

Le proton dans les solides : des espèces originales et mal connues

L'hydrogène est un élément à part. On a longtemps pensé qu'il n'y avait pas de H₂ natif sur Terre avant de découvrir que dans les dorsales océaniques et ailleurs sous terre comme au Mali, des réactions de protons et/ou d'eau sur Fe²⁺ produisaient du H₂. Depuis peu, on sait aussi que des oxydes anhydres, naturels ou synthétiques (pérovskites, olivine, obsidienne, silice...), hébergent de faibles teneurs d'« hydrogène », égales ou inférieures au pourcent [1]. Vu le volume de ces roches, ce dopage a des implications importantes dans des domaines aussi variés que la mécanique des roches aux grandes profondeurs et les éruptions volcaniques, l'origine de l'eau sur Terre, mais aussi la conduction ionique (protonique) dans les électrolytes et électrodes à la base des futurs dispositifs de production ou de stockage d'énergie « propres » utilisant le vecteur hydrogène (électrolyseurs, piles à combustible, convertisseur de CO₂) [2].

Du fait de sa très petite taille, à mi-chemin entre celle de l'électron et du plus petit des ions, Li⁺, le proton et ses propriétés en phase solide sont véritablement uniques. Sa localisation actuelle en haut de la colonne des alcalins du tableau périodique est insatisfaisante [3]. Un positionnement double dans les colonnes des alcalins et des éléments non métalliques fut proposé par Mendeleïev, l'élément hydrogène donnant aussi bien un cation (dans les oxydes) qu'un anion (dans les métaux) ! De plus, le proton, avec la liaison hydrogène, est le seul atome pouvant établir une liaison « élastique ».

« Classiquement » – et c'est le cas le plus fréquent –, du fait de sa faible taille et d'absence de couche électronique, le proton pénètre celle d'un atome proche appelé « accepteur », formant ainsi les ions hydroxyle (OH⁻), oxonium (H₃O⁺), ammonium (NH₄⁺), hydrazinium (N₂H₅⁺) (figure 1)... Ces espèces établissent elles-mêmes des liaisons hydrogène plus ou moins fortes avec leur environnement et on peut obtenir des espèces plus grosses comme H₅O₂⁺, H₇O₃⁺ ou même H₉O₄⁺, ceci aussi bien en phase solide que dans l'espace. Avec l'augmentation de la force de la liaison hydrogène, la distance entre « donneur » et « accepteur » se réduit, allant de ~ 0,295 nm en l'absence de liaison hydrogène (vibrateur X-H libre, figure 2) à ~ 0,237 nm dans un ion hydroxonium H₂-O-H⁺-O-H₂ (liaison X-H-X forte et symétrique), les distances O-H étant d'environ 0,095 nm. En conséquence, la température à laquelle l'énergie thermique kT est supérieure à la profondeur du puits de potentiel varie typiquement de ~ 700 K à moins de 100 K selon la force de la liaison.

La faible masse du proton lui confère une dynamique très particulière : les vibrations d'élongation de la liaison X-H « libre » apparaissent à haut nombre d'onde et en fonction du couplage (électrique et/ou mécanique) avec les autres atomes, leur position peut varier de plus de 2 000 cm⁻¹ (figure 2) et leur largeur de plus de 500 cm⁻¹ [2, 4].

Si les composés possédant des ions OH⁻ sont légion, les ions H₅O₂⁺ ne sont observés que dans certains hydrates comme les sels de Keggin [PM₁₂O₄₀](H₅O₂)·5H₂O (M : Mo, W, Si), [C₆H₂(NO₂)₃SO₃](H₅O₂)·2H₂O, [V(H₂O)₆(H₅O₂)(CF₃SO₃)₄], Y[C₂O₄](H₅O₂)H₂O, etc. et dans des sels anhydres comme [ClO₄](H₅O₂) ou [Br](H₅O₂). Des composés naturels contiennent aussi l'ion hydroxonium comme (H₅O₂)Fe(SO₄)₂·2H₂O [2]. En fait, si la structure de l'ion H₃O⁺ à très basse température (< 20 K) est assez bien documentée, celle de l'ion H₅O₂⁺ symétrique l'est déjà moins, et aux températures plus élevées, les travaux sont très limités. Or, en fonction de la force des liaisons proton-réseau hôte, un désordre dynamique apparaît par étapes, désordre à l'origine des remarquables propriétés électriques des composés. En température, les ions H₅O₂⁺ sont décrits comme une combinaison dynamique des espèces H₅O₂⁺, H₃O⁺ et H₂O, le désordre dynamique se produisant lorsque l'énergie thermique kT dépasse la force de chacune des liaisons hydrogène.

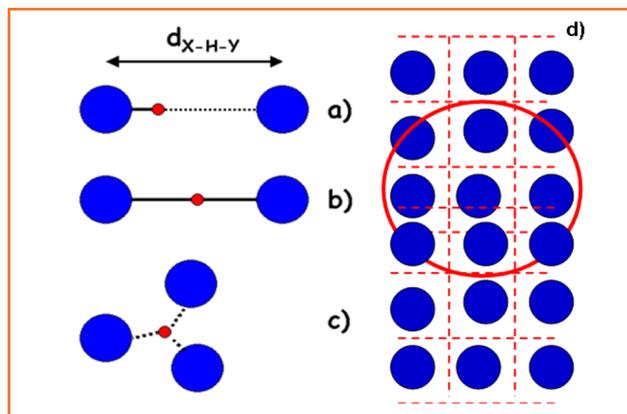


Figure 1 - Différents « cas limites » de protons pouvant être présents dans un solide : a) proton (en rouge) pénétrant le volume électronique d'un accepteur (en bleu) et établissant une liaison hydrogène faible avec un voisin ; b) proton établissant une liaison hydrogène symétrique entre deux accepteurs ; c) proton « libre » occupant un site défini par plusieurs accepteurs ; d) proton délocalisé sur quelques sites (« polaronique » à l'intérieur du cercle rouge) ou gaz de proton délocalisé le long de chemins de conduction (d'après [2]).

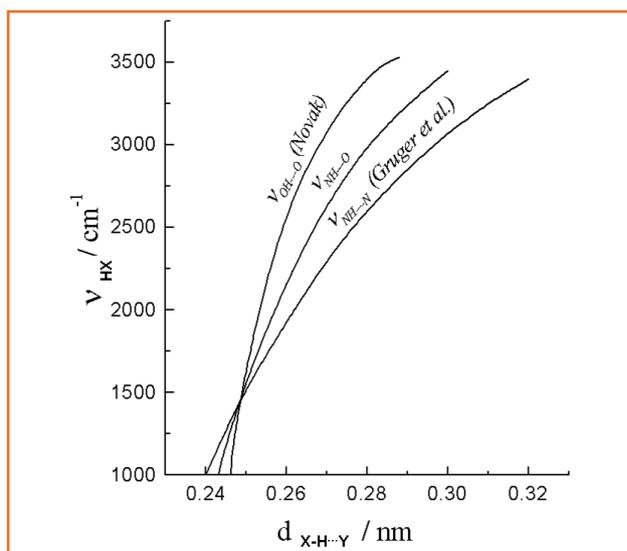


Figure 2 - Corrélations expérimentales entre le centre de gravité du massif d'élongation $\nu_{X-H...Y}$ (X ou Y = N ou O) et la distance entre donneur et accepteur de proton (d'après [4]).

Par déshydratation partielle, les structures mentionnées ci-dessus donnent des homologues hébergeant l'ion H₃O⁺. Sa taille plus faible, comparable à celle de l'ion K⁺, lui permet d'exister dans un nombre important de réseaux hôtes. Les plus remarquables, en particulier du fait de leurs exceptionnelles propriétés de conduction protonique, ont commencé à attirer l'attention des (électro)chimistes et physiciens du solide dans les années 1980, après le premier choc pétrolier. Nous prendrons l'exemple de deux composés exceptionnels, deux superconducteurs ioniques : le composé appelé HUP ([M]UO₂PO₄·3H₂O, M : H₃O⁺, K⁺, Li⁺...) et les aluminés β/β' d'(hydr)oxonium et d'ammonium (11 Al₂O₃ 1,3 M₂O, M : H₃O⁺, NH₄⁺, mais aussi Na⁺, Li⁺, K⁺) [2]. Cette dernière famille de composés est d'ailleurs à la base d'une des rares solutions industrielles de stockage d'énergie électrique (> 450 MW installés) : les batteries Na/β alumina/NaS_x commercialisées par NGK-TEPCO [5].

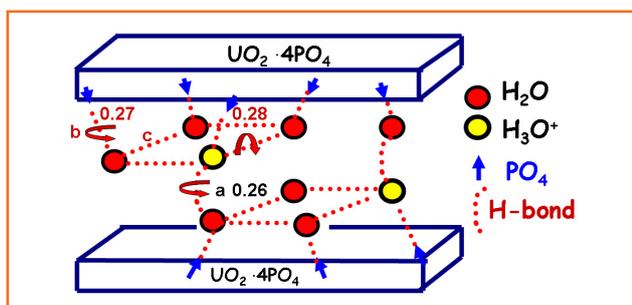


Figure 3 - Schéma de la structure de la bicouche d'eau protonée de HUP ($(\text{H}_3\text{O})\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ; les longueurs des différentes liaisons hydrogène sont indiquées (nm).

Le composé HUP a une structure lamellaire (figure 3) : une bicouche formée de carrés de molécules d'eau « protonée » alterne avec une couche d'ions UO_2 coordonnés par un carré d'ions PO_4 . Par étape, à ~ 150 , 200 et 270 K, les différentes liaisons hydrogène (a, b et c) sont rompues par l'agitation thermique, ce qui permet une rotation libre autour des axes indiqués figure 3, et au-dessus de 300 K, on obtient un liquide acide bidimensionnel dans une matrice solide, état à l'origine de la superconduction protonique. Cet état de phase liquide ionique et conducteur à dimensionnalité restreinte à l'intérieur d'un réseau hôte stable est la caractéristique des superconducteurs ioniques et fut pressenti dès les années 1930 [2]. Il en est de même pour la structure alumine β/β'' , mais les couches séparant le plan de conduction sont plus épaisses (couches de structure spinelle) et la présence de piliers Al-O-Al rendant les blocs spinels solidaires donne au réseau hôte une plus grande stabilité thermique ($\sim 1\ 000$ K).

Au-delà de 700 - 900 K aux pressions partielles d'eau usuelles, les espèces (H_3O^+ , NH_4^+ ...) perdent leur molécule-support. Le proton désolvaté est très polarisant et beaucoup de structures sont alors déstabilisées. Les sulfates et sélénates acides sont un bon exemple. Le proton pontre les ions XO_4 adjacents (X : S, Se ou P) pour former des chaînes ou des dimères, jusqu'à une certaine température (417 K pour CsHSO_4) où l'agitation thermique devient suffisamment forte pour annihiler la liaison hydrogène : les espèces HXO_4 tournent alors quasi librement et le transfert de proton donne lieu à une superconductivité du fait de la délocalisation des protons selon un chemin complexe. À plus haute température (~ 520 K), certains ions XO_4 polymérisent et la structure est détruite [2] avec élimination des protons.

Dans tous ces composés, la stabilité thermique est d'autant plus faible que la teneur en proton est élevée. La meilleure stabilité thermique est observée pour des oxydes « nominalement anhydres ».

En effet, des structures fortement covalentes et contenant des lacunes d'ion oxygène comme les pérovskites (ABO_3 : Ba/Sr/Ca-Zr/Ce/Ti- O_3) peuvent être partiellement remplies par l'insertion/dismutation de molécules d'eau sous l'action combinée d'un champ électrique ou d'une « forte » pression de vapeur d'eau (10 - 20 bar et plus) [6]. Une substitution partielle des ions B^{4+} par des ions M^{3+} comme des terres rares est nécessaire pour former et stabiliser les lacunes d'ions oxygène. Les teneurs en H restent faibles (% ou moins), sinon l'hydrolyse (formation d'ions hydroxyle) détruit la structure. Ces composés restent stables à plus de $1\ 000$ K et dès les années 1960, la possibilité d'utiliser ces céramiques pérovskites comme électrolyte d'une pile à combustible a été démontrée [7]. Le travail fut repris au Japon dans les années 1980, après le premier choc pétrolier [2], et les matériaux, électrolytes et électrodes, et leurs dispositifs optimisés font l'objet de nombreux travaux ces dix dernières années avec la conception de différents prototypes d'électrolyseurs, de piles à combustible et même de convertisseurs de CO_2 (réaction de CO_2 avec l'hydrogène « naissant » produit par l'électrolyseur pour donner du syngas ou des produits chimiques à plus haute valeur ajoutée) [2, 8].

La caractérisation et l'optimisation des céramiques d'oxydes anhydres dopés par des protons sont difficiles du fait de la faible teneur en protons (souvent comparable à celle des protons s'adsorbant à la surface de la céramique, si sa densification n'est pas suffisante) et que la technique « classique » d'analyse des composés « hydrogénés », la spectroscopie infrarouge, est inopérante vu la faible teneur en protons et leur type particulier ne donnant pas de signature mesurable. Seules les diffusions neutroniques et les techniques d'analyse nucléaire (RBS, ERDA...) sont efficaces, mais les instruments sont rares et difficiles d'accès [1, 9-10]. La diffusion neutronique, et tout particulièrement la diffusion inélastique incohérente (DIIN), technique donnant un spectre analogue à ceux de spectroscopies infrarouge et Raman, est bien adaptée. À la différence des deux techniques optiques, tous les modes de vibration sont actifs, sans règles de sélection. De par la très forte section efficace incohérente du proton, cent à mille fois supérieure à celle des autres noyaux, la DIIN voit toutes les sortes de protons (figure 1) [9]. Ainsi, des protons « indépendants » (c'est-à-dire libres de liaison covalente) ont été observés dans plusieurs composés présentant à la fois une conduction protonique et une conduction électronique (sels de Keggin anhydres [11], polyanilines [2, 9-10], MnO_2 [2, 12] et même charbons [12]), ce qui laisse penser que ces espèces sont stabilisées par couplage avec des défauts, notamment électroniques (polarons). De tels protons sont aussi suspectés dans les oxydes anhydres à moyenne température [6, 10].

L'étude des propriétés particulières du proton dans les solides est un nouveau domaine : la protonique, différent de l'électronique et de l'ionique du solide. Les raisons du peu de connaissances sur de nombreuses espèces protoniques résultent à la fois de la complexité expérimentale (en particulier le contrôle de la pression partielle d'eau, les faibles teneurs et la difficulté de différencier conduction de volume, aux joints de grain et de surface) et de la nécessité de recourir à des techniques d'analyse peu accessibles aux chimistes. La teneur en H ou (équivalent) H_2O est souvent non mentionnée/non mesurée pour de nombreux composés [10]. De plus, les propriétés les plus intéressantes apparaissent à des températures où les espèces sont aux limites de leur puits de potentiel, dans ou près du continuum, domaine encore peu accessible à la modélisation.

- [1] Bureau H. *et al.*, Determination of hydrogen content in geological samples using elastic recoil detection analysis (ERDA), *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2009**, 73, p. 3311 ; Bureau H., Keppler H., Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: experimental evidence and geochemical implications, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1999**, 165, p. 187.
- [2] Colombari P., *Proton Conductors - Solids, Membranes and Gels-Materials and Devices*, Cambridge University Press, **1992** (nouvelles éd. 2008 et 2011).
- [3] Hérol A., Une réflexion sur les éléments chimiques : leur division en quatre classes, *L'Act. Chim.*, **2011**, 355, p. 52.
- [4] Novak A., Hydrogen bonding in solids: correlation of spectroscopic and crystallographic data, *Struct. Bond.*, **1974**, 18, p. 177.
- [5] <https://www.ngk.co.jp/nas> (dernier accès : 11/02/2016).
- [6] Colombari P., Zaafrani O., Słodczyk A., Proton content and nature in perovskite ceramic membranes for medium temperature fuel cells and electrolyzers, *Membranes*, **2012**, 2(3), p. 493.
- [7] Forrat F. *et al.*, Électrolyte solide à base de AlLaO_3 : application aux piles à combustible, *Acad. Sci. Paris*, **1964**, 259, p. 2813.
- [8] *Solid State Proton Conductors, Properties and Applications in Fuel Cells*, P. Knauth, M.L. Di Vona (eds), John Wiley & Sons, **2012** ; *Proton-Conducting Ceramics: From Fundamentals to Applied Research*, M. Marrony (ed.), Pan Stanford Publishing, **2016**.
- [9] Colombari P., Tomkinson J., Novel forms of hydrogen in solids: the ionic proton and the "free" proton, *Solid State Ionics*, **1997**, 97, p. 123.
- [10] Colombari P., Proton and protonic species: the hidden face of solid state chemistry. How to measure H-content in materials?, *Fuel Cells*, **2013**, 13(1), p. 6.
- [11] Mioc U.B., Colombari P., Davidovic M., Tomkinson J., Inelastic neutron scattering study of protonic species during the thermal dehydration of 12-tungstophosphoric hexahydrate, *J. Mol. Struct.*, **1994**, 326, p. 99.
- [12] Fillaux F., New proton dynamics in solids revealed by vibrational spectroscopy with neutrons, *J. Mol. Struct.*, **1999**, 511, p. 35.

Cette fiche a été préparée par **Philippe Colombari**, directeur de recherche au CNRS (Sorbonne Universités-UPMC, UMR 8233 MORARIS, philippe.colombari@upmc.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bléneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et téléchargeables librement sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.