

CORRELATIONS BETWEEN VOLUME AND CONTENT IN METAL HYDRIDES

Degtyareva V.F.*

Institute of Solid State Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Moscow District, Russia

Introduction

Metal hydrides are formed by occupation of hydrogen atoms interstitial sites of tetrahedral or octahedral types in metallic sublattices. Hydrides of transition metals are based usually on the face centered cubic *fcc* or hexagonal close-packed *hcp* structures. Most of hydrides MeH (Me - transition metals and transition metal alloys) have been synthesised at ISSP RAS in a gaseous deuterium / hydrogen atmosphere at high pressure and temperature [1,2]. Structural investigations of MeH revealed an increase of volume related to a metallic atom. The volume expansion in metal hydrides is a subject of many discussions and is considered in present contribution.

Results and discussion. Volume of hydrogen in metal hydrides

An interesting observation is that the volume increase in metal hydrides is nearly constant for different metals ranging from ~ 2 to $\sim 3 \Delta^3$ per metal atom for the content MeH. At first glance one should expect that an expansion of metal lattice by hydride formation to be related to the ratio of metal and hydrogen radii, the latter is assumed to be $\sim 0.6 \Delta$. However, experimental results show that volume expansion is independent from radii ratio and is larger than expected from the simple model of hard sphere packing assuming the occupation by small spheres (H) interstitial positions formed by large spheres (Me). Experimentally observed $\epsilon V (\Delta^3)$ in transition metal hydrides [2] are listed in the Table, where ϵV is normalised to atom H. It is remarkable that common structures of hydrides are *hcp* or *fcc*, except FeH with double hexagonal close-packed structure (*dhcp*) [3].

Table. Volume characteristics of transition metal hydrides (after data from Ref. [2])

MeH	cell	$\epsilon V, \Delta^3$	MeH	cell	$\epsilon V, \Delta^3$
CrH	hcp	2.2	MoH	hcp	2.2
MnH	hcp	1.8	TcH	hcp	2.0
FeH	dhcp	1.9	-	-	-
CoH	fcc	1.8	RhH	fcc	2.4
NiH	fcc	2.2	PdH	fcc	2.4

The observed volume increase ϵV in metal hydrides can be understood by consideration how the valence electron of hydrogen is involved in the valence band of the host metal consisted of *d* and *s* parts. Magnetic measurements on hydrides of transition metals have shown an increase of *d*-band filling approximately ~ 0.5 electron per H atom [1]. The *s*-band filling is expected to increase respectively. The increase of the number of *s* valence electrons is responsible for the increase in the atomic volume for metal hydrides. Atomic volumes of transition metals are insensitive to the filling of *d*-band.

The value of volume expansion per one *s* valence electron can be estimated from the volume relations in the post-transition or *sp* elements shown in Figure 1 [4]. These elements have filled *d*-shells formed cores with nearly equal size in the one row. There is nearly linear increase in the atomic volumes along the group numbers (= numbers of valence *sp* electrons) for elements in one row. The change in the atomic volume is associated with the number of *sp* outer electrons, as was considered by Schubert and called as "valence electron volume" [5].

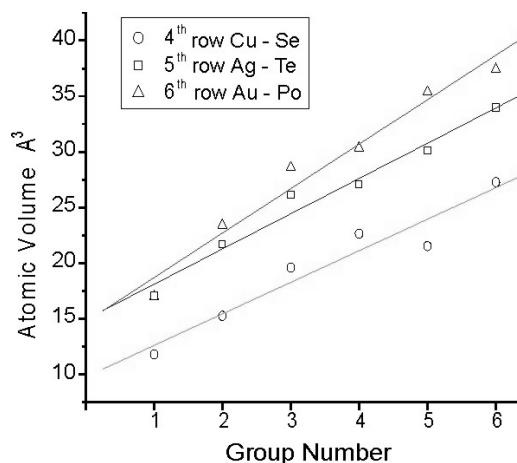


Fig. 1. Atomic volumes of the *sp* elements of 4-th, 5-th and 6-th rows of the Periodic Table [4]. Nearly linear increase of the atomic volume along one row demonstrates nearly constant "valence electron volume" (the volume per one valence electron).

* Fax: 7 096 524 9701 E-mail: degtyar@issp.ac.ru

Estimations from plots on Figure 1 give the volume per one electron $\sim 4 \Delta^3$. Thus, the volume increase $\in V \sim 2\Delta^3$ in transition metal hydrides corresponds to ~ 0.5 electron increase in the s -band as is suspected from experimental studies.

It is interesting to compare volumes of PdH and the neighbouring to Pd element Ag. Both volumes are nearly equal to $\sim 17.1 \Delta^3$, that points to the nearly equal number of valence s electrons.

A special case is an AuH hydride synthesised by Antonov et al. [6]. Diffraction pattern of AuH consist of reflection sets with strong and weak intensity indicating on superlattice with small atomic displacement based on a tetragonal subcell with lattice parameters $a = 3.92$ and $c = 2.77 \Delta$ and approximate atomic volume $\sim 22.3 \Delta^3$ [7]. This cell is very similar to the known tetragonal polymorph of Hg with $a = 3.995$ and $c = 2.825 \Delta$ giving atomic volume $22.54 \Delta^3$ [4]. Thus, an addition of one valence electron by formation of AuH shifts Au to Hg - the neighbouring element in the Periodic Table in the atomic volume and in the crystal structure.

Conclusion

Long-standing problem of volume expansion in the metal hydrides can be understood by consideration of involving of the valence electron belonging to a hydrogen atom into the outer valence shell of a host metal consisting of two parts s and d bands. The increase in the occupation of the valence electron s -band by formation of metal hydrides accounts for the

volume expansion per metallic atom. The volume increase in the transition metal hydrides correlates well with the "valence electron volume" estimated from volume relations in the post-transition sp elements.

References

1. Ponyatovskii EG, Antonov VE and Belash IT. Properties of high-pressure phases in the metal-hydrogen systems. *Sov Phys Usp* 1982;137(4):667-705.
2. Antonov VE. Phase transformations, crystal and magnetic structures of high-pressure hydrides of d-metals. *J Alloys Comp* 2002;330-332:110-116.
3. Antonov VE, Belash IT, Degtyareva VF, Mogilyansky DN, Ponomarev BK, Shekhtman VSh. Crystal structure and magnetic properties of high-pressure phases in the Fe-H and Fe-Cr-H systems. *Int J Hydrogen Energy* 1989;14(6):371-377
4. Villars P and Calvert LD. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. American Society for metals, Metals Park 1985.
5. Schubert K. *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*. Springer Verlag, Berlin-Goettingen-Heidelberg 1964.
6. Antonov VE, Antonova TE, Belash IT, Gorodezkii AE, Ponyatovskii EG. Synthesis of the gold hydride under hydrogen high pressure. *Dokl Acad Nauk SSSR* 1982;266(2):376-380.
7. Degtyareva VF. Unpublished.

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ОБЪЕМОМ И СОСТАВОМ В ГИДРИДАХ МЕТАЛЛОВ

Дегтярева В.Ф. [†]

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка Московской обл., Россия

Введение

Гидриды металлов образуются при внедрении атомов водорода в решетку металла и занятии тетраэдрических и октаэдрических пор. Гидриды переходных металлов обычно представляют фазы внедрения на базе типичных металлических структур: кубической гранцентрированной (*гцк*) или гексагональной плотноупакованной (*гпу*). Серия гидридов металлов MeH (Me - переходный металл или сплав переходных металлов) была синтезирована в ИФТТ РАН в атмосфере дейтерий/водород при высоком давлении и температуре [1,2]. Структурные исследования MeH показали увеличение объема рассчитываемого на атом металла в гидриде по отношению к чистому металлу. Величина возрастания объема металла при гидрировании являлась долгое время предметом обсуждений исследователями в этой области.

Результаты и обсуждение. Объем водорода в гидридах металлов

Интересным наблюдением при изучении гидридов является примерно постоянное значение возрастания объема при образовании гидрида разными металлами, равное $\sim 2 - 3 \Delta^3$ на атом металла при расчете на состав MeH. Исходя из модели плотной упаковки сфер атомов металла и занятия внедренными атомами водорода промежуточных тетра- или окта- пор, можно было ожидать значительную зависимость увеличения объема при образовании гидрида от соотношения радиусов металла и водорода; эффективный радиус водорода принимается равным $\sim 0.6 \Delta$. Однако результаты эксперимента показывают, что расширение объема при образовании гидрида не зависит от отношения радиусов Me и H и обычно больше, чем можно ожидать из простой модели плотной упаковки сфер разного радиуса. Экспериментальные данные $\in V (\Delta^3)$ в гидридах переходных металлов [2] приведены в Таблице, где $\in V$ - изменение

объема, рассчитанное на атом H. Интересно отметить, что обычные структуры гидридов образуются на основе упаковок металлов (*гцк*) или (*гпу*), за исключением FeH с двойной гексагональной плотноупакованной ячейкой металла (*дв.гпу*) [3].

Таблица. Объемные изменения в гидридах переходных металлов (по данным [2]).

MeH	cell	$\in V, \Delta^3$	MeH	cell	$\in V, \Delta^3$
CrH	hcp	2.2	MoH	hcp	2.2
MnH	hcp	1.8	TcH	hcp	2.0
FeH	dhcp	1.9	-	-	-
CoH	fcc	1.8	RhH	fcc	2.4
NiH	fcc	2.2	PdH	fcc	2.4

Наблюдаемое увеличение объема в гидридах металлов $\in V$ может найти объяснение при рассмотрении вопроса о вкладе валентного электрона атома водорода в валентную оболочку металла-растворителя, состоящего из *d* и *s* зон. Магнитные измерения на переходных гидридах металлов показали увеличение заполнения *d*-зоны примерно на ~ 0.5 электрона на атом H [1]. Соответственно, можно предполагать увеличение заполнения *s*-зоны на такую же величину. Возрастание числа валентных *s* электронов следует принять за основной фактор, приводящий к расширению объема в гидридах металла. Известно, что атомный объем в переходных металлах мало чувствителен к заполнению *d*-зоны.

Величину возрастания объема на один валентный *s* электрон можно оценить из зависимости атомного объема в ряду элементов, следующих за переходными металлами в Периодической таблице, как показано на Рис. 1. Для этих элементов *d*-оболочка заполнена и образует атомный остов, одинаковый для данного ряда. Как видно из Рис. 1, атомный объем почти линейно зависит от номера группы (= числу валентных *sp* электронов). Изменение

[†] Fax: 7 096 524 9701 E-mail: degtyar@issp.ac.ru

атомного объема было рассмотрено Шубертом, применившим понятие "валентно-электронного объема" - объема на один валентный s или p электрон [5].

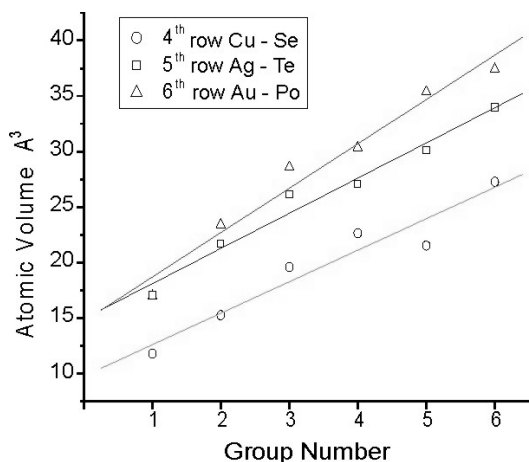


Рис. 1. Атомные объемы элементов в 4-ом, 5-ом и 6-ом рядах Периодической таблицы [4]. Линейное возрастание объема вдоль одного ряда соответствует примерно постоянному значению "валентно-электронного объема".

Оценка зависимостей объема на Рис. 1 дает значение объема на один электрон $\sim 4 \text{ \AA}^3$. Таким образом, повышение объема в гидридах металлов $\in V \sim 2\text{\AA}^3$ соответствует вкладу ~ 0.5 электрона в s -зону, как это следует из экспериментальных данных.

Интересно сравнить объемы гидрида PdH и соседнего с Pd элемента Ag, которые имеют равное значение $\sim 17.1 \text{ \AA}^3$, что указывает на равное число валентных s электронов.

Особый случай представляет гидрид AuH, синтезированный Антоновым с соавторами, со сложной орторомбической структурой [6]. Дифракционная картина AuH содержит группы сильных и слабых рефлексов, что позволяет предположить образование сверхячейки с небольшими смещениями атомов на основе исходной тетрагональной ячейки с параметрами $a = 3.92$ и $c = 2.77 \text{ \AA}$. Такая ячейка содержит два атома с атомным объемом $\sim 22.3 \text{ \AA}^3$ [7]. Эта предполагаемая для AuH структура очень близка структуре известной тетрагональной модификации Hg с

параметрами $a = 3.995$ и $c = 2.825 \text{ \AA}$ и атомным объемом 22.54 \AA^3 [4].

Таким образом, добавление одного валентного электрона при образовании гидрида сдвигает Au в сторону Hg - соседнего по Периодической Таблице элемента - как по структуре, так и по величине атомного объема.

Выводы

Проблема возрастания объема при образовании гидрида металла обсуждается исследователями на протяжении нескольких десятилетий. Для понимания этого явления следует рассматривать вклад валентного электрона внедренного атома водорода в валентную зону металла-растворителя. Увеличение заполнения зоны валентных электронов при образовании гидрида приводит к объемному расширению металлической подрешетки. Возрастание объема на атом H соответствует зависимости возрастания объема в ряду непереходных sp элементов.

Литература

1. Понятовский ЕГ, Антонов ВЕ, Белаш ИТ. Свойства фаз высокого давления в системах металл-водород. Успехи Физ Наук 1982; 137(4): 667-705.
2. Antonov VE. Phase transformations, crystal and magnetic structures of high-pressure hydrides of d-metals. J Alloys Comp 2002;330-332:110-116.
3. Antonov VE, Belash IT, Degtyareva VF, Mogilyansky DN, Ponomarev BK, Shekhtman VSh. Crystal structure and magnetic properties of high-pressure phases in the Fe-H and Fe-Cr-H systems. Int J Hydrogen Energy 1989;14(6):371-377
4. Villars P and Calvert LD. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. American Society for metals, Metals Park 1985.
5. Schubert K. Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen. Springer Verlag, Berlin-Goettingen-Heidelberg 1964. (Перевод: Шуберт К. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз. Metallургия 1971).
6. Антонов ВЕ, Антонова ТЕ, Белаш ИТ, Городецкий АЕ, Понятовский ЕГ. Получение гидрида золота при высоком давлении водорода. Доклады Акад Наук СССР 1982;266(2):376-380.
7. Дегтярева ВФ. Неопубликованное сообщение.