

[Accueil](#) » [Actualités](#) »

Oxyhydrure de BaTiO₃ : publication Franco-Japonaise dans Nature Materials

An oxyhydride of BaTiO₃ exhibiting hydride exchange and electronic conductivity / Un oxyhydrure de BaTiO₃ présentant des propriétés d'échange d'ions hydrure et de conductivité électronique

Authors

Y. Kobayashi, O.J. Hernandez, T. Sakaguchi, T. Yajima, T. Roisnel, Y. Tsujimoto, M. Morita, Y. Noda, Y. Mogami, A. Kitada, M. Ohkura, S. Hosokawa, Z.Li, K. Hayashi, Y. Kusano, J.E. Kim, N. Tsuji, A. Fujiwara, Y. Matsushita, K. Yoshimura, K. Takegoshi, M. Inoue, M. Takano, H. Kageyama

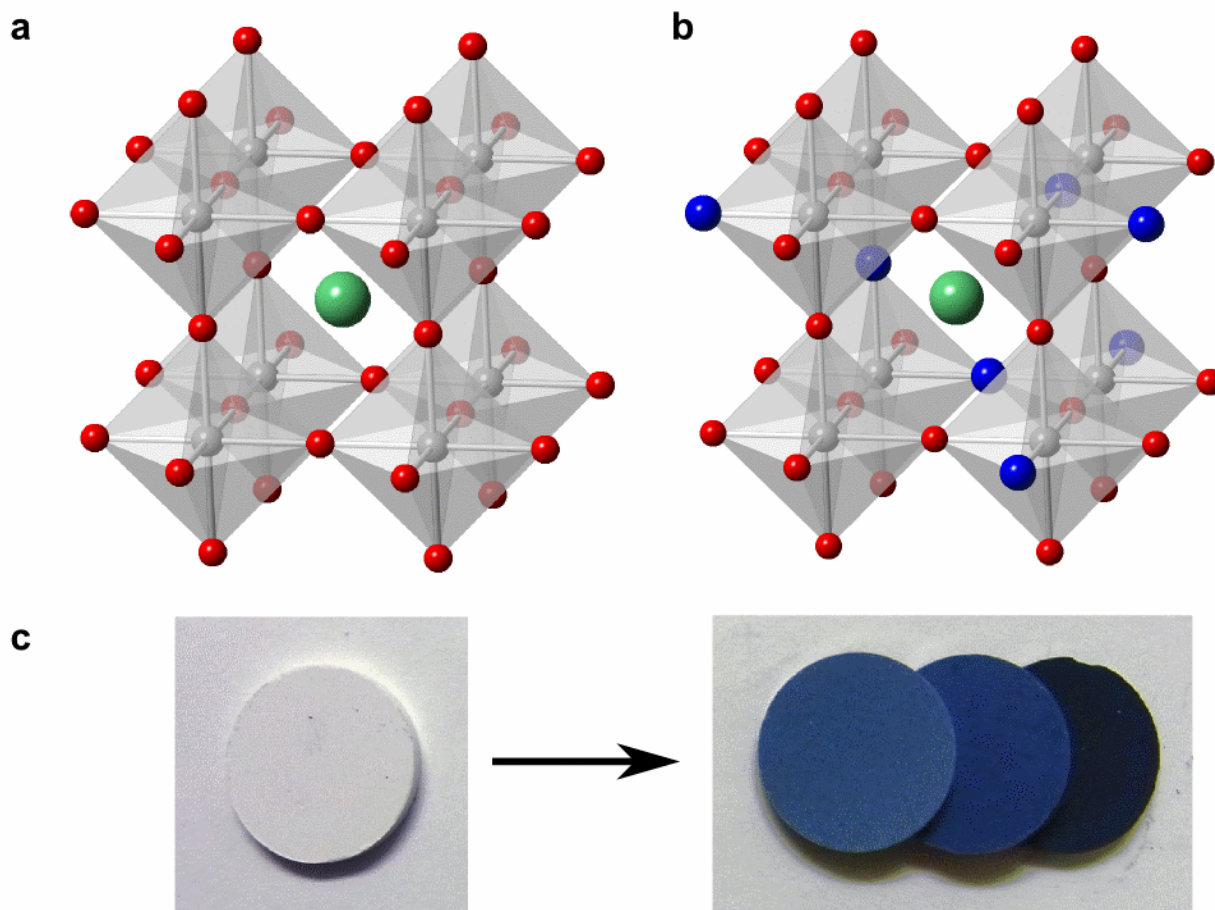
Accepté pour publication dans Nature Materials (DOI : 10.1038/NMAT3302).

[Retrouvez l'article sur le site de Nature Materials.](#)

Contribution de deux membres de l'UMR CNRS 6226 Sciences Chimiques de Rennes (Olivier Hernandez : Maître de Conférences de l'Université de Rennes 1 ; Thierry Roisnel : Ingénieur de Recherche au CNRS), en collaboration avec le Pr. Hiroshi Kageyama (Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Université de Kyoto, Japon) et ses collègues de différents laboratoires de recherche japonais : Université de Kyoto, Institut Technologique de Tokyo, Université Kurashiki, Institut National de la Science de Matériaux ('NIMS'), Institut Japonais de Recherche sur le Rayonnement Synchrotron ('SPRING-8/JASRI').

Résumé

Dans les oxydes cristallins, la substitution de l'anion O²⁻ par des anions non-oxydes (F⁻, S²⁻, N³⁻, etc.) est bien connue pour potentiellement générer de nouvelles fonctionnalités intéressantes. En revanche la substitution chimique de l'oxygène par un anion hydrure H⁻ est beaucoup plus rare et donne lieu à la formation d'un *oxyhydrure*. Un nombre extrêmement restreint d'oxyhydrures comportant des quantités significatives d'anions H⁻ a été rapporté dans la littérature, essentiellement avec des éléments chimiques très électropositifs, ou en tant qu'oxydes de cobalt en couche présentant des degrés d'oxydation exceptionnellement bas. En partant de la perovskite BaTiO₃, matériau de l'électronique très connu, abondant et non toxique, la réduction topochimique par l'hydrure de calcium CaH₂ à moyenne température (moins de 600°C) a permis d'isoler dans un premier temps des composés de formule supposée BaTiO_{3-x}. Grâce notamment à la complémentarité de la diffraction des neutrons et du rayonnement synchrotron sur poudre, la coexistence en occupation statistique sur le même site cristallographique d'anions hydrure avec l'oxygène a ensuite été découverte, conduisant à la stœchiométrie correcte BaTiO_{3-x}H_x. Les concentrations en ions H⁻ atteignent jusqu'à 20% du site anionique et le degré d'oxydation du titane (Ti^{3+/4+}) n'est pas exotique. BaTiO_{3-x}H_x est semiconducteur et relativement stable mais surtout l'espèce hydrure s'avère échangeable en quelques heures avec l'hydrogène gazeux dès 400°C. Cette mobilité remarquable des anions hydrures dans ce solide est inattendue compte tenu à la fois d'une température aussi basse et du nombre négligeable de lacunes, habituels véhicules de la diffusion ionique. Au-delà d'une concentration seuil en H⁻, la mise en jeu de mécanismes originaux de diffusion ultra-rapide de l'hydrogène selon des chemins évitant les anions oxydes est donc soupçonnée. Outre cette implication dans la compréhension fondamentale des phénomènes de transport d'hydrogène, la préparation – à partir de cette perovskite BaTiO₃ archétypale – de toute une famille prometteuse de nouveaux oxyhydrures de titanate peut maintenant s'envisager. On peut espérer que ces futurs composés pourront venir avantageusement s'ajouter aux matériaux électroniques, magnétiques ou conducteurs protoniques récemment créés grâce à la fabuleuse boîte à outils que constitue la manipulation cinétiquement contrôlée par chimie douce d'oxydes de métaux de transition.



© 2012 Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. All Rights Reserved. / Authors : Y. Kobayashi, O.J. Hernandez, T. Sakaguchi, T. Yajima, T. Roisnel, Y. Tsujimoto, M. Morita, Y. Noda, Y. Mogami, A. Kitada, M. Ohkura, S. Hosokawa, Z.Li, K. Hayashi, Y. Kusano, J.E. Kim, N. Tsuji, A. Fujiwara, Y. Matsushita, K. Yoshimura, K. Takegoshi, M. Inoue, M. Takano, H. Kageyama

BaTiO₃ et son oxyhydrure.

a) En tant que perovskite ABO_3 typique, BaTiO₃ est formée par des octaèdres TiO₆ reliés par les sommets entourant des cations A (A = Ba, Sr, Ca etc.) en vert. b) L'oxyhydrure BaTiO_{3-x}H_x où les anions oxydes en rouge ont été remplacés statistiquement par des anions hydrures en bleu. c) Le changement de couleur accompagnant la réduction et l'insertion d'hydrures. Les trois pastilles bleu-noir sont de compositions approximatives (de la gauche vers la droite) BaTiO_{2,9}H_{0,1}, BaTiO_{2,7}H_{0,3} et BaTiO_{2,5}H_{0,5}.

© 2012 - UMR CNRS 6226 - Institut des Sciences Chimiques de Rennes - H