

## Mössbauer 공명에 의한 $Mg_2Ni_{1-x}Fe_x$ 합금의 연구

송 명 업

전북대학교 신소재 공학부 공업기술연구소

### Study of $Mg_2Ni_{1-x}Fe_x$ Alloys by Mössbauer Resonance

MyoungYoup Song

Division of New-Materials Engineering, Research Institute of Industrial  
Technology, Chonbuk National University, 664-14 1 ga Deogjindong Deogjingu  
Chonju Chonbuk, 561-756

#### 초 록

$Mg_2Ni_{1-x}^{57}Fe_x$  ( $x=0.015, 0.03, 0.06, 0.12$  and  $0.24$ ) 합금을 제작하여 Mössbauer 공명에 의한 연구를 하였다.  $x=0.015, 0.03$  합금의 Mössbauer spectrum은 2개의 doublet(doublet 1, 2)을,  $x=0.06$  합금의 spectrum은 2개의 doublet(doublet 1, 2)과 1개의 six-line을, 그리고  $x=0.12, 0.24$  합금의 spectrum은 six-line만 보인다.  $x=0.015, 0.03, 0.06$  합금의 doublet 1은, 초 상자성 거동을 보여주는 과잉으로 존재하는 일부의 철 때문에 생기는 것으로 판단된다. doublet 2는,  $Mg_2Ni$  상의 Ni에 치환된 철에 기인한 것으로 판단된다. doublet 2의 isomer shift 크기 ( $0.24 \sim 0.28$  mm/s)로 보아  $Fe^{+3}$ 로 존재함을 추측할 수 있다. 또한 doublet 2의 quadrapole splitting이 영이 아님으로부터 Fe 주위의 전자 배열이 비대칭을 이루고 있음을 알 수 있고, 그 크기 ( $1.20 \sim 1.38$  mm/s)는 산화수 +3의 quadrapole splitting 값에 아주 가까운 값이다. 자기적 초미세 상호 작용을 보여주는 six-line은 합금 속에 들어가지 않는 철 때문에 생긴다.

수소화물화 반응시킨  $x=0.015, 0.03$  합금의 Mössbauer spectrum이 six-line을 보였는데, 이로부터 수소화물화 반응으로 인하여 Fe이 편석되었음을 알 수 있다.

수소화물화 반응후 Mössbauer spectrum, 자기장의 함수로서 자화의 변화 측정, Auger electron spectroscopy, electron diffraction pattern 분석 결과, Ni의 편석과 MgO의 형성을 보여주었는데, 이는 수소 속에 들어 있는 미량의 산소가  $Mg_2Ni$ 와 반응하여 야기된 현상으로 생각된다.

Abstract

After preparing  $Mg_2Ni_{1-x}^{57}Fe_x$  ( $x=0.015, 0.03, 0.06, 0.12$  and  $0.24$ ) alloys, they were studied by Mössbauer resonance. The Mössbauer spectra of  $x=0.015$  and  $0.03$  alloys exhibit two doublets (doublet 1, 2). That of  $x=0.06$  alloys shows two doublets (doublet 1,2) and one six-line, and those of  $x=0.12$  and  $0.24$  alloys have only one six-line. The doublet 1 for  $x=0.015, 0.03$  and  $0.06$  alloys is considered to result from a fraction of Fe in excess showing a superparamagnetic behavior. The doublet 2 is considered to result from the Fe substituted for Ni in the  $Mg_2Ni$  phase. The values of isomer shift  $0.24 \sim 0.28$  mm/s suggest that the iron exist in the state  $Fe^{+3}$ . The result that the quadrapole splitting of the doublet 2 is not zero shows that the distribution of electrons around the iron is asymmetric. Their values for the doublet 2,  $1.20 \sim 1.38$  mm/s, approach the value of quadrapole for the oxidation number +3. The six-line showing the magnetic hyperfine interactions results from the iron which has not substituted the nickel in the  $Mg_2Ni$  phase.

The Mössbauer spectra of the hydrided alloys with  $x=0.015$  and  $0.03$  show six-line. This suggests that the iron segregates with the hydriding reaction.

The analysis results of the Mössbauer spectrum, the variation of magnetization with magnetic field, Auger electron spectroscopy and electron diffraction show the segregation of Ni and the formation of MgO. This is considered to result from the reaction of the  $Mg_2Ni$  phase with the oxygen contained in the hydrogen as impurity.

1. 서론

여러 금속 중에서 magnesium은 수소 저장 용량이 크고(7.6 wt.%) 값이 싸며 지각에 다량 매장되어 있는 등 수소 저장 재료로서 장점을 가지고 있으나, 수소화물 형성·분해 속도가 느리다[1]는 문제점을 안고 있다. 금속간 화합물 중에서는 FeTi[2, 3], LaNi<sub>5</sub>[4, 5], 그리고 Mg<sub>2</sub>Ni[6-9] 등이 수소 저장 재료로서 적합한 성질을 가지고 있어 많은 연구의 초점이 되어 왔다. 이들의 수소화물 중에서 FeTiH<sub>2</sub>와 LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>은 낮은 온도에서 분해하고(평형 수소 압력이 대기압이 되는 온도가 상온 부근이다), Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>는 높은 온도에서 분해한다(평형 수소 압력이 대기압이 되는 온도가 250°C 정도이다). 그런데 Mg<sub>2</sub>Ni는 시료 제작 과정 중에 Mg가 활발히 기화하기 때문에 순수한 Mg<sub>2</sub>Ni 시료

의 제작이 어렵다. 그렇지만 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>는 LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>나 FeTiH<sub>2</sub>보다 큰 수소 저장 용량을 가지고 있고, 수소화물 형성·분해의 전처리 과정인 활성화가 Mg<sub>2</sub>Ni의 경우 용이하게 이루어진다.

Mg<sub>2</sub>Ni-H<sub>2</sub>계에 대해서는 열역학적 연구[6, 7], 반응속도론적 연구[8, 9], Ni-MH 전지용 금속수소화물 전극의 전기화학적 특성에 관한 연구 등 다양한 연구가 행해졌으나, 산화수, 원자핵 주위의 전자 배열의 대칭성, 그리고 원자핵과 주위 사이의 자기적인 작용, 전기적·자기적 작용 등을 알 수 있는 Mössbauer 공명 연구는 거의 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 Mg<sub>2</sub>Ni의 Ni 일부를 <sup>57</sup>Fe로 치환한 Mg<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub><sup>57</sup>Fe<sub>x</sub> 합금의 Mössbauer 공명에 의한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

Mössbauer spectrum은 상온에서 source  $^{57}\text{Co}$ (matrix Rh)을 사용하는 일정한 가속도를 가진 Mössbauer spectrometer로 얻었다.

관찰된 spectrum은 일반적으로 시편에 함유된  $^{57}\text{Fe}$  원자핵의 가능한 서로 다른 원자핵 전이에 해당하는 peak들의 합이다. 따라서 합한 후에 관찰된 spectrum에 가능한 한 접근하는 계산된 spectrum을 주는, Lorentzian 단면 peak들의 위치, 폭 그리고 진폭을 결정할 필요가 있다. 서로 다른 parameter들이, 실험 곡선과 계산한 곡선 사이의 간격의 제곱의 합이 극소가 되도록 연속적으로 반복함으로써 구해진다.

Mg와 Ni는  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ,  $\text{MgNi}_2$ 의 두 개의 금속간 화합물을 형성하는데,  $\text{MgNi}_2$ 는 수소화물을 형성하지 않는 것으로 알려져 있다. 그런데 Mg와 Ni을 혼합하여 용융(melting)시키는 동안에 Mg가 활발히 기화(evaporation)하여 조성을 조절하기가 어렵다. 따라서 국내의 연구자들이  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  시료를 일본 회사(Furukawa Magnesium Co. Ltd.과 Japan Metals and Chemicals Co. 등)에서 구입하여 실험하는 경우가 많았는데, 대부분의 시료들이 여분의 Mg를 포함하고 있었다.

본 연구에서는 Mg의 기화량을 줄이기 위하여 닫힌 alumina 관상로 내에서, 고온에서 melting시키기보다는 sintering 방법으로 시료를 제작하였다.  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  금속간화합물은 순도 99.8%의 Mg분말과 순도 99.9%의 Ni분말을 사용하여 제작되었다.  $\text{Mg}_{2.05}\text{Ni}$  조성에 해당하는 비율의 Mg과 Ni의 혼합물을 공기 중에서 2분 동안  $3 \text{ tonf/cm}^2$ 의 압력 하에서 pressing하였다. 이 조성은 Mg과 Ni이 반응하는 동안 적은 양의 Mg가 기화하기 때문에 택해졌다. 이 pellet을, stainless steel crucible 내 약 3 bar의 Ar 분위기에 서, 온도 823K에서 120시간 동안 소결시켰

다. X-ray 분석결과 적은 양의 MgO가 형성되었음을 알 수 있었다. Fig.1은 상온에서 자기장(magnetic field) H의 함수로서 자화(magnetization) M의 변화를 보여주는데, curve A가 위에서 설명한 방법으로 제작한 시편에 대한 것이다. 이 시편은 강자성(ferromagnetic)거동을 나타내는데, Mg와 Ni의 합금에서 생성될 수 있는 강자성 상은 Ni밖에 없으므로  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 를 형성하지 못한 Ni가 시편내에 존재함을 알 수 있다. 이 nickel의 양은 2.7 wt.%로 계산되었다.

$\text{Mg}_2\text{Ni}$ 를 형성하지 못한 Ni이 시편 내에 존재하지 않도록 하고 가능한한 순수한  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  시편을 제작하기 위하여 pressing 압력 및 분위기, sintering 분위기, 온도 및 시간, 그리고 grinding 정도, 또한 pressing, sintering 및 grinding 과정의 반복 횟수 등 여러 과정을 변화시켰다. Fig.2가 순수한  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  시편을 제작하기 위한 공정도이다. 시료의 산화를 막기 위하여 pressing, melting, grinding 및 sintering을 진공 혹은 Ar분위기에서 행하였다. 또한 시편의 균질성을 높이기 위하여 melting 후 grinding, pressing 및 sintering을 두 번 반복하였다. Fig.1의 curve B는, Fig.2의 공정도에 따라 제작한  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 의, 상온에서의, 자기장 H vs. 자화 M 곡선이다. 이 곡선은 제작한  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 는 상자성 거동(paramagnetic behavior)을 나타냄을 보여주며,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  상을 형성하지 못한 Ni이 존재하지 않음을 알려준다.

본 연구에서 사용한 시편  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x$ ( $x=0.015, 0.03, 0.06, 0.12$ )은 Fig.2의 공정에 따라 제작되었다.

Fig.3은 stainless steel로 만들어진 Sievert형 수소화물 합성·분해 장치(hydriding-dehydriding apparatus)의 개략도이다. 이 장치는 gas( $\text{H}_2$ , Ar) cylinders, 표준 용기(standard volume), 그리고 반응기(reactor)로 이루어져 있다. Ar gas는 각 부

분의 부피(dead volume)을 측정하고 반응 온도로 반응기를 가열하는 동안에 분위기를 제어하는데 사용하였다. 수소화물 형성 및 분해 반응에 따른 표준 용기 내의 압력 변화는 압력 변환기(pressure transducer)와 기록계(recorder)를 사용하여 조사하였다. 그리고 반응기(reactor)의 압력은 압력계(pressure gauge)를 사용하여 읽었다. 압력 변환기와 표준 용기 부분의 부피는  $123.7\text{cm}^3$ 이고, 압력계와 반응기 부분의 부피는  $31.1\text{cm}^3$ 이다. 반응기의 상측에 Cu-filter를 삽입하여 진공 펌프 작동 시 시료 분말이 빨려나가는 것을 방지하였다.

제작한  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  시료의 X-선 회절 pattern을 얻어 분석함으로써 형성된 상을 조사하였다. 제작한 시편과 수소화물화 반응시킨 시편의 자기장 H vs. 자화 M 곡선을 얻어  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  상을 형성하지 못한 Ni이나 Fe 혹은 편석된(segregated) Ni이나 Fe를 조사하였다. 수소화물 형성·분해 cycling 전 후 시료를 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하여 미세구조를 관찰하였고, 전자회절 pattern을 얻어 형성된 상을 분석하였다.

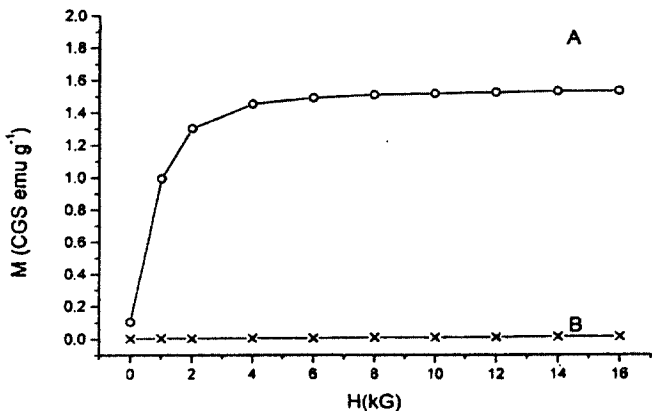


Fig. 1 Variation of magnetization M with magnetic field H for the  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  samples : A ; sintered at 823 K for 120 h, and B ; sintered twice at 973 K for 60 h after melted at 1,223 K for 30 min.

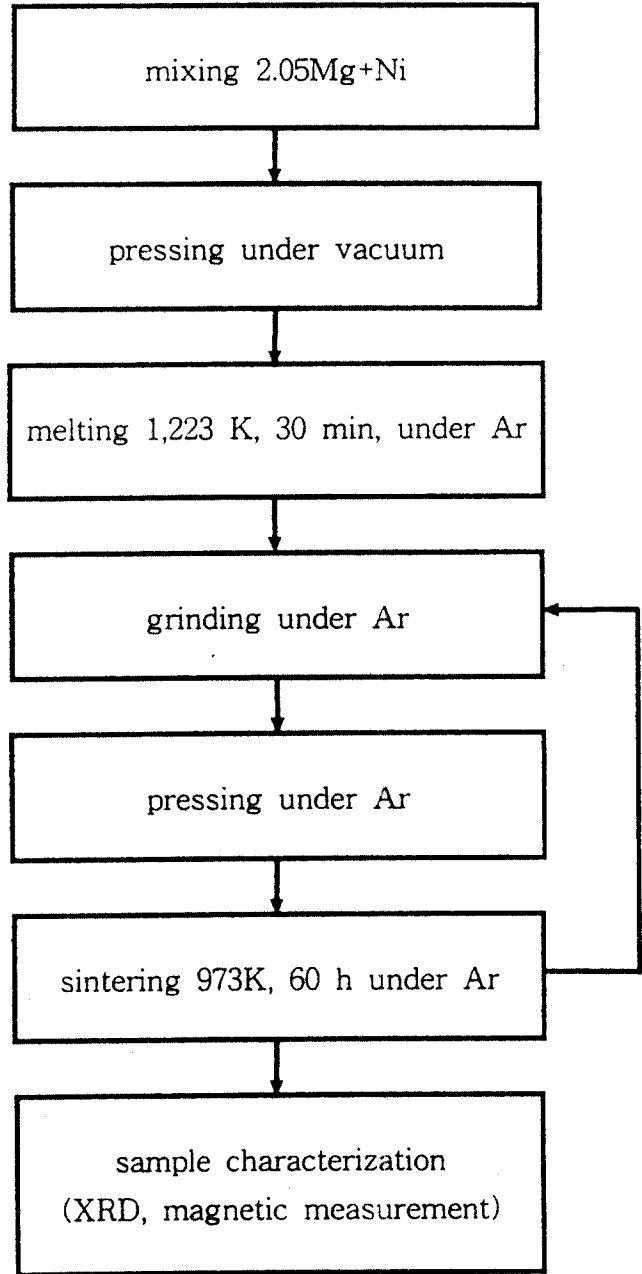


Fig. 2 Procedure for the preparation of  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ .

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 Fig. 2의 공정에 따라 제작한 시편  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ ( $x=0.015, 0.03, 0.06, 0.12, 0.24$ )의, Cu- $k_\alpha$  선을 사용한, X-선 회절

pattern을 보여주고 있다. 모든 시편의 X-선 회절 pattern에서  $Mg_2Ni$ , 극히 적은 양의  $MgO$  peak가 관찰되었다.  $x=0.24$  시편에서는 극히 적은 양의  $Fe$ 도 관찰되었다.

298 K에서 얻은, 합금  $Mg_2Ni_{1-x}^{57}Fe_x$  ( $x=0.015, 0.03, 0.06, 0.12, 0.24$ )의 Mössbauer spectrum들이 Fig. 5에 도시되어 있다. 합금  $Mg_2Ni_{0.985}^{57}Fe_{0.015}$ 과  $Mg_2Ni_{0.97}^{57}Fe_{0.03}$ 의 spectrum들은 각각 1, 2로 표시된 2개의 doublet(이중 peak)으로 구성되어 있다.  $Mg_2Ni_{0.94}^{57}Fe_{0.06}$  spectrum은,  $x=0.015$ 와  $x=0.03$ 에서 나타난 doublet과 같은 2개의 doublet과 1개의 six-line(6중 peak)으로 구성되어 있다. 합금  $Mg_2Ni_{0.88}^{57}Fe_{0.12}$ 과  $Mg_2Ni_{0.76}^{57}Fe_{0.24}$ 의 spectrum들은 six-line만 보인다.

Fig. 6은 합금의 조성  $x$ 에 따라서 isomer shift(동질 이성 변위)  $\delta$ 의 변화를 보여준다. doublet 1의 경우  $\delta = -0.09 \sim -0.07$  mm/s이고, doublet 2의 경우  $\delta = 0.24 \sim 0.28$  mm/s이다.

Fig. 7은 합금의 조성  $x$ 에 따라서 quadrupole splitting  $\Delta$ 의 변화를 보여준다. doublet 1의 경우  $\Delta = 0.91 \sim 0.94$  mm/s이고, doublet 2의 경우  $\Delta = 1.20 \sim 1.38$  mm/s이다.

자기적 초미세 상호작용을 보여주는 six-line은 합금 속에 들어가지 않는 철 때문에 생긴다.  $x=0.015, 0.03, 0.06$  합금의 spectrum에서 doublet 1은, 초 상자성 거동(superparamagnetic behavior)을 보여주는 과잉으로 존재하는 일부의 철 때문에 생기

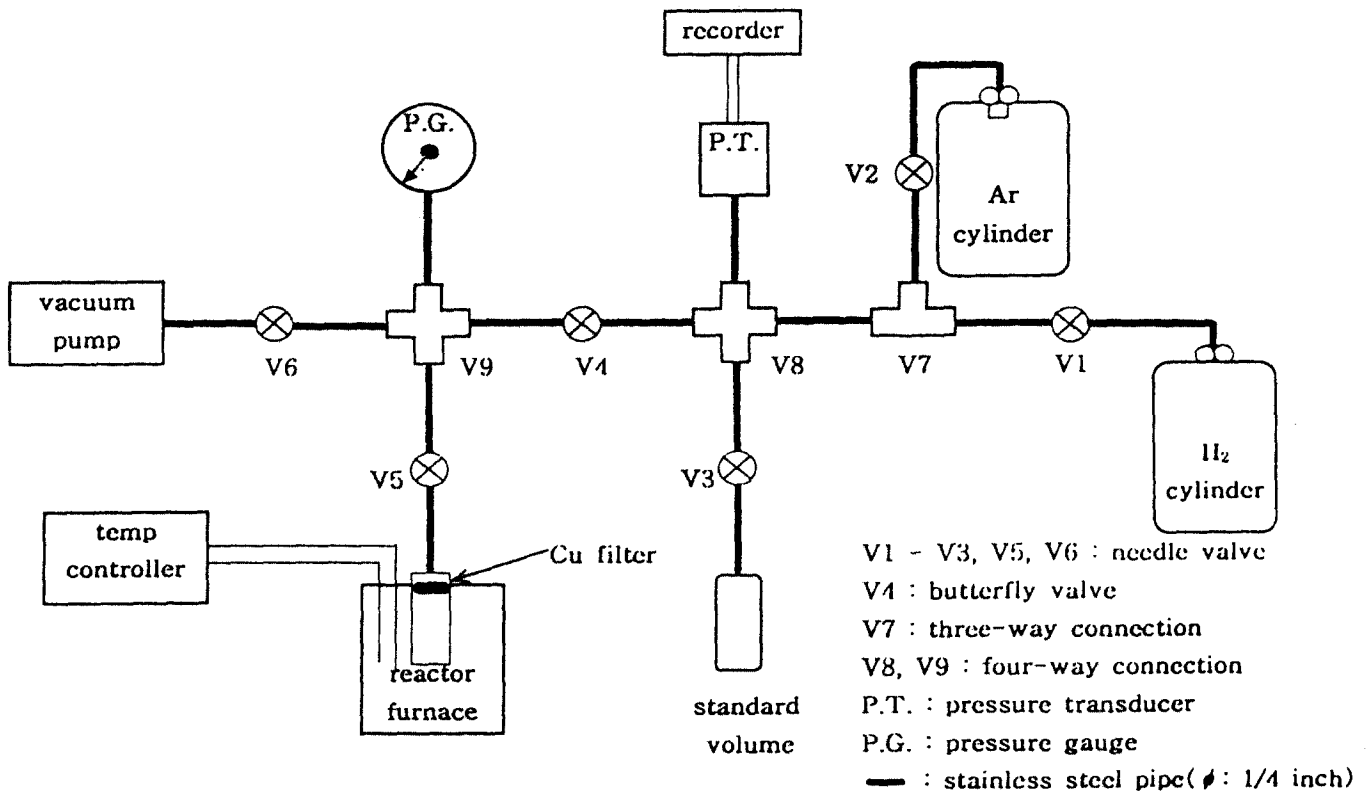


Fig. 3 Scheme of Sievert's type hydriding-dehydriding apparatus.

는 것으로 판단된다. 입자의 직경이 임계 크기 이하에서는, 이미 포화된 입자들을 자발적으로 비 자화시킬(demagnetize)수 있을 정도로 강한 열적 효과(thermal effect)가 있으면 coercivity가 zero가 되는데, 이런 입자는 초 상자성(superparamagnetism)을 나타낸다고 한다.

합금과 반응하지 않은 과잉의 철은  $x \geq 0.06$  이상의 시편에서 관찰할 수 있는 큰 cluster나, 모든 시편에서 볼 수 있는 미세한 입자 형태로 발견된다.

doublet 2는, 자유롭게 존재하는 철때문에 나타낸 것이 아니고  $Mg_2Ni$ 상의 Ni에 치환된 철에 기인한 것으로 판단된다. doublet 2의 isomer shift 크기 (0.24 ~ 0.28 mm/s)로 보아  $Fe^{+3}$ 로 존재함을 추측할 수 있다. 또한 doublet 2의 quadrapole splitting  $\Delta$ 가 영이 아님으로부터 Fe 주위의 전자 배열이 비대칭을 이루고 있음을 알 수 있고, 그 크기(1.20 ~ 1.38 mm/s)는 산화수 +3의 quadrapole splitting  $\Delta$ 값에 근접하고 있다.

Fig. 8은 583 K, 20 bar  $H_2$ 에서 10일 동안 수소화물화 반응시킨 (a)  $Mg_2Ni_{0.985}^{57}Fe_{0.015}$ , (b)  $Mg_2Ni_{0.97}^{57}Fe_{0.03}$  시편의 Mössbauer resonance spectrum을 보여 준다. 이 spectrum들은 298 K에서 얻은 것이다. 수소화물화 반응시키기 전의 합금의 spectrum들은 doublet 2개만을 보여주었는데, 수소화물화 반응 후에는 doublet은 없어지고 six-line이 나타났다. 이는 수소화물화 반응으로 인하여 Fe이 segregation(편석)되었음을 알 수 있다.

Fig. 9는 583 K, 20 bar  $H_2$ 에서 10일 동안 수소화물화 반응시킨  $Mg_2Ni_{0.985}^{57}Fe_{0.015}$  시편의,  $Cu-k_\alpha$  선을 사용한, x-선 회절 pattern을 보여주고 있다. 사방정(orthorhombic) 구조의  $Mg_2NiH_4$  상의 peak 들만 관찰할 수 있다.  $MgO$  peak는  $Mg_2NiH_4$  301 peak와 구별이 불가능하였다.

Fig. 10은 자기장(magnetic field) H의 함수로서 자화(magnetization) M의 변화를 보여준다. 곡선 A는, Fig. 2의 공정도에 따라 제작한  $Mg_2Ni$ 에 대한 것(Fig. 1의 curve B)이고, 곡선 B는 573 K, 10 bar  $H_2$ 에서 36시간 동안 수소화물 형성 반응시킨 시료에 대한 것이다. 곡선 A는, 수소화물 형성·분해 cycle을 거치기 전의  $Mg_2Ni$ 는 paramagnetic 거동을 나타냄을 보여준다. 이는 제작한 시료에는  $Mg_2Ni$  상을 형성하지 못한 Ni이 존재하지 않음을 확인해 준다. 곡선 B는, 수소화물 형성 반응 후에는 시료가 ferromagnetic 거동을 나타냄을 보여 준다.  $Mg_2Ni$  합금에서 생성될 수 있는 ferromagnetic 상은 nickel밖에 없으므로, 수소화물 형성 반응 후에는 nickel이 편석(segregation)되었음을 알 수 있다.

Seiler 등[10]은, 573 K에서 bulk  $Mg_2Ni$ 를 1~100  $LO_2(1L=10^{-6}$  torr.s) 노출시킨 후, X-ray photoemission spectroscopy(XPS)와 Auger electron spectroscopy(AES)로 시편의 표면을 조사하였다. 그들은 적은 양의 산소가 표면에 석출 현상을 유도한 것을 발견하였다. magnesium oxide 막이 표면을 덮고 금속 상태의 적어도 몇 개의 nickel 원자가 표면에 존재하였다. 그러나 금속이나 금속간 화합물을 수소화물 형성·분해 cycling 시키면 그 과정중에 팽창·수축이 일어나 입자가 점점 미세해진다. 따라서 Seiler 등이 연구한 bulk  $Mg_2Ni$ 의 상태는 수소화물 형성·분해 cycling 후의 분말 시료의 상태와 다를 수 있다. 본 연구에서는 원소의 표면 석출 현상을 알아보기 위하여 수소화물 형성·분해 cycling 후 AES를 통하여 입자의 표면에 존재하는 원소를 조사하고, 표면으로부터의 깊이에 따른 상의 농도 변화를 조사하였다.

583 K, 0 ~ 8 bar  $H_2$ 에서 13번 수소화물 형성·분해 cycling 시킴으로써 활성화시킨

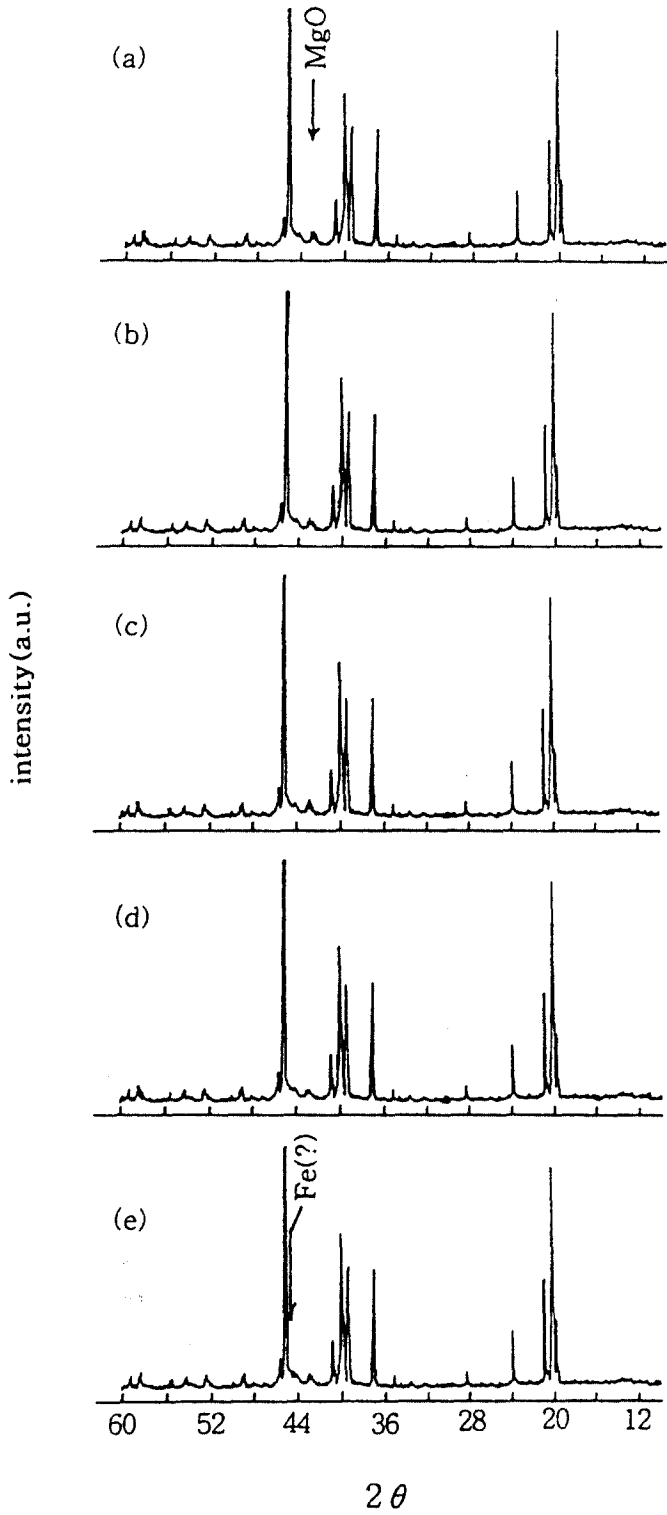


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x$ ; (a)  $x=0.015$ , (b)  $x=0.03$ , (c)  $x=0.06$ , (d)  $x=0.12$  and (e)  $x=0.24$ , taken with Ni-filtered  $\text{Cu } k_\alpha$  radiation.

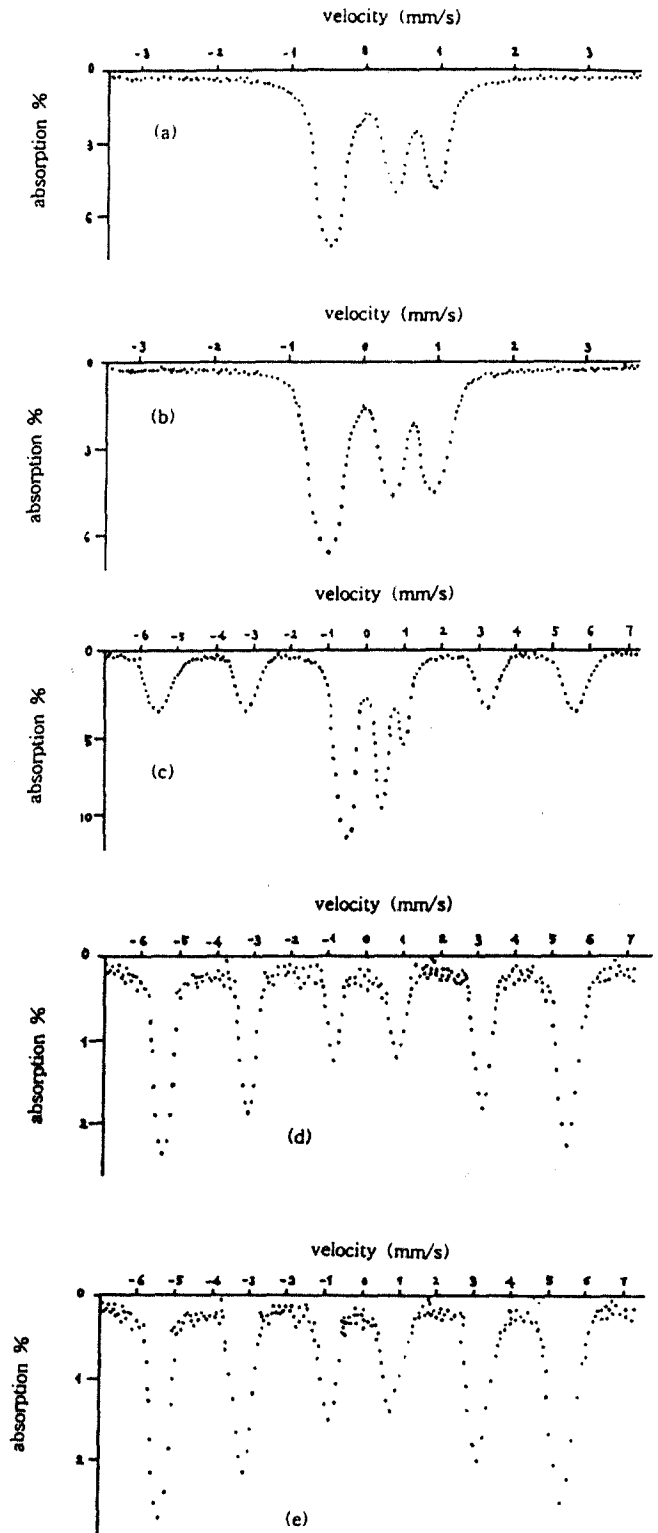


Fig. 5 Mössbauer resonance spectra of  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x$  at 298 K; (a)  $x=0.015$ , (b)  $x=0.03$ , (c)  $x=0.06$ , (d)  $x=0.12$  and (e)  $x=0.24$ .

Mg<sub>2</sub>Ni 시료의, Auger electron spectroscopy에 의한 표면 원소의 분석하였는데, Mg, Ni, C, O의 peak가 관찰되었다. Mg의 peak는 순수한 Mg나, MgO 상태의 Mg peak로부터 shift(이동)되어 나타났는데, 이는 수소화물 형성·분해 cycling의 영향으로 Mg의 bonding 상태가 변화되어 있기 때문으로 생각된다. C의 peak는 공기 중의 hydrocarbon으로부터 나온 것으로 생각되며, 많은 AES분석 시 관측된다.

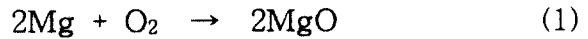
활성화된 Mg<sub>2</sub>Ni 시료의 표면으로부터의 깊이에 따른 원소의 농도 변화를 Auger electron spectroscopy에 의하여 관찰하였는데, MgO의 surface segregation은 뚜렷이 나타나나, Ni은 표면으로부터의 깊이에 따라 농도가 거의 변하지 않았다.

Fig. 11 (a)는, 9번의 수소화물 형성·분해 cycling 수소화물 형성 반응시킨 시료의 투과 전자 현미경 조직 사진을 보여주고 있다. 입자들이 모여서 만든 덩어리(agglomerate)의 표면에는 폭발한 것 같은 엷은 구름 모양의 입자들이 붙어 있다. Fig 11 (b)는, 그 표면 입자의 전자 회절 pattern을 보여주고 있다. Table 1에 전자 회절 pattern의 분석 결과를 나타내었으며, 이 표면 입자는 MgO로 밝혀졌다.

X-선 회절 분석 결과 제작한 Mg<sub>2</sub>Ni 시료에는 적은 양의 MgO가 형성되어 있다. X-선 회절 분석, 전자 회절 분석 결과 수소화물 형성·분해 cycling 후 시료에는 적은 양의 MgO가 존재함을 알 수 있다. AES 분석, 전자 회절 분석 결과 MgO는 입자의 표면에 형성되어 있다. 자기장 H의 함수로서 자화 M의 변화를 조사한 결과, 수소화물 형성·분해 cycling 후에는 Ni가 편석되었음을 알 수 있다.

Ar 분위기에서 Mg<sub>2</sub>Ni를 제작하여도, Mg는 산소와의 친화력이 아주 커서 Mg 표면에 흡착되어 있는 산소나 Ar속에 들어있는

미량의 산소와 반응하여 MgO를 형성할 수 있다. 이 반응은 다음과 같이 표시할 수 있다:



이 반응의 standard free energy change  $\Delta G_1$ 는

$$\Delta G_1 = -1,208,000 - 24.69T \log T + 284.1T \quad (\text{J}) \quad (2)$$

로 주어진다[11]. 583 K에서  $\Delta G_1 = -1,082,000$  J로 계산되었다. Mg의 산소에 대한 화학적 친화력(chemical affinity), [ $\Delta G_1$ ]=1,082,000 J로 아주 큰 값을 가지므로 (1) 반응은 쉽게 일어날 수 있다. 수소 속에 들어있는 미량의 산소는 Mg<sub>2</sub>Ni와 반응하여 MgO를 형성하고 Ni를 편석(seggregation)시킬 수 있다. 이 반응은 다음과 같이 표현될 수 있다:



이 반응의 free energy change  $\Delta G_3$ 는 다음과 같이 표시된다:

$$\Delta G_3 = \Delta G_3^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{MgO}}^2 a_{\text{Ni}}}{a_{\text{Mg}_2\text{Ni}} P_{\text{O}_2}} \quad (4)$$

여기서  $\Delta G_3^\circ$ 는 (3) 반응의 standard free energy change이고, a는 activity, P는 부분압이다.

$\Delta G_3^\circ$ 는,  $\Delta G_1^\circ$ 와 다음에 보여주는 (5) 반응의 standard free energy change  $\Delta G_5^\circ$ 에 의해 (6)식과 같이 표시된다.



$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_5^\circ \quad (6)$$



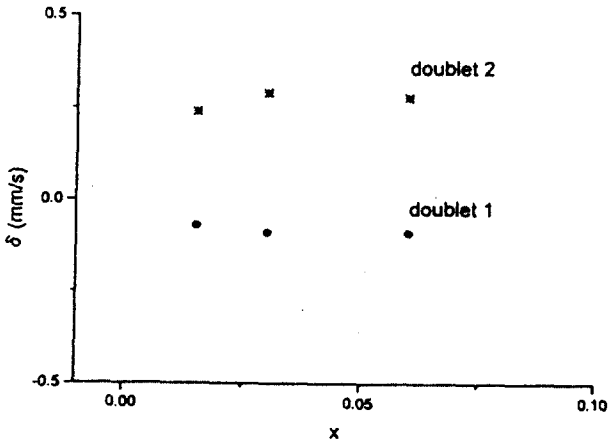


Fig. 6 Variation of isomer shift  $\delta$  with the value of  $x$  in  $Mg_2Ni_{1-x}^{57}Fe_x$ .

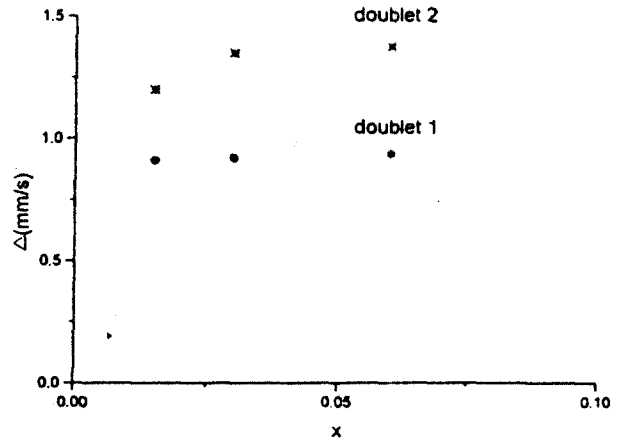


Fig. 7 Variation of quadrupole splitting  $\Delta$  with the value of  $x$  in  $Mg_2Ni_{1-x}^{57}Fe_x$ .

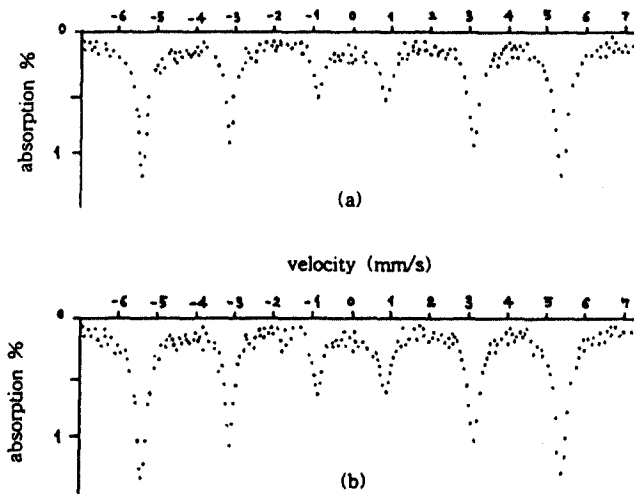


Fig. 8 Mössbauer resonance spectra of (a) hydrided  $Mg_2Ni_{0.985}^{57}Fe_{0.015}$  and (b) hydrided  $Mg_2Ni_{0.97}^{57}Fe_{0.03}$  at 298 K.

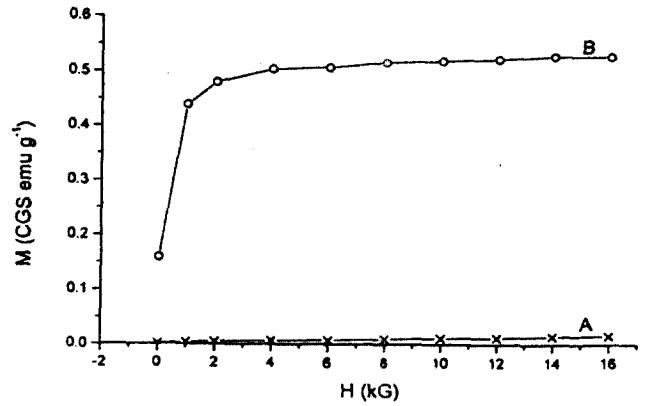


Fig. 10 Variation of magnetization  $M$  with magnetic field  $H$  : A; for the  $Mg_2Ni$  sample as prepared according to the procedure in Fig. 12, and B ; for the  $Mg_2Ni$  sample hydrided at 573 K, 10 bar  $H_2$  for 36 h.

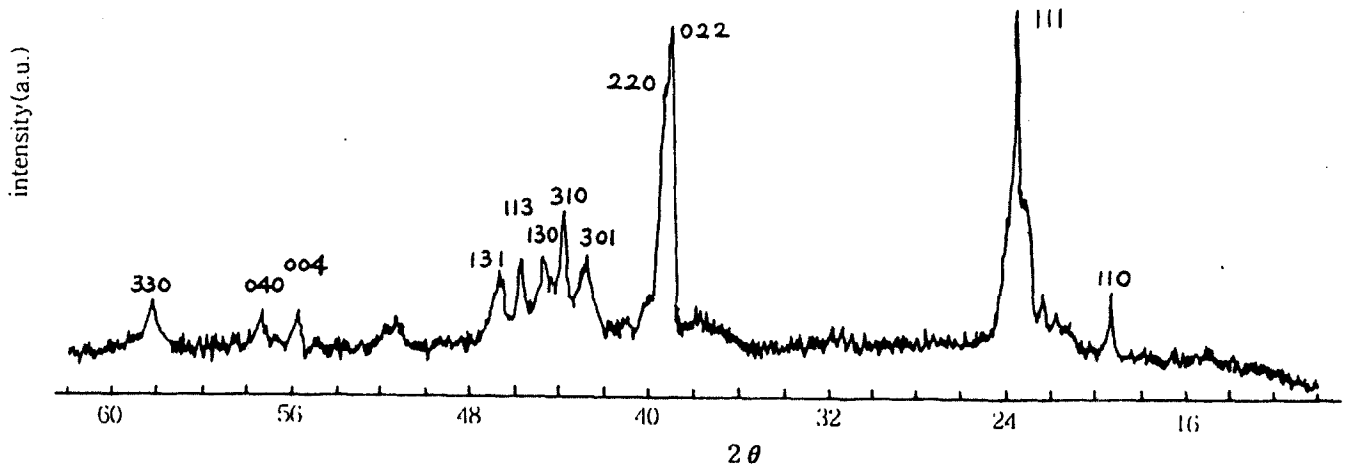


Fig. 9 X-ray diffraction pattern of  $Mg_2Ni_{0.985}^{57}Fe_{0.015}$  hydrided at 583K, 20 bar  $H_2$  for 10 days.

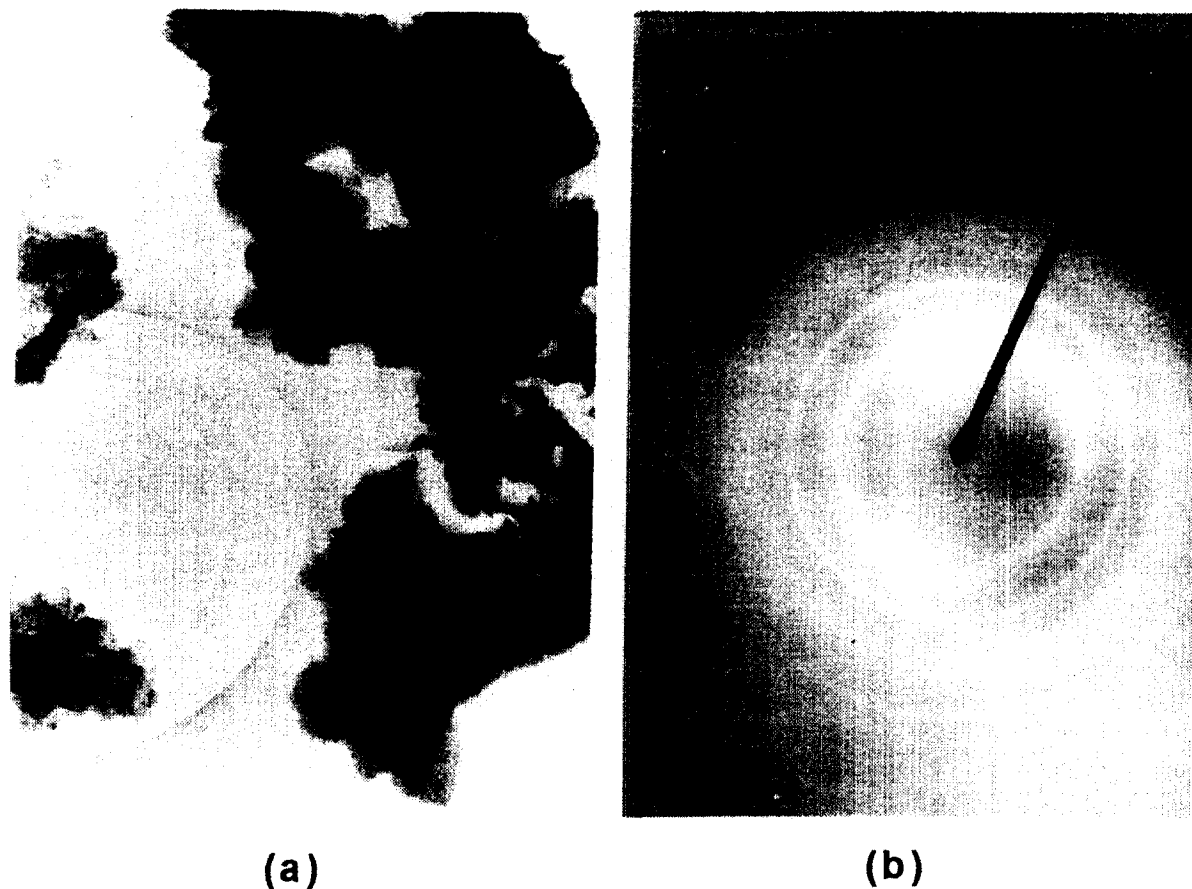


Fig. 11 (a) TEM microstructure ( $\times 5,000$ ) of  $Mg_2Ni$  after 39 hydriding-dehydriding cycles, and (b) electron diffraction pattern for the  $Mg_2Ni$  after 39 cycles.

Table 1. Electron diffraction pattern of Fig.11(b).

ring	radius (mm)	interplanar spacing, d(Å)	intensity
1	9.40	2.29	strong
2	13.45	1.60	strong
3	16.50	1.309	weak
4	19.15	1.127	very very weak
5	21.05	1.026	weak

$\Delta G_5^\circ$  는 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta G_5^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_P dT - T \Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT \quad (7)$$

여기서  $\Delta H_{298}^\circ$  와  $\Delta S_{298}^\circ$  은 각각  $Mg_2Ni$ 의 enthalpy of formation( $-51,900 \text{ Jmol}^{-1}$ )과 entropy of formation (거의 zero)이다[11]. 그리고  $\Delta C_P$ 는  $Mg_2Ni$ 와  $2Mg+Ni$ 의 열용량의 차이이다. 즉,

$$\Delta C_P = C_{Mg_2Ni} - (2 C_{Mg} + C_{Ni}).$$

$\Delta C_P$ 의 계산에 Kopp's rule(고체화합물의 열용량은 그 화합물의 구성 원소의 열용량의 합과 같다)[12]을 적용하면  $\Delta C_P=0$ . 따라서 (3)반응의 free energy change  $\Delta G_3$ 는

$$\Delta G_3 = -1,156,000 - 24.69T \log T + 284.1T + RT \ln \frac{a_{MgO}^2 a_{Ni}}{a_{Mg_2Ni} P_{O_2}} \quad (8)$$

로 주어진다.  $\Delta G_3$ 는 Ni이 편석된 후 산화물 내에서의  $O_2$ 의 chemical potential을 특정지워주는 것으로  $-\Delta G_3$ 는 산소에 대한  $Mg_2Ni$ 의 화학적 친화력이다. 이것이 바로 수소 가스 내에  $O_2$  불순물이 존재 시 Ni의 표면 석출의 구동력(driving force)이다.

각 고체상의 activity는, 고체상이 순수한 표준 상태에 있는 것으로 생각하면, 1이다. 다음 조건에서  $\Delta G_3$ 를 계산하였다:

$$T=583 \text{ K},$$

$$P_{H_2} = 20 \text{ bar},$$

$$P_{O_2} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ bar}(10\text{ppm}).$$

$\Delta G_3 = -989,000 \text{ J}$ 로 이는  $Mg_2Ni$ 의 산소에 대한 친화력이 아주 큼을 보여준다. (3) 반응에 형성된  $MgO$ 는 본 연구의 실험 조건에서 환원되기에는 너무 안정하다. 편석된 Ni은 수소화물 형성·분해 cycling 동안에 산소나 수소의 흡착 혹은 탈착을 위한 active site로 작용할 수 있다.

#### 4. 결 론

$Mg_2Ni_{1-x}^{57}Fe_x$ ( $x=0.015, 0.03, 0.06, 0.12$  and  $0.24$ )합금을 제작하여 Mössbauer 공명에 의한 연구를 하였다.  $x=0.015, 0.03$  합금의 Mössbauer spectrum은 2개의

doublet(doublet 1, 2)을,  $x=0.06$  합금의 spectrum은 2개의 doublet(doublet 1, 2)과 1개의 six-line을, 그리고  $x=0.12, 0.24$  합금의 spectrum은 six-line만 보인다.  $x=0.015, 0.03, 0.06$  합금의 doublet 1은, 초 상자성 거동을 보여주는 과잉으로 존재하는 일부의 철때문에 생기는 것으로 판단된다. doublet 2는,  $Mg_2Ni$  상의 Ni에 치환된 철에 기인한 것으로 판단된다. doublet 2의 isomer shift 크기 ( $0.24 \sim 0.28 \text{ mm/s}$ )로 보아  $Fe^{13}$ 로 존재함을 추측할 수 있다. 또한 doublet 2의 quadrapole splitting이 영이 아님으로부터 Fe 주위의 전자 배열이 비대칭을 이루고 있음을 알 수 있고, 그 크기 ( $1.20 \sim 1.38 \text{ mm/s}$ )는 산화수 +3의 quadrapole splitting 값에 아주 가까운 값이다. 자기적 초미세 상호 작용을 보여주는 six-line은 합금 속에 들어가지 않는 철 때문에 생긴다.

수소화물화 반응시킨  $x=0.015, 0.03$  합금의 Mössbauer spectrum이 six-line을 보였는데, 이로부터 수소화물화 반응으로 인하여 Fe이 편석되었음을 알 수 있다.

수소화물화 반응후 Mössbauer spectrum, 자기장의 함수로서 자화의 변화 측정, Auger electron spectroscopy, electron diffraction pattern 분석 결과, Ni의 편석과  $MgO$ 의 형성을 보여주었는데, 이는 수소 속에 들어 있는 미량의 산소가  $Mg_2Ni$ 와 반응하여 야기된 현상으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비에 의하여 이루어졌습니다. 교육부의 연구 지원에 감사합니다.

참 고 문 헌

1. A.Vose, Metal Hydrides Inc., U.S.pat 2 944 587 (1-8-1961)
2. J.J. Reilly and R.H. Wiswall, Jr., Inorganic Chemistry, 13(1)(1974)218
3. J.Y.Lee, C.N.Park and S.M.Pyun,J. Less-Common Metals, 89 (1983) 163
4. K.H.J. Buschow and H.H.Van Mal, J. Less-Common Metals, 203 (1972) 29
5. L. Balkbir, E. Joly and N. Gerard, J. Less-Common Metals,81 (1981) 199
6. J.J. Reilly and R.H. Wiswall, Jr., Inorganic Chemistry, 7 (1968) 2254
7. M.H. Mintz, Z. Gavra and G. Kimmel, Z. Hadari, J. Less-Common Metals, 74 (1980) 263
8. K. Nomura, E. Akiba and S. Ono, Int. J, Hydrogen Energy, 6(3) (1981) 295
9. M.Y.Song, B.Darriet, M. Pezat, J.Y.Lee and P. Hagenmuller, J. Less-Common Metals, 118 (1986) 235
10. A. Seiler, L. Schlapbach, Th. Von Waldkirch, D. Shaltiel, F. Stucki, J. Less-Common Metals, 73 (1980) 193
11. O. Kubaschewski, C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 5th Edn., International Series on Materials Science and Technology, vol. 24, Pergamon Press, Oxford, 1979
12. D.R. Gaskell, "Introduction to the Thermodynamics of Materials", 3rd Edn., Taylor & Francis, Washington, 1995