

밀도 함수를 이용한 지르코늄, 바나듐, 철과 수소와의 반응성 연구

박태성¹ · 이택홍^{1†}

¹호서대학교 화학공학과

The Hydrogen Binding Property Study by Density Functional Theory for Zr, V, Fe and Al

TAESUNG PARK¹, TAECKHONG LEE^{1†}

¹Hoseo Univ., Chungcheongnam-do Asan-si, Baebang-up Hoseo-ro, 79-gil, 20

Abstract >> The sequence of bond overlap population of metal hydrogen binding is in Al-H > Fe-H > Zr-H > V-H. This results shows the binding energy of Al-H is the biggest in this metals (Al, Fe, Zr, and V) and hydrogen interaction. The Vanadium-hydrogen binding shows the weakest binding energy compared to other metals and it causes easy hydrogen desorption from the corresponding metals. The net charge of Al-H show the biggest value of 0.2248 and the severe localizations of electrons around aluminum and imply strongest covalent binding nature in these metals. This study is applicable to the purification of hydrogen in other bulk gas.

Key words : Hydrogen(수소), Density functional theory(밀도함수이론), Metal halide(금속수화물), Hydrogen storage(수소저장), BOP(유효공유결합성), Net ion charge(알짜이온전하)

Nomenclature

BOP : bond overlap population
D.F.T : density functional theory

Subscripts

Al-H : aluminum - hydrogen
Fe-H : iron - hydrogen
V-H : vanadium - hydrogen
Zr-H : zirconium
Alanate : AlH₄

1. 서 론

수소에너지는 약 100여년 전부터 관심을 받아 왔으며 최근 지속되는 유가의 급격한 상승과 화석연료의 사용으로 인한 지구 온난화 문제 등이 대두되면서 화석연료를 대체할 수 있는 대체 에너지원이자, 유체 에너지로서 종래의 자동차, 항공기, 등 다양한 기관의 연료는 물론 효율이 높은 발전용 연료전지의 연료와 같이 다양한 에너지원으로 사용 할 수 있으며, 지구뿐만 아니라 전체 우주에서 현존량이 가장 많은 에너지원으로 지구 표면의 71%인 물로부터 대량생산이 가능하고, 사용 후 물로 환원되어 오염물질의 배출이 없는 청정 에너지원으로 수소가 각광 받으면서 독일, 미국, 일본 등 여러 선진국에서 개발과

[†]Corresponding author : taeklee@hoseo.edu

[접수일 : 2014.10.07 수정일 : 2014.12.04 게재확정일 : 2014.12.31]

Copyright © 2014 KHNES

연구가 활발히 이루어지고 있다.^{1-2,3)}

현재 수소를 저장하기 위한 여러 방법들은 기존에 사용되어온 화석 연료의 효율에 비하면 아직 까지고 효율성이 떨어진다.³⁾ 이는 수소가 상온에서 반응 속도가 매우 빠르고, 폭발위험성이 매우 높은 성질로 인하여 저장효율 및 취급성이 떨어진다.^{4,5)} 따라서 효율적이고 안전한 수소의 저장 및 수송 기술을 개발하는 것은 수소를 활용하는데 있어 중요한 문제이며 수소 저장이 가능한 대면적의 물질에 대한 연구가 활발히 진행되어지고 있다.^{3,5)}

수소의 저장기술은 대표적으로 액화 수소 저장 방식, 흡착식 저장 방식, 기체 압축 저장 방식, 수소화물 형태의 저장 방식과 화합물을 이용한 저장 방식 등 5가지가 있으며 이 중 많이 사용되는 방법은 기체 압축 저장 방식, 액화 수소 저장 방식과 수소화물 형태의 저장 방식이다.

- 1) 기체 압축 저장 방식은 현재 사용되고 있는 가장 일반적인 저장 방법이며 고압 실린더를 사용하는 것이다. 현재 대부분의 나라에서는 300 기압 정도의 압력에 견디는 철제 실린더가 일반적으로 사용되며 보통 200 기압까지의 수소를 채워 사용한다⁶⁾. 최근에는 비금속을 사용한 저장 탱크가 개발되고 있으며 국내에서도 350 기압의 충전으로 160km까지 주행이 가능한 나노복합소재로 이루어진 초경량 저장 탱크가 개발되었다. 압력 용기에 의한 저장의 공업적인 목표는 700기압에서 6wt%의 중량 저장 밀도와 30kg/m³의 부피 저장 밀도를 갖는 것이나 안전의 문제가 항상 존재하므로 인구 밀집 지역에서의 사용이 어렵고 안전성이 검증되어야 한다. 또한, 사용 시 압력 차이가 워낙 크므로 부차적인 압력 제어 장치가 필요하다.
- 2) 액화 수소 저장 방식은 수소의 임계 온도가 -241℃이므로 아무리 압축해도 매우 낮은 온도로 냉각하지 않으면 액체로 될 수 없을 뿐만 아니라 비

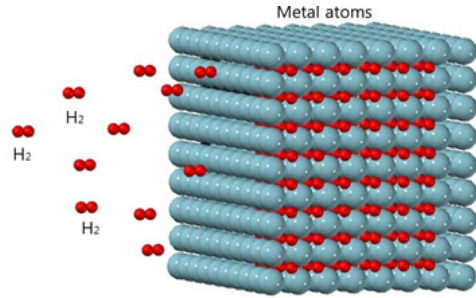


Fig. 1 Schematic diagram for metal hydrogen binding³⁾

점이 -253℃이므로 이 온도 이하로 냉각하여야 액체로 유지될 수 있다. 따라서 냉각에는 수소 에너지의 대략 30%⁷⁾에 해당하는 에너지가 소요되며, 액체로 저장하는 것은 에너지 효율이 낮고 저온을 유지하기 위해 특수한 재료와 단열이 필요하고 취급이 어렵다. 또한 상온에서는 계속된 증발로 수소의 손실이 발생하는 단점이 있다.⁸⁾

- 3) 수소화물 형태의 저장 방식은 금속이 수소와 화학반응에 의해 수소를 머금은 상태의 화합물을 일컫는다. 상온-대기압 부근에서 수소와 반응시켜 금속수소화물의 형태로 수소를 저장하고, 가열과 감압에 의해 쉽게 수소를 방출하는 합금을 수소 저장합금 이라한다. 이러한 수소 저장방법은 가스 형태의 수소가 주입되었을 때 수소와 수소간의 결합은 깨어지고 이렇게 깨어진 수소는 수소 이온을 형성하게 된다. 서로간의 결합이 약해진 수소는 보다 큰 결합을 가지는 금속과 수소간의 결합을 이루고 이것이 금속 원자의 사이사이에 흡착하여 수소 저장을 이루는 것이다. Fig. 1은 수소의 금속 저장 모식도이다. 이러한 이온화된 수소의 금속간의 결합 중에서 가장 잘 알려진 물질이 Alane(AlH₃)이다¹⁰⁻¹¹⁾. 이 구조에서는 알루미늄 원자 한 개에 수소가 네 개 붙어 있는 구조로 그 흡착률이 제일 높은 물질로 알려져 있다. 뿐만 아니라, 이러한 구조를 통틀어 aluminum hydride라고 일컬어지며 이러한 알루미늄 복합 물질은 대

Table 1 Various different hydrogen storage methodsz²⁾

	CHG (COMPRESSE D H2 GAS)	LH2 (LIQUID)	MH (METAL HYDRATE)
STORAGE	TANK	(-253℃)•INSU LATED VESSEL	ROOM TEMP
VOLUME/ 1cm ³ (0℃, 1MPa)	200CC (20MPa)	800CC	1000CC
ADVANT AGE	ROOM TEMP STORAGE•HI GH H2 DENSITY	HIGH ENERGY DENSITY	SAFETY•
DISADVA NTAGE	LEAK DANGER성	ENERGY COST FOR (-253℃)•LOSS	POISONING•T HERMAL DEGRADATION
POWER	THEORY 0.163kwh/Nm ³ *1 REAL: 0.25-0.5kwh/Nm ³	THEORY: 0.31kwh/Nm ³ *2 REAL: 1.2~2kwh/Nm ³	0.37kwh/Nm ³ *3
FILLING TIME*4	<5min	<5min	<10min

*1: POWER TO 35MPa BUT IN REAL POWER IS
NEEDED 1.5TIMES MORE

*2: CONDENSER POWER (IN REAL, IT NEED 4TIMES
MORE

*3: HEAT FOR VAPORIZATION (30 kJ/mol-H₂)

략 10wt% 이상의 수소 흡착물을 가진다고 알려져 있다. 이런 저장기술은 높은 수소밀도를 얻을 수 있고, 체적에너지밀도는 메탄올과 비슷하다. 상온에서 체적당의 수소저장량이 많고 고압용기 및 단열용기가 필요하지 않으며 장시간의 저장이 가능하다. 또한 가스형태로 저장 시에 발생하는 폭발 및 누출의 위험 등의 위험이 없기 때문에 안전성이 매우 높고, 순도 높은 수소를 방출한다는 장점이 있다.^{3,5-9-10-11)}

Table 1은 거론된 3가지의 수소 저장 방법을 비교한 표이다.

이러한 방법의 현상을 이해 하기위하여 이 연구에서는 밀도함수론을 사용한 분자궤도법을 사용하였다. 분자궤도법은 화합물의 전자 구조 및 전자상태를

근사적으로 계산하여 합금 등의 물성평가, 불순물에 의한 이상현상 연구, 합금 및 기타재료의 안정성과 특성예측, 전지등의 전자상태와 화학결합의 이론적인 유추등과 같은 다양한 분야에서 응용되어지고 있다. 분자 궤도법은 Born-Oppenheimer의 근사를 바탕으로 Hatree-Fock-Slater 의 근사를 이용한다. 본래 분자궤도법은 몇몇 유기물을 제외하면 대부분의 무기물에는 적용하기에는 많은 오차가 있었다. 하지만 최근에는 계산기와 같은 연산장비의 비약적인 발달로 계산의 시간단축과 간편화가 되면서부터 이론적 근사들을 사용하여 정확도가 높은 계산이 가능하게 되었다.¹²⁾

본 연구는 대표적으로 수소의 저장 능력이 우수한 Al과 수화물을 잘 이루는 금속 중 저장합금에 중 주 구성 성분인 Fe, Zr, V금속과 수소와의 반응성 및 결합력을 연구하고자 한다. 반응성의 척도로 사용되는 유효공유결합성(Bond Overlap Population_B.O.P) 값을 Al-H, Fe-H, Zr-H, V-H의 시스템을 원자-원자의 간단한 일차원 모델을 기반으로 하여 계산하며 기초 이론은 밀도함수론을 사용하고자 한다(Density Functional Theory). 이 계산된 결과를 통하여 비교 및 분석하여 수소원자와 메탈의 반응성을 보고 수소 저장합금의 저장성과 수소탈착, 그리고 대부분의가스 속에 존재하는 수소불순물의 제거에 대한 금속흡착제에 대한 이론적인 배경을 연구하고자 한다.

2. 이론 및 계산

Bond-oppenheimer approximation을 이용하여 전자의 운동과 핵의 운동을 분리한다. 즉 분자의 파동함수에서 전자의 파동함수와 핵 부분의 파동함수로 분리한다. 이는 핵의 무게가 전자의 무게보다 상대적으로 무겁기 때문이다. 이를 수식으로 표시하면 식(1)과 같다. 식(1)의 r와 R은 각각 전자와 핵 거리의 함수이다.

$$\psi_{\text{분자}}(\vec{r}_i \cdot \vec{R}_j) = \psi_{\text{전자}}(\vec{r}_i \cdot \vec{R}_j) \cdot \psi_{\text{핵}}(\vec{R}_j) \quad (1)$$

식(2)는 다중전자계의 슈레딩거 방정식이고 식(2)의 C_{ij} 는 계수이며, X_i 는 개개원자의 궤도에 해당하는 기저파동함수이다

$$\phi_i = \sum_j C_j X_j \quad (2)$$

이 때 N개의 전자들이 상호작용하는 계의 해밀토니안은 식(3)과 같이 주어진다.

$$H = T + V_{\text{ext}} + V_{\text{ee}} \quad (3)$$

식(3)에서 T, V_{ext} , V_{ee} 는 각각 운동에너지, 외부포텐셜, 전자상호작용에너지를 뜻하며 운동에너지는 식(4), 전자상호작용에너지는 식(5)와 같다.

$$\sum_{i=1}^N -\frac{1}{Z} \nabla_i^2 \quad (4)$$

$$\sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

우리는 여기서 원자 단위를 사용하여 식을 더욱 간단하게 표시하였다.

ab-initio 방법을 통하여 N-전자파동함수를 구해야 하지만 이는 대부분의 경우 시간과 노력이 많이 요구되는 부분이며 어떤 경우에는 계산결과가 무의미해 지는 경우도 있으므로 여기에서는 밀도 함수를 (DFT) 이용한다.

Hoheuberg과 Kohn은 전자밀도를 이용하여 전자가 상호작용 하는 계의 6기저상태를 기술 할 수 있다는 가설을 이용하면 외부 포텐셜은 전자밀도를 상수를 제외하고는 결정이 되므로 그 밀도에 해당하는 총에너지 $Ev(\rho)$ 는 식(6)으로 표시되며 식(6)의 $F(\rho)$ 는

식(7)로 나타내어진다.

$$Ev(\rho) = \int dr \rho(r) V_{\text{ext}}(r) + F(\rho) \quad (6)$$

$$F(\rho) = \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + T(\rho) + Exc(\rho) \quad (7)$$

식(7)에서 첫째항은 고전적인 쿨롱에너지(하트리 에너지) $T(\rho)$ 와 운동에너지 $E_{\text{xc}}(\rho)$ 는 교환-상관 에너지가 된다. 따라서 $F(\rho)$ 는 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 과 무관하게 풀 수 있는 보편적인 함수가 된다. 한편 Kohn과 Sham은 운동에너지 항을 상호작용하지 않는 계의 운동에너지항 $T(\rho)$ 로 근사하고 둘의 차이를 E_{xc} 에 포함시켜 단일 전자 방정식으로 표현하면 식(8)과 같고 이를 Kohn-Sham 방정식이라 한다. 밀도는 식(9)와 같다.

$$[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)]\psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (8)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (9)$$

식(8)에서 $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ 는 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})+V_{\text{H}}(\mathbf{r})+V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ 이며 유효 포텐셜을 나타낸다. 식(10) 하트리 포텐셜 V_{H} 와 식 (11) 교환상관 포텐셜 V_{xc} 는 다음 식으로 표현된다.

$$V_{\text{H}}(r) = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (10)$$

$$V_{\text{xc}}(r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (11)$$

위의 두식은 서로 의존하므로 자체 충족적으로 풀다. 즉 $\rho(\mathbf{r})$ 를 추정하고 새로운 $\rho(\mathbf{r})$ 를 계산한다. 이

과정을 반복하여 입력과 출력밀도의 차이가 일정 기준안에 들어오면 계산을 멈춘다.

$$\frac{3}{2} \left(\frac{4\pi\bar{\rho}}{3} \right) V_a \Rightarrow 3 \left[\frac{3}{4\pi} \bar{\rho}_j(r) \right]^{1/3} \Rightarrow V_{xc} \quad (12)$$

$$= -3\alpha \left[\frac{3}{8} \bar{\rho}(r) \right]^{1/3}$$

교환 상관 포텐셜은 식(12)로 근사한다. 시스템내의 전하이동과 화학결합을 계산하기 위해서 Mulliken 밀도 분석을 사용한다. 1번째 궤도의 겹치기밀도 Q_{ij}^I 은 식(13)과 같이 정의되며 식(14)는 1번째 원자의 궤도 함수 밀도를 나타낸다.

$$Q_{ij}^I = c_i f_i S_{i1} \quad (13)$$

$$Q_i = \sum_i \sum_j f_i Q_{ij}^I \quad (14)$$

원자 A의 유효전하 Q_A 와 이온 결합의 척도로써 사용될 수 있는 Net charge N_A 는 다음과 식(15)같이 정의되며 식(15)의 Z_A 는 원자 A의 원자번호를 나타낸다.

$$Q_A = \sum_{i \in A} Q_i N_A = Z_A - Q_A \quad (15)$$

원자 A와 원자 B 사이의 공유 결합의 척도로 사용되는 유효 공유 결합성은 다음과 같이 식(16)으로 계산된다.

$$Q_{AB} = \sum_I f_I Q_{AB}^I \rightarrow Q_{AB}^I = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} Q_{ij}^I \quad (16)$$

다음의 이론적인 계산 절차에 따라 얻어진 유효공유 결합성의 분석을 통하여 물질간 결합의 생성과 결합강도, 반응성의 정도를 예측할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

먼저 수소와의 유효공유결합성(Bond Overlap Population_B.O.P)를 Fig. 2에서 나타내었다.

B.O.P가 가장 높은 부분의 순으로 보면 Al-H > Fe-H > Zr-H > V-H 순으로 나타났으며 알루미늄이 1.3Å에서 가장 높은 값을 보인다. 이는 알루미늄이 수소와의 반응성이 가장 높으며, 수소와의 결합이 가장 강하다는 것을 알 수 있다. B.O.P가 작을수록 수소와의 결합력이 적으며 저장성이 떨어짐을 알 수 있다. 이에 따른 파동함수의 결과를 다음 Table 4에서 확인할 수 있다. Table 4에서 보는 바와 같이 HOMO와 LUMO에서의 파동함수는 그림과 같이 반결합궤도의 모습이 나타났으며, 결합 Population은 Al은 3P

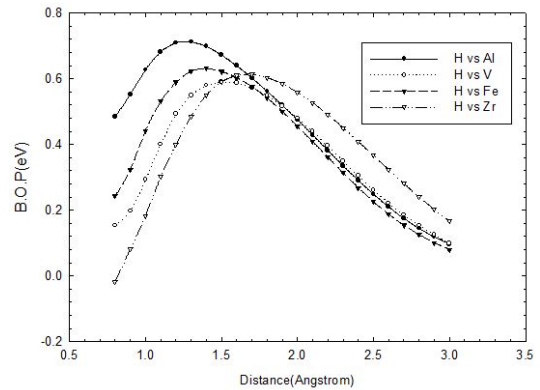


Fig. 2 B.O.P change between Al, V, Fe, Zr metal and hydrogen binding

Table 2 Bond overlap population data for metal-hydrogen atom at its separation distance at highest B.O.P

Bonding Atom	Al-H	V-H	Fe-H	Zr-H
Distance(Å)	1.3	1.5	1.4	1.7
B.O.P(eV)	0.7123	0.5897	0.6311	0.6138

Table 3 Net charge data for metal-hydrogen atom at its separation distance with the highest B.O.P

Bonding Atom	Al-H	V-H	Fe-H	Zr-H
Distance(Å)	1.3	1.5	1.4	1.7
Net Charge	0.2248	0.1966	0.1346	0.1584

Table 4 HOMO, LUMO and Electron density at maximum B.O.P between metals(Al, V, Fe and Zr) and hydrogen

	HOMO	LUMO	Electron Density
Al-H			
Population (HOMO)	E(7) 0,0759 EV (1 1s) 0,1687 (2 1s) 0,0000 (2 2s) -0,0002 (2 2p) 0,0003 (2 3s) 0,3840 (2 3p) 0,4435 (2 3d) 0,0036		
V-H			
Population (HOMO)	E(12) 2,2345 EV (1 1s) 0,0000 (2 1s) 0,0000 (2 2s) 0,0000 (2 2p) 0,0000 (2 3s) -0,0001 (2 3p) -0,0001 (2 3d) 0,9116 (2 4s) 0,0885 (2 4p) 0,0001		
Fe-H			
Population (HOMO)	E(14) 0,9106 EV (1 1s) 0,0001 (2 1s) 0,0000 (2 2s) 0,0000 (2 2p) -0,0001 (2 3s) -0,0003 (2 3p) 0,0000 (2 3d) 0,9740 (2 4s) 0,0262 (2 4p) 0,0000		
Zr-H			
Population (HOMO)	E(21) 1,9042 EV (1 1s) 0,0001 (2 1s) 0,0000 (2 2s) 0,0000 (2 2p) 0,0000 (2 3s) 0,0000 (2 3p) 0,0000 (2 3d) -0,0001 (2 4s) 0,0000 (2 4p) 0,0000 (2 4d) 0,9861 (2 5s) 0,0004 (2 5p) 0,0016		

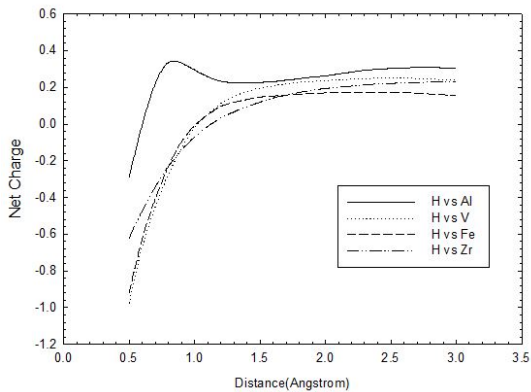


Fig. 3 Net Charge change between metal and hydrogen binding

궤도에서 분자궤도성분이 가장 많이 포함되어 있는 것을 볼 수 있고 V와 Fe는 3d 궤도, Zr은 4d궤도에서 수소원자와 많은 궤도성분을 분자궤도에 포함시키고 있다.

Fig. 3는 수소와 금속들 간의 Net Charge 변화량이다. Net Charge의 결과는 Al이 가장 크고 다음으로 V > Fe > Zr 순으로 Net Charge가 변하는 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 수소저장과 깊게 관련되어 저장합금으로 사용되는 금속들의 수소와의 반응성을 연구하였다. 반응에서 결정된 공유결합성은 다음과 같다. 수소와 금속간의 반응에서 가장 큰 공유결합성을 나타내는 것은 알루미늄으로 이는 알루미늄의 반응성이 가장 큰 이유이다 공유결합성의 순서는 수소에 대하여 Al > Fe > Zr > V 순이다. 특히 알루미늄은 알루미늄과 수소사이의 거리가 1.3Å일 경우 가장 높은 공유결합성을 가진다. 이 거리에서 반응의 상호작용 에너지가 가장 크다. 바나듐과 수소의 반응성은 가장 작으며 가장 큰 공유결합성을 가지는 거리는 1.5Å이다. 각 원소에서 수소와의 반응 시 가장 많이 포함되는 원자궤도 성분은 알루미늄의 3p궤도, 바나듐과 철은 3d궤도, 그리고 지르코늄의 경우는 4d궤도이다. 알루미늄원자는 다른 금속에 비하여 상대적으로 높은 공유결합성을 가진다. 이는 알루미늄과 수소사이의 반응성이 크기 때문에 저장용 용이함을 나타내지만 반대로 저장합금의 필수 요소인 방출이 용이하지 않음을 나타낸다. 따라서 수소의 저장을 위한 저장합금으로 사용하기 위해서는 수소와 반응성이 좋은 알루미늄과 상대적으로 낮은 반응성을 가지는 바나듐과 같은 금속을 함께 사용하는 것이 방출이 용이하며 수소 저장합금으로써 사용하기 용이함을 알 수 있으며 이는 저장합금에 바나듐을 첨가하면 방출용

량이 증가한다는 연구결과¹³⁾와도 부합한다. 수소제거를 위한 흡착물질을 원하고자 하는 경우는 알루미늄이 포함된 금속물질이 가장 높은 효율을 나타나는 것으로 보인다.

References

1. T. H. Lee, T. W. Kim, T. S. Park, W. S. Choi, H. Y. Kim, and H. G. Lee, "Hydrogen Impurities Analysis From Proton Exchange Membrane Hydrogen Production", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 24, No. 4, 2013, pp.288-294.
2. G. Y. Jung "Development trends of metal hydride alloy", *Hydrogen Information, Hydrogen Energy R&D Center, Korea*, 2005, vol.9.
3. H. Y. Yu, B. H. Kim, S. Y. Oh, Y. J. Yun "Hydrogen Storage Using Nano-Materials", *Electronics and Telecommunications Trends*, Vol. 23, No. 6, 2008, pp.38-47.
4. H. J. Kim, S. S. Han, G. J. Hwang "Hydrogen Storage Techniques for Vehicle(II)", *Hydrogen Information, Hydrogen Energy R&D Center, Korea*, 2005, vol.8.
5. N. S. Young, Y. W. Rhee, K. S. Kang, S. J. Choi, J. W. Kim, "Technology Characteristics of Hydrogen Storage and Its Technology Trend by the Patent Analysis", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 19, No. 1, 2008, pp.90-102.
6. L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature*, 414, 353(2001).
7. F. L. Darkrim, P. Malbrunot, and G. P. Tartaglia, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, 193(2002).
8. S. H. Jhung, and J. S. Chang, "Adsorption and Storage of Hydrogen by Nanoporous Adsorbents", *J. Korean Ind. Eng. Chem*, Vol. 18, No. 2, 2007, pp.99-110.
9. 射場 英紀, 毛利 敏洋, 塩野谷 美和子, 秋葉 悦男, *TOYOTA Technical Review*, Vol. 45, No. 2, 1995, p. 108.
10. J. Graetz et al., "Decomposition Kinetics of the AlH₃ Polymorphs," *J. Phys. Chem. B*, Vol.109, 2005, p.22181.
11. J. Graetz et al., "Characterization of the Local Titanium Environment in Doped Sodium Aluminum Hydride Using X-ray Absorption Spectroscopy," *Mat. Res. Soc. Conf. Proc.*, 2005, p.837.
12. Y. S. Kim. and D. Y. Lee "Quantum Material Design using the DV-X α molecular Orbital Method" *Korean J. Crystallography*.(2005) Vol. 16, No. 1, pp. 30~37.
13. D. H. Kim, S. W. Cho, R.S Jung, C. N. Park, and J. choi. "Electrode properties of AB₅-type hydrogen storage alloys upon addition of Zr, Ti and V" *Korean J. Crystallography*.(2006) Vol. 17, No. 1, pp. 31~38.