

MmNi_{4.5}Al_{0.5}의 수소화 반응특성 및 Temperature-Induced Cycling에 따른 수소화 반응속도의 변화에 관한 연구

김 수 령 * 이 재 영

한국과학기술원 재료공학과

A Study on the Hydriding Reaction Characteristics and the Change of the Hydriding Reaction Rates of MmNi_{4.5}Al_{0.5} during Temperature-Induced Cycling

Soo-Ryoung Kim and Jai-Young Lee

Korea Advanced Institute of Science and Technology Department of Materials Science and Engineering

Abstract The hydriding kinetic mechanism and the change of the hydriding reaction rate of MmNi_{4.5}Al_{0.5} during the thermally induced hydrogen absorption-desorption cycling are investigated. Comparison of the reaction rate data which are obtained by the pressure sweep method with the theoretical rate equations suggests that the hydriding rate controlling step has changed from the dissociative chemisorption of hydrogen molecules at the surface to the hydrogen diffusion through the hydride phase with the increase of the hydriding fraction. These hydriding kinetic mechanism is not changed during the cycling. However, the intrinsic hydriding reaction rate of MmNi_{4.5}Al_{0.5} after 5500 cycles increases significantly comparing with the activated one. It is suggested that the change of the hydriding kinetic behavior due to intrinsic degradation of MmNi_{4.5}Al_{0.5} can be interpreted as follows ; the formation of nickel cluster at the surface of the sample and the host metal atom exchange in bulk by thermal cycling.

1. 서 론

다음 세대의 에너지원으로 수소 에너지가 주목받기 시작하면서 수소저장합금의 연구가 활발히 진행되었다. 지금까지 개발된 수소저장합금중에서 MmNi_{4.5}Al_{0.5}[1]은 적당한 plateau pressure와 수소저장용량이 크고 가격이 비교적 저렴하기 때문에 히트 펌프나 압축기등과 같은 실제 계에 적용하기에 유망한 수소저장합금으로 알려져 있다. 최근 연구 [1,2]에 의해서 MmNi_{4.5}Al_{0.5}을 실제로 적용하는데 그 우수성은 인식되었으나, 실제 응용시 중요한 특성중의 하나인 수소화 반응 특성에 관한 연구는 아직 확실히 연구되지 않았고 특히, 발생되는 열을 모두 제거하기 어렵기 때문에 수소저장합금만의

수소화 반응특성(intrinsic kinetic)을 연구하는데 문제점을 안고 있다. 실제 분야에 수소저장합금을 적용시에 반복적인 수소의 흡수-방출 과정(cycling)은 필수적이고 이로 인한 합금특성의 변화는 매우 중요한 요인이 될 수 있다. Kim과 Lee [3]는 MmNi_{4.5}Al_{0.5}를 온도-유기 싸이클 (thermal cycling)을 3000 싸이클 행한 결과, 수소저장용량이 7.6% 감소하는 것을 관찰하였다. 이는 MmNi_{4.5}Al_{0.5}가 degradation에 대한 저항성이 큰 것을 알 수 있다. 그러나, degradation 전후에 수소저장특성의 변화 뿐만 아니라 수소화 반응 속도의 변화도 실제 계에서는 심각한 문제로 대두 될 수 있으나, 아직 cycling에 따른 수소화 반응특성 변화에 관한 연구는 전혀 되어 있지 않았다.

본 연구에서는 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 의 intrinsic kinetic mechanism을 등은 조건에서 수소화 반응속도를 측정하여 결정하였고 thermal cycling을 5500번 행한 후에 수소화 반응속도와 mechanism의 변화를 살펴 보고 제안되었던 degradation mechanism으로 그 결과를 논의하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 는 앞선 연구에서 사용한 것과 같은 시편을 사용하였다[3]. Misch metal의 조성은 28% La, 40% Ce, 14% Nd, 4% Pr, 7% 다른 희토류 금속, 5% Fe, 2% Al+Ca+Mg이다. Arc melting에 의해서 제조된 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 은 x-ray에 의해서 단일상임을 확인하였다. -100+200mesh 크기의 Al powder를 기계적으로 혼합하여 열 전도도가 좋은 Cu reactor에 장입하여 수소화 반응을 측정하였다. 실험 장치와 방법은 앞선 연구가들과 동일한 방법으로 행하였다[5,6]. Thermocouple tip은 반응관 내의 정확한 온도 측정과 등은 조건을 조절하기 위해 시편과 직접 접촉시켰다.

수소화 반응속도는 활성화 처리한 시편과 온도 유기 사이클을 5500번 행한 시편을 각각 0°C, -10.5°C, -22°C에서 pressure sweep method [8]로 측정하였다. 수소화 반응 동안의 반응관 내의 온도 변화는 0.3K로 거의 등은 조건임을 관찰하였다. Cycling 조건은 Table 1에 나타내었다.

수소화 반응 동안에 압력의 감소를 multimeter로 매 초당 3개의 data를 얻었으며 그 data로부터 임의의 시간에서 수소화 반응속도와 수소화 반응 분율을 얻었다.

수소화 반응기구를 규명하기 위하여 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$

Table 1. Thermal cycling condition

Applied pressure	20 atm
High temperature	210°C
Low temperature	30°C
Time interval	흡수 3min 방출 3 min 6 min/cycle

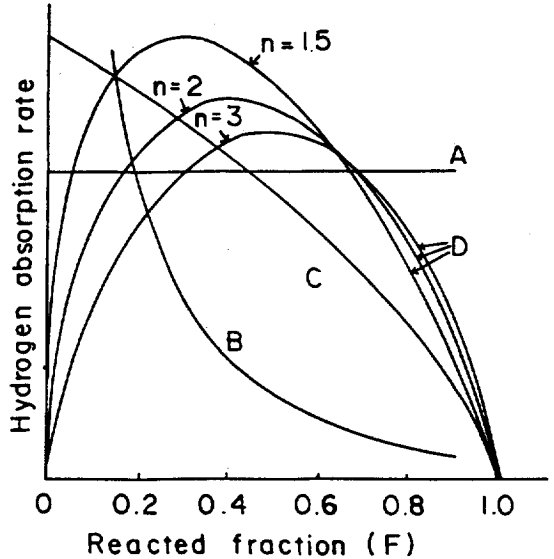


Fig. 1. Schematic diagram of various types of hydrogen absorption rate depending on the reacted fraction, F. A; surface reaction (dissociative chemisorption of hydrogen molecules on sample surface) b; diffusion through the gydride phase. C; the chemical reaction. D; nucleation and growth process (Johnson-Mehl-Avrami equation)

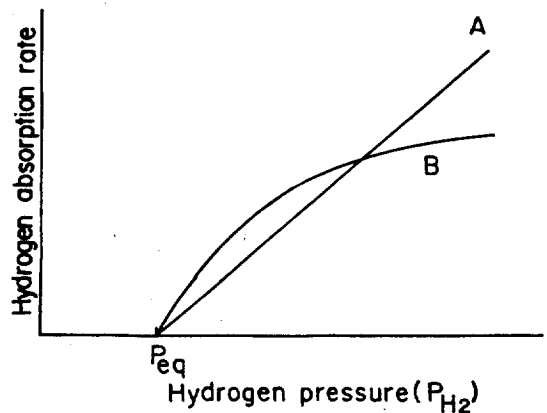


Fig. 2. Schematic diagram of two types of hydriding rate depending on the hydrogen pressure. A; surface reaction. B; diffusion or chemical reaction

의 수소화 반응속도를 나타낸 실험 결과와 이론적으로 유도된 속도 방정식 [9-11]으로 부터 얻은 결과를 비교하였다. 반응분율과 적용된 수소압력에 대한 수소화 반응속도의 이론적인 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 반응분율 (F)은 시편이 모두 수소화물이 되었을 때의 "1"로 하고 임의의 시간에서 수소화물의 상대적인 량으로 표시하였다. 또한 Johnson-Mehl-Avrami 방정식으로 부터 수소화 반응기구를 확인하였으며, nucleation and growth exponent를 구하였다.

3. 결 과

3.1 온도 주기 싸이클로 인한 Pressure-Composition-Isotherm 곡선의 변화

Fig. 3은 활성화 후와 5500 cycles의 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 의 PCT 곡선들을 나타낸다. 수소저장용량의 감소는 활성화 후에 보다 5500 cycles 후에 약 25% 감소하였다. 또한 degradation 후에 plateau 영역이 기울어지는 현상이 더 심해졌다. degradation 후의 PCT 곡선의 거동은 앞서 보고된 결과 [3]와 유사하였다.

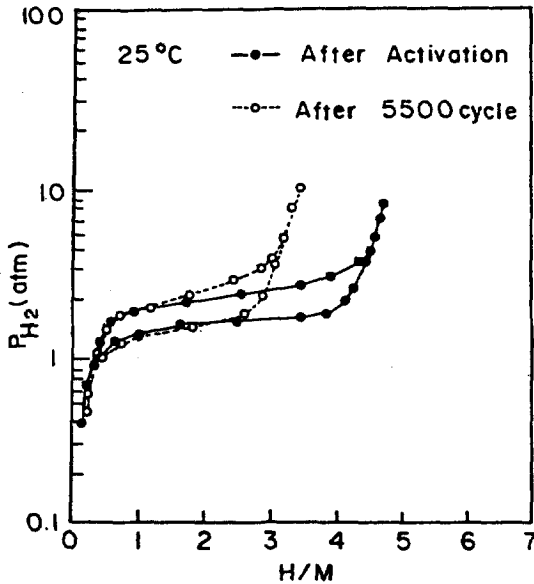


Fig. 3. Pressure-composition isotherm curves for $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ at 25°C.

3.2 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 의 수소화 반응기구

3.2.1. 반응분율에 대한 수소화 반응속도의 의존성

Fig. 4는 $-22^{\circ}C$ 와 여러 주입압력에서 반응분율에 대한 activated와 degraded $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 의 수소화 반응속도 의존성을 보여주고 있다. 수소화 반응속도는 $F=0.2$ 에서 maximum을 갖을 때까지 증가하고 그 이후부터 아래로 볼록한 형태로 감소한다. Fig. 1과 비교해 본 결과, $F=0.4$ 부근까지는 nucleation과 growth에 의해서 수소화 반응이 진행되고 그 이후에는 수소화물을 통한 수소원자의 확산에 의해서 반응 진행되는 것을 알 수 있었다.

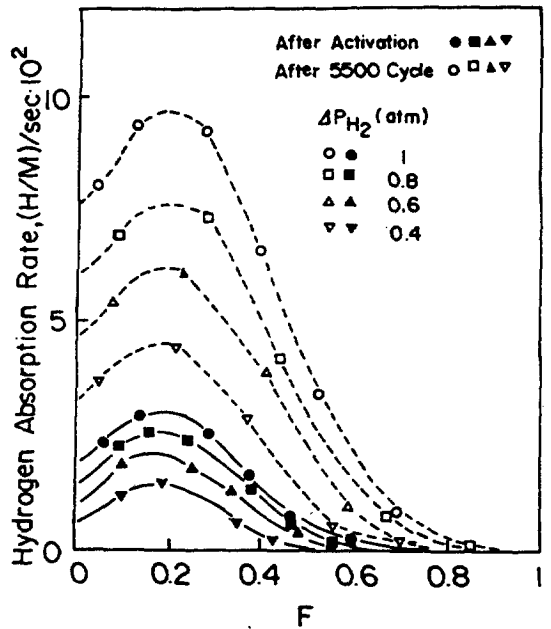


Fig. 4. Variation of the hydrogen absorption rate of $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ with the reacted fraction at $-22^{\circ}C$ and various applied hydrogen pressures.

3.2.2. 주입수소압력에 대한 수소화 반응속도의 의존성

Fig. 5는 활성화 후에 $-22^{\circ}C$ 에서 주입압력에 대한 수소화 반응속도에 대한 의존성을 보여주고 있다. 주입압력이란 수소화 반응이 일어나기 위한 구동력을 의미하고 plateau pressure와 applied pressure의 차이를 말한다. 수소화 반응속도는 수소화

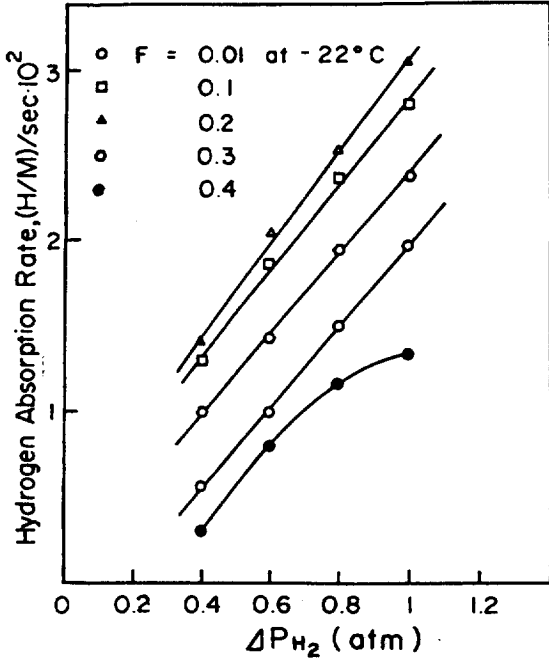


Fig. 5. Variation of the hydrogen absorption rate of $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ with the applied hydrogen pressure at $F \leq 0.4$ and at $-22^\circ C$.

반응을 위한 구동력과 함께 직선적으로 증가하였다. 이는 Fig. 2와의 비교로부터 시편의 표면에서 수소의 흡착 (chemisorption)이 rate controlling step임을 의미한다 [17]. 그렇지만 $F > 0.4$ 에서는 수소화 반응속도가 구동력과 함께 parabolic 하게 증가한다. 만일 수소화 반응이 수소의 확산에 의해서 진행된다면 주입수소압력의 제곱근에 직접 비례해야 한다 [10,21]. Fig. 6은 이를 잘 만족하고 있음을 나타내고 있다. 그러므로 수소화 반응 후기에는 수소화물을 통한 수소의 확산에 의해 수소화 반응이 진행되고 있음을 알 수 있다.

3.2.3. Nucleation and Growth process

$MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 의 수소화 반응기구를 보다 정확히 살펴보기 위해 nucleation and growth 방정식에 적용시켜 보았다. 이 방정식은 Johnson-Mehl 또는 Avrami 방정식으로 알려져 있으며 다음과 같이 표현된다.

$$1 - F = \exp(-Kt^n)$$

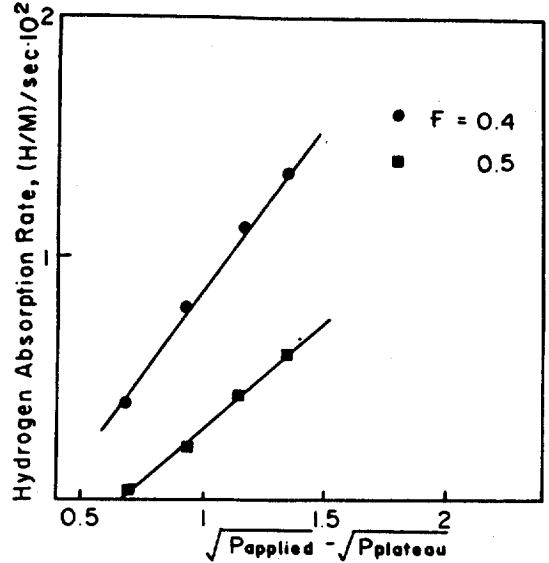


Fig. 6. Variation of the hydrogen absorption rate of $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ with the root of the applied pressure at $F=0.4$ and 0.5 and at $-22^\circ C$.

여기서 K 는 상수이고 n 은 nucleation and growth exponent 이다.

Fig. 8은 Fig. 7의 수소의 흡수 거동으로 부터 얻은 $\log \log (1/(1-F))$ vs. $\log t$ (time)에 대한 결과이다. Fig. 8로 부터 기울기는 n 을 나타내고 그 값은 1.19와 0.54인 두가지의 값을 갖는다. 이는 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 의 rate controlling step이 반응이 진행됨에 따라 변하는 것을 의미하며 n 값으로는 반응

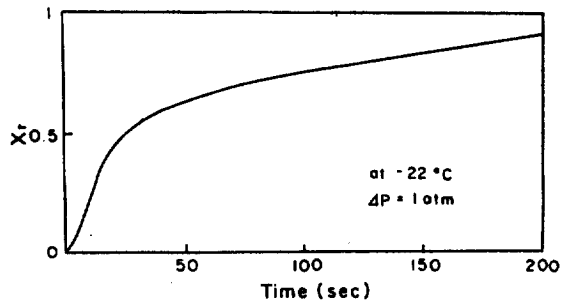


Fig. 7. Absorption curve of the activated $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ at $-22^\circ C$ and at $p=1$ atm. Reacted fraction is plotted vs. time.

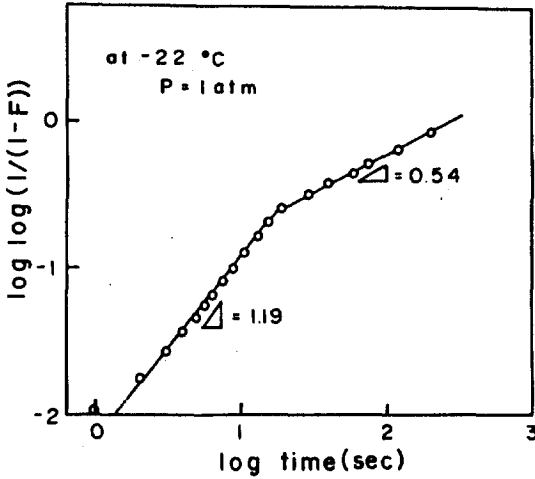


Fig. 8. Graph of $\log \log (1/(1-F))$ against $\log t$ at -22°C and at $P=1$ atm.

의 율속단계를 결정할 수 있다. 처음 17초까지의 $n=1.19$ 인 "1"과 유사한 값은 수소화 반응의 율속 단계가 interface movement임을 의미하며 [20], $n=0.54$ ($n=0.5$)는 bulk diffusion에 의해 반응이 진행되는 것을 나타낸다[7]. 앞서 3.2.1 절에서의 결론과 동일하게 수소화반응이 진행됨에 따라 수소화반응의 율속단계는 α - β interface movement (nucleation and growth)에서 bulk diffusion으로 변하는 것을 알 수 있다.

3.2.4. Degraded $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 수소화 반응

수소의 흡수속도는 Fig. 4에 그리고, 주입압력에 대한 수소화 반응속도의 의존성은 Fig. 9에 나타내었다. 이는 활성화 후의 시편과 동일한 거동을 보이고 있다. 이 결과는 수소화 반응 mechanism은 변화가 없음을 의미하나 Fig. 4에서 알 수 있듯이 전체적으로 반응속도는 2-3배 증가한 것을 보이고 있으며 앞서 FeTi-H_2 로 동일한 실험한 결과와는 반대의 거동을 나타낸다 [4]. 이러한 다른 결과는 후에 토의할 것이다.

4. Discussion

4.1 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 수소화 반응 mechanism

결과를 종합해 보면 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 수소화반응의 율속단계는, 반응초기에는 nucleation and growth 혹은 chemisorption이고 반응후기 ($F>0.4$)에서는 수소원자의 확산임을 알 수 있다. 그러나

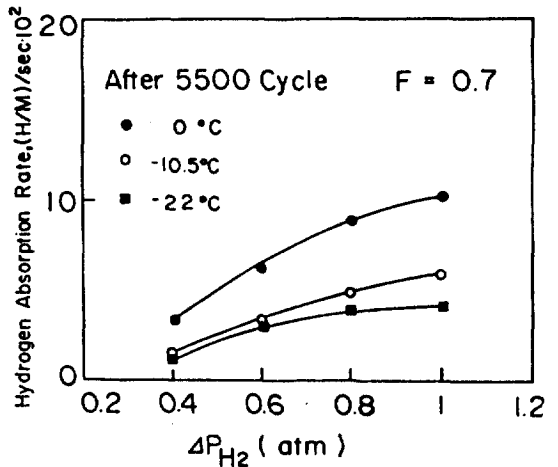
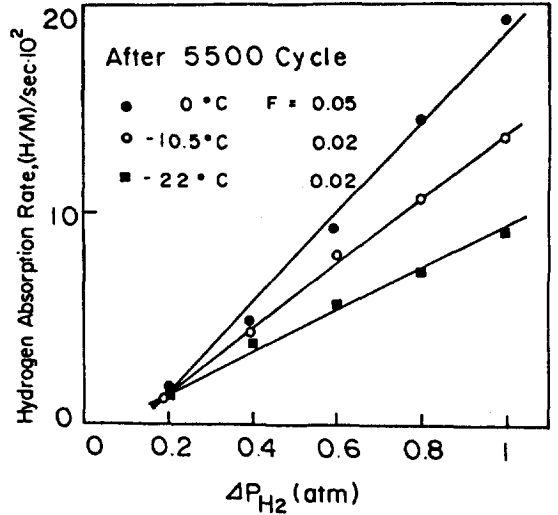


Fig. 9. Variation of the hydrogen absorption rate of $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ after 5500 cycles with the applied hydrogen pressure at various hydriding temperatures and at $F=0.05$ and 0.02 ; (a), $F=0.7$; (b).

$F>0.4$ 에서 두개의 율속단계(chemisorption과 N-G process)가 동시에 존재할수는 없기 때문에 반응초기에 이와같은 현상이 일어날 수 있는가에 대하여 살펴 보고자 한다.

만일 chemisorption 만에 의해 율속된다면, Fig. 1에서 보듯이 수소화 반응속도는 F 에 따라 일정해야하지 maximum을 갖을 수는 없다. 또한 Fig. 8에 J-M-A 방정식으로 부터 얻는 결과 즉, J-M-A

방정식을 잘 만족하고 있는 것을 chemisorption 만으로 설명할 수 없다. 만일 수소화 반응이 nucleation and growth 만에 의해 진행된다면, 반응속도에 대한 압력의 의존성은 $\ln(P_{\text{applied}}/P_{\text{plateau}})$ [22]의 관계를 가져야 하나, 실험결과는 압력에 직접비례하는것을 관찰하였다. 그러므로 반응초기에 수소화 반응은 둘중 하나만에 의해 진행되지 못하고 그 두 과정이 관계되어 있을것으로 생각되어진다. 즉, 반응초기에 입자표면에서 hydride 핵생성과 형성된 핵의 interface에서 핵 성장으로 많은양의 열이 generated된다. (물론 thermal ballast에 의해 발생되는 열은 즉시 회수되어 reaction의 온도는 증가되지 않지만 변태 순간의 온도증가는 입자들마다 존재하리라 생각된다). 일반적으로 온도의 증가는 수소분자의 chemisorption rate를 증가시키기 때문에 $\alpha-\beta$ interface가 chemisorption sites로 작용할 수 있다면 입자표면이 모두 hydride가되어 수소의 확산이 율속단계가 되기 전까지는 chemisorption site수의 변화를 줄 수있다. 그러므로 $\alpha-\beta$ interface가 chemisorbed site로 작용할 수 있다는 가정이 타당하다면 그때 반응의 율속단계는 chemisorption 만이고 앞서 유도된 chemisorption에 관한 이론적인 방정식은

$$R = (K + K'Xr) (P_{\text{applied}} / P_{\text{plateau}})$$

으로 표현할 수 있고 K'는 $\alpha-\beta$ interface에서 속도상수이고 Xr는 어떤시간에서 $\alpha-\beta$ interface의 분율이고 K는 active chemisorbed site에서 속도상수이다. 이를 정성적으로 각각 plot하면 Fig. 10의 a)와 b)로 나타낼 수 있고 그때 대수적인 합을 취하면 F vs. Rate의 곡선을 얻을 수가 있다. 이론적으로 얻는 직선은 실험결과와 동일한 거동을 보인다. 결국 반응초기 (입자표면이 모두 hydride로 둘러싸이기 전)에는 단지 chemisorption 만에 의해 수소화 반응이 진행되고 maximum rate를 갖을 수 있는 것은 $\alpha-\beta$ interface의 증가와 impingement에 의해 다시 chemisorbed sites 수가 감소하기 때문으로 여겨진다. 입자표면이 모두 hydride로 둘러싸인 후에는 Table 2에서 보듯이 surface reaction 보다 확산의 activation energy가 더 크기 때문에 반응후기엔 hydride를 통한 수소확산에 의해 수소화 반응이 진행되는 것으로 여겨진다.

Table 2. Apparent activation energy

	Activation 직-후 (Kcal/mole H ₂)	5500 cycles 후 (Kcal/mole H ₂)
surface rx. F=0.01	3.06	1.65
diffusion F=0.5	11.1	6.03

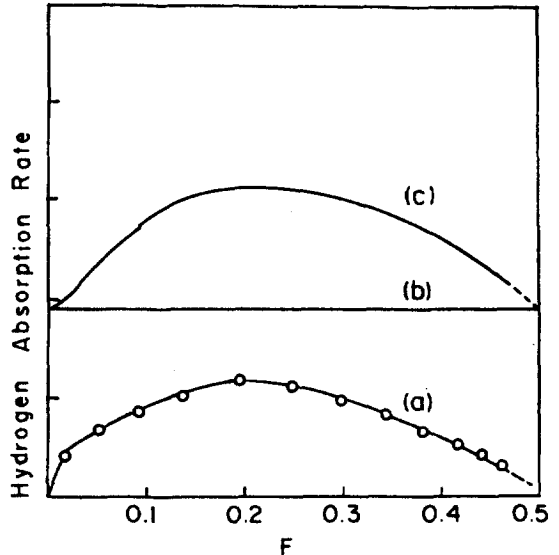


Fig. 10. Graph of the quantitative hydrogen absorption rate vs. F. a) $\alpha-\beta$ interfacial length produced by nucleation and growth in 2-Dimension at any F.

4.2 5500 cycles 후에 수소화 반응속도의 변화

FeTi-H₂ 계의 thermal cycling 후에 수소화 반응속도는 감소되는 것을 관찰하였으나 [4] 본 실험에선 degradation 후에 오히려 수소화 반응속도가 증가하였다. 이런 변화의 원인을 살펴보기 위해서 반응속도상수를 다음과 같이 정의하여

$$K = \text{rate} / (P_{\text{app}} - P_{\text{eq}}) \quad \text{for surface reaction}$$

$$K = \text{rate} / (P_{\text{app}} - P_{\text{eq}}) \quad \text{for hydrogen diffusion}$$

K vs. 1/T으로 plot하여 그들의 기울기로부터 activation energy를 구하였다. 그 결과를 Fig. 11과 Table 2에 나타내었다. Surface reaction과 hydrogen diffusion 경우 모두 degraded MmNi_{4.5}Al_{0.5}인 경

우가 더 작은 activation energy 값을 갖는 것으로 보아 수소화 반응속도의 증가는 activation energy의 감소로 설명될 수 있을 것이다. 또한 degradation mechanism과 필연적으로 관계되어 있을 것이다. 동일한 시편으로 thermal cycling하여 degradation 거동을 관찰한 Kim과 Lee에 의하면 시편표면에선 microphase separation [13]이 일어나고 시편내부에선 structure reordering [12]이 발생한다는 degradation mechanism [3]을 제안하였다. 그들의 제안에 의하면 cycling 후에 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 의 입자표면에서는 $MmHx$ 와 transition metal (Ni and / or Al) 으로 상분해 되었을 것이다.

Rudman [7]에 의하면 Ni은 수소분자를 수소원자로 분해시키는 촉매 역할을 한다고 보고하였다. 그러므로 cycling 동안에 시편표면에 형성된 Ni cluster의 촉매 역할로 인하여 activation energy가 감소되고 수소화 반응속도 또한 증가된 것으로 생각되어 진다. 비록 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 는 thermal cycling 동안 수소화 반응속도가 증가하였으나 앞서 Park과 Lee는 FeTi을 cycling한 결과, cycling수와 함께 수

소화 반응속도가 감소하는 것을 관찰하였다. 이런 다른 결과는 동일한 degradation mechanism으로 설명할 수 있다. Thermal cycling으로 인하여 FeTi의 surface에 TiHx와 Fe cluster로 상분리가 일어날 것이다. Degraded 시편 표면에 형성된 Fe는 Ni과 같은 촉매 작용을 하지 못하기 때문에 [7] 오히려 수소가 흡착될 수 있는 site (즉, FeTi surface)의 수만 줄이게 된다. 그러므로 cycling 함에 따라 chemisorbed site의 area가 감소되어 수소화 반응속도가 감소된다고 볼 수 있다.

수소원자의 확산에 관한 활성화 에너지의 감소도 degradation mechanism [3]과 연관시킬 수 있다. 앞서 제안된 degradation mechanism에 의하면, 시편 내부에서 matrix atom들의 국부적인 자리 교환 (site exchange)으로 균일한 조성의 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 가 Mm-rich, Ni-rich, Al-rich의 조성으로 분리될 것이다. $LaNi_5(\text{subscript})-xAlx-H$ 계의 [15,16] compiled data를 보면 substituted Al의 양이 증가함에 따라 hydride formation energy는 증가하나 수소의 확산속도는 감소하는 것을 알 수 있다. 이들 data로부터 수소원자와 합금의 결합력이 약할수록 수소의 확산이 용이한 것을 유추할 수 있다. 결국 시편 내부에 국부적으로 분리된 영역의 수소화물을 통한 수소원자의 확산 속도는 각기 다르고 아마도 수소원자와의 결합력이 가장 약한 Ni-rich 영역에서 수소의 확산속도가 가장 빠를 것이다. 이러한 원인으로 수소확산을 위한 결보기 활성화 에너지가 감소되는 결과를 얻은 것으로 해석되어지나 더욱 명확한 해석을 위해서는 보다 체계적이고 많은 연구가 요망되고 있다.

5. 결 론

1. $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 의 수소화 반응의 rate controlling step은 수소화 반응이 진행됨에 따라 시편 표면에서 chemisorption이었다가 수소화물을 통한 수소원자의 확산으로 변화하였다.
2. $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 를 thermal cycling ($P_{H_2}=20\text{atm}$, $30-210^\circ\text{C}$) 한 결과, activation 직후보다 5500 cycles 후에는 수소저장용량이 약 25% 감소되었고 sloping은 더 심해졌다.
3. activation 직후 보다 5500 cycles 후에 비록 수

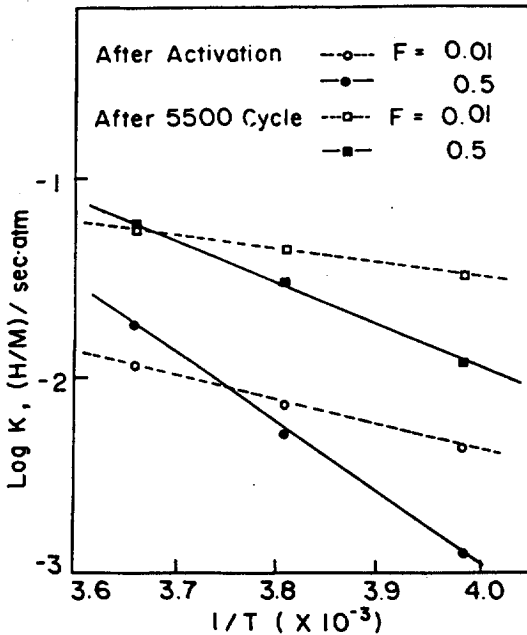


Fig. 11. Arrhenius plot of the apparent activation energy depending on the inverse temperatures at $F=0.01, 0.5$.

- 소저장용량은 감소하였지만 수소화 반응속도는 오히려 증가되었다.
4. $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 의 경우 cycling에 의한 P-C-T curve의 변화와 수소화 반응속도의 변화는 intrinsic degradation mechanism으로 잘 설명할 수 있었다.
 5. 따라서 본 실험의 결과로 부터 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 수소저장합금은 우수한 수소저장특성뿐만 아니라 cycling시 degradation에 대한 저항성도 좋고 비록 수소저장용량은 조금 감소하지만 수소화 반응속도는 증가하므로 다른 수소저장합금에 비해 더욱 우수한 특성을 지닌 수소저장합금임을 알았다.

참고문헌

1. Y. Osumi, A. Kato, H. Suzuki and M. Nane, J. Less Common Metals, 66 (1979) p. 67.
2. S. Suda and Y. Komazaki, J. Less Common Metals, 89 (1983) p.127.
3. K.H. Kim and J.Y. Lee, J. Less Common Metals, 132 (1987) p.123.
4. S.S. Park and J.Y. Lee, J. Less Common Metals (in press)
5. H.J. Ahn, S.M. Lee and J.Y. Lee, J. Less Common Metals 142 (1988) p.253.
6. H.S. Chung and J.Y. Lee, J. Less Common Metals, 123 (1986) p.209.
7. P.S. Rudman, J. Less Common Metals, 89 (1983) p.93.
8. A. Karty, J. Grunzweig-Genossar and P.S. Rudman, J. Appl. Phys. 50 (11) (1979) p. 7200.
9. C.N. Park and J.Y. Lee, J. Less Common Metals, 83 (1982) p.39
10. C.N. Park and J.Y. Lee, J. Less Common Metals, 91 (1983) p.189.
11. J.S. Han and J.Y. Lee, J. Less Common Metals, 128 (1987) p.155.
12. H. Uchida, H. Uchida and Y.C. Hvang, J. Less Common Metals, 101 (1984) p.459.
13. R.L. Cohen, K.W. West and K.H.J. Buschow, Solid State Comm., 25 (1980) p. 293.
14. P.D. Goodell, J. Less Common Metals, 99 (1984) p.1.
15. J.M. Park and J.Y. Lee, Mat. Res. Bull., 22 (1987) p.455.
16. G.C. Carter and F.L. Cater, Proc. Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems, Miami, U.S.A., p.499.
17. P.D. Goodell and P.S. Rudman, J. Less Common Metals, 89 (1983) p.117.
18. W.A. Johnson and R.F. Mehl, Trans. AIME, 135 (1939) p.416.
19. W.A. Christain, in R.W. Chan (ed.) Physical Metallurgy, North Holland, Amstredam, 2nd edn., 1977, p.518.
20. J.T. Koh, A.T. Goudy, P. Huang and G. Zhou, J. Less Common Metals, 153 (1989) p.89.
21. S. Tanaka, J.D. Clewly and Ted B. Flanagan, J. Phys. Chem., 81 (1977) p. 1684.
22. M. Miyamoto, K. Yamaji and Y. Nakata, J. Less Common Metals, 89 (1983) p.111.