

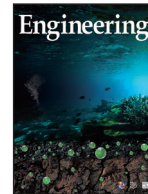


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Deep Matter & Energy—Article

高压下铜 - 氢化合物体系的结构研究

Jack Binns^a, Miriam Peña-Alvarez^b, Mary-Ellen Donnelly^a, Eugene Gregoryanz^{a,b,c}, Ross T. Howie^a, Philip Dalladay-Simpson^{a,*}

^a Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research (HPSTAR), Shanghai 201203, China

^b Centre for Science at Extreme Conditions, The University of Edinburgh, Edinburgh EH9 3FD, UK

^c Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 September 2018

Revised 4 January 2019

Accepted 6 March 2019

Available online 6 April 2019

关键词

高压

储氢材料

贵金属化学

摘要

理论和实验研究都表明, 极端高压条件下氢气和众多金属或非金属所构成的二元体系化合物的物理性质显著增强, 这使得含氢二元体系成为高压科学领域的重要研究对象。尽管氢气的化学性质活泼, 但一些贵金属(如铜、银、金)依旧很难在常温常压下与氢气反应生成相应的金属氢化物, 截至目前, 没有任何贵金属与氢的摩尔比大于1的稳定化合物被报道。在本研究中, 我们通过结合原位激光加热, 在金刚石对顶砧压腔中通过氢气和金属铜单质反应成功合成了铜-氢二元化合物。通过对X射线衍射数据进行分析, 我们探究了从常压到最高50 GPa压力范围内铜-氢体系的相行为和稳定性。该实验证实了前期理论预测的三个铜-氢化合物相: γ_0 -CuH_{0.15}、 γ_1 -CuH_{0.5}和 ϵ -Cu₂H。更值得一提的是, 该研究还通过对金刚石对顶砧腔体内部样品进行激光加热, 合成了目前已知的室温下最高氢含量和稳定性的贵金属氢化物 γ_2 -CuH_{0.65}。该项研究加深了人们对于过渡金属-氢化合物体系的认知, 同时, 通过该实验合成的氢化物由于具有很高的含氢量, 有望被设计成理想的储氢材料。

© 2019 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

氢化合物体系的合成和稳定性研究是高压科学研究最广泛的领域之一, 氢化合物的研究对于合成具有超高氢含量的储氢材料具有重要的意义。氢化合物的物理性质, 如H₂S的高温超导性能在2015年被报道[1]。随后的相关研究表明, 最高储氢能力的化合物为甲烷-氢体系高压下形成的化合物CH₄(H₂)₄[2], 而2017年北京高压科学研究中心研究小组对相关氢化物的研究证实, 超高储氢能力的氢化物体系为碘-氢化合物体系, 高压下碘单

质和氢气直接反应生成超分子结构化合物HI(H₂)₁₃[3]。尽管近年来金属/非金属氢化物体系被广泛研究, 但是依然有众多含氢二元体系化合物的组成和性质未被深入研究。例如, 贵金属(铜、银、金)氢化物位置一直处于空缺状态。

贵金属元素铜、银、金在常温条件下化学性质不活泼, 不易与空气中的氧气和水反应生成相应氧化物, 因此被广泛用于古代货币和现代电子元器件中。压力(P)是温度(T)和组成(n)以外的另一个重要的物理化学参数。超高压力的实现已经在改变化合物的化学性质和

* Corresponding author.

E-mail address: philip.dalladay-simpson@hpstar.ac.cn (P. Dalladay-Simpson).

创造新奇材料等领域发挥重要作用[4-7]。许多高压条件下合成的化合物具有新奇的物理化学性能,如过渡金属族化合物铑-氢化合物 RhH_2 [8]和铂-氢化合物 PtH [9]。前者 RhH_2 是典型的金属-多氢化合物,对于后者 PtH 的研究表明,该化合物具有超导性能,有望被设计成高温超导材料。在金属氢化物的合成过程中,分子解离能主要是通过压力条件来破坏。压力条件变化所形成的氢化物中氢原子自由散布在金属晶格之间,并倾向于停留在原子间隙的位置,这些氢原子的存在使得原本金属的简单晶胞体积扩大,同时伴随化合物的晶体结构发生变化[10]。

众多高压科学研究者通过电阻加热和激光加热等合成手段试图合成贵金属族金属氢化物[11,12],但是由于贵金属元素较大的还原电势能,银-氢以及金-氢化合物一直难以成功合成。铜的还原电势能约为金属银的1/2左右,在大约100年前铜和氢的二元化合物已经被合成,这使得铜-氢化合物成为第11族贵金属中首个成功合成的化合物[13]。

铜-氢化合物体系通过多种化学途径被广泛研究,如超声处理合成法[14]。铜-氢化合物体系的研究能够为11族其他贵金属元素的理论和实验研究提供依据。铜-氢体系的首个二元化合物 CuH 是通过硫酸铜和次磷酸氧化还原反应生成的[13]。 CuH 具有纤锌矿结构,同时由于铜-氢键的作用使得该化合物的力学性能比纯金属有很大的改进,这种成键作用导致性能发生变化的现象在金属化合物体系中很常见[15]。然而遗憾的是,纤锌结构且11族元素中唯一满足化学计量比的 CuH 在常温下并不能稳定存在, CuH 会在高于零下60 °C的条件下分解[16]。理论计算表明,室温下如果要合成稳定的铜-氢化合物需要至少30 GPa以上的压力条件[16]。

早期的高压科学研究者已经开始尝试使用高压手段对铜-氢化合物体系进行研究。通过直接将单质铜和氢气混合于金刚石对顶砧中,成功合成出了体积比原铜原子体积明显增大的铜氢化物 $\gamma_0\text{-CuH}_{0.15}$,在此化合物的基础上继续加压至10 GPa,更多的氢进入到化合物的晶格内,形成 $\gamma_1\text{-CuH}_{0.5}$ [11]。上述形成的两相中,由于更多的氢进入到化合物晶胞内部,导致体积均比铜原子体积明显增大,且氢原子进入后主要占据化合物的八面体间隙位置。后续通过结合X射线衍射实验,成功在18.6 GPa压力条件下合成了第三个铜-氢化合物 $\epsilon\text{-Cu}_2\text{H}$ [12],该化合物不同于前面所述的具有纤锌结构的 $\gamma_0\text{-CuH}_{0.15}$ 和 $\gamma_1\text{-CuH}_{0.5}$,该化合物具有反-碘化镉(CdI_2)结构,且体积

显著减小。由于铜处于11族金属的第一周期,对于该体系的的研究能够为完整描述11族氢化物的结构和性质提供重要的实验参考[17,18]。

通过高压X射线粉末衍射,我们探究了50 GPa压力和温度范围为1000~3500 K下的铜-氢化合物体系。本实验证实了三种铜-氢化合物相的存在: $\gamma_0\text{-CuH}_{0.15}$ 、 $\gamma_1\text{-CuH}_{0.5}$ [11]以及 Cu_2H [12],并探究了它们的结构转变随压力的变化,这些化合物的结构和性质与已知的研究结果吻合。在30 GPa压力下对铜氢化合物体系进行激光加热,我们合成了目前已知的最高含氢量的铜氢化合物 $\gamma_2\text{-CuH}_{0.65}$,该化合物为同族金属中含氢量最高且室温下稳定存在的金属氢化物。这项工作同时也证明,通过运用目前的新的 高压科学技术,有望对整个金属-氢化物的体系相图进行详细的阐述。

2. 实验方法

金刚石对顶砧是绝大多数静高压实验用于产生超高压的装置。金刚石对顶砧的设计简单、小巧,在过去的30年实践中,已经被证实为产生稳定超高压最有力的设备。金刚石对顶砧产生高压的原理较简单,主要通过顶部削平的两个金刚石之间的挤压产生高压,金刚石对顶砧能产生的压力比通常意义上设备产生高压的若干数量级还要高。在该项研究中,我们选用对称型金刚石对顶砧压机、BA切割式金刚石和具有大口径(50°左右)的碳化钨底座作为主要实验设备,其中,金刚石的尺寸为200~300 μm ,垫片材质为金属铌,垫片厚度为20~30 μm ,采用激光打孔在铌片上面钻一占金刚石台面尺寸的75%的孔作为该反应的样品腔。限于金刚石尺寸,本实验压力普遍低于50 GPa。在拉曼实验中,采用红宝石球作为压标,吸收峰 R_1 和 R_2 会随着压力变化产生位移。测定吸收峰位移大小即可推算出相应的压力,在同步辐射X射线衍射实验中,利用已知的金的状态方程作为压力标定依据[19,20]。

样品为高纯度铜粉末(购于阿法埃莎,纯度为99.9%),铜粉末粒径为10 μm ,在充有惰性气体氩保护氛围的手套箱内被小心装入调平对中好的金刚石对顶砧样品腔内,压腔内放有一颗粒径很小的红宝石球/金粉末作为压标。固体样品粉末和红宝石球/金粉末充装好后将金刚石对顶砧放入充气系统内。高纯度氢气(99.9995%)在0.2 GPa的压力下被鼓入金刚石对顶砧样品腔内,同时充当反应气体和传压介质。

位于金刚石对顶砧压腔内的金属铜单质被置于脉冲红外激光下进行双面加热（10~100 μs ）。本实验的原位激光加热主要借助美国先进光子源（APS）的GSE-CARS（GeoSoilEnviroCARS）线站红外加热系统，关于实验方法细节的描述详见相关文献[21]。

色散型X射线粉末衍射数据在美国APS通过皮拉图斯1M面探测器进行收集，波长为 $\lambda=0.3344 \text{ \AA}$ ，二维X射线图谱通过数据处理软件DIOPTAS获取到衍射强度对衍射角度的关系[22]，通过Jana2006进行Le Bail拟合[23]。

3. 结果与讨论

高压科学的发展得益于高压设备的发明和不断改进。在1946年，高压科学家Bridgman发明并首次使用了高压设备，Bridgman也因此获得1946年诺贝尔物理学奖。自此之后，伴随高压设备的不断改进，越来越多的领域开始采用金刚石对顶砧获取超高压，越来越多常温常压下难以合成和存在的化合物被源源不断地合成。高压科学也被广泛应用于金属氢化物的合成中，在50年

以前，Baranowski和Bocheńska [24]首次通过高压设备将压力增加到0.3 GPa，合成了金属氢化物。在20世纪80年代，Ponyatovskii等[25]在高达9 GPa的压力下合成了金属氢化合物。目前由于高压科学设备的不断改进加上检测手段的发展，高压科学家能够对超高密度氢化学有更加深入的了解和认识。本文通过结合高压科学技术、检测手段和合成路径对铜-氢化合物系统进行了全面深入的研究，该研究是高压科学设备和检测手段不断进步的充分体现。在该研究中，通过结合高压科学仪器设备以及各种检测手段，我们首次报道了常温下贵金属族含氢量最高的铜-氢化合物，并且证实该化合物满足化学计量比。

同步辐射X射线衍射与常规X射线衍射有区别，其具有超大的通量和高亮度，准直性好且连续可调节。同步辐射在高压科学领域的应用使得对金刚石对顶砧压腔中的几十微米数量级的样品尺寸的结构探究成为可能。本项研究主要应用同步辐射线站中的硬X射线衍射，用于金刚石对顶砧压腔中合成的粉末样品的衍射分析。我们利用同步辐射实验对金刚石对顶砧压腔内部进行了全面的扫描，对所合成样品的相状态进行了全面探究[11]。

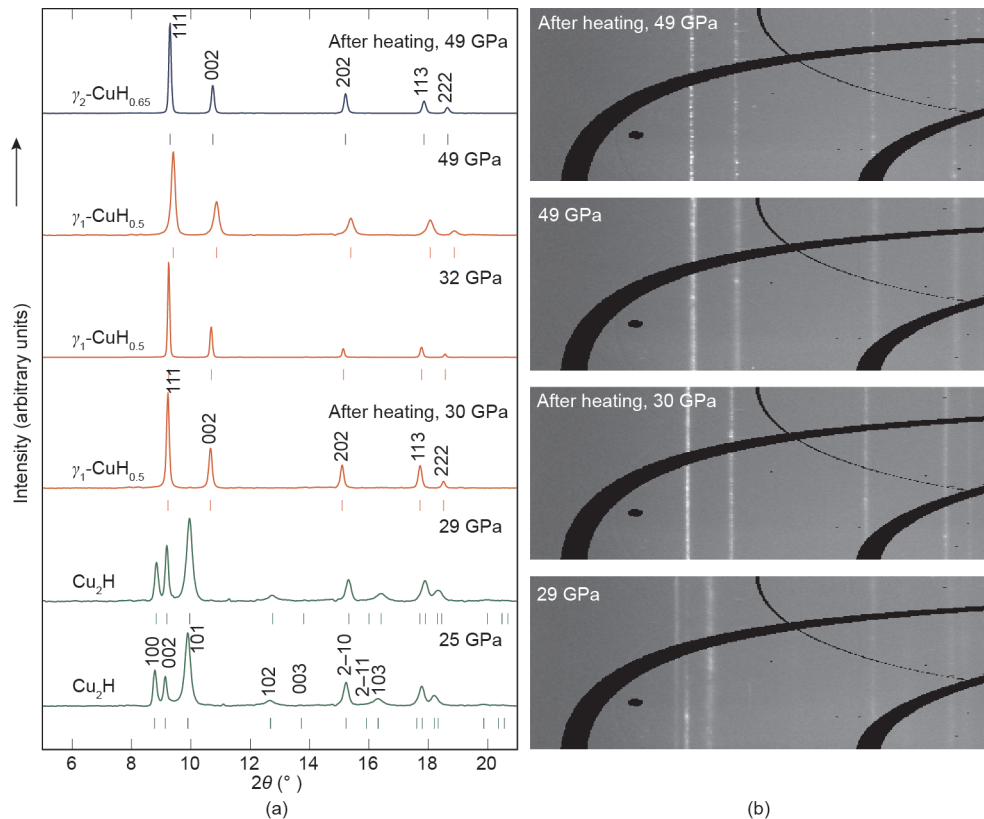


图1. 从30 GPa到49 GPa压力，激光加热条件下的高压X射线（波长为0.3344 \AA ）衍射图谱和原始图像信息，该衍射图谱清晰展示了从 $\gamma_1\text{-CuH}_{0.5}$ 相（橙色线）到 $\gamma_2\text{-CuH}_{0.65}$ （蓝色线）的合成步骤。

图1和图2为同步辐射X射线衍射所获得的衍射图谱，通过分析图谱我们确认了4个铜的氢化物相： γ_0 -CuH_{0.15}，Cu₂H， γ_1 -CuH_{0.5}和 γ_2 -CuH_{0.65}，其中后面两个相的合成需要高温条件（具体将在后续部分详细阐述）。如前文所述，铜氢化合物体系在常温、50 GPa条件内的性质已经被详细研究[11,12]，我们将金属铜和氢气在金刚石对顶砧中直接反应，研究结果显示：在25 GPa之前的数据和前人的研究结果相吻合。如图1所示，铜-氢体系反应产物可以通过X射线衍射图谱中新的衍射峰的出现来体现，同时，该衍射图谱和报道过的 ϵ -Cu₂H的衍射图谱相同，空间群为 $P\bar{3}m1$ ，在25 GPa压力下， ϵ -Cu₂H相的晶胞参数为： $a = 2.5229(2) \text{ \AA}$ ， $c = 4.1984(8) \text{ \AA}$ 。

温度一直以来都是物理化学领域重要的参数，特别是高温作为一种合成化合物的新途径，其在克服合成能垒以及促进反应进行等方面都具有重要的作用。在金刚石对顶砧用于样品的合成方面，由于大量的能量需要沉积在较小的金刚石台面上，因此需要特殊的技术进行加热。激光加热作为一种强度大（ $20 \text{ W} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ）、热量高（约100 W）的新型加热手段，能够短时在金箔表面达到3000 K的高温[26]。因此，为促进铜氢化合物的

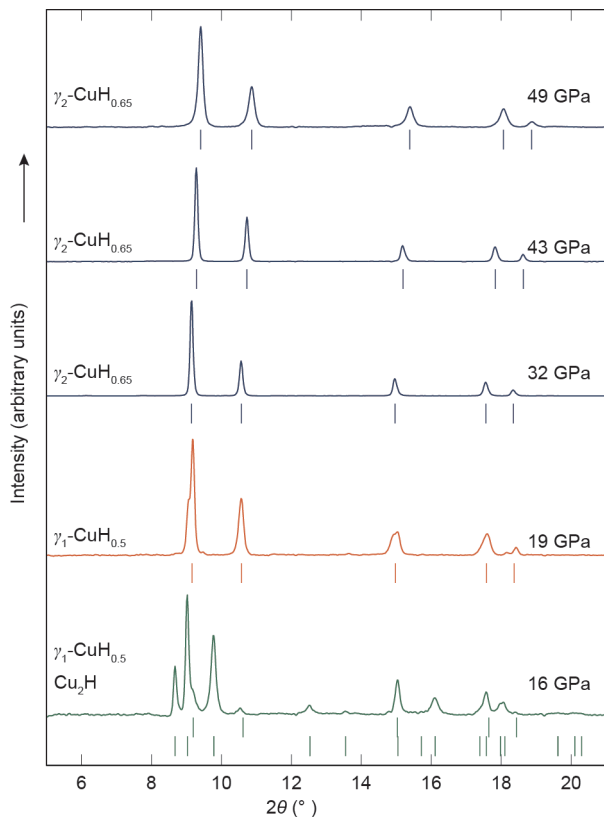


图2. 卸压过程中，高压X射线（波长为 0.3344 \AA ）衍射图谱清晰展示了从 γ_2 -CuH_{0.65}（蓝色线）分解为 γ_1 -CuH_{0.5}（橙色线）和 ϵ -Cu₂H（绿色线）的过程，图中短竖线为已知相的布拉格衍射位置。

合成，该实验样品先被置于金刚石对顶砧中被加压至30 GPa，随后使用激光加热至1000~3500 K，这样处理后的样品信息发生了质的变化，这些变化可以通过X射线衍射谱图中区别于原始样品的衍射峰来体现。从图1中可以看出，铜氢化合物 ϵ -Cu₂H相逐渐被 γ_1 -CuH_{0.5}相取代，通过结构解析，该 γ_1 -CuH_{0.5}相具有面心立方结构，在30.1 GPa的压力下，晶胞参数为 $a = 3.5976(1) \text{ \AA}$ 。上述相转化完成后，压腔内的样品被继续加压，用于探究在更高温度压力条件下是否具有更多新相。在50 GPa压力下继续激光加热，我们观测到了具有更大体积的新相 γ_2 -CuH_{0.65}，同时该相的氢含量更高。

尽管同步辐射X射线衍射具有诸多良好特性，可用于一般较大原子序数元素和化合物的结构探测，遗憾的是，由于氢原子序数小，在X射线衍射中，氢原子的衍射谱峰非常微弱。特别是在金属氢化物的合成过程中，金属原子具有很强的衍射峰，可以准确确定结构信息，但是氢原子微弱的衍射峰很难用X射线衍射准确测定氢原子的原子占位。但是，由于氢分子进入到宿主金属晶胞内部，使得所形成的金属氢化物晶胞体积变大。因此我们可以通过比较所合成的铜氢化合物中金属铜的体积和纯金属单质铜的体积从而类比得知新铜氢化物的氢含量。图3 [11,12]和表1展示了高压常温下合成的 ϵ -Cu₂H和两个激光加热合成的 γ_1 -CuH_{0.5}和 γ_2 -CuH_{0.65}的体积信息。在合成的 γ 相中，化合物均呈现面心立方结构，氢原子占据面心立方结构的八面体位置，氢原子的掺入使得铜氢化物的体积较同体积的纯金属大幅度增大。氢原子占据氢化物的八面体位置在常规金属-氢化物体系

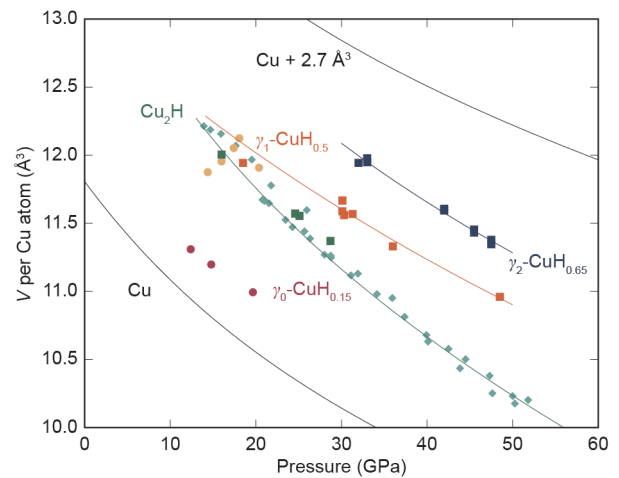


图3. 铜-氢化合物中原子体积和压力的关系图。该项实验的研究数据用彩色方块表示，参考文献[12]所示的Cu₂H相数据用图中绿色钻石形状块表示，参考文献[11]中 γ_0 -CuH_{0.15}和 γ_1 -CuH_{0.5}的实验数据由图中圆圈表示，实线部分为状态方程（表1）。

中非常常见[11,12,28,29], 通常每多一个氢原子进入宿主金属细胞内部, 都会导致该金属的体积增加 2.9 \AA^3 。由于缺少中子衍射信息, 无法确定氢原子的准确位置和体积大小, 这种比较体积的方法是用于确定金属氢化物的最常用方法[28,29]。

像大部分的填隙金属氢化物一样, 新合成的铜氢化物的三个新相 γ_0 -CuH_{0.15}、 γ_1 -CuH_{0.5}和 γ_2 -CuH_{0.65}都没有展示出与宿主金属铜相比具有更为出色的性能。如图3和表1所示, 在相同的压力范围内, 新合成的 γ 相具有与原始金属铜单质相同的压缩性能。 γ_1 -CuH中铜原子的平均体积增长比纯铜金属单质高 $1.44 (10) \text{ \AA}^3$, 由此可以得出该新合成 γ_1 相的分子式为 γ_1 -CuH_{0.5}。第二个 γ_1 相的铜原子平均增量为 $\Delta V = 1.85(5) \text{ \AA}^3$, 因此该化合物的分子式为 γ_2 -CuH_{0.65}。尽管新合成铜氢化合物与纯铜单质相比, 力学性能未发生明显变化, 但其电学性能却被显著改变。如金属钯-氢体系化合物, 由于氢原子进入到金属钯内部形成钯氢化物PdH, 导致该氢化物的超导临界温度比金属钯单质的温度高几个数量级[30]。同样的情况还有金属铂的氢化物PtH [31,32]。研究氢掺杂后的贵金属多氢化合物体系具有非常重要的意义, 因为它们形成的多氢化合物材料所具有的独特物理化学性能可被广泛应用于工业生产过程中。

为探究新合成铜氢化合物的稳定性, 我们在50 GPa下对这些氢化物相进行了卸压实验。如图2所示, γ_2 -CuH_{0.65}相稳定存在至32 GPa, 值得注意的是, γ_2 -CuH_{0.65}卸压过程中逐渐分解成 γ_1 -CuH_{0.5}相而非室温下最常见的 ϵ -Cu₂H相[12]。与之相反, γ_1 -CuH_{0.5}相稳定存在至19 GPa, 在此过程中, 归属于 ϵ -Cu₂H微弱的衍射峰始终存在。在低于19 GPa的压力下, 金刚石对顶砧压腔内的高压合成的新相全部转换成已知的室温下最稳定和常见的 ϵ -Cu₂H相。

对于一些不活泼的金属, 激光加热是促进新相合成过程中非常有利的手段。本实验所合成的稳定的铜氢化合物具有很高的氢含量。通过比较本实验合成的铜氢化合

物及同周期元素钴和镍的氢化物[18,33]可以得知, 在较高的温度和压力范围内, 单一铜氢化合物可以稳定存在。该实验数据能为后续的高压下金属氢化物研究提供数据支持, 更重要的是, 为后续优良性能金属氢化物的工业化应用提供了参考。

4. 结论

通过高压X射线粉末衍射, 我们探究了50 GPa压力下的铜-氢化合物体系。本实验证实了三种铜-氢化合物相的存在: ϵ -Cu₂H、 γ_0 -CuH_{0.15}以及 γ_1 -CuH_{0.5}, 并探究了它们的结构转变随压力的变化, 这些化合物的结构和性质与已知的研究结果吻合。在30 GPa压力下对铜氢化合物体系激光加热, 我们合成了目前已知的最高含氢量的铜氢化合物 γ_2 -CuH_{0.65}, 该化合物为同族金属中含氢量最高且室温下稳定存在的金属氢化物。这项研究对于深入理解和研究储氢材料具有重要作用, 同时为贵金属族银、金氢化物体系的合成和稳定性研究提供数据参考。

Acknowledgements

Philip Dalladay-Simpson and Ross T. Howie acknowledge their respective “1000 Talents” awards. Miriam Peña-Alvarez acknowledges the support of the European Research Council (ERC) Grant HECATE (695527) secured by Graeme Ackland. Parts of this research were conducted at the APS facility under proposal No.51037 at the GSE-CARS beamline. Finally, the authors would like to thank Eran Greenberg and Vitali Prakapenka for their assistance during the course of the data collection.

Compliance with ethics guidelines

Jack Binns, Miriam Peña-Alvarez, Mary-Ellen Donnelly, Eugene Gregoryanz, Ross T. Howie, and Philip Dalladay-Simpson declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Drozdov AP, Erements MI, Troyan IA, Ksenofontov V, Shylin SI. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride

表1 Cu, Cu₂H, γ_1 -CuH_{0.5}和 γ_2 -CuH_{0.65}的Birch-Murnaghan状态方程

Phase	$V_0 (\text{\AA}^3)$	$B_0 (\text{GPa})$	B_0'
Cu [27]	47.24	137.4	5.52
Cu ₂ H (Vinet) [12]	26.2(1)	145(5)	4.8(3)
γ_1 -CuH _{0.5}	52.1(14)	220(99)	3(3)
γ_2 -CuH _{0.65}	56.3(6)	145(11)	4 (fixed)

V_0 : volume at ambient pressure; B_0 : bulk modulus at ambient pressure; B_0' : first derivative of the bulk modulus.

- system. *Nature* 2015;525:73–6.
- [2] Somayazulu MS, Finger LW, Hemley RJ, Mao H. High-pressure compounds in methane-hydrogen mixtures. *Science* 1996;271(5254):1400–2.
- [3] Binns J, Dalladay-Simpson P, Wang M, Ackland GJ, Gregoryanz E, Howie RT. Formation of H₂-rich iodine-hydrogen compounds at high pressure. *Phys Rev B* 2018;97(2):024111.
- [4] Howie RT, Guillaume CL, Scheler T, Goncharov AF, Gregoryanz E. Mixed molecular and atomic phase of dense hydrogen. *Phys Rev Lett* 2012;108(12):125501.
- [5] Dalladay-Simpson P, Howie RT, Gregoryanz E. Evidence for a new phase of dense hydrogen above 325 gigapascals. *Nature* 2016;529(7584):63–7.
- [6] Howie RT, Turnbull R, Binns J, Frost M, Dalladay-Simpson P, Gregoryanz E. Formation of xenon-nitrogen compounds at high pressure. *Sci Rep* 2016;6(1):34896.
- [7] Binns J, Dalladay-Simpson P, Wang M, Gregoryanz E, Howie RT. Enhanced reactivity of lithium and copper at high pressure. *J Phys Chem Lett* 2018;9(11):3149–53.
- [8] Li B, Ding Y, Kim DY, Ahuja R, Zou G, Mao HK. Rhodium dihydride (RhH₂) with high volumetric hydrogen density. *Proc Natl Acad Sci USA* 2011;108(46):18618–21.
- [9] Kim DY, Scheicher RH, Pickard CJ, Needs RJ, Ahuja R. Predicted formation of superconducting platinum-hydride crystals under pressure in the presence of molecular hydrogen. *Phys Rev Lett* 2011;107(11):117002.
- [10] Antonov VE. Phase transformations, crystal and magnetic structures of highpressure hydrides of d-metals. *J Alloys Compd* 2002;330–332:110–6.
- [11] Burtovyy R, Tkacz M. High-pressure synthesis of a new copper hydride from elements. *Solid State Commun* 2004;131(3–4):169–73.
- [12] Donnerer C, Scheler T, Gregoryanz E. High-pressure synthesis of noble metal hydrides. *J Chem Phys* 2013;138(13):134507.
- [13] Wurtz A. On copper hydride. *C R Hebd Acad Sci Paris* 1844;18:702. French.
- [14] Hasin P, Wu Y. Sonochemical synthesis of copper hydride (CuH). *Chem Commun* 2012;48(9):1302–4.
- [15] Fukai Y. The metal-hydride system. 2nd ed. Berlin: Springer Verlag; 2005.
- [16] Fitzsimons NP, Jones W, Herley PJ. Studies of copper hydride. *J Chem Soc* 1995;91:713–8.
- [17] Pépin CM, Geneste G, Dewaele A, Mezouar M, Loubeyre P. Synthesis of FeH₅: a layered structure with atomic hydrogen slabs. *Science* 2017;357(6349):382–5.
- [18] Wang M, Binns J, Donnelly ME, Peña-Alvarez M, Dalladay-Simpson P, Howie RT. High pressure synthesis and stability of cobalt hydrides. *J Chem Phys* 2018;148(14):144310.
- [19] Fei Y, Ricolleau A, Frank M, Mibe K, Shen G, Prakapenka V. Toward an internally consistent pressure scale. *Proc Natl Acad Sci USA* 2007;104(22):9182–6.
- [20] Mao HK, Xu J, Bell PM. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J Geophys Res* 1986;91(B5):4673.
- [21] Goncharov AF, Prakapenka VB, Struzhkin VV, Kantor I, Rivers ML, Dalton DA. X-ray diffraction in the pulsed laser heated diamond anvil cell. *Rev Sci Instrum* 2010;81(11):113902.
- [22] Prescher C, Prakapenka VB. DIOPTAS: a program for reduction of twodimensional X-ray diffraction data and data exploration. *High Press Res* 2015;35(3):223–30.
- [23] Petříček V, Dušek M, Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general features. *Z Kristallogr Cryst Mater* 2014;229(5):345–52.
- [24] Baranowski B, Bochenńska K. The free energy and entropy of formation of nickel hydride. *Z Phys Chem (NF)* 1965;45(8):140–52.
- [25] Ponyatovskii EG, Antonov VE, Belash IT. Properties of high pressure phases in metal-hydrogen systems. *Sov Phys Usp* 1982;25(8):596–619.
- [26] Prakapenka VB, Kubo A, Kuznetsov A, Laskin A, Shkurikhin O, Dera P, et al. Advanced flat top laser heating system for high pressure research at GSECARS: application to the melting behavior of germanium. *High Press Res* 2008;28(3):225–35.
- [27] Dewaele A, Loubeyre P, Mezouar M. Equations of state of six metals above 94 GPa. *Phys Rev B Condens Matter Phys* 2004;70(9):1–8.
- [28] Baranowski B, Majchrzak S, Flanagan TB. The volume increase of FCC metals and alloys due to interstitial hydrogen over a wide range of hydrogen contents. *J Phys F Met Phys* 1971;1(3):258–61.
- [29] Somenkov VA, Glazkov VP, Irodova AV, Kurchotov IV. Crystal structure and volume effects in the hydrides. *J Less Common Met* 1987;129:171–80.
- [30] Hemmes H, Driessen A, Griessen R, Gupta M. Isotope effects and pressure dependence of the T_c of superconducting stoichiometric PdH and PdD synthesized and measured in a diamond anvil cell. *Phys Rev B Condens Matter* 1989;39(7):4110–8.
- [31] Scheler T, Degtyareva O, Marqués M, Guillaume CL, Proctor JE, Evans S, et al. Synthesis and properties of platinum hydride. *Phys Rev B Condens Matter Phys* 2011;83(21):1–5.
- [32] Degtyareva O, Proctor JE, Guillaume CL, Gregoryanz E, Hanfland M. Formation of transition metal hydrides at high pressures. *Solid State Commun* 2009;149:1583–6.
- [33] Baranowski B, Filipek SM. 45 years of nickel hydride—history and perspectives. *J Alloys Compd* 2005;404–406:2–6.