

NEW ASPECTS OF CRYSTAL CHEMISTRY OF METAL HYDRIDES: VERIFICATION AND EXCLUSIONS FROM RULES

Riabov A.B.*

Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, 5, Naukova St., Lviv, 79601, Ukraine

Introduction

The study of metal hydrides as hydrogen storage media, started in 1970s, put a reasonable question about the structural conditions for such unique properties of these materials. 10 years of active structural studies resulted in several empirical rules, describing structures of $R_nT_mX_kH_y$ (R – active toward hydrogenation metal, T – other transition metal; X – p-element) metal hydrides, considered as insertion derivatives of intermetallics [1] – (1) the size of interstice capable incorporating hydrogen atoms should exceed 0.4 Å; (2) interstices formed by atoms of active toward hydrogenation metals like RE, Zr, etc. are occupied the most preferably. In a general case, interstices with X atoms in surrounding are not filled at all. And finally, (3) hydrogen atoms in the structure of metal hydrides cannot be positioned closer than 2Å from each other («the rule of 2Å»).

This review analyses results of our recent PND studies of metal hydrides, which gave us more profound understanding of these rules.

Results and discussion

1. D...D separation. The discovery of a group of intermetallic hydrides, which structures are characterised by unusually short D...D separations, around 1.6Å [2], hydrides of hexagonal RENiIn intermetallics of ZrNiAl type of structure (RE=La–Nd), put some doubts on the correctness of the “rule of 2Å”. However the structure analysis of this hydride had shown that these D atoms are separated by a regular triangle of early RE atoms with RE...RE distances closer not only than in other known intermetallic hydrides in RE–Ni system, but as well as than this distance in the parent intermetallic compound. This allowed us to make the assumption that it is this tightened triangle provides the conditions for occurrence of short D...D distance due to screening of D–D interaction. Recently this assumption was confirmed by quantum chemistry calculations [3].

In this view the exclusion from the “rule of 2Å” in fact confirms the solidness of the rule. The

length of H...H distances in structures of intermetallic hydrides as could be assumed is defined not only by the van der Waals H–H interaction, but as well contributed by a fragment of metallic matrix separating them, which contribution is almost imperceptible in a general case.

2. Size of occupies interstices. The other principle of structural chemistry of metal hydrides reconsidered in our recent studies was the size of occupied interstices. It had been clearly shown in the studies of several Zr–Fe-based hydrides that the in saturated hydrides with ordered hydrogen sublattice the size of these interstices lay in rather narrow range of values – 0.48-0.52 Å [4,5], whereas both smaller and larger interstices remain empty. This observation can be interpreted from the aspect of Zr...H bonding length and thus perhaps – the energy of the bonding. Accounting this we can assume that for other active hydride forming metals the range of sizes of occupied interstices could be different, e.g. for RE metals, which are larger than Zr atoms. Two other factors influencing the sizes of filled interstices are its occupancy and some structural feature. For example, in the structure of $Zr_4Al_3D_{2.8}$ interstices of 0.41–0.46 Å size are occupied, which could be explained by the fact that Zr...Zr distances in this structure are by 15% shorter compared to the doubled radius of Zr atoms [6].

3. Preferential occupation of interstice. The thermal stability studies of a number of Zr–Fe-based hydrides clearly confirmed that R...H bonds are stronger than T...H ones. In all three studied series of hydrides ($Zr_3FeD_{1.3-6.7}$, $Zr_2FeD_{1.8-5.0}$, $Zr_6FeAl_2D_{2.7-10.0}$) the heating in vacuum leads in the first turn to the release of hydrogen from interstices with Fe atoms in surrounding [4,7]. However, recent calculation of electronic structure of $LaNiInD_{1.33}$ showed that in contrast to the expectation the strongest is D...Ni bonding [3], although this fact can be attributed by the repulsion between two closely positioned D atoms, which pushes them closer toward Ni atoms.

* Fax: +380 (322) 649427 e-mail: alexr@org.lviv.net.

Until 1990s the most of studied structures of hydrides did not contain p-elements. The widening of the range of studied structures allowed detecting several regularities concerning the insertion of H-atoms into interstices with X atoms in surrounding. In many of structures hydrogen atoms do avoid entering such interstices, giving as a result rather large X...H separations. However, the recent studies revealed several examples, where hydrogen enters into such interstices. The difference between structures with entering interstices with X atoms in surrounding and avoiding them can be explained assuming a hydrogen absorption potential of the compound. If after filling of all R_4 , R_3T , R_2T_2 and R_3T_2 interstices this potential is not reached yet, hydrogen starts filling interstices with X atoms in surrounding. This can be clearly illustrated by two Zr-Al-containing hydrides, namely $Zr_4Al_3D_{2.8}$ and $Zr_3Al_2D_{2.1}$ [8]. In the former case Zr_4 sites can position 3 at.D/f.u. (0.43 D/M), which is even higher than the maximum capacity, whereas in the latter one only 2 at.D/f.u. (0.4 D/M) can be positioned in Zr_4 interstices, although the higher Zr/Al ratio of the second compound assumes higher absorption capacity. To reach this hydrogenation limit hydrogen atoms enter into Zr_3Al tetrahedral interstice. Hydrogen atom in this interstice is shifted from the centre of the interstice toward the Zr_3 face, thus indicating the anti-bonding Al...D interaction [8].

4. *Factors defining the structure of hydride.* To finalise this review, it should be stated that to consider the structure of metal hydrides as hydrogen insertion derivative of the structure of intermetallic compounds is to some extent an oversimplified approach. In fact it is defined by a complex interplay of three types of interatomic interactions – metal-metal, hydrogen-hydrogen and metal-hydrogen. The first being responsible for the generally observed preservation of the symmetry of metallic matrix upon hydride formation, the second being responsible for the so called order-disorder transitions of metal hydrides, which can cause the distortion of metallic matrix and the third usually gives the rise in the unit cell volume upon hydrogen absorption. Here we should especially outline the interaction between R and H atoms. First, it is

this interaction that in some cases provides the decay of metallic matrix due to formation of more stable binary hydride (disproportionation). In the cases of hydrogenation of $CeNi_3$ and $HoNiSn$ [8], despite of different volume effects of the reaction – extremely high lattice expansion and contraction, in both cases these transformations can be attributed to the dominated role of R...H interaction.

References

1. Yartys VA, Burnasheva VV, Semenenko KN/ Sov. Chem. Rev. - 1983.-, V.52
2. Yartys V.A., Denys R.V., Hauback B.C., Fjellveg H., Bulyk I.I., Riabov A.B., Kalychak Ya.M. Short hydrogen-hydrogen separations in novel intermetallic hydrides, $RE_3Ni_3In_3D_4$ (RE = La, Ce and Nd) // J. Alloys Compd.- 2002.- V. 330-322.- P. 132–140.
3. Vajeston P., Ravindran P., Vidya R., Kjekshus A., Fjellvåg H., Yartys V.A. Short hydrogen-hydrogen separation in $RnInH_{1.333}$, Physical Rev. B, 67, 014101 2003
4. V.A. Yartys, B.C. Hauback, A.B. Riabov, I.Yu. Zavalij, H. Fjellvåg, M.H. Sørby, I.R. Harris. H-induced phase transformations and hydrogen ordering in Zr-based intermetallic hydrides.// J. Alloys and Compd.. 293–295 (1999) 93–100.
5. V.A. Yartys, I.R. Harris, V.V. Panasyuk. New metal hydrides: a survey. Materials Science. 37 (2001) #2, 219-240.
6. A.B. Riabov, V.A. Yartys, R.V. Denys, B.C. Hauback. $Zr_4Al_3D_{2.7}$ and $Zr_3Al_2D_{2.3}$: new Zr-containing intermetallic hydrides with ordered hydrogen sublattice. J. Alloys and Compd. (2003) in print.
7. V.A. Yartys, H. Fjellvåg, B.C. Hauback, A.B. Riabov, M.H. Sørby. Neutron diffraction studies of Zr-containing hydrides with ordered hydrogen sublattice. III. Orthorhombic Zr_3FeD_x ($x = 1.3, 2.5$ and 5.0) with partially filled Re_3B -type structure. J. Alloys and Compd. 287 (1999) 189-194.
8. Yartys VA, Isnard O, Riabov AB, Akselrud LG. Unusual effects on hydrogenation: anomalous expansion and volume contraction. J. Alloys and Compd. (2003), in print.

НОВЫЕ АСПЕКТЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ МЕТАЛЛОГИДРИДОВ: ПОДТВЕРЖДЕНИЯ И ИСКЛЮЧЕНИЯ ИЗ ПРАВИЛ

Рябов А.Б. *

Физико-механический институт НАН Украины, Украина, Львов, 79601, ул. Научная, 5.

Введение

Исследование металлгидридов в качестве накопителей водорода, которое началось в 1970е годы, выдвинуло резонный вопрос о структурной обусловленности таких уникальных свойств этих материалов. 10 лет активных структурных исследований привели к нескольким эмпирическим правилам, описывающим структуры металлгидридов $R_nT_mX_kH_y$ (R – активный к гидрированию металл, T – другие переходные металлы; X – р-элемент), которые рассматриваются как производные внедрения водорода в ИМС [1] – (1) размер пустоты, способной поместить атомы водорода превышает 0.4 \AA ; (2) наиболее предпочтительно заполнение пустот, образованных атомами активных к гидрированию металлов, таких как РЗМ, Zr, и др. В общем случае, пустоты, в огранке которых присутствуют атомы X на заполняются вообще. И наконец, (3) атомы водорода в структурах металлгидридов не могут располагаться ближе, чем 2 \AA друг от друга («правило 2 \AA »).

Этот обзор анализирует результаты наших недавних нейтронографических исследований металлгидридов, которые дают более глубокое понимание этих правил.

Результаты и обсуждение

1. *Расстояния D...D.* Открытие группы интерметаллических гидридов, в структуре которых присутствуют необычно короткие расстояния D...D (около 1.6 \AA [2]), – гидридов гексагональных интерметаллидов $RENiIn$ со структурной группой типа $ZrNiAl$ ($RE=La-Nd$), внесло определенные сомнения в корректность «правила 2 \AA ». Однако, анализ структуры этого гидрида показал, что эти атомы D разделены треугольником из атомов RE, в котором расстояния RE...RE меньше не только, чем в других известных интерметаллических гидридах системы RE–Ni, но и чем это расстояние в исходном интерметаллическом соединении. Это позволило сделать предположение, что этот уплотненный треугольник создает условия для реализации ко-

ротких расстояний из-за экранирования взаимодействия D–D. Недавно это предположение было подтверждено квантово-химическими расчетами [3].

В связи с этим, исключение из «правила 2 \AA » на самом деле подтверждает его верность. Можно предположить, что расстояния H...H в структурах интерметаллических гидридов определяются не только ван-дер-Ваальсовским взаимодействием H–H, но и от разделяющего эти атомы фрагмента металлической матрицы, вклад которых в общем случае почти незаметен.

2. *Размеры занятых пустот.* Другим правилом, переосмысленным в наших недавних работах, стал размер занятых пустот. Исследования ряда гидридов на основе системы Zr–Fe четко показало, что в насыщенных гидридах с упорядоченной водородной подрешеткой размеры таких пустот лежат в достаточно узком интервале величин – $0.48-0.52 \text{ \AA}$ [4,5], тогда как меньшие и большие по размеру пустоты остаются незанятыми. Такое наблюдение можно интерпретировать с точки зрения длины связи Zr...H, и, таким образом, возможно, – энергией этой связи. Учитывая это, мы можем предположить, что для других активных в гидридообразовании металлов диапазон размеров заполненных пустот может быть иным, например для РЗМ, чьи атомы больше атомов Zr. Двумя другими факторами, которые влияют на размер заполненных пустот, являются степень их заполнения и некоторые структурные особенности. Например в структуре $Zr_4Al_3D_{2.8}$ заполняются пустоты размером $0.41-0.46 \text{ \AA}$, что можно объяснить тем, что в этой структуре расстояния Zr...Zr на 15% короче, чем удвоенный радиус атомов Zr [6].

3. *Предпочтительное заполнение пустот.* Исследование термостабильности гидридов ряда гидридов на основе Zr–Fe четко подтвердило, что связи R...H сильнее, чем T...H. Во всех трех исследованных сериях гидридов ($Zr_3FeD_{1.3-6.7}$, $Zr_2FeD_{1.8-5.0}$, $Zr_6FeAl_2D_{2.7-10.0}$) нагревание в водороде в первую очередь приво-

* Fax: +380 (322) 649427 e-mail: alexr@org.lviv.net.

дит к выделению водорода из пустот с атомами Fe в огранке [4,7]. Однако, недавний расчет электронной структуры $\text{LaNiInD}_{1.33}$ показал, что вопреки ожиданиям, сильнейшей является связь D...Ni [3], хотя этот факт можно отнести к отталкиванию между двумя близко расположенными атомами D, которое подталкивает их ближе к атомам Ni.

До 1990х годов большинство исследованных структур гидридов не содержали р-элементы. Расширение диапазона исследованных структур позволило обнаружить несколько закономерностей, касающихся внедрения атомов H в пустоты с атомами X в огранке. В большом количестве структур атомы водорода в действительно избегают внедрения в такие пустоты, что приводит к достаточно большие расстояния X...H. Однако, недавние исследования выявили несколько примеров, в которых водород внедряется в такие пустоты. Разницу между структурами с внедрением атомов H в пустоты с атомами X в огранке и теми, в которых такие пустоты избегаются, можно объяснить на основе водородсорбционного потенциала соединения. Если после заполнения всех пустот R_4 , R_3T , R_2T_2 и R_3T_2 этот потенциал все еще не достигнут, водород начинает заполнять пустоты с атомами X в огранке. Это ясно иллюстрирует на примере двух гидридов на основе соединений Zr-Al, а именно $\text{Zr}_4\text{Al}_3\text{D}_{2.8}$ и $\text{Zr}_3\text{Al}_2\text{D}_{2.1}$ [6]. В первом случае пустоты Zr_4 могут разместить 3 ат. D/ф.е. (0.43 D/M), что даже больше, чем максимальная емкость по водороду, тогда как во втором соединении такие пустоты могут разместить лишь 2 ат. D/ф.е. (0.4 D/M), хотя большее соотношение Zr/Al в этом соединении предполагает высшую сорбционную емкость. Для достижения этого предела гидрирования атомы водорода внедряются в тетраэдрические пустоты Zr_3Al . В этих пустотах атомы водорода сдвинуты из центра в сторону грани Zr_3 , что свидетельствует о анти-связывающем взаимодействии Al...D [6].

4. *Факторы, определяющие структуру гидрида.* В завершение обзора, следует указать, что представление структуры интерметаллических гидридов как производной внедрения водорода от структуры ИМС является чрезмерным упрощением. На самом деле она определяется взаимосвязью трех типов межатомных взаимодействий – металл-металл, водород-водород и металл-водород. Из-за первого из них при гидридообразовании в общем случае сохраняется симметрия металлической матрицы, второй приводит к так называемым переходам «порядок-беспорядок» в металлгидридах,

которые могут вызвать искажение металлической матрицы, а третий обычно дает увеличение объема элементарной ячейки при поглощении водорода. Тут следует особенно отметить взаимодействие между атомами R и H. Во-первых, именно это взаимодействие в некоторых случаях приводит к распаду металлической матрицы из-за образования более стабильного бинарного гидрида (диспропорционирование). В случае гидрирования CeNi_3 и HoNiSn [8], не смотря на разные объемные эффекты процесса – чрезвычайно большое расширение решетки и ее сжатие – в обоих случаях эти превращения можно отнести на счет доминирующей роли взаимодействий R...H.

Литература

1. Yartys VA, Burnasheva VV, Semenenko KN/ Sov. Chem. Rev. - 1983.-, V.52
2. Yartys V.A., Denys R.V., Hauback B.C., Fjellveg H., Bulyk I.I., Riabov A.B., Kalychak Ya.M. Short hydrogen-hydrogen separations in novel intermetallic hydrides, $\text{RE}_3\text{Ni}_3\text{In}_3\text{D}_4$ (RE = La, Ce and Nd) // J. Alloys Compd.- 2002.- V. 330-322.- P. 132–140.
3. Vajeston P., Ravindran P., Vidya R., Kjekshus A., Fjellvåg H., Yartys V.A. Short hydrogen-hydrogen separation in $\text{RnInH}_{1.333}$, Physical Rev. B, 67, 014101 2003
4. V.A. Yartys, B.C. Hauback, A.B. Riabov, I.Yu. Zavaliy, H. Fjellvåg, M.H. Sørby, I.R. Harris. H-induced phase transformations and hydrogen ordering in Zr-based intermetallic hydrides.// J. Alloys and Compd.. 293–295 (1999) 93–100.
5. В.А. Яртись, І.Р.Гапіс, В.В. Панасюк . Нові металогідриди: огляд. Фізико-хімічна механіка матеріалів (2001) №2, 69-86.
6. A.B.Riabov, V.A.Yartys, R.V.Denys, B.C. Hauback. $\text{Zr}_4\text{Al}_3\text{D}_{2.7}$ and $\text{Zr}_3\text{Al}_2\text{D}_{2.3}$: new Zr-containing intermetallic hydrides with ordered hydrogen sublattice. J. Alloys and Compd. (2003) in print.
7. V.A.Yartys, H.Fjellvåg, B.C.Hauback, A.B.Riabov, M.H. Sørby. Neutron diffraction studies of Zr-containing hydrides with ordered hydrogen sublattice. III. Orthorhombic Zr_3FeD_x ($x = 1.3, 2.5$ and 5.0) with partially filled Re_3B -type structure. J. Alloys and Compd. 287 (1999) 189-194.
8. Yartys VA, Isnard O, Riabov AB, Akselrud LG. Unusual effects on hydrogenation: anomalous expansion and volume contraction. J. Alloys and Compd. (2003), in print.