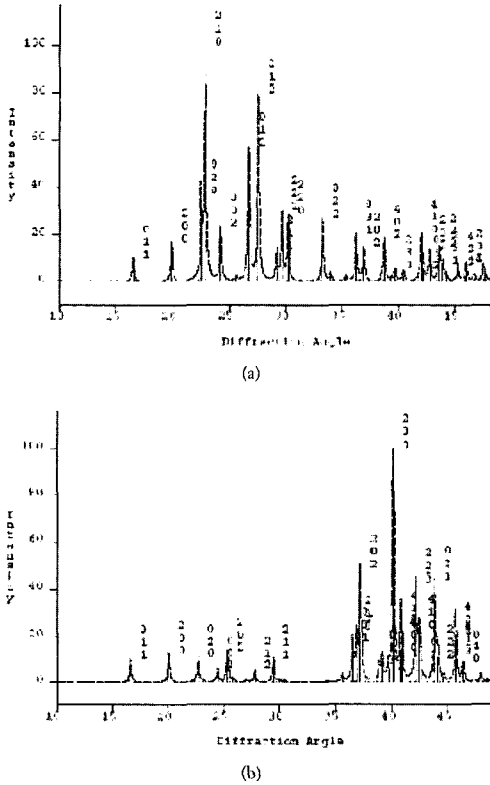


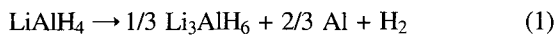
Fig. 10. Simulated X-ray and Neutron Diffraction.

5.3.3 Li₃AlH₆

Li₃AlH₆ 구조에 관해서 아래의 그림에 나타나있는 3개의 space group [(a)P2₁/m, (b)P2₁/m, (c)R-3]에 대해 구조와 에너지를 계산하였다. 이 3개의 space group 중 가장 에너지가 낮은 것은 R-3이다. R-3 space group을 갖는 Li₃AlH₆ 구조에 관해 X-ray diffraction(a)과 neutron diffraction(b)을 계산한 결과는 아래에 나타내었다.

5.3.4 수소방출과정

LiAlH₄에서 수소가 방출하는 반응은 다음과 같이 2가지의 경우가 있다.



KMLYP를 통한 계산결과 (1)반응은 14.1 kcal/mol의 열이 흡수되는 흡열반응이고, (2)반응은 17.4 kcal/mol의 열이 흡수되는 흡열반응으로 예측되었다. 따라서 (2)반응보다는 (1)반응이 일어날 확률이 높기 때문에 (1)반응

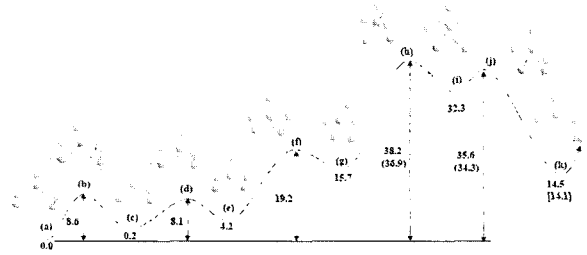


Fig. 11. LiAlH₄ → Li₃AlH₆ 상변화 메커니즘.

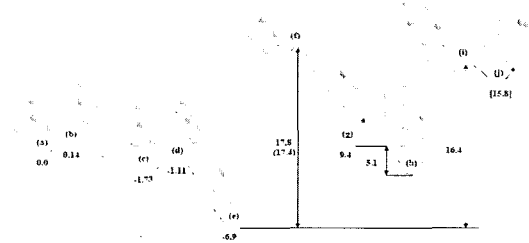
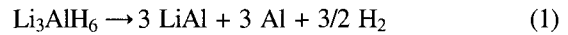


Fig. 12. Li₃AlH₆ → LiH 상변화 메커니즘.

에 관해 KMLYP DFT와 6-31+G(d,p) basis set을 사용하여 자세히 살펴보았다.

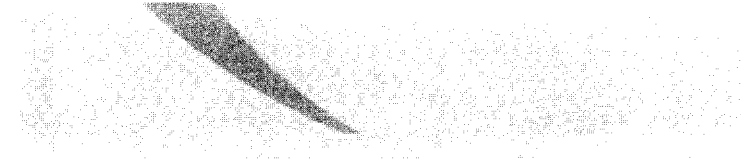
이 그림을 보면 transition state가 (b), (d), (f), (h), (j)로 전체 반응이 5개의 step으로 나누어져 있는 것을 알 수 있다. 이 중 처음 두 개의 step은 3개의 LiAlH₄가 1개의 Li₃AlH₆와 2개의 AlH₃로 나누어지는 과정이다. 그리고 나머지 세 개의 step은 1개의 Li₃AlH₆와 2개의 AlH₃이 1개의 Li₃AlH₆와 2개의 Al와 3개의 H₂로 나누어지는 과정이다. 다음으로 Li₃AlH₆에서 수소가 방출반응도 다음과 같이 2가지의 경우가 있다.



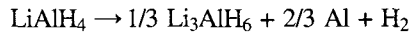
KMLYP를 통한 계산결과 (1)반응은 15.8 kcal/mol의 열이 흡수되는 흡열반응이고, (2)반응은 57.2 kcal/mol의 열이 흡수되는 흡열반응으로 예측되었다. 첫 번째 반응에 관해 KMLYP를 사용하여 자세히 살펴보았다.

최종적으로 LiAlH₄은 Li₃AlH₆를 거쳐서 fcc Al과 fcc LiAl와 수소로 나누어진다. 이반응에 의해 수소가 방출되고 반대의 반응에 의해 수소가 흡수된다.

6. 요약 및 결론



LiAlH₄의 수소방출 메카니즘을 규명하기 위해 다음 반응을 5개의 step으로 나누어 계산하였다. 그 결과 활성화에너지는 36.9 kcal/mol로 예측되었다.



또한, Li₃AlH₆에서 fcc LiAl와 Al과 수소로 나누어지면서 수소를 방출하는 다음 반응에 관한 연구를 하였다. 이 반응은 4 step으로 구성되어 있으며 총 반응의 활성화에너지는 17.4 kcal/mol이다.



이 메카니즘 규명을 통해 LiAlH₄ 시스템에서의 수소 저장, 방출 반응의 율속단계를 알 수 있게 되었다.

◎◎ 강정구



- 1992. 서울대학교 공과대학 재료공학과(학사)
- 1999. Stanford University 재료공학과 (석사)
- 2002. Stanford University 재료공학과 (박사)
- 1992-1995. 현역 CID (육군범죄수사단)
- 2002-2003. Caltech 연구원 Materials & Process Simulation Center
- 2003-현재. 교수 한국과학기술원 공과대학 신소재공학과