

**UNIVERSITE ABDOU MOUMOUNI DE NIAMEY**

--- FACULTE DES SCIENCES ---

**THESE**

CS-036 35

présentée à l'Université Abdou Moumouni de Niamey

pour obtenir

le grade de **Docteur d'Etat**

*Mention Sciences*

**RELAXATION DIELECTRIQUE ET SITES D'ADSORPTION**

**DANS DES ZEOLITES FAUJASITES ET MORDENITE :**

**INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ADSORBAT**

par

**Alassane ABDOULAYE**

*(Docteur Université Montpellier II)*

***Soutenu le 04 septembre 1999 devant le jury composé de :***

Mmes KRA Gabrielle, Professeur, Université de Cocody (Abidjan)

HOUPHOUËT-BOIGNY Denise, Professeur, Université de Cocody (Abidjan)

MM KABRE Simeon, Professeur, Université de Ouagadougou

ZANCHETTA Jean-Victor, Professeur, Université Montpellier II

IKHIRI Khalid, Professeur, Université Abdou Moumouni de Niamey

## Remerciements

Ce travail a été réalisé, en alternance entre le Département de Chimie de l'Université A. Moumouni de Niamey et l'Equipe de Chimie Physique du Laboratoire de Physico-Chimie de la Matière Condensée, UMR 5617-CNRS de l'Université Montpellier II.

Monsieur le Professeur J.V. Zanchetta, après avoir dirigé ma thèse d'Université, a accepté que je réalise cette thèse d'Etat sous sa direction. Il m'a fait bénéficier de meilleures conditions de travail et m'a prodigué de précieux conseils. Au delà de ses grandes compétences scientifiques, il a toujours fait preuve de qualités humaines et d'une élégance dans le comportement. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur S. Kabré pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur.

Madame le Professeur G. Kra m'a honoré, malgré ses nombreuses occupations, en acceptant de prendre place parmi les membres du jury en tant que rapporteur. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Madame le Professeur Houphouët-Boigny me fait l'honneur d'examiner ce travail. Je tiens à la remercier très sincèrement.

Monsieur le Professeur K. Ikhiri a accepté de co-diriger ce travail, malgré ses nombreuses activités. Qu'il reçoive ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur J.C. Giuntini a été à mes côtés durant le déroulement de ce travail. Je tiens à le remercier, très vivement pour le grand intérêt qu'il a porté à mon travail. Ses compétences scientifiques et son enthousiasme ont beaucoup contribué à l'aboutissement de cette thèse.

Monsieur le Professeur J. Vanderschueren m'a accueilli dans son laboratoire à Liège. Ainsi, toutes les expériences de courants thermiquement stimulés ont été réalisées sous sa responsabilité. Je tiens à le remercier très sincèrement pour son hospitalité, sa sympathie et ses grandes qualités scientifiques.

Monsieur F. Henn a été très disponible. Je le remercie pour les nombreuses discussions très fructueuses que nous avons eues.

J'adresse également mes remerciements à l'équipe de M. le Professeur R. Fourcade qui m'a permis de réaliser les mesures d'analyse thermogravimétrique.

Je remercie la mission de coopération française et d'action culturelle pour la prise en charge de mes séjours en France.

Enfin, je remercie tout ce qui ont contribué, à quelque niveau que ce soit, à l'aboutissement de ce travail, et particulièrement mon épouse.

# SOMMAIRE

# SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: LES ZEOLITES : STRUCTURES, PROPRIETES ET CARACTERISATIONS	4
I-1: Introduction	5
I-2: Structures des zéolites	5
I-2-1: Structure de la faujasite	7
I-2-2: Structure de la mordénite	9
I-3: Propriétés des zéolites	13
I-3-1: Adsorption de gaz	13
I-3-2: Propriétés diélectriques des zéolites	16
I-4: Caractérisations des échantillons	17
I-5: Quelques applications des zéolites	20
I-6: Conclusion	22
Références bibliographiques	23
CHAPITRE II: LE PHENOMENE DE POLARISATION ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	27
II-1: Introduction	28
II-2: Le phénomène de polarisation	28
II-2-1: Rappels sur la théorie phénoménologique de la conductivité	28
II-2-2: Représentation microscopique du déplacement des porteurs de charges	29
II-2-3: Rappels des différents types de polarisation	31
II-2-4: Modélisation de la polarisation d'orientation	32
II-3: Techniques expérimentales	38
II-3-1: Spectroscopie d'Impédance Complexe	38
II-3-2: Spectroscopie TSC/RMA	47
II-4: Méthode d'analyse des spectres expérimentaux	55
II-4-1: Méthode de Bucci, Fieschi et Guidi (BFG)	55
II-4-2: Analyse par la Distribution des Temps de Relaxation (ADTR)	57
II-5: Conclusion	59
Références bibliographiques	60

CHAPITRE III: ETUDE COMPARATIVE DU PROCESSUS D'HYDRATATION DE DEUX FAUJASITES	61
III-1: Introduction	62
III-2: Résultats expérimentaux	63
III-2-1: Spectroscopie d'Impédance Complexe	63
III-2-2: Spectrométrie TSC/RMA	69
III-3: Interprétation des résultats expérimentaux	77
III-3-1: Composante continue de la conductivité électrique	77
III-3-2: Relaxation	80
III-4: Conclusion	88
Références bibliographiques	89
CHAPITRE IV: ETUDE DU PROCESSUS D'ADSORPTION D'UNE MORDENITE	92
IV-1: Introduction	93
IV-2: Résultats expérimentaux	94
IV-2-1: Spectroscopie d'Impédance Complexe	94
IV-2-2: Spectroscopie TSC/RMA	99
IV-3: Interprétation des résultats expérimentaux	101
IV-3-1: SIC: Composante de polarisation	102
IV-3-2: Spectroscopie TSC/RMA	105
IV-4: Conclusion	112
Références bibliographiques	114
CHAPITRE V: ANALYSE DE L'ADSORPTION DE DIFFERENTS SOLVANTS SUR UNE MORDENITE	117
V-1: Introduction	118
V-2: Résultats expérimentaux	121
V-3: Interprétation	124
V-3-1: Influence de l'adsorbat sur l'énergie des sites	124
V-3-2: Influence de l'adsorbat sur la répartition des cations	131
V-4: Conclusion	134
Références bibliographiques	136
CONCLUSION	138

*"L'homme ne doit jamais cesser de croire que  
l'incompréhensible peut se comprendre, sans  
cela, il renoncerait à la recherche."*

*GOETHE*

# INTRODUCTION



## Introduction

Les systèmes poreux, en général, et les zéolites en particulier, sont étudiés depuis longtemps par de nombreuses techniques conduisant à la détermination des paramètres les plus évidents : surface, porosité, ... L'ensemble de ces résultats, ne donne aucune information sur la dynamique des ions. Par ailleurs, l'aspect structural n'a jamais été oublié dans la caractérisation de ces milieux. Ainsi, de nombreux travaux utilisant la diffraction des rayons X, l'infrarouge, la RMN ou le MEB, ...ont conduit à mieux définir ces composés. Comme nous le verrons, dans le cas des zéolites, il s'agit de solides microporeux possédant des excès de charges négatives dus à une tétracoordination de l'aluminium du réseau. Par conséquent, ces milieux particuliers contiennent des cations de compensation afin d'assurer la neutralité électrique. Ceux-ci sont localisés dans des endroits privilégiés, bien définis, au sein de la structure. Ces endroits ou sites cationiques sont généralement connus, pour toutes les zéolites et leur géométrie établie. Cela étant, la répartition des cations n'est souvent donnée que pour les zéolites déshydratées, mais on ne connaît pas, toujours exactement, la dynamique de déplacement de ces cations. Ainsi, même si les propriétés de conduction ionique des zéolites soient bien connues, le mécanisme de diffusion des ions compensateurs n'est pas parfaitement établi. Plusieurs domaines de relaxation ont été observés dans ces matériaux mais de grandes divergences apparaissent dans les interprétations, de ce double processus de relaxation, proposées par les auteurs qui nous ont précédés.

Les propriétés adsorbantes de ces matériaux ont été largement étudiées, pour leurs nombreuses applications industrielles. La présence d'adsorbat dans la structure de la zéolite, modifie notablement la répartition des cations entre les différents sites. Dans ce cas, on atteint très souvent les limites des techniques habituellement utilisées, pour l'étude de ces matériaux, et pratiquement pour toutes les structures zéolitiques, des incertitudes existent en ce qui concerne la localisation des cations. Le choix de l'instrumentation adaptée à l'investigation de ces matériaux devient alors très important. Les méthodes diélectriques se sont avérées des instruments extrêmement convaincants dans l'étude des milieux divisés, comme c'est le cas ici. En effet, de nombreux travaux sur les charbons et carbones, les argiles et les zéolites entre autres, utilisant la Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC) et/ou la Technique des Courants Thermiquement Stimulés (TSC/RMA), ont permis à l'équipe de Chimie Physique du LPMC, Montpellier II, au sein de laquelle nous avons réalisés ces travaux de se spécialiser dans l'étude de tels milieux. Ils ont permis de mettre en évidence les différences de

comportements des ions piégés dans ces structures, selon l'état d'hydratation même si, la description du processus d'adsorption dans ces solides n'a pas été complètement achevée.

Il nous a paru intéressant, après une étude du système eau-zéolite NaY au cours de notre thèse d'Université, de comparer des zéolites de même structure mais de natures sensiblement différentes dans le cadre des propriétés diélectriques. C'était là, une possibilité de déterminer la sélectivité et la sensibilité des méthodes utilisées à savoir, la SIC et la TSC/RMA. Par ailleurs, sur une zéolite dont la structure est bien connue, la mordenite-Na, l'interaction avec l'eau liée aux cations, dans un premier temps pouvait se révéler importante dans le cadre de la compréhension des mouvements dans les différents sites de ce milieu. Comme ces solides sont partiellement intéressants pour les propriétés adsorbantes à différents titres : technique d'adsorption dans la technologie du vide, pollution, adsorbants de divers liquides et gaz..., nous avons entrepris, sur une mordenite, de voir l'effet de différents adsorbats sur les paramètres caractéristiques de ces matériaux. Il s'agit de ne pas laisser au hasard le choix de tel ou tel adsorbat, mais au contraire de mettre en évidence l'influence des valeurs des polarisabilités, des moments dipolaires, de la taille des molécules d'adsorbats, afin de déterminer les limites possibles de la méthode et des caractéristiques des composés choisis.

Le chapitre I consiste à une présentation générale des zéolites et des caractérisations préliminaires. Un bref rappel du phénomène de polarisation est fait dans le chapitre II, qui traite également des différentes techniques utilisées, la SIC et la TSC/RMA. Le chapitre III est consacré à une étude comparative des deux zéolites faujasites, alors que dans le chapitre IV, nous avons étudié le processus d'hydratation d'une zéolite mordenite. Enfin, le chapitre V est consacré de l'adsorption de différents solvants sur la zéolite mordenite.

# CHAPITRE I

## LES ZEOLITES : STRUCTURES, PROPRIETES ET CARACTERISATIONS

### I-1: Introduction

### I-2: Structures

#### I-2-1: Structure de la faujasite

*I-2-1.a: Sites cationiques*

*I-2-1.b: Répartition des cations*

#### I-2-2: Structure de la mordénite

*I-2-2.a: Sites cationiques*

*I-2-2.b: Répartition des cations*

### I-3: Propriétés des zéolites

#### I-3-1: Adsorption de gaz par les zéolites

*I-3-1.a: Caractéristiques géométriques*

*I-3-1.b: Caractéristiques énergétiques*

#### I-3-2: Propriétés diélectriques des zéolites

### I-4: Caractérisations des échantillons

### I-5: Quelques applications des zéolites

### I-6: Conclusion

## I-1: Introduction

C'est en 1756 que le minéralogiste suédois A.F. Crönstedt [1] découvrit des cristaux qui avaient la particularité de dégager une quantité énorme de vapeur d'eau lorsqu'ils étaient chauffés. Ce phénomène d'intumescence pouvait être répété après exposition du matériau à l'air humide. Il les a nommés zéolites (du grec "pierre qui bout") [2] et les a décrits comme un groupe minéralogique. Les zéolites furent d'abord utilisées dans l'adoucissement des eaux dures, puis comme tamis moléculaire pour la séparation de molécules de tailles et de formes différentes. Mais c'est à partir des années 1930 [3], que leur intervention dans les procédés de l'industrie chimique s'est développée, grâce à leurs remarquables propriétés d'adsorption pour de nombreux composés. Des compagnies chimiques et pétrolières s'intéressent de façon très active aux propriétés catalytiques de ces solides, dans le cadre de la valorisation de certains de leurs produits.

Actuellement, on dénombre près de 40 zéolites naturelles (qui ont été toutes synthétisées par la suite), et plus de 100 nouvelles structures synthétiques, qui n'existent pas dans la nature, sont connues [2]. L'intérêt porté à ces aluminosilicates est étroitement lié à leurs structures particulières. Ainsi, l'étude des zéolites est incontestablement un domaine scientifique et industriel en plein développement.

## I-2: Structures des zéolites

La formule générale donnant la composition de l'unité cellulaire (u.c.) ou maille d'une zéolite est  $M^{n+}_x n (AlO_2)_x (SiO_2)_y, mH_2O$ , où M est un cation échangeable de valence n et m est le nombre de molécules d'eau d'hydratation. Les cations M peuvent être échangés sans altérer la structure des zéolites qui est caractérisée par des unités primaires de construction formées de tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4$  reliés entre eux par leurs sommets. Le taux de substitution des ions  $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$  est un paramètre fondamental pour connaître les propriétés des zéolites, car il détermine la façon dont peuvent s'arranger les tétraèdres les uns par rapport aux autres. Chaque atome d'aluminium trivalent entraîne la présence d'une charge négative dans le réseau. Ce réseau est donc anionique et les cations M assurent la neutralité électrique du solide : ils sont appelés cations de compensation.

Les chaînes de tétraèdres forment des structures organisées autour d'espaces vacants. Ces espaces sont reliés entre eux dans un réseau complexe de pores formé de cavités, cages et canaux.

Ce caractère structural important peut être exploité pour atteindre différents objectifs. Les cavités, de dimension moléculaire, peuvent accueillir des espèces suffisamment petites pour y pénétrer, d'où leurs propriétés de tamis moléculaires. L'adsorption des molécules dans les cavités est contrôlée par la taille des fenêtres ou l'ouverture des pores. Les zéolites sont caractérisées par une structure interne de dimension constante [4] et une surface interne homogène composée de canaux et cavités interconnectés, de forme définie et de taille uniforme [5]. La figure 1.1 représente quelques exemples de structures de zéolites. Au cours de ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux zéolites de type faujasite et mordenite.

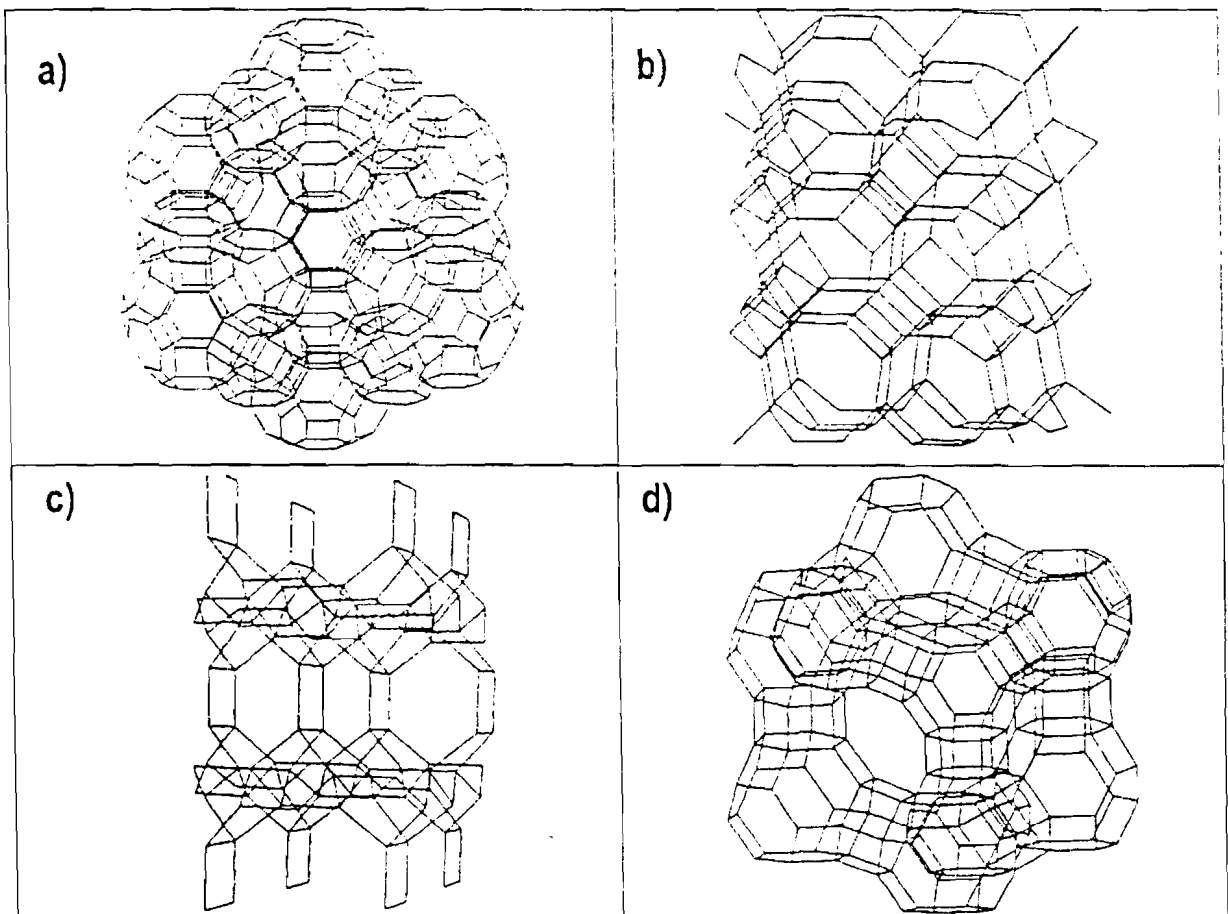


Figure I-1: Quelques structures des zéolites

a) *Linde type N*

b) *Phillipsite*

c) *Epistilbite*

d) *Faujasite*

### I-2-1: Structure de la faujasite

La faujasite (FAU) est un minéral assez rare. Elle a été synthétisée et sa structure est représentée sur la **figure I.2**. La structure de la faujasite connue depuis 1958 [6] a été déterminée par diffraction des rayons X [5,7] et de neutrons [8]. La faujasite cristallise dans le réseau cubique faces centrées (CFC) et appartient au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ . La faujasite existe sous deux formes dénommées X et Y qui ont la même structure. Dans les structures du type X, le rapport Si/Al varie entre 1 et 1,5 tandis que dans les structures type Y, ce rapport varie entre 1,5 et 3. La structure est constituée par un empilement de cubooctaèdres tronqués appelés cages sodalites ou cages  $\beta$  (figure I.3). La sodalite, unité structurale de base présente un assemblage de 24 tétraèdres. Son diamètre intérieur est de 0,66 nm.

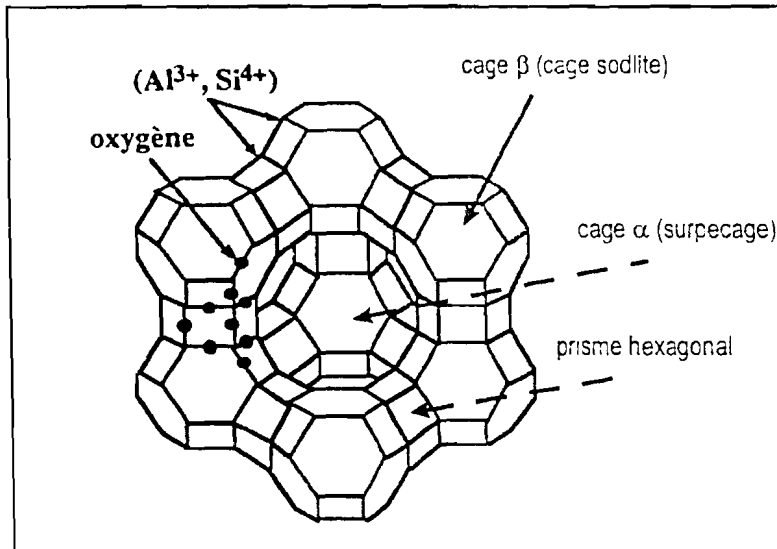


Figure I.2: Structure de la faujasite

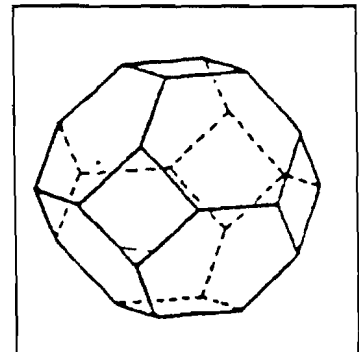


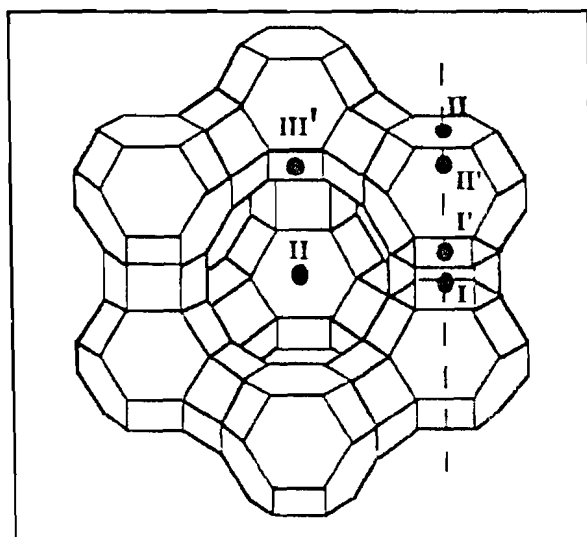
Figure I.3: Représentation de la sodalite

Ces cavités sont reliées entre elles par l'intermédiaire d'un prisme hexagonal accessible par des fenêtres de 0,22 à 0,24 nm de diamètre. Ces arrangements conduisent à des structures ouvertes appelées supercages ou cages  $\alpha$  de 1,3 nm de diamètre, accessibles par des fenêtres de 0,74 nm de diamètre. La charpente zéolitique ainsi construite est relativement rigide et la faujasite a une porosité importante qui représente environ 48% de son volume spécifique total. La maille élémentaire ou unité cellulaire (u.c.) est formée de 8 cages  $\beta$ , 16 prismes hexagonaux et 8 cages  $\alpha$ . Le paramètre de maille est compris entre 2,46 et 2,51 nm [9,10] et la stoechiométrie de l'unité cellulaire, à l'état anhydre, est :

$$M^{n+}_{x/n}Al_xSi_{192-x}O_{384}$$

### 1-2-1.a: Les sites cationiques

Les principaux sites cationiques, dans la faujasite, sont représentés sur la figure I.4.



**Figure I.4:** Localisation des principaux sites cationiques

Le site I, au centre du prisme hexagonal, présente une coordination octaédrique à 6 atomes d'oxygène. Il a une multiplicité de 16. Notons que la multiplicité dans un système donné est désignée par le nombre d'entités dotées de la même configuration et de la même énergie. Il s'agit ici du nombre de sites équivalents.

Le site I' dans la cage  $\beta$ , est symétrique du site I par rapport à la face hexagonale du prisme hexagonal. Il est coordonné à 3 atomes d'oxygène et présente une multiplicité de 32.

Le site II, dans la cage  $\alpha$  sur une face hexagonale de la cage  $\beta$  est coordonné à 3 atomes d'oxygène. Il a une multiplicité de 32.

Le site II' à l'intérieur de la cage  $\beta$  est symétrique de site II. Il possède une coordination à 3 oxygène et une multiplicité de 32.

Les sites III (ou III') sont dans la cage  $\alpha$ . Ils sont les plus nombreux, mais les moins bien définis.

### 1-2-1.b: Occupation des sites cationiques

La distribution des cations sur les divers sites varie selon la nature du cation échangeable, le rapport Si/Al et le taux d'hydratation de la zéolite. Comme nous l'avons signalé, les faujasites X et Y diffèrent par leur rapport Si/Al. Plusieurs études structurales et théoriques [9-14] ont été menées sur ces matériaux pour déterminer la répartition des cations. Ainsi, beaucoup de résultats sont disponibles,



mais ils ne convergent pas toujours. Par exemple, la détermination de la répartition des cations à l'état hydraté est encore l'objet de controverses. Quelques résultats sont regroupés dans le **tableau I.1**, dans le cas de l'ion  $\text{Na}^+$ .

Type de site	NaX		NaY	
	déshydratée	hydratée	déshydratée	hydratée
I	2,9 <sup>a</sup> ; 3 <sup>b</sup>	9 <sup>a</sup> ; 3 <sup>b</sup>	0 <sup>c</sup> ; 5 <sup>d</sup>	0 <sup>c</sup> ; 0 <sup>e</sup>
I'	29,1 <sup>a</sup> ; 21 <sup>b</sup>	8 <sup>a</sup> ; 12 <sup>b</sup>	13 <sup>c</sup> ; 18 <sup>d</sup>	14 <sup>c</sup> ; 17 <sup>e</sup>
II	32 <sup>a</sup> ; 20 <sup>b</sup>	24 <sup>a</sup> ; 10 <sup>b</sup>	28 <sup>c</sup> ; 27 <sup>d</sup>	14 <sup>c</sup> ; 10 <sup>e</sup>
III'	29,8 <sup>a</sup> ; 24 <sup>b</sup>	0 <sup>a</sup> ; 38 <sup>b</sup>	13 <sup>c</sup> ; 5 <sup>d</sup>	23 <sup>c</sup> ; 8 <sup>e</sup>

**Tableau I.1:** Répartition des ions  $\text{Na}^+$  dans les faujasites X et Y

a=[15]; b=[16]; c=[17]; d=[18]; e=[19]

L'ensemble des travaux précédents a permis toutefois, de dégager quelques certitudes. Les sites I et I' ne peuvent pas être occupés simultanément. Les sites II' ne sont pas occupés par les cations monovalents, mais généralement par les molécules d'adsorbat. Mais il plane encore une forte incertitude sur la localisation des cations initialement placés dans les sites III' (III), quand ces faujasites sont complètement hydratées. Il semble alors que ces cations forment une "phase mobile" avec les molécules d'eau [20].

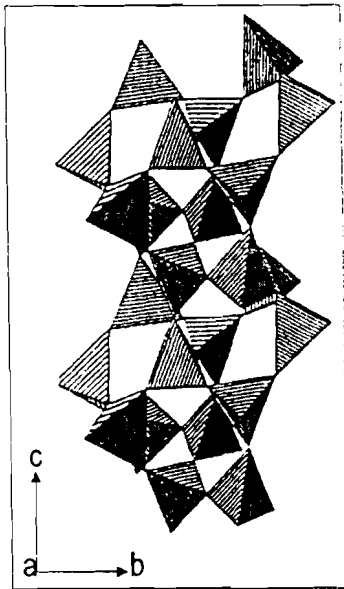
### I-2-2: Structure de la mordénite

La mordénite (MOR) est une zéolite naturelle, la plus riche en silice. Elle a été synthétisée pour la première fois en 1948 par Barrer [21]. Cependant, des expériences d'adsorption effectuées sur ces échantillons ont conduit à une capacité d'adsorption inférieure à celle attendue. La synthèse de la mordénite fut alors améliorée par Sand [22,23] qui a obtenu un matériau possédant, après déshydratation, une capacité d'adsorption égale à la valeur prévue théoriquement. Ces deux possibilités d'adsorption de la mordénite ont conduit à la désigner sous les noms respectifs de "*small port*" pour l'une et "*large port*" pour l'autre [24].

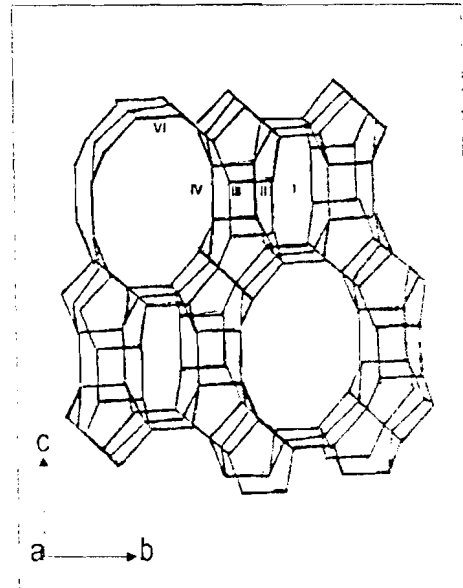
L'unité cellulaire de la mordénite a pour formule  $\text{M}^{n+}_x \text{Al}_x \text{Si}_{48-x} \text{O}_{96}$  à l'état anhydre. A l'issue de la synthèse, le nombre d'aluminium x, est compris entre 7 et 10, ce qui correspond à un rapport Si/Al variant entre 3,8 et 5,8. Il faut noter que des rapports Si/Al supérieurs peuvent être obtenus par

désalumination. La structure de la mordénite a été résolue par Meier [25]. Elle cristallise dans le système orthorhombique et appartient au groupe d'espace Cmc. Les paramètres de maille sont :  $a = 1,813 \text{ nm}$ ,  $b = 2,049 \text{ nm}$  et  $c = 0,752 \text{ nm}$ .

L'unité principale de la mordénite est formée par des anneaux de 5 tétraèdres reliés entre eux par leurs sommets (**figure I.5**).



**Figure I.5:** Arrangement par anneaux de cinq tétraèdres



**Figure I.6:** Structure de la mordénite et localisation des sites cationiques

Des calculs ont montré que ce type d'arrangement était le plus stable dans les aluminosilicates [26]. La mordénite présente ainsi une résistance élevée aux pH acides et il faut atteindre environ  $800^{\circ}\text{C}$  pour détruire sa structure cristalline. Le réseau de la mordénite est composée de cycles à 4, 5, 6, 8 et 12 atomes d'oxygènes reliés entre eux pour former des canaux. La structure de la mordénite présente deux types de canaux (**figure I.6**). Ces propriétés structurales expliquent pourquoi la mordénite est une des zéolites la plus utilisée comme tamis moléculaire:

- ❖ les canaux principaux, parallèles à l'axe  $c$ , forment des cylindres ayant pour base une ellipse dont les grand et petit axe ont pour dimension  $0,7 \text{ nm}$  et  $0,58 \text{ nm}$ . Ces canaux primaires sont délimités par des fenêtres formées par des cycles à 12 atomes d'oxygène.
- ❖ les canaux secondaires, parallèles à l'axe  $b$  prennent naissance sur les canaux principaux. Ils sont délimités par des anneaux ellipsoïdaux de 8 atomes d'oxygène. Ils ont pour dimension  $0,38$  et

0,47 nm. Chaque canal secondaire est relié à deux autres canaux pour former des fenêtres, chacune d'elle étant constituée par un anneau distordu contenant 8 atomes d'oxygène. Le diamètre libre de cet anneau est de 0,28 nm. Il est donc infranchissable pour certaines molécules, d'où le nom de "niches latérales" parfois donné aux canaux secondaires.

Le volume des pores offerts par les canaux principaux est environ de  $92 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  et celui des canaux secondaires est de l'ordre de  $84 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ , soit un volume total offert par les canaux qui varie entre  $17 \times 10^{-5}$  et  $21 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  [25,27,28].

### I-2-2.a: Sites cationiques

Les propriétés physicochimiques des zéolites sont liées à leur structure, et en particulier à la distribution des cations échangeables à travers les différents sites cationiques. Les cations sont situés dans des sites bien définis [10,29] dont le taux d'occupation varie selon la nature du cation. En général, la classification élaborée par Mortier [10], fondée sur les résultats de diffraction des rayons X est largement admise, et les sites sont numérotés de I à VI lorsque l'on se déplace progressivement du canal secondaire (site I) vers le canal principal (site VI) en passant par les cavités latérales (sites II, III et IV).

Le site I (appelé également site A) est coordonné à 6 atomes d'oxygène. Il est occupé de préférence par les cations de rayon ionique inférieur à 0,13 nm, tels que les ions alcalins ou alcalino-terreux. La présence de ces ions dans ce type de site peut entraîner le blocage du passage entre niches latérales. La multiplicité des sites I est égale à 4.

Les sites II (ou B) et III (C) sont des sites de paroi présentant une coordination unilatérale à 4 atomes d'oxygène du réseau avec de grandes distances interatomiques. Ils ne sont occupés respectivement que par les plus gros alcalins (par exemple  $\text{Cs}^+$ ) et les cations divalents (par exemple  $\text{Ca}^{2+}$ ). Dans les échantillons hydratés ces sites sont préférentiellement occupés par des molécules d'eau [30,31]. La multiplicité de ces sites est respectivement de 4 et 16.

Le site IV (D) est hexacoordonné et se situe à l'entrée des niches latérales. Il présente une multiplicité de 4.

Le site VI (ou site E) est dans le canal principal. Il est accessible à la plupart des cations et il est coordonné de manière unilatérale à 4 atomes d'oxygène. Il a une multiplicité de 8.

## I-2-2.b: Répartition des cations

Bien que la structure soit résolue [25,32], quelques incertitudes subsistent concernant la localisation des cations dans la mordenite. La distribution des cations sur les divers sites varie selon la nature (taille et charge) du cation compensateur, le taux d'hydratation. A l'état déshydraté, la localisation des ions alcalins et alcalino-terreux semble bien connue [33-35], grâce essentiellement à des travaux ayant mis en oeuvre la diffraction des rayons X. Ces résultats sont rapportés dans le tableau I-1.

Site	Nombre de cations localisés par type de site dans la mordenite	
	déshydratée	hydratée
I	3,1	~ 3,1
II	-	-
III	-	-
IV	2,6	?
VI	1,5	?

**Tableau I-1:** Répartition des cations Na<sup>+</sup> à travers les sites de la mordenite [36]

Dans l'état hydraté, le problème demeure entier. Il semble toutefois que la population des sites I n'est pas modifiée par l'hydratation [25,28,30,31,36]. Dans le cas des ions Na<sup>+</sup> par exemple, 4 cations sur 8 sont localisés dans les sites I, comme dans l'état sec. La localisation des 4 autres ions restants et des molécules d'eau n'est pas connue.

Notre travail a pour objectif d'apporter, une nouvelle contribution à la connaissance de la distribution des cations dans les différents sites de plusieurs zéolites. La distribution des cations à l'état sec ou hydraté correspond, naturellement, à une minimisation de l'énergie totale du système. Bien entendu, toute perturbation du système (température, charge, taille et nombre de cations, molécules adsorbées...) entraîne une redistribution de ces cations.

### I-3: Propriétés des zéolites

#### I-3-1: Adsorption de gaz

L'adsorption de gaz ou de liquide par les zéolites est un phénomène bien connu. On s'intéresse ici au processus d'adsorption lorsqu'un gaz et un solide (une zéolite) sont mis en contact. Le solide est appelé adsorbant et le gaz adsorbé. La surface du solide, séparant l'adsorbé de l'adsorbant, où s'accumulent les molécules de gaz, est appelée interface solide-vapeur. Les caractéristiques de l'adsorption dépendent de plusieurs paramètres, dont notamment:

- la géométrie et la taille des fenêtres d'accès dans les canaux et les cavités,
- le nombre, la localisation et la nature des cations échangeables,
- la température et la pression,
- la présence d'autres molécules fortement liées à l'adsorbant, comme l'eau, (nous ne nous intéressons ici qu'à l'adsorption de gaz pur sur une zéolite totalement dégazée),
- la forme et le diamètre des molécules d'adsorbé,
- la nature de l'interaction adsorbé-adsorbant.

Les propriétés d'adsorption de la mordenite ont été découvertes par Barrer [37]. Il a été le premier à étudier systématiquement l'adsorption de divers gaz sur les mordenites. En effet, ces dernières présentant des ouvertures de  $0,7 \times 0,58 \text{ nm}^2$  peuvent adsorber différents gaz [37-39]. Quant aux faujasites, elles font partie des zéolites les plus étudiées à cause de leurs remarquables propriétés d'adsorption [4,40,41].

##### I-3-1.a: Caractéristiques géométriques

Les pores des zéolites sont uniformes (contrairement à ce qu'on trouve dans les adsorbants traditionnels) et la taille des pores est délimitée par la structure des zéolites. La principale caractéristique géométrique demeure le rapport taille de l'adsorbé/taille des canaux. Pour qu'une molécule puisse être adsorbée, ses dimensions doivent être voisines de celles des canaux. Les ouvertures des pores déterminent donc la taille des molécules adsorbables. En effet, avant de se fixer sur des sites dans la zéolite, les molécules de gaz doivent progresser dans les canaux y donnant accès. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé comme adsorbé trois molécules (eau, méthanol, heptane). Les dimensions de ces molécules sont telles qu'elles devraient pouvoir pénétrer dans les cages et les canaux. Toutefois, dans le cas particulier de la mordenite, le passage dans les

canaux secondaires peut être bloqué par un cation. En général, on a distingué par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) trois positions possibles pour les molécules de gaz [42,43].

### 1-3-1.b: Caractéristiques énergétiques

En plus de la taille et de la forme des molécules, d'autres facteurs peuvent influencer l'adsorption des molécules de gaz par une zéolite. Il s'agit en particulier du pouvoir polarisant des cations présents dans les cavités et canaux de la zéolite, le caractère polaire ou non des molécules adsorbées. En général, un fort moment dipolaire se traduit par une forte adsorption [44].

Suivant la nature des forces responsables de la formation de la couche interfaciale, l'adsorption est dite adsorption "*physique*" ou "*chimique*". Dans le cadre de notre étude, l'adsorption de différentes vapeurs sur des zéolites échangées au sodium (NaX, NaY et NaM) est une adsorption physique. Les forces mises en jeu s'exercent, d'une part, entre les molécules d'adsorbat et le solide (interactions adsorbat-adsorbant) et d'autre part, entre les molécules adsorbées à la surface du solide (interactions adsorbat-adsorbat). Ces forces intermoléculaires sont donc de type Van der Waals. On peut les subdiviser en deux catégories:

- ❖ les interactions non spécifiques qui existent quelles que soient la nature des molécules adsorbables et celle du solide,
- ❖ les interactions spécifiques dues à une répartition particulière des charges dans l'adsorbant ainsi que dans les molécules d'adsorbat (présence de moments dipolaire, quadripolaire...).

Dans les systèmes solides comme la zéolite, les cations de compensation génèrent des champs électrostatiques qui sont, en grande partie, à l'origine des interactions avec les molécules d'adsorbat [45-47]. Lorsque les molécules d'adsorbat sont polaires (eau, méthanol...), les forces électrostatiques entre adsorbat et adsorbant peuvent être très importantes.

De l'analyse des travaux antérieurs, on peut conclure que les molécules d'eau sont adsorbées également dans les canaux secondaires des mordenites. En revanche, l'heptane, s'adsorbe uniquement dans les canaux primaires. Quant au méthanol, on sait qu'il est adsorbé par la mordenite, mais les sites d'adsorption n'ont été ni repérés, ni décrits dans les divers travaux que nous avons consultés. Ces travaux ne donnent pas plus de renseignements sur l'adsorption du méthanol dans les canaux secondaires. Pourtant plusieurs études ont été réalisées sur l'adsorption du méthanol par la mordenite, en particulier par sa forme protonée, très utilisée dans la conversion du méthanol en

hydrocarbures [48-50]. Le problème d'encombrement ne pose pas dans le cadre de l'adsorption de l'eau sur les faujasites, car l'accès de cette petite molécule à toutes les cages est aisé.

Dans le cas des zéolites, les énergies de dispersion et de répulsion sont données par la somme de toutes les interactions entre les molécules adsorbées et le réseau ou les cations échangeables. L'énergie de polarisation dépend de la polarisabilité des molécules engagées dans les interactions et du champ électrostatique créé au sein de la zéolite. Les interactions électrostatiques interviennent seulement quand les molécules adsorbées présentent des moments dipolaires permanents ( $N_2$ ,  $CO_2$ ...). Quand la quantité adsorbée augmente, il faut prendre en considération les interactions adsorbat-adsorbat. L'adsorption physique ne provoque pas de changement dans la structure des molécules adsorbées. Les énergies impliquées sont faibles, de l'ordre de quelques kilojoules par mole et proches des énergies de liquéfaction. Il s'agit donc essentiellement d'un processus de condensation de molécules à la surface, favorisé par un abaissement de la température. L'adsorption physique est peu spécifique en ce sens qu'elle est peu influencée par la nature de la surface. Il s'agit d'un phénomène réversible, puisqu'une augmentation de la température ou une diminution de la pression de la phase gazeuse provoque la désorption des molécules adsorbées c'est-à-dire leur retour dans la phase gazeuse. L'adsorption physique donne souvent lieu à une adsorption multicouche.

Une des fonctions thermodynamiques utilisées pour caractériser le processus d'adsorption est l'enthalpie d'adsorption. Elle prend en compte les énergies d'interaction adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat qui interviennent à la surface du solide. L'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant est la somme des énergies de dispersion, de répulsion, de polarisation et éventuellement des interactions électrostatiques. Le phénomène d'adsorption est un phénomène exothermique. En effet, la principale transformation des molécules les fait passer de la phase gazeuse à la phase adsorbée où elles sont moins mobiles ( $\Delta S < 0$ ), la variation d'enthalpie du processus est donc négative ( $\Delta H < 0$ ). Par ailleurs, la chaleur d'adsorption peut être déterminée en utilisant différentes techniques. En particulier, on peut citer la calorimétrie [36,51,52], et la chromatographie en phase gazeuse [53,54].

### I-3-2: Propriétés diélectriques des zéolites

Différentes méthodes diélectriques sont utilisées pour caractériser les zéolites [55-58]. Parmi les plus performantes, la spectroscopie d'impédance complexe (SIC) et la technique des courants thermiquement stimulés (TSC/RMA). La spectroscopie d'impédance complexe a été longtemps un outil de caractérisation des zéolites. Elle a surtout été appliquée aux zéolites faujasites et type A, et les études menées sur la mordenite sont très limitées [59]. La technique a également été utilisée pour suivre l'évolution des propriétés diélectriques en fonction de la fraction de gaz adsorbé. Il s'agit, le plus souvent, de vapeur d'eau, ou d'alcanes... Sur les produits anhydres, le principe d'une conduction assurée par les cations échangeables est largement admis. La conductivité est donc de nature ionique et procède par migration des cations échangeables à travers le réseau. Toutefois, la nature exacte des sites concernés reste mal connue. On sait aussi qu'à l'état sec, les zéolites peuvent adsorber facilement des molécules du gaz avec lequel elles sont en contact. Dans ce cas, la tendance générale observée est une augmentation de la conductivité en présence des molécules d'adsorbat. Une forte augmentation a été observée avec les solvants polaires (eau, ammoniac...), alors qu'une imprégnation en solvants non polaires (alcanes, acétonitrile...) entraîne une faible augmentation. Cependant l'origine de cette augmentation de la conductivité reste un sujet d'étude car son mécanisme est mal connu.

Le processus de relaxation, s'étale sur un large domaine de fréquence. L'idée d'assimiler le processus de saut des cations à la réorientation de dipôles a été largement décrite et acceptée [56,60,61]. Plusieurs domaines de relaxation ont été observés sur les zéolites anhydres, mais aussi en présence d'adsorbats [56-61]. Toutefois, là encore, il n'y a que très peu d'interprétations convergentes sur l'attribution de ces domaines de relaxation. Des informations complémentaires peuvent être obtenues sur les processus de relaxation à partir de la technique TSC/RMA. L'utilisation, de la spectrométrie TSC/RMA pour l'étude des zéolites est récente. Les quelques rares études publiées ont été menées sur des échantillons de zéolites faujasites X et Y déshydratées et hydratées [58,60-62]. Plusieurs pics de relaxation ont été observés.

La spectroscopie d'impédance complexe et la spectrométrie TSC/RMA contribuent à la caractérisation des zéolites qui restent, toutefois, des systèmes très complexes, dont les propriétés dépendent de plusieurs paramètres. Nous nous intéressons dans ce mémoire à la présence, ou non, d'adsorbats, et à la température à laquelle est effectuée la mesure.



#### I-4: Caractérisation des échantillons

Les trois échantillons (NaX, NaY et NaM) utilisés, sont de provenances diverses: la zéolite NaX est une zéolite commerciale fournie par Aldrich, la zéolite NaY a été synthétisée au *Laboratoire des Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie en Chimie Organique* (ENSCM Montpellier) [63] et la zéolite NaM a été préparée au *Laboratoire des Sciences des Surfaces et des Matériaux Carbonés* (LEEPMI INPG Grenoble) [64]. Nous avons caractérisé ces solides par plusieurs méthodes physicochimiques.

❖ Des mesures par Spectroscopie d'absorption atomique couplées à des dosages chimiques, effectuées au service central d'analyse du CNRS, donnent les résultats regroupés dans le **tableau I.3**.

Zéolite	Ions Na <sup>+</sup> /u.c.	Formule de l'unité cellulaire	Rapport Si/Al
NaX	84	Na <sub>84</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>84</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>108</sub>	1,3
NaY	61	Na <sub>61</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>61</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>131</sub>	2,1
NaM	7,4	Na <sub>7,4</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>7,4</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>40,6</sub>	5,5

**Tableau I.3:** Caractéristiques des trois zéolites

❖ La cristallinité des échantillons a été vérifiée par diffraction des rayons X, sur les produits pulvérulents. Des exemples de spectres sont représentés sur la **figure I.7**. On retrouve sur ces diagrammes les principales raies caractéristiques des différents échantillons.

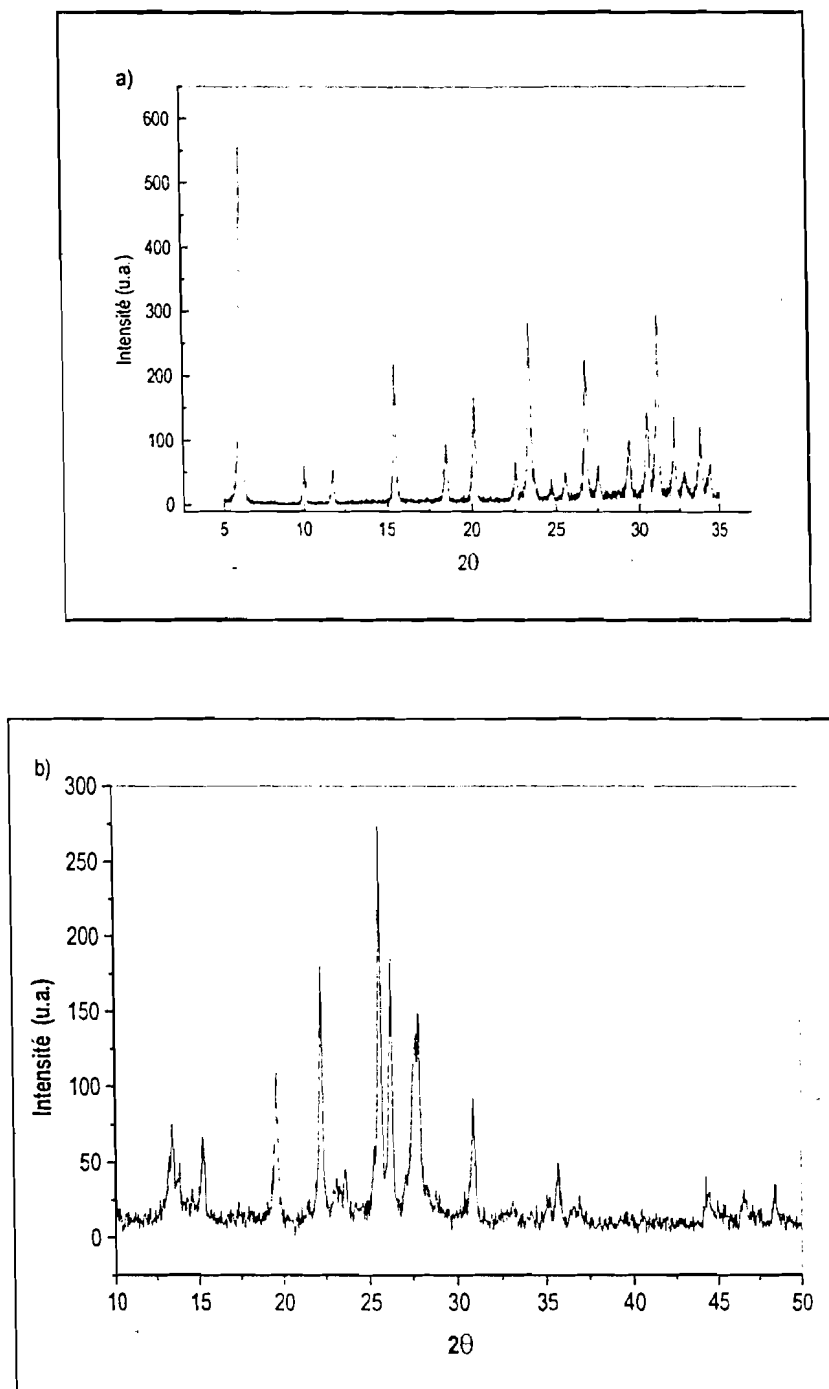


Figure I.7: Spectres de diffraction des rayons X

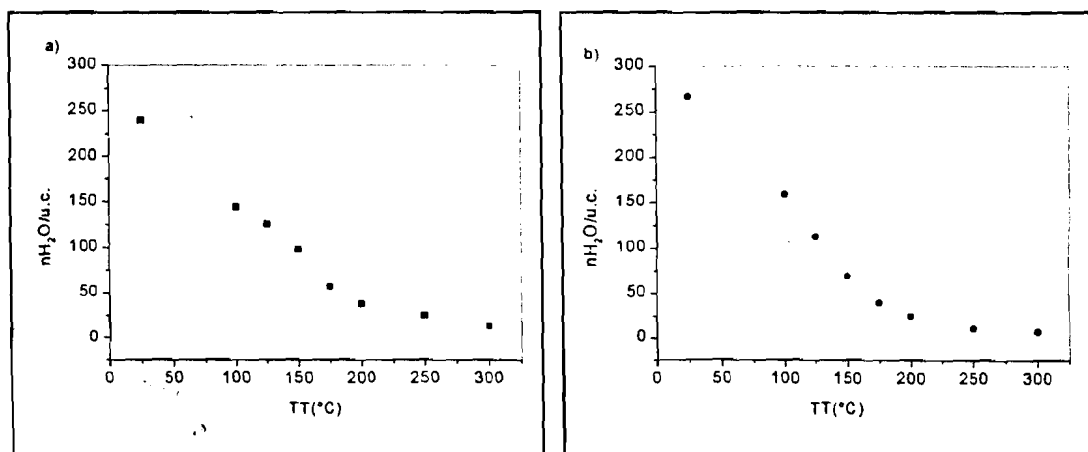
a) Faujasite Y; b) Mordénite

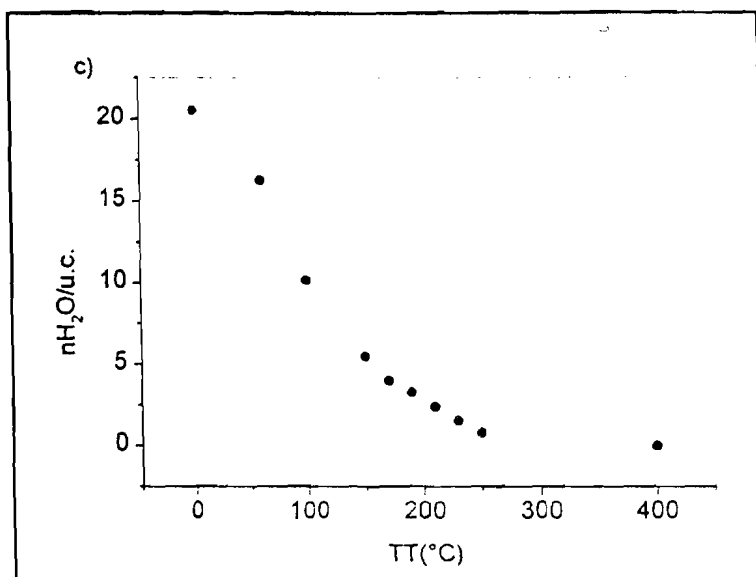
❖ A partir des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB), réalisés par émissions d'électrons secondaires, on remarque sur la **figure I.8**, donné à titre d'exemple, l'aspect textural de la zéolite.



Figure I.8: Cliché de MEB sur la mordénite

❖ Nous avons également soumis les échantillons à une analyse thermogravimétrique (ATG) de 25 à 400°C. Cette étude nous permet, comme nous le verrons par la suite, de déterminer la quantité d'eau contenue dans la zéolite à chaque température. On calcule aisément ensuite le nombre de molécules d'eau par unité cellulaire (figure I.9) à partir des pertes de masses données, à chaque température, par les diagrammes d'ATG. Ce calcul est réalisé en faisant l'hypothèse que la perte de masses est uniquement causée par le départ des molécules d'eau.





**Figure I.9:** Nombre de molécules d'eau par unité cellulaire  
a) NaX; b) NaY; c) NaM

❖ Les surfaces spécifiques, des échantillons, déterminées par la méthode BET, sont de 570, 785 et 500 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> respectivement pour NaX, NaY et NaM.

### I-5: Quelques applications des zéolites [2,65-67]

Chaque fois qu'une phase gazeuse ou liquide est mise en présence d'une zéolite, un processus d'adsorption important a lieu. Ce sont des solides de choix dans tous les phénomènes où l'adsorption est concernée. Dès qu'une contrainte gazeuse ou liquide apparaît, ce matériau doit être envisagé. Leurs domaines d'applications sont donc immenses, touchant à la médecine, la pollution, la chimie de synthèse, etc... Certaines formes bon marché de ces solides, les rendent intéressants en particulier pour les pays en voie de développement. Les zéolites naturelles comme synthétiques sont aujourd'hui utilisées dans plusieurs applications industrielles [2,65,67], comme échangeurs de cations, adsorbants sélectifs et catalyseurs. Nous donnons, ici, quelques exemples.

#### ❶ Dans les domaines agricole et pastoral

Les zéolites sont très utilisées dans l'agriculture, notamment pour l'augmentation de la capacité d'échange cationique (CEC) des sols. Elles permettent ainsi une meilleure fixation des engrais et le piégeage des métaux lourds. Les zéolites facilitent aussi un apport en éléments nutritifs et une meilleure assimilation lors des amendements des sols. Elles favorisent l'amélioration de la structure des sols (meilleure aération) et une meilleure rétention de l'eau. Les zéolites sont aussi utilisées comme

substrats organiques et composts. On réalise alors des mélanges avec lisiers, fumiers, tourbe. Elles constituent, enfin, des supports de semences, d'engrais et de produits phytosanitaires [66-69].

Dans l'alimentation animale, les zéolites constituent 1 à 15% des rations de bovins, moutons... Elles contribuent à une meilleure assimilation des aliments (permettant d'obtenir meilleure croissance et qualité de productions). Elles permettent aussi la meilleure valorisation des fumiers comme fertilisants [66]

## ② Dans la protection de l'environnement [66,67,70,71]

Actuellement de gros efforts sont déployés pour prévenir la pollution de l'air et de l'eau. Les zéolites contribuent de manière efficace à cette lutte. Elles sont ainsi utilisées dans la filtration des effluents liquides, c'est à dire la filtration, pour le piégeage de l'ammonium, des métaux lourds, mais aussi comme filtres bactériens. Elles interviennent dans le traitement des eaux usées d'origine urbaine et industrielle, des boues des stations d'épuration, des effluents industriels de fabrication de colorants. On trouve aussi les zéolites dans le traitement et le confinement des déchets radioactifs par le piégeage sélectif des radionucléides (par exemple  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{90}\text{Sr}$ ). Elles sont présentes dans le traitement de gaz des centrales thermiques au charbon et de la gazéification du charbon.

## ③ Dans la production d'énergie [49,67,72]

Les zéolites sont utilisées dans les machines thermiques. Les processus d'adsorption (phénomène exothermique) et de désorption (phénomène endothermique) de l'eau et de certains gaz font des zéolites de véritables échangeurs d'énergie thermique. Ce processus est exploité pour la production d'air conditionné, la réfrigération et le chauffage de l'eau. Les zéolites trouvent également une application très importante dans la catalyse et le raffinage du pétrole. En effet, il est admis que les propriétés acides des zéolites sont à l'origine de leur activité catalytique. Ce caractère acide est renforcé en remplaçant les cations initialement présents par des protons. Ainsi, la zéolite est utilisée pour convertir le méthanol en hydrocarbures. Ce procédé est intéressant pour les pays qui ne disposent pas de ressources de pétrole mais possèdent un approvisionnement en gaz naturel.

D'autres applications non moins importantes peuvent être signalées. Ces matériaux sont utilisés dans la séparation des hydrocarbures (isomères du xylène par exemple). L'augmentation du rapport Si/Al peut rendre la zéolite hydrophobe. Elle peut donc être potentiellement utilisée pour éliminer les molécules organiques des solutions, et cette propriété trouve des applications dans

l'élimination des substances toxiques du sang, la production de boissons non alcoolisées par l'élimination sélective de l'alcool ou la fabrication de café décaféiné [67].

La connaissance des interactions entre les cations et le réseau d'une part, entre les molécules adsorbées et les cations d'autre part, devrait permettre d'améliorer les performances des zéolites et ce travail constitue une contribution à une meilleure connaissance de ces interactions.

## I-6: Conclusion

Il apparaît, dans ce chapitre, que les zéolites sont des matériaux étudiés par la mise en œuvre de nombreuses techniques. Ce sont de solides poreux, dont la structure est formée d'un réseau anionique et d'un sous réseau formé par les cations échangeables. Cette structure est parfaitement connue pour les zéolites que nous avons étudiées. Les cations échangeables sont localisés dans des sites bien définis et le nombre total de cations est toujours inférieur au nombre de sites disponibles. La répartition des cations, à travers ces sites, est généralement bien établie dans la zéolite déshydratée. Cette répartition est influencée par plusieurs paramètres parmi lesquels, la température ou la présence d'adsorbats. Ainsi, des difficultés apparaissent quant à la localisation des cations, dans toutes les structures, en présence d'adsorbats.

Les méthodes de caractérisations préliminaires montrent que les échantillons utilisés présentent une bonne cristallinité et n'ont pas mis en évidence des impuretés ou d'autres cations que les ions  $\text{Na}^+$ .

## Références bibliographiques

1. A.F. Crönstedt, Akad. Hand. Stockholm 18 (1756) 120
2. H. Jobic, Spectrochimica Acta 48 A (1992) 293
3. R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Acad. Press, New York (1982)
4. E. Kazimierz, E. Wisniewski, R. Wcjsz, Zeolites 12 (1992) 37
5. G.R. Eulemberger, D.P. Shoemaker, J.G. Keil, J. Phys. Chem. 71, n°6 (1967) 1812
6. G. Bergerhoff, W.H. Baur, W. Nowacki, Neues Jahrb. Mineral, Monatsh. (1958) 193
7. D.H. Olson, J. Phys. Chem. 72 (1968) 4366
8. A.N. Fitch, H. Jobic, A. Renoupez, J. Phys. Chem. 90 (1986) 1311
9. W.M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Int. Zeolite Association, Zurich (1978)
10. W.J. Mortier, *Compilation of Extraframework Sites in zeolites*, Ed. Butterworth, Guilford (1982)
11. J.J. Van Dun, W.J. Mortier, J. Phys. Chem. 92 (1988) 6740
12. D.H. Olson, J. Phys. Chem. 74 (1970) 74
13. K.T. No, H. Chon, T. Ree, M.S. John, J. Phys. Chem. 85 (1981) 2065
14. C.A. Fyfe, H. Stroll, G.T. Kokotailo, G.J. Kennedy, G.E. Barlow, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 3373
15. D.H. Olson, Zeolites 15 (1995) 439
16. G.N.D. Al-Adjah, A.A. Al-Rished, B.B. Beagley, J. Dwyer, F.R. Fitch, T.K. Ibrahim, J. Incl. Phenom. 3 (1985) 135
17. B. Beagley, J. Dwyer, F.R. Fitch, M.A. Zanjanchi, J. Incl. Phenom. 3 (1985) 143
18. W.J. Mortier, H.J. Bosmans, J. Phys. Chem. 75, n°21 (1971) 3327
19. M.L. Costenoble, W.J. Mortier, J.B. Uytterhoeven, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 72 (1976) 1877
20. R.M. Barrer, A.S. Walker, Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 171
21. R.M. Barrer, J. Chem. Soc. (1948) 2158
22. L.B. Sand, H. Keough, J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 3536
23. L.L. Ames, L.B. Sand, Am. Miner. 43 (1958) 476
24. D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Properties and Uses*, J. Wiley, New York (1974)
25. W.M. Meier, Z. Kristallogr. 115 (1961) 476
26. T. Zoltai, M.J. Buerger, Z. Kristallogr. 114 (1960) 1
27. R.M. Barrer, D.L. Peterson, Proc. Roy. Soc. Lond. A 280 (1964) 466

28. N. Nishimura, H. Takahashi, *Kolloid-Z.u.Z. Polymere* 245 (1971) 415
29. W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Type*, Special issue, *Zeolite* 17 (1996) 52
30. G. Goltardi, E. Galli, *Minerals and Rocks, Natural Zeolites*. Ed. Springer Verlag, Berlin (1985)
31. J.L. Schlenker, J.J. Pluth, J.V. Smith, *Mat. Res. Bull.* 14 (1979) 751
32. V. Gramlich, PhD Thesis, Zurich (1971)
33. W.J. Mortier, J.J. Pluth, J.V. Smith, *Mat. Res. Bull.* 10 (1975) 1037
34. W.J. Mortier, J.J. Pluth, J.V. Smith, *Mat. Res. Bull.* 11 (1976) 15
35. J.L. Schlenker, J.J. Pluth, J.V. Smith, *Mat. Res. Bull.* 13 (1978) 77
36. B. Coughlan, W.M. Carroll, W.A. Mc Cann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 73 (1977) 1612
37. R.M. Barrer, D.L. Peterson, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 280 (1964) 466
38. S. Furuyama, T. Morimoto, *J. Phys. Chem.* 82, n°15 (1978) 1748
39. S. Furuyama, M. Nagato, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1735
40. G. Weber, M.H. Simonot-Grange, *Zeolites* 14 (1994) 433
41. M. Rozwadowski, J. Wloch, K. Erdmann, J. Kornatowski, *Langmuir* 9 (1993) 2661
42. D.A. Ripmeister, *J. Mag. Res.* 56 (1984) 247
43. M.D. Sefeik, J. Schaefer, E.D. Stejskal, *Molecular Sieves II*, ACS Symp. Ser. 40 (1977) 344
44. S. Furuyama, H. Fujii, M. Kawamura, T. Morimoto, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1028
45. S. Furuyama, M. Nagato, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1984) 1735
46. S. Furuyama, M. Nagato, H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1983) 1529
47. S. Furuyama, M. Nagato, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1982) 2498
48. V. Bcsacek, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 10732
49. A.J. Marchi, G.F. Froment, *Appl. Catalysis A: General* 94 (1993) 91
50. S.R. Blaszowski, R.A. Van Santen, *J. phys. Chem.* 99, n°30 (1995) 117..
51. B.F. Mentzen, *Mat. Res. Bull.* 30, n°10 (1995) 1193
52. P.L. Llewellyn, *Langmuir* 9 (1993) 1846
53. L.S. Kershenbaum, M.A. Kohler, *Chem. Eng. Sci.* 39 (1984)
54. P.J.M. Carrott, K. S.W. Sing, *J. Chromatogr.* 406 (1987)
55. D.C. Freeman, D.N. Stamires, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 799
56. J.M. Kalogerias, A. Vassilikou-Dova, *Cryst. Res. Technol.* 31, n°6 (1996) 693
57. R.A. Schoonheydt, W. De Wilde, F. Velghe, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 511
58. P. Pissis, D. Daoukaki-Diamanti, *J. Phys. Chem. Solids* 54, n°6 (1993) 701
59. J.C. Carru, P. Tabourier, J.M. Wacrenier, *J. Chim. Phys.* 88 (1991) 307



60. A. Abdoulaye, G. Chabanis, J.C. Giuntini, J. Vanderschueren, J.V. Zanchetta, F. Di Renzo, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1831
61. G. Chabanis, A. Abdoulaye, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, F. Di Renzo, J. Vanderschueren, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93, n°22 (1997) 4085
62. O. Vigil, J. Fundora, F. Leccabue, B.E. Watts, *Phys. Stat. Sol. a* 141 (1994) K37
63. F. Di Renzo, F. Fajula, F. Figueras, M.A. Nicolle, T. Des Courières, in *Synthesis of Microporous Materials*, Vol. 1, M.L. Occelli and H. Robson Eds., Van Nostrand, N. York (1992) 105
64. P. Nguyem Nguyet, *Thèse INPG*, Grenoble (1993)
65. R.M. Choudary, S. Mayadevi, *Separation Science and Technology* 28, n°8 (1993) 1595
66. P. Rocher, *13<sup>ème</sup> Réunion du Groupe Français des Zéolites*, Bessilles (1997)
67. L. Smart, E. Moore, *Introduction à la Chimie du Solide*, Ed. Masson, Paris (1997)
68. H. Van Bekkum, E.M. Flanigem, J.C. Jansen, *Introduction to Zeolite Science and Practise*, Series: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 58, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1991)
69. D.E.W. Vaughan, *Properties of Natural Zeolite*, Davison Chemical Division, Natural zeolite Occurrence, Properties, Use (1976)
70. E. Vacke, B. Engels, A. Cremers, *Zeolites* 18 (1997) 205
71. E. Valcke, A. Elsen, A. Cremers, *Zeolites* 18 (1997) 225
72. A. Corma, A. Martinez, *Adv. Mater.* 7, n°2 (1995) 137

## CHAPITRE II

## LE PHENOMENE DE POLARISATION ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### II-1: Introduction

### II-2: Le phénomène de polarisation

II-2-1: Rappels sur la théorie phénoménologique de la conductivité

II-2-2: Représentation microscopique du déplacement des porteurs de charges

*II-2-2.a: Mouvement des charges libres*

*II-2-2.b: Mouvement des charges liées*

*II-2-2.c: Coexistence des deux types de porteurs de charges*

II-2-3: Rappels des différents types de polarisation

II-2-4: Modélisation de la polarisation d'orientation

*II-2-4.a: Cas des systèmes désordonnés*

*II-2-4.b: Cas des systèmes organisés*

### II-3: Techniques expérimentales

II-3-1: Spectroscopie d'Impédance Complexe

*II-3-1.a: Principe de la mesure*

*II-3-1.b: Montage expérimental*

*II-3-1.c: Protocole expérimental*

*II-3-1.d: Détermination des paramètres caractéristiques du saut*

*II-3-1.e: Analyse des données*

II-3-2: Spectroscopie TSC/RMA

*II-3-2.a: Principe de la mesure*

*II-3-2.b: Montage expérimental*

*II-3-2.c: Protocole expérimental*

*II-3-2.d: Détermination des paramètres caractéristiques du saut*

### II-4: Méthode d'analyse des spectres expérimentaux

II-4-1: Méthode de Bucci, Fieschi et Guidi (BFG)

II-4-2: Analyse par la Distribution des Temps de Relaxation (ADTR)

### II-5: Conclusion

## II-1: Introduction

Le mot diélectrique désigne habituellement, une substance dans laquelle un champ électrique peut pénétrer. Cette propriété est à l'opposé de celle qui caractérise les conducteurs, c'est pourquoi on assimile généralement ce type de composé à la famille des mauvais conducteurs. Toutefois, il arrive que l'on parle de propriétés diélectriques de matériaux non isolants, tels que les électrolytes conducteurs ioniques, les semiconducteurs ou certains métaux. On s'intéresse alors à la composante dissipative du phénomène de transport, où le caractère diélectrique de ces solides est associé à l'apparition d'une polarisation induite par un champ électrique.

La 1<sup>ère</sup> partie de ce chapitre sera consacrée au rappel des notions fondamentales de la polarisation d'orientation qui apparaît dans les solides, où la conduction est attribuée à des déplacements d'ions. Elle traitera également de l'illustration microscopique que nous donnons de ce phénomène. Dans la 2<sup>ème</sup> partie, nous décrivons les techniques expérimentales que nous avons utilisées pour observer la polarisation et les méthodes d'analyse des spectres obtenus.

## II-2: Le phénomène de polarisation

### II-2-1: Rappels sur la théorie phénoménologique de la conductivité

Lorsqu'on soumet un échantillon à un champ électrique  $\vec{E}$ , on peut se demander comment ce champ se propage dans le matériau étudié. La description du phénomène fait appel aux équations de Maxwell, décrivant la propagation d'un champ électrique dans un matériau, qui conduisent à considérer le champ électrique comme la superposition de deux champs élémentaires (figure II.1) :

- ❖ un champ  $\vec{E}_l$  qui se manifeste par le déplacement des charges "libres" dont la densité de courant est  $\rho_l$ . Il est associé à la composante diffusive du champ. Le mouvement des charges libres est détecté en courant continu lorsque  $\frac{d\vec{E}}{dt} = 0$ . Ce courant de diffusion accompagne la propagation du champ.

- ❖ un champ  $\vec{E}_p$ , associé aux charges "liées", de densité  $\rho_p$ . Ce champ crée une polarisation  $\vec{P}$ , au sein du matériau. Il correspond à la composante dissipative du champ. Le mouvement des charges liées n'est observable que si  $\frac{d\vec{E}}{dt} \neq 0$ . Il traduit la nature oscillante du champ.

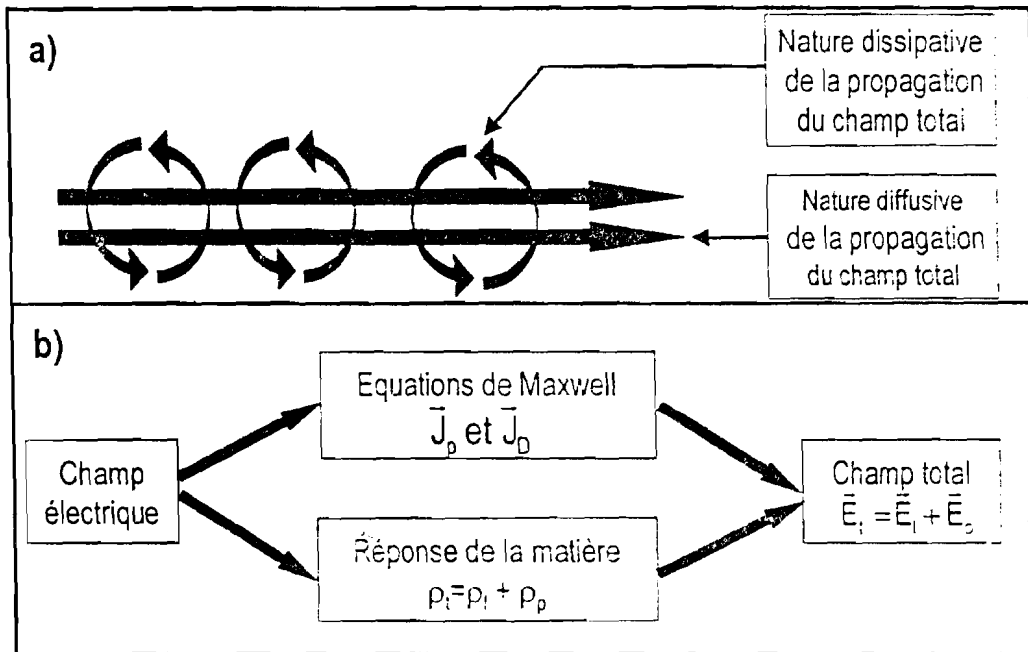


Figure II.1 : Mises en évidence :

a- de la nature diffusive et dissipative de la propagation du champ électrique

b- de l'existence de phénomènes concomitants, dus à la présence de deux états des charges, liées et libres (indices  $p$  et  $l$ ).

Cette double densité de charges ne met nullement en cause le principe d'indiscernabilité des particules. Elle fait seulement référence à deux états énergétiques des porteurs de charges. Ces deux états caractérisent les deux types de mouvements engendrés par l'application du champ électrique au diélectrique. Mais, il faut remarquer que les lois générales de l'électricité se limitent à constater l'existence des deux types de porteurs de charges. Afin d'analyser correctement les mécanismes de diffusion et de polarisation, il est donc indispensable de développer un modèle qui rende compte du comportement microscopique des différents porteurs de charges, sous l'effet d'un champ électrique.

## II-2-2: Représentation microscopique du déplacement des porteurs de charges

Pour rendre compte du transport de courant dans les systèmes à conduction ionique ou électronique, il est nécessaire de distinguer le comportement attribué aux charges libres de celui des charges liées. Il apparaît possible de proposer à priori, une description du transport du courant fondée sur les éléments suivants.

### II-2-2.a: Mouvement des charges libres

A une température donnée, et en l'absence de champ électrique, les vitesses de déplacement des charges libres sont telles que leur résultante est nulle. Une image correcte de ce comportement est donnée par le mouvement Brownien qui agit perpétuellement les particules d'un gaz. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, la résultante des vitesses n'est plus nulle et elle laisse apparaître macroscopiquement une densité de courant  $J_i$  appelée densité de diffusion. Elle est due au déplacement des porteurs de charges sur des distances relativement grandes, à l'échelle atomique. C'est l'interprétation la plus couramment admise du courant de diffusion ou conductivité en courant continu, symbolisée par  $\sigma_{dc}$ .

### II-2-2.b: Mouvement des charges liées

Les porteurs de charges liées sont localisées dans des sites où leurs mouvements se réduisent à de petites oscillations dues à l'agitation thermique. Occasionnellement, ils se déplacent sur de courtes distances en comparaison avec les charges libres. Le système de charges liées est représenté par une population de dipôles, où chaque saut est assimilé à la réorientation d'un dipôle. En l'absence de champ électrique, tous ces dipôles sont orientés de façon aléatoire, de telle sorte que le moment dipolaire résultant est nul. Lorsqu'on applique un champ électrique, une partie de ces dipôles a tendance à s'orienter préférentiellement dans la direction du champ, faisant apparaître un moment dipolaire. Dans l'hypothèse d'un champ électrique alternatif, le moment dipolaire tente de suivre son évolution, il apparaît alors une conductivité de polarisation, symbolisée par  $\sigma'(\omega)$  ( $\omega=2\pi f$ ), qui dépend de la fréquence  $f$  du champ appliqué. La polarisation qui apparaît est connue sous le nom de polarisation d'orientation dipolaire. Il s'agit du phénomène de relaxation diélectrique.

### II-2-2.c: Coexistence des deux types de porteurs de charges

Evidemment, si nous considérons l'ensemble des porteurs de charges dans un système, les individualités sont indiscernables. Un porteur de charges peut être caractérisé par des comportements successifs qui lui confèrent tantôt les propriétés de charge libre, tantôt celles de charge liée. La coexistence de ces deux types de porteurs est vraie pour tous les solides, seuls les rapports de population varient.

### II-2-3: Rappels des différents types de polarisation

Le phénomène de polarisation, dans un solide soumis à un champ électrique extérieur, peut être la manifestation de plusieurs processus de déplacement des porteurs de charges [1,2].

- ❖ La polarisation d'orientation dipolaire. C'est celle qui est liée aux sauts de porteurs de charges liées et qui vient d'être décrite dans le paragraphe précédent. Le temps d'observation d'un tel processus peut varier de  $10^{-12}$  s à des durées beaucoup plus importantes.

- ❖ La polarisation électronique. Ce type de polarisation apparaît dans les domaines de l'ultraviolet et du visible. Elle correspond à une déformation du nuage électronique des différents atomes constitutifs du matériau étudié. Le temps de relaxation associé à ce phénomène est de l'ordre de  $10^{-15}$  s.

- ❖ La polarisation atomique. Elle apparaît lorsqu'un champ électrique est appliqué à un échantillon, qui présente des molécules polarisables, possédant des liaisons hétéropolaires. Un léger déplacement des atomes, les uns par rapport aux autres engendre la création d'un moment dipolaire induit. Ce phénomène dont le temps de relaxation est compris entre  $10^{-14}$  et  $10^{-12}$  s, s'observe dans le domaine de l'infrarouge.

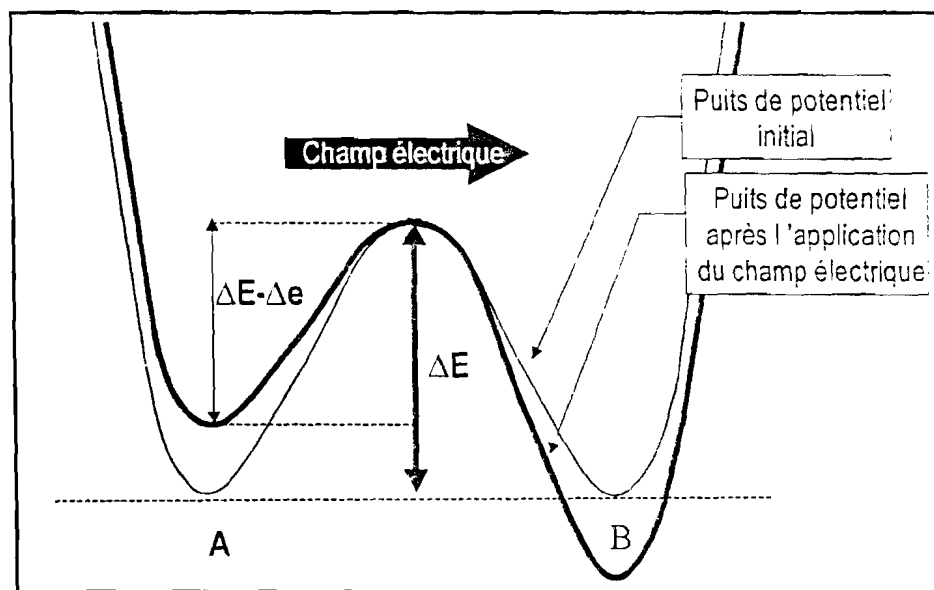
- ❖ La polarisation des charges d'espace. Elle est observée dans les matériaux qui présentent de nombreuses charges libres intrinsèques (ions, électrons, ...), ou lorsqu'il existe des interfaces entre deux solides de conductivités différentes. Le déplacement de ces charges entraîne la création d'une barrière, qui tente de s'opposer à la pénétration du champ électrique dans le solide. Son temps de relaxation est du même ordre de grandeur que celui de la polarisation d'orientation. Un cas particulier de ce type de polarisation est illustré par la polarisation interfaciale dénommée polarisation de Maxwell, Wagner et Sillard (MWS). Elle est caractéristique des systèmes dont la structure est hétérogène. Elle résulte de l'accumulation des charges au niveau de la séparation des différentes phases, joints de grains par exemple.

On s'aperçoit alors que la polarisation d'orientation dipolaire qui fait l'objet de cet travail, apparaît dans les mêmes domaines de fréquence que la polarisation engendrée par les charges d'espace. Il faudrait être en mesure de les distinguer dans les techniques expérimentales utilisées à savoir la Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC) et la Technique des courants Thermiquement Stimulés (TSC/RMA). Les principes et procédures expérimentaux seront détaillés au paragraphe II-3 de ce chapitre. Mais avant d'aborder, l'étude de ces spectroscopies, nous avons cherché une image microscopique qui peut être associée à ce phénomène.

## II-2-4: Modélisation de la polarisation d'orientation

### II-2-4.a: Cas des systèmes désordonnés

On constate expérimentalement, que la polarisation d'orientation se manifeste par la séparation du barycentre des charges positives de celui des charges négatives. Pour rendre compte de ce phénomène, on suppose habituellement qu'il est dû à un déplacement mettant en jeu des charges liées. Le mouvement décrit dans ce modèle est fondamentalement différent de celui qui intervient dans les phénomènes de résonance, observés en spectroscopie IR, dans laquelle l'image de l'oscillateur harmonique ou forcé est la plus utilisée. On ne peut donc pas interpréter le phénomène de la polarisation d'orientation, en imaginant qu'elle provoque des mouvements confinés dans un seul puits de potentiel. On suppose alors que le porteur de charges liées, se déplace entre deux puits de potentiel, correspondant à la réalisation d'un saut [3-8]. Cela implique donc que ces particules doivent atteindre un état activé, pour franchir la barrière de potentiel  $\Delta E$ , séparant chacun des deux sites, représentés sur la figure II.2.



**Figure II.2:** Représentation du modèle du double puits de potentiel, entre les sites A et B, avant et après l'application d'un champ électrique, qui fournit l'énergie  $\Delta e$ .

En l'absence de champ électrique, la barrière d'énergie à franchir, que la particule soit dans le site A ou B (figure II.2), est la même. Statistiquement, il existe autant de particules qui font le chemin de A vers B ou de B vers A, le moment dipolaire résultant est donc nul. En présence d'un champ électrique, celui-ci abaisse la barrière de potentiel de la valeur  $\Delta e$ , selon une direction privilégiée. A titre



d'exemple, on suppose que la probabilité de passage de A vers B devient supérieure à celle de B vers A. Il en résulte alors un courant de polarisation [1]. Toutefois, l'énergie  $\Delta e$  apportée par le champ électrique reste toujours faible devant celle à fournir pour franchir la barrière de potentiel  $\Delta E$ . Elle n'est donc pas responsable du processus de saut. Pour décrire ce mécanisme élémentaire, dans le but d'obtenir une expression permettant d'évaluer cette barrière de potentiel caractéristique du milieu étudié, il est nécessaire d'imaginer un modèle, adapté aux systèmes mal organisés, qui puisse s'appliquer à tous les types de solides, qu'ils soient cristallins ou non.

C'est le modèle du volume disponible [9] qui fut établi afin de décrire les propriétés physiques liées aux mouvements des atomes, dans les milieux dépourvus de toute organisation cristalline. A cet effet, différents auteurs [9-15] ont supposé que le phénomène de transport ionique résulte du déplacement des ions de leur site d'origine vers un site voisin, grâce à l'apparition autour d'eux d'un volume disponible dont la taille est supérieure à une certaine valeur critique. L'apparition de ces volumes disponibles, indispensables pour qu'un ion puisse effectuer un saut, peut être considérée comme une conséquence des fluctuations thermiques qui agissent en permanence dans le solide [16,17]. Ce processus permet d'envisager des mouvements sur des courtes distances, favorisés par l'augmentation de la température du système. On retrouve ainsi, la notion de charges liées que nous avons déjà évoquée. La conductivité de polarisation est alors attribuée, dans le cas des solides mal organisés, à la redistribution perpétuelle de ces volumes disponibles. Cela revient finalement à considérer que le bilan des forces qui maintenaient l'ion dans son site d'origine est modifié par les fluctuations structurales, qui font apparaître un volume critique.

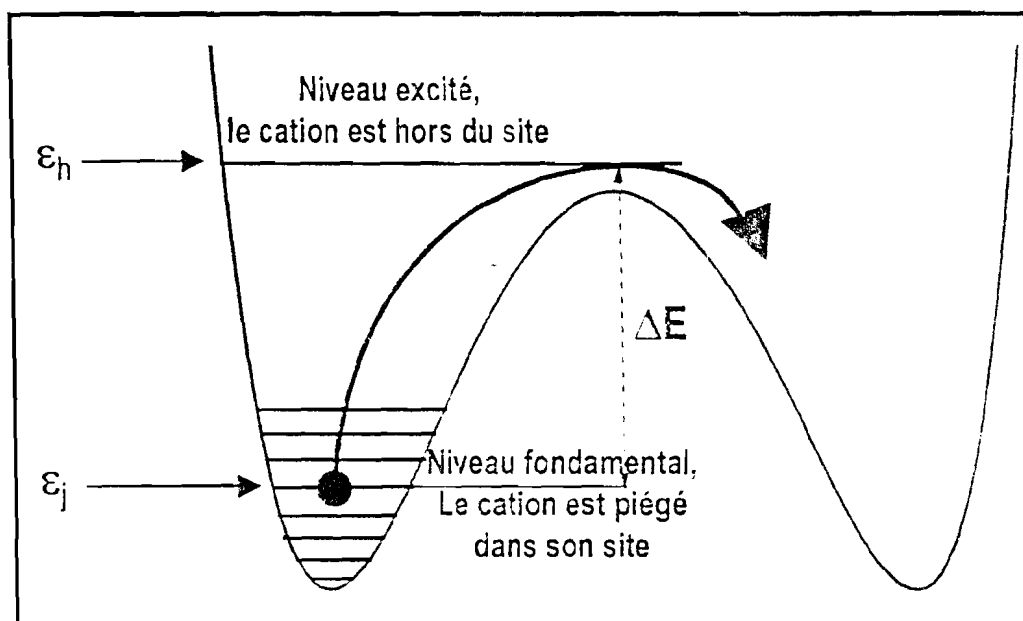
#### *II-2-4.b: Cas des systèmes organisés*

L'image que nous venons de décrire, peut être étendue, aux systèmes ordonnés, qui font l'objet de ce travail. Il s'agit dans ce cas de trouver une représentation du comportement des ions au sein des solides cristallins.

#### **● Cas d'un système simple**

Considérons, à titre d'exemple, le cas simplifié où une particule se trouve piégée dans un site. Tant que la particule reste confinée dans son site, elle se trouve piégée dans un puits de potentiel. Elle est alors animée, sous l'effet de l'agitation thermique, de mouvements oscillants dont l'amplitude dépend d'une part de la quantité de chaleur qui lui est fournie et d'autre part de la configuration de son environnement. Comme nous l'avons déjà précisé, ces oscillations sont considérées comme

harmoniques, tant que le porteur de charges reste confiné dans son puits de potentiel. Lorsque les fluctuations thermiques sont suffisantes pour permettre l'accomplissement d'un saut, cela signifie que le porteur de charges a atteint un état activé d'énergie  $\epsilon_h$ , supérieure à celle qui caractérisait son état d'équilibre, qui le maintenait dans son site. Nous désignons par  $\epsilon_j$  cette énergie, comme le montre la figure II.3.



**Figure II.3:** Schématisation du processus de saut réalisé entre deux puits de potentiel.

Lorsque ces fluctuations interviennent, le bilan des forces qui conservaient jusqu'alors l'ion dans son site, se trouve fortement modifié. La forme que nous attribuons aux puits de potentiel constitue une approximation, dont l'écart à la réalité s'accroît à l'instant du saut. Prigogine et al. [18,19], ont démontré que cette approximation pouvait se justifier dans la majorité des cas.

Théoriquement, on peut donc calculer les fonctions de partition canoniques respectives  $\zeta_h$  et  $\zeta_j$  des états activé et piégé. On peut aussi écrire la fonction de partition totale  $\zeta_T$  d'un système constitué de ces deux états [20] :

$$\zeta_T(T) = \zeta_j(T)\zeta_h(T) \quad (II.1)$$

Il est alors possible de calculer le rapport des probabilités entre ces deux états, après avoir désigné par  $p_h$  et  $p_j$  les probabilités d'existence de chacun d'eux. En utilisant l'énergie libre qui s'écrit :

$$F = -k \ln(\zeta) \quad (II.2)$$

$k$  est la constante de Boltzmann, on trouve [9] :

$$\frac{p_n}{p_i} = \frac{\zeta_n}{\zeta_i} = \exp\left[-\frac{E_i - E_n}{kT}\right] \quad (11.3)$$

Dans ce modèle, le système évolue à pression constante. On est ainsi amené à définir une enthalpie libre de saut, reliée à un rapport des fréquences décrivant la probabilité d'existence du système dans chacun des deux états :

$$\frac{\nu_j}{\nu_0} = \exp\left[-\frac{\Delta_{h,j}G}{kT}\right] \quad (11.4)$$

Dans cette expression,  $\nu_0$  est la fréquence de vibration du porteur de charge piégé dans son site, alors que  $\nu_j$  est la fréquence de sauts, pour lesquels la particule a atteint l'état "activé" d'énergie  $\epsilon_n$ , en partant de l'état fondamental d'énergie  $\epsilon_j$ , dans lequel elle était piégée. L'enthalpie libre de saut représente le travail nécessaire pour réaliser cet événement et on peut alors envisager les termes enthalpique et entropique qui lui correspondent de la façon suivante :

$$\Delta_{h,j}G = \Delta_{h,j}H - T\Delta_{h,j}S \quad (11.5)$$

Sachant que le temps de relaxation est inversement proportionnel à la fréquence de vibration  $\nu_j$ , il s'écrit alors sous la forme suivante:

$$\tau_j = \tau_0 \exp\left[-\frac{\Delta_{h,j}S}{k}\right] \cdot \exp\left[\frac{\Delta_{h,j}H}{kT}\right] \quad (11.6)$$

Suivant la configuration du système étudié, et selon la nature des mécanismes considérés, le calcul du temps de relaxation affecté à chaque saut, doit prendre en compte la modification d'entropie provoquée par le phénomène de polarisation. Cette variation est surtout sensible dans des systèmes qui évoluent en impliquant des processus coopératifs, comme les composés mal organisés dans un domaine de température proche de leur  $T_g$ . Dans le présent travail, consacré aux zéolites, on suppose que la polarisation ne modifie que très peu la configuration du système qui reste finalement inchangée sur tout le domaine de température exploré. Nous avons alors admis que les variations de  $\Delta_{h,j}S$  sont suffisamment petites, pour que cette grandeur soit supposée constante et nous évaluons finalement le temps de relaxation à partir de l'expression suivante [21-23] :

$$\tau_j = \tau_0 \exp\left[\frac{\Delta E_j}{kT}\right] \quad (11.7)$$

T représente la température du système, et  $\Delta E_j$  désigne l'énergie nécessaire à la réorientation d'un dipôle. Dans cette modélisation, cette énergie est assimilée à la valeur énergétique de la barrière de potentiel à franchir par le porteur de charges pour effectuer un saut. Elle est donc d'après la figure 11.3 décrite par la différence:

$$\Delta E_j = \varepsilon_h - \varepsilon_j \quad (11.8)$$

Le facteur pré-exponentiel  $\tau_0$  est décrit par l'expression :  $\tau_0 = \tau_0' \exp\left[-\frac{\Delta \varepsilon_j S}{k}\right]$ . Il possède la dimension d'un temps et s'exprime donc en seconde. Il est inversement proportionnel à la fréquence de vibration de l'ion dans son site d'origine.

### ⊗ Cas d'un système complexe

Le modèle que nous venons de décrire, par le choix d'un seul temps de relaxation  $\tau$ , reste loin de la réalité, nous le qualifions d'idéal. En réalité, les solides étudiés ne sont jamais décrits par un système de type Debye [24], pour lequel, un seul temps de relaxation suffit à rendre compte du comportement de tous les dipôles. Dans le cas réel, nous considérons que le système, qui est constitué par une population de dipôles, est alors caractérisé par une distribution des temps de relaxation  $G(\tau)$ . Cette notion a été proposée par plusieurs auteurs [25-27]. Nous supposons également que chaque processus élémentaire de saut s'effectue en parallèle, ce qui signifie que les entités relaxantes se meuvent indépendamment les unes des autres, sans tenir compte des mécanismes corrélés des porteurs de charges.

Nous supposons, en raison de l'agitation thermique, que tous les porteurs de charges, piégés dans des sites dont l'environnement géométrique est identique, n'ont pas la même barrière de potentiel à franchir. D'après la théorie des fluctuations thermiques développée habituellement en mécanique statistique [20], les niveaux  $\varepsilon_j$  peuvent se répartir selon une distribution de type Gaussienne [28,29]

$$n_j(\varepsilon_j) = \frac{a}{\gamma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(\varepsilon_j - \varepsilon_e)^2}{\gamma^2}\right) \quad (11.9)$$

où,  $a$ , représente un coefficient de proportionnalité,  $\varepsilon_e$  est la valeur centrale de la Gaussienne. Elle caractérise le niveau d'énergie d'équilibre le plus probablement occupé par les porteurs de charges. Et  $\gamma$  correspond à la largeur de la Gaussienne. Ce paramètre peut être associé à l'écart type par rapport à la valeur centrale  $\varepsilon_e$ .

Puisque nous étudions le comportement diélectrique des solides ioniques, nous nous référons alors à une statistique Maxwell-Boltzmann, pour décrire l'occupation des différents niveaux d'énergie, dont la probabilité d'exister est distribuée suivant une Gaussienne. Expérimentalement, nous constatons que la largeur à mi-hauteur de cette distribution est relativement réduite (de l'ordre de 0,2

eV). Nous pouvons donc supposer en première approximation que la variation du taux d'occupation, déterminé par la statistique de Maxwell Boltzmann, est suffisamment faible sur ce petit intervalle d'énergie, pour qu'il soit possible de simplifier les calculs en prenant une valeur moyenne constante pour ce taux d'occupation sur tous les niveaux  $\varepsilon_j$  considérés dans un même site. Comme la valeur de la barrière de potentiel  $\Delta E$  dépend étroitement de la valeur des niveaux  $\varepsilon_j$ , par l'intermédiaire de la relation II.8, cela signifie que nous avons finalement choisi de décrire par une simple Gaussienne la distribution des barrières de potentiel à franchir par les différents porteurs de charges, lorsque ceux-ci sont piégés dans des sites de même géométrie. Nous sommes donc amené à définir une fonction de distribution globale des temps de relaxation, qui rend compte du comportement de l'ensemble des porteurs de charges du système étudié, telle que [30] :

$$G(\ln\tau) \propto G(\Delta E) \quad (\text{II.10})$$

### ③ Cas des zéolites

Dans ce cas, les dipôles mis en jeu dans le phénomène de polarisation sont constitués d'une part d'un cation de compensation et d'autre part des oxygènes du réseau anionique. Dans la structure de la zéolite, seuls les cations extra-réseaux ont la possibilité de se mouvoir et donc de sauter d'un site à un autre. Ce saut est alors assimilé à la réorientation du dipôle. La probabilité pour que le saut se réalise est inversement proportionnelle au temps de relaxation  $\tau$ , fonction de  $\tau_0$  et  $\Delta E$  qui sont caractéristiques du saut effectué par le porteur de charges. Il paraît indéniable que ces deux derniers paramètres sont étroitement liés à la nature particulière du site originellement occupé et donc à la structure de la zéolite.

Puisqu'il peut exister une distribution  $G(\Delta E)$ , qui caractérise l'énergie mise en jeu lors de la réorientation des dipôles, nous sommes amenés à considérer que  $G(\Delta E)$  pourrait être une somme de Gaussiennes suivant la nature de la zéolite. Dans ce cas, on suppose que chacune d'entre elles peut être attribuée à chaque type de site occupé et participe au phénomène de polarisation. L'énergie de saut la plus probable, représentée pour chaque type par la valeur centrale de la Gaussienne  $\Delta E_e$ , constitue alors un moyen d'évaluer l'interaction entre l'ion compensateur et le réseau environnant, dans le cas de l'étude des zéolites. C'est l'objectif que nous avons poursuivi, en appliquant aux zéolites les techniques adaptées à l'étude de la relaxation diélectrique.

## II-3: Techniques expérimentales

Comme nous venons de le voir, le phénomène de polarisation est communément attribué aux mouvements des porteurs de charges présents dans le système. Pour observer une polarisation notable, il est nécessaire de perturber la répartition des dipôles, initialement orientés de manière aléatoire, en appliquant un champ électrique. L'étude de la relaxation diélectrique consiste alors à déterminer comment un champ électrique se propage dans le matériau, à partir de l'évaluation de la polarisation observée. On peut y accéder par des procédures diverses en effectuant des mesures de la polarisation, par exemple, en fonction :

- ❖ de la fréquence du champ électrique appliqué. C'est la spectroscopie d'impédance complexe (SIC). Les mesures peuvent être réalisées à différentes températures dans un intervalle de fréquences données.

- ❖ la température, le champ électrique appliqué étant statique. C'est la spectroscopie des courants Thermiquement Stimulés TSC/RMA (Thermal Stimulated Current and Relaxation Maps Analysis).

Dans les deux cas, il s'agit d'évaluer la distribution et les énergies des espèces chargées mises en jeu dans le processus de relaxation diélectrique.

### II-3-1: Spectroscopie d'Impédance Complexe

#### II-3-1.a: Principe de la mesure

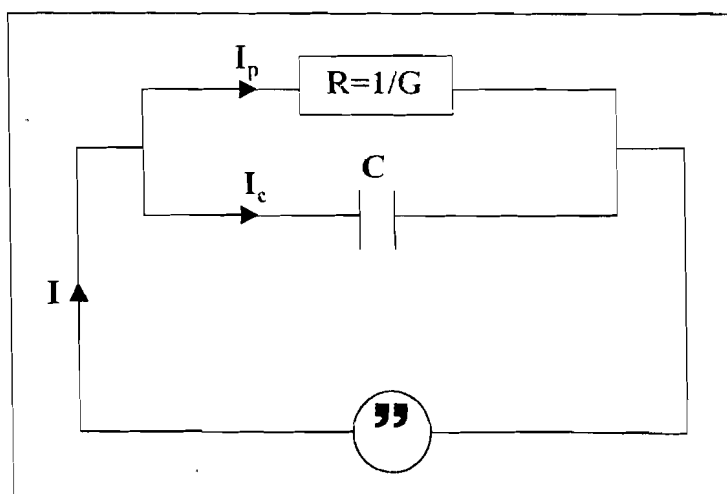


Figure II.4: Circuit équivalent du montage en SIC.

Il s'agit d'observer la réponse d'un échantillon soumis à une tension alternative, dont on fait varier la fréquence. On mesure alors le déphasage entre le courant traversant l'échantillon et la tension imposée. Pour cela, on assimile le système (échantillon + électrodes de mesure) à un circuit équivalent, représenté sur la **figure II.4**. Il est constitué d'une capacité montée en parallèle avec une résistance R (où  $R=1/G$ , G étant la conductance du diélectrique). La mesure consiste alors à évaluer les composantes conductrice G et capacitive C du circuit équivalent.

Dans le cas d'un condensateur, pour lequel le diélectrique est le vide, sa capacité est donnée par :

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad (II.11)$$

$\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$ ), S et e sont respectivement la surface et la distance entre les armatures du condensateur.

A partir de l'étude des solides qui conduisent difficilement le courant électrique. Faraday a montré que l'introduction de matière isolante entre les armatures d'un tel condensateur fait croître sa capacité qui devient alors égale à:

$$C = \epsilon_r C_0 \quad (II.12)$$

où  $\epsilon_r$  représente la constante diélectrique relative d'un diélectrique parfait. Dans ce cas idéal,  $\epsilon_r$  est réel. Mais dans la réalité, pour tenir compte des pertes associées à l'énergie dissipée, la permittivité, lorsqu'elle est mesurée en courant alternatif, est toujours définie comme une grandeur complexe :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \quad (II.13)$$

Lorsqu'une tension sinusoïdale  $V = V_0 \exp(i\omega t)$  est appliquée aux bornes du condensateur, le courant traversant le circuit est égale à la somme de deux courants : un courant de charge  $I_c$  déphasé de  $\pi/2$  par rapport à la tension et un courant de perte  $I_p$ , qui s'ajoute au courant de charge. Le courant de perte est en phase avec la tension.

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = \frac{CdV}{dt} = i\omega CV \quad (II.14)$$

$$I_p = GV \quad (II.15)$$

où Q est la charge emmagasinée par la capacité. Le courant total I devient donc :

$$I = I_c + I_p = (G + i\omega C)V \quad (II.16)$$

ce qui peut également s'écrire de la façon suivante :

$$I = i\varepsilon_r^* \omega C_0 V \quad (II.17)$$

En identifiant ces deux dernières équations, on obtient les expressions suivantes :

$$\varepsilon_r' = \frac{C}{C_0} \quad (II.18a)$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{G}{C_0 \omega} \quad (II.18b)$$

On remarque donc que les propriétés capacitive et conductrice correspondent respectivement aux parties réelle et imaginaire de la permittivité.  $\varepsilon_r'$  apparaît comme la constante diélectrique réelle du condensateur, alors que  $\varepsilon_r''$  est appelé facteur de perte ou d'absorption diélectrique.

Une autre façon d'exprimer le caractère résistif d'un condensateur consiste à faire appel à la notion de conductivité totale  $\sigma_{ac}$  de la façon suivante :

$$\varepsilon_r'' = \frac{\sigma_{ac}}{\varepsilon_0 \omega} \quad (II.19)$$

sachant que  $\sigma_{ac}$  est égale à :

$$\sigma_{ac} = \frac{1}{R} \frac{e}{S} = G \frac{e}{S} \quad (II.20)$$

On montre que  $\sigma_{ac}$  peut être considérée comme la somme de deux termes [23,31] :

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega) \quad (II.21)$$

avec [22] :

$$\sigma'(\omega) = A\omega^s \quad (II.22)$$

$\sigma_{dc}$  est la conductivité mesurée en courant continu, et fait référence au phénomène diffusif des porteurs de charges [22].  $\sigma'(\omega)$  désigne la conductivité de polarisation créée par la réorientation dipolaire des porteurs de charges [23]. Il peut arriver que le premier terme soit très important et vienne masquer le second que l'on cherche à évaluer par les mesures de SIC.

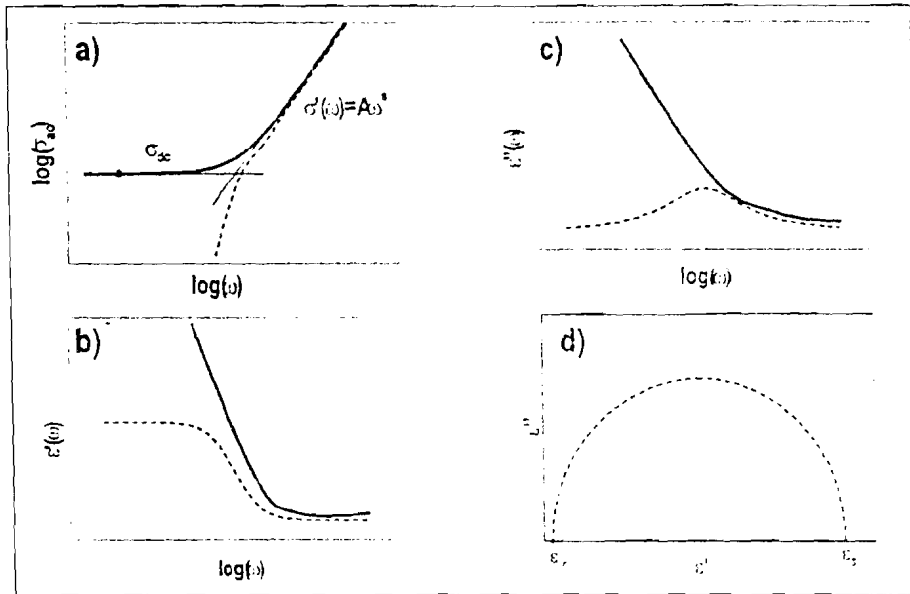
Compte tenu des différentes expressions possibles des propriétés capacitives et conductrices des matériaux, il existe de multiples façons de rendre compte de la réponse du système lors de l'expérience de SIC [23,32]. En effet, à partir de la mesure de la conductance  $G$  et de la capacitance  $C$ , on peut obtenir à partir des équations II.18a, II.18b et II.20, à une température donnée :

- ♦ les évolutions de la conductivité totale  $\sigma_{ac}$  en fonction de la fréquence, en échelle logarithmique,
- ♦ les évolutions des parties réelles ou imaginaires de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence, en échelle semi-logarithmique,



♦ les diagrammes complexes [33], tels que  $\epsilon' = f(\omega)$ ,  $Z' = f(\omega)$ , où  $Z^* = Z' - iZ''$  représente l'impédance complexe ;  $Y' = f(\omega)$ , où  $Y^* = 1/Z^*$  est l'admittance complexe ;  $M' = f(\omega)$ , où  $M^* = 1/\epsilon^*$  correspond au module électrique complexe.

Un exemple de l'allure générale de ces spectres est donné en figure II.5.



**Figure II.5:** 1) Allures générales en fonction du logarithme de la fréquence de l'évolution  
 (a) du logarithme de la conductivité ; des parties réelle (b) et imaginaire (c) de la permittivité  
 2) Allure générale d'un diagramme complexe en impédance (d)  
 (— cas où il existe des valeurs de  $\sigma_{dc}$  notables, - - - cas où elles sont négligeables)

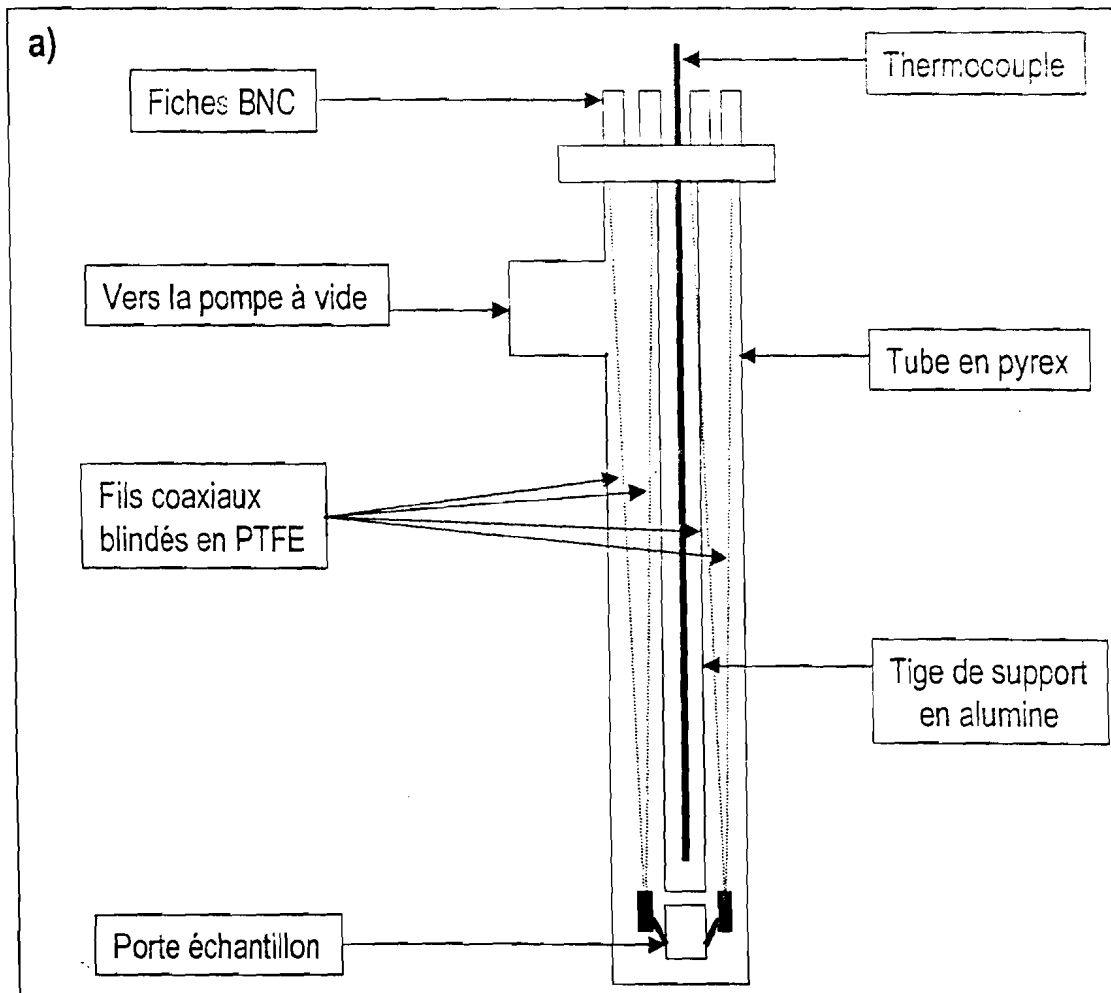
Dans la mesure où elles sont plus adaptées à l'étude de la relaxation dipolaire, seules les représentations (a) et (c) ont retenu notre attention, dans le cadre de l'étude des zéolites [34]. En effet, elles permettent d'observer le comportement des dipôles, alors que les diagrammes complexes sont plutôt utilisés pour rendre compte de l'ensemble du spectre diélectrique des matériaux.

### II-3-1.b: Montage expérimental

L'échantillon pulvérulent a été compactée sous des pressions de l'ordre de  $2,8 \cdot 10^8$  Pa en pastilles de 13 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur environ. La pastille, est maintenue entre deux plaques de laiton, ces dernières faisant partie intégrante du porte-échantillon. Dans ce cas, l'ensemble, constitué de l'échantillon et des électrodes métalliques, est assimilable à un condensateur plan, dans lequel le matériau étudié joue le rôle de diélectrique et les électrodes celui d'armatures.

Nous avons également utilisé un autre type de montage dans le cadre de l'étude de la réorientation dipolaire. Il est nécessaire d'y avoir recours lorsque la conductivité en courant continu  $\sigma_{dc}$  devient trop importante, allant jusqu'à masquer partiellement ou totalement le terme dissipatif de la conductivité  $\sigma'(\omega)$ , que l'on cherche à analyser. Des études menées dans notre équipe [35,36] ont montré que l'utilisation d'électrodes de haute impédance permet de s'affranchir de la conductivité en courant continu  $\sigma_{dc}$ . C'est la raison pour laquelle des films de Téflon® de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont insérés entre l'échantillon et les électrodes métalliques.

Dans tous les cas, quel que soit le type de montage choisi, avec ou sans électrodes bloquantes, le porte-échantillon est relié de la même manière à la cellule de mesure représentée sur la figure II.6. Un thermocouple, placé près de l'échantillon, permet de relever sa température à  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .



**Figure II.6:** Cellule de mesure en SIC

La cellule est raccordée à un analyseur d'impédance complexe, du type HP 4192A. Il permet de délivrer, à l'aide d'une tension sinusoïdale de 0,3V, un champ électrique alternatif de fréquence

variable entre 10Hz et 10MHz, son impédance d'entrée est de  $10M\Omega$  et sa sensibilité est de 1,2pF. Il analyse la réponse du diélectrique en évaluant sa conductance  $G$  et sa capacité  $C$ . Les mesures sont obtenues avec une précision de 3,5% [37].

### II-3-1.c: Protocole expérimental

Afin d'étudier le phénomène d'adsorption de différentes vapeurs sur la zéolite, nous avons suivi un protocole expérimental, dans des conditions expérimentales parfaitement reproductibles. Suivant la zéolite et les besoins de l'étude, deux à trois essais ont été réalisés.

- ❖ Dans le premier essai, l'échantillon, placé dans la cellule de mesure, est soumis à une série de dégazages à différentes températures de traitement thermique (TT). La cellule a été conçue de manière à ce que le dégazage puisse s'effectuer in situ. A chaque TT, l'échantillon est maintenu pendant 24 heures sous un vide de  $10^{-1}$  Pa. Un piège à azote liquide, disposé entre la cellule et une pompe à vide, limite la tension de vapeur de l'huile. Les mesures de conductivité sont alors réalisées en fonction de la fréquence, à différentes températures décroissant de la vapeur de TT à l'ambiante. La valeur maximum de TT est de  $400^{\circ}C$ . En effet, des études antérieures montrent qu'un échantillon ayant subi un tel traitement ne contient pratiquement plus d'eau.

- ❖ Le deuxième essai est pratiquement identique au 1<sup>er</sup>, à la différence que cette fois-ci, des électrodes de haute impédance (films de Téflon) sont insérées entre l'échantillon et les électrodes métalliques. Dans ce cas, la valeur maximum de TT est fixée à  $200^{\circ}C$  pour éviter toute dégradation du Téflon. Notons tout de même, comme le montre la figure I.9, que la mordénite, particulièrement examinée dans ce cas, ne contient que de très faibles quantités d'eau après un traitement à ce TT. D'ailleurs, nous verrons, au chapitre IV, que les quelques molécules qui auraient pu rester à la surface, ne modifient pas notablement les grandeurs que nous envisageons de déterminer. Les mesures de conductivité sont également effectuées, en fonction de la fréquence, de TT à l'ambiante.

- ❖ Le troisième essai consisté à soumettre l'échantillon à différentes pressions de vapeur d'eau contrôlées jusqu'à saturation. Pour cela, l'échantillon est dégazé à  $200^{\circ}C$ , comme cela a été décrit dans le 2<sup>ème</sup> essai. Des électrodes de haute impédance sont également utilisées au cours de cet essai et les mesures sont effectuées à température constante  $T_0 = 20^{\circ}C$  à différentes pressions partielles de vapeur d'eau  $P/P_0$ . Ces pressions sont obtenues en utilisant deux bains thermostatés. La température de l'un est fixé à  $T_0 = 20^{\circ}C$  alors que l'on fait varier la température du second. Des abaques permettent de faire la correspondance entre températures et pressions.

### II-3-1.d: Détermination des paramètres caractéristiques du saut

Pour pouvoir caractériser le système par les grandeurs qui nous intéressent, comme par exemple les énergies de saut des porteurs de charges entre les états localisés, il est nécessaire d'exprimer sous forme mathématique la partie imaginaire de la permittivité,  $\epsilon''(\omega)$ . Pour cela, il faut avoir recours à des modèles qui rendent compte du déplacement des porteurs de charges. Deux cas sont alors envisagés.

#### 1 Le modèle de Debye

Debye [24] fut le premier à décrire l'évolution de la polarisation d'orientation en fonction de la fréquence. Dans le modèle qui porte son nom, on considère le comportement d'un système constitué de N dipôles identiques, caractérisés chacun par le même temps de relaxation  $\tau$ .

L'établissement de l'orientation des dipôles n'est pas instantanée quand on applique un champ électrique car les milieux matériels exercent des contraintes qui freinent le mouvement de ces dipôles. Lorsque l'échantillon est soumis à un champ électrique périodique, sa polarisation  $P(t)$  est fonction non seulement du champ électrique  $E(t)$  à l'instant  $t$ , mais aussi des valeurs  $E(t-\theta)$  du champ aux instants  $t-\theta$ . En admettant que la relation de linéarité entre  $P$  et  $E$  reste toujours valable, on peut écrire :

$$P(t) = \epsilon_0 \int_0^t F(\theta) E(t-\theta) d\theta \quad (II.23)$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$F(\theta) \rightarrow 0 \text{ quand } \theta \rightarrow \infty$$

$$F(\theta) \rightarrow \chi = P_0 / E_0 \text{ quand } \theta \rightarrow 0$$

$P_0$  et  $E_0$  sont respectivement la polarisation et le champ en régime continu et  $\chi$  est la susceptibilité électrique du matériau. Le facteur  $F(\theta)$  est caractéristique du diélectrique étudié et peut être relié à des grandeurs physiques mesurables.

Dans le cas d'un champ électrique périodique,  $E_\omega(t) = E_0 \exp(i\omega t)$ , la relation de linéarité entre  $P$  et  $E$  s'écrit :

$$P_\omega(t) = \epsilon_0 \chi^*(\omega) E_\omega(t) \quad (II.24)$$

avec :

$$\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \quad (II.25)$$

D'après l'expression du champ électrique, on a :

$$E(t-\theta) = E_0(t)\exp(i\omega\theta) \quad (11.26)$$

On peut donc écrire que :

$$\chi^*(\omega) = \int_0^{\infty} F(\theta)\exp(i\omega\theta)d\theta \quad (11.27)$$

Debye a alors choisi d'exprimer  $F(\theta)$  de la façon suivante :

$$F(\theta) = a \exp\left(-\frac{\theta}{\tau}\right) \quad (11.28)$$

où  $\tau$  caractérise le temps de relaxation du système et possède la dimension d'un temps.

Dans ces conditions, la susceptibilité électrique devient :

$$\chi^*(\omega) = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\theta}{\tau}\right)\exp(i\omega\theta)d\theta \quad (11.29)$$

$\chi^*(\omega)$  apparaît alors comme la transformée de Laplace de la quantité  $\exp(i\omega\theta)$  et on peut obtenir les expressions réelles et imaginaires de la permittivité du milieu en fonction de la fréquence, dans le cas d'un système de  $N$  dipôles, caractérisés par le même temps de relaxation  $\tau$  et soumis à un champ électrique alternatif de pulsation  $\omega$  :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (11.30a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (11.30b)$$

$\varepsilon_s$  et  $\varepsilon_{\infty}$  représentent respectivement les valeurs de la permittivité à fréquence nulle et à fréquence très élevée. Ces deux égalités sont connues sous le nom de relation de Debye.

Dans le cas idéal d'un système de Debye, l'évolution de la partie imaginaire de la permittivité en fonction du logarithme de la fréquence ( $\varepsilon''(\omega) = f(\log(\omega))$ ) apparaît comme une Lorentzienne (figure 11.5c) dont le maximum se manifeste à la fréquence  $\omega$ , telle que  $\omega\tau = 1$ . Quant au diagramme complexe donné en figure 11.5d, il correspond à un arc de cercle, centré sur l'axe des réels. Cependant, pour la plupart des solides ou liquides, on observe que l'on s'écarte du cas idéal, pour lequel tous les dipôles possèdent le même et unique temps de relaxation  $\tau$ .

## 2 Système réel

Différents auteurs [38-42] ont alors proposé des fonctions mathématiques de  $\varepsilon''(\omega)$ , pour rendre compte de cet écart à l'idéalité. Un moyen de rendre compte de l'écart à l'idéalité consiste alors

à décrire le système par une fonction de distribution continue des temps de relaxation  $G(\tau)$  [3-43,44], telle que  $G(\tau)d\tau$  représente la fraction des dipôles caractérisés à un instant donné, par un temps de relaxation compris entre  $\tau$  et  $\tau+d\tau$ . Evidemment, cette fonction est normalisée de la façon suivante :

$$\int_0^{\infty} G(\tau) d\tau = 1 \quad (II.31)$$

Il est possible de justifier l'utilisation d'une telle fonction, en supposant que chaque dipôle possède son propre environnement moléculaire, donc son propre champ local, ce qui se traduit par une réponse singulière aux sollicitations de l'agitation thermique. Dans la mesure où les polarisations élémentaires sont, en l'absence de coopérativité, additives, alors les équations II.30 et la conductivité de polarisation peuvent s'écrire sous la forme :

$$\epsilon'(\omega) = B(T) \int_0^{\infty} G(\tau) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (II.32a)$$

$$\epsilon''(\omega) = A(T) \int_0^{\infty} G(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (II.32b)$$

$$\sigma'(\omega) = A(T) \int_0^{\infty} G(\tau) \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (II.32c)$$

où  $A(T)$  et  $B(T)$  sont des termes dépendant uniquement de la température.

### II-3-1.e: Analyse des données

Le traitement des données expérimentales, obtenues à partir de l'évolution de  $\epsilon''(\omega)$  en fonction du logarithme de la fréquence, consiste alors à évaluer le temps de relaxation  $\tau$  ou la fonction de distribution  $G(\tau)$ , suivant la nature du système étudié. Dans le cas idéal, le temps de relaxation  $\tau$  caractéristique de l'échantillon peut être facilement obtenu à partir de la fréquence pour laquelle  $\epsilon''(\omega)$  est maximum, car cette fréquence de résonance correspond à la relation  $\omega\tau = 1$ . La détermination de  $G(\tau)$ , dans le cas d'un système réel, nécessite, en revanche, la mise en œuvre d'une analyse mathématique du signal.

Les premiers travaux, qui ont fait l'objet d'une étude de cette fonction de distribution, résultent de l'intérêt porté à la signification physique de l'évolution de  $\epsilon''(\omega)$  en fonction du logarithme de la fréquence. D'après l'équation II.32b, on se rend compte que la forme mathématique de  $\epsilon''(\omega) = f(\lg(\omega))$  n'est plus une Lorentzienne parfaite, comme dans le cas d'un système idéal, mais qu'elle dépend fortement de l'expression de  $G(\tau)$ .

### II-3-2: Spectroscopie TSC/RMA

La spectrométrie TSC/RMA (Thermal Stimulated Current/Relaxation Map Analysis) permet d'analyser les modes de relaxation des porteurs de charges soumis à une agitation thermique contrôlée, dans un champ électrique continu. Les premiers modèles ont été élaborés par Bucci et Fieschi [45] dans les années soixante. Par la suite, ils furent améliorés, grâce notamment aux travaux de Van Turnhout [46,47], Lacabanne *et al.* [48,49] et par Vanderschueren *et al.* [50].

Cette technique consiste à observer, au cours d'un réchauffement programmé, le retour à l'état d'équilibre d'un système, qui était préalablement figé dans un état hors d'équilibre, sous l'effet de l'application d'une tension électrique. Cela se traduit par la mesure d'un courant, qui peut être relié aux propriétés de relaxation thermique du système. L'avantage de cette technique, hormis sa grande sensibilité, provient du fait qu'elle peut être utilisée de façon complémentaire à la fois en mode global mais aussi en mode fractionné.

- ❖ Dans le premier cas, suivant la procédure expérimentale choisie, on a affaire soit à la TSDC (Courant de Dépolarisation Stimulé Thermiquement) soit à la TSPC (Courant de Polarisation Stimulé Thermiquement). On obtient alors l'image globale en terme de relaxation diélectrique du matériau étudié.

- ❖ Dans le second cas, appelé technique de fenêtrage ou RMA (Relaxation Map Analysis), seule une partie du spectre global est sélectionnée. On a longtemps cru qu'il s'agissait d'un moyen judicieux afin d'isoler les dipôles caractérisés par le même temps de relaxation. De plus, la méthode d'exploitation des résultats, en mode fractionné, proposée par Bucci, Fieschi et Guidi [51] et celles qui en découlent (par exemple la loi des 2/3 de Lacabanne [52]) étaient jusqu'à aujourd'hui les principaux moyens d'accéder aux grandeurs caractéristiques du système. Cela explique l'intérêt porté par de nombreux chercheurs pour cette technique de fenêtrage.

#### II-3-2.a: Principe de la mesure

##### ● Mode global

##### ◆ Méthode TSDC

Le principe de cette spectroscopie consiste à mesurer, au cours d'un réchauffement programmé, le courant de dépolarisation généré par le retour à son état d'équilibre, d'un échantillon préalablement polarisé. Pour cela, la procédure expérimentale nécessite plusieurs étapes (figure II.7).

— Etape de polarisation

A la température de polarisation  $T_p$ , un champ électrique constant  $V_p$  (de l'ordre de 450kV/m) est appliqué aux bornes du matériau. Le système est maintenu dans ces conditions pendant un temps  $t_p$ , suffisamment long pour permettre l'orientation des dipôles dans la direction du champ.

— Etape de stabilisation de la polarisation

Le système est alors refroidi à basse température  $T_0$  (généralement  $T_0 = -160^\circ\text{C}$ ). A cette température, malgré la suppression du champ électrique, la polarisation du système, maintenu dans un état hors d'équilibre, est préservée, par "congélation" du mouvement des porteurs de charges.

— Etape de dépolarisation

L'échantillon est réchauffé, en court-circuit, à vitesse constante. Dans ce travail, nous avons constamment utilisé la vitesse de  $7^\circ\text{C}/\text{minute}$ . Le retour à l'état d'équilibre des porteurs de charges se matérialise par l'apparition d'un courant de dépolarisation, qui rend compte de la désorientation progressive des dipôles, au fur et à mesure que la température augmente. L'évolution de ce courant en fonction de la température conduit au spectre de relaxation.

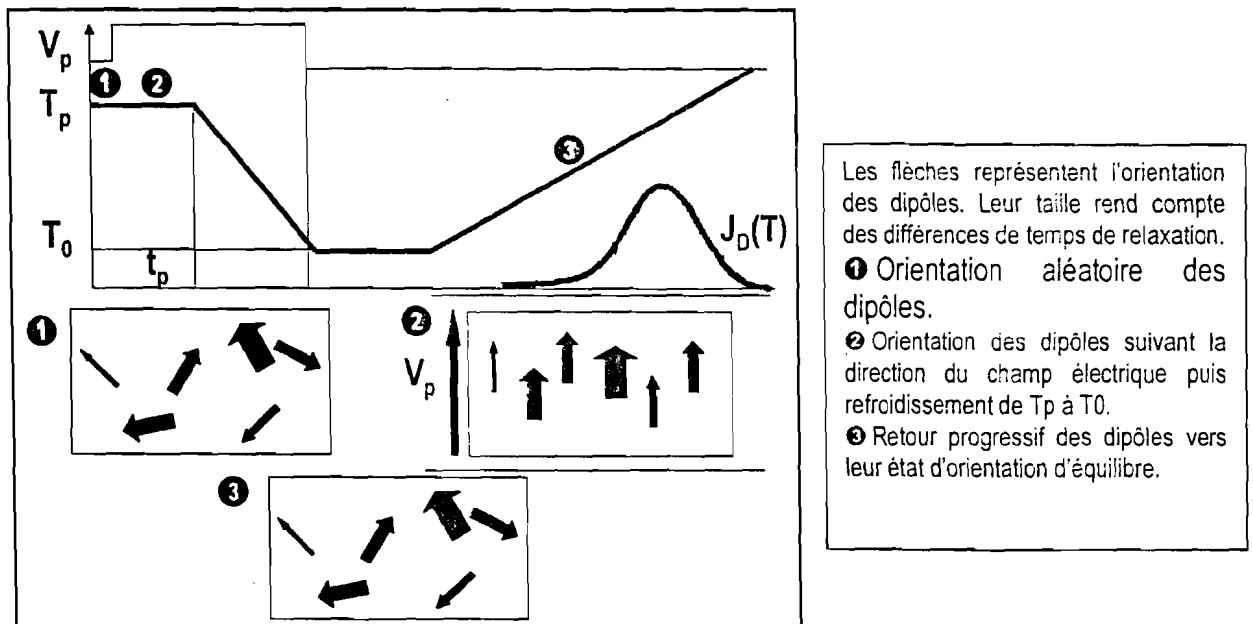


Figure II.7: Principe de la technique de TSDC.



♦ Méthode TSPC

La méthode TSPC est fondée sur le processus inverse de celui de la TSDC. Dans ce cas, il s'agit d'évaluer le courant de polarisation du matériau étudié, alors que celui-ci est soumis à un champ électrique pendant l'étape de chauffe. Concrètement, deux étapes suffisent pour créer ce courant de polarisation (figure II.8).

— Etape de court-circuit

Dans un premier temps, l'échantillon est refroidi à basse température ( $T_0 = -160^\circ\text{C}$ ), en l'absence de champ électrique.

— Etape de polarisation

Un champ électrique continu  $V_p$  est appliqué aux bornes de l'échantillon, alors que celui-ci est soumis à un réchauffement programmé à vitesse constante ( $7^\circ\text{C}/\text{minute}$ ). Un courant de charge de densité apparaît. Il traduit le passage progressif d'un état d'équilibre neutre vers un état hors d'équilibre polarisé et correspond un courant de conduction superposé à des pics de relaxation dipolaire.

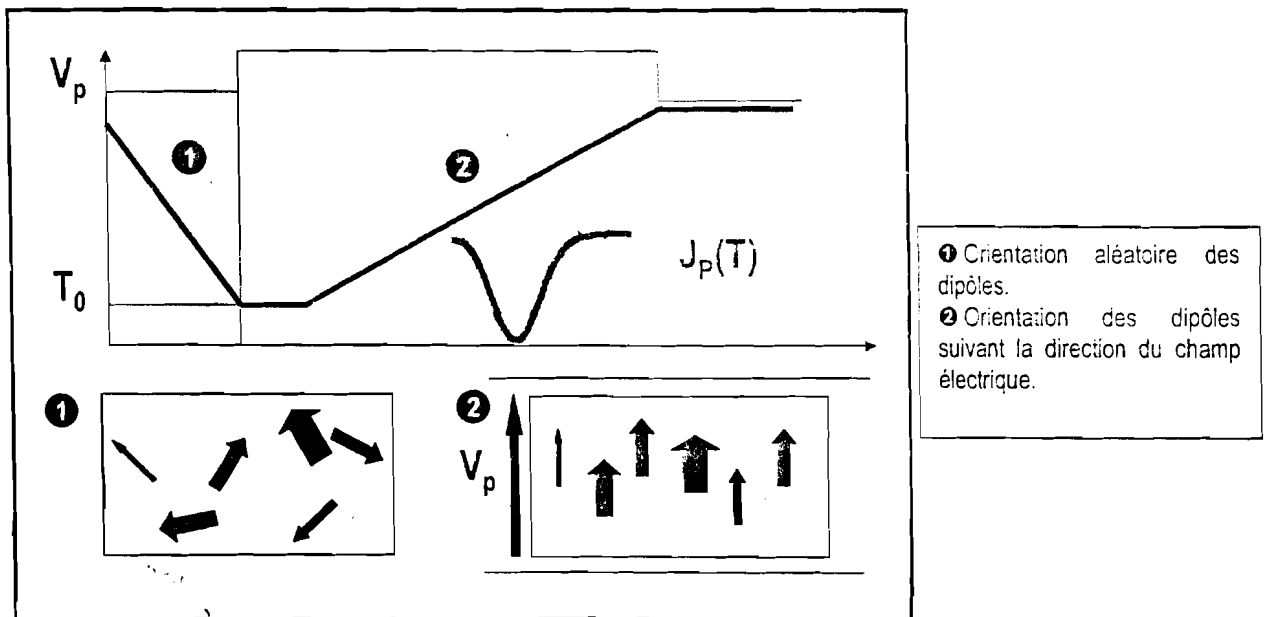


Figure II.8: Principe de la technique de TSPC

## Mode fractionné

La plupart des solides étudiés en TSC sont caractérisés par une distribution des temps de relaxation  $G(\tau)$ . La polarisation fractionnée fut originellement développée pour tenter d'isoler les porteurs de charges possédant le même temps de relaxation. Dans la technique de fenêtrage, la procédure consiste à répéter successivement différentes étapes élémentaires (figure II.9)

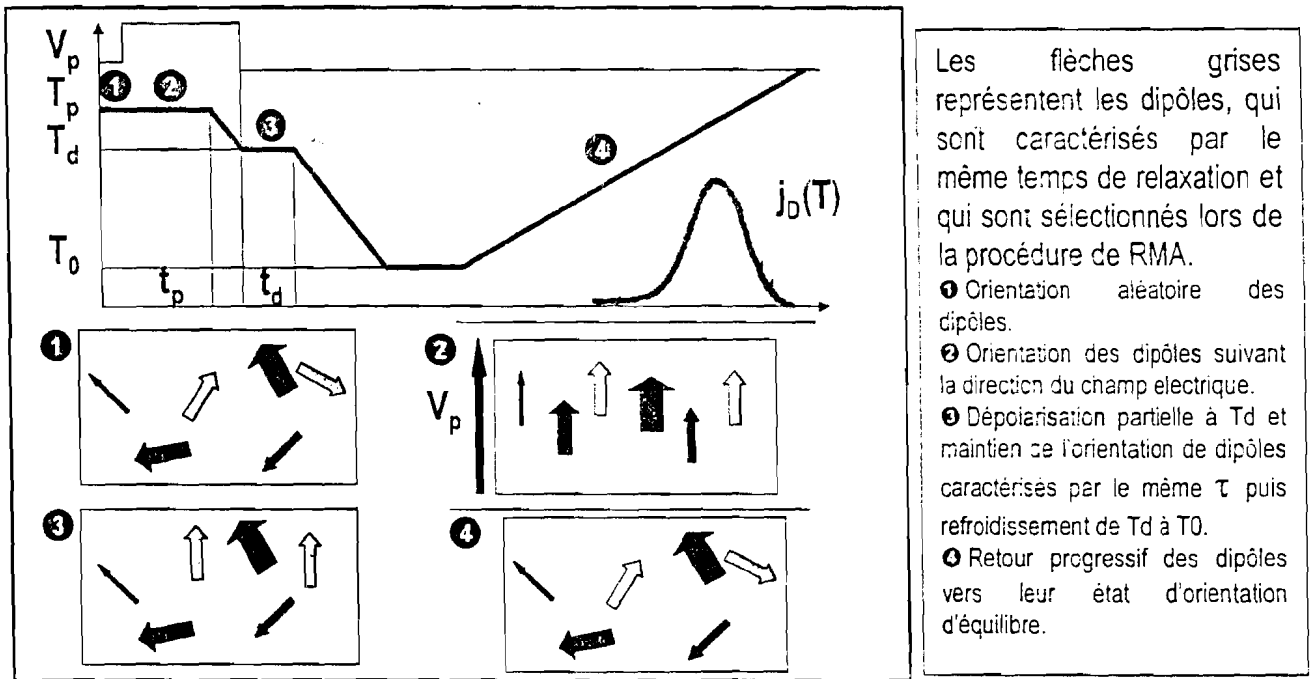


Figure II.9: Principe de la technique en mode fractionné.

### — Etape de polarisation

L'échantillon est polarisé par l'application d'un champ électrique  $V_p$ , à la température de polarisation  $T_p$ . Il est maintenu dans cet état pendant le temps  $t_p$ .

### — Etape de dépolarisation partielle

Ensuite, le système est refroidi à la température de dépolarisation  $T_d$ , (qui est de  $5^\circ\text{C}$  inférieure à  $T_p$ ). La suppression du champ électrique permet le retour à l'état d'équilibre d'une fraction des dipôles, pendant le temps  $t_d$ . Cette étape permet de sélectionner une partie des dipôles.

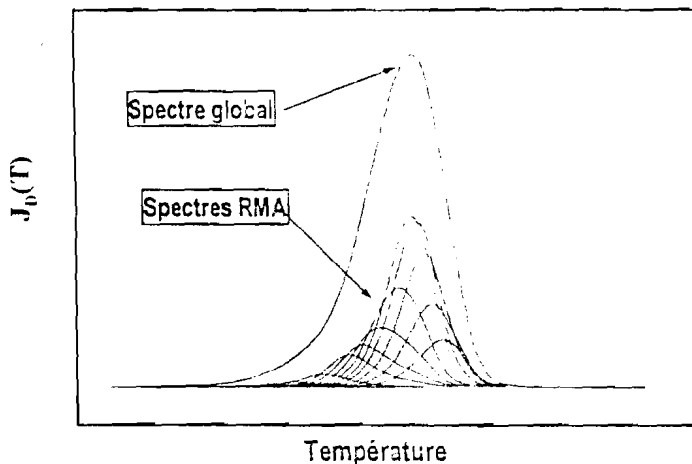
### — Etape de maintien de l'état polarisé des dipôles restants

Le système est alors refroidi à basse température  $T_0$  (de telle sorte que  $T_0$  est inférieure ou égale à  $(T_d - 50^\circ\text{C})$ ), de façon à geler le mouvement des porteurs de charges.

— Etape de dépolarisation totale

Le système est enfin réchauffé à vitesse constante. Un courant de dépolarisation apparaît pour les mêmes raisons que celles évoquées pour la méthode TSDC en mode global.

En faisant varier les valeurs de  $T_p$ , tout en gardant la différence de  $5^\circ\text{C}$  entre  $T_p$  et  $T_0$ , et en répétant la procédure décrite précédemment, on peut ainsi balayer le spectre global de relaxation diélectrique en isolant plusieurs domaines en température (figure II.10).



**Figure II.10:** Représentation d'un spectre global et des RMA correspondants.

L'apparition de ce mode fractionné donna une nouvelle dimension à la TSC, puisqu'il semblait possible d'isoler un à un les processus de relaxation "quasi-élémentaires". Mais par la suite, différents travaux ont montré qu'une telle affirmation n'est pas toujours vérifiée, pour plusieurs raisons, dont les principales sont les suivantes.

1- La plupart des matériaux étudiés ne répondent pas aux conditions nécessaires typiques d'un système de Debye. En effet, nous avons vu que chaque dipôle du matériau est caractérisé par son propre temps de relaxation. Cela revient à décrire le système par une distribution de ces temps. Or il est difficile, voire même impossible, d'isoler chaque type de dipôle, surtout quand ils sont caractérisés par une énergie très voisine.

Or, l'expérience montre qu'il est impossible de concilier de telles exigences, et qu'il est nécessaire de faire des compromis afin d'avoir des temps de polarisation et de dépolarisation expérimentalement mesurables.

### II-3-2-b: Montage expérimental

Les mesures de TSC ont été effectuées à l'aide de l'appareil SOLOMAT type TSC/RMA 91000+\*. Cet appareil couvre un domaine de température allant de  $-170^{\circ}\text{C}$  à  $400^{\circ}\text{C}$  et permet, grâce à sa haute sensibilité, de mesurer des courants de  $10^{-17}$  à  $10^{-8}$  A. L'échantillon, compacté sous la forme d'une pastille, est maintenu entre deux films de Téflon®, pour les raisons déjà évoquées dans le cadre de l'étude de la SIC [53,54]. Il est ensuite inséré dans la cellule de mesure formant une cage de Faraday entre deux électrodes métalliques, comme le montre la **figure II.11**. Une sonde de température en platine est placée à proximité immédiate de l'échantillon et la cage de Faraday mobile, est entourée d'une résistance chauffante.

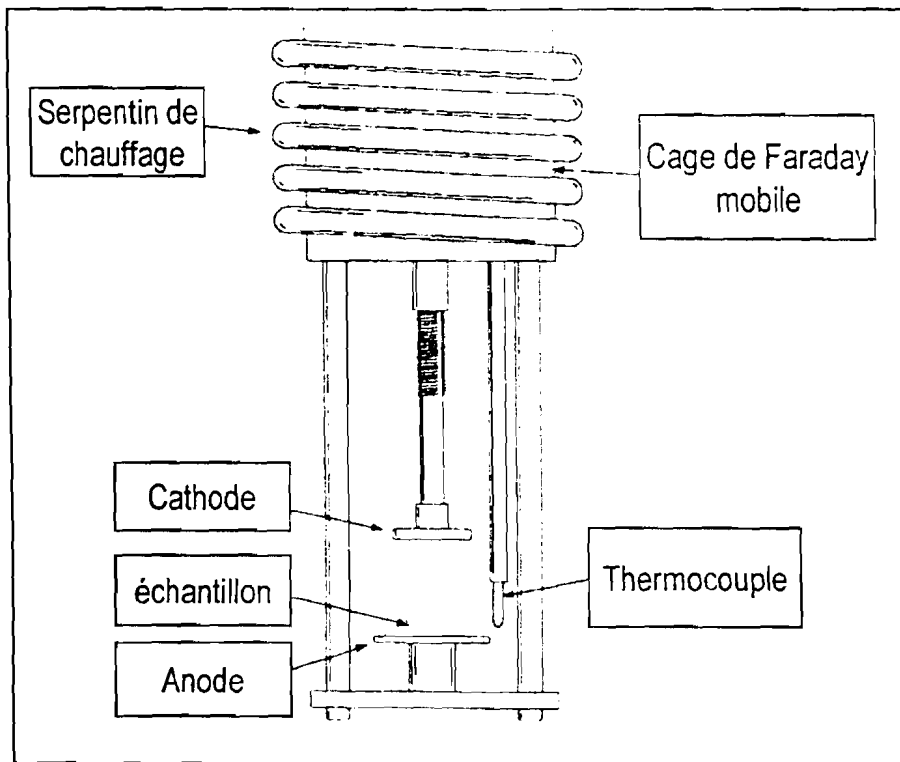


Figure II.11: Cellule de mesure TSC/RMA

### II-3-2.c: Protocole expérimental

Le montage de la cellule de mesure de l'appareil de TSC/RMA, ne permet pas de faire de soumettre l'échantillon, in situ, à des pressions contrôlées de vapeur d'eau, en opérant comme nous l'avons fait avec la cellule de conductivité. Nous avons donc, mis en place, un protocole adapté à cet

Le montage de la cellule de mesure de l'appareil de TSC/RMA, ne permet pas de faire de soumettre l'échantillon, in situ, à des pressions contrôlées de vapeur d'eau, en opérant comme nous l'avions fait avec la cellule de conductivité. Nous avons donc, mis en place, un protocole adapté à cet appareil. Nous avons alors réalisé l'étude du processus d'adsorption en associant cette technique avec des mesures de perte de masse par thermobalance\*. L'échantillon, sous forme de pastille, préalablement dégazé à 400°C, sous vide (conditions dans lesquelles, il est supposé sec) est saturé en vapeur d'adsorbat (eau, méthanol, heptane...). Il est ensuite placé dans la cellule de mesure soumise à une atmosphère d'hélium. Il est alors, chauffé à une température TT choisie, pendant 2 heures. Le réglage de la température fait recours à une circulation continue d'azote liquide dans un récipient à double paroi entourant la cellule. Toutes ces opérations précèdent le début du cycle de polarisation comme précédemment décrit.

#### II-3-2.d: Détermination des paramètres caractéristiques du saut

A partir des résultats de TSC, nous cherchons à décrire le milieu étudié par un ensemble de grandeurs telles que : le nombre de porteurs de charges, les énergies liées à leur mouvement ou, la répartition de ces porteurs de charges sur les niveaux d'énergie ainsi mis en évidence.

Pour cela, il est nécessaire de faire appel à des interprétations fondées sur une modélisation du phénomène de relaxation diélectrique en termes de courant de dépolarisation. En effet, nous avons choisi de fonder notre raisonnement sur la technique de TSDC, mais il est clair que nous aurions tout aussi bien pu travailler sur la TSPC, dans la mesure où le phénomène rencontré en TSDC est proche de celui qui apparaît en TSFC. Cela nécessite quelques rappels théoriques sur le courant de dépolarisation.

#### ❶ Système idéal

Rappelons qu'un système idéal, déjà évoqué précédemment, correspond à un système de Debye, pour lequel tous les dipôles possèdent le même temps de relaxation  $\tau$ . Ainsi, on peut décrire, en régime isotherme, l'évolution de la polarisation, provoquée par la suppression de l'application du champ électrique de la façon suivante :

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (II.33)$$

$P_0 = \chi_0 E$  est la valeur de la polarisation qui s'établit au bout d'un temps suffisamment long pour que, sous l'application d'un champ électrique, la plus grande partie possible des dipôles se soient orientés.  $P_0$  peut être considéré, comme une polarisation d'équilibre (ou caractéristique d'un état stationnaire).

L'expérience de TSDC consiste, finalement, à mesurer la dépolarisation, due au retour du système d'un état polarisé (où  $P = P_0$ ) vers un état de polarisation nulle. La densité de courant correspond donc à la décroissance de la polarisation par unité de volume de l'échantillon, à une température fixe. Elle est donnée par :

$$j_D(t) = -\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P(t)}{\tau} \quad (II.34)$$

En TSDC, que ce soit en mode global ou fractionné, les conditions anisothermes sont contrôlées de telle façon que le temps et la température dépendent l'un de l'autre, par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$T = T_0 + qt \quad (II.35)$$

où  $T_0$  est la température à laquelle le système a été refroidi (en pratique  $T_0 = -160^\circ\text{C}$  en mode global, ou  $T_0 = T_d - 50^\circ\text{C}$  en mode RMA) et  $q = dT/dt$  est la vitesse de réchauffement de l'échantillon lors de la dernière étape de chacune des procédures. En supposant que la polarisation gelée de l'échantillon  $P(T_0)$  est égale à la polarisation d'équilibre atteinte à  $T_p$ ,  $P_0(T_p)$ , la densité de courant devient :

$$j_D(t) = \frac{P_0(T_p)}{\tau} \exp\left[-\int_0^t \frac{1}{\tau} d\tau\right] \quad (II.36)$$

En considérant d'une part que l'évolution du temps de relaxation avec la température suit bien la loi que nous avons décrite comme suit :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (II.37)$$

où  $\tau_0$ ,  $\Delta E$  et  $k$  ont déjà été définis. En supposant, d'autre part, que l'existence d'un temps de relaxation unique  $\tau$ , rendant compte de tous les dipôles impliqués, signifie que le système est caractérisé par une seule valeur de la barrière de potentiel  $\Delta E$  et du terme préexponentiel  $\tau_0$ . En effectuant enfin un changement de variable du temps par la température en utilisant l'équation II.35, l'expression II.36 devient :

$$j_D(T) = \frac{P_0(T_p)}{\tau_0} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] \exp\left[-\frac{1}{q\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] dT\right] \quad (II.38)$$

## ❶ Système réel

Pour les raisons déjà évoquées précédemment, les mesures de TSDC que nous avons effectuées n'ont de sens que si le système est décrit par une fonction de distribution des temps de

relaxation  $G(\tau)$ . Dans ce cas, en supposant que l'évolution de chaque polarisation élémentaire  $P_i$  est proportionnelle au nombre de porteurs de charges peuplant le niveau  $\varepsilon_i$ , la dépolarisation élémentaire s'écrit :

$$\frac{dP_i}{dt} = -\frac{P_i(t)}{\tau_i} \quad (II.39)$$

L'additivité des polarisations élémentaires  $P_i$  permet de retrouver l'expression du courant de dépolarisation total, lorsque le système est caractérisé par une distribution des temps de relaxation élémentaires  $G(\tau_i)$  :

$$J_D(T) = P_0(T) \sum_i \frac{G(\tau_i)}{\tau_i} \exp\left[-\frac{1}{q} \int_{T_0}^T \frac{1}{\tau_i} dT\right] \quad (II.40)$$

En raison de la présence d'une fonction de distribution, non seulement l'amplitude, mais aussi la forme des pics de TSC sont modifiées.

## II-4: Méthodes d'analyse des spectres expérimentaux

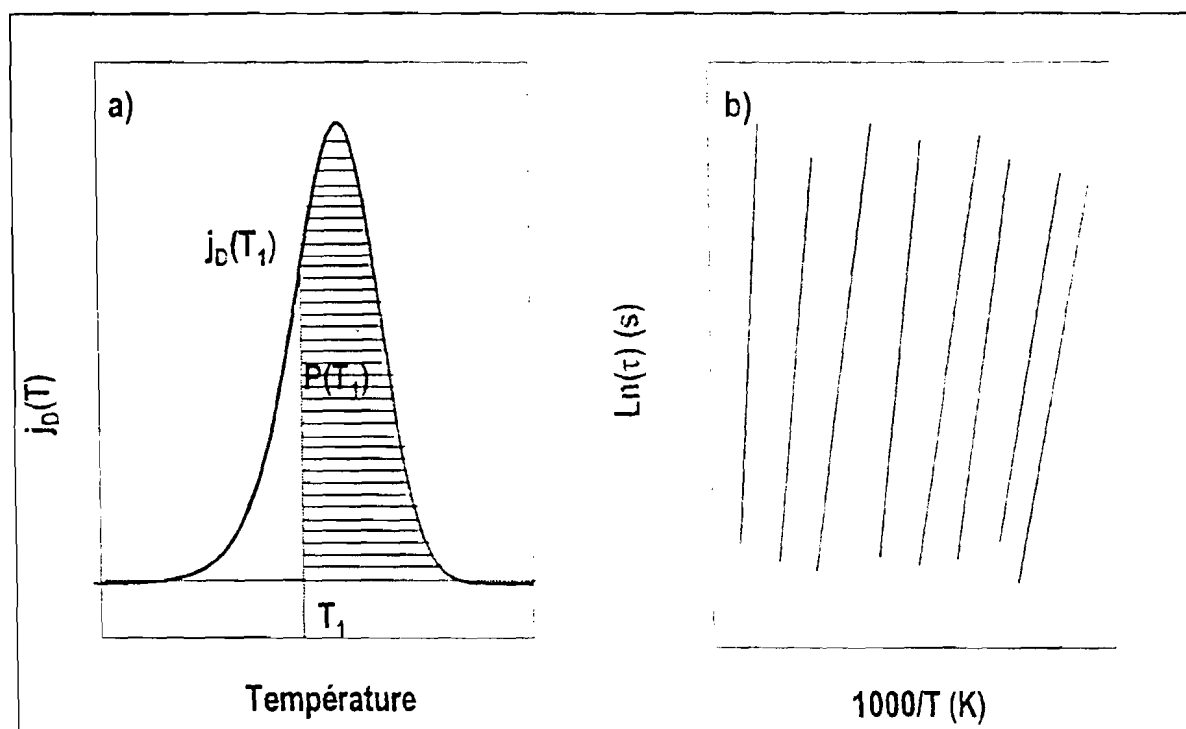
### II-4-1. Méthode de Bucci, Fieschi et Guidi (BFG) [51]

En appliquant aux pics de RMA la méthode BFG développée initialement pour l'analyse de pics globaux à  $\tau$  unique par Bucci Fieschi et Guidi, on considère que la technique des RMA sélectionne des processus élémentaires, qui suivent un comportement de type Debye. Cette méthode est fondée sur le calcul du temps de relaxation  $\tau(T)$  sélectionné dans chacune des procédures en RMA, en supposant que l'on peut écrire pour une température  $T_1$  donnée :

$$\tau(T_1) = -\frac{P(T_1)}{J_D(T_1)} \quad (II.41)$$

Pour cette température  $T_1$ , la densité de courant  $J_D(T_1)$  est obtenue à partir de l'abscisse de la **figure II.12a**. Quant à la polarisation résultante  $P(T_1)$ , elle est obtenue à partir du calcul de l'aire sous le pic de relaxation dipolaire, de la température  $T_1$  à température infinie (il s'agit de la partie hachurée de la courbe de la figure II.12a).

Si l'évolution de  $\tau(T)$  suit bien une loi de type Arrhénius (suivant l'équation II.37), alors le trace de la variation de  $\ln(\tau) = f(1/T)$ , représenté sur la figure II.12b, permet d'évaluer le facteur pré-exponentiel  $\tau_0$ , par extrapolation de chaque droite à température infinie et, l'énergie  $\Delta E$ , à partir de la pente de chaque droite.



**Figure II.12:** Détermination des paramètres fondamentaux du processus de saut, d'après la méthode BFG.

a) *Evaluation de la polarisation résultante  $P(T)$ , à partir d'un pic RMA.*

b) *Diagramme d'Arrhénius de l'évolution du logarithme du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour chaque RMA.*

Cependant, l'expérience montre que le recours à ce type de méthode conduit parfois à des aberrations, déjà évoquées par Halpern [55,56], au niveau des résultats ainsi obtenus. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure II.13, les évolutions des valeurs de  $\tau_0$  et de  $\Delta E$  en fonction de la température de polarisation  $T_p$ , dans le cas d'une zéolite de type mordénite sodique. On note, d'un côté, que  $\tau_0$  varie erratiquement entre  $10^{-13}$  et  $10^{-8}$  secondes et, d'un autre côté, que  $\Delta E$  suit une évolution non monotone en fonction de la température.



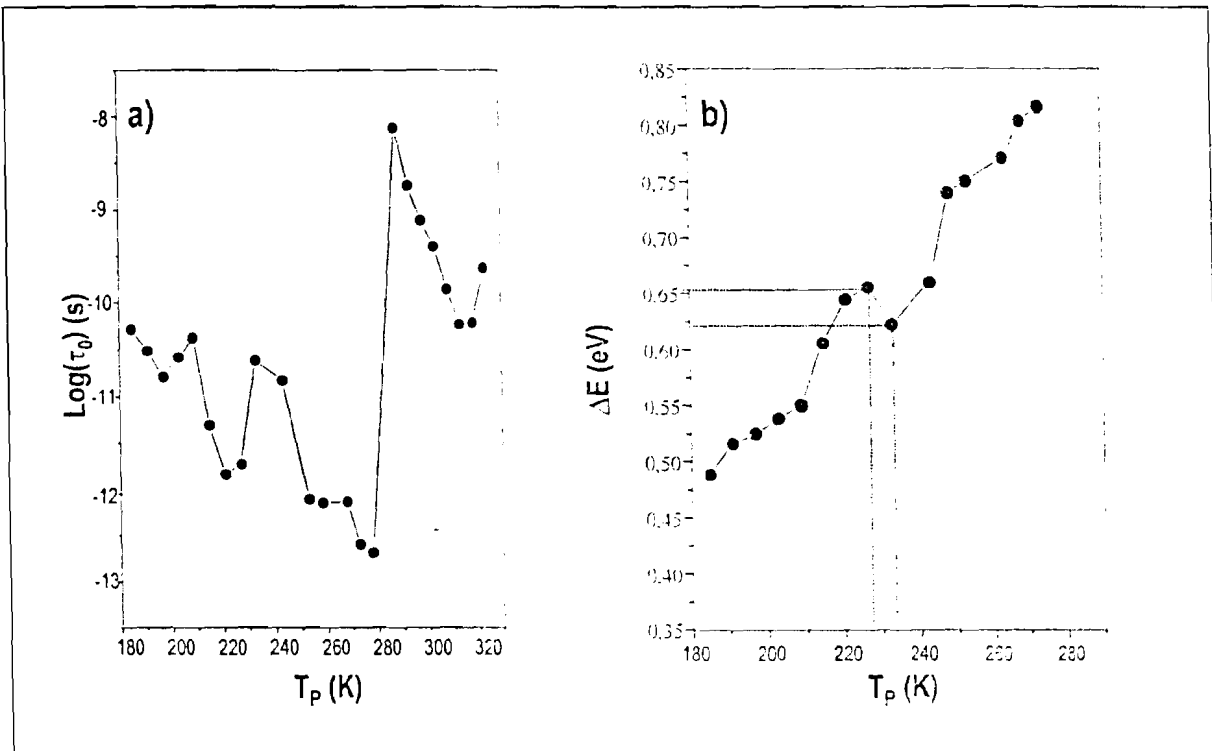


Figure II.13: Cas d'une évolution physiquement irréaliste des paramètres  $\Delta E$  et  $\tau_0$

Or de telles variations ne peuvent s'expliquer physiquement que si le système subit un changement de phase dans le domaine de température considéré, ce qui n'est pas le cas de la mordénite. Ces considérations nous amènent alors à penser que la technique des RMA ne permet pas toujours d'isoler chaque processus de type Debye pur. C'est pour cette raison qu'une nouvelle méthode, d'exploitation des résultats de TSC a été développée dans notre équipe.

#### II-4-2: Analyse par la Distribution des Temps de Relaxation (ADTR)

Cette méthode consiste à simuler, à l'aide de l'expression mathématique de  $J_D(T)$ , le signal expérimental de TSDC, que ce soit en mode global ou fractionné, en choisissant une fonction de distribution des temps de relaxation, jugée adéquate [57].

Dans la procédure que nous proposons, nous supposons (comme en SIC), que la fonction de distribution  $G(\tau)$  est assimilable à une fonction de distribution en énergies  $G(\Delta E)$ , alors que  $\tau_0$  est considérée dans un premier temps égale à une constante. Sa valeur a été évaluée à  $\tau_0 = 2,4 \cdot 10^{-12}$  s [57,58]. L'expression de la densité de courant devient :

$$J_D(T) = \frac{P_0(T)}{\tau_0} \sum_i G(\Delta E_i) \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right) \exp\left[-\frac{1}{q\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right) dT\right] \quad (II.42)$$

Pour connaître la forme mathématique de  $G(\Delta E_i)$ , il est nécessaire d'avoir recours à la modélisation, évoquée au paragraphe II-2-4. Nous avons vu qu'en négligeant les interactions dipôle/dipôle et en raison des fluctuations thermiques d'une part et de la variété de l'environnement des sites des porteurs de charges d'autre part,  $G(\Delta E_i)$  est considérée comme la somme de  $n$  fonctions Gaussiennes. La fonction globale de distribution en énergie peut, donc, s'écrire comme suit :

$$G(\Delta E_i) = g_1(\Delta E_i) + g_2(\Delta E_i) + \dots + g_n(\Delta E_i) \quad (II.43)$$

Chacune de ces fonctions élémentaires est définie par :

$$g(\Delta E_i) = \frac{a}{\gamma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\Delta E_i - \Delta E_e)^2}{\gamma^2}\right) \quad (II.44)$$

Rappelons que,  $a$  représente un coefficient de proportionnalité.  $\Delta E_e$  est la valeur centrale de la Gaussienne, elle caractérise l'énergie de saut la plus probable et est définie par :  $\Delta E_e = \varepsilon_h - \varepsilon_e$ , où  $\varepsilon_h$  est le niveau d'énergie de l'état excité et  $\varepsilon_e$  celui de l'état d'équilibre le plus probable de la particule piégée dans son site d'origine si l'on se réfère à la figure II.5.  $\gamma$  correspond à la largeur de la Gaussienne. Ce paramètre peut être associé à l'écart type par rapport à la valeur moyenne  $\Delta E_e$  et  $\Delta E_i$  est la variable énergie. Elle est décrite par  $\Delta E_i = \varepsilon_h - \varepsilon_i$ , où  $\varepsilon_i$  est le niveau d'énergie de l'ion piégé dans son site, avant le saut.

Dans la procédure d'exploitation des données de TSC, il s'agit donc de reproduire le signal de  $J_D(T)$  grâce à l'équation II.42, par l'ajustement des paramètres fondamentaux de chaque Gaussienne, décrite précédemment.

## II-5: Conclusion

Dans ce chapitre, sont décrits les différents mouvements des porteurs de charges dans un échantillon soumis à un champ électrique. Les charges électriques présentes, peuvent être classées en deux catégories : les charges libres d'une part qui peuvent se déplacer dans tout l'échantillon et, d'autre part les charges liées qui sont responsables de la conduction de polarisation.

Le phénomène de polarisation d'orientation au sein des systèmes ioniques, est décrit comme un processus de saut de porteurs de charges entre deux puits de potentiels, lorsque l'énergie apportée par les fluctuations thermiques est suffisante. La description du processus individuel de saut, nous a amenés à caractériser les solides étudiés, par une distribution de type Gaussienne des barrières de potentiels, qui sont elles mêmes liées à la géométrie du site, dans lequel est piégée la particule. Nous possédons désormais, une illustration générale du phénomène de polarisation d'orientation dans les solides, dans laquelle le temps de relaxation et la loi de distribution de ces temps  $G(\tau)$  (ou  $G(\Delta E)$ ) sont d'une grande importance.

Nous avons également détaillées les différentes spectroscopies utilisées pour l'étude des zéolites. Il s'agissait de suivre les des protocoles expérimentaux dont l'objectif était d'obtenir une bonne reproductibilité, tout en préservant la précision des mesures. Les deux techniques utilisées, à savoir , la SIC et la TSC/RMA, sont complémentaires.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et les modèles théoriques, devrait permettre non seulement d'élucider les phénomènes de polarisation, mais aussi, de déterminer les grandeurs caractéristiques du matériau étudié.

## Références bibliographiques

1. R. Bartnikas, R.M. Eichhorn, *Engineering Dielectrics, Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behaviour*, Vol. IIA, ASTM Special Technical Publication 783, R. Bartnikas, R.M. Eichhorn Eds., New Jersey (1983)
2. A. Von Hippel, *Dielectrics and Waves*, John Wiley and sons Ed., New York (1954)
3. H. Frölich, *Theory of Dielectrics*, Oxford University, London (1949)
4. G.E. Pike, *Phys. Rev. B6* (1972) 1572
5. S.R. Elliot, *Phil. Mag.* 36 (1987) 1291
6. S.R. Elliot, *Adv. Phys.* 36 (1987) 135
7. K. Funke, *Phil. Mag.* A64 (1991) 1025
8. A. Dekker, *Solid State Physics*, Prentice-Hall Englewood Cliffs, New Jersey (1963)
9. F. Buet, J.C. Giuntini, F. Henn, J.V. Zanchetta, *Phil. Mag.* B66 (1992) 77
10. L. Hayler, M. Golstein, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 4736
11. C.A. Angell, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 2793
12. C.A. Angell, *Solid State ionics* 9-10 (1986) 3
13. J. Kawamura, M. Shimoji, *Mater. Chim. Phys.* 23 (1989) 99
14. M.H. Cohen, D. Tunrball, *J. Chem. Phys.* 31 (1954) 1134
15. C. Desportes et al., *Electrochimie des Solides*, Presses Universitaires de Grenoble (1994)
16. J.T. Barier, M.F. Shlesinger, *Macromolcules* 18 (1985) 591
17. D. Caprian, P. Jun, R. Julien, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1996) 675
18. I. Prigogine, V. Mathot, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 49
19. I. Prigogine, L. Saraga, *J. Chim. Phys.* 49 (1952) 49
20. R.H. Fowler, E.A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, London (1965)
21. M. Polak, G.E. Pike, *Phys. Rev. Lett.* 26 (1972) 1444
22. J. Philibert, *Diffusion et Transport de Matière dans les Solides*, Ed. de Physique, Paris (1985)
23. A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectric Press, London (1983)
24. P. Debye, *Polar Molecule*, Chemical Catalog Company, N-York (1929)
25. Von Schweidler, *Annalen der Physik* 24 (1907) 71
26. A.R. Long, *Adv. Phys.* 31 (1982) 553

27. S.R. Elliot, *Adv. Phys.* 35 (1982) 135
28. K.W. Wagner, *Annalen der Physik* 40 (1913) 817
29. L. Landau, E. Lifchitz, *Physique statistique*, Ed. MIR, Moscou (1967)
30. M. Soustelle, *Modélisation macroscopique des transformations physicochimiques*, Ed. Masson, Paris (1990)
31. S. Golin, *Phys. Rev.* 132 (1963) 178
32. A.K. Jonscher, *J. Mater. Science* 13 (1978) 553
33. J.E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 2657
34. D.P. Almond, A.R. West, R.J. Grant, *Solid Stat. Comm.* 44 (1982) 1277
35. J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, F. Salam, *Mater. Science and Engineering B33* (1995) 75
36. F.-Henn, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 553
37. J.C. Giuntini, A. Jakobker, J.V. Zanchetta, *Clay Miner.* 20 (1985) 347
38. K.S. Cole, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 341
39. D.K. Davidson, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 1484
40. G. Williams, D.C. Watt, *Trans. Faraday Soc.* 661 (1970) 80
41. R. Kohlraush, *Ann. Phys. (Leipzig)* 72 (1987) 353
42. R.M. Fuoss, J.G. Kirkwood, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 385
43. B. Gross, *Phys. Rev.* 62 (1942) 345
44. J.R. Mac Donald, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 345
45. C Bucci, R. Fieshi, *Phys. Rev. Lett.* 12 (1964) 16
46. J. Van Turnhout, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 8 (1975) 268
47. J. Van Turnhout, *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets*, Ed. Elsevier, Amsterdam (1975)
48. C. Lacabane, Thèse Université de Toulouse (1979)
49. G. Tesseydre, C. Lacabanne, *J. Phys. D* 28 (1995) 1778
50. J. Vanderschueren, J. Gasiot, *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, Eds. P. Braunlich, Springer, Verlag, Berlin (1979)
51. C. Bucci, R. Fieshi, G. Guidi, *Phys. Rev.* 148 (1966) 816
52. J.P. Ibar, *Fundamentals of Thermal Stimulated Current and Relaxation Map Analysis*, Eds. SLP New Canaan (1993)
53. P. Müller, *Phys. Status Solidi A23* (1974) 165
54. P. Dansas, S. Mounier, P. Sixon, *C.R Acad. Sci. Paris B267* (1968) 1223

55. J. Halpern, J. Phys. D 26 (1993) 307
56. J. Halpern, J. Phys. D 27 (1994) 2628
57. S. Devautour, J. Vanderschueren, J.C. Giuntini, F. Henn, J.V. Zanchetta, J. Appl. Phys. 82, n°10 (1997) 5057
58. S. Devautour, *Thèse Université Montpellier II*, Montpellier (1998)

## CHAPITRE III

## ETUDE COMPARATIVE DU PROCESSUS D'HYDRATATION DE DEUX FAUJASITES

### III-1: Introduction

### III-2: Résultats expérimentaux

#### III-2-1: Spectroscopie d'Impédance Complexe

##### *III-2-1.a: Composante diffusive*

##### *III-2-1.b: Composante de polarisation*

#### III-2-2: Spectrométrie TSC/RMA

### III-3: Interprétation des résultats expérimentaux

#### III-3-1: Composante continue de la conductivité électrique

#### III-3-2: Relaxation

##### *III-3-2.a: SIC*

##### *III-3-2.b: TSC/RMA*

### III-4: Conclusion



### III-1: Introduction

En utilisant la spectroscopie d'impédance complexe (SIC) et la technique des courants thermiquement stimulés (TSC/RMA), nous avons montré dans des travaux précédents [1-3], que ces techniques contribuent à la caractérisation des zéolites. La spectroscopie d'impédance complexe apparaît comme un outil puissant d'analyse du mouvement des cations dans ces milieux. Dans cette technique, un champ électrique oscillant est appliqué au solide. Des informations complémentaires concernant la répartition de ces cations dans les sites de surface, peuvent être obtenues en associant à la SIC, la spectrométrie TSC/RMA. Dans ce dernier cas, le champ électrique appliqué est statique. Les deux méthodes décrivent le même processus, c'est-à-dire le phénomène de polarisation d'orientation en fonction des modifications imposées par certaines paramètres (température, fréquence, pression de vapeur...).

Nous avons vu au chapitre II, que la conductivité en courant continu  $\sigma_{cc}$ , est indépendante de la fréquence. Elle est déterminée dans ce travail, par extrapolation à fréquence nulle de la partie indépendante de la fréquence de la conductivité totale  $\sigma_{ac}$ . Lorsque la conductivité totale est faible, cette évaluation n'est pas possible. Les résultats de TSC/RMA sont présentés de façon habituelle. Le courant généré par le retour à l'équilibre d'un échantillon préalablement polarisé, est enregistré en fonction de la température imposée à cet échantillon.

Comme les zéolites sont des substances dont le pouvoir d'adsorption est élevé, elles sont de plus, naturellement hydratées à l'air ambiant. L'étude de l'évolution de leurs propriétés diélectriques en fonction du taux d'hydratation semble donc intéressante et nous avons comparé les comportements observés sur deux zéolites faujasites au cours de leur déshydratation. Pour être pleinement significatives, les mesures ont pris en compte un grand nombre d'expériences portant notamment sur l'influence exercée par la fréquence et la température de mesure, la température et le temps de déshydratation, la température et le champ électrique de polarisation, les fenêtrages thermiques. Pour la clarté de l'exposé et de l'argumentation, nous ne représenterons que quelques exemples types qui illustrent les diverses évolutions observées et nous représenterons systématiquement un parallèle entre les différentes techniques.

Les propriétés diélectriques des zéolites dépendent fortement de la quantité d'eau adsorbée [4-9]. Dans les faujasites X et Y, plusieurs domaines de relaxation ont été observés à température

ambiante à l'état déshydraté [3,9-14], et partiellement ou totalement hydraté [3,3,15]. Toutefois, de grandes divergences apparaissent dans les interprétations de ce double processus de relaxation proposées par les auteurs qui nous ont précédés. Afin d'apporter notre contribution, et de participer à l'analyse des processus de relaxation et du mécanisme de conduction, nous avons jugé intéressant de comparer deux zéolites faujasites en utilisant deux techniques complémentaires: la SIC et la TSC/RMA. La comparaison entre les résultats obtenus à partir de ces deux méthodes et la connaissance des positions des cations à partir des résultats de diffraction de rayons X [16-22], nous ont conduits à des nouvelles conclusions.

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre les résultats expérimentaux, dont les évolutions sont commentées dans la seconde partie.

## III-2: Résultats expérimentaux

### III-2-1: Spectroscopie d'impédance complexe

Les mesures de conductivité ont été réalisées à différentes températures sur un échantillon préalablement saturé en eau avant d'être porté à une température de traitement (que nous appellerons parfois température de dégazage) (TT). Le solide est maintenu sous vide à la température TT pendant 24 heures. Cette dernière varie dans l'intervalle 100 - 400°C par pas de 50°C.

Nous avons représenté sur la figure III.1 les courbes de conductivité électrique, en fonction de la fréquence, obtenues respectivement sur les zéolites X et Y après un traitement thermique (TT) à 250 et 400°C. Les résultats obtenus sur la NaX et la NaY, dans les mêmes conditions, sont comparés sur la figure III.1. Nous n'avons volontairement représenté que quelques courbes afin de ne pas surcharger inutilement cette figure. La conductivité de la faujasite NaX est supérieure à celle obtenue sur la NaY pour toutes les températures de mesure. Dans le cas de la zéolite Y, certains points obtenus à basses fréquences ont été éliminés, car non significatifs, et liés à la limite de détection de l'appareil de mesure. Il apparaît clairement que la conductivité totale mesurée peut se mettre sous la forme :

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega) \quad (III.1)$$

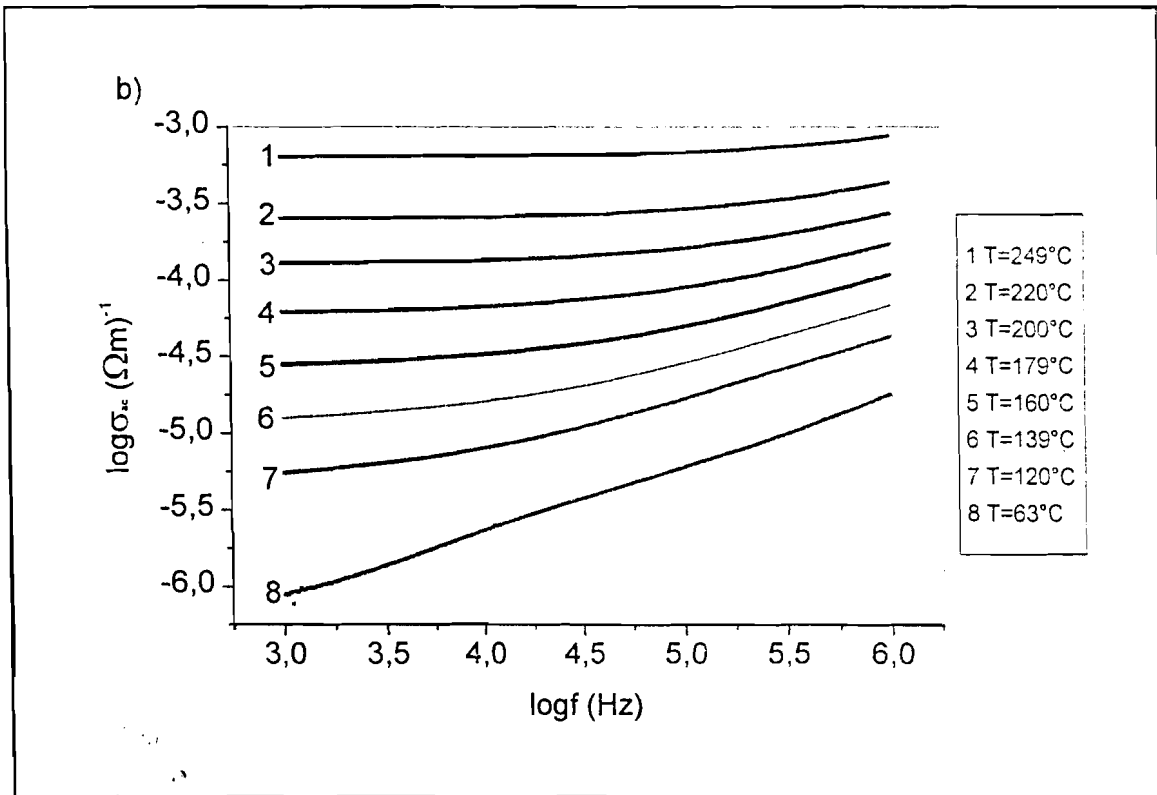
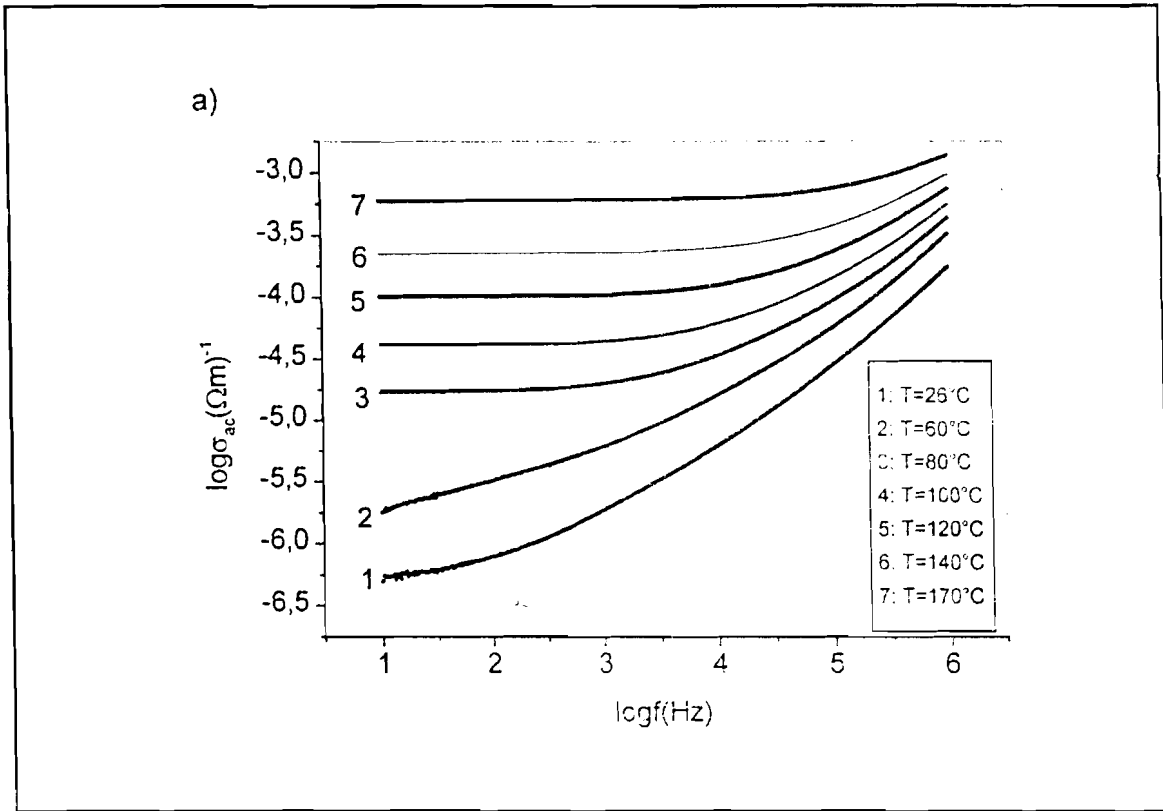


Figure III.1:

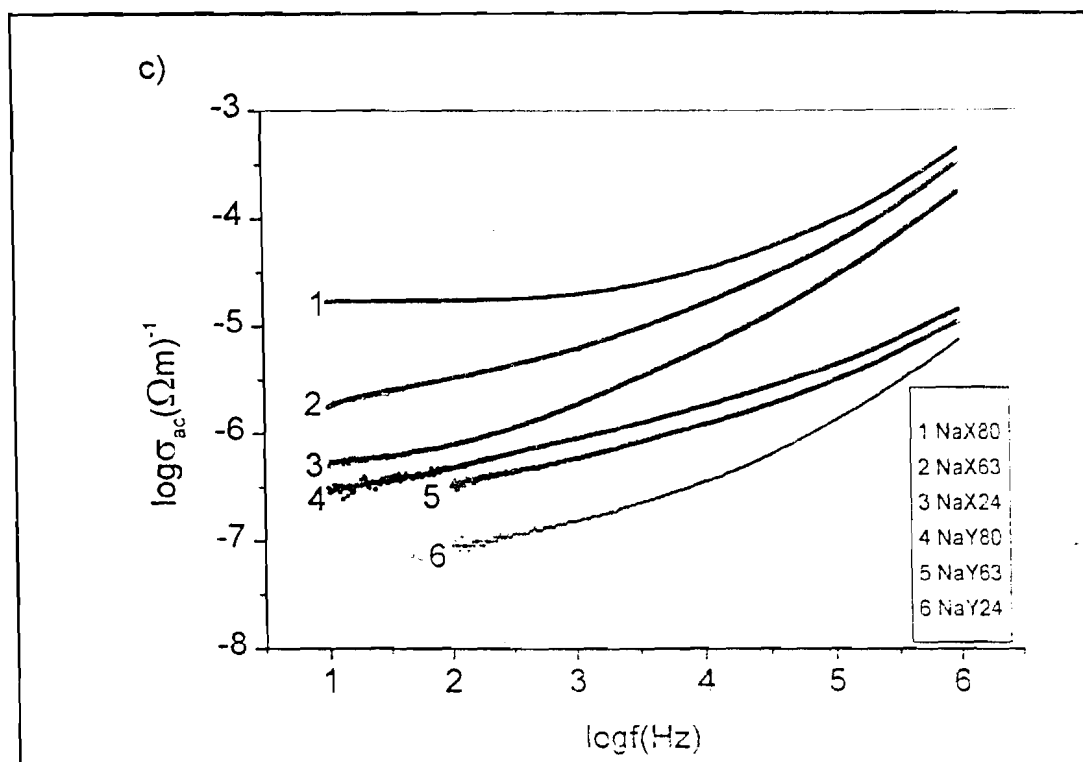


Figure III.1: Evolution de la conductivité totale en fonction de la fréquence à différentes températures de mesure

a) NaX (TT = 400°C); b) NaY (TT 250°C); c) Comparaison entre NaX et NaY (TT = 400°C). Le chiffre suivant le nom de la zéolite correspond à la température de mesure.

Cette décomposition est très nette dans le cas de la faujasite X et en particulier lorsque les mesures sont effectuées à des températures relativement élevées. La composante  $\sigma_{ac}$  est la partie diffusive de la conductivité due à des déplacements de porteurs de charges sur des grandes distances à l'échelle atomique. Elle correspond à la limite de la conductivité totale  $\sigma_{ac}$  quand la pulsation  $\omega$  tend vers 0. La composante  $\sigma'(\omega)$  est la partie dispersive de la conductivité. Elle apparaît à partir d'une certaine fréquence et elle est attribuée à des mouvements locaux de porteurs de charges.

### III-2-1.a: Composante diffusive

La figure III.2 représente l'évolution de la composante continue de la conductivité mesurée à 150°C pour différentes températures de dégazage (TT) sur les deux zéolites. Le choix de 150°C se justifie par le fait que pour cette température de mesure, la composante continue de la conductivité est apparente à toutes les températures de dégazage.

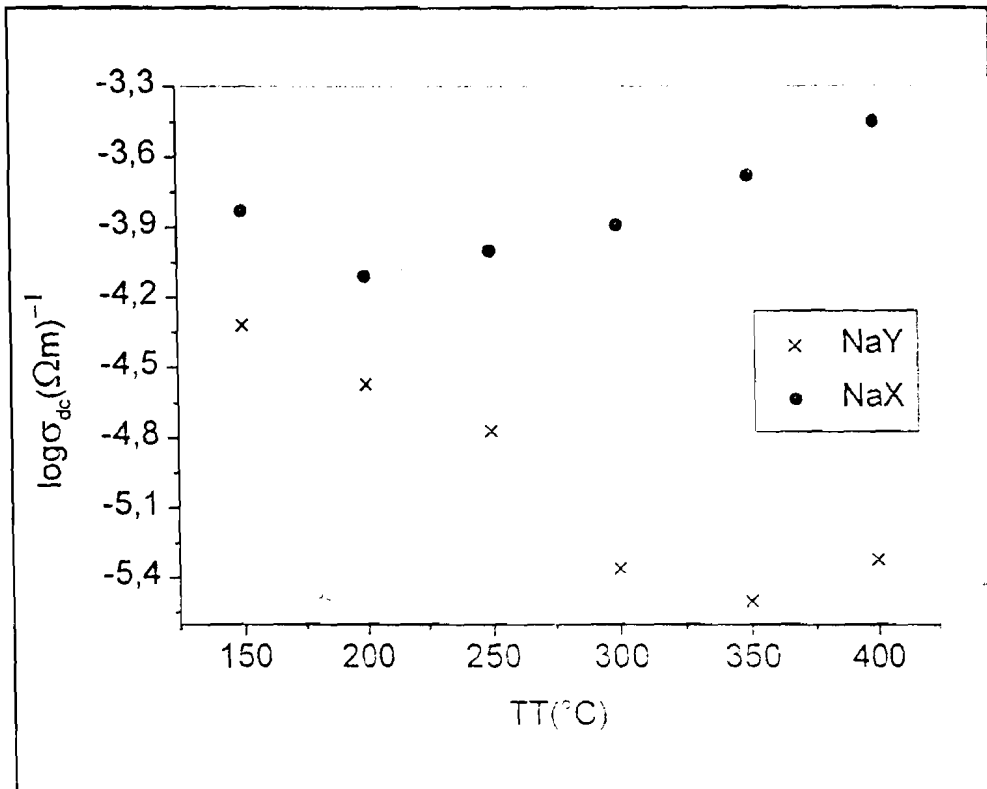


Figure III.2: Evolution de la composante  $\sigma_{dc}$  avec TT

L'observation des résultats conduit à faire les remarques suivantes :

- ❖ pour toutes les températures de recuit, la conductivité  $\sigma_{dc}$  obtenue sur la NaX est supérieure à celle mesurée sur la NaY. La différence est faible pour les faibles températures de déshydratation, et augmente avec TT. On passe en effet d'un facteur 3 à TT = 150°C à un facteur de l'ordre de 80 lorsque TT = 400°C.

- ❖ au cours de la déshydratation, la conductivité  $\sigma_{dc}$  obtenue sur la NaY diminue fortement, tandis qu'on observe une faible variation dans le cas de la faujasite NaX.

Habituellement, la conductivité  $\sigma_{dc}$  est supposée suivre la loi d'Arrhénius (en toute rigueur, il s'agit de la théorie de Nernst-Einstein) [23-26], montrant qu'elle dépend du nombre de porteurs de charges et de l'énergie d'activation  $E_{dc}$  :

$$\sigma_{dc} = \frac{B}{T} \exp\left(-\frac{E_{dc}}{kT}\right) \quad (III.2)$$

où B est un facteur préexponentiel qui dépend du nombre de porteurs de charges et de la distance moyenne de saut [23], k étant la constante de Boltzmann.

Si nous supposons que  $E_{\sigma}$ , l'énergie d'activation du processus de conduction, est indépendante de la température, comme c'est le cas habituellement, alors l'équation III.2 conduit à une droite de pente  $-E_{\sigma}/k$ , dans la représentation  $\ln(\sigma_{\sigma} \times T)$  en fonction de  $T^{-1}$ . Expérimentalement, nous avons trouvé que cette approximation est valable sur nos échantillons pour toutes les températures de déshydratation. Nous avons donc déterminé pour chaque TT, et pour les deux zéolites, la valeur de l'énergie d'activation de conduction. Les variations de ces énergies sont représentées sur la figure III.3. Elles évoluent entre 0,61 et 0,85 eV pour NaY et de 0,58 à 0,90 eV pour NaX. Cette énergie est définie comme l'énergie nécessaire à un ion pour se déplacer de son site vers un autre site vacant.

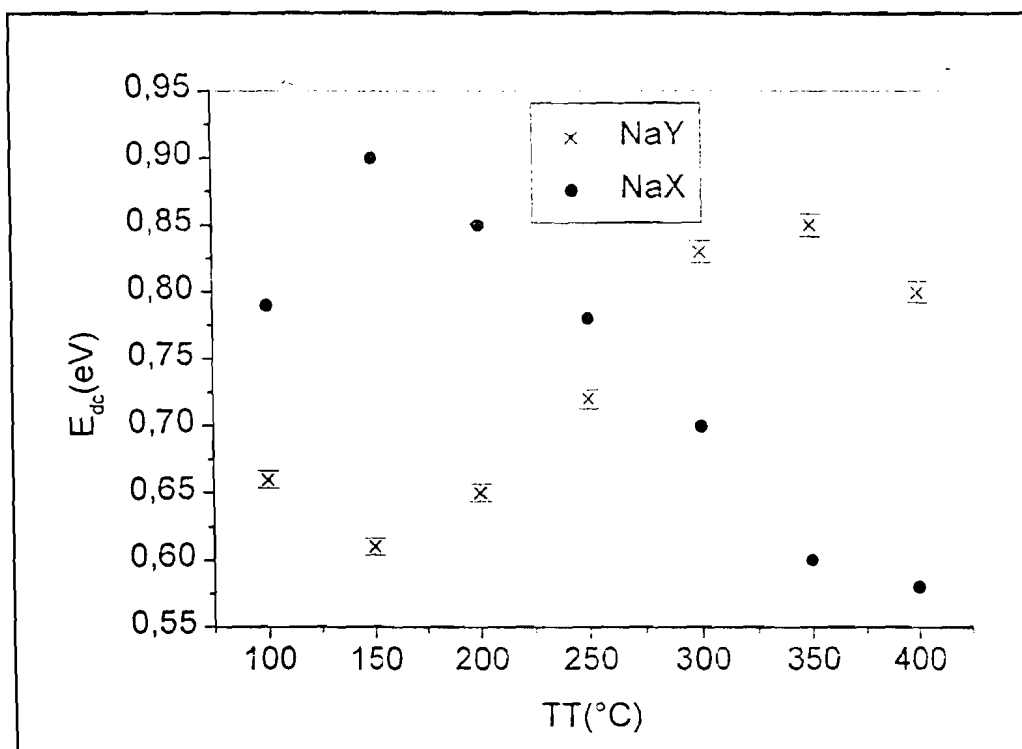


Figure III.3: Evolution des énergies d'activation avec TT

Apparemment, les évolutions des énergies d'activations, en fonction des TT, relatives aux deux zéolites sont opposées. Pour la NaX, nous observons une légère augmentation lorsque TT passe de 100 à 150°C, puis une forte diminution quand TT évolue de 150 à 400°C. L'énergie obtenue dans le cas de la faujasite Y présente une évolution pratiquement opposée.

### III-2-1.b: Composante de polarisation

Nous avons représenté sur la figure III.1, en échelle logarithmique, l'évolution de la conductivité totale mesurée  $\sigma_{ac}$ . Nous remarquons que pour certaines températures de mesure et à des fréquences

données la composante polarisation devient plus importante que la conductivité en courant continu. A haute fréquence, cette dernière peut être négligée et la composante de polarisation apparaît comme une fonction croissante de la fréquence évoluant suivant la loi, qualifiée d'universelle par Jonscher [27,28].

$$\sigma'(\omega) = A\omega^s \quad (\text{III.3})$$

où A est un paramètre fonction de la température [2].

L'exposant s est une fonction de la température et de la fréquence, et varie généralement entre 0 et 1 dans le domaine de fréquence exploré [29,30]. Un certain nombre d'interprétations lui ont conféré une signification physique, mais il n'existe pas aujourd'hui de modèle microscopique qui permette d'expliquer de façon satisfaisante les comportements observés sur cet exposant s [31]. L'hypothèse qui consiste à négliger la conductivité en courant continu devant la composante de polarisation est parfois sujette à caution. En effet, lorsque l'échantillon présente une bonne conductivité, comme c'est le cas de la faujasite X, et aux températures de mesure relativement élevées pour la zéolite Y, la composante de polarisation est partiellement masquée par la conductivité en courant continu. On peut alors tenter de réaliser des mesures à des températures suffisamment basses pour éviter cet inconvénient, mais on atteint dans ce cas la limite de détection de l'appareil. Les problèmes, de ce type, rencontrés au cours de cette série d'expérimentation nous ont conduits à adopter une nouvelle procédure expérimentale dont les résultats seront présentés au chapitre IV. Toutefois, si l'on considère les courbes où la conductivité  $\sigma_{dc}$  peut être supposée négligeable, leur allure semble indiquer, que dans les conditions expérimentales, le processus de relaxation est complexe et peut avoir plusieurs contributions. Nous verrons, par la suite, que les résultats complémentaires obtenus à partir des mesures de TSC/RMA nous permettront d'envisager une interprétation plausible du phénomène observé.

La figure III.4 montre, à titre d'exemple, l'évolution de la conductivité de polarisation, mesurée à 63°C sur la faujasite Y, relative à différentes températures de traitement. La conductivité  $\sigma_{dc}$  pouvant être négligée à cette température de mesure, l'évolution observée est représentative, comme nous venons de le souligner, de la conductivité de polarisation  $\sigma'(\omega)$ . Il faut rappeler que ce phénomène de polarisation correspond à des mouvements de porteurs de charges entre sites localisés. Nous remarquons en effet, sur cette figure, un changement de pente, pour une fréquence donnée. Cette fréquence caractéristique diminue quand la température de déshydratation augmente, pour atteindre le

domaine de très basses fréquences au voisinage de  $TT = 350^{\circ}\text{C}$ . Les flèches indiquent sur la figure les limites de séparation des 2 domaines de relaxation.

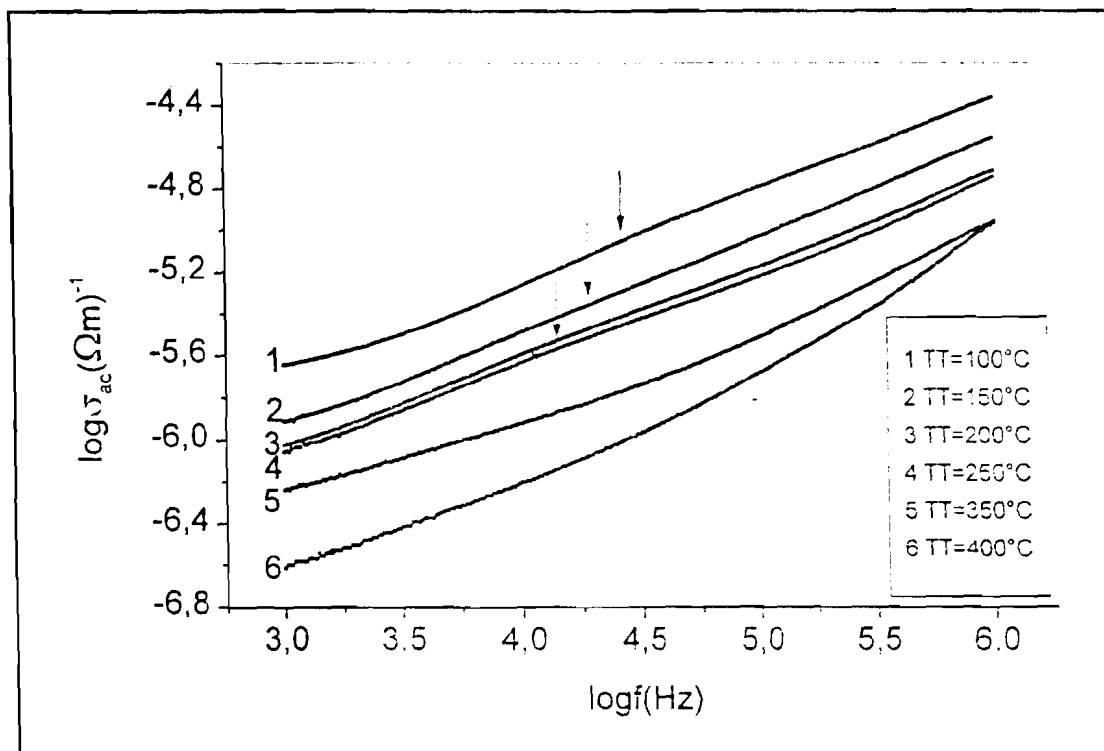


Figure III.4: Evolution de la conductivité de polarisation, mesurée à  $63^{\circ}\text{C}$ , en fonction de fréquence à différentes TT

### III-2-2: Spectrométrie TSC/RMA

Rappelons que dans le cadre de cette étude, les échantillons sont initialement saturés en vapeur d'eau. Ils ont été soumis, in situ, à différentes températures de déshydratation (TT) allant de l'ambiante à  $300^{\circ}\text{C}$ . Nous avons choisi, après plusieurs essais, de fixer une température de polarisation suffisamment basse  $T_p = -20^{\circ}\text{C}$ , afin d'éviter un éventuel départ des molécules d'eau durant le protocole expérimental. On peut alors supposer que pour chaque TT, les molécules d'eau sont éliminées sous l'influence unique du traitement thermique imposé. Dans chaque cas, le temps de traitement est de 2 heures. Les autres paramètres ont été fixés c'est-à-dire : le champ électrique de polarisation  $E_p = 3 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ , le temps de polarisation  $t_p = 2 \text{ mn}$ , la température finale de refroidissement,  $T_0 = -160^{\circ}\text{C}$  et la vitesse de chauffe de  $7 \text{ Kmn}^{-1}$ .



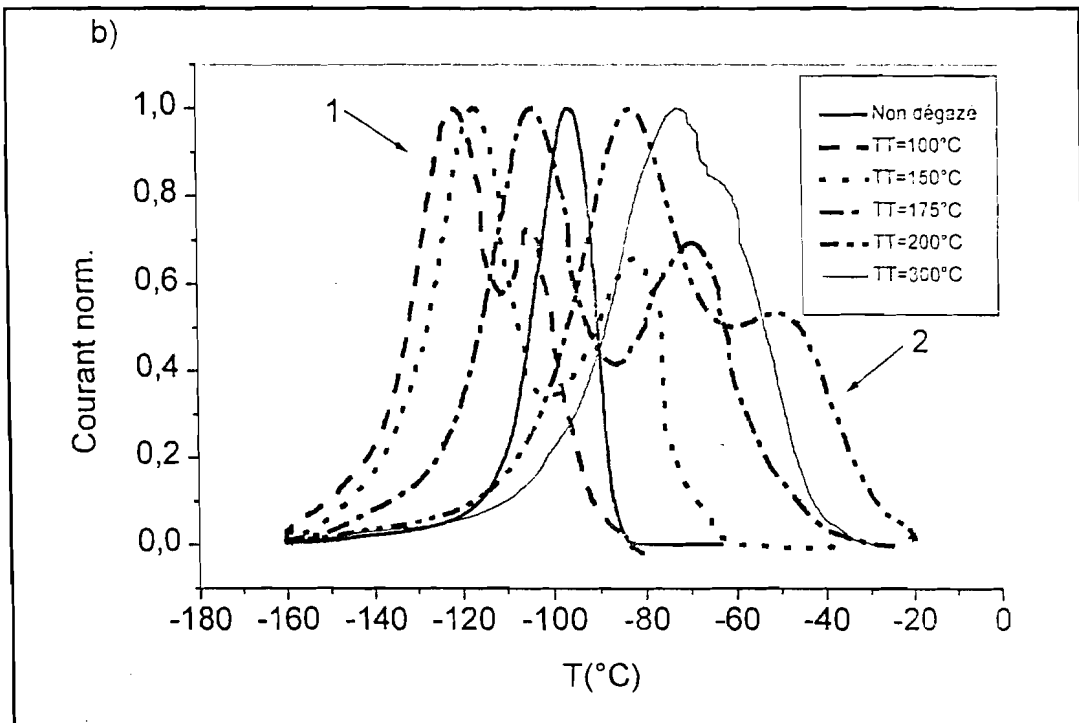
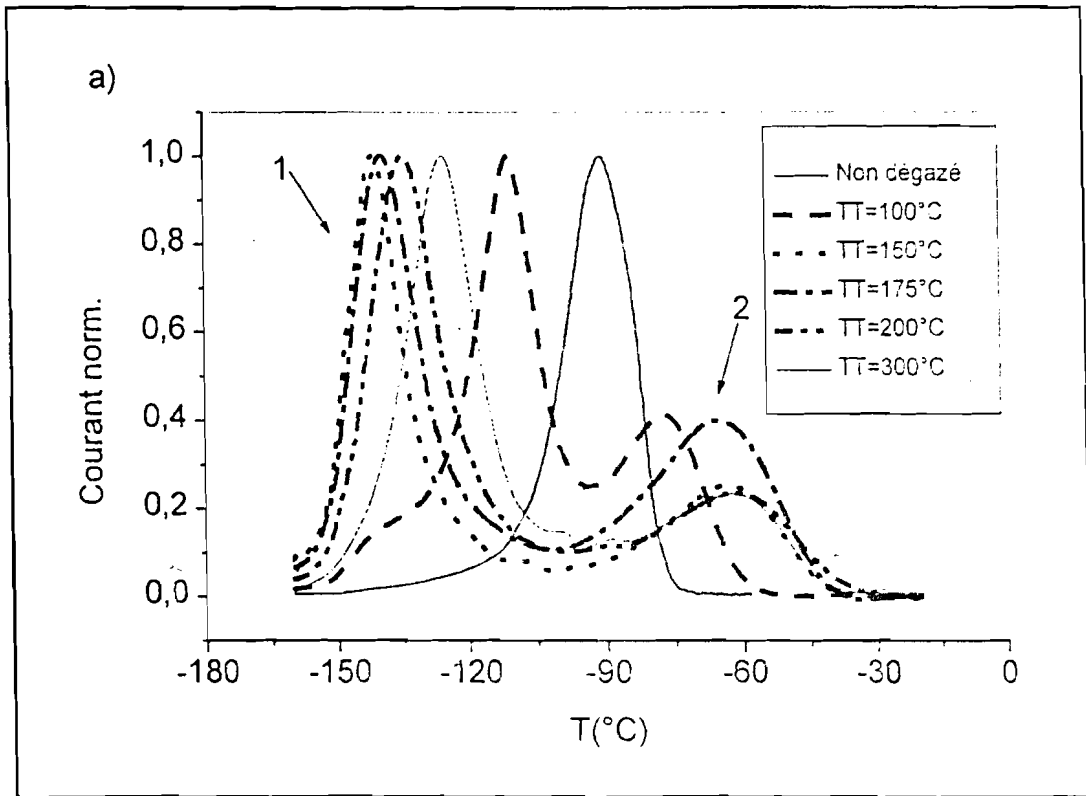


Figure III.5: Spectres globaux obtenus à différents TT

a) NaX; b) NaY

La figure III.5 décrit les résultats obtenus, en mode global, sur les deux échantillons. Elle représente le courant induit dans le circuit en fonction de la température. Un seul pic est observé sur les échantillons saturés en eau. Avec la déshydratation, le spectre présente systématiquement deux pics (notés 1 et 2) pour les deux zéolites. Les positions de ces pics varient avec la température de traitement. Qualitativement, on peut proposer quelques commentaires.

❖ Dans le cas de la NaX, le pic 1 se déplace vers les basses températures et le pic 2 vers les hautes températures lorsque TT augmente jusqu'à 150°C. Au-delà de cette température, le pic 1 revient à des températures relativement élevées et le pic 2 continue à se déplacer mais très légèrement vers les hautes températures.

❖ Dans le cas de la faujasite Y, une évolution similaire est observée. On note toute fois que le retour du spectre vers les hautes températures se produit pour une température de traitement plus faible que dans le cas de la NaX. En plus à partir de 200°C, les deux pics se rapprochent, tendant à se recouvrir, et l'ensemble du spectre est déplacé dans le domaine des hautes températures.

Nous avons porté sur la figure III.6, pour faciliter la discussion, deux spectres caractéristiques de chacune des deux zéolites afin de mieux appréhender les différences de comportement au cours de la déshydratation. On remarque alors que le spectre obtenu sur la NaY est toujours situé à des températures relativement élevées (correspondant à des énergies plus élevées), que celui correspondant à la NaX.

Nous avons vu au chapitre II, que le phénomène de polarisation pouvait avoir diverses origines. Au cours des expériences que nous avons réalisées, nous pouvons mesurer en plus de la polarisation d'orientation dipolaire qui fait l'objet de ce travail, une polarisation due aux charges d'espace. En effet, la présence de charges d'espace est inhérente à la polarisation. Il est donc important, avant d'entreprendre une quelconque interprétation, de se prononcer clairement sur la nature des pics observés. Une série d'expérimentations menées en mode analytique fractionné montre que les deux pics sont de nature dipolaire. Un exemple est porté sur la figure III.7. Nous avons représenté le pic global et les différents pics "quasi élémentaires" obtenus pour différentes températures de polarisation. On observe, pour les deux pics, une distribution du processus, ce qui correspond bien à un phénomène de nature dipolaire.

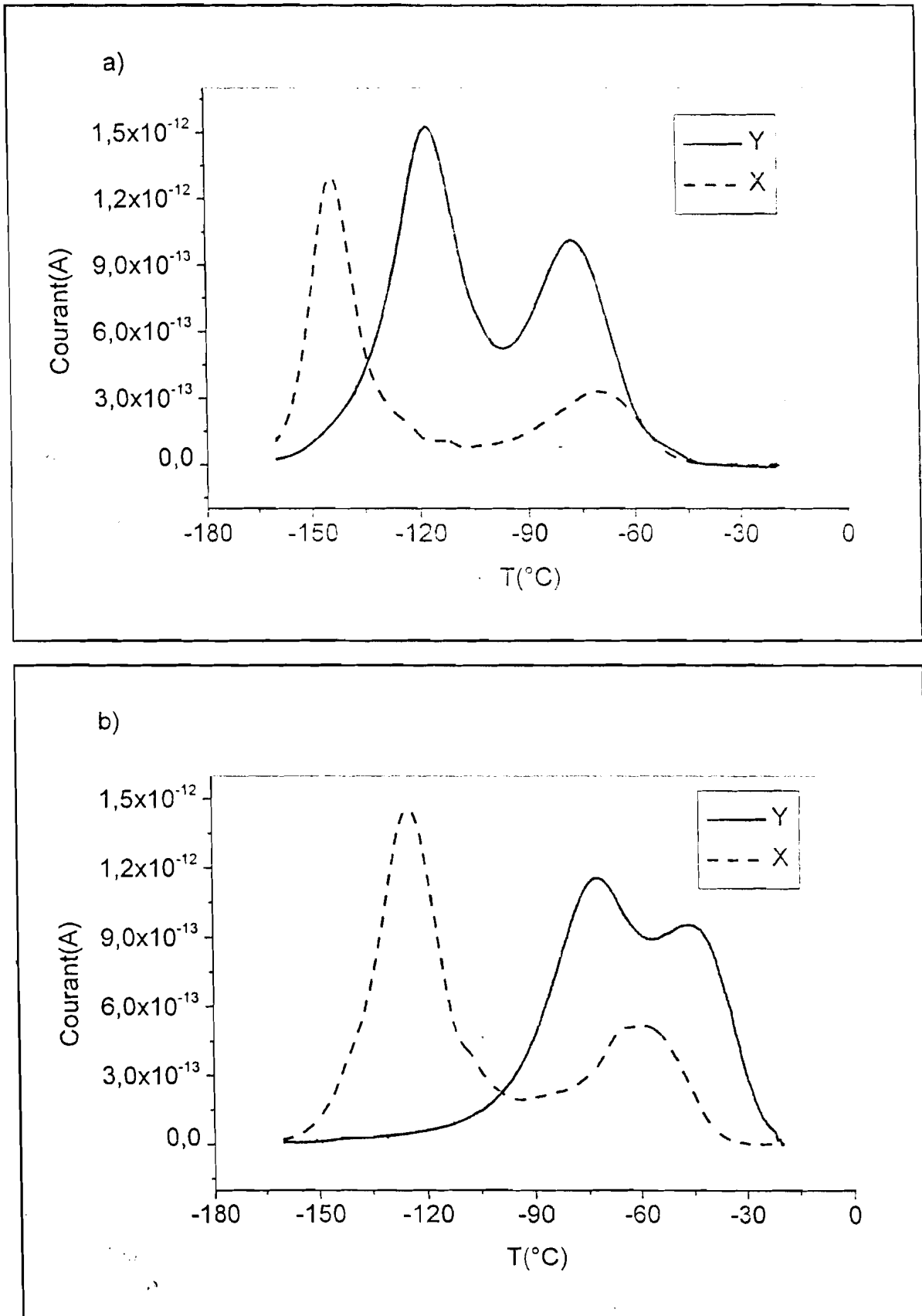


Figure III.6.: Comparaison des spectres entre NaX et NaY

a)  $TT = 150^\circ\text{C}$ ; b)  $TT = 250^\circ\text{C}$

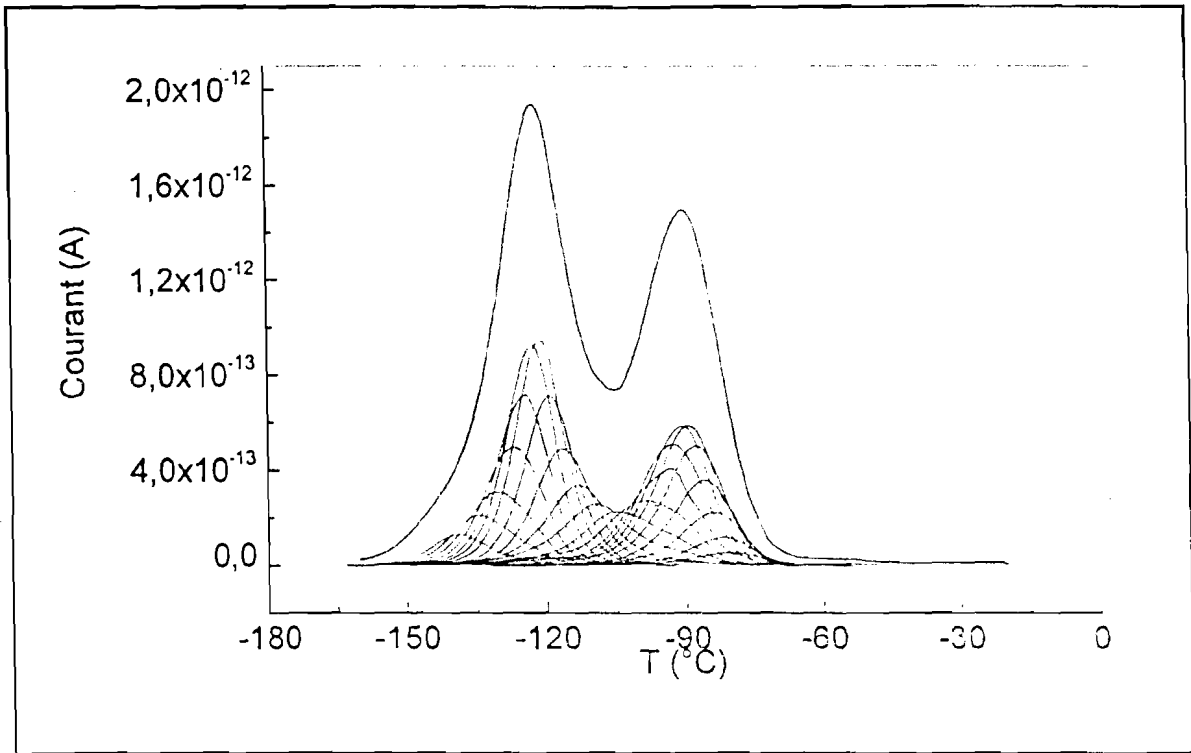


Figure III.7: Spectre global et pics RMA à TT = 125°C sur la NaY

A partir de la méthode d'exploitation ADTR (Analyse par la Distribution des Temps de Relaxation) décrite au chapitre II, nous pouvons simuler le spectre expérimental obtenu en TSDC pour chaque TT comme le montre la figure III.8 sur quelques exemples. On observe une bonne corrélation entre les spectres expérimentaux et théoriques. En général, une somme de 3 gaussiennes permet d'obtenir la simulation. Toutefois, quelques écarts ont été constatés, notamment pour la faujasite X dégazée à 300°C (figure III.8.b). Il faut mentionner aussi que dans certains cas, nous avons utilisé 4 gaussiennes pour une meilleure simulation. Mais en calculant le poids associé à chaque gaussienne, on vérifie que la quatrième gaussienne ne représentait que 2 à 4% de la somme totale. Nous avons donc jugé qu'elle était indiscernable de l'incertitude de la mesure, et que nous pouvions la négliger dans le cadre de l'interprétation que nous proposons. La signification de l'attribution des gaussiennes aux différents sites énergétiques et les taux d'occupation de ces sites seront discutés dans la 2<sup>ème</sup> partie de ce chapitre.

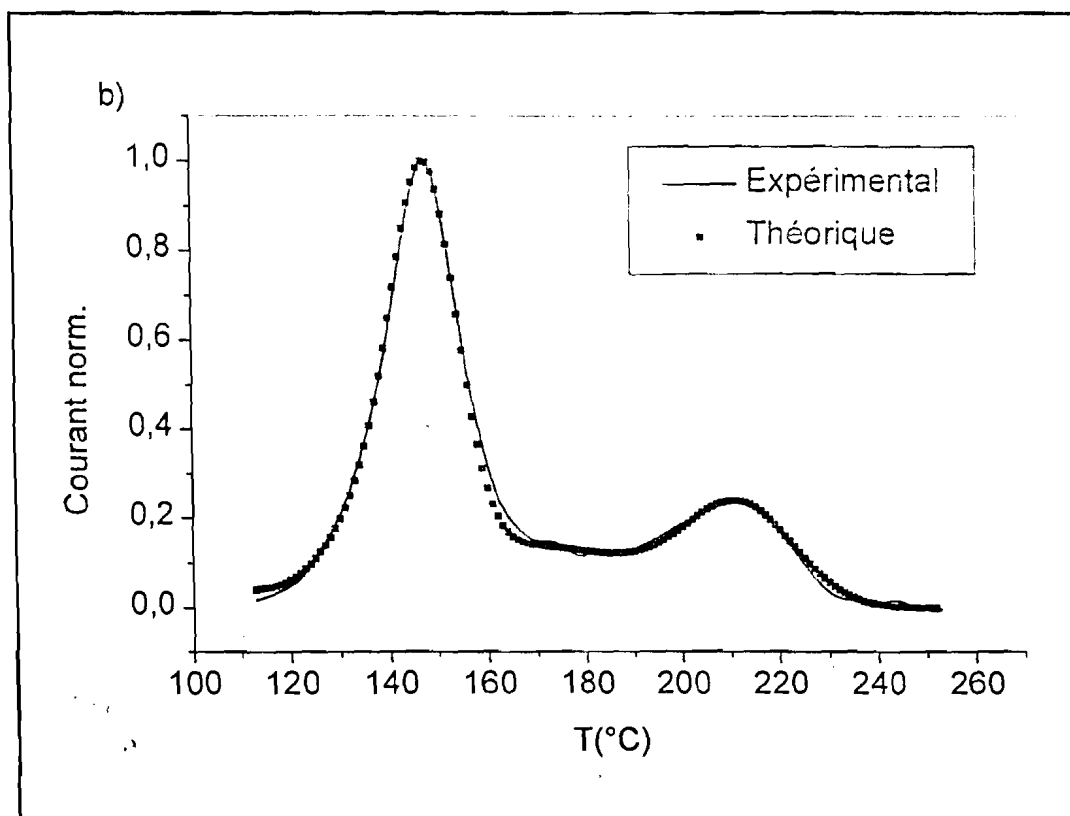
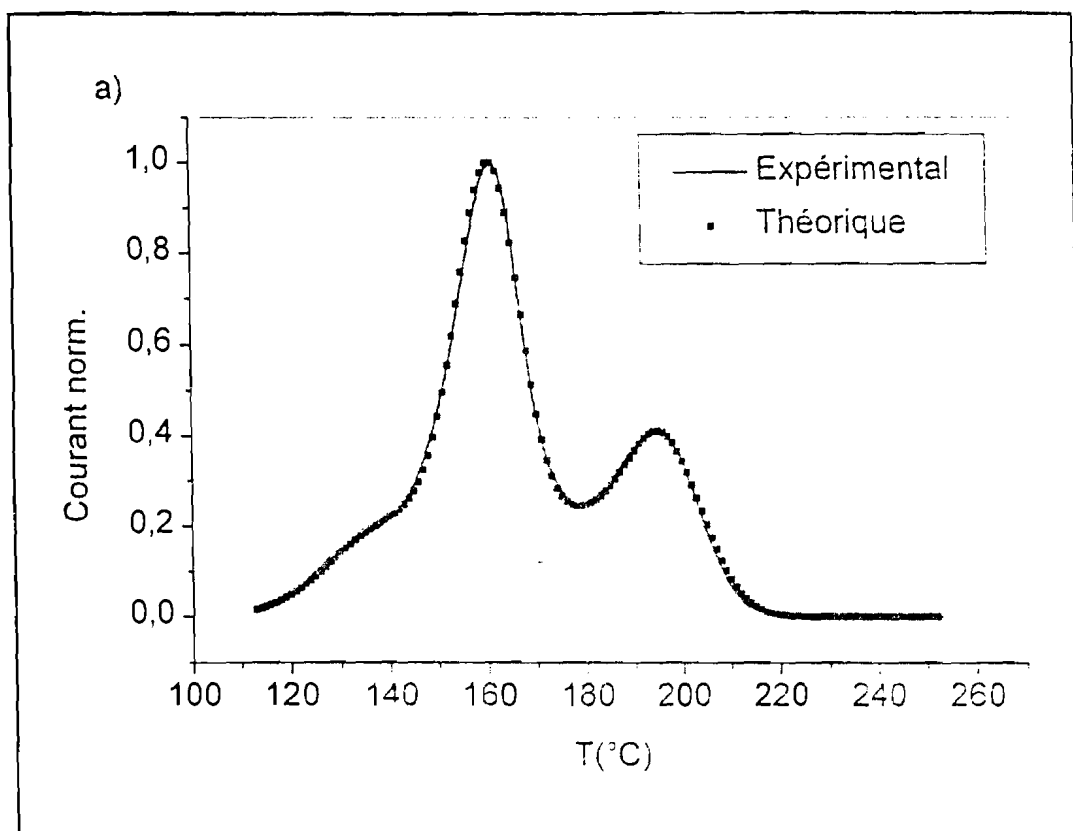


Figure III.8:

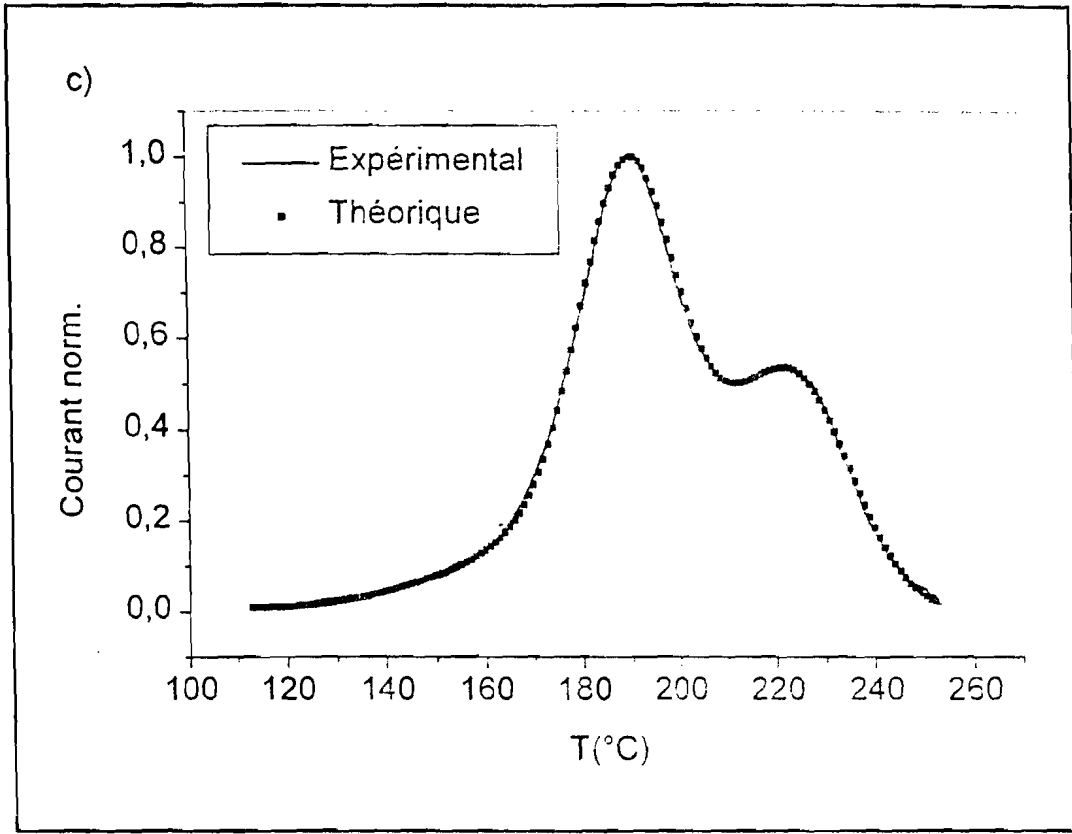


Figure III.8: Spectres expérimentaux et calculés  
*a) NaX (TT=100°C); b) NaX (TT=300°C); c) NaY (TT=200°C)*

La figure III.9 montre quelques exemples de fonctions de distribution des énergies  $G(\Delta E)$  utilisées pour simuler les spectres. Elles apparaissent comme la somme de trois gaussiennes, également représentées sur les mêmes figures. A chaque gaussienne nous faisons correspondre une relaxation. Il faut donc, à partir des considérations structurales, attribuer les différentes relaxations aux différents sites de la zéolite.

Dans le but d'effectuer des évaluations quantitatives, nous avons déterminé pour chaque TT, le nombre de molécules d'eau par unité cellulaire (u.c.). En effet, d'une part cette correspondance entre température de traitement et quantité d'eau nous permet de rapporter nos mesures au phénomène d'adsorption, et de comparer ainsi nos résultats avec ceux obtenus dans d'autres travaux.

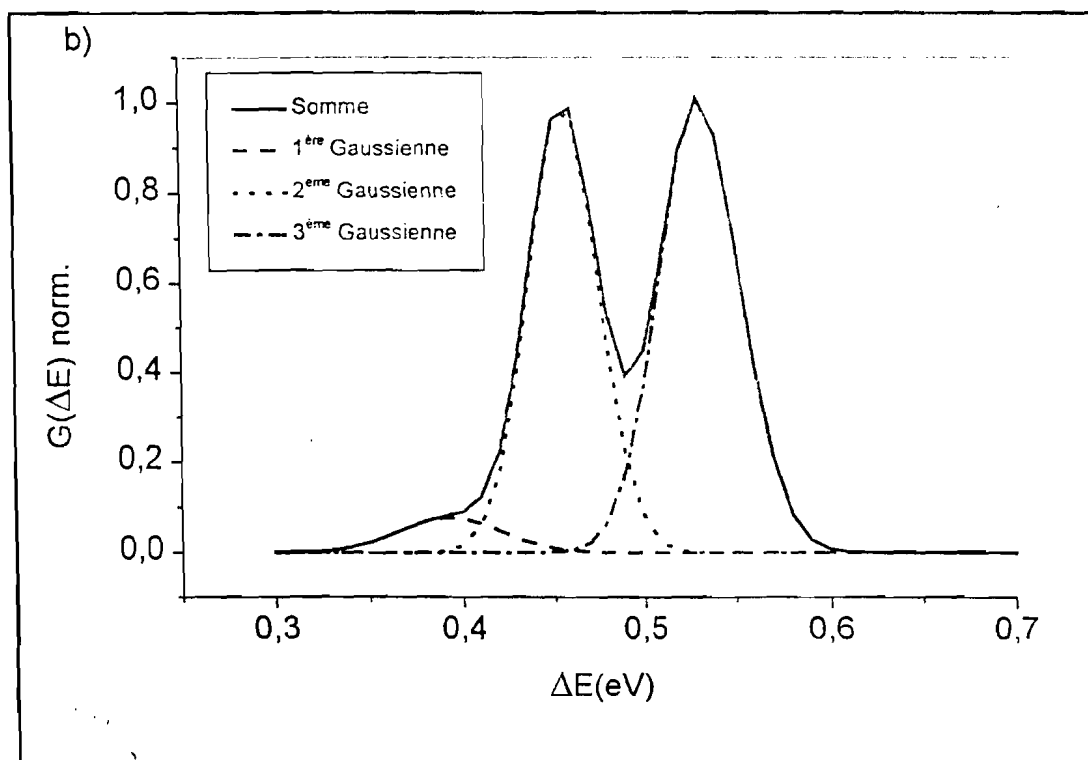
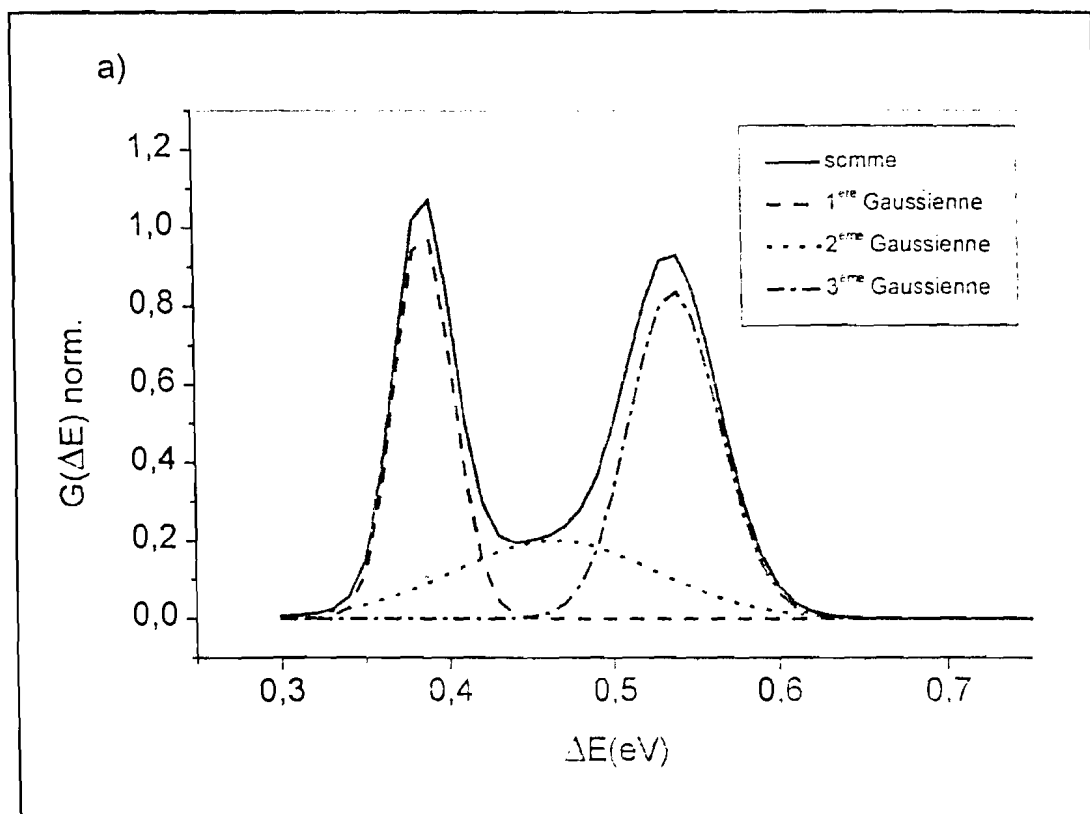


Figure III.9:

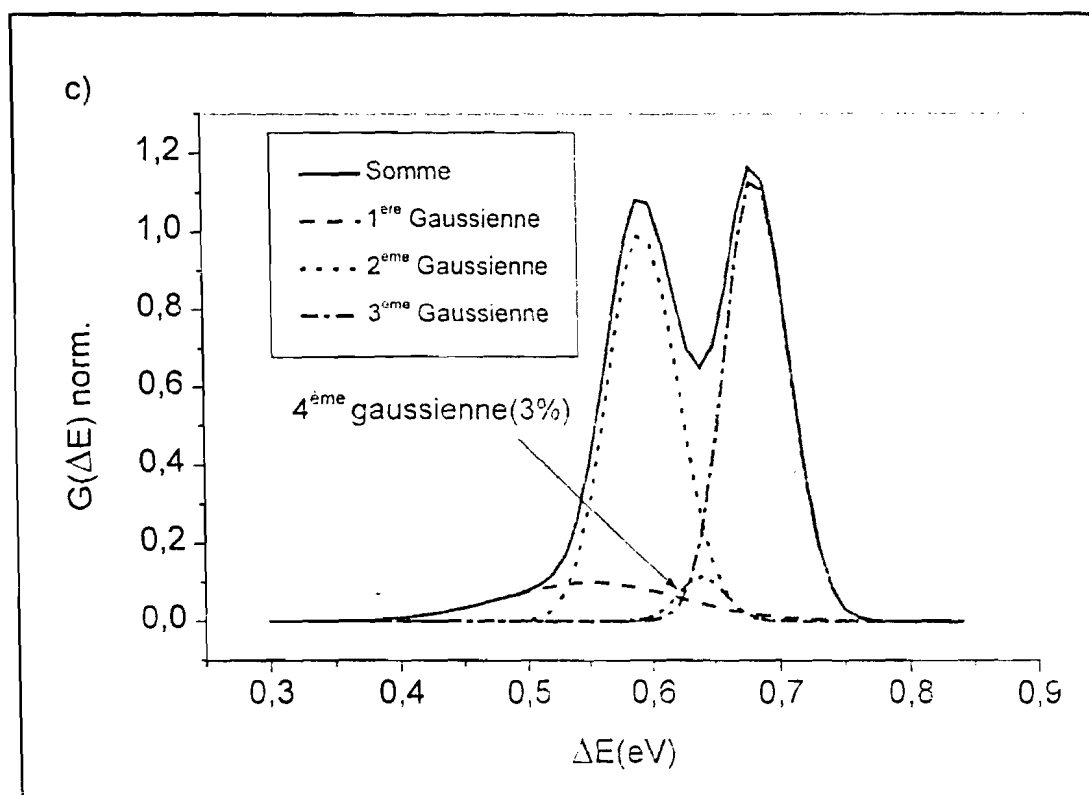


Figure III.9: Distribution en énergies déduites de la méthode ADTR  
 a) NaX ( $T=125^\circ\text{C}$ ); b) NaY ( $T=100^\circ\text{C}$ ); c) NaY ( $T=250^\circ\text{C}$ )

### III-3: Interprétation des résultats expérimentaux

Que ce soit en spectroscopie d'impédance complexe, ou en TSC/RMA, les résultats permettent d'envisager la présence de plusieurs domaines de relaxation. Un des objectifs que nous nous sommes fixé est de comparer les évolutions des propriétés diélectriques de deux faujasites en fonction du taux d'hydratation, comme nous l'avons déjà précisé. Il nous a donc paru intéressant de chercher à identifier les sites cationiques mis en jeu dans chaque cas. Nous avons ainsi été conduits à étudier la distribution des énergies caractérisant les interactions entre les cations compensateurs et le réseau de la zéolite et son évolution en fonction du taux d'hydratation.

#### III-3-1: Composante continue de la conductivité électrique

Comparées à d'autres solides cristallins ioniques, les zéolites ont une conductivité électrique élevée [4,32]. Cette conductivité, essentiellement ionique, est due à la mobilité des cations échangeables. Ainsi les zéolites peuvent être considérées comme des électrolytes faibles. Il a été montré sur une série de zéolites déshydratées et hydratées que la conductivité dépendait fortement du



type de cations échangeables [8]. Fraeman et Stamires [4,33] ont été les premiers à établir un lien entre la mobilité des espèces conductrices et la nature du réseau anionique, par des mesures électriques. Ces auteurs ont également étudié l'influence de différents adsorbats sur la conductivité et montré que celle-ci est une fonction croissante de la quantité adsorbée. Les zéolites, particulièrement les faujasites (X et Y) ont été largement étudiées par les méthodes diélectriques.

Pour toutes les températures de traitement, nous avons trouvé que la zéolite NaX est plus conductrice que la zéolite NaY (figure III.2). Notons que les deux zéolites sont, sur le plan cristallographique, identiques. Elles ne diffèrent que par le rapport Si/Al, c'est-à-dire le nombre de cations par unité cellulaire. Ainsi, comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre I, dans la NaX, on trouve 84 Na<sup>+</sup>/u.c. contre 61 Na<sup>+</sup>/u.c. pour la NaY. L'évolution observée sur la figure III.2 est donc un résultat tout à fait attendu si nous supposons que les cations échangeables (Na<sup>+</sup>) sont les seuls responsables du processus de conduction. En effet, la diminution du nombre de porteurs de charges par unité de volume se traduit par une augmentation de la distance entre charges négatives. Cette grande distance suppose donc un long déplacement du cation dans le processus de conduction ionique. Il en résulte une diminution de la conductivité totale mesurée, la conductivité en courant continu étant inversement proportionnelle à la distance moyenne de saut [23].

La différence de conductivité est moindre pour les faibles températures de traitement et augmente considérablement quand TT croît. Il apparaît donc des différences de comportement au cours de la déshydratation, la conductivité de la NaY diminuant fortement. Ce comportement est tout à fait logique puisque les molécules d'eau, présentes dans l'échantillon, augmentent la mobilité des cations échangeables responsables de la conduction, par un effet de solvation. Les molécules d'eau polaires s'associent aux cations et diminuent les interactions cation-réseau, facilitant ainsi leur mouvement dans le réseau de la zéolite. Quand les molécules d'eau sont éliminées durant le dégazage, les interactions entre les cations et les molécules d'eau diminuent et les cations sont en forte interaction avec le réseau. L'énergie nécessaire au déplacement du cation augmente corrélativement. Ces différences de comportement observées sont attribuées à des réarrangements différents des cations dans les sites avec la déshydratation [16-18]. Les cations échangeables faiblement liés aux oxygènes du réseau, comme ceux positionnés dans les sites III' (ou III) dans la cage  $\alpha$ , sont déstabilisés par la déshydratation. Les ions de ces positions se déplacent vers les sites les plus stables (sites II), dans les cages  $\alpha$  sur les faces hexagonales des cages  $\beta$ . Dans le cas de la NaX, les sites II sont presque totalement occupés et la déshydratation affecte peu ces sites en terme

de population, et, à l'état déshydraté, il y a près de 30 cations localisés dans les sites III' [19]. Dans le cas de la NaY, les sites II sont occupés à 97% (soit 31 cations) et environ 5 cations/u.c. sont localisés dans les sites III'. Il y a donc une grande différence entre les deux zéolites en ce qui concerne le nombre de cations localisés dans les sites III'. Ainsi, les différences de comportement sont expliquées par le fait que dans la NaX, le nombre de porteurs reste pratiquement constant, seules les interactions électrostatiques entre les cations et les atomes d'oxygène du réseau sont modifiées. La conductivité en courant continu n'est donc que légèrement altérée. Elle diminue fortement dans le cas de la NaY puisque le nombre de porteurs de charges faiblement liés (sites III') diminue fortement.

L'évolution des énergies d'activations mises en jeu dans le processus de conduction, obtenues à partir des diagrammes Arrhénius sont représentées sur la figure III.4. On pourrait s'attendre à ce que l'énergie liée à la NaX soit plus faible que celle obtenue sur la NaY. Cela n'est pas observé. En effet, dans ce processus, les énergies d'activation ne rendent pas compte directement, à elles seules, du caractère conducteur de l'échantillon. La comparaison doit tenir compte du facteur préexponentiel  $B$ . Toutefois, les évolutions observées peuvent être interprétées de la manière suivante. Les cations des sites III' jouent un rôle déterminant dans ce processus. En effet, c'est à ce niveau que se situe la différence fondamentale entre les deux zéolites. Dans le cas de la NaX, la déshydratation permet aux cations qui participent au phénomène de conduction de se libérer de leur cortège d'hydratation, ce qui se traduit par une diminution de l'énergie d'activation avec  $TT$ . A l'état sec, le nombre d'anions du réseau à compenser par les cations des sites III' est de l'ordre de 30, alors que dans le cas de la NaY, ce nombre est très faible (de l'ordre de 5). Dans ce dernier cas, la distance entre charges négatives est donc plus grande. Ceci est équivalent à une augmentation du libre parcours moyen des particules durant le processus de diffusion. Ainsi, on doit s'attendre non seulement à une diminution de la conductivité  $\sigma_{dc}$ , mais aussi une augmentation de la barrière de potentiel (représentée ici par l'énergie d'activation) que doit franchir le cation durant le phénomène de diffusion. Nous pensons donc que, dans la zéolite Y déshydratée, les sauts de cations des sites II vers les sites III' non occupés deviennent une composante significative du mécanisme de conduction. Tous ces facteurs conduisent à une augmentation de l'énergie d'activation.

### III-3-2: Relaxation

#### III-3-2.a: SIC

La spectroscopie d'impédance complexe a été largement utilisée pour comprendre les propriétés diélectriques des zéolites à l'état sec ou en présence d'adsorbats [3,6,34,35]. Plusieurs travaux ont montré la présence d'une large bande d'absorption diélectrique, constituée de plusieurs domaines de relaxation [1,6,8,9,11]. Comme nous l'avons déjà mentionné, c'est l'attribution de ces domaines de relaxation qui est soumise à débat, même si des avancées ont été constatées dans la compréhension des phénomènes de relaxation sur le produit sec. Sur les faujasites, deux domaines de relaxation ont été observés. Ainsi, dans les zéolites hydratées, Marton *et al.* [13] ont attribué les deux relaxations observées à des cations situés dans des sites énergiquement différents, alors que Schoonheydt *et al.* [8,10], pensent qu'une seule relaxation est de nature cationique. Sur les produits hydratés, les deux relaxations observées ont été attribuées aux cations échangeables, aux molécules d'eau ou aux effets Maxwell-Wagner [8,11,13]. Dans des travaux récents [2,3,34], nous-mêmes et notre équipe avons montré que la conductivité dans les zéolites est due à la migration des cations échangeables. Sur les échantillons examinés, nous avons identifié deux processus de relaxation. Un exemple est illustré sur la figure III.4. Les deux relaxations sont de nature cationique et sont attribuées à des cations situés dans des sites différents. En nous fondant sur les considérations structurales, une relaxation a été attribuée aux cations des sites III' et l'autre aux cations des sites II.

#### III-3-2.b: TSC/RMA

L'utilisation de cette technique, dont nous attendons beaucoup, à l'étude des propriétés diélectriques des zéolites est récente [7,36]. Ces auteurs ont observé des spectres très complexes sur les faujasites et plusieurs relaxations ont été interprétées. Mais, elle a été développée surtout au sein de notre équipe [1,2,37-39] en collaboration avec le *Laboratoire de Chimie Macromoléculaire et Chimie Physique de l'Université de Liège*. Nous avons interprété deux processus de relaxation sur une zéolite Y [1,3], en utilisant la théorie de Bucci *et al.* [40]. Mais comme nous l'avons fait remarquer au chapitre II, cette théorie fait l'objet de nombreuses critiques et comporte des incohérences [41,42]. Nous avons donc repris l'interprétation en utilisant la méthode ADTR développée au sein de notre équipe [14,41] (voir chapitre II).

Comme nous l'avons déjà évoqué dans la partie précédente, consacrée aux résultats expérimentaux, nous avons utilisé trois gaussiennes pour paramétrer les courbes expérimentales. En effet, même si les spectres globaux ne présentent que un ou deux pics, une analyse plus approfondie montre que ces pics sont la contribution de trois relaxations. Les distributions en énergies correspondant aux différentes interactions sont représentées sur la figure III.9. Chaque gaussienne est caractérisée par la valeur centrale en énergie qui correspond à la valeur la plus probable. On peut donc, pour chaque TT, déterminer les énergies d'interaction cation-réseau. Les valeurs sont déterminées avec une incertitude de  $\pm 0.01$  eV. Nous avons choisi de distinguer trois situations.

❖ *Etat sec.* Il constitue une étape importante dans l'interprétation des résultats, puisque c'est dans cet état que de nombreuses études ont été réalisées sur les zéolites. Il s'agit, particulièrement, de la détermination de la distribution des cations, par diffraction des rayons X, ou par des calculs théoriques [16-20,43]. Beaucoup de résultats sont donc disponibles même si quelques différences existent entre les divers travaux. Ces résultats peuvent donc être comparés avec ceux que nous avons obtenus sur les échantillons secs. Les énergies obtenues par cette méthode sont rapportées dans le tableau III.1. Elles varient de 0,43 à 0,63 eV dans le cas de la NaX et de 0,55 à 0,67 eV pour NaY. Pour attribuer ces énergies aux sites cationiques, nous avons tenu compte de considérations structurales, ce qui montre l'importance de l'état sec sur lequel de nombreux résultats sont disponibles. Deux facteurs ont été pris en compte : l'accessibilité des sites et la coordination des cations qui y sont piégés. Nous avons supposé que seuls les cations sodium ( $\text{Na}^+$ ) sont responsables des phénomènes de relaxation dans le domaine de température étudié. Les trois relaxations sont donc chacune liées à un type de site dans la structure de la faujasite. Dans cette structure, on identifie quatre types de sites susceptibles d'être occupés par les cations. Ce sont les sites I, I', II et III' comme nous l'avons précisé au chapitre I.

Le site I est au centre du prisme hexagonal et le site I' lui est symétrique par rapport à la face de ce prisme du côté de la cage  $\beta$ . Le site II est situé sur la face hexagonale de la cage  $\beta$  du côté de la cage  $\alpha$  et les sites III' sont à l'intérieur de la cage  $\alpha$ . Ces derniers sont donc les plus accessibles, et les sites I les moins accessibles. De plus, le site I a une coordination octaédrique à 6 atomes d'oxygène, le site I' à 3 atomes d'oxygène de même que le site II, alors que le site III' est seulement lié à 2 oxygènes du réseau. Ces considérations nous ont conduits à attribuer les trois relaxations aux cations des sites I', II et III'. Les cations des sites I fortement coordonnés, et moins accessibles, ne participeraient pas au processus de relaxation. En outre, ces sites ne sont pas occupés dans le cas de la NaY et leur taux

d'occupation est très faible dans la NaX (environ 2,9 Na<sup>+</sup>/u.c.) [20,43]. La relaxation impliquant la plus basse énergie est attribuée aux cations des sites III' et celle faisant intervenir la plus forte énergie aux cations des sites I'. Enfin, la 3<sup>ème</sup> d'énergie intermédiaire est due aux cations des sites II. On obtient donc :

$$\Delta E(I') > \Delta E(II) > \Delta E(III')$$

Cet ordre a été établi par ailleurs sur la base de la stabilité et de l'affinité des sites [19,20,43-45], mais à notre connaissance, c'est la première fois que ces énergies ont été évaluées. Elles correspondent, pour chaque site, à une valeur moyenne puisque tous les dipôles formés par les cations et les oxygènes du réseau participant aux phénomènes de relaxation ne sont pas identiques. Cette méthode d'analyse des résultats de TSDC nous permet, en plus de l'évaluation des énergies des différents sites de la zéolite, de déterminer les taux d'occupation des différents sites impliqués dans le processus de relaxation, à partir de la contribution de chaque Gaussienne. Les taux d'occupation des sites I', II et III' obtenus pour les zéolites X et Y sont portés dans le tableau III.1. Des résultats de travaux antérieurs y sont également inclus à des fins de comparaison.

zéolite	Energie (eV)			nombre de cations par type de site					
	site I'	site II	site III'	site I'		site II		site III'	
				ce travail	autres	ce travail	autres	ce travail	autres
NaX	0,63	0,51	0,43	25	21 <sup>a</sup> ;25,7 <sup>b</sup> 29,1 <sup>c</sup>	24,1	20 <sup>a</sup> ;32 <sup>b</sup> 31 <sup>c</sup>	31,7	24 <sup>a</sup> 29,8 <sup>c</sup>
NaY	0,67	0,59	0,55	23,8*	13 <sup>a</sup> 18 <sup>d</sup>	26,5	28 <sup>a</sup> 27 <sup>d</sup>	9,3	13 <sup>a</sup> 5 <sup>d</sup>

Tableau III.1: Energies des sites et distribution des ions Na<sup>+</sup> à travers les sites, à l'état sec

a=[16,17]; b=[19]; c=[18]; d=[43]

\* Cette différence s'explique par le fait que dans cet échantillon le nombre total de cations est de 61 Na<sup>+</sup> pour 56 Na<sup>+</sup> dans les autres échantillons.

Les taux d'occupation obtenus pour les différents sites sont très satisfaisants. En effet, les résultats auxquels nous sommes parvenus sont très proches de ceux des travaux antérieurs. Cette correspondance des taux d'occupation, liée par ailleurs à une bonne simulation des courbes, nous paraît confirmer l'attribution des relaxations aux cations des sites I', II et III'.

❖ Etats partiellement hydratés.

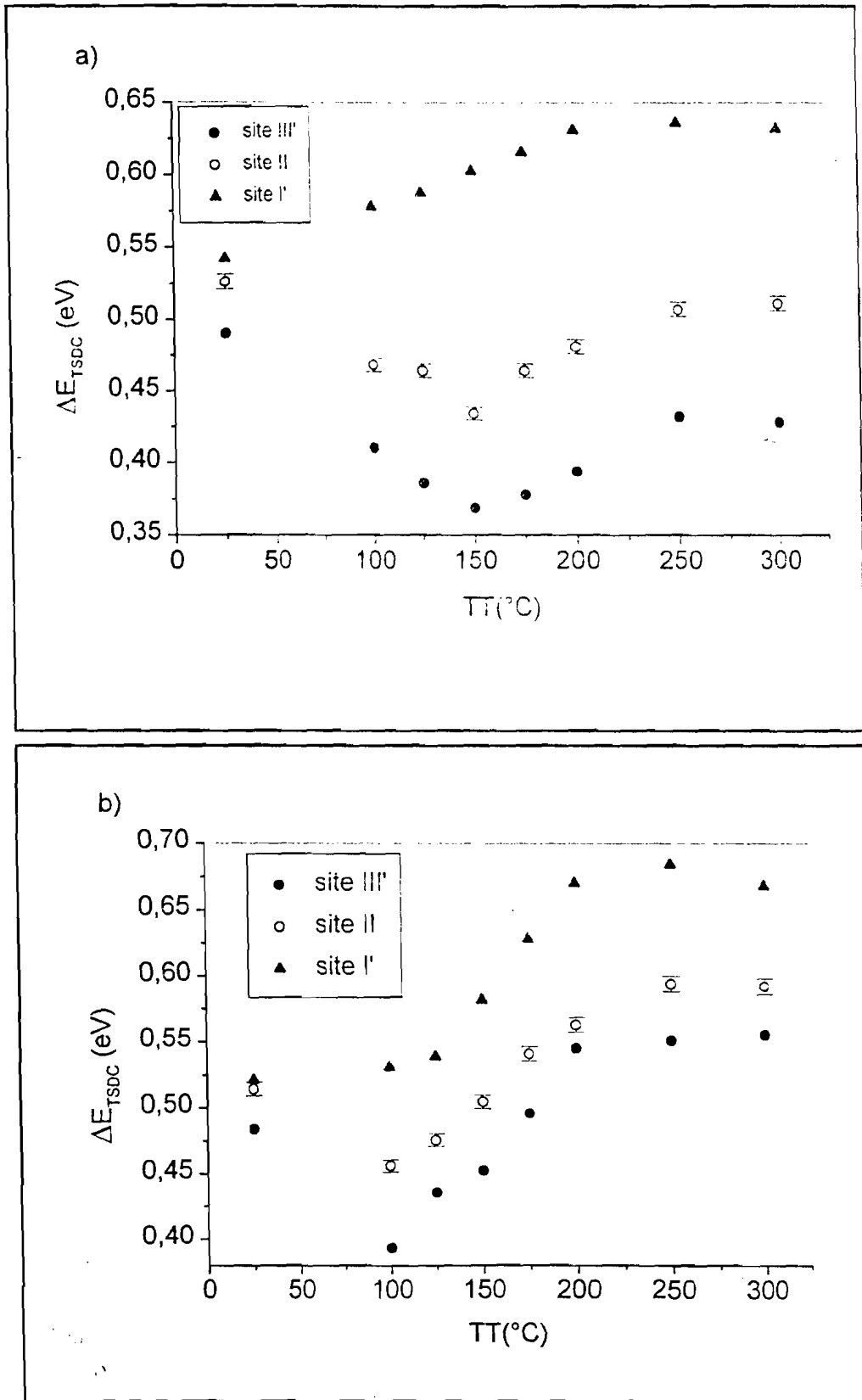


Figure III.10: Evolution des énergies des sites avec TT

a) NaX; b) NaY

En procédant de la même manière que pour l'état sec, on attribue les trois relaxations aux mêmes sites. Les énergies obtenues à différents TT, pour chaque zéolite, sont représentées sur la figure III.10.

Pour la NaX, l'énergie des sites I' augmente régulièrement avec la température de traitement alors que les énergies attribuées aux sites II et III' diminuent avec TT jusqu'à 150°C, puis elles augmentent avec la déshydratation. On constate donc que les énergies liées aux cations localisés dans la cage  $\alpha$  présentent un même comportement. Cette évolution peut s'expliquer de la manière suivante. Pour  $TT < 150^\circ\text{C}$ , il reste assez de molécules d'eau dans la zéolite ( $n \text{ H}_2\text{O} > 100/\text{u.c.}$  dont environ 37 localisées dans la cage  $\alpha$  et autant de molécules "d'eau libre" dans la même cage). Ces molécules d'eau entraînent un effet d'encombrement stérique soit en occupant une partie des sites III' vides, soit en s'associant aux cations augmentant ainsi leur volume effectif. Au-delà de 150°C, toute l'eau généralement appelée "eau libre" est éliminée, il ne reste plus que de l'eau liée. On observe donc une même évolution pour les trois énergies. En augmentant TT, les interactions molécule d'eau-cation, qui diminuent les interactions cation-réseau, disparaissent. Les cations sont alors en forte interaction avec le réseau, d'où l'augmentation de l'énergie observée. Dans le cas de la NaY, au-delà de 100°C, on observe que les énergies des trois sites augmentent. Ce comportement est identique à celui de la NaX, au-delà de 150°C. Il intervient seulement à plus basse température dans le cas de NaY, car cette zéolite est moins hydrophile que la NaX, et, de plus, le nombre de sites III' libres est plus élevé car le nombre de cations est plus faible.

❖ *Etat saturé en eau.* L'étude de l'état saturé en eau des zéolites a conduit à des résultats aussi nombreux que variés [16,17,19]. Ainsi, il est très difficile de faire quelques comparaisons, car à partir des techniques habituelles, les auteurs n'arrivent pas à localiser tous les cations [16,17,19,46]. Pour notre part, nous avons utilisé trois gaussiennes pour paramétrer des spectres apparemment simples et présentant un seul pic, dans le cas des deux zéolites. La même démarche, suivie dans le cas des analyses précédentes, conduit à attribuer la relaxation impliquant la plus faible énergie aux cations des sites III' et celle de plus forte énergie aux cations des sites I'. Comme tous les cations ne sont pas localisés à l'état hydraté, en particulier ceux des sites III', nous avons préféré donner les résultats en pourcentage du nombre de cations localisés dans les sites. Ces résultats sont rapportés dans le tableau III.2.

zéolite	Energie (eV)		% d'occupation des sites					
	site I'	site II'   site III'	site I'		site II'		site III'	
			ce travail	autres	ce travail	autres	ce travail	autres
NaX	0,54	0,49	30,6	25,1, 24 <sup>o</sup>	53,9	17,9, 17 <sup>o</sup>	15,6	56,7 <sup>o</sup>
				32,6 <sup>o</sup>		48,7 <sup>o</sup>		13,7 <sup>o</sup>
NaY	0,52	0,48	11,3	48,8 <sup>o</sup>	71,8	28,6 <sup>o</sup>	22,6	22,9 <sup>o</sup>
				27,4 <sup>o</sup>		27,4 <sup>o</sup>		51 <sup>o</sup>

Tableau III.2: Energie des sites et taux d'occupation à l'état hydraté

a=[16,17]; b=[19]; c=[19]; d=[47]

Nous observons une disparité, comme on pouvait s'y attendre, notamment pour les sites II' et III'. Dans le cadre de notre analyse, la difficulté vient surtout du fait que les énergies mises en jeu sont très proches. Compte tenu de l'incertitude sur la détermination des énergies (0,01 eV), les énergies des sites I' et II' sont identiques. En effet, à l'état saturé en eau, la quasi-totalité des cations ont une coordination octaédrique avec des atomes d'oxygène et des molécules d'eau [19].

Pour résumer cette comparaison entre les comportements des deux faujasites au cours du processus d'hydratation, nous avons porté sur la figure III.11 les énergies des trois sites en fonction du nombre de molécules d'eau par unité cellulaire.



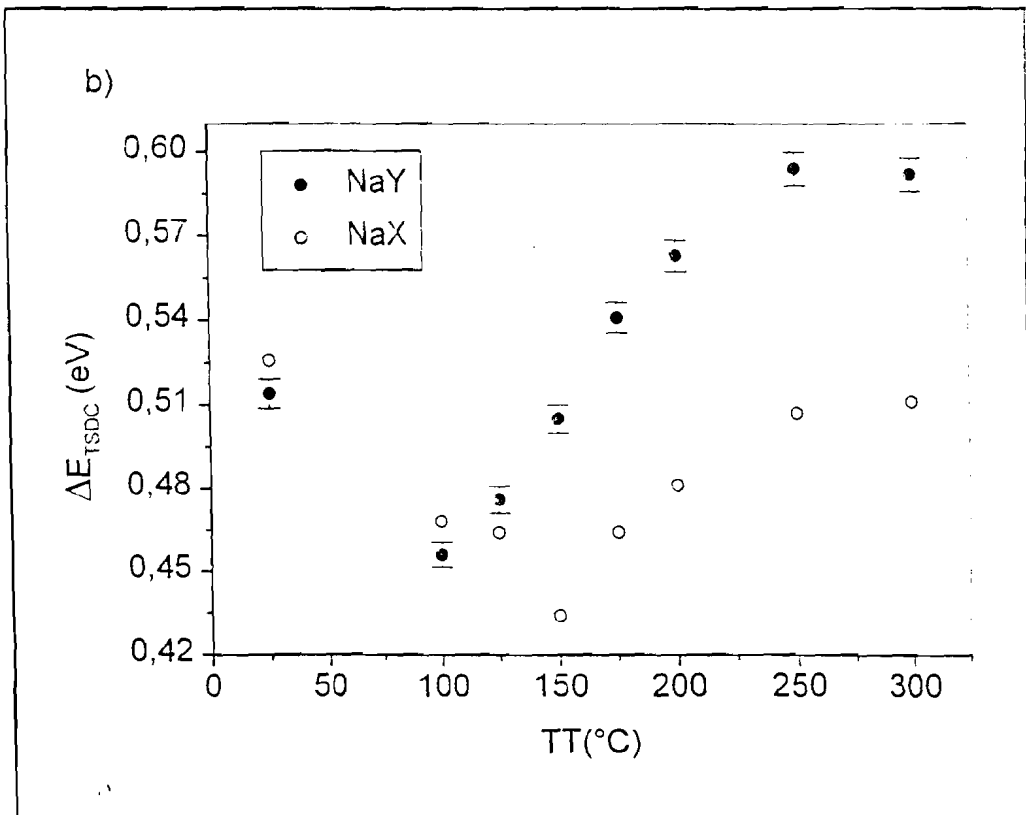
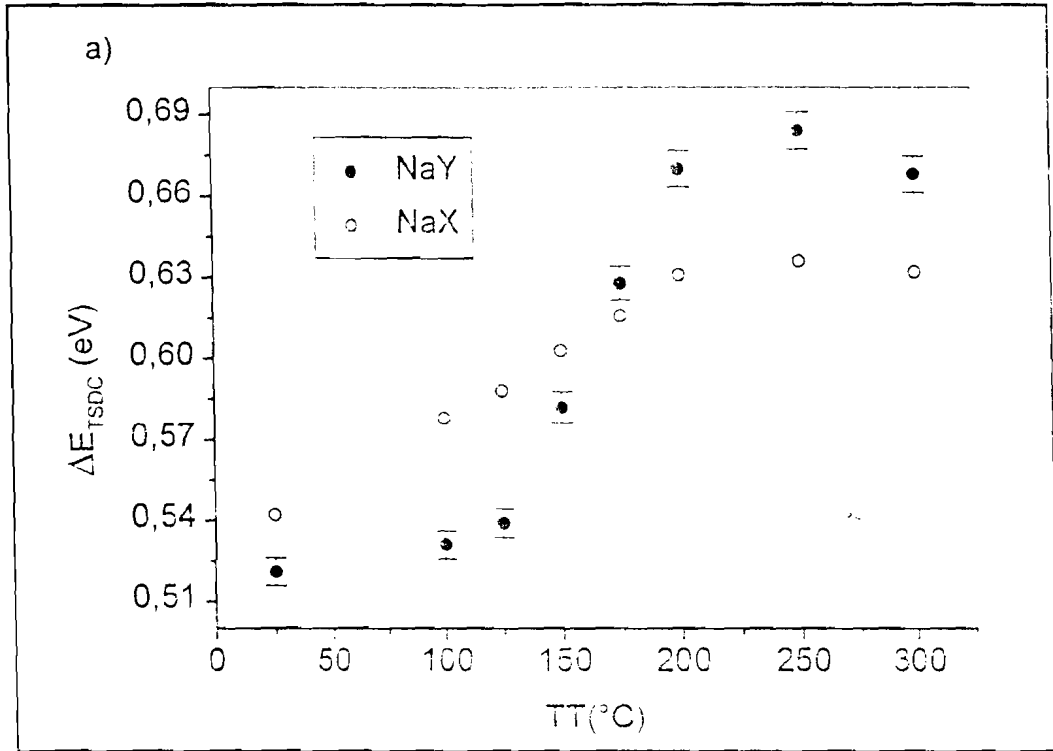


Figure III.11:

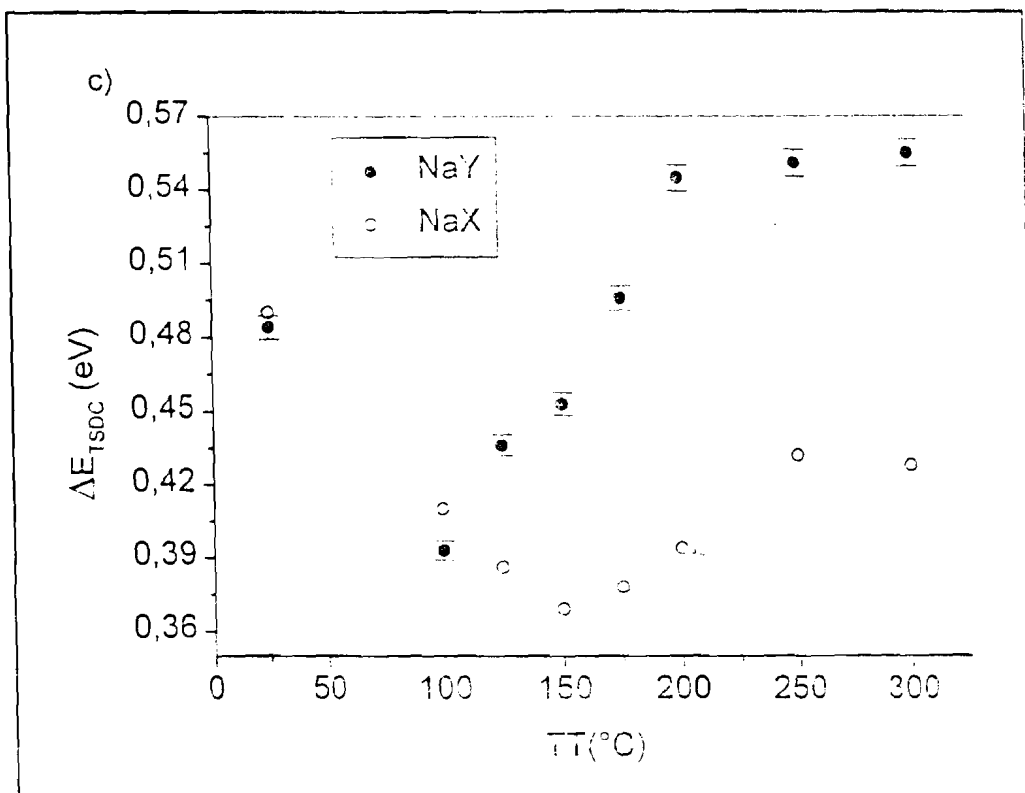


Figure III.11: Variation de l'énergie du site avec le nombre de molécules d'eau  
*a) site I'; b) site II; c) site III'*

Dans le cas du site I', les énergies diminuent avec le nombre de molécules d'eau. Jusqu'au voisinage de 40 H<sub>2</sub>O/u.c., l'énergie caractérisant la NaY est supérieure à celle de la NaX. Au-delà de cette valeur, elle devient plus faible. Cela peut s'expliquer par la prise en compte le nombre de cations dans les sites I', qui est légèrement plus élevé dans le cas de la NaX. Dans ce dernier cas, l'effet des molécules d'eau est partagé sur les différents cations.

Pour les sites II et III' qui sont dans la cage  $\alpha$ , on observe que jusqu'à 10 H<sub>2</sub>O/u.c. (pour NaY) et 25 H<sub>2</sub>O/u.c. (pour la NaX), leur énergie n'est pas modifiée. En effet, les premières molécules d'eau sont localisées dans les petites cavités. Puis les molécules d'eau se localisent dans la cage  $\alpha$  et entraînent une diminution de l'énergie d'activation du processus. Au-delà de 160 H<sub>2</sub>O/u.c. (pour la NaY) et 100 H<sub>2</sub>O/u.c. (pour la NaX), on observe une augmentation de l'énergie d'activation avec le nombre de molécules d'eau. Cela correspond naturellement à l'encombrement engendré par les molécules d'eau comme nous l'avons expliqué ci-dessus. Cet encombrement apparaît pour un nombre de molécules d'eau limité dans le cas de la NaX comparée à la NaY et est moins important dans ce dernier cas, car il y a plus de sites disponibles dans la cage  $\alpha$ .

### III-4: Conclusion

En associant deux méthodes spectroscopiques complémentaires, nous avons suivi l'évolution des propriétés diélectriques de deux faujasites en fonction du taux d'hydratation. L'interprétation des résultats obtenus nous a permis d'apporter des précisions sur les mécanismes mis en jeu dans les phénomènes de conduction et de relaxation. Dans le cas de la conduction en courant continu, les sites principalement concernés sont les sites III'. Le faible nombre de cations de ces sites dans le cas de la zéolite Y est à l'origine des différences de comportement observées au cours de la déshydratation.

En SIC, comme dans la plupart des travaux déjà réalisés sur les faujasites, nous avons identifié deux domaines de relaxation dans le domaine de fréquence exploré. Ces résultats confirment donc les travaux antérieurs et montrent clairement que ces domaines observés sont attribués aux cations des sites II et III'. Aucune relaxation n'est attribuée aux molécules d'eau, même si elles jouent un rôle essentiel dans ce phénomène. L'analyse des spectres de TSC/RMA par la méthode ADRT montre qu'en plus de ces deux relaxations en SIC et dans les quelques travaux antérieurs réalisés en TSDC, il existe un troisième domaine de relaxation assigné aux cations des sites I'. Ce travail met donc en évidence pour la première fois le rôle joué par les cations des sites I'. Ainsi, la décomposition des spectres TSDC en somme de gaussiennes nous a conduits à des résultats satisfaisants. En effet, nous avons déterminé les énergies d'interaction entre les cations et le réseau pour différentes teneurs en eau des faujasites. Des comparaisons n'ont pas été entreprises car de telles énergies n'ont pas été déterminées auparavant. Enfin, nous avons déterminé la répartition des cations à travers les différents sites. C'est la première fois que des mesures diélectriques sont utilisées pour remonter à une distribution statistique des cations dans le réseau d'une faujasite en fonction de la teneur en eau. De telles investigations doivent être entreprises sur d'autres matériaux afin de valider le modèle de traitement. Cela contribuerait à une meilleure connaissance des zéolites dans leur état d'hydratation qui n'est pas encore bien résolue. En effet, par les études de diffraction des rayons X, l'attribution de la densité électronique dans les zéolites hydratées est compliquée par le fait que l'eau et les ions  $\text{Na}^+$  ont des facteurs de dispersion similaires.

## Références bibliographiques

1. A. Abdoulaye, *Thèse Université Montpellier II*, Montpellier (1996)
2. A. Abdoulaye, S.Sh. Soulayman, G. Chabanis, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta. *Microcosmic Mater.* 8 (1997) 63
3. A. Abdoulaye, G. Chabanis, J.C. Giuntini, J. Vanderschueren, J.V. Zanchetta. F. Di Renzo, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1831
4. D.N. Stamires, *J. Chem. Phys.* 36, n°12 (1962) 3174
5. D. Vuccelic, N. Jecranic, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38 (1976) 2091
6. J.M. Kallogeras, A.Vassilikou-Doza. *Cryst. Res. Technol.* 31, n°6 (1996) 693
7. P. Pissis, D. Daoukaki-Diamanti. *J. Phys. Chem. Solids* 54 n°6 (1993) 761
8. R.A. Schoonheydt, W. De Wilde, F. Velghe. *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 511
9. J.C. Carru, P. Tabourier, J.M. Wacrenier. *J. Chim. Phys.* 88 (1991) 307
10. J.M. Wacrenier, J. Fontaine, A. Chapon, A. Lebrun. *Rev. Gen. Elect.* 76 (1987) 719
11. F.J. Jansen, R.A. Schoonheydt. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 69 (1973) 1338
12. U. Lhose, H. Stach, M. Hollnagel, W. Schirmer, Monastober, Deutsche Akad. Wissen Schapten Berlin 12 (1970) 819
13. W. Matron, G. Ebert, F.H. Müller, *Kolloid Z-Z. Polymer* 248 (1971) 986
14. S. Devautour, J. Vanderschueren, J.C. Giuntini, F. Henn, J.V. Zanchetta, J.L. Gincoux. *J. Phys. Chem. B* (1998) 102 (1998) 5703
15. U. Lhose, H. Stach, W. Schirmer. *Z. Phys. Chem.* 254 (1973) 59
16. G.N.D. Al-Adjah, A.A. Al-Rished, B. Beagley, J. Dwyer, F.R. Fitch, T.K. Ibrahim, *J. Incl. Phenom.* 3 (1985) 135
17. B. Beagley, J. Dwyer, F.R. Fitch, M.A. Zanjanchi, *J. Incl. Phenom.* 3 (1985) 143
18. D.H. Olson, *Zeolites* 15 (1995) 439
19. G. Calestani, G. Bacca, G.D. Andreotti, *Zeolites* 7 (1987) 54
20. T. Takaishi, *Zeolites* 17 (1996) 389
21. W.J. Mortier, E. Van den Bossche, J.B. Uytterhoeven, *Zeolites* 4 (1984) 41
22. W.J. Mortier, *Compilation of Extraframework Sites in Zeolites*, Butterworth, Guildford (1982)
23. R.C.T Slade, H. Jinku, G.B. Hix, *Solid State Ionics* 57 (1992) 117
24. X. Lu, H. Jain, *J. Phys. Chem. Solids* 55, n°12 (1994) 1433
25. A.S. Nowick, B.S. Lim, A.V. Vayslayb, *J. Non Cryst. Solids* 172-174 (1994) 1243

26. G. Balzar-Jöllenbeck, O. Kanert, H. Jain, K.L.Ngai, Phys. Rev. B 39, n°9 (1989) 6071
27. A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectric, London (1983)
28. A.K. Jonscher, Nature 267 (1977) 673
29. F. Salam, S.Sh. Soulayman, J.V. Zanchetta, Solid State Ionics 83 (1996) 235
30. W.K. Lee, B.S. Lim, J.F. Liu, A.S. Nowick, Solid State Ionics 53-56 (1992) 831
31. J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, F. Salam, Mater. Science. Engin. B33 (1995) 75
32. G. Kelemen, G. Schön, J. Mater. Science. 27 (1992) 6036
33. D.C. Freeman, D.N. Stamires, J. Chem. Phys. 35 (1961) 799
34. S. Devautour, H. Schäfer, J.C. Giuntini, F. Henn, J.V. Zanchetta, Ionics 3 (1997) 373
35. G. Chabanis, A. Abdoulaye, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, F. Di Renzo, J. Vanderschueren, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93, n°22 (1997) 4085
36. O. Vigil, H. Heredia, F. Leccabue, B.E. Watts, Phys. Stat. Solidi (a) 135 (1993) K71
37. V. Mouton-Chazei, *Thèse Université Montpellier II*, Montpellier (1994)
38. G. Chabanis, *Thèse Université Montpellier II*, Montpellier (1996)
39. G. Chabanis, A. Abdoulaye, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, J. Vanderschueren, I. Brach, Ionics 3 (1997) 23
40. C. Bucci, R. Fieschi, G. Guidi, Phys. Rev. 148 (1966) 816
41. S. Devautour, J. Vanderschueren, J.C. Giuntini, F. Henn, J.V. Zanchetta, J. Appl. Phys. 82, n°10 (1997) 5057
42. J. Halpern, J. Phys. D 27 (1994) 2628
43. W.J. Mortier, H.J. Bosmans, J. Phys. Chem. 75, n°21 (1971) 3327
44. K.T. No, H. Chon, T. Ree, M.S. John, J. Phys. Chem. 35 (1981) 2065
45. E. Dempsey, J. Phys. Chem. 73, n°11 (1969) 3660
46. D.H. Olson, J. Phys. Chem. 74, n°14 (1970) 2758
47. M.L. Costenoble, W.J. Mortier, J.B. Uytterhoeven, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 72 (1976) 1877

## CHAPITRE IV

## ETUDE DU PROCESSUS D'ADSORPTION D'UNE MORDENITE

IV-1: Introduction

IV-2: Résultats expérimentaux

IV-2-1: Spectroscopie d'Impédance Complexe

*IV-2-1.a: Conductivité en courant continu*

*IV-2-1.b: Composante de polarisation*

IV-2-2: Spectroscopie TSC/RMA

IV-3: Interprétation des résultats expérimentaux

IV-3-1: SIC: Composante de polarisation

IV-3-2: Spectroscopie TSC/RMA

IV-4: Conclusion

## IV-1: Introduction

L'application des méthodes diélectriques à l'étude des zéolites a été longtemps limitée aux cas des zéolites de type A et faujasites, vraisemblablement à cause de leur structure particulière. Nous avons vu, au chapitre III, que les domaines de relaxation étaient attribués aux sites cationiques. L'existence de ces sites cristallographiques est fondamentale pour observer les domaines de relaxation. Il a été montré [1], qu'après un traitement thermique au-delà de 800°C, il y a disparition de ces domaines. Cette température correspond à la destruction du réseau cristallin. Dès lors, on peut penser que des zéolites ayant des structures cristallographiques différentes présenteront des domaines de relaxation ayant des caractéristiques différentes. Nous avons donc utilisé une zéolite mordénite avec le même type de cations échangeables  $\text{Na}^+$  (NaM). La structure de cette zéolite est décrite au chapitre I. La mordénite cristallise dans le réseau orthorhombique, alors que la faujasite a un réseau cubique à faces centrées.

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés diélectriques de la mordénite-Na en fonction de sa teneur en eau. En effet, comme toutes les zéolites, la mordénite est très utilisée à cause de ses propriétés adsorbantes. Elle résiste particulièrement aux pH acides [2]. Deux techniques, à savoir la spectroscopie d'impédance complexe et la spectrométrie des courants thermiquement stimulés (associée à des expériences de thermobalance) ont été utilisées pour cette étude. Cependant, pour palier le problème de la conductivité en courant continu, une partie de ce chapitre sera consacrée à l'utilisation d'électrodes de haute impédance.

L'association de ces deux techniques nous a permis de suivre la modification de l'énergie d'interaction entre les ions  $\text{Na}^+$  et le réseau, en fonction de la teneur en eau d'une part, et d'étudier l'influence de l'eau sur la distribution des cations dans les différents sites. La connaissance des interactions des molécules d'eau avec les zéolites est d'un grand intérêt pour leur application comme catalyseurs et adsorbants. L'étude de la répartition des cations présente un intérêt tout particulier parce qu'en général, cette répartition n'est donnée que pour l'échantillon anhydre [3-5] ou saturé en vapeur d'eau [6,7]. L'étude s'avérait donc très intéressante compte tenu de la rareté des résultats disponibles dans ce domaine.



## IV-2: Résultats expérimentaux

### IV-2-1: Spectroscopie d'impédance complexe

Des pastilles, réalisées à partir de l'échantillon pulvérulent, sont utilisées pour l'ensemble des expériences. Nous avons réalisé trois types d'essais : Dans le 1<sup>er</sup>, l'échantillon est dégazé à 200°C pendant 24 heures sous un vide de  $10^{-1}$  Pa, et les mesures de conductivité sont effectuées (sous vide) de l'ambiante à 200°C. Dans le 2<sup>ème</sup> essai, le même protocole expérimental a été suivi, mais des électrodes de haute impédance ont été utilisées. Les mesures ont été réalisées dans le même domaine de température. Enfin, le 3<sup>ème</sup> essai a consisté à soumettre l'échantillon à différentes pressions contrôlées de vapeur d'eau jusqu'à saturation. Pour cela, il a fallu au préalable dégazer l'échantillon pendant 24 heures à 200°C, sous vide. Des électrodes de haute impédance ont été utilisées au cours de cet essai et cette fois, les mesures sont réalisées à la température constante de 20°C, à différentes pressions partielles de vapeur d'eau.

#### IV-2-1.a: Conductivité en courant continu

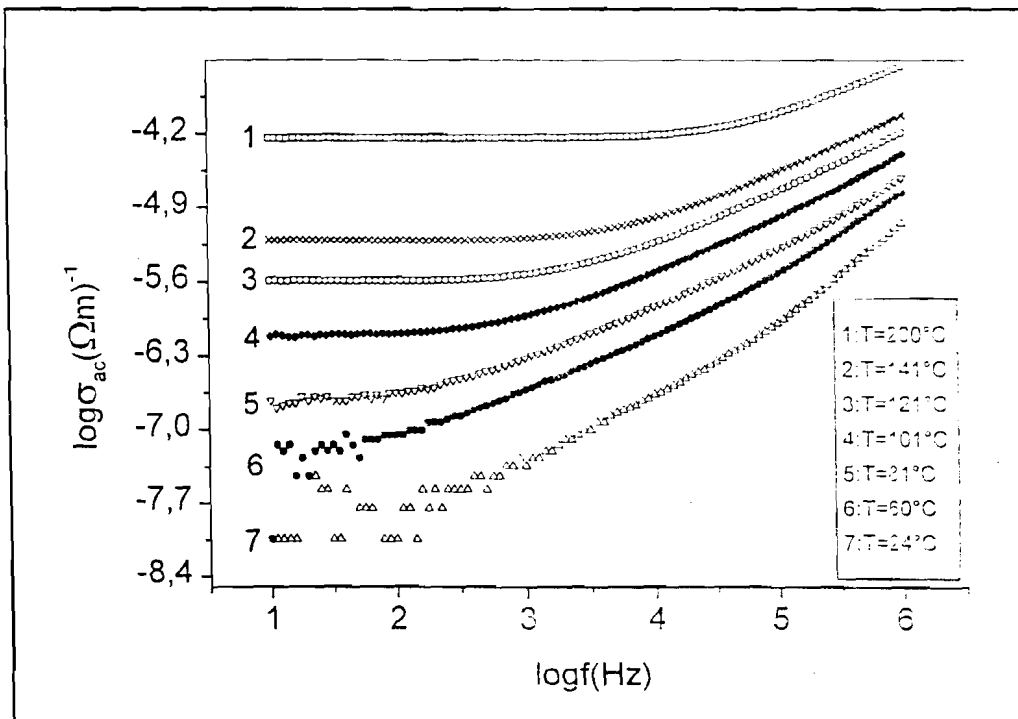


Figure IV.1: Evolution de la conductivité totale mesurée à différentes températures en fonction de la fréquence

La figure IV.1 représente l'évolution de la conductivité électrique totale mesurée à différentes températures, sur la mordénite dégazée à 200°C, au cours du 1<sup>er</sup> essai. On remarque, comme dans le cas des faujasites, que la conductivité augmente avec la température et la fréquence. A basse température ( $T = 24^\circ\text{C}$  par exemple) l'échantillon a une conductivité très faible et ne présente pas de composante  $\sigma_{ac}$ . Dans ce cas, les points obtenus aux basses fréquences sont très dispersés et ne peuvent donc pas être exploités.

Quand la température de mesure augmente, la conductivité en courant continu apparaît et augmente avec la température. La conductivité totale  $\sigma_x$  mesurée peut donc se mettre sous la forme générale déjà vue :  $\sigma_x(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega)$ . Rappelons que  $\omega = 2\pi f$  est la pulsation du champ électrique appliqué. Ainsi, pour les températures de mesure relativement élevées ( $T \geq 100^\circ\text{C}$ ), nous avons relevé les valeurs de la conductivité en courant continu. En général, dans les conducteurs ioniques, comme la mordénite, cette composante suit une loi d'évolution de type Arrhénius [10]. Cette évolution a été observée avec les résultats obtenus, comme le montre la figure IV.2. La pente de la droite obtenue conduit à une valeur de l'énergie d'activation  $E_{dc} = 0.69$  eV. Elle représente la barrière d'énergie potentielle coulombienne qu'un ion doit franchir pour diffuser dans le réseau de son site initial vers un autre site vacant, pour participer au processus de conduction. La contribution des effets stériques et de répulsion peuvent être négligée, compte tenu de la nature du cation échangeable.

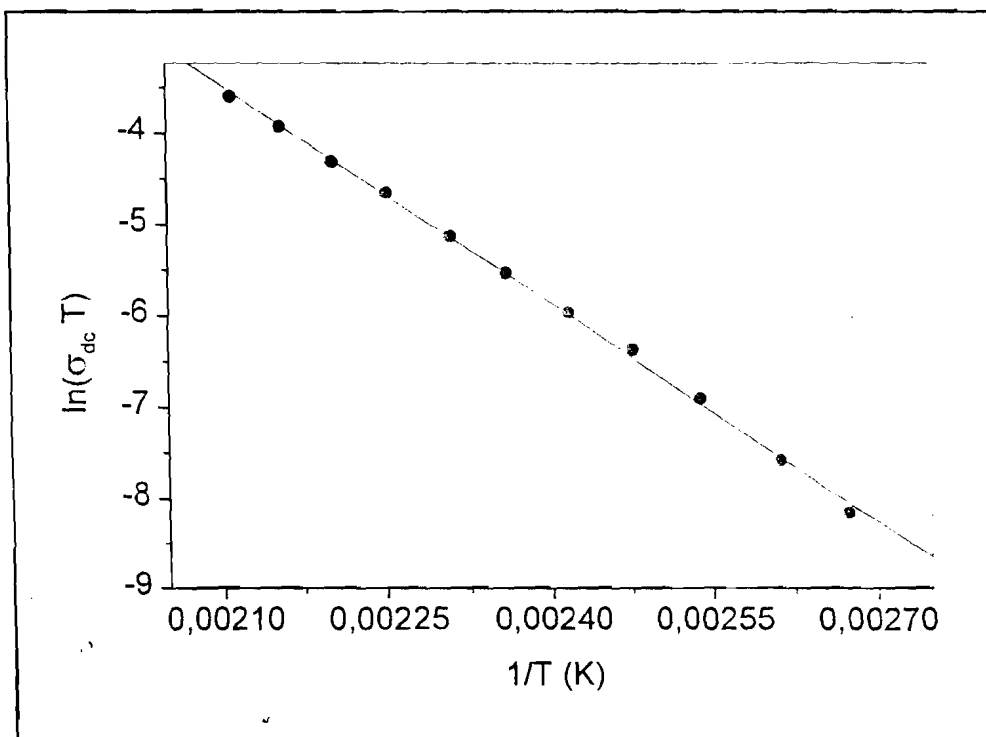


Figure IV.2: Diagramme d'Arrhénius

La valeur de 0,69 eV obtenue pour l'énergie d'activation est en bon accord avec celles généralement trouvées pour cette famille de composés microporeux [11-13]. Rappelons que sur les faujasites, dans les mêmes conditions de traitement, nous avons trouvé des énergies d'activation de 0,59 et 0,65 eV respectivement pour NaX et NaY (Chap. III, figure III.3).

#### IV-2-1.b: Composante de polarisation

Nous nous intéressons particulièrement à cette composante dans cette partie du mémoire. Cependant, il est très délicat de l'étudier, comme nous l'avons vu dans le cas des faujasites, car elle est souvent masquée par la relative bonne conduction de ces matériaux. En effet, un problème se pose lorsque la conductivité est élevée, en particulier aux hautes températures dans les matériaux relativement bons conducteurs. Pour y remédier, nous avons réalisé cette série d'expériences (2<sup>ème</sup> essai) en insérant l'échantillon entre deux feuilles minces de Téflon<sup>®</sup> de 10 $\mu$ m d'épaisseur, jouant le rôle d'électrodes de haute impédance. Cette solution avait été déjà proposée afin d'éliminer la conductivité en continu dans des verres conducteurs ioniques [16-18], mais utilisée aussi de manière systématique dans certaines techniques expérimentales comme la TSC/RMA [19]. L'utilisation d'électrodes de cette nature permet d'observer un pic "dipolaire pur", et surtout d'observer les domaines de relaxation qui seraient masqués par la conductivité en courant continu à basse fréquence, les effets Maxwell-Wagner, ou la polarisation aux électrodes. Toujours dans le but d'observer ces domaines de relaxation, certains auteurs ont proposé une technique d'enrobage des échantillons dans une huile siliconée [1,20].

Nous avons alors réalisé les mesures de conductivité dans le domaine de température allant de 33 à 200°C après dégazage de l'échantillon à 200°C. Les résultats sont représentés sur la figure IV.3. Le domaine de température relativement étroit obéit à une double contrainte : d'une part, on ne peut dépasser la température de dégazage de l'échantillon et d'autre part, les limites de l'appareil ne permettent pas d'effectuer des mesures à de très basses températures, car la conductivité devient très faible.

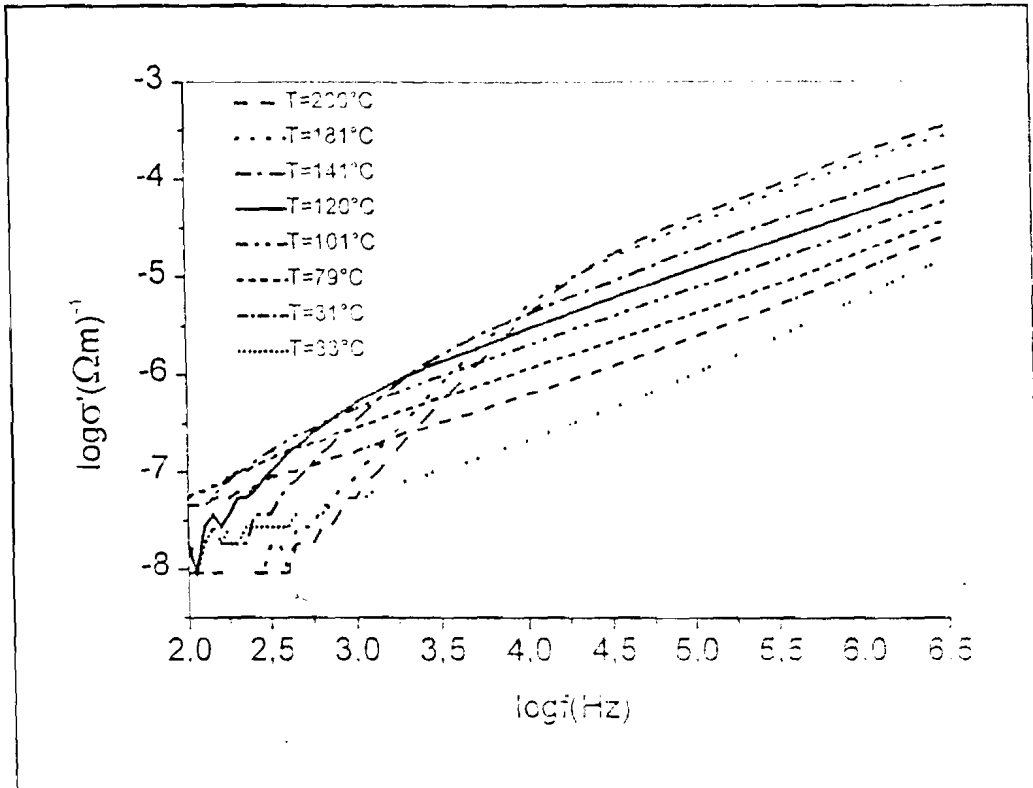


Figure IV.3: Evolution de la conductivité de polarisation avec la fréquence de mesures à différentes températures (électrodes de haute impédance)

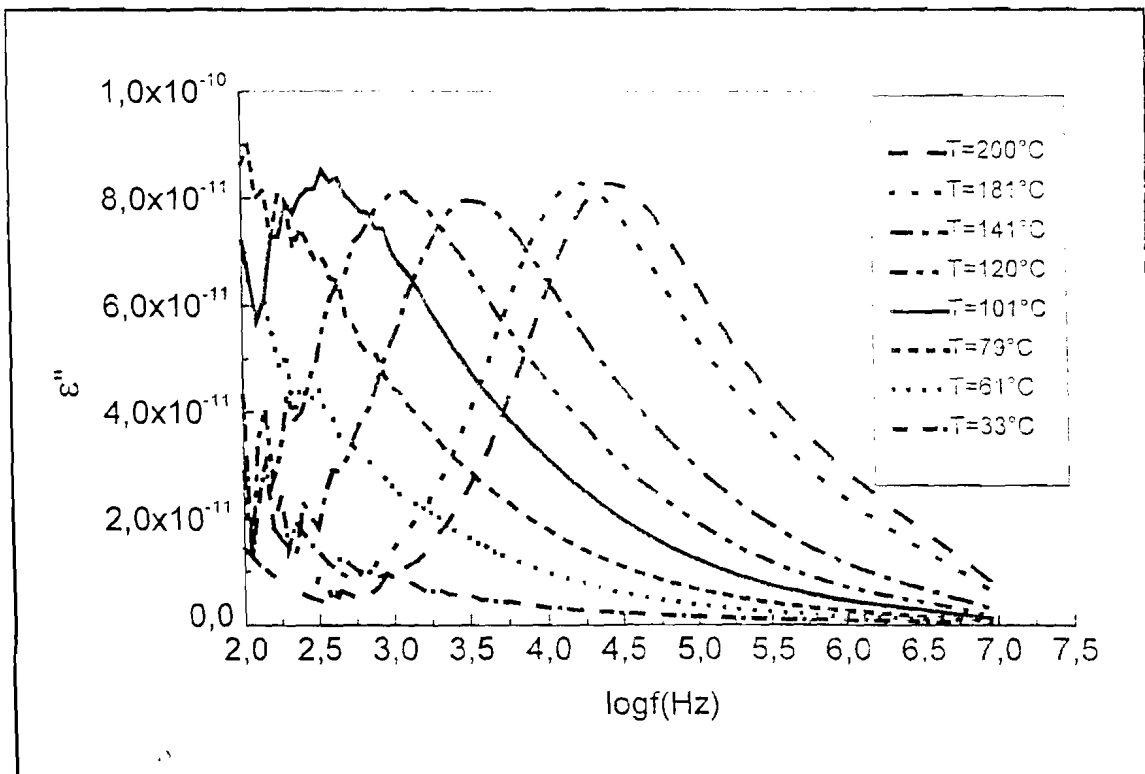


Figure IV.4: Variation de la permittivité diélectrique  $\epsilon''$  avec la fréquence à différentes températures

Cette représentation en échelle logarithmique de la conductivité de polarisation en fonction de la fréquence n'est pas toujours adaptée à l'étude de la relaxation dipolaire. On visualise mieux le phénomène en représentant l'évolution de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence. On obtient alors les résultats portés sur la figure IV.4.

Nous observons l'existence d'un domaine de pics de relaxation à des températures de mesure relativement élevées. Un tel domaine de relaxation a été observé sur des matériaux de même nature [1,21]. L'intervalle de fréquence dans lequel, apparaît ce domaine de relaxation, est fonction de la température de mesure. Nous avons également voulu déterminer l'influence des molécules d'eau sur ce domaine de relaxation. C'est ce en quoi a consisté le 3<sup>ème</sup> essai.

La vapeur d'eau s'adsorbant très bien sur la mordénite, nous avons étudié le comportement diélectrique de ce solide en fonction de différents teneurs en eau. La figure IV.5 illustre les résultats obtenus, en représentant la partie imaginaire  $\epsilon''(\omega)$  de la permittivité en fonction de la fréquence pour différentes pressions partielles de vapeur d'eau  $P/P_0$ , allant de 0 à 1. Toutes les mesures ont été effectuées à  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ . Pour la lisibilité de la figure, seules quelques courbes ont été représentées. L'échantillon sec ne présente pas de domaine de relaxation observable dans l'intervalle de fréquence disponible.

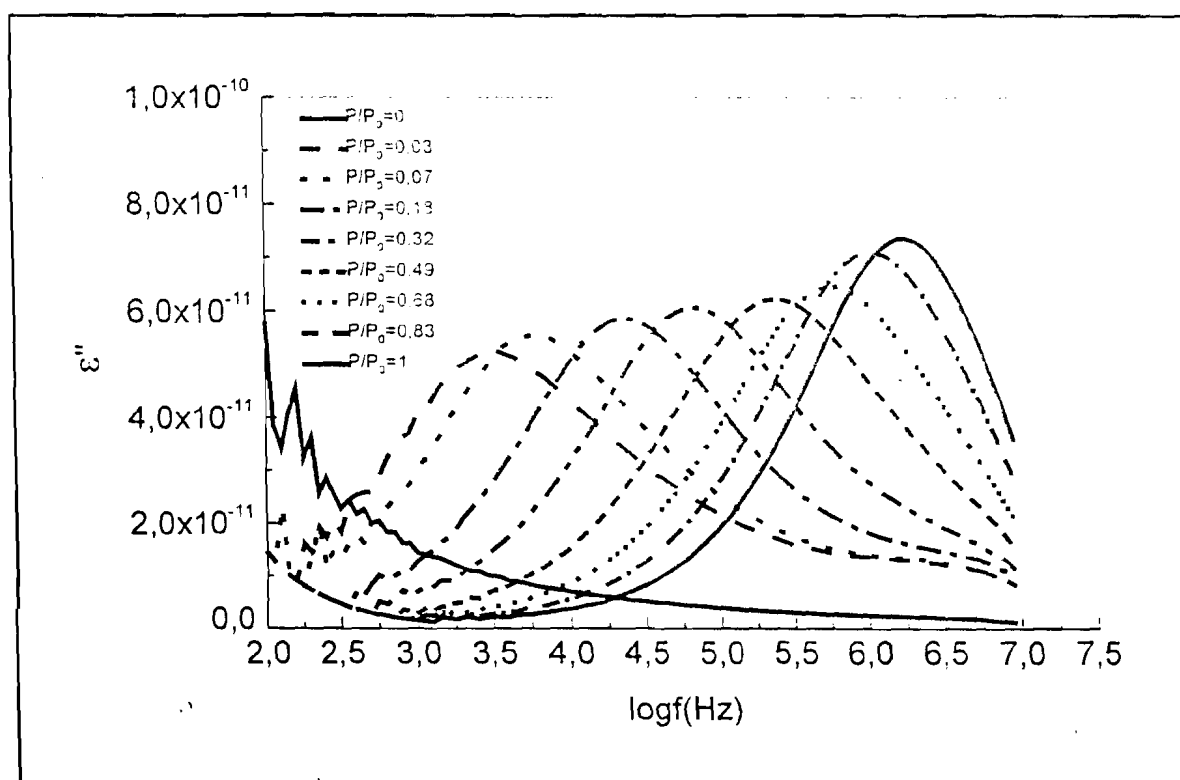


Figure IV.5: Variation de la permittivité diélectrique  $\epsilon''$  en fonction de la fréquence à différentes pressions partielles de vapeur d'eau

IV-2-2: Spectroscopie TSC/RMA

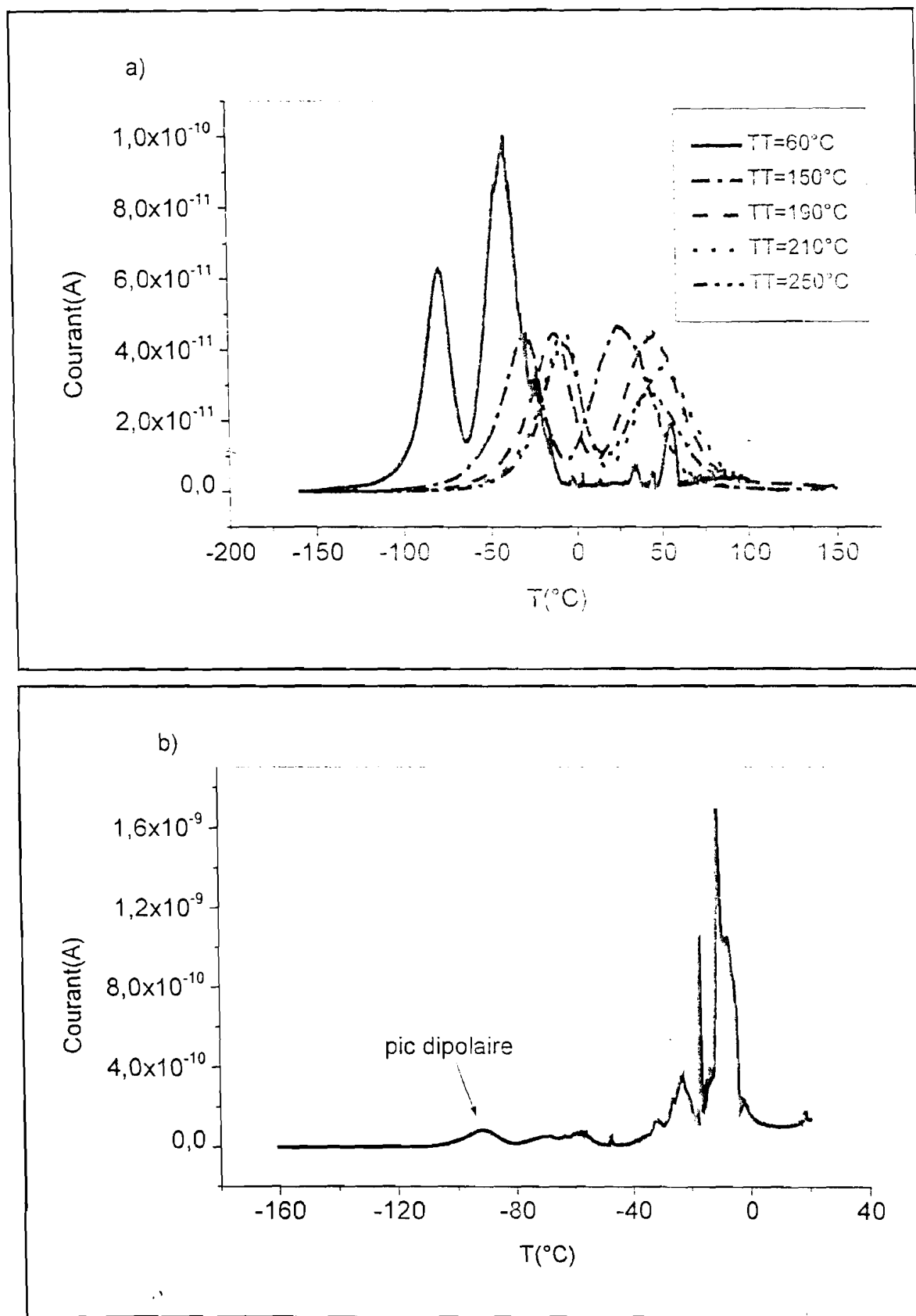


Figure IV.6: Spectres globaux de TSDC

a) différents TT ; b) échantillon saturé en eau

L'échantillon est placé dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau pendant 24 heures. Cet échantillon est ensuite placé dans la cellule de mesure où il est porté in situ à différentes températures de traitement (TT) allant de 60 à 250°C. La combinaison de cette technique avec des évaluations de perte de masse par thermobalance, nous a conduits à un protocole permettant d'étudier le comportement diélectrique d'échantillons dont leur teneur en eau est connue avec précision. Les mesures préliminaires nous ont conduit à fixer  $T_p = 25^\circ\text{C}$ . Les résultats sont portés sur la figure IV.6. Tous les spectres globaux présentent deux pics, notés 1 et 2, l'ensemble du spectre se déplaçant vers les hautes températures quand TT augmente. Nous avons représenté sur cette même figure le spectre complet obtenu pour l'échantillon saturé en eau (figure IV.6.b). On note une moins bonne résolution de ce spectre.

Des expériences réalisées en mode analytique fractionnée (RMA) nous montrent que le pic 1 est de nature dipolaire alors que le pic 2 est attribuable aux charges d'espace. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure IV.7, les pics élémentaires et le spectre global obtenus pour  $TT = 170^\circ\text{C}$ . On remarque que la température correspondant au maximum des pics RMA est variable, dans le cas du pic 1, avec la température de polarisation  $T_p$ . Cela confirme la distribution de temps de relaxation associée au processus étudié. En revanche, dans le cas du pic 2, tous les spectres sont centré autour de la même température qui représente également celle du maximum du pic 2.

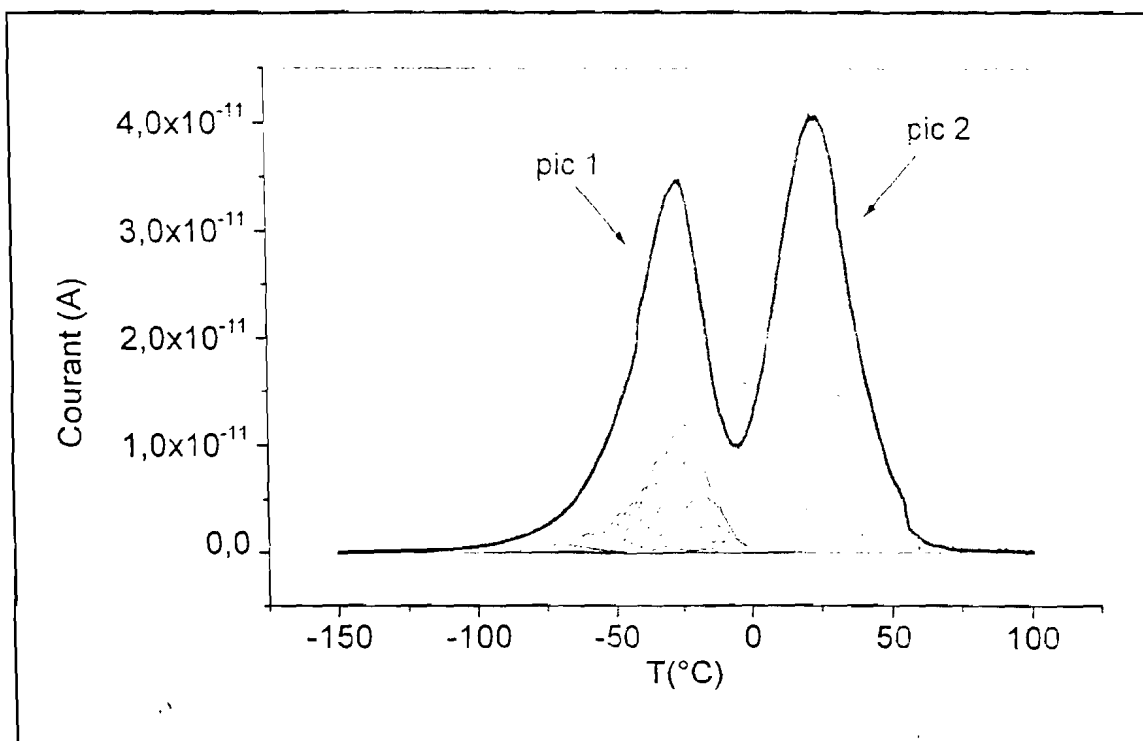


Figure IV.7: Spectre global et pics de RMA pour  $TT = 170^\circ\text{C}$

En pratique, on peut également faire la distinction entre un pic dipolaire et un pic de charges d'espace, en réalisant une expérience TSPC. En effet, si un pic de TSPC fait intervenir des réorientations de dipôles, il lui correspond en TSDC un pic qui lui est parfaitement symétrique. Dans le cas d'un pic de charges d'espace, cette symétrie n'est pas observée. La figure IV.8. représentant les pics TSDC et TSPC, obtenus sur un échantillon dégazé à 400°C, confirme sans ambiguïté les conclusions obtenues par les expériences de RMA.

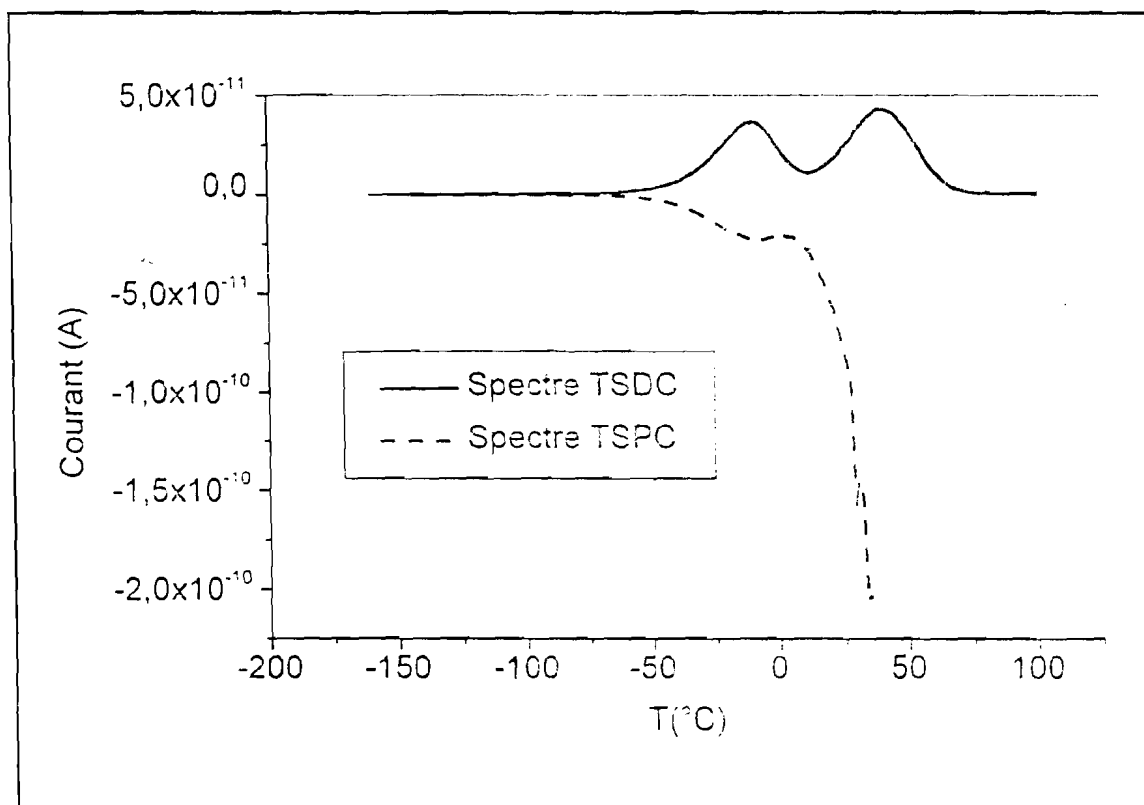


Figure IV.8: Pics TSDC et TSPC sur la mordénite dégazée à 400°C

Cette analyse préliminaire des spectres TSDC, mais indispensable pour leur interprétation, nous conduit à ignorer le pic 2 dans l'interprétation des processus de polarisation dipolaire. En effet, c'est ce phénomène qui fait l'objet de ce travail.

### IV-3: Interprétation des résultats expérimentaux

Les résultats obtenus montrent que contrairement au cas des zéolites faujasites X et Y, en TSDC, nous obtenons pour toutes les teneurs en eau un seul pic de relaxation de nature dipolaire. L'application de la méthode ADTR à ces résultats nous permettra donc, d'une part, de tester la validité de ce modèle, et, d'autre part, de déterminer les grandeurs caractéristiques liées à cette zéolite. Il s'agit principalement des énergies d'interaction cation-réseau et de la répartition des cations dans les sites.



Auparavant, nous avons cherché les renseignements qu'on pouvait obtenir des résultats de la spectroscopie d'impédance complexe.

#### IV-3-1: S IC : composante de polarisation

La composante de polarisation évolue suivant une loi empirique  $\sigma'(\omega) = A\omega^5$  [8]. Elle est liée à la partie imaginaire de la permittivité complexe  $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$  par la relation  $\sigma'(\omega) = \omega\varepsilon''(\omega)$ . Il est actuellement couramment admis que la réponse diélectrique à un champ électrique oscillant résulte de la relaxation de dipôles parallèles et indépendants, caractérisés par une distribution de temps de relaxation élémentaire  $\tau$ . En effet, comme nous l'avons vu au chapitre II, le modèle de Debye, par son idéalité, ne permet pas une interprétation du mécanisme de relaxation dans les diélectriques. L'image des solides diélectriques évoque généralement une distribution des temps de relaxation  $G(\tau)$  [22]. Ainsi, le comportement diélectrique de plusieurs solides présentent des déviations par rapport au modèle simpliste et la permittivité peut s'écrire comme une somme de plusieurs processus de type Debye [11].

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1+i\omega\tau} d\tau \quad (IV.1)$$

où  $G(\tau)d\tau$  représente la fraction de porteurs concernés, avec des temps de relaxation compris entre  $\tau$  et  $\tau + d\tau$ ,  $\varepsilon_s$  est la permittivité statique dont la valeur aux fréquences élevées tend vers  $\varepsilon_\infty$ . Le temps de relaxation  $\tau(T)$  est relié à l'énergie par la relation :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (IV.2)$$

où  $\Delta E$  est l'énergie nécessaire à la réorientation du dipôle concerné et  $\tau_0$  est l'inverse de la fréquence de vibration du porteur de charge dans son site.

#### ❖ Etude du pic de relaxation $\varepsilon''(\omega)$

Sur la figure IV.4, nous avons représenté  $\varepsilon''(\omega)$  en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesures. Un seul pic de relaxation est mis en évidence. Son existence est lié à la présence de sites cristallographiques dans le matériau. Nous avons relevé, à chaque température, où un pic de relaxation est observable, la fréquence  $f_m$  du maximum du pic. En traçant  $\ln f_m$  en fonction de  $T^{-1}$ , on obtient une droite comme le montre, la figure IV.9. Cela conduit à mettre  $f_m$  sous la forme d'une loi d'Arrhénius :

$$f_m = f_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (IV.3)$$

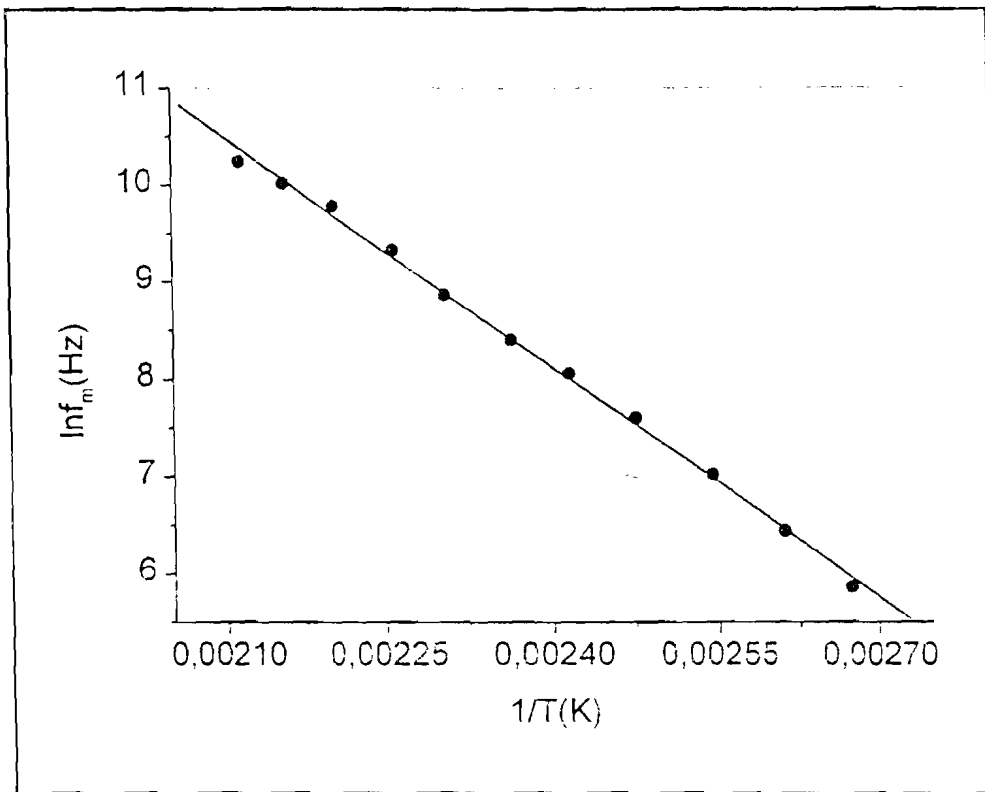


Figure IV.9: Variation de la fréquence  $f_m$  avec la température

Comme  $\tau_0$  (équation IV.2),  $f_0$  peut être considéré, en 1<sup>ère</sup> approximation, comme indépendant de la température ainsi que l'énergie d'activation correspondante  $\Delta E$ . On trouve ainsi, une énergie  $\Delta E = 0,68$  eV, comparable à celle rapportée par Carru *et al.* [1] de 0,72 eV pour une zéolite mordénite. C'est la seule comparaison que nous sommes en mesure de faire, car c'est le seul résultat disponible, à notre connaissance, sur les mordénites. Cette énergie est définie comme l'énergie nécessaire à un ion pour effectuer un saut entre sites localisés. Ce saut est assimilé à la réorientation ou la relaxation d'un dipôle formé par le cation échangeable  $\text{Na}^+$  et le réseau. Les cations qui pourraient être à l'origine de cette dispersion diélectrique sont localisés dans les sites I, IV et VI. En effet, nous avons vu au chapitre I, que seuls ces sites sont occupés par les ions  $\text{Na}^+$ . Il a été montré sur des produits de même nature [1,11,12,23], que les cations des petites cavités ne participent pas au processus de relaxation. Nous avons montré aussi, au chapitre III, que les cations des sites I des faujasites ne sont pas concernés par la relaxation observée. Nous avons donc attribué ce domaine de relaxation aux cations des sites IV et VI.

L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue sur la figure IV.9 conduit à une valeur de  $\tau_0 = 2,9 \times 10^{-13}$  s. Ce résultat est tout à fait satisfaisant quand on sait les valeurs couramment admises sont comprises entre  $10^{-12}$  et  $10^{-14}$  s, la valeur la plus fréquente étant voisine de  $10^{-13}$  s.

❖ *Etude de l'état hydraté*

La figure IV.5 rapporte les résultats obtenus sur la mordenite soumise à différentes pressions partielles de vapeur d'eau. Le pic de relaxation apparaît dès les faibles pressions. La fréquence du maximum de ce pic se déplace vers les fréquences élevées quand la teneur en eau augmente, comme le montre la figure IV.10. Cela montre l'importance de l'influence de l'eau sur les propriétés diélectriques de ces solides.

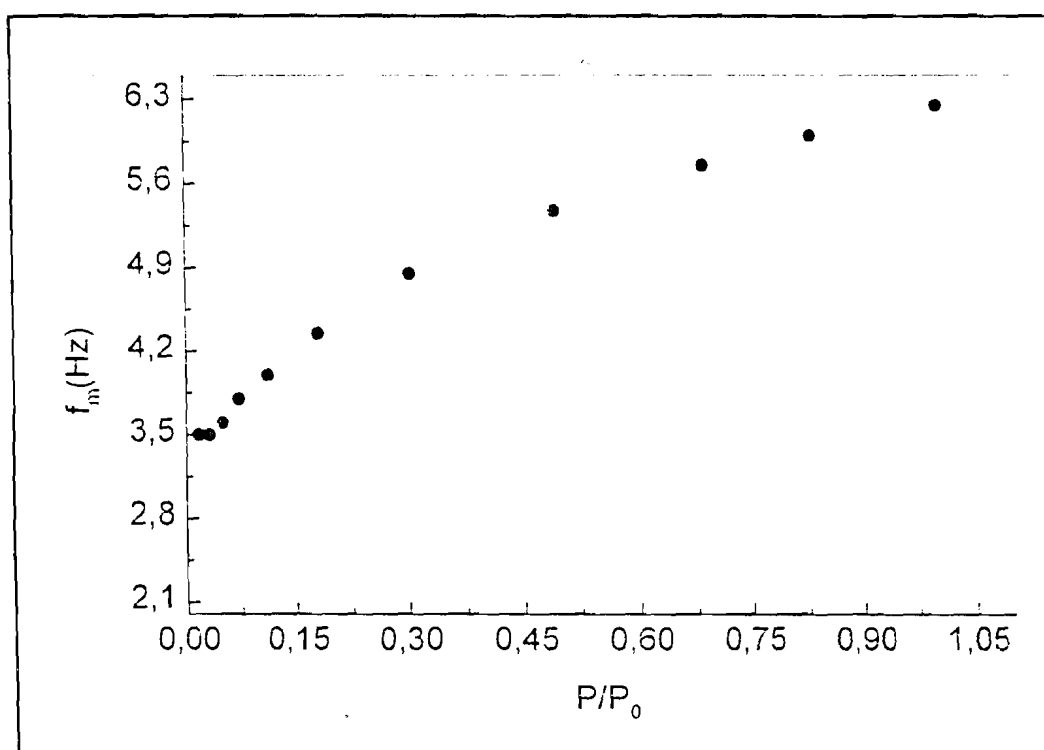


Figure IV.10: Variation de  $f_m$  avec  $P/P_0$

Pour toutes les pressions partielles, nous observons un seul domaine de relaxation. En effet, les phénomènes liés à la conductivité en courant continu sont éliminés par l'utilisation des électrodes de haute impédance. La valeur de  $f_m$  est une fonction croissante de la teneur en eau. C'est un phénomène tout à fait attendu car l'eau entraîne la diminution des interactions électrostatiques entre les cations et le réseau. Nous avons déjà mentionné que l'origine de ce processus concernait les sauts de cations entre sites localisés que nous avons assimilés à des réorientations de dipôles. D'après l'équation IV.3, le déplacement de  $f_m$  vers les hautes fréquences correspond à une diminution de

l'énergie d'activation du processus de relaxation. En effet, en présence d'eau, aux interactions cation-réseau s'additionnent les interactions cation-eau. En d'autres termes, on peut dire que le phénomène de relaxation devient rapide, car les interactions cation-eau diminuent celles entre les cations et le réseau, et facilitent la réorientation des dipôles. Ce phénomène est quasi-général dans les zéolites, même si nous avons vu que sur des zéolites très hydrophiles comme les faujasites, à partir d'une certaine teneur en eau, l'énergie d'activation augmentait avec l'hydratation.

#### IV-3-2: Spectroscopie TSC/RMA

Nous avons montré au chapitre III, que les mesures des courants thermiquement stimulés, réalisées sur deux zéolites faujasites ont permis d'évaluer les énergies associées au piégeage des cations alcalins par les sites de surface de ces matériaux. Ceci est obtenu grâce à l'utilisation d'une nouvelle méthode d'exploitation des résultats expérimentaux, l'ADTR. Nous avons donc suivi la même démarche pour l'interprétation des résultats obtenus sur la mordénite.

La procédure de traitement des données consiste à paramétrer chaque spectre expérimental en ajustant les valeurs de  $\Delta E_i$  et  $G(\Delta E_i)$  comme cela a été décrit dans le chapitre II. Pour toutes les températures de traitement, nous avons utilisé deux Gaussiennes pour simuler les courbes expérimentales. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure IV.11, des spectres expérimentaux et calculés pour  $T_T = 100$  et  $230^\circ\text{C}$ . Nous rappelons que seul le pic de relaxation dipolaire est pris en considération. On observe une bonne concordance entre les signaux expérimentaux et théoriques. Les fonctions de distribution des énergies ou des temps de relaxation utilisées pour paramétrer ces courbes sont représentées sur la figure IV.12, sous la forme de deux Gaussiennes.

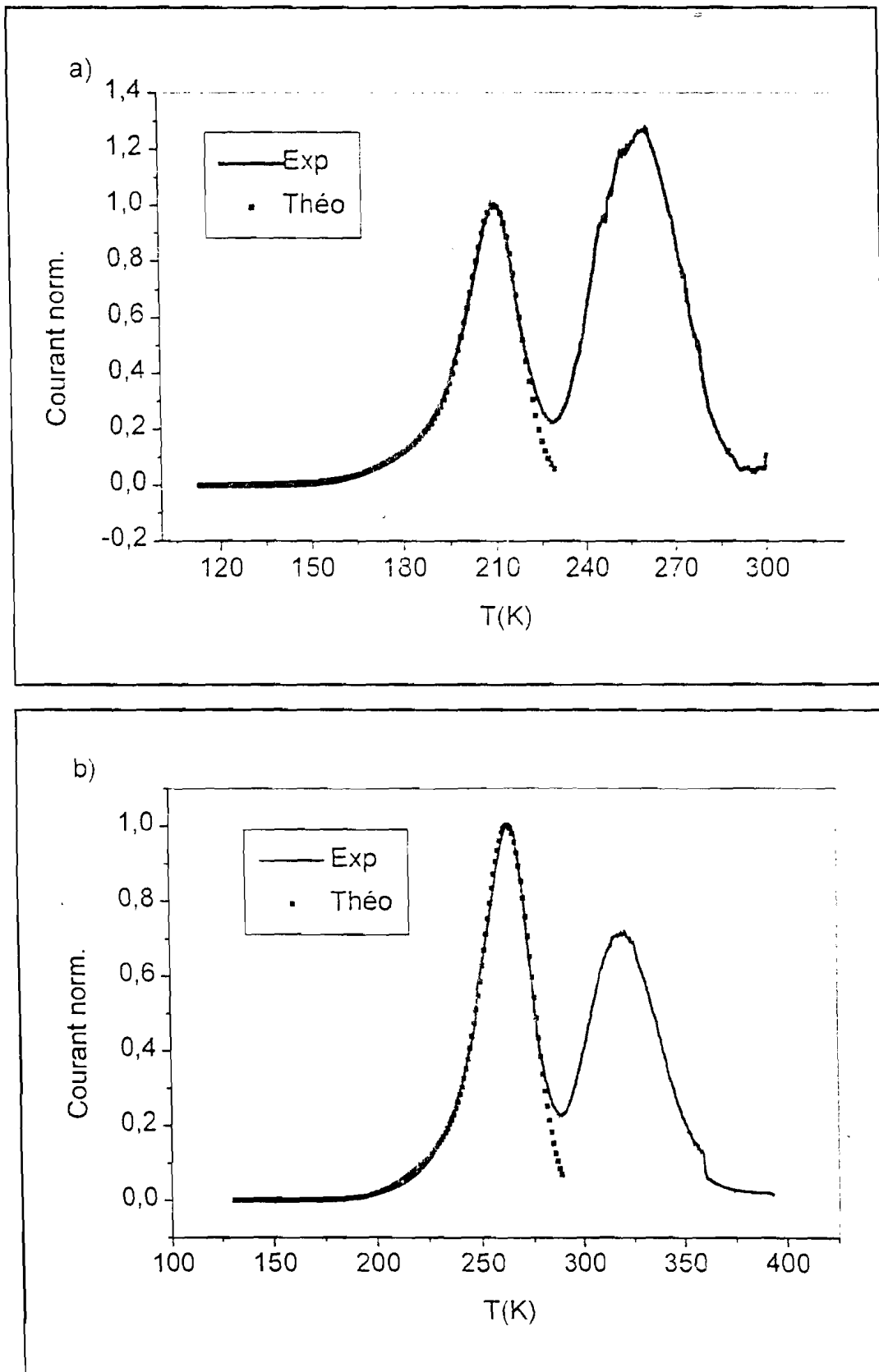


Figure IV.11: Spectres expérimentaux et calculé

a)  $TT = 100^\circ\text{C}$  ; b)  $TT = 230^\circ\text{C}$

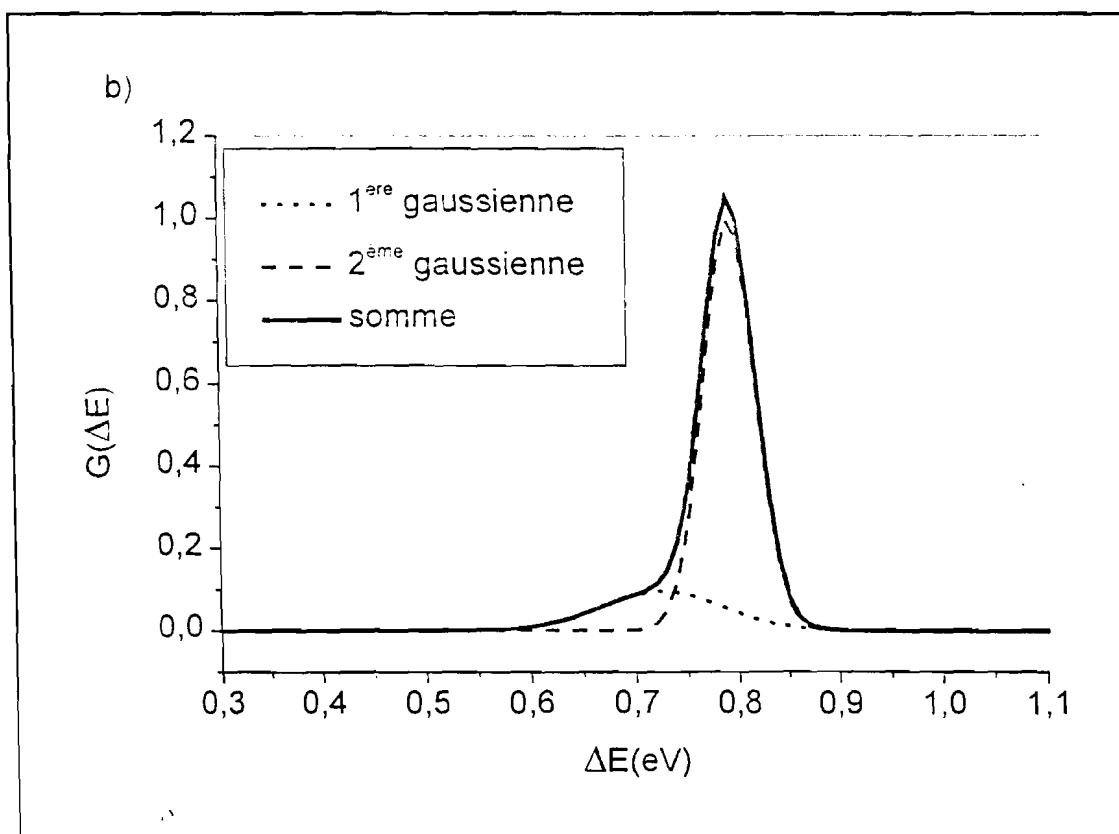
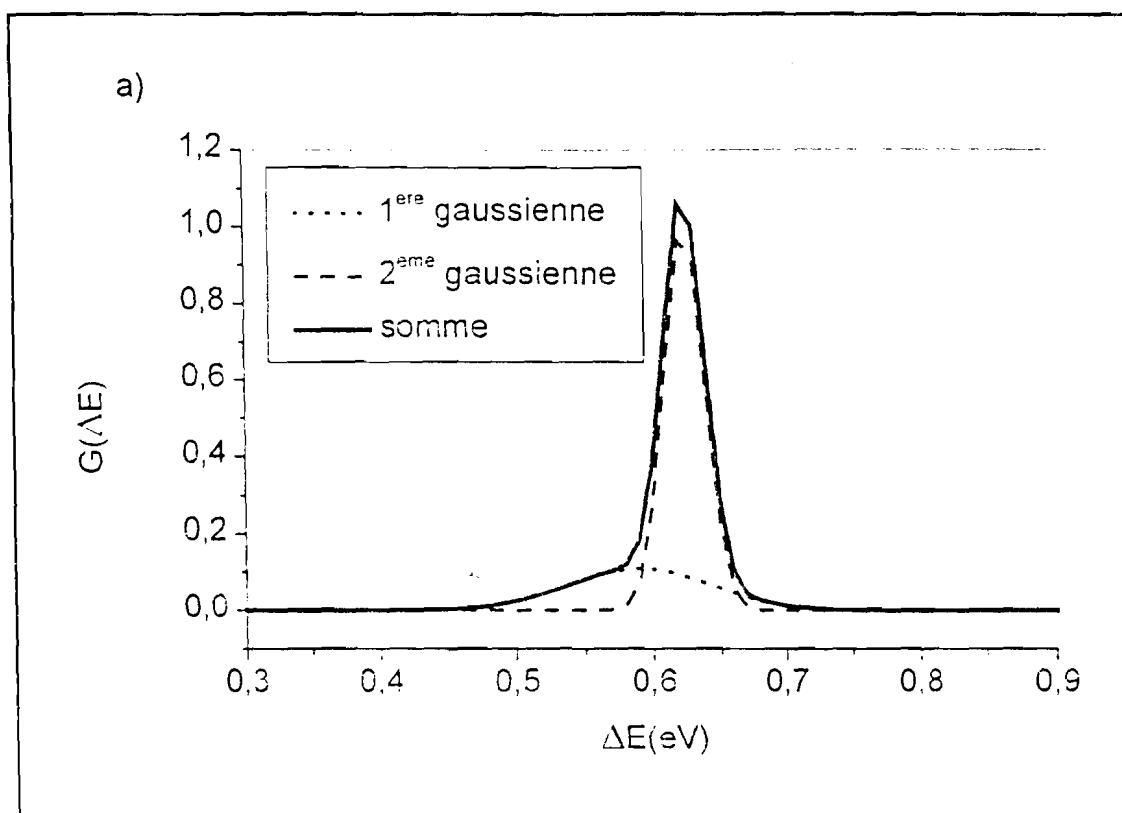


Figure IV.12: Fonctions de distribution des énergies

a)  $T = 100^\circ\text{C}$ ; b)  $T = 230^\circ\text{C}$

## ❖ Attribution des Gaussiennes

Nous avons procédé de la même manière que sur les faujasites pour attribuer les Gaussiennes aux différentes espèces susceptibles d'engendrer un phénomène de relaxation. Le site I étant situé à l'intérieur du petit canal (ou canal secondaire) et avec une coordination à 6 atomes d'oxygène, ne participerait pas (ou dans une proportion négligeable) à l'apparition d'un signal en TSDC. Nous avons donc attribué les deux relaxations aux cations des sites IV et VI. Les sites VI, localisés dans le grand canal, et ne présentant qu'une coordination à 4 atomes d'oxygène, sont plus accessibles que les cations des sites IV qui se trouvent dans les cavités latérales. On leur affecte donc à une énergie plus faible.

Plusieurs résultats [6.7,24] obtenus sur les mordénites par d'autres techniques vont dans ce sens. Ils montrent, par exemple, qu'il est plus facile d'échanger les cations des sites IV et VI correspondant à un taux d'échange de 50% même à température ambiante. Il faut fournir plus d'énergie (augmentation de la température de l'expérience par exemple) pour obtenir un taux d'échange supérieur. Cela montre bien que les cations des sites I sont difficilement accessibles. La figure IV.13 [25] représentant la géométrie des différents sites, illustre ces propos. On constate que le site VI est placé latéralement dans canal principal, ce qui explique sa très bonne accessibilité. La gaussienne de faible énergie est donc attribuée à la relaxation des cations des sites VI et celle d'énergie supérieure aux cations localisés dans les sites IV. On obtient donc :

$$E(\text{site IV}) > E(\text{site VI})$$

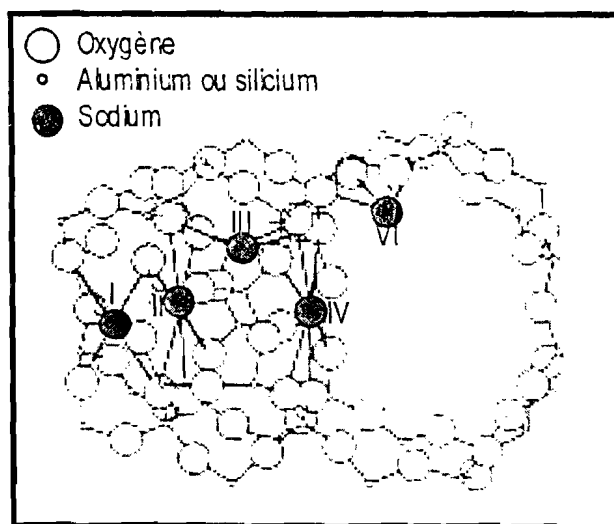


Figure IV.13: Environnement des différents sites dans la mordénite

On sait, à partir des travaux antérieurs [6,7,26] que l'énergie des sites I est supérieure à celle des sites IV, elle même supérieure à celle des sites VI. Ces énergies ont été estimées dans un travail récent [26] respectivement à 0,78, 0,76 et 0,70 eV. Nous montrons, ici, qu'il n'est possible d'avoir accès qu'aux énergies associées aux sites I et VI, en fonction du taux d'hydratation. Celle attribuée aux sites I n'a pas été déterminée. Pour y accéder, une solution serait d'échanger au moins 50% des ions sodium par des protons. En effet, ces derniers ne participent pas au phénomène de polarisation dans les zéolites car ils sont engagés dans des fortes interactions avec les oxygène du réseau [27]. Un taux d'échange de 50% correspond, en effet, au remplacement des cations des sites I et VI. Ces considérations conduisent à penser qu'un processus de relaxation observé impliquerait forcément les cations des sites I. En représentant les valeurs des énergies, les plus probables, en fonction du nombre de molécules d'eau, nous obtenons la figure IV.14.

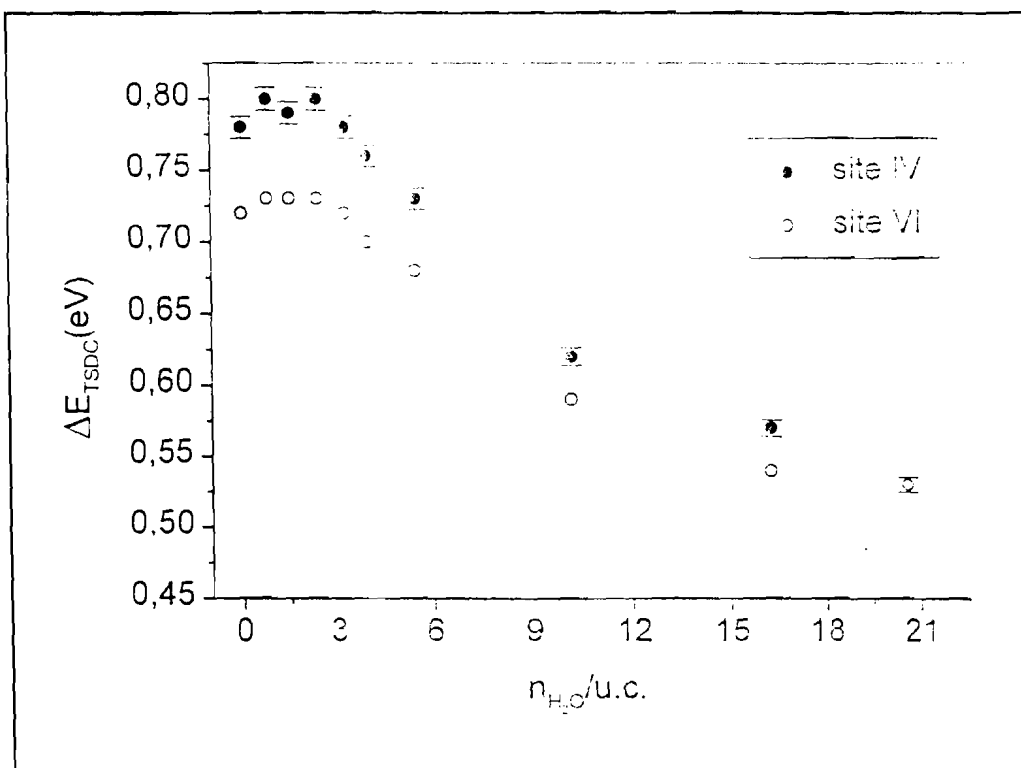


Figure IV.14: Evolution des énergies des sites avec le nombre de molécules d'eau

On remarque que l'énergie du site IV est supérieure à celle du site VI pour toutes les teneurs en eau, et les deux énergies se rapprochent quand on tend vers la saturation de l'échantillon. Pour les faibles teneurs en eau ( $n_{H_2O} < 3,6 H_2O/u.c.$ ), l'énergie des 2 types de sites occupés IV et VI, ne varie pratiquement pas et au-delà de cette valeur, on observe une diminution constante de l'énergie  $\Delta E$  quand le taux d'hydratation augmente. Il faut rappeler que cette énergie  $\Delta E$  est la valeur centrale de la gaussienne et correspond, en 1<sup>ère</sup> approximation, à l'énergie d'interaction entre le cation et le site.



On voit que les premières molécules d'eau adsorbées n'ont aucune influence sur les cations localisés dans les sites IV et VI, ces cations étant à l'origine du phénomène de relaxation. Nous avons attribué ce phénomène au fait que ces molécules d'eau se localisent dans les sites II qui sont les plus énergétiques et proches des sites I [6]. Elles vont certainement modifier les interactions entre les cations des sites I et le réseau zéolitique, mais pas suffisamment pour que les mouvements de ces cations soient observables en relaxation diélectrique.

Au-delà de 3,6 H<sub>2</sub>O/u.c., correspondant à la capacité limite des sites II (de l'ordre de 4 H<sub>2</sub>O/u.c.), nous observons une diminution de l'énergie, c'est à dire une modification des interactions cation-réseau. En effet, les molécules d'eau adsorbées sont localisées désormais dans les sites III et les grands canaux. Ces molécules vont donc entrer en interaction avec les cations des sites I et VI et modifier ainsi les énergies  $\Delta E$  correspondantes. Au fur et à mesure que la teneur en eau augmente, les énergies des deux sites diminuent en se rapprochant, et, dans l'échantillon saturé en eau, on ne les distingue plus : les cations sont hydratés dans les grands canaux. Il est clair que les molécules d'eau diminuent les interactions électrostatiques entre le réseau et les cations provoquant une augmentation de la mobilité de ces derniers. La réorientation des dipôles associés aux sauts des cations nécessite donc moins d'énergie. Ce processus est à l'origine du déplacement du pic de relaxation diélectrique vers les basses températures avec l'hydratation.

#### ❖ *Détermination de la répartition des cations dans les sites*

L'autre objectif de ce travail était de déterminer la répartition des cations à travers les différents sites, à partir de la contribution de chacune des Gaussiennes. Les analyses chimiques indiquent la présence de 7,4 Na<sup>+</sup>/u.c. dans l'échantillon utilisé. Si l'on admet, comme beaucoup d'autres auteurs, [3,5-7,25], que la moitié des cations dans une zéolite NaM sont localisés dans les sites I, soit environ 4 Na<sup>+</sup>/u.c., alors dans le cas présent, il reste à localiser 3,4 Na<sup>+</sup> dans les sites IV et VI.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.1, où nous comparons ces résultats avec ceux de la littérature. Ce tableau concerne, bien sûr, les taux d'occupation des sites IV et VI.

Site	% de cations par site		
	ce travail		autres*
	sec	hydraté (16H <sub>2</sub> O/u.c.)	sec
IV	36,5 (2,9)	32,4 (2,4)	36,1 (2,6) <sup>a</sup> ; 37,5 (3) <sup>b</sup>
VI	9,5 (0,5)	13,5 (1)	20,3 (1,5) <sup>a</sup> ; 2,5 (1) <sup>b</sup>

Tableau IV.1: Distribution des cations à travers les sites

Les chiffres entre parenthèse indiquent le nombre de cations correspondants

\* pas de distribution chiffrée à l'état hydraté

a= [4]; b= [6]; c= [5]

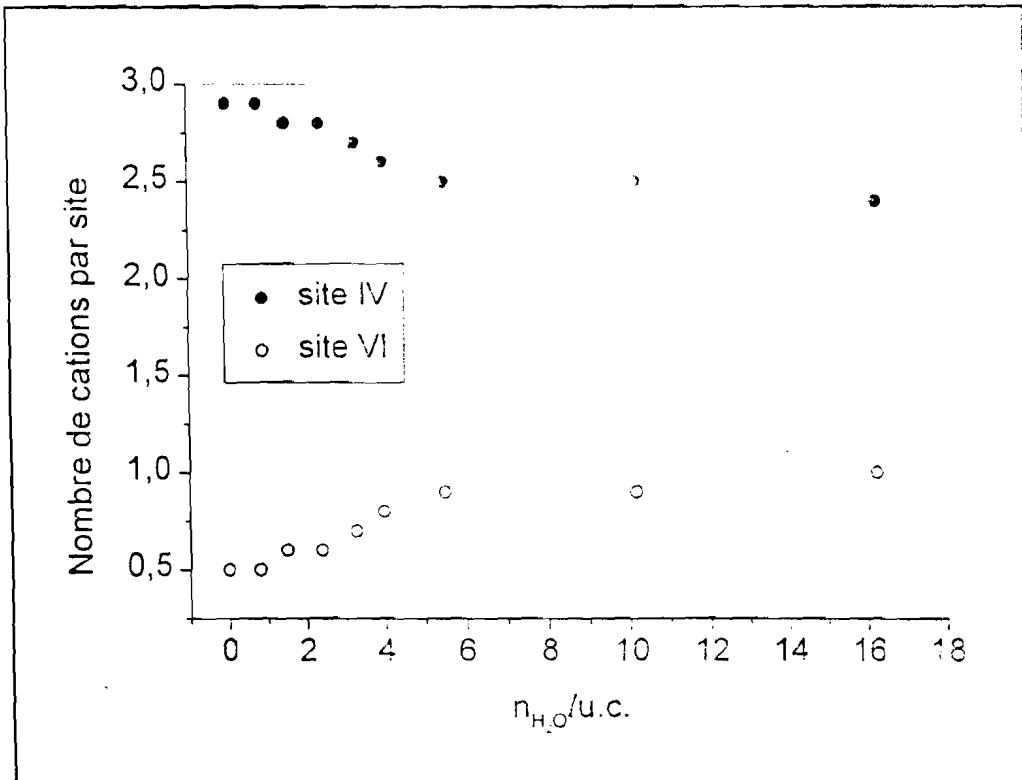


Figure IV.15: Répartition des cations entre les sites en fonction du nombre de molécules d'eau

Dans l'échantillon saturé en eau, il semble que la population des sites I ne soit pas modifiée. Mais les auteurs de ces travaux n'arrivaient pas à localiser les cations des sites IV et VI [6,7]. Ce travail apporte un argument supplémentaire à la délocalisation des cations situés dans les sites IV et VI sous l'effet de l'hydratation. En effet, dans l'échantillon saturé en eau (contenant environ 21 H<sub>2</sub>O/u.c.), nous

observons une seule Gaussienne centrée à 0,53 eV, et il n'est plus possible d'établir une distinction entre les cations responsables du pic de relaxation dipolaire. Les cations sont tous hydratés dans les gros canaux et présentent un environnement semblable, chaque cation étant lié à  $x$   $H_2O$ , avec probablement  $x \leq 4$ . On remarque, cependant, qu'à la suite d'un léger traitement thermique ( $T = 60^\circ C$ , soit 16  $H_2O/u.c.$ ) les cations se localisent dans les sites IV et VI correspondant à la fragmentation des entités  $Na(H_2O)_x$ . Nous avons reporté sur la figure IV.15, l'évolution du taux d'occupation des sites IV et VI au cours du processus d'hydratation de la mordénite.

Cette courbe est obtenue en faisant l'hypothèse que la population des sites I n'est pas modifiée par ce phénomène. On constate une diminution de la population des sites IV au profit des sites VI. Il y a donc migration des cations des sites IV vers les sites VI au cours de l'hydratation. A notre connaissance, c'est la 1<sup>ère</sup> fois que la distribution des cations a été rapportée à différentes teneurs en eau sur une mordénite. Des hypothèses avaient été émises sur la migration de cations intervenant au cours de l'hydratation [6]. Le fait que les sites moins énergétiques voient leur taux d'occupation augmenter avec l'hydratation apparaît être un phénomène général dans les zéolites. En effet, des résultats similaires ont été observés sur les faujasites étudiées au chapitre III. Avec la déshydratation, les cations occupent les sites les plus énergétiques correspondant à un degré de coordination élevé (voir figure IV.13)

#### IV-4: Conclusion

L'interprétation des résultats obtenus sur la mordénite à partir de la spectroscopie d'impédance complexe, et plus particulièrement en TSC/RMA, nous a permis d'identifier sans ambiguïté les sites IV et VI comme responsables des phénomènes de polarisation dans la mordénite sèche et hydratée. La méthode ADTR permet d'interpréter parfaitement les spectres de la mordénite. Nous avons ainsi déterminé, les énergies des sites IV et VI en fonction du taux d'hydratation. Pour chaque teneur en eau, la répartition des cations a été déterminée et comparée avec les résultats des travaux précédents, notamment pour l'état sec. Nous avons observé une diminution de la population des sites IV au profit des sites VI avec l'hydratation. Ce résultat était attendu, mais, dans ce travail, une évaluation quantitative du nombre de cations a été faite. Les résultats et les conclusions auxquelles nous sommes parvenus sont totalement inédits. Ils constituent également une preuve supplémentaire à la validité de ce modèle et à son utilisation pour l'étude de la distribution des cations à travers les différents sites.

Cette nouvelle méthode associée à la sensibilité de la technique TSC/RMA confère à cette technique une nouvelle dimension. L'ensemble des résultats obtenus sur les différentes zéolites montre que la TSC/RMA apparaît désormais comme une technique de choix pour observer les bilans énergétiques microscopiques associés aux phénomènes de surface qui interviennent dans les aluminosilicates. Il faut noter que le dépouillement des spectres TSDC et l'interprétation des résultats dans le cas de mordenite a été moins laborieuse que dans le cas des faujasites. La maille plus petite, par son nombre total d'atomes, en particulier ses cations échangeables limités à 74, mais aussi son caractère moins hydrophile par rapport aux faujasites, ne sont pas étrangers à cela. Nous avons donc décidé de travailler dans la suite sur la mordenite en utilisant d'autres adsorbats que l'eau.

## Références bibliographiques

1. J.C. Carru, P. Tabourier, J.M. Wacrenier, *J. Chim. Phys.* 38 (1991) 307
2. T. Zoltai, M.J. Buerger, *Z. Kristallogr.* 114 (1960) 1
3. W.M. Meir, *Z. Kristallogr.* 116 (1961) 439
4. W.J. Mortier, *Compilation of Extraframework Sites in Zeolites*. Ed. Butterworth, London (1982)
5. B. Tyburce, C. Kappenstein, P. Cartraud, E. Garnier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87, n°17 (1991) 2849
6. J.L. Schlenker, J.J. Pluth, J.V. Smith, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 751
7. B. Coughlan, W.M. Carrol, W.A. McCann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 73 (1977) 1612
8. A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectric, London (1983)
9. A.K. Jonscher, *Nature* 267 (1977) 673
10. R.C.T. Slade, H. Jinku, G. Hix, *Solid State Ionics* 57 (1992) 177
11. J.M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova, *Crys. Res. Technol.* 31, n°6 (1996) 693
12. A. Abdoulaye, G. Chabanis, J.C. Giuntini, J. Vanderschueren, J.V. Zanchetta, F. Di Renzo, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1831
13. G. Chabanis, A. Abdoulaye, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, J. Vanderschueren, F. Di Renzo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93, n°22 (1997) 4085
14. A. Abdoulaye, S. Sh. Soulayman, G. Chabanis, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, *J. Brach. Ionics* 2 (1996) 39
15. D.C. Freeman, D.N. Stammers Jr, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 799
16. J.C. Badot, A. Fourier-Lamer, N. Baffier, Ph. Colomban, *J. Phys.* 48 (1987) 1325
17. F. Henn, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, *Phys. Rev. B* 48, n°1 (1993) 573
18. J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, F. Salam, *Mater. Science Engineering B33* (1995) 75
19. J. Vanderschueren, J. Gasiot, *Field-Induced Thermally Stimulated Currents*, in *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, P. Braunlich Eds., Topics Appl. Phys. 33, Chap. 4, Springer Verlag, Berlin (1979)
20. J.C. Carru, D. Delafosse, M. Kermarec, *J. Chim. Phys.* 86, n°2 (1989) 263
21. P. Tabourier, J.C. Carru, J.M. Wacrenier, *J. Chim. Phys.* 87 (1990) 43
22. H. Fröhlich, *Theory of Dielectric Relaxation*, Academic Press, London, N. York (1967)
23. R.A. Schoonheydt, W. De Wilde, F. Velghe, *J. Phys. Chem.* 80, n°5 (1976) 511
24. Y. Nishimura, H. Takahashi, *Kolloid-Z.u.Z. Polymer* 245 (1971) 415

25. T. Takaishi, M. Kato, K. Itabashi, *Zeolites* 15 (1995) 21
26. S. Devautour, J. Vanderschueren, J.C. Giuntini, F. Henn, J.V. Zanchetta, J.L. Groux, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 3749
27. A. Abdoulaye, S. Sh. Soulayman, G. Chabanis, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, *Microporous Mater.* 8 (1997) 63

# CHAPITRE V

## ANALYSE DE L'ADSORPTION DE DIFFERENTS SOLVANTS SUR UNE MORDENITE

V-1: Introduction

V-2: Résultats expérimentaux

V-3: Interprétation

V-3-1: Influence de l'adsorbat sur l'énergie des sites

V-3-2: Influence de l'adsorbat sur la répartition des cations

V-4: Conclusion



## V-1: Introduction

L'adsorption de méthanol sur les zéolites a fait l'objet de plusieurs études expérimentales [1-6] et théoriques [7-10] compte tenu de son importance dans les processus de conversion du méthanol en hydrocarbures [3,11-13]. Les techniques expérimentales utilisées ont surtout mis en œuvre la RMN du proton et du carbone 13 afin de détecter la basicité des différents oxygènes dans le réseau de la zéolite, la microcalorimétrie ou la spectroscopie infrarouge, notamment pour suivre le taux de conversion du méthanol [11]. Quant aux études théoriques, plusieurs méthodes sont développées, parmi lesquelles, la méthode Monte Carlo [18] et la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [1]. De même, plusieurs travaux ont été menés sur l'adsorption des alcanes sur les zéolites [14,15]. Il s'agit, dans ce cas, de maîtriser la transformation des hydrocarbures lourds à faible indice d'octane en essence à indice d'octane élevé. Des études ont également, permis d'isoler les isomères des hydrocarbures, par utilisation des excellentes propriétés de séparation des zéolites [14,16,17]. Il faut mentionner, aussi, les études réalisées en calorimétrie [14,18-21], dans le but de déterminer les isothermes et les chaleurs d'adsorption liées à différents adsorbats. Ainsi, l'adsorption de l'eau, des alcools ou des alcanes linéaires sur la mordenite, conduit à une isotherme de type I [20,21,22].

Les propriétés d'adsorption d'un solide sont liées à la texture de ce dernier. La description de la texture passe par l'étude des propriétés de surface du matériau. Les mesures de la surface constituent donc des éléments essentiels dans la caractérisation des solides poreux. Ils conduisent à des paramètres très connus, parfaitement identifiés, qui constituent, des éléments de caractérisations efficaces et classiques, largement acceptées. L'évaluation des diamètres de pores demeure plus délicate et plus difficile à interpréter. Les corrélations surface-diamètre de pores-propriétés diverses (incluant les propriétés d'adsorption, catalytiques) sont parfois décevantes. Cela tient, pour partie, que la notion de "surface" sous tend beaucoup de signification. Ainsi, des mesures de surfaces sur des substances lamellaires, dans lesquelles des piliers ont été placés afin de développer des cavités (smectites diverses, substances minérales lamellaires...) ne se distinguent pas de celles réalisées sur des zéolites, par exemple. Dans ce dernier cas, les cavités ne définissent pas des feuilletts. Plus étonnant encore, la surface d'un carbone, parfois importante, n'a que peu de choses en communes avec les deux cas précédents. Le charbon actif a, de fait, une surface liée à sa porosité, mais surtout fondée sur des groupements divers que des traitements chimiques ont développés. Les mesures globales d'adsorption ne peuvent en aucun cas, distinguer la part de la "surface pores" de la "surface-

groupements actifs". Comme le traitement chimique influe la distribution des pores et leur dimension, on voit que de travailler de proche en proche n'est pas aisé.

D'autres approches peuvent compléter l'information de l'état de surface d'un solide et la nature des sites susceptibles de jouer un rôle dans le processus d'adsorption. Il s'agit là, de dépasser les simples nombres caractérisant la surface BET, souvent utilisée, ou la distribution des dimensions des pores. Les méthodes diélectriques offrent une possibilité complémentaire. En effet, leur sensibilité à la nature de l'adsorbat, les rendent performantes, alors que les mesures globales utilisent, le plus souvent, une molécule simple comme le diazote. Dans ce contexte, nous pensons que la méthode de relaxation diélectrique est susceptible d'avoir une vue spécifique de chaque matériau. Cela associé à la notion de déplacement par sauts entre sites peut compléter, la description de la nature des sites. Nous allons donc proposer une étude diélectrique de ces milieux, qui constitue une 1ère tentative de montrer qu'une voie de ce type peut apporter une contribution notable à l'analyse de la surface d'une zéolite.

Les résultats que nous avons obtenus dans le cadre des études menées sur les zéolites anhydres et hydratées, nous ont conduits à étudier leurs propriétés diélectriques en présence d'adsorbats autres que l'eau. En effet, comme ces matériaux sont naturellement hydratés, il nous a paru intéressant de comparer cet état qui constitue, en quelque sorte la référence, à des états où ils sont saturés par des solvants de natures différentes. L'étude a été menée sur la zéolite mordenite (NaM), qui, par sa relative simplicité, nous a conduits à une analyse prospective très intéressante. Les adsorbats utilisés sont le méthanol et le n-heptane, qui comme l'eau, appartiennent à des familles de solvants très usuels. Des solvants de haute pureté, anhydres entre 99 et 99,8% ont été fournis par la société Sigma-Aldrich. Nous avons voulu, ainsi, étudier l'influence du moment dipolaire sur les propriétés diélectriques de ce matériau, en choisissant des adsorbats de polarités différentes. Ce choix devrait également nous permettre d'étudier l'influence de l'encombrement stérique des molécules sondes, car les deux molécules, utilisées dans cette étude, ont un diamètre supérieur à celui de l'eau. Quelques caractéristiques de ces solvants sont comparées à celles de l'eau dans le tableau V.1. Dans ce tableau, on remarque que parmi les adsorbats choisis, l'eau et le méthanol ont des moments dipolaires très proches, l'heptane étant apolaire. De plus, la température d'ébullition de l'heptane est voisine de celle de l'eau. Enfin les molécules ont des tailles différentes.

Adsorbat	$T_{eb}$ (°C)	$\mu$ (D)	$\sigma$ (nm)
eau (H <sub>2</sub> O)	100	1,85	0,265
méthanol (CH <sub>4</sub> O)	65,2	1,70	0,363
heptane (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	98,4	0,00	$\geq 0,2^*$

$T_{eb}$  = Température d'ébullition ;  $\mu$  = moment dipolaire ;  $\sigma$  = diamètre cinétique

\* Cette valeur correspond au diamètre du n-hexane

Tableau V.1: Caractéristiques des solvants

Au cours de notre recherche bibliographique, nous n'avons pas trouvé de travaux relatifs à l'étude des propriétés diélectriques de la mordénite en présence de tels solvants, par la TSDC. En fait, comme nous l'avons déjà mentionné dans les chapitres précédents, l'application de la TSDC à l'étude des zéolites a été développée au sein de notre équipe. Cependant, une étude utilisant la spectroscopie d'impédance complexe a été entreprise sur une zéolite NaX, en présence de différents solvants dont l'eau, le méthanol et plusieurs alcanes [22]. Cette étude a été menée dans le but de mettre au point un détecteur de gaz polluant. Elle a permis d'établir, dans le cas de l'adsorption de l'eau, une très faible hétérogénéité des sites de la surface et une relation entre la valeur de la conductivité et la quantité de vapeur d'eau. Cette dernière relation a permis de retrouver l'isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau. L'étude du méthanol a conduit à des résultats comparables à ceux de l'eau, alors que les alcanes conduisent à une faible modification des paramètres de la conductivité électrique. Il ressort que l'eau et le méthanol entraînent une forte augmentation de la conductivité, alors qu'une variation moins importante est observée en présence d'alcanes. Notons aussi, qu'une étude utilisant la technique TSDC a permis de comparer les propriétés diélectriques d'aérosil, a été menée en présence d'eau et de méthanol [23]. Nous n'avons, donc, aucune possibilité de comparaison en ce qui concerne, les mordénites.

Toutefois, les résultats obtenus par V. Mouton [22] sont restés, à certains égards, largement qualitatifs. Dans ce travail, l'analyse des résultats obtenus à partir de la TSDC, devrait conduire à de nouveaux résultats plus quantitatifs. En effet, nous avons, déjà, mentionné qu'une telle démarche permet, de déterminer non seulement les énergies d'interaction cation-réseau, mais aussi la répartition des cations. Cette étude constitue, par ailleurs, une étape supplémentaire à la validation du modèle ADTR (Analyse par la Distribution des Temps de Relaxation).

## V-2: Résultats expérimentaux

Nous avons suivi le même protocole expérimental que celui, mis en œuvre, dans le cadre de l'étude du processus d'adsorption de l'eau. Avant de saturer l'échantillon, sous forme de pastille, en heptane ou en méthanol, celui-ci est dégazé pendant 24 heures sous un vide de  $10^{-7}$  Pa, à la température de  $400^{\circ}\text{C}$ , pour qu'il n'y ait pas de compétition entre des molécules d'eau résiduelles et celles du méthanol ou de l'heptane. En effet, des études ont montré que la présence d'eau, peut influencer l'adsorption de molécules moins polaires [24]. L'échantillon, saturé en solvant (méthanol ou heptane), est porté in situ dans la cellule de mesure à différentes températures de traitement (TT). Il est maintenu à chaque TT durant 1 heure, avant que ne commence le cycle de la polarisation comme décrit au chapitre II. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.1. Afin de ne pas surcharger la figure seuls quelques spectres sont représentés. Notons que pour les échantillons saturés en adsorbat, la température de polarisation a été fixée faible à  $T_p = 0^{\circ}\text{C}$ , alors que pour les échantillons soumis à différents TT,  $T_p = 25^{\circ}\text{C}$ . Cette précaution est prise pour éviter de désorber les molécules de solvant au cours du processus de polarisation.

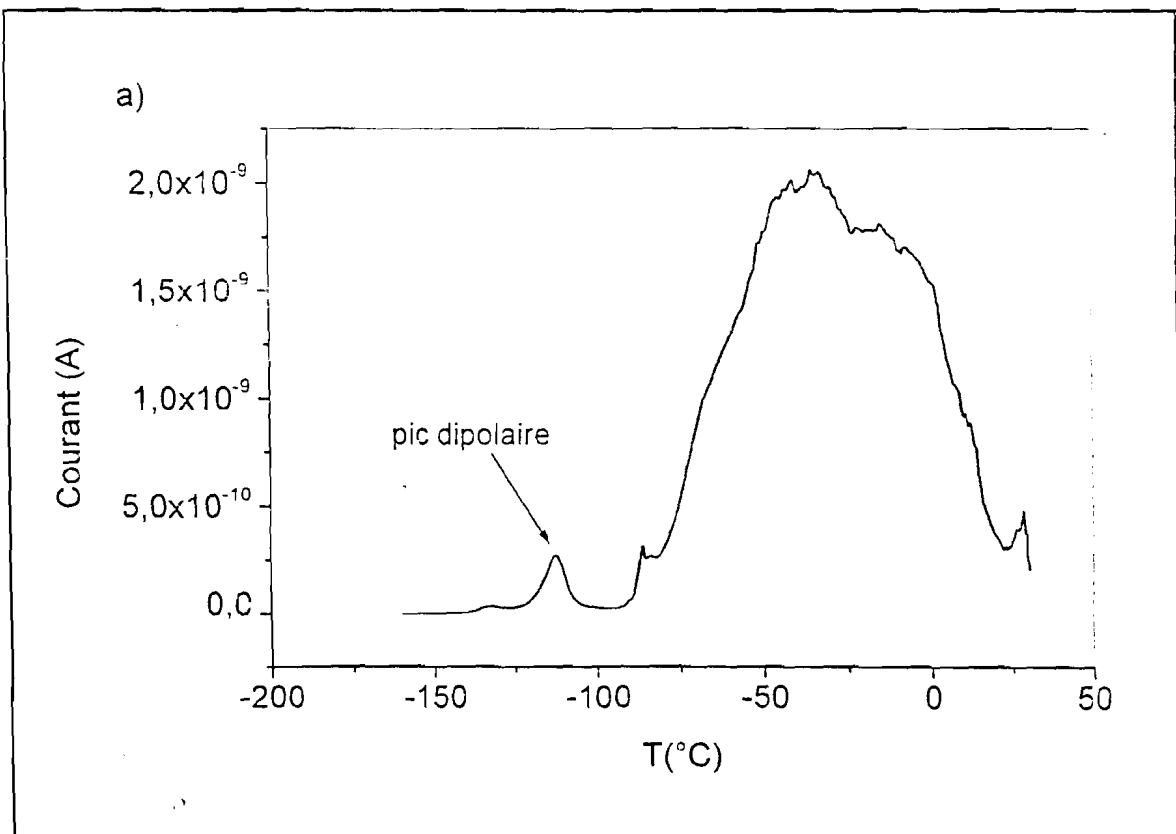


Figure V.1:

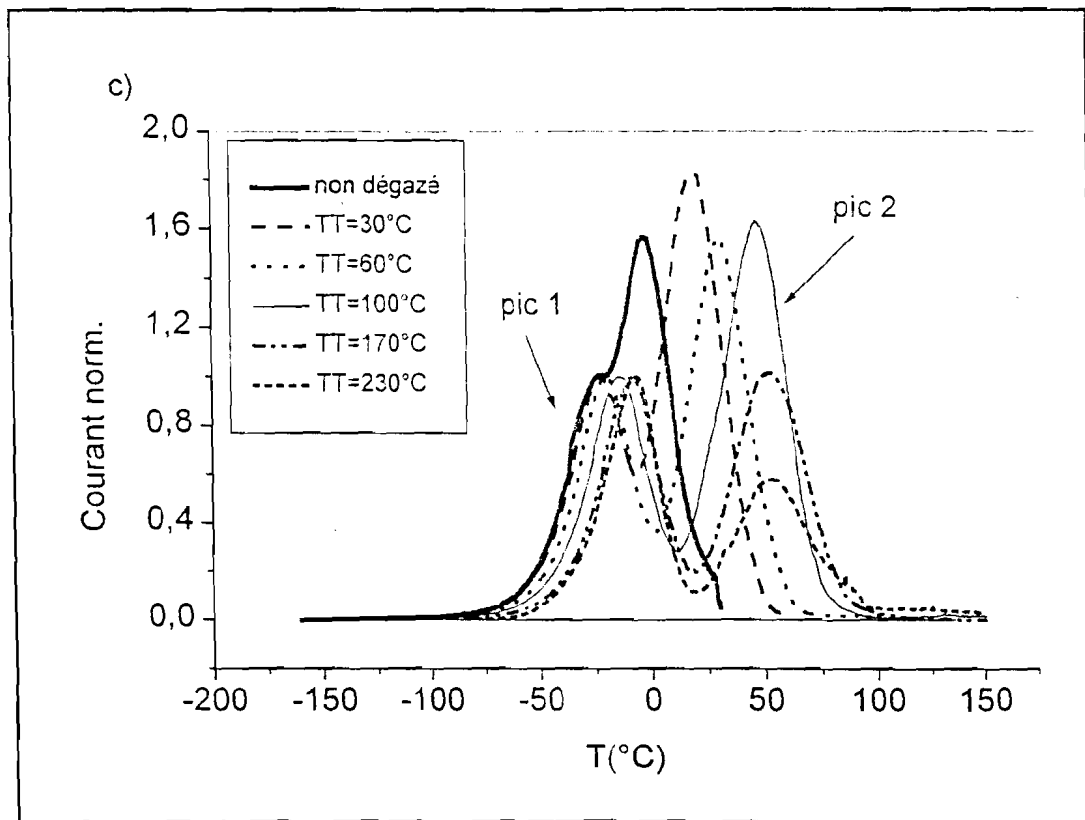
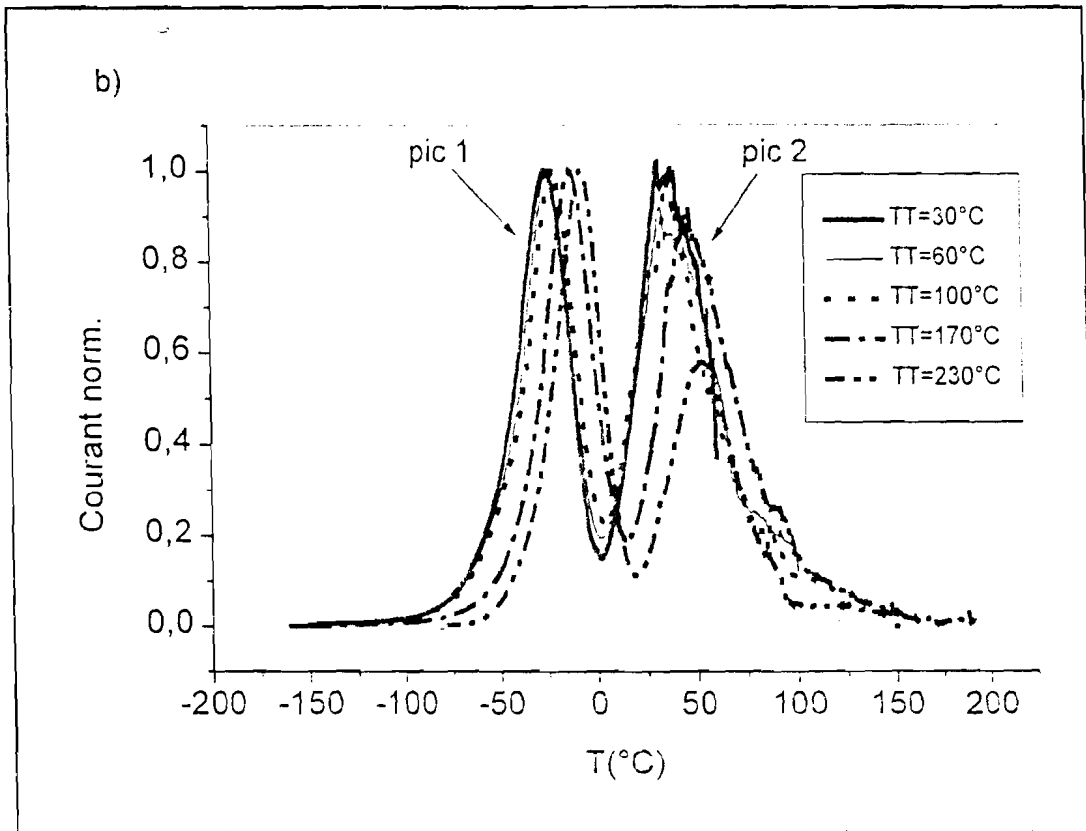


Figure V.1: Spectres globaux de TSDC obtenus:

a) sur l'échantillon saturé en méthanol,

b) en présence de méthanol à différents TT, c) en présence d'heptane à différents TT.

On remarque qu'à l'état saturé, les deux échantillons ont un comportement totalement différent (figures V.1.a et V.1.c). Après adsorption de méthanol, on observe un pic d'amplitude relativement faible, suivi d'un massif très important. Seul le premier pic situé aux basses températures est dû aux effets d'orientation dipolaire, le massif quant à lui est lié aux charges d'espace. Aucune résolution n'est possible sur ce massif. Dans le cas de l'adsorption d'heptane, un simple chevauchement entre pics de relaxation dipolaire et de charges d'espace apparaît. Il y a donc une différence de comportement considérable suivant la nature de l'adsorbat. Un traitement thermique à des températures très faibles ( $TT = 30^{\circ}\text{C}$ ) sépare nettement les deux contributions, avec la disparition du massif (observé sur l'échantillon saturé en méthanol). Chaque spectre est formé de deux pics bien séparés (notés 1 et 2), l'ensemble du spectre étant déplacé vers les hautes températures quand  $TT$  augmente. Dans tous les cas, et pour toutes les températures de traitement thermique, seul le pic 1 est de nature dipolaire, le pic 2 étant attribué aux charges d'espaces comme le confirment les spectres globaux et les pics PMA, pour  $TT = 100^{\circ}\text{C}$  et  $TT = 60^{\circ}\text{C}$ , respectivement dans le cas du méthanol et de l'heptane (figure V.2).

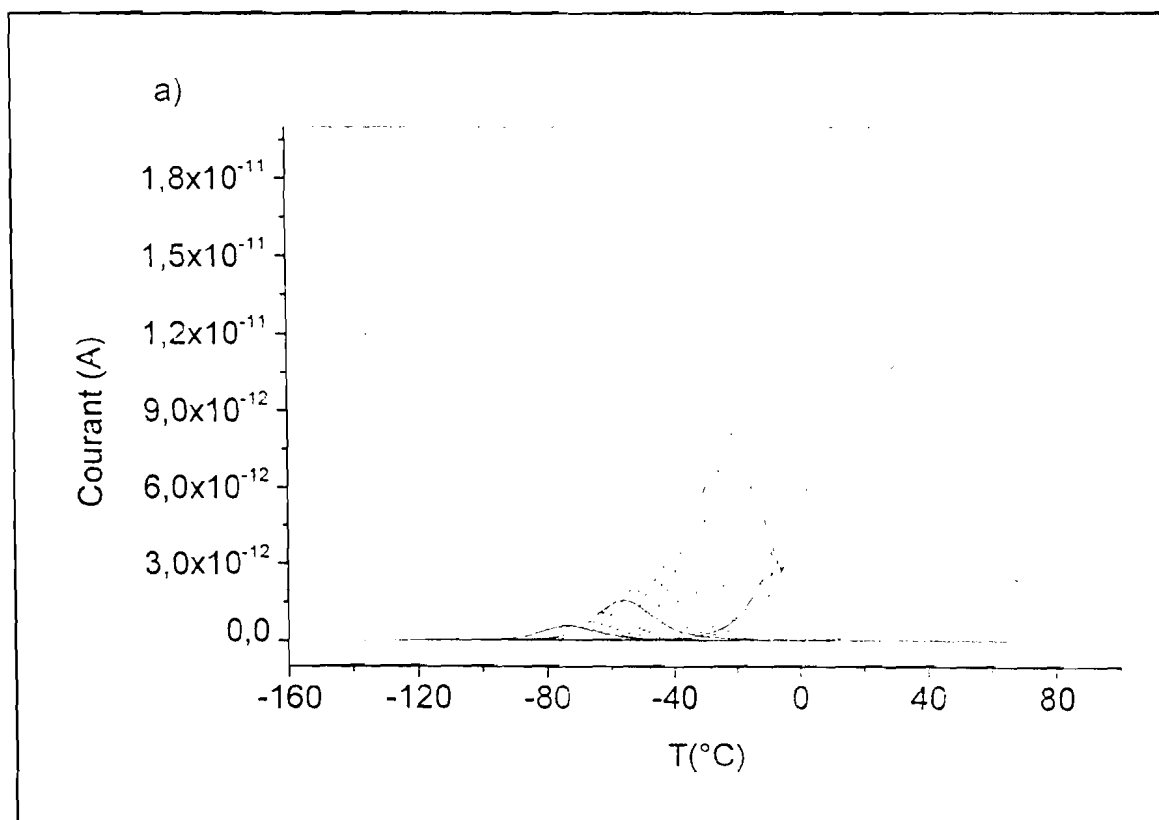


Figure V.2:

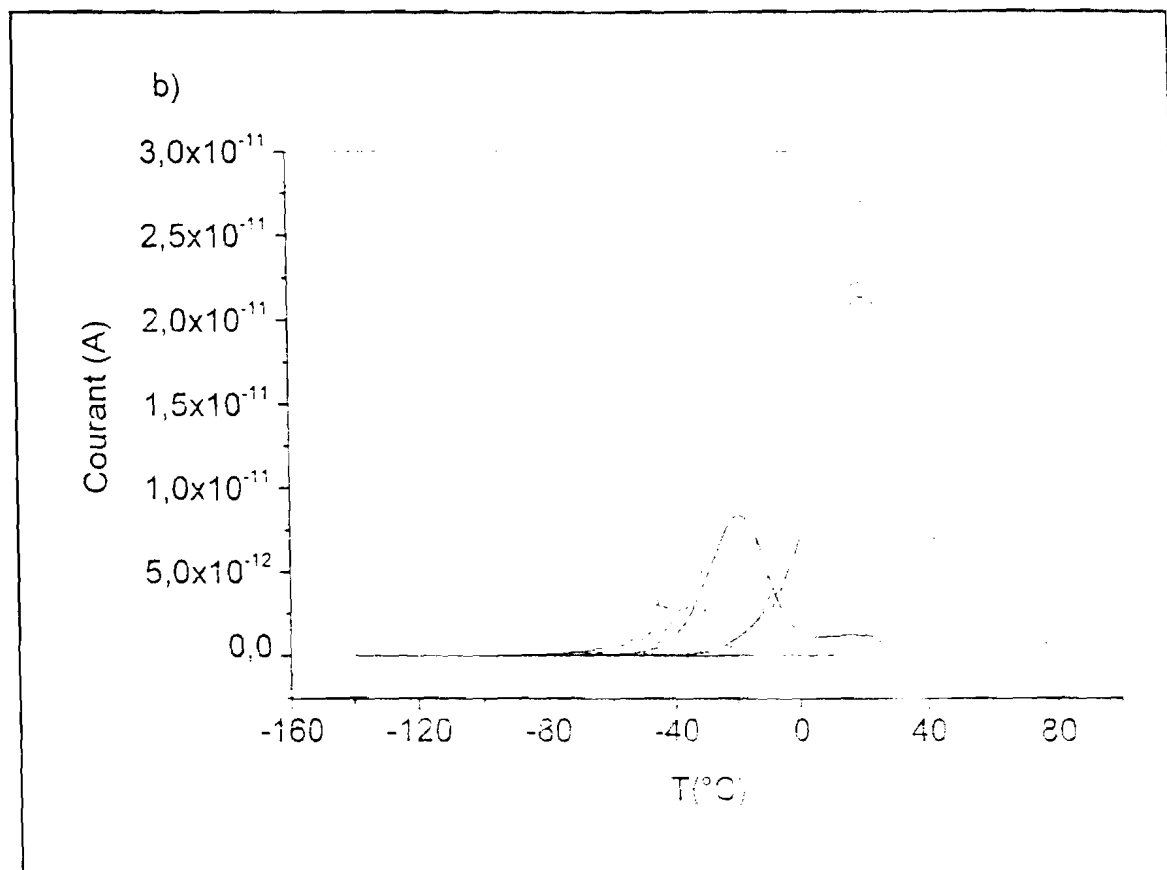


Figure V.2: Pics RMA:

a) méthanol ( $TT = 100^\circ C$ ) ; b) heptane ( $TT = 60^\circ C$ )

A partir de ces observations, on peut essentiellement tirer la conclusion suivante: les solvants polaires conduisent après saturation du solide à des massifs en TSDC peu exploitables, révélant une forte participation des charges d'espace et limitant toute analyse quantitative. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le moment dipolaire de l'adsorbat est élevé. Il n'est pas observé dans le cas de l'heptane (solvant apolaire), où il apparaît un simple épaulement entre les deux pics (figure V.1.c).

### V-3: Interprétation

#### V-3-1: Influence des adsorbats sur l'énergie des sites

En utilisant la méthode de traitement ADTR (Analyse par la Distribution des Temps de Relaxation), développée pour analyser les spectres de TSC/RMA (chapitre II), nous avons paramétré tous les spectres expérimentaux. Quelques exemples à  $TT = 150^\circ C$ , pour le méthanol et l'heptane, sont représentés sur la figure V.3. Comme pour les simulations antérieures, la concordance entre les spectres expérimentaux et calculés est très satisfaisante. Rappelons que seul le phénomène d'orientation dipolaire est pris en considération.

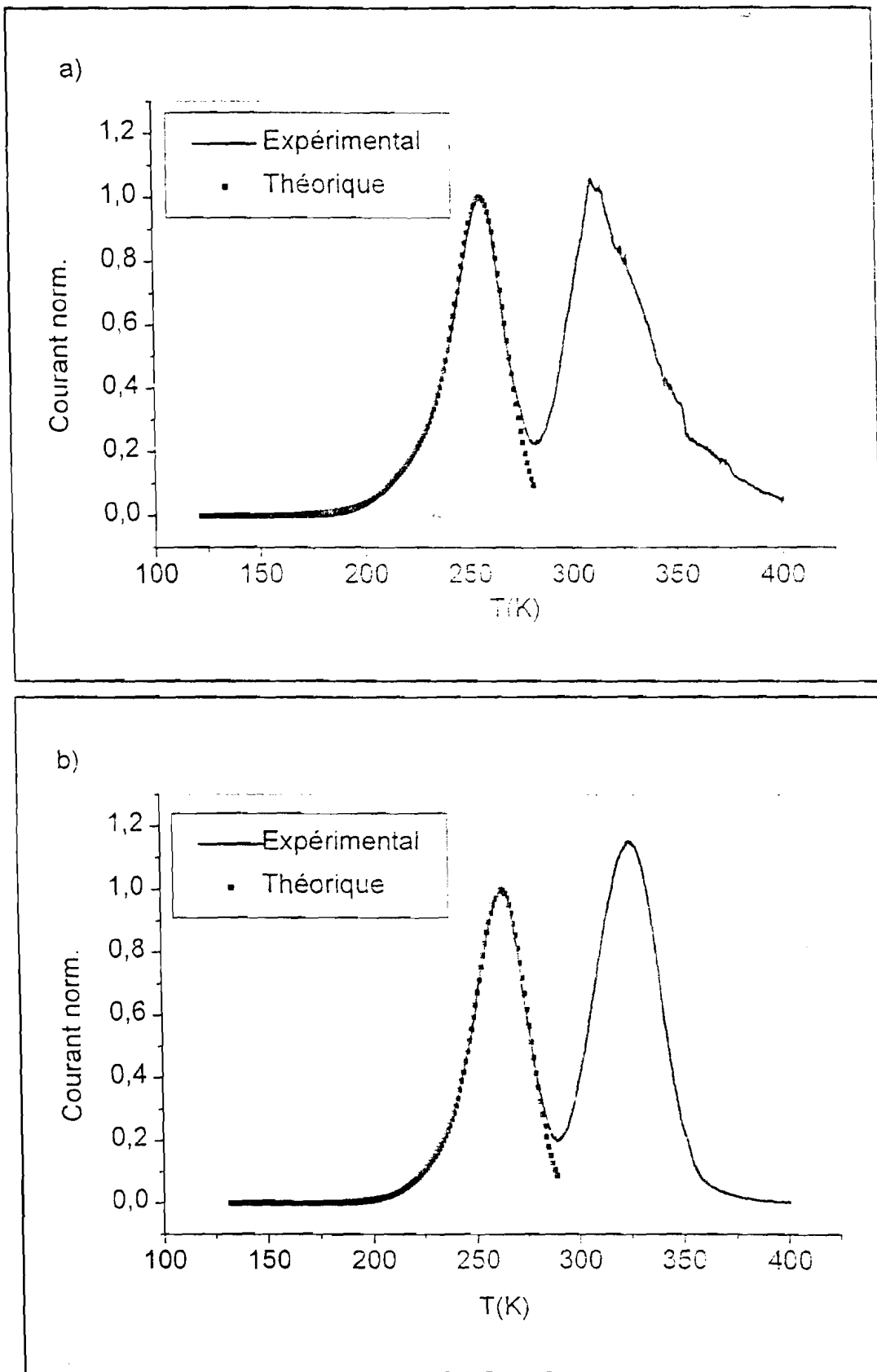


Figure V.3: Spectres expérimentaux et calculés  
a) méthanol ( $TT = 150^{\circ}C$ ) ; b) heptane ( $TT = 150^{\circ}C$ )



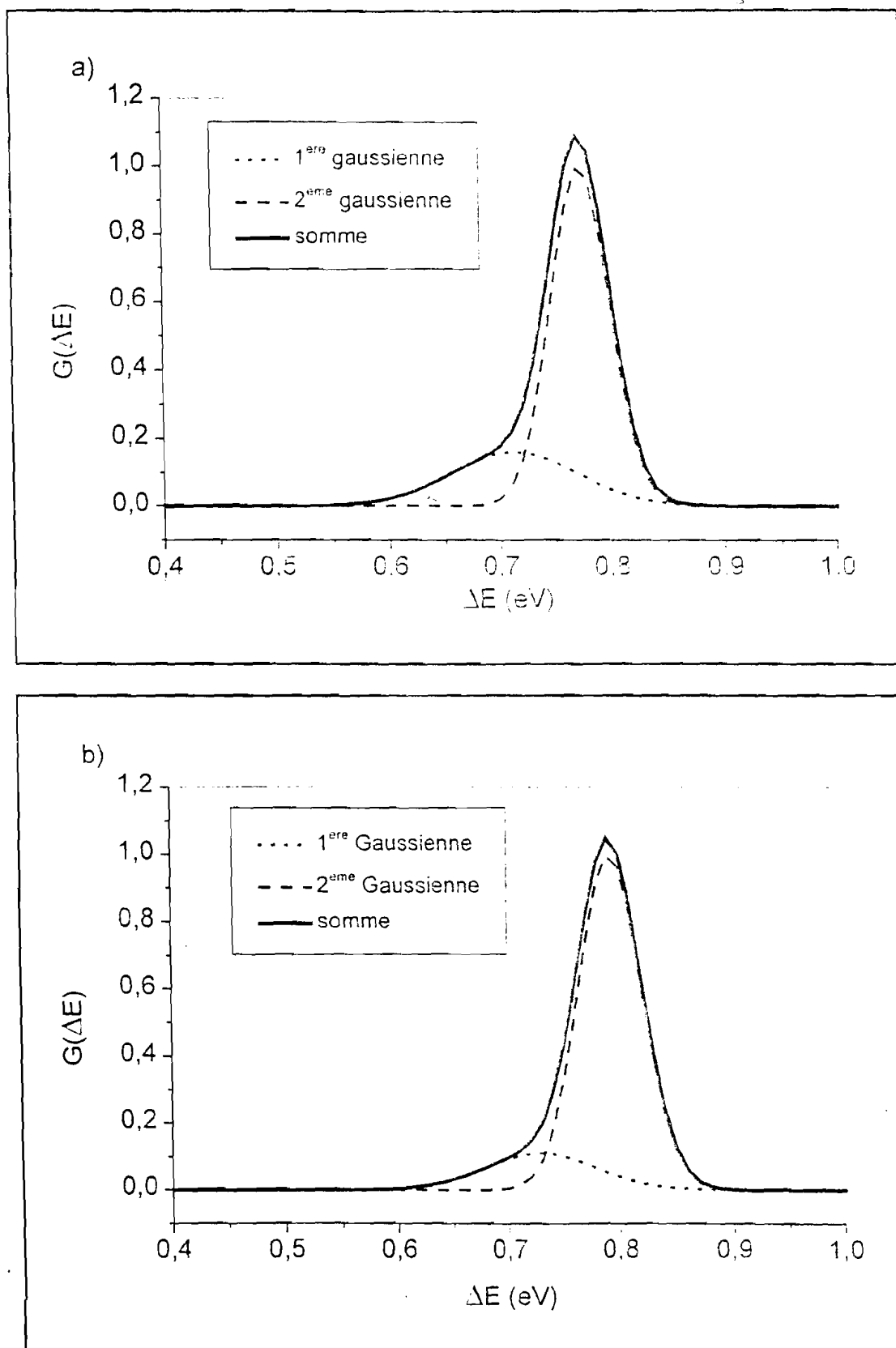


Figure V.4: Fonctions de distribution en énergies  
a) méthanol (TT = 150°C); b) heptane (TT = 150°C)

Deux gaussiennes ont été utilisées pour effectuer le paramétrage de chaque spectre. Les fonctions de distribution en énergies correspondantes sont représentées sur la figure V.4.

Chaque gaussienne conduit à une évaluation de l'énergie du site qu'elle est susceptible de représenter, par un repérage du maximum de son amplitude. Nous avons attribué ces énergies, caractérisées par deux gaussiennes différentes, à des cations situés dans des sites énergiquement différents, dans la zéolite. En effet, nous avons supposé que les seules espèces susceptibles de donner une réponse diélectrique sont les cations échangeables. Dans la mordénite, les cations peuvent être localisés dans trois types de sites (I, IV et VI). Les mêmes considérations structurales, détaillées dans le cas de l'adsorption de l'eau (chapitre IV), nous conduisent à faire correspondre les énergies aux relaxations des cations des sites IV et VI de la structure de la mordénite. L'évolution de l'énergie, des deux sites, en fonction de la température de traitement est portée sur la figure V.5 pour les deux solvants. L'erreur sur la détermination des énergies, à partir de la méthode ADTR, est estimée à  $\pm 0.01$  eV. Dans les deux cas, l'énergie augmente avec TT

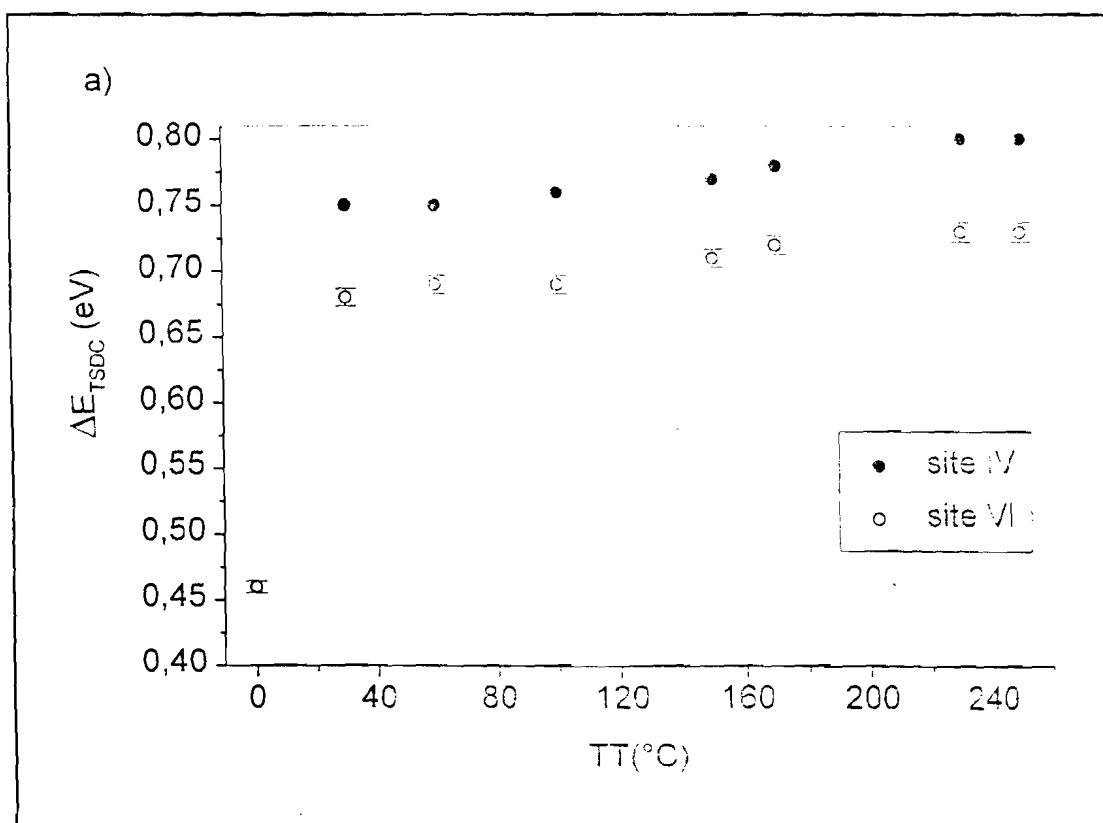


Figure V.5:

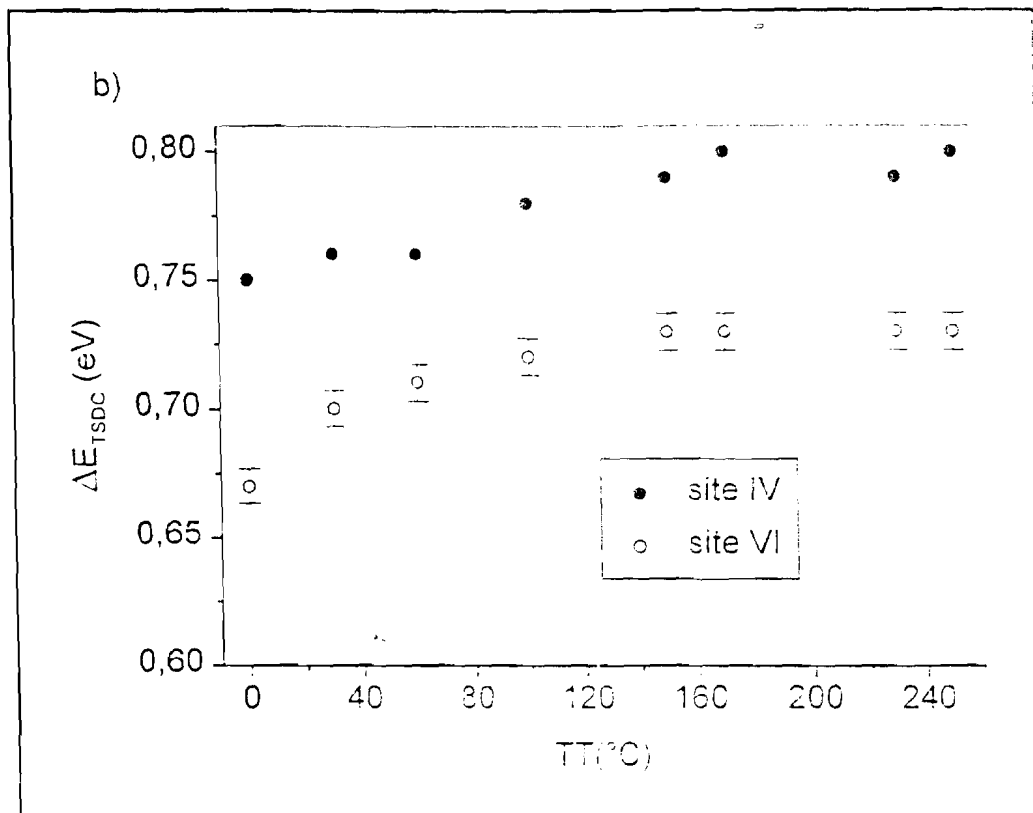


Figure V.5: Evolution des énergies des sites avec TT

a) méthanol ; b) heptane

Sur les échantillons saturés, malgré les difficultés liées à la nature des spectres, nous avons déterminé les énergies mises en jeu dans le processus de relaxation. Dans le cas du méthanol, une seule gaussienne centrée à 0,46 eV, est utilisée pour simuler le pic de relaxation dipolaire situé aux basses températures (figure V.1.a). Cette situation est identique à celle, déjà rencontrée, dans le cas de l'échantillon saturé en eau. En revanche, pour l'heptane, nous avons utilisé deux gaussiennes centrées respectivement à 0,67 et 0,75 eV.

Dans le processus de relaxation diélectrique, analysé par la présente technique, les énergies impliquées correspondent à celles nécessaires à la réorientation des dipôles. Il s'agit donc d'énergies moyennes d'interaction entre les cations et le réseau oxygéné. En présence de molécules d'adsorbat dans le réseau, il apparaît une compétition entre l'interaction cation-site d'une part, et d'autre part, l'interaction cation-solvant. Cette dernière dépend de la nature du solvant et peut être importante entraînant une diminution de l'interaction cation-site, et donc des énergies déterminées par TSDC. Nous constatons, que les énergies ne sont que faiblement modifiées par la présence des molécules d'heptane, tandis que le méthanol entraîne une forte diminution de l'énergie, si nous comparons les énergies obtenues, avec les valeurs de 0,73 et 0,80 eV qui caractérisent la mordénite à l'état sec. Les

différences d'énergie  $d(\Delta E_{TSDC})$  entre les états saturés et l'état sec sont respectivement de 0,34-0,27 et 0,13 eV respectivement pour le méthanol, l'eau et l'heptane. Cette différence d'énergie correspond, en première approximation, à la modification des interactions cation-réseau apportée par les molécules d'adsorbat. On obtient donc:

$$d(\Delta E_{TSDC})_{\text{méthanol}} > d(\Delta E_{TSDC})_{\text{eau}} > d(\Delta E_{TSDC})_{\text{heptane}}$$

Une telle évolution a été observée à partir de mesures de chaleurs d'adsorption, de l'eau, du méthanol et du méthane, sur des silicates [25]. Des calculs théoriques (Potentiels Map Analysis) développés par les mêmes auteurs [25] conduisent aux mêmes résultats. Au cours du dégazage, la variation la plus nette de l'énergie se produit à  $TT = 30^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette valeur de  $TT$ , l'énergie varie très faiblement pour les deux échantillons. On remarque enfin que, pour toutes les  $TT$ , les énergies déterminées dans le cas de l'heptane sont légèrement supérieures à celles relatives à l'échantillon imprégné en méthanol. Ces évolutions peuvent être expliquées comme suit.

❖ *Cas du méthanol.* A l'état saturé, le comportement de l'échantillon est semblable à celui d'un échantillon saturé en eau. On remarque que le méthanol, molécule dont le moment dipolaire, proche de celui de l'eau (tableau V.1), entraîne une forte adsorption de cette molécule par la mordénite. Ce paramètre, n'est naturellement, pas le seul élément qui intervient dans ce type de processus. Contrairement à l'eau, le méthanol s'adsorbe uniquement dans les canaux principaux. Son diamètre de 0,36 nm ne lui permet pas de franchir les fenêtres d'accès des canaux secondaires, dont le diamètre est estimé à 0,28 nm. Toutefois, cela, ne devrait pas conduire, à l'état saturé, à des résultats fondamentalement différents de ceux de l'eau, car les cations concernés par le phénomène de relaxation sont ceux des canaux principaux. Ainsi, après saturation par le méthanol, on observe une forte diminution de l'énergie par rapport à l'état sec ( $d(\Delta E_{TSDC}) = 0,34$  eV). A cela s'ajoute le fait que le pic dipolaire de TSDC est représenté par une seule gaussienne. Comme dans le cas de l'eau, tous les cations dans les canaux principaux sont solvatés et présentent un même environnement. La faible énergie de 0,46 eV, correspondant à cet état, s'explique car les cations sont en très forte interaction avec les molécules de méthanol, ce qui diminue fortement les énergies d'interaction entre les cations et le réseau. Les interactions qui interviennent sont de type spécifique et s'établissent entre le moment dipolaire permanent et le champ local créé par les cations de compensation [26]. Elles sont très importantes, car le méthanol, comme l'eau peut se fixer dans le réseau de la zéolite par l'intermédiaire de ponts hydrogènes.

Sur la figure V.5, on constate que l'énergie augmente brutalement après un traitement thermique à 30°C. Elle passe ainsi de 0,46 eV à 0,68 et 0,75 eV respectivement pour les sites VI et IV. Ce phénomène s'explique par le fait que le méthanol, dont la température d'ébullition est de 65°C, est un solvant très volatil. Ainsi, une grande partie du méthanol adsorbé est éliminée à la suite d'un traitement thermique très modéré. Au-delà de  $TT = 30^\circ\text{C}$ , on note une légère augmentation de l'énergie avec  $TT$  de l'ordre de 0,05 eV entre  $TT = 30^\circ\text{C}$  et l'état sec. Nous considérons que cette différence bien que légèrement supérieure à l'incertitude de la détermination ( $\pm 0,01$  eV) est significative. Ceci correspond à l'élimination des quelques rares molécules, encore restées, à la surface de la zeolite. Enfin, le caractère polaire de la molécule est réellement observé uniquement à l'état saturé, sa volatilité masquant cet effet dès le début des traitements thermiques. Toute comparaison avec l'eau se limite donc uniquement à l'analyse du pic dipolaire de l'échantillon saturé par le méthanol. Les comportements ne sont plus comparables dès qu'il y a dégazage. On pouvait espérer étudier l'encombrement stérique comparé du méthanol et de l'eau. Il se trouve que cela n'est pas observé ici, car les cations des sites I, localisés dans les canaux secondaires, auxquels le méthanol n'a pas accès, ne sont pas concernés par le phénomène de relaxation.

❖ *Cas de l'heptane.* L'heptane est une molécule non polaire présentant des propriétés physiques fondamentalement différentes de celle de l'eau et du méthanol, ce qui se traduit par une faible adsorption de ce solvant. Le taux d'adsorption a été estimé à environ 6% de la masse de la mordénite "sèche" contre 16% dans le cas de l'eau [20]. En effet, en plus de son caractère apolaire, il faut tenir compte son diamètre cinétique supérieur à 0,42 nm qui limite donc son adsorption uniquement aux canaux principaux. On devrait donc s'attendre à des comportements totalement différents avec l'eau et le méthanol. C'est que nous observons expérimentalement (figure V.5), les énergies mises en jeu dans le processus de relaxation, n'étant pratiquement pas modifiées par la présence des molécules d'heptane. Ce résultat correspond donc bien à nos attentes. Sans moment dipolaire, l'heptane interagit avec les cations et le réseau anionique, uniquement par des interactions de Van der Waals dites "non spécifiques" à cause du moment dipolaire induit [26]. Les interactions cations-solvant sont donc très faibles et les énergies d'interaction cation-réseau ne sont modifiées que dans une moindre mesure. Ainsi, les énergies attribuées aux cations des sites IV et VI, que nous avons déterminées par TSDC, évoluent très peu. La faible adsorption de l'heptane et la nature des interactions cation-heptane font que même à l'état saturé, on distingue ces deux types de sites contrairement aux cas de l'eau et du méthanol. Partant de l'état du solide saturé en heptane, puis traité à  $TT = 30^\circ\text{C}$ , on observe une faible augmentation de l'énergie de l'ordre de 0,03 eV à peine supérieure

à la précision de la détermination des énergies. Pour les TT supérieures, jusqu'à l'état sec, l'énergie peut être considérée comme constante.

Le comportement observé est totalement différent de celui observé avec l'adsorption de l'eau. Bien que la température d'ébullition de l'heptane ( $T_{eb} = 98^{\circ}\text{C}$ ) soit très voisine de celle de l'eau, le fait que l'heptane soit faiblement lié aux cations conduit à sa désorption dès les faibles TT. Les énergies relatives à l'échantillon contenant de l'heptane sont légèrement supérieures à celles obtenues sur l'échantillon imprégné en méthanol pour toutes les TT et pour les 2 sites. Pour les différentes TT, la différence entre les énergies obtenues avec le méthanol et celles relatives à l'heptane sont de l'ordre de 0,03 eV. Malgré un écart qui peut être jugé particulièrement faible, nous pensons qu'il est représentatif et que même s'il demeure très peu de solvant, il caractérise l'influence du moment dipolaire. Lorsque TT est supérieure à  $100^{\circ}\text{C}$ , les énergies obtenues, à partir des deux adsorbats, sont égales à l'incertitude près.

### V-3-2: Influence des adsorbats sur la répartition des cations

Nous avons déjà vu dans les chapitres précédents, qu'à partir des contributions des gaussiennes utilisées, on peut remonter au nombre de cations par type de site. Il s'agit plus particulièrement, dans le cas de la mordénite, des sites IV et VI. Ainsi, comme dans les cas des faujasites et de la mordénite hydratées, nous avons déterminé pour chaque TT la population des sites concernés par le phénomène de relaxation, afin d'appréhender l'influence de ces adsorbats sur la répartition des cations. Il semble que la population des sites I, ne soit pas modifiée par la présence de molécules d'eau dans le réseau [27,28]. Nous avons supposé que cela reste valable dans les cas du méthanol et de l'heptane. Cette hypothèse, nous semble tout à fait justifiée, car, nous avons vu que ces adsorbats n'ont pas accès aux canaux secondaires dans lesquels se trouvent les sites I. La répartition des cations, déterminée à partir de la méthode ADTR est représentée sur la figure V.6.

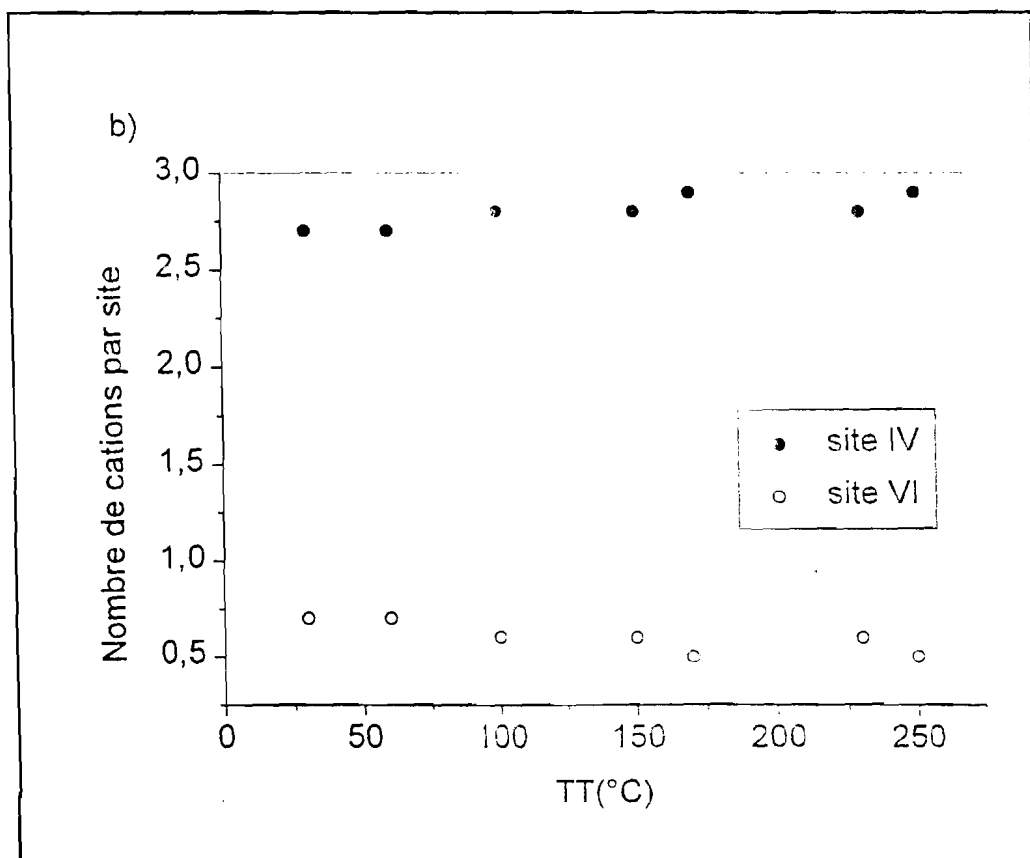
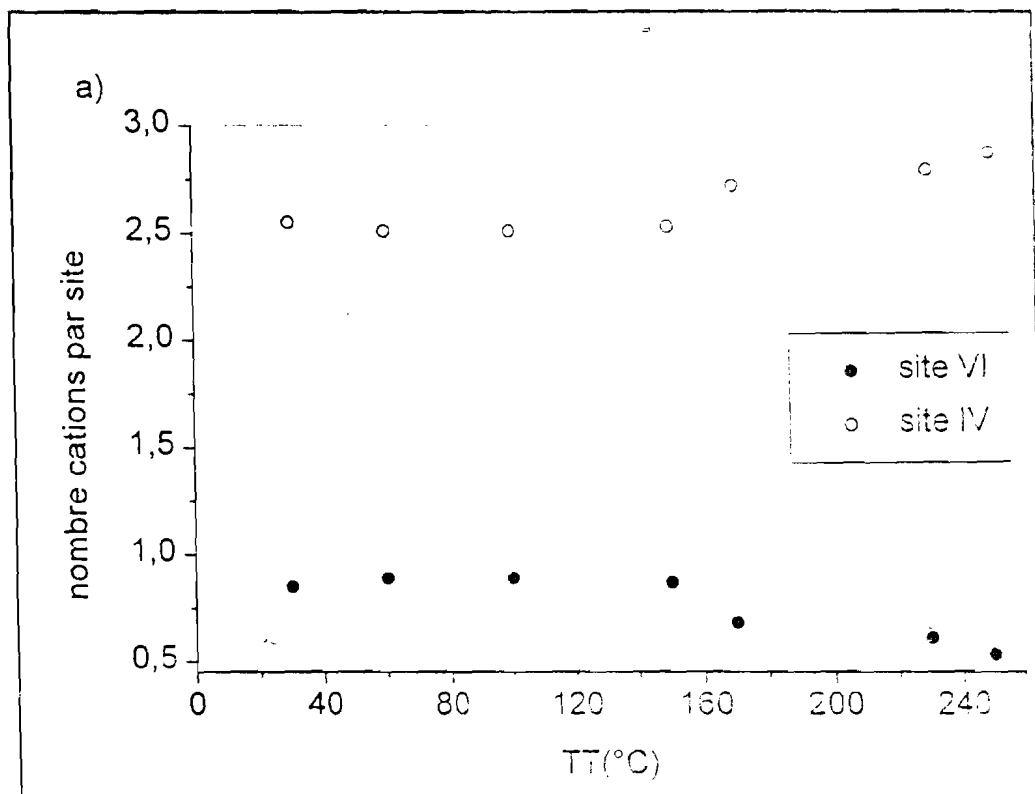


Figure V.6: Répartition des cations avec TT, déterminée par ADTR  
 a) en présence de méthanol ; b) en présence d'heptane

Dans le cas de l'heptane on remarque que les populations des deux types de sites ne sont pratiquement pas modifiées au cours du traitement thermique. En revanche, dans le cas du méthanol, la répartition des cations semble évoluer au-dessus de  $T_T = 170^\circ\text{C}$ . L'évolution générale demeure la même que celle observée dans le cas de l'adsorption de l'eau. C'est-à-dire qu'au cours du dégazage, les cations se déplacent des sites VI vers les sites IV. En effet, en présence de solvants, tous les cations ont une coordination élevée avec les oxygènes du réseau et les molécules d'adsorbat. Cette coordination diminue au cours du dégazage, car les molécules de solvants sont éliminées et les cations vont dans les sites où ils ont une meilleure coordination. Ce phénomène n'est pratiquement pas observé dans le cas de l'heptane, solvant non polaire, car le nombre de molécules adsorbées est très faible, même à l'état saturé ; la coordination n'est donc pas très modifiée dans tous les cas.

A des fins de comparaison, nous avons recherché des valeurs de  $T_T$  pour chaque type de molécule adsorbée de manière à obtenir des spectres globaux de TSDC, situés dans le même domaine de température. Ainsi, le spectre de l'échantillon saturé en eau, puis dégazé à  $T_T = 170^\circ\text{C}$  correspond à ceux des échantillons dégazés à  $100$  et  $60^\circ\text{C}$  respectivement pour le méthanol et l'heptane. Ces spectres sont représentés sur la figure V.7.

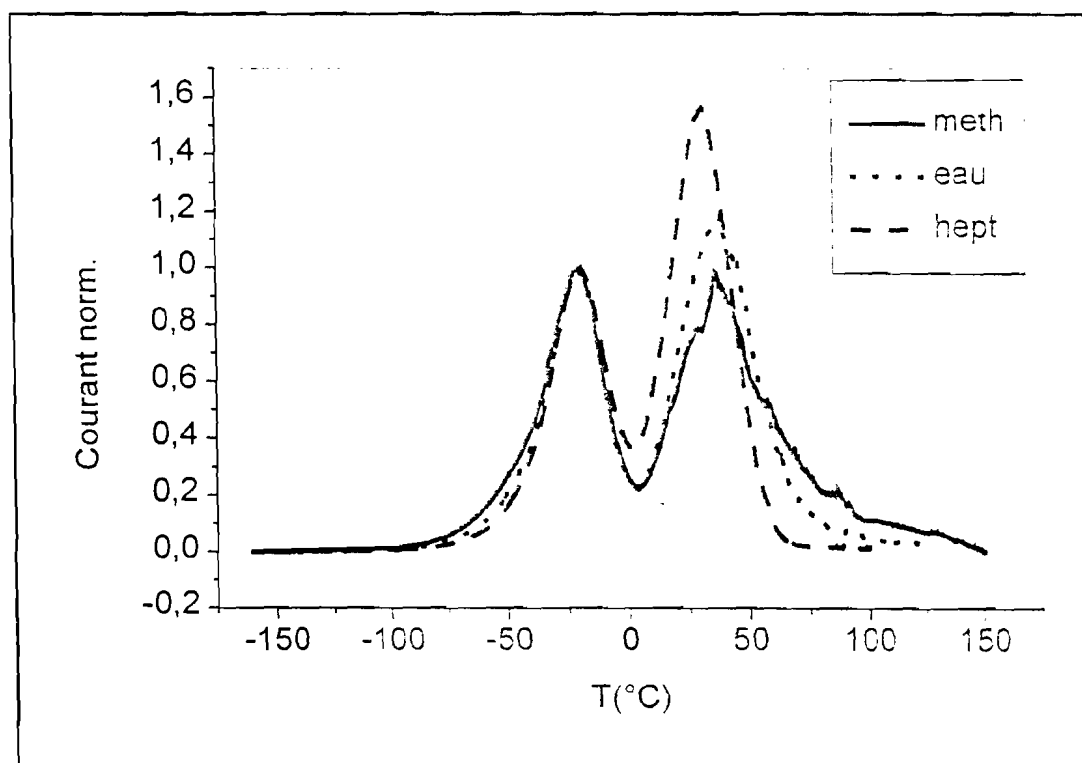


Figure V.7: Comparaison de spectres relatifs aux trois solvants



On remarque que pour tous ces spectres, le maximum du pic dipolaire apparaît à la même température,  $T = -20^{\circ}\text{C}$ . Les caractéristiques des spectres, après dépouillement sont regroupées dans le tableau V.2.

Adsorbant	Energie (eV)		Nombre de cations par site	
	site IV	site VI	site IV	site VI
eau (TT = $170^{\circ}\text{C}$ )	0,76	0,70	2,5	0,9
méthanol (TT = $100^{\circ}\text{C}$ )	0,76	0,69	2,5	0,9
heptane (TT = $60^{\circ}\text{C}$ )	0,76	0,71	2,7	0,7

Tableau V.2: Energie des sites et répartition des cations pour les trois adsorbats

On constate que les échantillons ayant subis les traitements thermiques désignés ci-dessus, présentent les mêmes valeurs en énergie suivant le type de site. Dans le cas du méthanol et de l'eau, on obtient la même distribution des cations à travers les sites. En revanche, dans le cas de l'heptane, même si les énergies sont les mêmes, la répartition des cations diffère de celle obtenue pour les solvants polaires, comme nous l'avons expliqué ci-dessus.

#### V-4: Conclusion

Dans ce chapitre, consacré à une étude exploratrice de l'adsorption de différents solvants sur la mordénite, nous avons montré que la méthode ADTR est bien adaptée à l'analyse des résultats obtenus par la technique TSDC. Cette méthode constitue désormais un outil très intéressant pour étudier les processus d'adsorption par l'examen des propriétés diélectriques des systèmes adsorbant/adsorbant. Toutefois, il apparaît que l'étude de l'adsorption, par la méthode que nous avons développée, est très délicate. En effet, pour des faibles températures de dégazage, les molécules de solvants sont pratiquement toutes éliminées. Ainsi, le meilleur protocole pour étudier les processus d'adsorption de solvants de cette nature demeure l'envoi de vapeur de ce solvant sur la zéolite préalablement dégazée. Malheureusement, l'appareillage de la spectroscopie TSC/RMA, n'est pas adapté à un tel protocole. Toutefois, nous avons montré que l'eau et le méthanol adoptent le même comportement dans la structure des zéolites. A l'état saturé, le méthanol conduit à des résultats comparables à ceux obtenus avec l'eau. Il se fixe sur le réseau et entraîne des variations importantes des énergies d'interaction cation-réseau et de la répartition des cations. Quant à l'heptane, son influence sur ces paramètres est moindre. Ces résultats montrent clairement que le moment dipolaire

de l'adsorbat joue un rôle essentiel au cours du processus d'adsorption et entraîne une modification importante des caractéristiques du système étudié.

L'application des méthodes diélectriques, à l'étude des propriétés des zéolites en présence d'adsorbats, conduit à des résultats très encourageants, mais les difficultés sont nombreuses. En effet, il faut arriver à concilier plusieurs exigences. Il s'agit de trouver des molécules avec un certain moment dipolaire, une température d'ébullition pas trop faible et un diamètre moyen lui permettant d'accéder aux canaux et cavités de la zéolite. Or, il se trouve que le plus souvent, les molécules usuelles ne répondent pas à ces exigences. En particulier, dans les alcanes, la température d'ébullition augmente avec la chaîne carbonée. On se heurte alors à un problème d'encombrement stérique. Ce problème peut être contourné en procédant à des échanges cationiques. En effet, la nature du cation échangeable influence les propriétés d'adsorption, en modifiant le diamètre des pores. Toutefois, la molécule d'eau demeure la meilleure molécule sonde pour l'application des méthodes diélectriques à l'étude des phénomènes de surface. Ce chapitre avait donc pour ambition, de démarrer une étude concernant l'adsorption de certains composés, alors que nous soupçonnions les difficultés qui apparaîtraient dans ce domaine. Il s'agit donc d'une contribution mettant non seulement en évidence ces difficultés, liées à ce type d'étude, mais également les <sup>études</sup> espèces que l'on doit fonder sur les méthodes diélectriques, dans le cadre de l'analyse des surfaces des matériaux poreux.

## Références bibliographiques

1. S.R. Blaszkowski, R.A. Van Santen, J. Phys. Chem. 99 (1995) 11728
2. D.K. Murray, J.W. Chang, J.F. Haw, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 4732
3. C.D. Chang, "Hydrocarbons from Methanol", Marcel Dekker Eds, N-York (1983)
4. S. Hocevar, J. Levec, J. Catal. 135 (1992) 518
5. V. Bosacek, J. Phys. Chem. 97 (1993) 10732
6. G. Mirth, J.A. Lercher, M.W. Anderson, J. Klinowski, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 86 (1990) 3039
7. R. Vetrivel, C.R.A. Catlow, E.A. Colbourn, J. Phys. Chem. 93 (1989) 4594
8. F. Haase, J. Sauer, J. Phys. Chem. 98 (1994) 3083
9. J.D. Gale, C.R.A. Catlow, J. R. Carruthus, Chim. Phys. Lett. 216 (1993) 155
10. J. Sauer, C. Kölmel, R. Ahlrichs, *In Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Zeolite Conference*, Montreal (1992)
11. A.J. Marchi, G.F. Froment, Appl. Catal. A: General 94 (1993) 91
12. U. Hammon, M. Kotter, L. Rockert, Chem. Ing. Tech. 61 (1989) 151
13. T. Mole, J. Catal. 84 (1983) 423
14. H. Huddersman, M. Klimczyk, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92 (1996) 143
15. R.C. Vasant, B.A. Deepack J. Catal. 117 (1989) 543
16. V. Cottier, Thèse Université de Bourgogne (1996)
17. D.M. Ruthven, M. Goddard, Zeolites 6 (1986) 275
18. B.F. Mentzen, Mater. Res. Bull. 30, n°10 (1995) 1193
19. B. Smit, J.I. Siepmann, J. Phys. Chem. 98 (1994) 8442
20. Y. Nishimura, H. Takahashi, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 245 (1971) 415
21. G. Weber, M.H. Simonot-Grange, Zeolites 14 (1994) 433
22. V. Mouton-Chazel, Thèse Université Montpellier II, Montpellier (1994)
23. F. Ehrburger, J.B. Donnet, J. Colloid and Interface Science 66, n°3 (1978) 405
24. P.A. Politowicz, J.J. Kozak, Molecular Physics 62, n°4 (1987) 939
25. F. Vigné-Maeder, A. Auroux, J. Phys. Chem. 94 (1990) 316
26. A.V. Kiselev, Ya.I. Yashin, "La Chromatographie Gaz-Solide", Masson, Paris (1969)
27. J.L. Schlenker, J.J. Pluth, J.V. Smith, Mater. Res. Bull. 14 (1979) 751
28. B. Coughlan, W.M. Carrol, W.A. Mc. Cann, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 73 (1977) 1612

# CONCLUSION

## Conclusion

En associant deux méthodes diélectriques complémentaires, la Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC) et la technique des Courants Thermiquement Stimulés (TSC/RMA), nous avons atteint les objectifs que nous nous sommes fixés en entreprenant ce travail. Même si la SIC s'est révélée parfois limitante dans ses moyens de compréhension des milieux que nous avons étudiés, l'analyse des spectres de TSC par la méthode ADTR (Analyse par la Distribution des Temps de Relaxation) a conduit à des résultats très satisfaisants.

Notre ambition dans l'étude des faujasites et mordenite a atteint son objectif. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence les différences de comportement entre deux zeolites faujasites, tenant principalement aux cations des axes  $Y$ . Les différents sites intervenant dans les processus de conduction et de polarisation ont été identifiés, de même que leur importance relative. À partir des mesures diélectriques, nous avons étudié les propriétés d'adsorption et les mécanismes mis en jeu au cours de ce phénomène. Ainsi, nous avons déterminé les énergies d'interaction entre les cations et le réseau anionique pour différentes teneurs en eau. Nous avons également analysé la répartition des cations dans les faujasites contenant différentes teneurs en eau. C'est, à notre connaissance, la première fois que des mesures diélectriques sont utilisées pour remonter à une distribution statistique des cations compensateurs, dans les différentes faujasites. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec ceux déterminés par les techniques d'étude structurale. Ces conclusions constituent donc une première satisfaction.

Les résultats obtenus dans le cadre de l'étude de la mordenite, ont également, conduit à des interprétations que nous avons jugé cohérentes. En effet, les sites responsables des phénomènes de conduction et de polarisation ont été identifiés sans ambiguïté et plusieurs paramètres caractéristiques évalués. Ainsi, par exemple, l'application de la méthode ADTR, aux résultats de TSC/RMA, a permis de déterminer les énergies des sites et leur taux d'occupation en fonction du taux d'hydratation. Une évaluation quantitative du nombre de cations par site a été faite. Dans le cas de l'étude de la mordenite hydratée, les résultats et les conclusions auxquels nous sommes parvenus sont totalement inédits.

En revanche, nous avons effectué un premier travail de prospective lors des expériences consistant à étudier les propriétés diélectriques de la mordenite en présence de différents adsorbats. Il s'agit d'une première approche qui a montré sa faisabilité, même si des problèmes existent. Il s'agit

particulièrement des difficultés liées aux diamètres, moments dipolaires et polarisabilités des molécules d'adsorbats. Toutefois, l'effet de ces paramètres sur la modification des énergies d'interaction entre les cations et le réseau et la répartition des cations a été clairement mis en évidence. Nous sommes cependant convaincus que nous avons ouvert une voie intéressante. En effet, c'est sûrement dans le domaine de l'adsorption des molécules diverses dont certaines peuvent être nuisibles et d'utilisation relativement courante, dans la vie professionnelle ainsi que domestique, que les applications sont nombreuses. Il faut donc étendre les investigations sur d'autres types de zéolites et matériaux associés (argiles, SAPO, MAPO,...) qui pourraient apporter des solutions aux problèmes rencontrés.

L'ensemble des résultats obtenus sur les différentes zéolites étudiées, montre que la TSC/RMA apparaît désormais comme une technique de choix pour observer les bilans énergétiques associés aux phénomènes de surface qui interviennent dans les aluminosilicates.

*...r qui réfléchit, le comble est d'avoir compris  
ce qui est compréhensible et de respecter ce qui  
ne l'est pas."*

**GOETHE**

# ANNEXES



## ANNEXE 1 : LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1:	Répartition des ions $\text{Na}^+$ dans les faujasites X et Y	p. 9
Tableau I-2:	Répartition des cations $\text{Na}^+$ a travers les sites de la mordenite	12
Tableau I-3:	Caractéristiques des trois zéolites	17
Tableau III-1:	Energies des sites et distribution des ions $\text{Na}^+$ a travers les sites, a l'état sec	82
Tableau III-2:	Energie des sites et taux d'occupation a l'état hydrate	85
Tableau IV-1:	Distribution des cations a travers les sites	111
Tableau V-1:	Caractéristiques des solvants	120
Tableau V-2:	Energie des sites et répartition des cations pour les trois adsorbats	134

## LISTE DES FIGURES

Fig.I-1:	Quelques structures des zéolites	p. 6
Fig.I-2:	Structure de la faujasite	7
Fig.I-3:	Représentation de la sodalite	7
Fig.I-4:	Localisation des principaux sites cationiques	8
Fig.I-5:	Arrangement par anneaux de cinq tétraèdres	10
Fig.I-6:	Structure de la mordenite et localisation des sites cationiques	10
Fig.I-7:	Spectre de diffraction des rayons X	18
Fig.I-8:	Cliche de MEB sur la mordenite	19
Fig.I-9:	Nombre de molécules d'eau par unité cellulaire	19-20
Fig.II-1:	Mise en évidence de la nature diffusive et dissipative de la propagation du champ électrique	29
Fig.II-2:	Représentation du modèle du double puits de potentiel, entre les sites A et B, avant et après l'application d'un champ électrique, qui fournit l'énergie $\Delta e$	32
Fig.II-3:	Schématisation du processus de saut réalisé entre deux puits de potentiel	34
Fig.II-4:	Circuit équivalent du montage en SIC	38
Fig.II-5:	Allures générales en fonction du logarithme de la fréquence de l'évolution des propriétés diélectriques	41

Fig.II-6:	Cellule de mesure en SiC	42
Fig.II-7:	Principe de la technique TSDC	48
Fig.II-8:	Principe de la technique TSPC	49
Fig.II-9:	Principe de la technique en mode fractionne	50
Fig.II-10:	Représentation d'un spectre global et des RMA correspondants	51
Fig.II-11:	Cellule de mesure de TSC/RMA	52
Fig.II-12:	Détermination des paramètres fondamentaux du processus de saut, à partir de la méthode BFG	56
Fig.II-13:	Cas d'une évolution physiquement irréaliste des paramètres $\Delta E$ et $\tau$	57
Fig.III-1:	Evolution de la conductivité totale en fonction de la fréquence à différentes températures	64-65
Fig.III-2:	Evolution de la composante $\sigma_{10}$ avec $T_T$	66
Fig.III-3:	Evolution des énergies d'activation avec $T_T$	67
Fig.III-4:	Evolution de la conductivité de polarisation, mesurée à 60°C, en fonction de la fréquence à différents $T_T$	68
Fig.III-5:	Spectres globaux obtenus à différents $T_T$	70
Fig.III-6:	Comparaison des spectres entre NaX et NaY	72
Fig.III-7:	Spectre global et pics RMA à $T_T=125$ °C sur la NaY	73
Fig.III-8:	Spectres expérimentaux et calculés	74-75
Fig.III-9:	Distribution en énergies déduites de la méthode ADTR	76-77
Fig.III-10:	Evolution des énergies des sites avec $T_T$	83
Fig.III-11:	Variation de l'énergie du site avec le nombre de molécules d'eau	36-37
Fig.IV-1:	Evolution de la conductivité totale mesurée à différentes températures en fonction de la fréquence	p. 94
Fig.IV-2:	Diagramme d'Arrhenius	95
Fig.IV-3:	Evolution de la conductivité de polarisation avec la fréquence de mesure à différentes températures	97
Fig.IV-4:	Variation de la permittivité diélectrique $\epsilon''$ avec la fréquence à différentes températures	97
Fig.IV-5:	Variation de la permittivité $\epsilon''$ en fonction de la fréquence à différentes pressions partielles de vapeur d'eau	98

Fig.IV-6:	Spectres globaux de TSDC	99
Fig.IV-7:	Spectre global et pics RMA pour $T_T=170\text{ C}$	100
Fig.IV-8:	Pics TSDC et TSPC sur la mordenite dégazée à $400\text{ C}$	101
Fig.IV-9:	Variation de la fréquence $f_+$ avec la température	103
Fig.IV-10:	Variation de la fréquence $f_-$ avec $P/P_0$	104
Fig.IV-11:	Spectres expérimentaux et calculés	106
Fig.IV-12:	Fonctions de distribution des énergies	107
Fig.IV-13:	Environnement des différents sites dans la mordenite	108
Fig.IV-14:	Evolution des énergies des sites avec le nombre de molécules d'eau	109
Fig.IV-15:	Répartition des cations entre les sites en fonction du nombre de molécules d'eau	111
Fig.V-1:	Spectres globaux de TSDC obtenus	121-122
Fig.V-2:	Pics RMA	123-124
Fig.V-3:	Spectres expérimentaux et calculés	125
Fig.V-4:	Fonctions de distribution en énergies	126
Fig.V-5:	Evolution des énergies des sites avec $T_T$	127-128
Fig.V-6:	Répartition des cations avec $T_T$ , déterminée par la méthode ADTR	132
Fig.V-7:	Comparaison des spectres relatifs aux trois solvants	133

## **ANNEXE 2 : PUBLICATIONS**

## Process of Polarization and Analysis of the Water Adsorption on a Zeolite

G. Chabanis, V. Mouton, A. Abdoulaye, J.C. Giuntini and J.V. Zanchetta

Lab. de Physicochimie des Matériaux Solides (URA D0407-CNRS)

Equipe de Chimie-Physique, Université Montpellier II,

Place Eugène Bataillon - F 34095 Montpellier Cedex 5 - France

J. Vanderschueren

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire et Chimie-Physique

Groupe d'étude des polymères industriels et de dosimétrie appliquée

B6, Institut de Chimie au Sart-Tilman

B 4000 Liège - Belgique

**Abstract.** We report the study of the dielectric relaxation mechanisms in the zeolite Na-K, "Faujasite", by means of the method of Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC), and polarization conductivity versus frequency. We give particular interest to the effect of adsorption on the evolution of dielectric parameters. Two distinct relaxation processes attributed to adsorbed water were found by TSDC measurements. Moreover, the polarization conductivity gives two sets of values of the potential barrier height. The evolution of the polarization conductivity as a function of the rate  $p/p^0$  is comparable to the curve showing the isothermal water adsorption.

### 1. Introduction

The study of interactions between solid-gas cannot be considered nowadays as a problem completely described by the physics at microscopic scale. Nevertheless, the volumetric and calorimetric studies give generally some good evaluations of thermodynamic variables which characterize the adsorption phenomenon. But, the different values obtained by these different approaches cannot generally be easily usable in microscopic descriptions. We often have to class the different curves depending on their form such as in the Brunauer's classification (1,2). However, the new theories describing the dynamic of reactions have to take into account the evaluation of the excited energy levels that the molecule can reach before the reaction begins.

This work is a contribution to the understanding of the adsorption process in porous solids by means of the polarization conductivity and thermally stimulated depolarization currents (TSDC). We used a well known zeolite (the Faujasite Na-X) submitted to partial pressures of water. We applied to the experimental results a model ge-

nerally used to study the transport properties of systems with short distance organization (3). This approach is based on the assumption that the adsorbed water molecules can be considered as a population of dipole (4). To our knowledge this approach seems rather original.

### 2. Polarization Phenomenon

The polarization current is related to the dissipative component due to the action of an alternating electric field on a sample. This behavior is due to the presence of "bound charges" and attributed macroscopically to the reorientation of the dipoles in the medium. The polarization phenomenon has been studied by means of two approaches:

- the polarization conduction.

$$J_p = \frac{\partial P}{\partial t} \quad \text{where } P \text{ is the polarization}$$

- the Thermally Stimulated Polarization / Depolarization Currents, Relaxation Map Analysis (TSDC/RMA). In this case the depolarization current is measured by heating a system previously submitted to a d.c. electric

field and then frozen.

2.1. Polarization conductivity ( $\sigma'(\omega)$ ).

Taking into account the well known relation proposed by Debye, with only one relaxation time  $\tau$ , it can be written:

$$\sigma'(\omega) = \omega \varepsilon''(\omega) = B(\tau) \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{1}$$

where  $\varepsilon''(\omega)$  is the imaginary part of the permittivity,  $B(\tau)$  contains all the terms independent of frequency  $f$  ( $\omega = 2\pi f$ ).

As it is not realistic to consider a system with one relaxation time, we have considered a distribution  $G(\tau)$  such as  $G(\tau) d\tau$  represents the number of hops corresponding to a relaxation time varying from  $\tau$  to  $\tau+d\tau$ . Under these circumstances it can be shown that the polarization conductivity takes the form :

$$\sigma'(\omega) = \int_{\tau_0}^{\tau_m} G(\tau) \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \tag{2}$$

When we try to perform a numerical calculation in order to use this expression from discrete series of experimental measurements, we transform the integral of expression 2, in one series for obvious reasons of calculation commodity. In calling  $P_j$  the value of the measured polarization corresponding to the value  $\tau_j$  of the relaxation time, it can be written :

$$\sigma'(\omega) = B(\tau) \sum_j P_j \frac{\omega^2 \tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2} \tag{3}$$

2.2. TSDC. The TSC method consists of determining, following a strictly controlled temperature program, either the current created by the return to an equilibrium state of a dielectric which has been previously polarized (TSDC), or the charge current resulting from a thermally activated transition, obtained by passing from an equilibrium state to a polarized state (TSPC) (5). When the relaxation time  $\tau_j$  of a category of dipoles in the sample becomes compatible to that of the measurement determined by the heating rate, the associated phenomenon becomes measurable and induces a current in the external circuit.

This unique feature of TSC method allows the elementary relaxation and activation energies  $W_j$  to be determined by assuming a classical temperature dependence of  $\tau_j$  following:

$$\tau_j = \tau_0 \exp\left(\frac{W_j}{kT}\right) \tag{4}$$

2.3. Application. This experimental double procedure leads to experimental determination of the distribution function  $G(\tau)$  which characterize the observed system. Taking into account the results obtained on ionic glasses (5), we have shown that the different parameters connected with the polarization conductivity can be either found by direct measurements of the conductivity or by the TSDC method.

3. Study of the Adsorption Process

3.1. Macroscopic and Microscopic Considerations.

When we try to express a state function( such as Gibbs function) which gives the evolution of the adsorption process, it seems interesting to introduce a term related to the possible extension of the area  $A$ . It has to be noticed that the extension of the area does not generally correspond to an equilibrium transformation. Therefore the interfacial tension can be defined from the relation :

$$dG = - S dT + V dP - A d\gamma + \Sigma i \dots \tag{5}$$

In this equation,  $A d\gamma$  represents the interaction between the molecules of the adsorbed phase whatever the nature of the molecules involved in the system under study. It is a way to represent the process of interaction, which can only be taken into account at microscopic scale. When the number of adsorbed molecules is constant, the equilibrium condition can be written as :

$$- S dT = A d\gamma \tag{6}$$

We see that the area occupied by the adsorbed molecules can vary directly as a function of the entropy of the system. When an alternating electric field is applied to a substance where there is "bound-charges" (6), a hopping conductivity generally takes place. The hops of these charges carriers are not directly due to the action of the electric field. As shown by equation 6, they already exist at equilibrium state but they cannot be reached macroscopically, because they are at the same level that the fluctuations. The measuring techniques introduce a small perturbation which allows the determination of the laws of distribution connected with the elementary process of the fluctuations.

3.2. *Proposed Model.* Consequently, each elementary hop of the adsorbed species on the surface of the solid is a function of the interaction forces between the solid and the molecules under adsorption. In this view the potential barrier height has to be evaluated. The surface of the sample is represented by a population of potential wells, corresponding to every sites concerned in the polarization phenomenon. This representation is particularly adapted, since it introduces the forces of interaction which generally take place in adsorption phenomena. Thus, it is possible to ascribe to each hop, characterized by a potential barrier, a relaxation time depending on the temperature, and related to the probability of a hop, therefore to a statistical view of the medium. From these hypotheses, in the Maxwell-Boltzmann approximation, we can calculate the number of charge carriers that are located on the energy level  $\epsilon_j$  (7):

$$n_j = \frac{N}{f(T)} e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} \quad (7)$$

$n_j$  is the number of charge carriers in the energy state  $\epsilon_j$ ;  $N$  is the total number of charge carriers; the partition function  $f(T)$  only depends on temperature and its value stays constant.  $\epsilon_j$  characterize the small fluctuations strongly influenced by all the forces of interactions due to the environment. There exists, around a considered site, a short distance organization, that possesses certain symmetrical properties. This symmetry is found obviously in the expression  $\epsilon_j$  of the energy connected to the movement of the studied particle which has several degrees of equivalent freedom (8,9). We call  $\gamma$  a number directly connected with this degree of freedom.

Then, it can be shown that the energy of the carrier trapped in its site can be written:

$$\epsilon_j = \gamma \epsilon_{1j} \quad (8)$$

Carrying the relationship 7 in the expression 8 we find :

$$n_{1j} = \frac{N}{f(T)} \left[ e^{-\left(\frac{\epsilon_{1j}}{kT}\right)} \right]^{-\gamma} \quad (9)$$

When the value of  $\epsilon_{1j}$  is sufficiently weak, that seems to be a very reasonable hypothesis, it is possible to make a first order expansion of the exponential. We obtain :

$$n_j = \frac{N}{f(T)} \left[ 1 - \frac{\epsilon_{1j}}{kT} \right]^{-\gamma} \quad (10)$$

The relaxation time  $\tau_j$  which corresponds to a hop from the state  $\epsilon_j$  over the barrier  $W_H$  is (10):

$$\tau_j = \tau_0 \exp\left(\frac{W_H - \epsilon_j}{kT}\right) \quad (11)$$

that allows :

$$\epsilon_{1j} = \frac{W_H}{\gamma} - \frac{kT}{\gamma} \ln\left(\frac{\tau_j}{\tau_0}\right) \quad (12)$$

from where the expression  $n_j$  in accordance with  $\tau_j$ , when  $f(T)$  contains all the terms independent of  $\tau$ , becomes:

$$n_j = b_1(T) \left[ 1 - \frac{W_H}{\gamma kT} - \frac{1}{\gamma} \ln\left(\frac{\tau_j}{\tau_0}\right) \right]^{-\gamma} \quad (13)$$

$n_j$  denotes the number of hops, arising from the phenomenon of polarization, with relaxation time  $\tau_j$ . This number is proportional to the value of the polarization  $P_j$  due to the hops. We can therefore write:

$$P_j = a(T) \left[ 1 - \frac{W_H}{\gamma kT} - \frac{1}{\gamma} \ln\left(\frac{\tau_j}{\tau_0}\right) \right]^{-\gamma} \quad (14)$$

The expression of  $P_j$  introduced in the relationships 2 and 3 leads to the values of the polarization conductivity from two parameters, characteristic of the material and the phenomenon studied.

Thus, the polarization conductivity can be spelt in the following general form :

$$\sigma'(\omega) = \Phi(T) \int_{\tau_0}^{\infty} \left[ \frac{W_g}{\gamma kT} - \frac{1}{\gamma} \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) \right]^{-\gamma} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (15)$$

in regrouping in  $\Phi(T)$ , all the terms independent of  $\tau$  and with :

$$W_g = \gamma kT + W_H \quad (16)$$

The numerical calculation of integral 15 has been performed in previous works (11).

We have shown that the conductivity of polarization thus follows a law of the form :

$$\sigma'(\omega) = A(T) \omega^{S(T,\omega)} \quad (17)$$



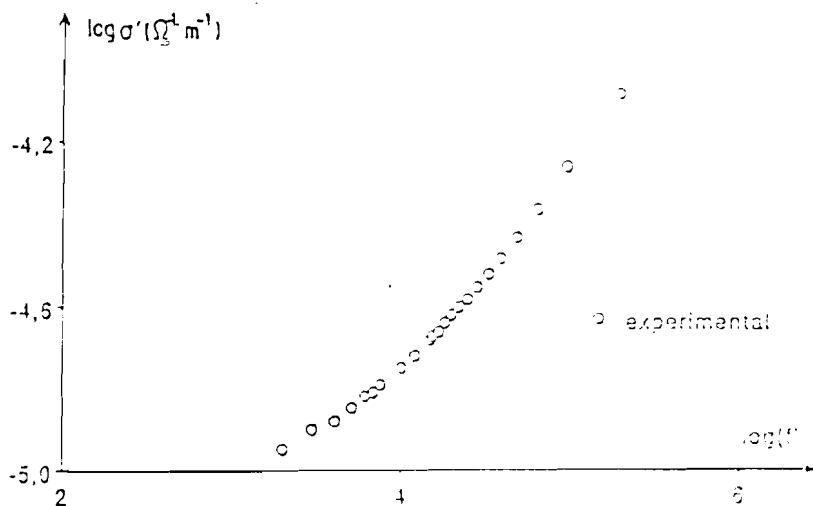


Fig 1. A C conductivity as a function of frequency (T=300 K) at relative water vapor pressure  $P/P^0 = 0.118$ .

4. Experimental Results and Discussion

4.1. Conditioning of the Sample and Experimental Setting. The sample of the zeolite (Faujasite Na-X), are on the form of powder. The powder is compressed up to 25 kbars during 7 hours. The dimension of the following pellets are 130 mm<sup>2</sup> surface and 1 mm thickness. The circular face are gold plated by sputtering (thickness 100 nm). The pellets are degassed at 433 K for 8 hours under vacuum (10<sup>-3</sup> mbar).

The aim is to submit on the zeolite to different water vapor pressures. The evolution of the polarization conductivity is followed as a function of the relative water pressures  $P/P^0$  (P is the water vapor pressure in the system and  $P^0$  the water vapor pressure at the temperature of the zeolite).

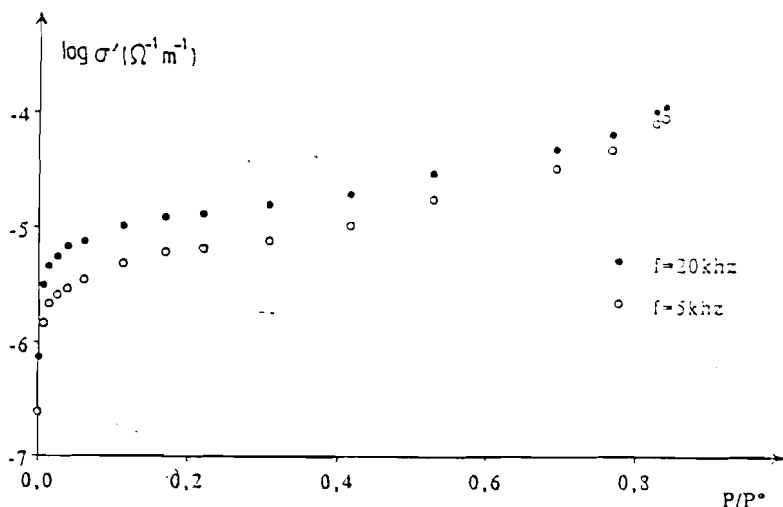


Fig 2. Logarithmic plot of polarization conductivity as a function of water vapor pressure  $P/P^0$  (T=300 K).

After waiting 24 hours for the stabilization, we measured the resistance R and the capacitance C by means of a totally computerized impedancemeter (HP 4192A ). The experiments are performed as a function of frequency in the range 0.1 KHZ - 1 MHz.

The TSDC measurements are performed on samples previously at room temperature under atmospheric pressure (and therefore hydrated).

4.2. Discussion. Fig. 1 are plots of  $\sigma'(\omega)$  as a function of frequency. The conductivity is an increasing function of frequency. It should be pointed out that all the measurements are performed at 300 K. The experimental results, for a given value of  $P/P^0$ , are consistent

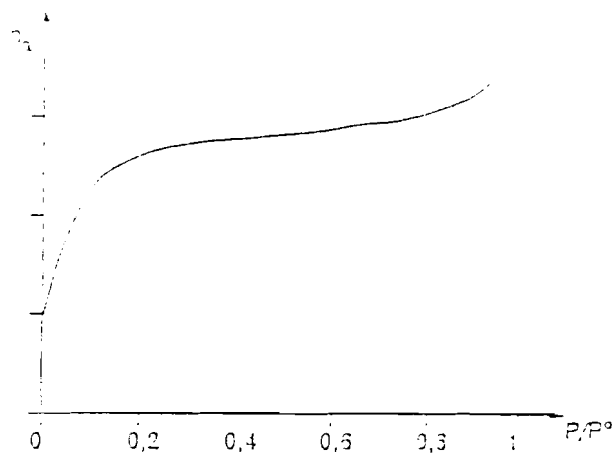


Fig 3. Typical adsorption isotherm of water.

with the experimental law:  $\sigma'(\omega) = A\omega^s$ .

Fig. 2 shows the behavior of  $\log(\sigma'(\omega))$  versus the ratio  $P/P^0$ . For weak relative pressures the conductivity increases steeply up to  $P/P^0 = 0,1$ . There is a small increase for higher relative pressures. This behavior resembles the adsorption isotherm of water: this isotherm has a behavior corresponding to the type I of the Brunauer's classification (Fig. 3). The introduction of water-molecules in the network of the zeolite induces a strong increase of the polarisation conductivity. Thus, the

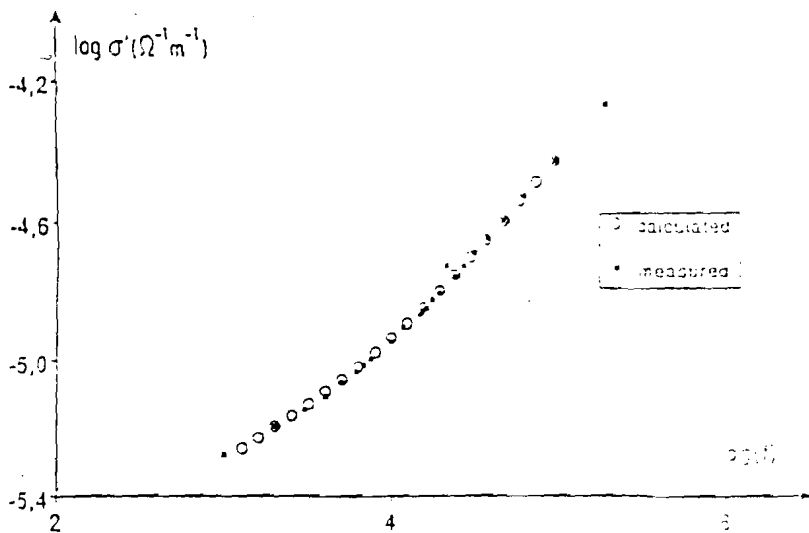


Fig 4. AC conductivity as a function of frequency at  $P/P^0 = 0.054$  ( $T=300$  K).

water molecules adsorbed on the surface seem to behave as dipoles. This confirms the fundamental hypothesis related to the representation of the system by the model.

We can suppose that the first molecules are adsorbed on sites corresponding to the deeper potential wells (that is to say the potential wells where the interactions between the adsorbed molecules and the network are stronger). Then, the adsorbed molecules for  $P/P^0 > 0.1$  are no more adsorbed in sites corresponding to potential wells as deep as the first one. Therefore, the number of molecules which leave the surface is higher when the relative water pressure  $P/P^0$  increases. This obviously explains why a plateau appears for  $P/P^0 > 0.1$ .

These results are interpreted by the developed model.

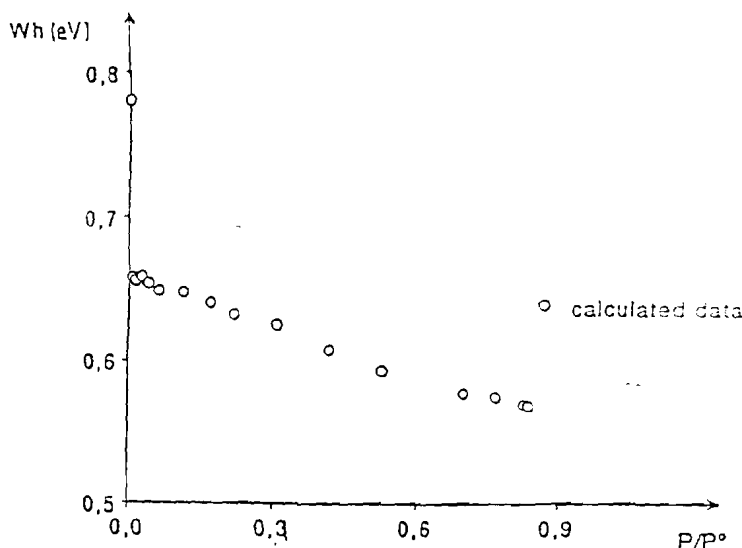


Fig 5. Variation of the potential barrier height as a function of  $P/P^0$  ( $T=300$  K).

We use equation 15 to calculate the theoretical curve. Different values of  $WH$  and  $\gamma$  are introduced in order to fit the experimental curves. For each experimental curve (corresponding to a given value of  $P/P^0$ ), we obtain a value of  $WH$  and  $\gamma$ . We present only, as an exemple, one curve for a value of  $P/P^0 = 0.054$ . Fig 4 shows that the experimental results are satisfactorily represented by the calculated curve.

The use of equation 15 leads to the determination of  $WH$ , the height of the potential barrier. A plot of  $WH$  as a function of  $P/P^0$  is shown in Fig. 5. The shape of  $WH = f(P/P^0)$  can be analyzed by introducing two mechanisms: -

- for  $0 < P/P^0 < 0.0068$ , there is a strong decrease of  $WH$ . We can suppose that this stage corresponds to the filling up of the deeper potential wells due to the adsorption of the first water molecules on the surface of the sample of zeolite.
- for  $0.0068 < P/P^0 < 0.84$ , there is a quasi constant value of  $WH$  ( $WH=0.6$  eV) which might correspond to the filling up of the monolayer. This result confirms the homogeneity of the adsorption site in this zeolite.

The TSDC/RMA experiments confirm the hypothesis of two mechanisms of adsorption. Indeed, in Fig. 6 we can see clearly two peaks of depolarization current as a function of temperature. Moreover, the Fig. 7 shows that the process is reversible, therefore due to the orientation polarization.

### 5. Conclusion

We have shown that the polarization conductivity can be a very interesting tool to study the process of adsorption. Indeed,

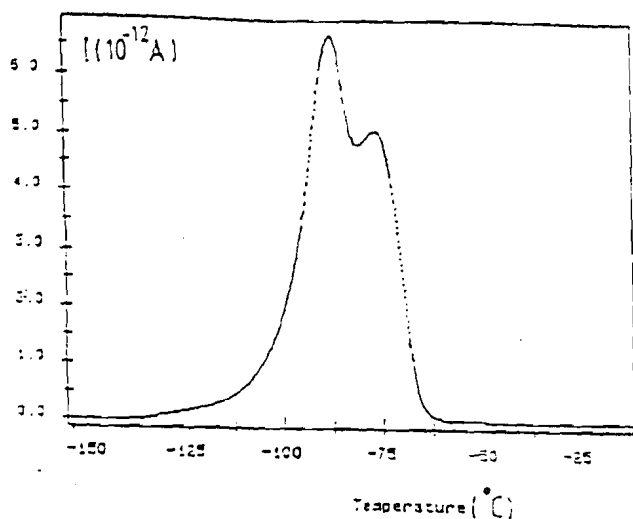


Fig 6. Variation of depolarization current as a function of temperature.

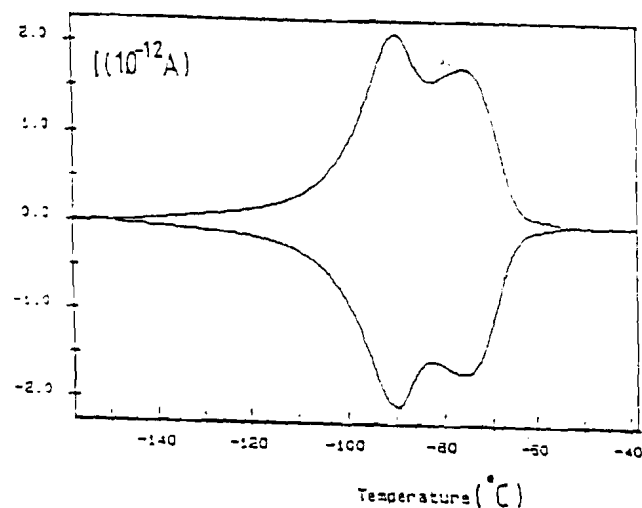


Fig 7. Variation of depolarization and polarization current as a function of temperature.

such a study needs the development of a microscopic model. In that case simple electric measurements can prove very interesting in the analysis of the thermodynamic parameters connected with the adsorption process. Moreover, the comparison of these results with those obtained by TSDC/RMA techniques shows that the two approaches are complementary. This two methods seem to show that there are two mechanisms of water adsorption on the zeolite Na-X:

- the first adsorbed water molecules correspond to the deeper potential wells ( $0.66 \text{ eV} < WH < 0.78 \text{ eV}$ ).
- the adsorption process for  $P/P^0 > 0.1$  corresponds to potential wells which are shallower ( $WH=0.6 \text{ eV}$ ). This step seems to be connected with the filling up of the monolayer.

## 6. References

- [ 1 ] L. Robert, opérations unitaires: Adsorption Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés, n° J2730a, 1-14 (1989)
- [ 2 ] M.H. Simono-Grange, J. Chim. Phys. 10, 84 (1987)
- [ 3 ] J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta and F. Henn, Solid State Ionics 23, 142-147 (1988)
- [ 4 ] J.C. Giuntini, A. Jabobker, J.V. Zanchetta, Clay Minerals 20, 347-365 (1985)
- [ 5 ] J. C. Giuntini, J. Vanderschueren, J.V. Zanchetta and F. Henn, Phys. Rev. B 50, 12489 (1994)
- [ 6 ] F. Buet, J.C. Giuntini, F. Henn, J.V. Zanchetta, Phil. Mag. B 66 77 (1992)
- [ 7 ] R.H. Fowler and E.A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics (Cambridge University Press, London, 1965)
- [ 8 ] E. Kassab, M. Fouquet, M. Allavena, M. Evleth, J. Phys. Chem. 97, 9034-9039 (1993)
- [ 9 ] J. Angyan, M. Alleva, M. Picard, A. Poitier and O. Tapia, J. Chem. Phys. 77, 4722 (1982)
- [ 10 ] M. Pollak and G.E. Pike, Phys. Rev. Lett. 28, 1444 (1972)
- [ 11 ] J.C. Giuntini B. Deroide, P. Belougne and J.V. Zanchetta, Solid State Comm. 62, 739 (1987)
- [ 12 ] R. Calvet, J. Chaussidon, P. Cloos, P. De Kimpe, J.J. Fripiat, M.C. Gastuche, J. Helsen, A. Helli, A. Leonard, D.G. Poncelet, J. Vytterhoven, Gr. Fr. Argiles 14, 59 (1964)

*Paper presented at the 1st Euroconference on Solid State Ionics, Zakynthos, Greece, 11-18 Sept. 1994*

*Manuscript received 18 Oct. 1994*

## Some Remarks on the Ionic Conductivity in NaY Dehydrated Zeolite

A. Abdoulaye, S.Sh. Soulayman<sup>1</sup>, G. Chabanis, J.C. Giuntini,  
J.V. Zanchetta<sup>2</sup> and I. Brach<sup>3</sup>

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Solides, Equipe de Chimie Physique, URA  
D0407, Université de Montpellier II, P1. E. Bataillon, F-34095 Montpellier cedex 05, France

<sup>1</sup>Permanent address: Higher Institute of Applied and Technology, P.O. Box 31983, Damascus, Syria

<sup>2</sup>To whom all correspondence should be addressed

<sup>3</sup>Commission of the European Communities, DG XII-G3, Bruxelles (Belgium).

**Abstract.** On the basis of experimental measurements of the electrical conductivity of the Na-faujasite zeolites (NaY), treated under vacuum up to 673 K for 24 hours, we clearly demonstrate that the behavior of the measured conductivity  $\sigma_{ac}$  of the dehydrated zeolite NaY, over an interval of high frequency change, may be described by a power-law function:  $\sigma_{ac} = A\omega^s$ . The exponent  $s$ , in this case, should be considered as temperature and frequency dependent when the parameter  $A$  is a temperature dependent function. On the other hand, when considering the measured conductivity as a sum of two terms ( $\sigma_{ac} = \sigma_0 + \sigma'(\omega)$ ) resulting from the contributions of the dc and the ac components respectively, we find that one of them obeys the Arrhenius law while the other can be expressed as  $A\omega^s$ . Parameter  $s$  is practically frequency independent when the frequency of the applied electrical field is higher than a characteristic value  $\omega_c$ . A comparison with the measurements performed on NaY dehydrated at 435 K is also included.

### 1. Introduction

Zeolites are aluminosilicates with a large number of different exchangeable cations. They are appealing host materials owing to the ability of their open crystallites to selectively exchange and incorporate both charged and neutral species within void spaces and interconnecting channels. The details of the motion of cations and small molecules located in the pores determine most of the properties of the system. The ion exchange properties of zeolites are important in a broad field of application area associated with them.

Taking into consideration the use of zeolites in a wide variety of industrial processes, they could be called the minerals of this century. Here one can mention their use in ion chromatography, yeast fermentation, waste-water clean-up, gas cleaning, gas sensors, ionic exchangers, molecular sieves, sequestration of radioactive cations, detergent technology [1-6]. There is also a growing scientific interest for developing new materials based on zeolites [7]. Moreover, from a fundamental point of view,

the variety of systems of pores at different size and geometry make zeolites suitable for studying the structure and dynamics of liquids in different geometrical confinement [8].

Structure and composition of various types of zeolites are well understood. Nevertheless, their physical properties have not been deeply studied. There is a paucity of data available to cation-exchangeable kinetics, although, one can mention some progress in this area [5]. In particular, there is some disagreement about the mechanism of dielectric relaxation and the types of ions responsible for the relaxation process in these materials. Some papers assign the relaxation loss to hopping of cations between different sites in the framework [9] and others conclude that the dielectric relaxation appears to be unaffected by the monovalent cation present [10]. It was shown that the conduction in zeolites is not due solely to motion of exchangeable metal cations [11]. There is also a contribution from hydrogen/oxonium ion migration. However, most investigations on the conductivity of zeolites have

been made on hydrated zeolites (see for example [12,13]). Only few works on the conductivity of dehydrated zeolites have been published [2,14-16]. However some useful information on the Na-ion distribution in the dehydrated sodium Y-zeolite (Si/Al = 2.46) may be found [17].

Dielectric relaxation spectroscopy, impedance spectroscopy, d.c. conductivity and thermally stimulated depolarization currents (TSDC) measurements are widely used to study the motion of ions both in dry and hydrated zeolites. Several experimental techniques have been used to investigate the changes in the molecular mobility of water and other adsorbates induced by the confinement in the pores of zeolites. Our approach is based on the use of the dielectric method of (TSDC) as well as on the low-frequency impedance spectroscopy.

The present paper is a contribution to the study of the conductivity of a dehydrated zeolite, a NaY zeolite, degassed at two temperatures (435 K and 673 K) using the low-frequency impedance spectroscopy.

## 2. Experimental Procedure

Faujasite zeolite used in this study is synthesized elsewhere [18]. Taking into account the general formula of faujasites zeolites:  $\text{Na}_x(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{92-x} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , where  $m$  is the number of hydration water molecules and  $x$  is the number of exchangeable cations, the chemical composition of the sample could be determined if the ratio Si/Al is known. The results of the chemical analysis (Si/Al = 2.5) were confirmed by microanalysis using microsonde technique. The crystallinity of the samples was affirmed by X-ray diffraction.

Zeolite powder was compacted under a pressure of  $3 \times 10^8$  Pa in the form of pellets of 13 mm in diameter and of 0.8 mm in thickness. The compactness of the sample is found to be equal 0.87. Electric contacts were deposited by sputtering platinum film onto the sample plane surfaces. In order to measure the polarization conductivity, a measuring cell is used [19] allowing measurements under vacuum. A thermocouple has been placed near the sample in order to measure its temperature. This procedure allows to obtain the value of the actual temperature with an accuracy of  $\pm 1$  K. This cell consists essentially of a flat-plate capacitor into which the sample can be inserted.

The sample, inserted in the measuring cell, has been dehydrated at 673 K for 24 hours (NaY1) under a pressure of  $10^{-2}$  mbar. The polarization conductivity is then measured still under vacuum. The application of a sinusoidal electric field allows to determination of the real and ima-

ginary parts of the electrical permittivity. These parts are evaluated by measuring respectively the components in phase and the components shifted by  $0.5 \pi$  with regard to the voltage imposed. This is achieved by an impedance analyzer (Hewlett-Packard 4190A) in the frequency range of 10 Hz - 10 MHz. The input impedance of the analyzer is larger than  $10 \text{ M}\Omega$  and its sensitivity of 1.2 pF which allows to obtain the accuracy of 3.5% [20]. The same procedure was repeated for another sample but dehydrated at 435 K (NaY2).

The measurements of the polarization conductivity are made under vacuum in the temperature interval expanded from ambient temperature up to the dehydration temperature.

## 3. Results and Discussions

At low frequency, the conductivity is practically frequency independent  $\sigma_0$  [21]. Its value is proportional to the measured d.c. electronic conductivity in the case of electronic conductors and its behavior corresponds to the electrical properties of a sample having 'free charge' [22]. Therefore, it can be considered as the d.c. conductivity related to the long range diffusion of ions (electrodes effects are not considered). In the proper temperature domain, one observes that the d.c. conductivity (Fig. 1) obeys the Arrhenius relation:

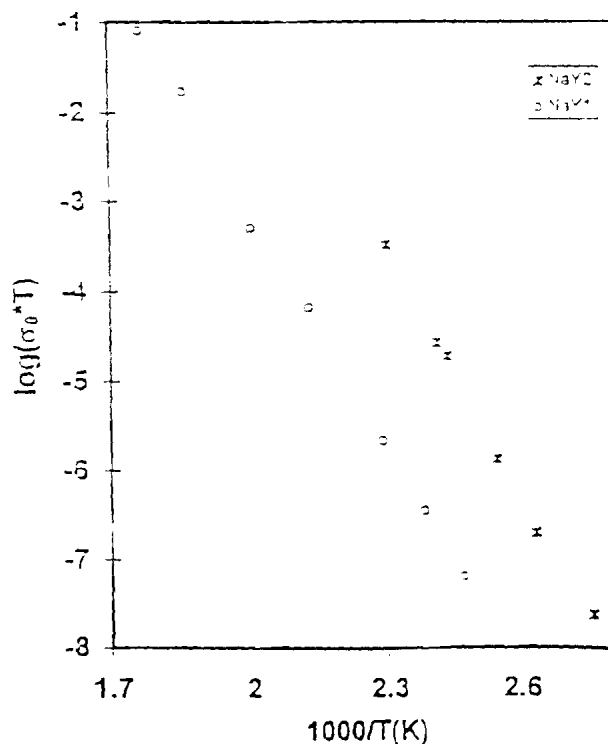


Fig. 1. Arrhenius plots of temperature dependence of the dc conductivity  $\sigma_0$  of NaY1 and NaY2.

$$\sigma_0 T = B \exp\left(-\frac{E_{dc}}{\Theta}\right) \quad (1)$$

where  $\Theta = k_B T$ ,  $k_B$  being the Boltzmann constant,  $E_{dc}$  the d.c. activation energy and  $B$  is the pre-exponential factor. The values of these parameters are:

$$B = 1.72 \times 10^{14}, E_{dc} = (0.74 \pm 0.01) \text{ eV in the case of NaY1}$$

$$B = 4.90 \times 10^{17}, E_{dc} = (0.80 \pm 0.01) \text{ eV in the case of NaY2.}$$

It can be seen that the d.c. activation energy  $E_{dc}$  of NaY2 is slightly larger than that of NaY1. This does not indicate that NaY1 is more conductive as shown in Fig. 1. In order to make a real comparison, one must take into consideration either the values of  $\sigma_0$  or the values of the activation energy in combination with the pre-exponential factor. In this case we can conclude that NaY2 is more conductive than NaY1. Figure 2 shows as examples the frequency dependent conductivity,  $\sigma_{ac}$ , for the two zeolites NaY1 and NaY2, at two temperatures (322 K and 380 K).

It can be seen that the curves related to the sample NaY2 do not exhibit the usual behavior. This has been a limit in the interpretation of the dissipative part of the conductivity,  $A\omega^5$ . The corresponding curves of conductivity show two domains of relaxation ascribed to extra-lattice cations. A relaxation characteristic of low fre-

quency (high energy) and a relaxation related to high frequency (low energy) corresponding to cations present in two types of sites of the zeolite. Indeed, it is known that in the structure of faujasite, there are, at least, three types of sites where the cations are distributed as a function of degassing temperature as well as the measuring temperature [17].

This is not been observed on the sample NaY1 degassed at 673 K, because the interaction between sites are weak and consequently the energy difference between the different types of sites occupied by the cations is also small [17]. As a consequence, we did not detect the two relaxation phenomena on the polarization results in the frequency and temperature domains under study.

At very high frequencies, in the infrared region, an absorption peak may be observed. This is due to rattling motion of the ions about their respective sites [23]. There is an intermediate frequency region, at which the conductivity increases rapidly with frequency. The width of this region depends on temperature.

Concerning the d.c. conductivity one can conclude that a wider temperature range would be necessary to firmly establish the Arrhenius behavior. This fact and the uncertainty in  $E_{dc}$  values, rule out meaningful discussion of a mechanism in terms of the Arrhenius pre-factor  $B$

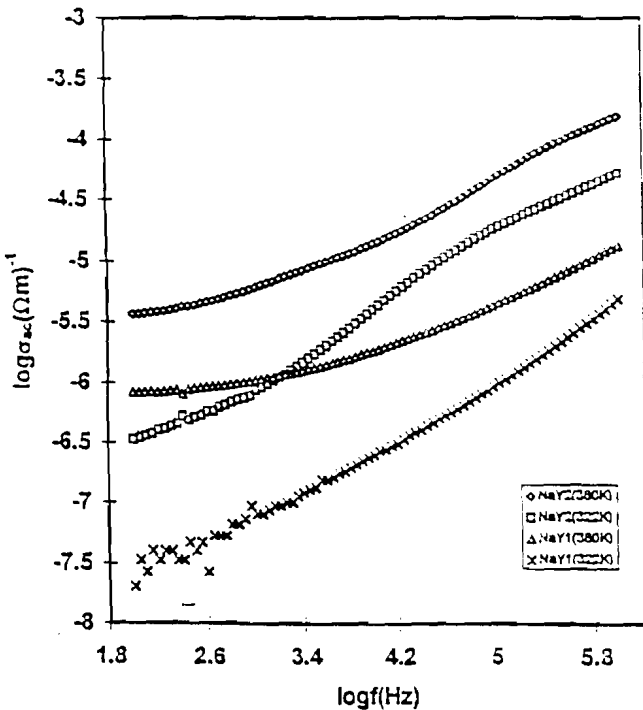


Fig. 2. Measured conductivity cycac of NaY1 and NaY2 samples as a function of frequency at two temperatures ( $T = 322$  K and  $T = 380$  K).

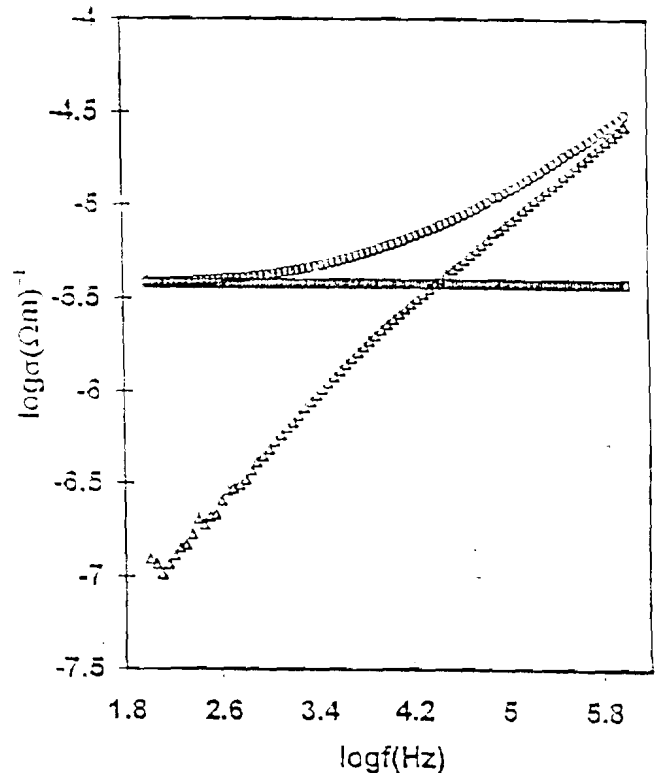


Fig. 3. Frequency dependence of  $\sigma_{ac}$  and its components of NaY1 sample at  $T = 420$  K. (o)  $\log \sigma_{ac}$ ; ( $\Delta$ )  $\log \sigma_0$ ; ( $\Delta$ )  $\log \sigma'(\omega)$

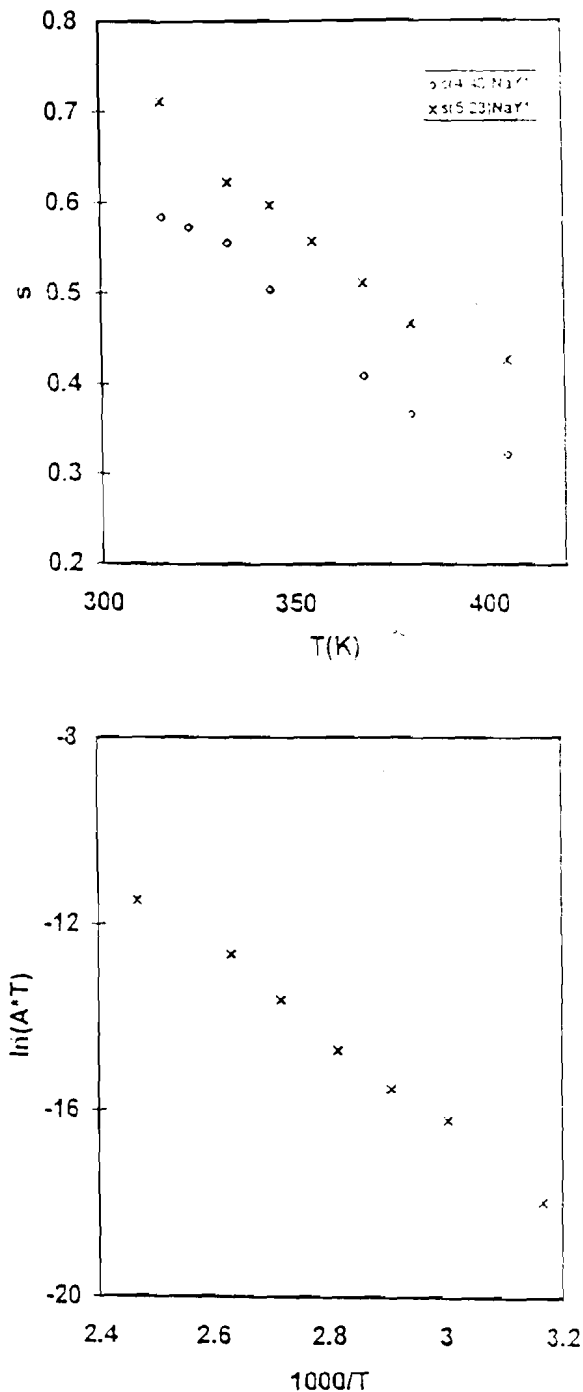


Fig. 4. (a) Temperature dependence of parameter A (NaY1 sample); (b) Temperature dependence of parameter s (NaY1 sample) at two frequencies ( $\log f = 4.43$  and  $\log f = 5.23$ ).

[12]. However, the measured electrical conductivity  $\sigma_{ac}$  can be generally represented by the sum of two terms:

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 + \sigma'(\omega) \quad (2)$$

where  $\sigma'(\omega)$  is the frequency-dependent relaxation electrical conductivity. Even equation (2) is regularly questioned [24], it could be considered as a direct result of applying

an electric field to a material having properties depending on both dielectric and semiconductor characteristics. In fact, the charge motion could then be ascribed to two distinct processes: a diffusion process resulting from the field propagation and a polarization process resulting from the oscillating field. Thus the experimentally determined conductivity  $\sigma_{ac}$  is the result of the measurement of the current density. Here it must be noted that, according to the given interpretation of the electrical conductivity, the polarization conductivity cannot appear unless the studied sample, submitted to alternating electric field, contains 'bound charges'. At any case, it is necessary to know how ionic charges moves in both space and time domains to approach a good understanding of the conductivity process. The determination of the activation energy may be a possibility to discriminate the different kinds of motions [25]. In [1], it was mentioned that for dehydrated zeolites the mechanism for cationic polarization is connected to the movement of the extra framework cations between different cations sites. The authors claim that long-range cationic transport was almost impossible because zeolites are polycrystalline materials and moreover cationic migration is limited to crystallites [26,27]. It is known that polycrystalline materials have a lower conductivity than that observed on the bulk. Still, a cationic migration limited to crystallites seems to us a very questionable debate.

Meyer et al. [28] have mentioned, following Funke [29], that, for fixed temperature T, the conductivity  $\sigma_{ac}$  exhibits a dc plateau at low frequencies (below some crossover frequency) and follows an approximate power law behavior at larger frequencies. For example, it is proposed that  $\sigma_0$  is observed at very low frequency. At high frequency, a dispersive regime would take place, and continue up to phonon frequencies. The corresponding component is generally written as  $\sigma'(\omega) = \sigma_{ac} = A\omega^s$ . The exponent s tends to increase by lowering the temperature.

The experimental verification indicates (see Fig. 3) that, as a matter of fact, the a.c. conductivity is reduced to  $\sigma_0$  from  $\omega \rightarrow 0$ .

Concerning A and s, it is found that s is a frequency and temperature dependent parameter, and A a temperature dependent parameter (see Figs. 4a and 4b). These figures refer to experimental results on samples for which the  $\sigma_0$  component is not observed. Moreover, parameter A is supposed to be thermally activated [30,31]:

$$A = \frac{A_1}{T} \exp\left(-\frac{E_{ac}}{\Theta}\right) \quad (3)$$

If we accept this point of view, it is possible to calculate in the case of NaY1, and for high frequency  $A_1 = 1.77 \times 10^5$  and  $E_{ac} = 0.82$  eV. The  $E_{ac}$  parameter is known as the a.c. activation energy [31]. Here again such a proposition, although interesting, seems highly debatable.

Concerning the frequency  $\omega_c$  at which approximation is applied when a  $\sigma_0$  component appears there is not a precise picture. It is different from one author to another one. According to recent works [22,32],  $\omega_c$  is the frequency at which there is a transition to a frequency independent conductivity. Therefore, its value is not determined clearly. The usual condition consists in taking  $\sigma_{ac}/\sigma_0 > 2$  [30,31]. Moreover, an additional condition ( $\sigma_{ac}/\sigma_0 > 10$ ) has been proposed [22] which sets the accuracy on the calculation of the parameter  $s$ . According to this condition it seems difficult to apply the approximation  $\sigma_{ac} = A\omega^s$  to analyze the results obtained on sufficiently conducting solids (which however possess the highest number of possibilities for industrial use). The evaluation of exponent  $s$  using experimental data on the measured total conductivity  $\sigma_{ac}$ , includes non zero offsets  $\sigma_0$ . The use of incorrect values for offsets can result in large errors in the estimated values of  $s$ .

At high temperatures, when the  $\sigma_0$  component is observed, and according to equation (2), the dispersive part of the measured conductivity  $\sigma_{ac}$  can be expressed as:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{ac} - \sigma_0 \quad (4)$$

The behavior of  $\sigma'(\omega)$  is clearly demonstrated on Fig. 3 for NaY1. Moreover, even the behavior of  $\sigma'(\omega)$  is very similar to that of  $\sigma_{ac}$  at high frequencies ( $\omega > \omega_c$ , where  $\omega_c$  is chosen arbitrarily when  $\sigma_{ac}/\sigma_0 = 2$ ), there are many informations which could be deduced from  $\sigma'(\omega)$ . In order to demonstrate that, we express  $\sigma'(\omega)$  over the whole range frequency, as:

$$\sigma'(\omega) = A\omega^s \quad (5)$$

where  $s$ , in general, could be function of temperature, frequency and of the studied material. Under these circumstances the values of parameter  $s$ , are determined on the frequency range corresponding to the chosen ratio  $\sigma_{ac}/\sigma_0$ . It is found that there is a characteristic value of the frequency of the applied electric field over which the parameter  $s$  is practically frequency independent. On the other hand, the temperature dependence of the parameters  $A$  and

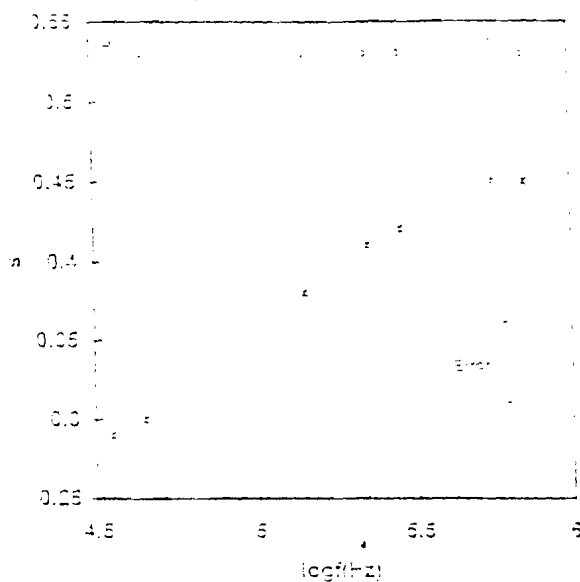


Fig. 5. Frequency dependence of parameters  $s$  at  $T = 420$  K (NaY1 sample  $\omega \geq \omega_c$ ): ( $\times$ )  $\sigma_0$  is not subtracted; ( $\circ$ )  $\sigma_0$  is subtracted.

$s$  is very weak. Typical values of  $A$  and  $s$  are the following:  $-8.34$  at  $T = 405$  K and  $-7.82$  at  $T = 470$  K for  $\log A$  and  $0.52 - 0.54$  in the same temperature range for  $s$ . When studying the behavior of  $\sigma(\omega)$  regarding the frequency, one can mention that the ratio  $\sigma'(\omega)/\sigma_0$  turns sharply downward, especially at high temperatures (Fig. 3). This ratio shows the existence of the well discussed peak in  $\epsilon''(\omega) = \frac{\sigma'(\omega)}{\epsilon_0 \omega}$  near  $\omega_c$  [33] ( $\epsilon_0$  is the vacuum permittivity).

The values of the characteristic frequency  $\omega_c$  is supposed to follow an Arrhenius law. The corresponding activation energy represents more or less the d.c. activation energy, or at least is directly related to  $E_{dc}$ . We used such a representation and obtain results in agreement with the analysis given by Jain and Mundy [34]. The values of  $E_m$  are respectively  $(0.72 \pm 0.02)$  eV for NaY1 and  $(1.01 \pm 0.02)$  eV for NaY2. These activation energies are often called "migration energies" [34].

Parameters  $A$  and  $s$  have not been determined by the usual way on the curves corresponding to NaY2. The exploitation of these curves is limited to the value of the d.c. component  $\sigma_0$  and the value of the characteristic frequency  $\omega_c$ , leading respectively to the activation energy  $E_{dc}$  and to the migration energy  $E_m$ .

However, for the study of the polarization phenomenon, it is necessary, as already seen, to subtract the d.c. conductivity to the total measured one, in order to avoid rather large errors on the determination of the parameters  $A$  and  $s$ . The values corresponding to  $\sigma'(\omega)$  when  $\sigma_0$  is



not subtracted are, of course, undoubtedly wrong as shown in Fig. 5.

The subtraction of the dc component,  $\sigma_0$ , used in this work leads to two disadvantages. The first one is related to nature of the geometric composition. The second, which depends on the preceding, and therefore on the accuracy of the experimental measurements, leads to lack of detail on the conductivity at low frequency. However, for the sample degassed at 673 K (NaY1), it appeared at high temperature (and for frequencies higher than  $\omega_c$ ) a domain where parameter  $s$  is almost constant ( $\sim 0.54$ ). It is a region comparable to that identified by Jonscher in disordered solids [33]. It corresponds, in the case of dehydrated faujasites, to a conduction mechanisms implying hops of exchangeable cations ( $\text{Na}^+$ ) between neighbouring sites. These hops are highly influenced by the environment of the cation concerned with the hop i. e. the anionic network and the other exchangeable cations. Indeed these parameters determine the strength of the electrostatic interactions.

#### 4. Conclusion

By means of polarization conductivity measurements we have demonstrate that the degassing temperature has an important action on the distribution of the exchangeable cations.

On the basis of experimental results, we have shown that the frequency domain in which the study of the polarization phenomenon is possible, is reduced when the measuring temperature increases. To make the d.c. conductivity negligible at high frequency is an approximation which can imply errors in the determination of parameters  $A$  and  $s$ . They are determined within an acceptable precision using the approximation  $\sigma'(\omega) = \sigma_{ac} - \sigma_0 = A\omega^s$ . We also have introduced a comparison between samples heat treated at two different temperatures. These cations form a disordered system which is rearranged in the crystalline structure of the zeolite depending of the hydration of the sample.

#### 5. Acknowledgment

The authors are grateful to Drs. F. Di Renzo and E. Sauvage for supplying the samples and helpful discussions.

#### 6. References

- [1] O. Vigil, J. Fundora, F. Leccabue and B.E. Watts, *Phys. Stat. Sol. a* **141**, K37 (1994).
- [2] G. Kelemen and G. Schon, *J. Mater. Science* **27**, 6036 (1992).
- [3] O. Vigil, J. Fundora, H. Villavicencio, M. Hernandez-Velez and R. Roque-Maiherbe, *J. Mater. Science Lett.* **11**, 1725 (1992).
- [4] O. Vigil, H. Heredia, F. Leccabue and B. E. Watts, *phys. Stat. Sol. a* **135**, K71 (1993).
- [5] M.D. Baker, J. Zhang and M. Bobnen, *J. Phys. Chem.* **99**, 6635 (1995).
- [6] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, R.E. Krieger Publishing, Malabar, FL, 1984.
- [7] See for example, a special topic on new frontiers in Material Science, *Science* **263**, 1698 (1994).
- [8] H. Lechert and W.D. Basler, *J. Phys. Chem. Sol.* **50**, 497 (1989), P. Pissis and D. Daoukaki-Diamanti, *J. Phys. Chem. Sol.* **54**, 701 (1993).
- [9] T. Ohgushi, *Bull. Chem. Soc., Japan* **61**, 1109 (1988).
- [10] A. Szasz, S. Sabet and J. Lism, *Acta Chim. Hungar.* **125**, 37 (1988).
- [11] E. Krogh Andersen, J.G. Krogh Andersen, E. Skou and S. Yde Andersen, *Sol. Stat. Ionics* **18**, 1171 (1986).
- [12] R.C.T. Slade, H. Jinku and G.B. Hix, *Sol. Stat. Ionics* **57**, 117 (1992).
- [13] N.H. Mongensen and E. Skou, *Sol. Stat. Ionics* **77**, 51 (1995).
- [14] I.R. Beattie and A. Dyer, *Trans. Farad. Soc.* **53**, 61 (1957).
- [15] D.N. Stamires, *J. Chem. Phys.* **36**, 3174 (1962).
- [16] T. Ohgushi and S. Sato, *J. Sol. Stat. Chem.* **37**, 95 (1990).
- [17] J.J. Van Dun, Kr. Dhaeze, W.J. Mortier and D.E. W. Vaughan, *J. Phys. Chem. Sol.* **50**, 469 (1989).
- [18] F. Di Renzi, F. Fajula, F. Figueras, M. Agnès Nicole and T. Des Courieres, *Synthesis of Microporous Materials*, M.L. Occelli and H.E. Robson (eds), Van Nostrand Reinhold, New-York **1**, 105 (1992).
- [19] J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, I. Brach and S. Diaby, *Advanced Methodology, in Coals Characterized* (Elsevier, Amsterdam 1990).
- [20] J.C. Giuntini, A. Jabobker and J.V. Zanchetta, *Clay Miner.* **20**, 347 (1985).
- [21] H. Jain and O. Kanert, in: *Defects in Insulating Materials*, O. Karnet and J.M. Specht (eds), World Scientific, Singapore **1**, P. 274 (1993).

- [22] J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta and F. Salam, *Mat. Science and Engineering B* **33**, 75 (1995).
- [23] H. Jain and W.C. Huang, *J. Non-Cryst. Sol.* **172**, 1334 (1994).
- [24] A. Hunt, *J. Non-Cryst. Sol.* **160**, 283 (1993).
- [25] Ph. Colomban and J.C. Badot, *Sol. Stat. Ionics* **6**, 55 (1993).
- [26] A.R. Haydar and A.K. Jonscher, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I* **82**, 3535 (1985).
- [27] J.P. Tabourier, J.C. Carru and J.W. Wacrenier, *J. Chem. Phys.* **87**, 43 (1990).
- [28] M. Meyer, Ph. Maass and A. Bunde, *J. Non-Cryst. Sol.* **172**, 1292 (1994).
- [29] K. Funke, *Prog. Sol. Stat. Chem.* **22**, 111 (1993).
- [30] A.S. Nowick, B.S. Lim and A.V. Vaysleyb, *J. Non-Cryst. Sol.* **172**, 1243 (1994).
- [31] D.P. Almond and A.R. West, *Sol. Stat. Ion.* **9**, 277 (1983).
- [32] J.C. Dyre, *J. Non-Cryst. Sol.* **135**, 219 (1991).
- [33] A.K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids* (Chesla Dielectric, London 1983).
- [34] H. Jain and J.N. Mundy, *J. Non-Cryst. Sol.* **91**, 315 (1987).

*Paper presented at the 2nd Euroconference on Solid State Ionics, Funchal, Madeira, Portugal, Sept. 10-16, 1995*

*Manuscript received Nov. 24, 1995*

Reprinted from

---

# MICROPOROUS MATERIALS

---

Microporous Materials 3 (1997) 53-58

Polarization conductivity in dehydrated zeolites NaY and HY

A. Abdoulaye, S.Sh. Soulayman<sup>1</sup>, G. Chabanis, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta \*

*Laboratoire de physico-chimie de la matière condensée, Equipe de Chimie Physique, URA D0407,  
Université Montpellier II, Place E. Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 05, France*

Received 16 February 1996; accepted 24 May 1996



# MICROPOROUS MATERIALS

## Editor

J. Weitkamp, Institut für Technische Chemie I, Universität Stuttgart, D-70560 Stuttgart, Germany.  
For express letters, courier, parcels use delivery address: Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart,  
Germany.

## Consulting Editor

P.A. Jacobs, Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse, Katholieke Universiteit Leuven,  
Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Leuven (Heverlee), Belgium

## Regional Editors

M. Stöcker, SINTEF Applied Chemistry, P.O. Box 124 Blindern, N-0314 Oslo, Norway

S.L. Suib, Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, University of  
Connecticut, Box U-60, Room 151, 215 Glenbrook Road, Storrs, CT 06269-3060, USA

T. Yashima, Chemistry Department, Tokyo Institute of Technology, Chokayama, Meguro-ku,  
Tokyo 152, Japan

## Editorial Board

J.N. Armor (Allentown, PA, USA)

G. Bellussi (Milan, Italy)

H.K. Beyer (Budapest, Hungary)

H. Chon (Taejon, South Korea)

A. Clearfield (College Station, TX, USA)

D.R. Corbin (Wilmington, DE, USA)

M.E. Davis (Pasadena, CA, USA)

G. Eder (Enschede, Netherlands)

S. Ernst (Stuttgart, Germany)

F. Fajula (Montpellier, France)

H.C. Foley (Newark, DE, USA)

P. Gallezot (Villeurbanne, France)

J.M. Garces (Midland, MI, USA)

R.F. Howe (Kensington, Australia)

Y. Izumi (Nagoya, Japan)

K. Jansen (Delft, Netherlands)

H. Kessler (Mulhouse, France)

L.B. McCusker (Zürich, Switzerland)

M.L. Occelli (Atlanta, GA, USA)

C.T. O'Connor (Cape Town, South Africa)

Y. Ono (Tokyo, Japan)

H. Pfeifer (Leipzig, Germany)

T.J. Pinnavaia (East Lansing, MI, USA)

R.A. Schoonheydt (Heverlee, Belgium)

G. Schulz-Ekloff (Bremen, Germany)

F. Schüth (Frankfurt, Germany)

K. Segawa (Tokyo, Japan)

T. Tatsumi (Tokyo, Japan)

R. Xu (Changchun, China)

S.L. Zones (Richmond, CA, USA)

**Aims and Scope:** *Microporous Materials* is an international journal devoted to all aspects of zeolites and other microporous solids, including the practical applications of such materials. The scope covers the following: preparation and characterization; chemical and physical modification; separation and purification by diffusion, sorption and molecular sieving; applications in environmental protection such as waste disposal or removal of pollutants; process modelling and scale-up studies; host/guest interactions; applications in electronics, electrochemistry, optical devices, sensors, membranes, hydrogen storage and heat pumps.

The journal welcomes original research papers, reviews, case studies, state-of-the-art reports and short communications describing work on crystalline and amorphous solids such as zeolites and related materials: carbon molecular sieves; pillared clays; clathrates, urea and other host substances, and microporous metal oxides. In addition each volume includes a *Patent Section* containing critical reviews of the relevant patent literature. A *News Section* features highlights of new developments in the field, meeting reports, book reviews and, occasionally, a calendar of forthcoming events.

*Microporous Materials* has no page charges

## Polarization conductivity in dehydrated zeolites NaY and HY

A. Abdoulaye, S.Sh. Soulayman<sup>1</sup>, G. Chabanis, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta \*

*Laboratoire de physico-chimie de la matière condensée, Equipe de Chimie Physique, CIRA D0467,*

*Université Montpellier II, Place E. Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 05, France*

Received 16 February 1996; accepted 24 May 1996

### Abstract

The ionic conductivity of the dehydrated faujasite zeolites NaY and of its protonated form HY is determined experimentally by low-frequency impedance spectroscopy. Experiments were carried out in the frequency range 10 Hz–10 MHz at temperatures from ambient to 634 K. It is clearly shown that the measured conductivity could be considered as a sum of two terms. The dc term obeys the Arrhenius equation while the polarization term could be expressed as  $A\omega^b$ . The conduction phenomena, including the polarization processes, are ascribed to cation movements localized in supercages. Moreover, it is found that the parent zeolite NaY is more conductive than its protonated form HY.

**Keywords:** NaY zeolites; HY zeolites; Dehydrated zeolites; Conductivity

### 1. Introduction

Faujasite is one of the numerous types of zeolites which are alumino-silicates with a large number of different exchangeable cations. The silica and alumina tetrahedra are arranged in a lattice in such a way that the migration of small molecules and ions, through the interior of the crystal, is permitted [1,2]. Moreover, the large interconnected cages in the crystalline microporous solids can take up water without significant changes in structure.

The general chemical formula of zeolites is of the form  $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_{192-x} \cdot mH_2O$ , where  $m$  is the number of hydration water molecules and  $n$  is the valence of the exchangeable cation  $M$ . Some of the zeolite species are natural while the others

can be synthesized as shown by Milton since 1959 for the faujasite types [3].

The ion exchange properties of zeolites are important for a large domain of application associated with these materials. Here, one can mention their use in ion chromatography, yeast fermentation, wastewater cleanup, gas cleaning, gas sensors, ionic exchangers, molecular sieves, sequestration of radioactive cations, detergent technology, etc. [3–3]. There is also a growing scientific interest in developing novel materials based on zeolites<sup>2</sup>.

The equilibrium properties of binary and ternary exchange systems were the subject of a considerable research effort devoted to the understanding of zeolite ion exchange (see for example [8,10,11]). In contrast to equilibrium studies, there is a paucity of data available pertaining to cation-exchange

\* Corresponding author. Fax: +33-67-144290.

<sup>1</sup>Permanent address: Higher Institute of Applied and Technology, P.O. Box 31983, Damascus, Syria.

<sup>2</sup>See for example, a special topic on new frontiers in material science Ref. [9].

kinetics, although there has been some progress in this area [7]. However, in spite of the good level of understanding of the structures and compositions of zeolites and of their wide industrial use, there is some disagreement about the mechanism of dielectric relaxation in these materials. Some papers assign the relaxation loss to hopping of cations between different sites in the framework [12], and others conclude that the dielectric relaxation appears to be unaffected by the monovalent cation present [13]. However, most investigations of the conductivity of zeolites have been made on hydrated materials (see for example [14, 15]). Only few investigations on the conductivity of dehydrated zeolites have been published [2, 4, 16-18]. Some useful information on the Na-ion distribution in the dehydrated sodium Y-zeolite (Si:Al = 2.46) may be taken from [19].

In order to make assertions concerning alkali metal conduction in zeolites, it is necessary to investigate them in the dehydrated state to exclude the contribution of other ions in the conduction. Therefore, the present paper is intended to contribute to the microscopic description of the polarization conductivity phenomena in the dehydrated zeolites. This study will be restricted to the dehydrated faujasite zeolites NaY and HY. It is based on the low-frequency impedance spectroscopy measurements.

## 2. Samples and experimental procedure

The samples used in this work are commercial products. The faujasite NaY and its protonated form HY is provided by Linde Company. The references are reported in Table 1. The chemical composition of the samples has been verified by elemental analysis and leads to a ratio Si:Al = 2.5. The results of the analyses were confirmed by the

microanalysis using the microprobe technique. The crystallinity of the samples was affirmed by X-ray diffraction.

Zeolite powder was compacted under a pressure of  $3 \times 10^4$  Pa in the form of pellets of  $\varnothing 13$  mm and of 0.3 mm thickness. The compactness of the NaY zeolite was found to equal 0.87. Electric contacts were deposited by sputtering platinum films onto the sample plane surfaces. In order to measure the polarization conductivity, a measuring cell is used [20]. This cell consists essentially of a flat-plate capacitor into which the sample can be inserted.

Before measuring the conductivity, the sample is dehydrated at 673 K for 24 h under a vacuum of 1 Pa. The polarization conductivity measurements are performed under this vacuum. The application of a sinusoidal electric field allows the measurement of the real and imaginary parts of the electrical permittivity. These parts are evaluated by measuring, respectively, the components in phase and the components shifted by  $90^\circ$  with regard to the voltage imposed. This is achieved by an impedance meter analyzer (Hewlett-Packard 4192A) in the frequency range of 10 Hz to 10 MHz. The input impedance of the analyzer is larger than 10 M $\Omega$ , and its sensitivity of 1.2 pF allowing one to achieve an accuracy of 3.5% [21].

The measurements of the polarization conductivity are made in the temperature interval expanded from ambient temperature up to 634 K.

## 3. Results and discussions

The measured conductivity  $\sigma_{ac}$  of many non-metallic materials may be expressed in the form [22]

$$\sigma_{ac}(\omega, T) = \sigma_0 + \sigma'(\omega) \quad (1)$$

Table 1  
Specifications of the samples and values of the different activation energies

Sample	Origin	Reference	Si:Al	$E_{ac}$ (eV)	$E_0$ (eV)	$E_{1c}$ (eV)
NaY	Linde	Sk40	2.5	0.74	0.72	0.82
HY	Linde	LZ62	2.5	0.95	0.39	1.18

where  $\omega$  is the circular frequency of the applied electric field,  $T$  the temperature, and  $\sigma_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma_{ac}$ . The first term of Eq. (1),  $\sigma_0$ , is generally called the dc conductivity while the second term,  $\sigma(\omega)$ , is the purely dispersive component of  $\sigma_{ac}$ . The experimental evolution of  $\sigma_{ac}$  as a function of frequency and temperature is depicted in Fig. 1. According to this figure which has also a comparative character for two temperatures ( $T=368$  K and  $T=420$  K), one can conclude that NaY is more conductive than its protonated form. Moreover, the protonated form HY is highly resistant at ambient temperature, and reaches the limit of the apparatus. It could be expected, that the exchange of  $\text{Na}^+$  ions by the protons  $\text{H}^+$  would create an increase of the conductivity, taking into account the high mobility of the proton compared to that of sodium. However, the conductivity of the exchanged zeolite is weaker than that of the parent one. This is explained by the fact that the protons can interact with the anionic network, forming hydroxyl groups (Brønsted sites). The protons are thus strongly

bound to the oxygens of the network, and produce a decrease of the carriers concentration. In contrast, the sodium ions are more weakly bound.

It is usually supposed that  $\sigma_0$  obeys the Arrhenius law. It is in reality Eyring's law:

$$\sigma_0 = \frac{B}{T} \exp\left(-\frac{E_{10}}{\theta}\right) \quad (2)$$

where  $B$  is the pre-exponential factor,  $E_{10}$  is known as the dc activation energy and  $\theta = k_B T$  where  $k_B$  is the Boltzmann constant. If we assume that the activation energy is temperature independent then Eq. (2) implies that a plot of  $\ln(\sigma_0 T)$  versus  $T^{-1}$  should yield a straight line having a slope of  $-E_{10}/k_B$ . This approximation was found, experimentally, to be acceptable in the case of the mentioned zeolites (see Fig. 2). The activation energy  $E_{10}$  equals  $(0.74 \pm 0.01)$  eV in the case of NaY and  $(0.95 \pm 0.01)$  eV in the case of HY. Considering the accuracy of the determination, the value of the pre-exponential factor is practically the same for the two zeolites:  $\ln B \approx (14.5 \pm 0.3)$

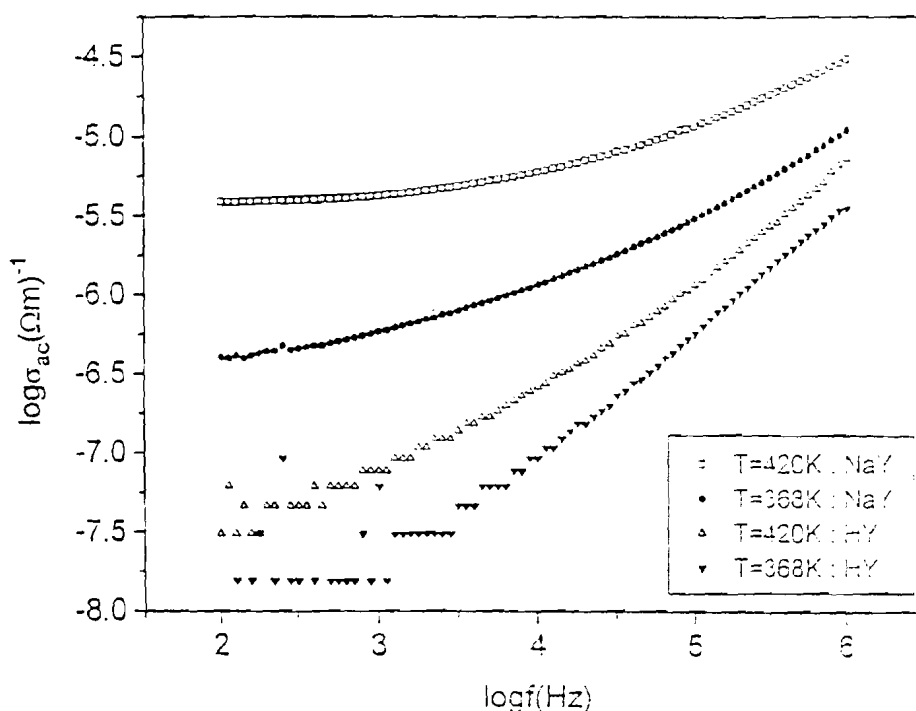


Fig. 1. Conductivity of NaY and HY as a function of frequency at two temperatures  $T=368$  K and  $T=420$  K.

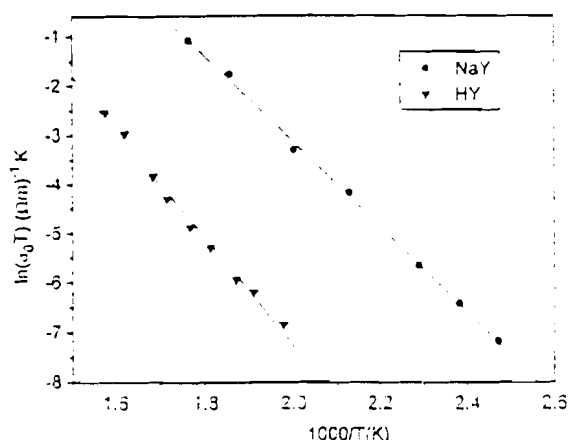


Fig. 2. Temperature dependence of dc conductivity  $\sigma_0$  for NaY and HY.

$(\Omega \text{ m})^{-1} \text{ K}$ . The evolution of the conductivity, and the values of the activation energy are consistent with an ionic conductivity process. The difference between the activation energies reflects the fact that the protons are less mobile than the sodium ions in the structure of the zeolite Y, as already seen. Indeed, to break the proton-oxygen interactions requires a high energy compared to the thermal energy at 500 K ( $\approx 0.045 \text{ eV}$ ). These results are in excellent agreement with those obtained by Freeman and Stamires [2] in the case of NaY with Si/Al = 2.4 ( $E_{\text{dc}} = 0.72 \text{ eV}$ ). It must be noted here that some authors (see for example [23]) express  $\sigma_0$  as follows:

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp\left(-\frac{E_{\text{dc}}}{\Theta}\right) \quad (3)$$

This representation also leads to acceptable straight lines in  $T^{-1}$  plots. The temperature domain being small, the possible variations of the dc activation energy with temperature are surely negligible. Therefore, it seems hard to choose between Eqs. (2) and (3). However, as the approximation Eq. (2) originates from the Nernst-Einstein theory which relates the conductivity to ion self-constant diffusion, it is probably better to use this approximation.

Jonscher [22] has emphasized that the measured conductivity could be described by a power law at high frequency. This led many authors, see for

example [24,25], to express  $\sigma'(\omega)$  as

$$\sigma'(\omega) \approx \sigma_{\text{ac}} = A\omega^s \quad (4)$$

where  $s$  is generally considered as a frequency and temperature dependent parameter. Parameter  $A$  is temperature dependent. These two parameters are characteristic of the solid studied [26,27]. The component  $\sigma'(\omega)$  is predominant at high frequency and low temperature. It corresponds to small motions of the charge carriers near their sites: it is the polarization phenomenon. A model of correlated motion in a 'cluster' has been proposed by Carru et al. [28,29]. It should be mentioned that in the zeolites the cations responsible for the conductivity and for the polarization process are distributed over energetically different sites [19,30,31]. In the faujasites Y, the exchangeable cations are distributed between supercages and sodalite cages [30,31]. The latter are strongly bound and do not participate in the polarization phenomenon in the temperature and frequency domain studied. Their participation would require much more energy. In contrast, the supercage cations are more weakly bound, particularly in the case of NaY, and their movements induce the polarization phenomenon in these zeolites. These movements correspond to the orientation of the dipoles created by the cations with the oxygens of the network. They are not observed when the hopping probability becomes negligible, beyond a given distance.

Generally, as represented in Fig. 3, the parameter  $A$  follows an Arrhenius law [32,33]

$$A = \frac{A_1}{T} \exp\left(-\frac{E_{\text{ac}}}{\Theta}\right) \quad (5)$$

where the pre-exponential factor  $A_1$  and the so-called ac activation energy  $E_{\text{ac}}$  are supposed to be temperature independent [32]. Under these circumstances, one finds that the activation energies,  $E_{\text{ac}}$ , of NaY and HY are equal to  $(0.82 \pm 0.01) \text{ eV}$  and  $(1.18 \pm 0.01) \text{ eV}$ , respectively. In this context, contrary to the 'Ngai relation',  $E_{\text{ac}} = (1-s)E_{\text{dc}}$  [33–36], it is found that  $E_{\text{ac}} > E_{\text{dc}}$ . The values of pre-exponential factors  $\ln A_1$  are  $(11.84 \pm 0.3) (\Omega \text{ m})^{-1} \text{ K}$  and  $(6.94 \pm 0.3) (\Omega \text{ m})^{-1} \text{ K}$ , respectively, for NaY and HY.

The frequency and temperature variations of



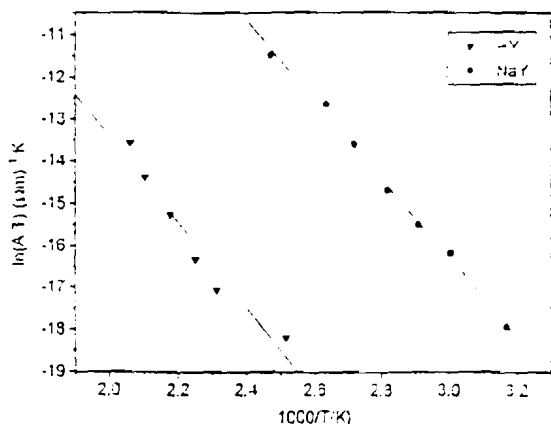


Fig. 3. Arrhenius plot of temperature dependence of parameter A (NaY and HY).

parameter  $s$  are reported in Figs. 4 and 5. It can be verified that this parameter is a decreasing function of temperature and that it increases with frequency for the two zeolites. Thus, for a given temperature and frequency, parameter  $s$  of HY is higher than that of NaY. This result confirms the assumptions proposed concerning the interactions between the exchangeable cations and the anionic network. Indeed, this parameter can be related to the degree of order in the system [3]: it decreases when the disorder increases. The exchangeable cations and the vacant sites create structural disorder and fluctuations of the potential barrier to be crossed by the carriers. There are sites in these zeolites, which are occupied by exchangeable cat-

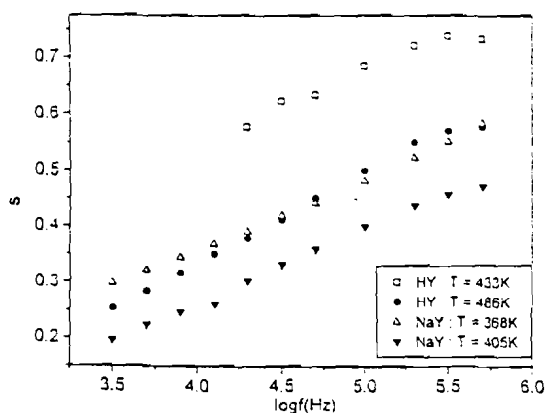


Fig. 4. Frequency dependence of parameter  $s$  at different temperatures (NaY and HY).

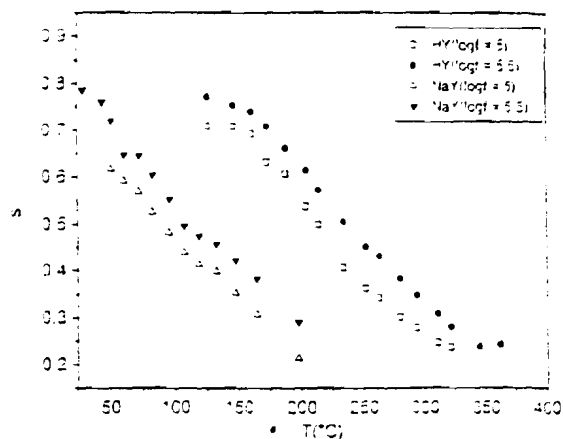


Fig. 5. Temperature dependence of parameter  $s$  at different frequencies (NaY and HY).

ions, creating local disorder in these solids. We can consider that there is a well ordered network constituted by the anionic network and by a sublattice due to the exchangeable cations, the distribution of which depends on many parameters such as temperature or frequency. At high temperature, the dc conductivity component makes the determination of parameter  $s$  less precise. Even the discussion of the limiting values of  $s$  is not easy, the tendency being, especially for the zeolite HY, a saturation at  $T < 150^\circ\text{C}$  and  $T > 320^\circ\text{C}$ . This would indicate that the distribution of the cations is not further modified at high temperature.

The frequency from which the polarization conductivity is observed (we used  $\sigma_{ac}/\sigma_0 > 2$ ) obeys the Arrhenius law. The corresponding energies are generally called 'migration energies',  $E_m$  [37]. It is the energy required for an ion to migrate from its original site. The obtained values are 0.72 eV for NaY and 0.89 eV for HY. It is clear that these values are close to the activation energies,  $E_{dc}$ :  $E_{dc} - E_m \leq 0.06$  eV. This result is in agreement with the work of Lee et al. [38]. However, the small difference is not really significant, taking into account the experimental errors.  $E_{dc} \approx E_m$  is acceptable if we remember that the activation energy, in glassy systems, is often expressed as  $E_{dc} = E_c + E_m$  [37,39], where  $E_c$ , the energy required for the creation of a charge carrier, can be very small in zeolites, considering their structure. The values of the different energies are summarized in Table 1.

#### 4. Conclusion

On the basis of experimental data on the electrical conductivity of dehydrated zeolites NaY and HY, we have shown that the electrical conductivity is probably ionic. It is due to a great extent to the electrostatic interactions between the negative charges of the network and the extra-framework cations. The polarization phenomenon is due to the orientation movements of dipoles formed with the oxygen atoms. Parameter  $s$ , in this context, can be connected with the degree of order of the medium.

The protonated forms of the zeolites are less conductive than the sodium forms. In a first approach this was rather unexpected. We gave an explanation based on the existence of oxygen-bonds. This is confirmed by the increase of the corresponding activation energies. The discussion of the activation energies  $E_{dc}$ ,  $E_{ac}$  and  $E_m$  shows that these concepts are more complex than expected, and that the different quantitative approaches offered in the literature are not really convincing.

#### Acknowledgment

The authors are grateful to Dr. F. Di Renzo and Dr. E. Sauvage for supplying the samples and helpful discussions.

#### References

- [1] D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton and T.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5967.
- [2] D.C. Freeman, Jr. and D.N. Stamires, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 799.
- [3] O. Vigil, J. Fundora, F. Leccabue and B.E. Watts, *Phys. Status Solidi a*, 141 (1994) K37.
- [4] G. Kelemen and G. Schon, *J. Mater. Sci.*, 27 (1992) 6036.
- [5] O. Vigil, J. Fundora, H. Villavicencio, M. Hernandez-Velez and R. Roque-Malherbe, *J. Mater. Sci. Lett.*, 11 (1992) 1725.
- [6] O. Vigil, H. Heredia, F. Leccabue and B.E. Watts, *Phys. Status Solidi a*, 125 (1992) K71.
- [7] M.D. Baker, J. Zhang and M. McBrien, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 6635.
- [8] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, R.E. Krieger Publishing, Malabar, FL, 1984.
- [9] *Science*, 263 (1994) 1698.
- [10] H.S. Sherry, in J.A. Marinsky (Editor), *Ion Exchange*, Vol.2, Marcel Dekker, New York, 1969.
- [11] A. Dyer, in M. Qureshi and K.G. Varslney (Editors), *Inorganic Ion Exchangers in Chemical Analysis*, Chapman and Hall, Boca Raton, FL, 1991.
- [12] T. Ohgushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61 (1988) 1109.
- [13] A. Szasz, S. Sabet and J. Liszi, *Acta Chim. Hung.*, 117 (1988) 37.
- [14] R.C. T. Slade, H. Jinku and G.B. Hix, *Solid State Ionics*, 57 (1992) 117.
- [15] N.H. Mongensen and E. Skou, *Solid State Ionics*, 8 (1995) 51.
- [16] I.R. Beattie and A. Dyer, *Trans. Faraday Soc.*, 53 (1957) 61.
- [17] D.N. Stamires, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 1907.
- [18] T. Ohgushi and S. Sato, *J. Solid State Chem.*, 10 (1983) 105.
- [19] J.J. Van Dun, Kr. Dhaeze, V. Vanhaecke and J. Vaughan, *J. Phys. Chem. Solids*, 52 (1991) 105.
- [20] J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, I. Brunetti, *Int. J. Meth. Coals Charact.*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [21] J.C. Giuntini, A. Jabobker and J. Vanhaecke, *Can. Miner.*, 20 (1985) 347.
- [22] A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectric, London, 1983.
- [23] F. Henr, S.R. Elliot and J.C. Giuntini, *J. Non-Cryst. Solids*, 136 (1991) 60; A. Hunt, *J. Non-Cryst. Solids*, 171 (1994) 59.
- [24] P. Dorenbos and H.W. Den Hartog, *J. Phys. E: Ser. Instrum.*, 21 (1988) 171.
- [25] P. Maass, J. Peresen, A. Bunde, M. Dieterich and H.C. Roman, *Phys. Rev. Lett.*, 66 (1991) 187; *Solid State Ionics*, 40-41 (1990) 187.
- [26] F. Salam, J.C. Giuntini, S. Sh. Zanchetta, *Appl. Phys. A*, 60 (1994) 105.
- [27] F. Salam, J.C. Giuntini, S. Sh. Zanchetta, *Appl. Phys. A*, in press.
- [28] J.C. Carru, P. Tabourier and J.M. Martin, *J. Phys. Chem.*, 88 (1991) 307.
- [29] P. Tabourier, J.C. Caru and J.M. Martin, *J. Phys. Chem.*, 87 (1990) 43.
- [30] B. Beagly, J. Dwyer, F.R. Fitch and J. Vanhaecke, *J. Incl. Phenom.*, 3 (1985) 143.
- [31] W.J. Mortier, *Compilation of extraframework sites in zeolites*, Butterworth, Guildford, 1982.
- [32] X. Lu and H. Jain, *J. Phys. Chem. Solids*, 55 (1994) 1433.
- [33] A.S. Nowick, B.S. Lim and A.V. Vaysleyb, *J. Non-Cryst. Solids*, 172-174 (1994) 1243.
- [34] K.L. Ngai, *Solid State Ionics*, 5 (1982) 27.
- [35] J.C. Dyre, *J. Non-Cryst. Solids*, 135 (1991) 219.
- [36] W.K. Lee, J.F. Liu and A.S. Nowick, *Phys. Rev. Lett.*, 67 (1991) 1559.
- [37] H. Jain and J.N. Mundy, *J. Non-Cryst. Solids*, 91 (1987) 315.
- [38] W.K. Lee, B.S. Lim, J.F. Liu and A.S. Nowick, *Solid State Ionics*, 53-56 (1992) 831.
- [39] D.P. Almond and A.R. West, *Solid State Ionics*, 9-10 (1983) 227.

# MICROPOROUS MATERIALS

Copyright © 1997 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

0927-6513/97/\$17.00

**Submission of manuscripts:** Manuscripts should be submitted in triplicate to the Editor, J. Weitkamp, or to one of the Regional Editors, M. Stöcker, S.L. Suib or T. Yoshima.

**Electronic manuscripts:** Electronic manuscripts have the advantage that there is no need for the rekeying of text, thereby avoiding the possibility of introducing errors and resulting in reliable and fast delivery of proofs.

For the initial submission of manuscripts for consideration, hardcopies are sufficient. For the processing of accepted papers, electronic versions are preferred. After final acceptance, your disk plus one final and exactly matching printed version should be submitted together. Double density (DD) or high density (HD) diskettes (3.5 or 5.25 inch) are acceptable. It is important that the file saved is in the native format of the wordprocessor program used. Label the disk with the name of the computer and word-processing package used, your name, and the name of the file on the disk.

**Proofs and reprints:** Authors will receive proofs, which they are requested to correct and return as soon as possible. No new material may be inserted in the text at the time of proofreading. A total of 50 reprints of each paper will be supplied free of charge to the author(s). Additional copies can be ordered at prices shown on the reprint order form.

All questions arising after acceptance of the manuscript, especially those relating to proofs, should be directed to *Microporous Materials*, Elsevier Science B.V., P.O. Box 2759, 1000 CT Amsterdam, The Netherlands. Tel. (+31-20)4853-426, Fax (+31-20)4852-775, E-mail: g.mettam@elsevier.nl

**Authors in Japan please note:** Upon request, Elsevier Science Japan will provide authors with a list of people who can check and improve the English of their paper (before submission). Please contact our Tokyo office: Elsevier Science Japan, 1-9-15 Higashi-Azabu, Minato-ku, Tokyo 106. Tel. (03)-5561-5032; Fax (03)-5561-5045.

For a full and complete Instructions to Authors, please refer to:  
*Microporous Materials*, Vol. 2, pp. 79-82  
The instructions can also be found on the World Wide Web: access  
under <http://www.elsevier.nl> or <http://www.elsevier.com>

**Publication information:** *Microporous Materials* (ISSN 0927-6513). For 1997 volumes 8-12 are scheduled for publication. Subscription prices are available upon request from the publisher. Subscriptions are accepted on a prepaid basis only and are entered on a calendar year basis. Issues are sent by surface mail except to the following countries where air delivery via SAL is ensured: Argentina, Australia, Brazil, Canada, Hong Kong, India, Israel, Japan, Malaysia, Mexico, New Zealand, Pakistan, PR China, Singapore, South Africa, South Korea, Taiwan, Thailand, USA. For all other countries airmail rates are available upon request. Claims for missing issues must be made within six months of our publication (mailing) date.

**Orders, claims, and product enquiries:** please contact the Customer Support Department at the Regional Sales Office nearest you:

**New York**  
Elsevier Science  
P.O. Box 945  
New York, NY 10159-0945  
USA  
Tel. (+1)212-633-3730  
[Toll free number for North  
American customers:  
1-888-4ES-INFO (437-4636)]  
Fax (+1)212-633-3680  
e-mail usinfo-f@elsevier.com

**Amsterdam**  
Elsevier Science  
P.O. Box 211  
1000 AE Amsterdam  
The Netherlands  
Tel. (+31)20-4853757  
Fax (+31)20-4853432  
e-mail nlinfo-f@elsevier.nl

**Tokyo**  
Elsevier Science  
9-15 Higashi-Azabu 1-chome  
Minato-ku, Tokyo 106  
Japan  
Tel. (+81)3-5561-5033  
Fax (+81)3-5561-5047  
e-mail  
kyf04035@niftyserve.or.jp

**Singapore**  
Elsevier Science  
No. 1 Temasek Avenue  
#17-01 Millenia Tower  
Singapore 039192  
Tel. (+65)434-3727  
Fax (+65)337-2230  
e-mail asiainfo@elsevier.com.sg

⊗ The paper used in this publication meets the requirements of ANSI/NISO Z39.48-1992 (Permanence of Paper).

PRINTED IN THE NETHERLANDS

# Dielectric Properties of a Faujasite Y as a Function of the Hydration State

A. Abdoulaye,<sup>\*</sup> G. Chabanis,<sup>†</sup> J. C. Giuntini,<sup>\*</sup> J. Vanderschueren,<sup>‡,§</sup> J. V. Zanchetta,<sup>\*,¶</sup> and F. Di Renzo<sup>||</sup>

Laboratoire de Physico-chimie de la Matière Condensée, Equipe de Chimie Physique, UMR 5617, Université Montpellier II, Pl. E. Bataillon, F-34095 Montpellier cedex 05, France, Laboratoire de Chimie Macromoléculaire et Chimie, Groupe d'Etudes des Polymères Industriels et de Dosimétrie Appliquée, B6, Institut de Chimie au Sart-Tilman, B-4000 Liège, Belgium, and Laboratoire des Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique, UMR 5613 CNRS-ENSCM, 8, rue de l'Ecole Normale, 34053 Montpellier, France

Received: July 24, 1996; In Final Form: November 11, 1996<sup>§</sup>

The evolution of conduction and polarization phenomena is studied as a function of dehydration temperature (TT varying from 100 up to 400 °C) on a faujasite Y zeolite. The measurements are carried out as a function of frequency at different temperatures. In all cases, the conductivity is ascribed to the migration of cations in large cages involving energies varying from 0.61 to 0.35 eV. Two relaxation domains are observed. It is assumed that they are due to the movement of cations of sites III' and II. The existence of these two domains is confirmed by the technique of the thermally stimulated currents. The spreading domain of relaxation depends on the dehydration state of the zeolite.

## Introduction

Zeolites are natural or synthetic inorganic compounds, the remarkable properties of which lead to several applications. Indeed, crystalline and porous aluminosilicates are used in the industry as ionic exchangers, molecular sieves, waste-water cleanup, sequestration of radioactive cations, catalysts or catalyst support. They have been recently used in photochemistry<sup>1</sup> and electrolytes in galvanic cells.<sup>2</sup>

The three-dimensional structure of zeolites, due to the linking of  $\text{SiO}_4$  and  $\text{AlO}_4$  tetrahedrons, confers on them many interesting properties. The lattice is anionic and the presence of cations is, of course, necessary to make the network neutral. The structure features channels, cages, and windows with dimensions close to those of organic molecules. These void volumes allow the migration of cations or of small molecules adsorbed in the zeolite. The properties and the complexity of the structure of zeolites are at the origin of several works, especially in IR spectroscopy,<sup>3,4</sup> X-ray diffraction,<sup>5-9</sup> and NMR.<sup>10</sup> It is an industrial and research domain in full development.

The dielectric properties of these solids have also been studied when gas adsorption is involved, particularly in the case of water vapor.<sup>11-15</sup> The electrical conductivity of dehydrated zeolites is generally ascribed to exchangeable cations,<sup>2,11,16-21</sup> and attempts of modeling have been proposed. For example, Labouvier et al.<sup>21</sup> developed a model based on the existence of correlated motion of cations in a "cluster", but there is no complete satisfying model explaining the hopping mechanism. Particularly, the exact nature of the sites concerned with the conduction phenomenon is not really known.

Several interrogations still remain in the study of hydrated or partially hydrated zeolites related to the nature of the carriers

responsible for the hopping conductivity. According to some authors,<sup>12,15,22</sup> the water molecules can increase the mobility of extraframework cations, while others attribute part of the increase of conductivity to the protons due to the water.<sup>14,20</sup> However, zeolites are very complex systems and their properties depend on several parameters such as (1) the chemical composition that gives the ratio Si/Al, (2) the type of exchangeable cations, (3) the hydration state or the outgassing temperature, and (4) the measuring temperature. All these parameters affect the distribution of the exchangeable cations on the different sites of the zeolites.

The present work is a contribution to the study of the dielectric properties of zeolites during their dehydration. The study has been performed on a faujasite Y outgassed at different temperatures, taking into account the well-known structure of this zeolite thanks to many studies conducted using X-ray diffraction and Raman and IR spectroscopies.<sup>3-10</sup> Two techniques have been used in order to analyze the movement of the cations: the complex impedance spectroscopy and the thermally stimulated currents (TSC). We will see that the coupling of these two techniques gives more precise information on the understanding of these media, particularly on the origin of the dielectric properties i.e., the movement of the particles responsible for the electrical transport.

## Experimental Methods

The chemical composition of the sample<sup>23</sup> corresponds to a ratio Si/Al = 2.12. This leads to the possible presence of 61 exchangeable cations per unit cell (u.c.). This result has been confirmed by microprobe measurements of ratios Na/(Si + Al) = 0.329 and Al/(Si + Al) = 0.321. The corresponding formula would be  $\text{Na}_{61}(\text{AlO}_2)_{61}(\text{SiO}_2)_{131} \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ . The crystallinity of the sample has been verified by X-ray powder diffraction.

Zeolite powder is compacted under a pressure of  $2.5 \times 10^8$  Pa in the form of pellets of 13 mm in diameter and 1.2 mm in thickness. The compactness of the sample is found to be 0.87. Electric contacts are deposited by sputtering a platinum film on the surface of the pellet. To measure the polarization conductivity, a measuring cell is used allowing measurement

\* To whom correspondence should be addressed.

<sup>†</sup> Université Montpellier II.

<sup>‡</sup> Institut de Chimie au Sart-Tilman.

<sup>§</sup> Research Associate of the National Fund for Scientific Research (Belgium).

<sup>||</sup> Laboratoire des Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique.

<sup>§</sup> Abstract published in *Advance ACS Abstracts*, February 1, 1997.

under vacuum. The setup is assimilated to an equivalent electrical circuit represented by a resistance and a capacitance in parallel.<sup>24</sup>

The sample was equilibrated at a relative humidity of 48%. It is heated under vacuum (1 Pa) at different outgassing temperatures (TT) varying from 100 up to 400 °C by 50 °C steps and maintained at the chosen temperature for 24 h.

The conductivity measurements are made under vacuum as a function of frequency at different temperatures that obviously cannot exceed TT. The application of a sinusoidal electrical field allows the measurement of the real and imaginary parts of the electrical permittivity. They are evaluated by measuring, respectively, the components in phase and the components shifted by  $0.5\pi$  with regard to the voltage imposed. This is achieved by an analyzer (HP 4191 A) in the frequency range 10–10 Mhz. The input impedance of the analyzer is larger than 10 MΩ, and its sensitivity of 1.2 pF allows an accuracy of 3.5% to be obtained.

TSC experiments have also been performed on the same samples. These experiments were carried out under helium with a TSC/RMA (relaxation map analysis) spectrometer (Solomat type 91000+) covering the temperature range -170 to 400 °C. This method is described in detail elsewhere.<sup>26–28</sup> We give here some indications of the principle of the thermally stimulated depolarization current (TSDC) method.

The TSDC method consists of determining, following a strictly controlled temperature program, the current created by the return to an equilibrium state of a dielectric that has been previously polarized. The following steps of polarization and depolarization are generally required when the relaxation spectrum of a material is wanted in a temperature range  $T_p - T_0$ :

- (i) heating to the polarization temperature  $T_p$ ,
- (ii) application of a dc electric field  $E_p$  for a time  $t_p$  long enough to obtain saturation of the various polarization process involved
- (iii) rapid cooling in the field to the temperature  $T_0$
- (iv) cutting off the external field and linear heating of the short-circuited sample

The TSDC spectrum (i.e., current induced by depolarization of the sample during heating) is observed during this last step.

In practice, unless otherwise specified, we have adopted  $T_p$  values much lower than TT so that the water content of the sample is not significantly affected during the TSDC technique run. Other experimental parameters are  $t_p = 2$  min,  $T_0 = -160$  °C,  $E_p = 3 \times 10^5$  V/m, and the heating rate,  $b$ , being 10 °C/min<sup>-1</sup>.

The method of thermally stimulated polarization current (TSPC) is the natural complement of the TSDC technique. It is based on the opposite process, i.e., measuring the currents generated by the buildup of the polarized state in a dielectric (external field applied during heating). It has been used to check the intrinsic nature of the relaxations observed.

These TSDC and TSPC methods are "global" techniques allowing a complete picture of the temperature-dependent relaxations to be observed in one experiment. Their performances can be further markedly increased when used in a fractional analytical mode (relaxation map analysis, RMA), allowing progressive isolation of a series of subrelaxations corresponding to quasi-elementary motions.<sup>26,27</sup>

To analyze specific regions of the TSDC spectrum, all these methods were used to some extent, namely, TSDC and TSPC global experiments as well as thermal windowing experiments for RMA analysis. Blocking electrodes (10 μm thick Teflon foils) were used for avoiding electrode polarization and injection effects.

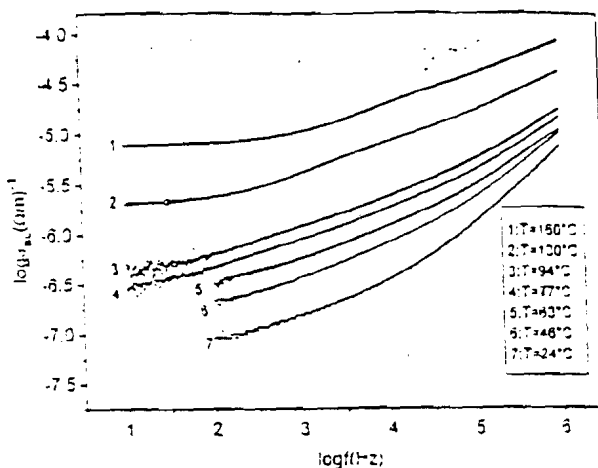


Figure 1. Variation of the total conductivity,  $\sigma_x$ , as a function of frequency at different temperatures of measurement (TT = 400 °C).

It has already been shown that the techniques of polarization conductivity and of the TSDC are complementary.<sup>11,29,30</sup>

### Results and Discussion

**Direct Current Conductivity.** The typical variation of the total ac conductivity, determined as a function of frequency  $f$  ( $\omega = 2\pi f$ ) is reported in Figure 1, which shows, as an example, the conductivity of a fujasite for different measuring temperatures and characterized by the outgassing temperature TT = 400 °C. Some results are reported at lower frequency showing a dispersion of the experimental results due to the characteristics of the sample. The total conductivity takes the form

$$\sigma_x(\omega) = \sigma_0 + \sigma'(\omega)$$

where  $\sigma_0$  is the limit of the conductivity when  $\omega \rightarrow 0$ . It is well-known that this part, independent of frequency, is related to the dc conductivity and that  $\sigma'(\omega) = A\omega^s$ , is the dispersive part, which is predominant above a given value of frequency. This decomposition can be seen easily when measurements are performed at high temperatures. The law  $A\omega^s$  has been observed on disordered solids in general and more precisely on electronic and ionic semiconductors. It has been called the "universal law" by Jonscher.<sup>31,32</sup> The exponent  $s$ , which is a function of temperature and frequency,<sup>33,34</sup> varies generally from 0 to 1, and parameter  $A$  depends on temperature.<sup>35–37</sup> For relatively high measuring temperatures ( $T \geq 150$  °C for TT = 400 °C) the dc conductivity,  $\sigma_0$ , can be determined. Following the usual phenomenology, this component is ascribed to the movement of free charges.<sup>29,37</sup> Indeed, under the influence of an electrical field, there is an appearance of current density that creates long distance carriers movements. This is generally called diffusion current. On the present samples, we found that  $\sigma_0$  verifies the Arrhenius law for all outgassing temperatures TT:

$$\sigma_0 = \frac{B}{T} \exp\left(-\frac{E_{dc}}{kT}\right)$$

where  $E_{dc}$  is the corresponding activation energy,  $B$  is the preexponential factor containing the number of carriers and the hopping distance, and  $k$  is the Boltzmann constant. This equation expresses the Nernst–Einstein relation, which connects the conductivity to the diffusion coefficient of the carrier, assuming that a thermally activated three-dimensional hop takes place.<sup>38</sup> The Arrhenius diagrams are reported in Figure 2 for different TT. For low TT, the thermal domain of study is, of course, reduced (the measuring temperature has to be lower or the more equal to TT). Moreover, at low temperature the values

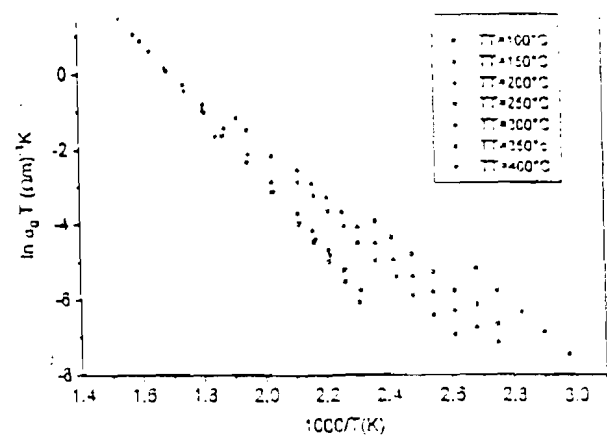


Figure 2. Arrhenius plots of the dc conductivity at different TT.

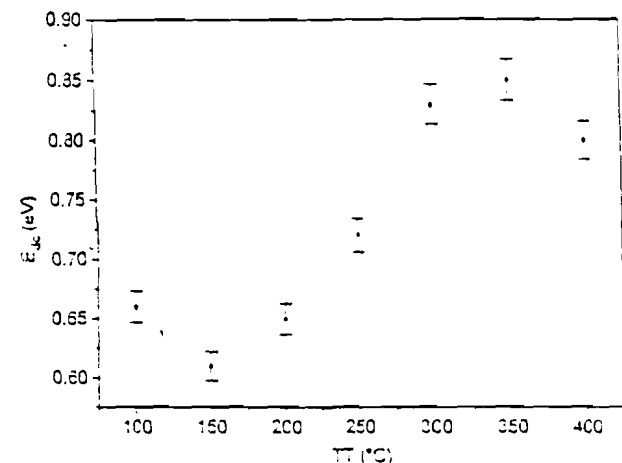


Figure 3. Variations of  $E_{ac}$  with TT.

of  $\sigma_0$  are too small to be measurable. The different values of  $E_{ac}$  are reported in Figure 3 for different values of TT. It can be observed that there is a decrease of the activation energy in the domain 100–150 °C, and then  $E_{ac}$  increases regularly and decreases again slightly for TT > 350 °C.

It is actually accepted that the faujasite Y is anhydrous when it is outgassed at 400 °C under vacuum for at least 12 h.<sup>3,4,16,22,39,40</sup> For partially dehydrated samples, “free water” is still present as confirmed by IR spectroscopy and thermogravimetric analysis.<sup>3,4</sup> The cations are distributed between large cages ( $\alpha$ -cages) and small cages (sodalite cages or  $\beta$ -cages and hexagonal prisms). The cations in large cages are surrounded by “free water”. They are very mobile and contribute to the dc conductivity. The decrease of  $E_{ac}$  between 100 and 150 °C could be explained by considering that at 100 °C some acceptor sites are still occupied by water molecules. The occupation of such sites by hopping cations would be related to the rupture of hydrogen bonds during the conduction. It can be assumed that  $\text{Na}^+$  ions form water entities such as  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ , the displacement of which would require more energy.<sup>7</sup> At 150 °C, these entities break up and the cations become localized, which explains the increase of the observed activation energy in the conduction process beyond this temperature. This water disappears near 250 °C,<sup>3,4</sup> creating a strong decrease of the cation mobility in large cages and therefore a decrease of the conductivity as shown in Figure 4. This figure represents the evolution of the dc conductivity at 150 °C for different TT. There is a sharp variation between TT = 250 and 300 °C. Indeed, at 300 °C there is no more water in the supercages, and the few remaining water molecules are localized in the sodalite cages where they are strongly bound.<sup>7,41,42</sup> Therefore, they have little influence on the mobility of the cations in the

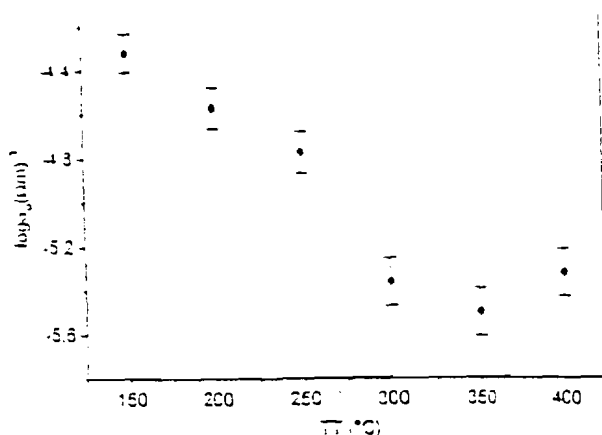


Figure 4. Evolution of the dc conductivity,  $\sigma_0$ , measured at 150 °C for different TT.

large cages. The cations in the small cages are not directly involved in the conduction phenomenon.

The value of  $E_{ac} = 0.80$  eV found on the anhydrous sample is close to that of 0.77 eV reported by Carru et al.<sup>22</sup> for a ratio  $\text{Si}/\text{Al} = 2.4$ . This value is in agreement with those found on faujasites, with typical values of 0.74 eV for  $\text{Si}/\text{Al} = 1.75$  and 0.34 for  $\text{Si}/\text{Al} = 2.51$ .<sup>40</sup>

**Relaxation. Alternating Current Conductivity.** As already mentioned, for a given frequency, the component  $\sigma'(\omega) = A\omega^l$  is predominant as shown in Figure 1. This phenomenon is increased when the temperature decreases. This polarization phenomenon is related to cationic relaxation due to limited movements of exchangeable cations. It is therefore ascribed to local movements ascribed to the hops of ions near their equilibrium positions. The charge carriers responsible for this phenomenon are usually called “bound charges”.<sup>29,32,33</sup> In the kilohertz region, two relaxation domains have been found by authors near room temperature on dehydrated faujasites<sup>40,43,44</sup> and on hydrated or partially hydrated zeolites.<sup>45,46</sup> However, these two relaxations are not ascribed to the same species, depending on authors. Thus, Matron et al.<sup>44</sup> ascribed the two relaxations observed on dehydrated zeolites to cations in different sites, while Jansen et al.<sup>40</sup> refer to a Maxwell–Wagner effect at low frequency and to cationic relaxation at high frequency. On hydrated zeolites, the two relaxations have been ascribed to cations, to water molecules, or to Maxwell–Wagner effects.<sup>44,45</sup> This last hypothesis will not be considered in the present work, since the arguments are not particularly convincing. Moreover, the Cole–Cole plots are not characteristic of such an effect.

Figure 5 reports the total conductivity  $\sigma_{ac}(\omega)$  for different TT, the measuring temperature being 63 °C. Considering the frequency domain and the temperature of measurement,  $\sigma_{ac}(\omega)$  can be assimilated to  $\sigma'(\omega)$ . In this figure a peak (see the arrows in Figure 5), which moves toward low frequencies when TT increases, can be identified. We have considered two relaxation regimes on both sides of the peak: a low-frequency relaxation (LF) corresponding to relatively high energies and a high-frequency relaxation (HF) implying weaker energies. For example, for TT = 250 °C, the HF relaxation is characterized by an activation energy of 0.38 eV and the LF relaxation by 0.56 eV. The two regimes are clearly identified from Arrhenius plots as reported in Figure 6 (TT = 250 °C,  $\log f = 4$  for LF, and  $\log f = 5.5$  for HF).

When the outgassing temperature, TT, increases (for a given temperature of measurement), the intensity of the LF relaxation decreases and the relaxation moves to lower frequencies and

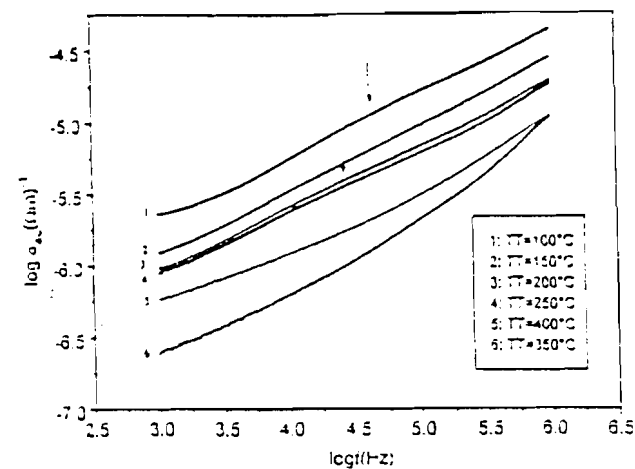


Figure 5. Plots of  $\sigma_{xc} = f(\text{frequency})$  for  $T = 63$  °C showing two relaxation regions. The arrow indicates the peak separating the regimes of relaxation.

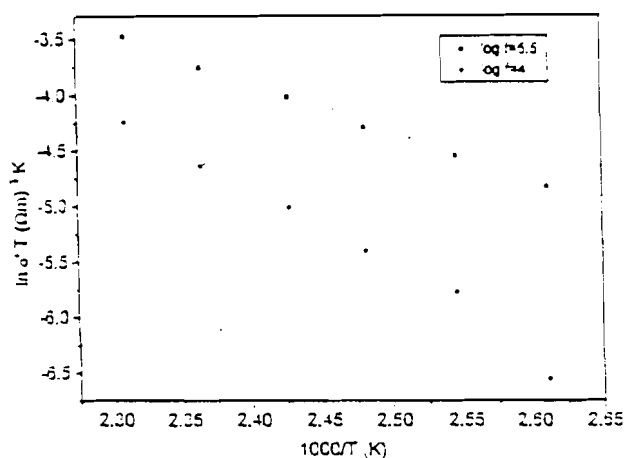


Figure 6. Evolution of the polarization conductivity for two frequencies corresponding to the two relaxation regimes as a function of the reciprocal measuring temperature.

disappears when TT reaches 350 °C. Therefore, a sole relaxation peak remains, the position of which moves slowly toward the low-frequency region. These two relaxations can be ascribed to cations located in sites energetically different. It is known that in faujasite Y the cations become more and more localized when the dehydration temperature increases,<sup>7,46,47</sup> and consequently, their mobility decreases. Thus, at low outgassing temperatures TT, the thermal motion, determined by the measuring temperature, allows the excitation of two types of carriers. When dehydration takes place, the charge carriers responsible for the LF relaxation can hardly be oriented. As a consequence, in the anhydrous zeolite, only the cation movement responsible for the HF relaxation is detected. The corresponding activation energy is 0.40 eV. To observe the LF relaxation, we have performed high-temperature measurements. Figure 7 shows the evolution of the two relaxations at TT = 350 °C. For partially dehydrated states (100 °C for example), if we accept that cations are in a kind of liquid phase called "mobile phase", similar to an electrolyte solution,<sup>7,48</sup> they likely are localized in the large cages, more precisely in sites III' and II.<sup>7</sup> During dehydration, the "mobile phase" disappears and the migration of cations toward sites II takes place.<sup>7,48</sup> Based on X-ray measurements,<sup>7,45,47</sup> the number of the cations in sites II goes from 16 Na<sup>+</sup>/u.c. in the hydrated state to 28 Na<sup>+</sup>/u.c. in the anhydrous state while the rate of occupation of sites III' is weak.

During dehydration, the energy necessary to move the cations from sites II increases, and only the cations of sites III' are involved, being less strongly bound to the oxygen atoms of the

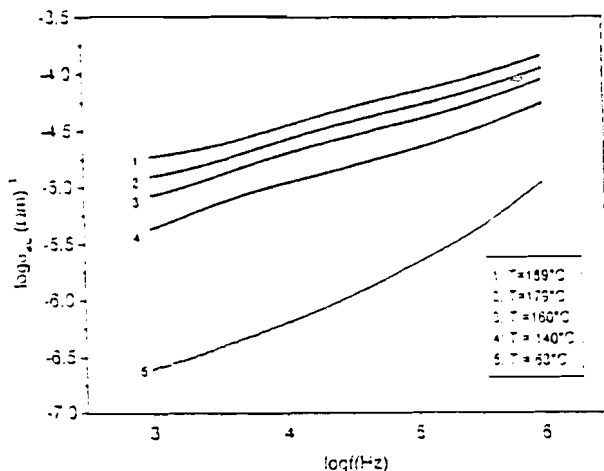


Figure 7. Evolution of the two relaxation regions as a function of the measuring temperature (TT = 350 °C).

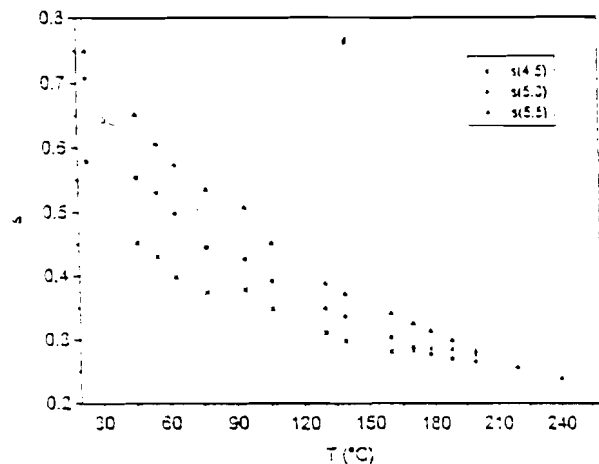


Figure 8. Temperature dependence of parameter  $s$  (TT = 400 °C) at different frequencies ( $\log f = 4.5, 5,$  and  $5.5$ ).

network.<sup>22,49</sup> The cations of sites II are more strongly coordinated to the oxygen atoms of the network,<sup>5,7,9,40</sup> which explains the decrease of the intensity of the two relaxations (LF and HF) and the displacement of the LF relaxation toward high energy when outgassing.

These considerations lead us to ascribe the LF relaxation to cations in sites II and the HF relaxation to cations in sites III' of the supercages. These relaxations correspond to hops of cations in neighboring sites. Thus, the intensity decrease of relaxation HF with TT (up to 350 °C) is explained both by the localization of the cations in sites III' and by the reduction of their number. Between 350 °C and 400 °C, the small modification of the behavior of the conductivity can be explained by a small increase of the carrier number in sites III'. The single relaxation on the sample at TT = 400 °C for low-temperature measurements, and characterized by an activation energy of 0.40 eV, is ascribed to cations of sites III'. This result is consistent with the interpretation of Jansen et al.<sup>40</sup> These authors have interpreted the observed relaxation on a series of faujasites (near room temperature) as a cationic relaxation of sites III' characterized by energies varying from 0.31 to 0.44 eV. The HF relaxation observed by Matron et al.<sup>44</sup> corresponds to an energy of 0.42 eV.

The dispersive part of the conductivity  $\sigma'(\omega) = A\omega^s$  leads to the determination of parameter  $s$ . Figure 8 shows the temperature dependence of exponent  $s$  at different frequencies for TT = 400 °C, which is an example. These determinations are performed at high frequency in order to avoid the influence of the dc conductivity. This parameter is a decreasing function of temperature and is practically constant for  $T \approx 250$  °C. The

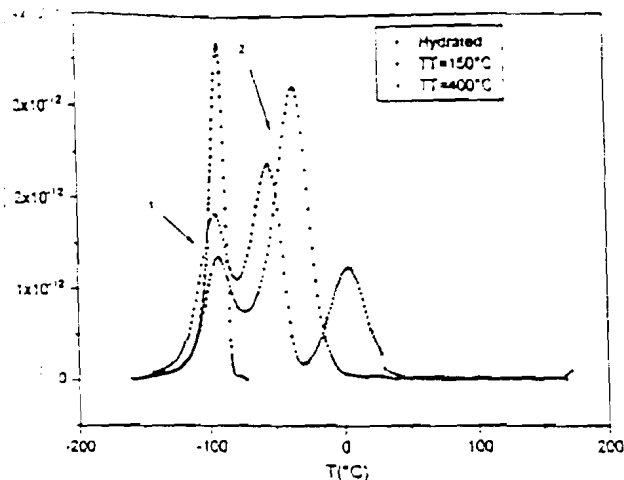


Figure 9. TSDC spectra for different TT ( $E_p = 3 \times 10^5 \text{ V m}^{-1}$ ;  $t_p = \text{min}$ ;  $T_p = -160 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $b = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; (C)  $T_p = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (●, ×)  $T_p = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

increase of  $s$  reflects the increasing disorder of the solids.<sup>18</sup> It can be seen that  $s$  increases with frequency as already seen in the case of totally different compounds.<sup>34</sup>

**TSDC Measurements.** The interpretation proposed on the basis of the ac conductivity measurement is supported by the TSDC measurements.

In Figure 9, the TSDC curves obtained for TT = 150 and 400 °C ( $T_p < TT$ ) are compared to that obtained for hydrated samples (i.e., samples previously kept in 48% relative humidity and not outgassed). In this last case, the polarization temperature  $T_p$  was maintained at 0 °C in order to avoid any possible dehydration during the TSC runs. It has also been checked that in blocking conditions, the current density is always proportional to the applied field and that the TSDC and TSPC peaks are strictly identical (position, height, and shape), the only difference being that they obviously appear in opposite directions (i.e., they are mirror images from one another). These facts strongly suggest that the underlying polarization and depolarization processes involve only local, dipolar-like motions.<sup>26,27,29</sup>

In materials that are not outgassed, only one peak is observed in the temperature range investigated (-160 to 25 °C). It corresponds to cations localized in supercages and creating dipoles that can be oriented. After outgassing, this peak is split in two components (1 and 2 in order of increasing temperatures), probably corresponding to the localization of the cations in sites III' and II, respectively. From windowing experiments and RMA analysis,<sup>26,27,29</sup> the distributions of activation energies have been determined. Peak 1, of weak intensity, corresponds to maximum energies of 0.49 and 0.46 eV for TT = 150 and 400 °C, respectively. Peak 2, of higher intensity, corresponds to maximum energies of 0.67 and 0.54 eV for the same respective TT.

When TT increases, peaks 1 and 2 become closer, which reflects, especially for the high temperature of the measurements, a migration of cations from sites II to sites III'. This result has to be compared to the behavior of the dc conductivity of the anhydrous zeolites. This hypothesis was already proposed by Jansen et al.<sup>40</sup> from conductivity measurements on similar compounds.

In the TT interval 150–400 °C, a third type of carrier, activated by higher energies, appears (see in Figure 9 the TSDC peak located near 10 °C). It corresponds to cations localized either in sodalite cages or in hexagonal prisms. The occupancy level of these prisms (sites I) is very small and sometimes negligible.<sup>7,42</sup> Therefore, this peak corresponds probably to cations in sites I' in the sodalite cages. The charge carriers in these

sites are strongly bound when the zeolite is partially dehydrated. Some authors claim, in this context, that there is a direct coordination of the cations with the negative charges of the surface of the zeolite.<sup>42,44</sup> In accordance with this assumption the cations of this region of the zeolite structure form ion pairs with the negative charges of the zeolite and therefore can hardly be resited. They do not participate in the relaxation process, considering the frequency and temperature domains used in the present impedance spectroscopy experiments.

When TT increases, peaks 1 and 2 become nearer, which indicates, especially for the high temperatures of the measurement, the migration of the cations from sites II to sites III' and explains the dc conductivity in anhydrous zeolites. This hypothesis was previously proposed by Jansen et al.<sup>40</sup> from conductivity measurements on similar compounds.

The population of sites in the small cavities is practically not modified by dehydration.<sup>7,40</sup> The corresponding energy (i.e., the energy of the carrier trapped in its site) varies with the hydration state; it is relatively high in the hydrated state, since there is a stabilization effect of the water molecules localized in the sites II'.<sup>51</sup>

## Conclusion

The dielectric properties of a faujasite Y have been studied as a function of temperature for different levels of dehydration. The evolution of these properties are strictly connected with the outgassing temperature, the variations being particularly clear beyond 250 °C. The highest conductivity is observed on a sample outgassed at 100 °C and the highest resistivity after degassing at 350 °C. All the results confirm this behavior ( $\sigma_0$ ,  $\sigma_{dc}$ , and  $\bar{E}_{dc}$ ).

For all outgassing temperatures, the samples present two relaxation regions, the importance of which depends on the measuring temperature, i.e., on the thermal motion of the system. In all cases, these two relaxation domains are ascribed to cations in sites III' and II of the large cages. The LF relaxation is attributed to cations of sites II and the HF relaxation to cations of sites III'. Only the cations of site III' remain at relatively low measuring temperatures in anhydrous samples. The conduction and the polarization process occur through cations hops (on more or less large distances) between neighboring sites.

The TSC measurements confirm most of the conclusions of the impedance investigations. The clear separation of the TSDC peaks indicates undoubtedly the localization of the cations in sites II and III' and leads to the evaluation of the corresponding energies. Owing to its high sensitivity, this technique also allows the cations of the sodalite cage to be detected. Generally speaking, the TSC method appears as an alternative method complementary to the impedance spectrometry measurements.

## References and Notes

- (1) Hepp, M. A.; Ramamurthy, V.; Corbin, D. R.; Dybowski, C. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 2629.
- (2) Vigil, O.; Heredia, H.; Leccabue, F.; Watts, B. E. *Phys. Status Solidi. A* 1993, 135, K71.
- (3) Ward, J. W. *J. Phys. Chem.* 1963, 72 (12), 4211.
- (4) Angell, C. L.; Schaffer, P. C. *J. Phys. Chem.* 1963, 69 (10), 3463.
- (5) Morrier, W. J.; Bosmans, H. J. *J. Phys. Chem.* 1971, 75 (21), 3327.
- (6) Olson, D. H. *J. Phys. Chem.* 1970, 74 (14), 2758.
- (7) Beagly, B.; Dwyer, J.; Fitch, F. R.; Zanjanchi, M. A. *J. Inclusion Phenom.* 1985, 3, 143.
- (8) Klein, H.; Kirschhock, C.; Fuess, H. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 1245.
- (9) Olson, D. H. *Zeolites* 1995, 15, 439.
- (10) Melchior, M. T.; Vaughan, D. E. W.; Pietroski, C. F. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 6123. Sousa Gonçalves, J. A.; Portsmouth, R. L.; Alexander, P.; Gladden, L. F. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 3317.
- (11) Pissis, P.; Diamanti, D. D. *J. Phys. Chem. Solids* 1993, 54 (6), 701.
- (12) Stamires, D. N. *J. Chem. Phys.* 1962, 36 (12), 3174.



- (13) Chabanis, G.; Mouton, V.; Abdoulaye, A.; Giuntini, J. C.; Zanchetta, J. V. *Ionics* 1995, 1 (2), 177.
- (14) Andersen, E. K.; Andersen, I. K.; Skou, E.; Andersen, S. Yde. In *Solid State Protonic Conductors III*; Odense University Press: Odense, Denmark, 1985.
- (15) Rabinowitsch, E.; Wood, W. C. Z. *Elektrochem.* 1933, 39, 562.
- (16) Freeman, D. C.; Stamires, D. N., Jr. *J. Chem. Phys.* 1961, 35, 799.
- (17) Ohgushi, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988, 61, 1109.
- (18) Vigil, O.; Fundora, J.; Leccabue, F.; Warts, B. E. *Phys. Status Solidi A* 1994, 141, K37.
- (19) Kelemen, G.; Schön, G. *J. Mater. Science* 1992, 27, 6036.
- (20) Mongensen, N. H.; Skou, E. *Solid State Ionics* 1995, 77, 51.
- (21) Tabourier, P.; Carru, J. C.; Wacrenier, J. M. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 1990, 87, 43.
- (22) Carru, J. C.; Tabourier, P.; Wacrenier, J. M. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 1991, 88, 307.
- (23) Di Renzo, F.; Fajula, F.; Figueras, F.; Nicolle, M. A.; Courières, T. Des In *Synthesis of Microporous Materials*; Cecchi, M. L., Roosen, H., Eds.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1992; Vol. 1, p 105.
- (24) Giuntini, J. C.; Zanchetta, J. V.; Brach, L.; Diaby, S. *Advanced Methods in Coals Characterization*; Elsevier: Amsterdam, 1990.
- (25) Giuntini, J. C.; Jabobker, A.; Zanchetta, J. V. *Clay Miner.* 1985, 20, 347.
- (26) Ibar, J. P. *Fundamentals of Thermally Stimulated Current and Relaxation Map Analysis*; SLP Press: New York, 1993.
- (27) Vanderschueren, J.; Gasiot, J. Field-Induced Thermally Stimulated Currents. In *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*; Brauniien, P., Ed.; Topics in Applied Physics 33; Springer-Verlag: Berlin, 1979; Chapter 4.
- (28) Van Turnhout, J. Thermally Stimulated Discharge of Electrets. In *Electrets*; Sessler, G. M., Ed.; Topics in Applied Physics 33; Springer-Verlag: Berlin, 1980; Chapter 3.
- (29) Giuntini, J. C.; Vanderschueren, J.; Zanchetta, J. V.; Henn, F. *Phys. Rev. B* 1994, 50, 12489.
- (30) Doi, A. *J. Mater. Sci. Lett.* 1984, 3, 613.
- (31) Jonscher, A. K. *Nature* 1977, 267, 673.
- (32) Jonscher, A. K. *Dielectric Relaxation in Solids*; Chelsea Dielectric: London, 1983.
- (33) Buet, F.; Giuntini, J. C.; Henn, F.; Zanchetta, J. V. *Philos. Mag. B* 1992, 66 (1), 77.
- (34) Saïam, F.; Giuntini, J. C.; Soulayman, S. Sh.; Zanchetta, J. V. *Appl. Phys. A* 1995, 50, 309.
- (35) Nowick, A. S.; Lim, B. S.; Vaysieyb, A. V. *J. Non-Cryst. Solids* 1994, 172-174, 1243.
- (36) Lee, W. K.; Liu, J. F.; Nowick, A. S. *Phys. Rev. Lett.* 1991, 67 (12), 1559.
- (37) Lu, X.; Jain, H. *J. Phys. Chem. Solids* 1994, 55 (12), 1433.
- (38) Siade, R. C. T.; Jinka, H.; Hix, G. B. *Solid State Ionics* 1992, 57, 117.
- (39) Tikhomirova, N. N.; Nikoïceva, I. V. *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* 1981, 55 (9), 1265.
- (40) Jansen, F. J.; Schoonheydt, R. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1973, 69, 1338.
- (41) Sherry, H. S. *J. Phys. Chem.* 1966, 70 (4), 1153.
- (42) Sherry, H. S. *J. Phys. Chem.* 1968, 72 (12), 4686.
- (43) Lhose, U.; Stach, H.; Hoilnagel, M.; Schürmer, W. *Monatsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*; Akademie-Verlag: Berlin, 1970; Vol. 12, p 319.
- (44) Matron, W.; Ebert, G.; Müller, F. H. *Kolloid Z. Z. Polym.* 1971, 248, 986.
- (45) Lhose, U.; Stach, H.; Schürmer, W. *Z. Phys. Chem.* 1973, 254, 59.
- (46) Schoonheydt, R. A.; De Wêde, W.; Veigne, F. *J. Phys. Chem.* 1976, 80 (5), 511.
- (47) Costenoble, M. L.; Mortier, W. J.; Uytendaele, J. B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1976, 72, 1377.
- (48) Barrer, R. M.; Walker, A. J. *Trans. Faraday Soc.* 1964, 60, 171.
- (49) Dempsey, E. *J. Phys. Chem.* 1969, 76, 3660.
- (50) Eulencger, G. R.; Shoemaker, D. P.; Keil, J. C. *J. Phys. Chem.* 1967, 71 (6), 1812.
- (51) Van Dun, J. J.; Mortier, W. J. *J. Phys. Chem. Solids* 1989, 50, 469.

# Dielectric properties of an NaX zeolite as a function of the hydration state

G. Chabanis,<sup>a</sup> A. Abdoulaye,<sup>a</sup> J. C. Giuntini,<sup>a</sup> J. V. Zanchetta,<sup>a\*</sup> F. Di Renzo<sup>b</sup> and J. Vanderschueren<sup>c†</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée, Equipe de Chimie Physique (UMR 5617 CNRS), Université Montpellier II, Pl. Eugène Bataillon, F34095 Montpellier Cedex 5, France*

<sup>b</sup> *Laboratoire de Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique (UMR 5618), ENSCM, 8, rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France*

<sup>c</sup> *Chimie Macromoléculaire et Chimie Physique, Université de Liège, Institut de Chimie au Sart-Tilman, B4000 Liège, Belgium*

The dielectric properties of the NaX zeolite (Si/Al = 1.3) have been measured after different thermal treatments in the temperature range 100–400 °C. The frequency domain was varied from 10 to 10<sup>6</sup> Hz, the measuring temperature being in the range 30–150 °C. Independent of the outgassing temperature (*i.e.* the number of water molecules), the ac conductivity is ascribed to migration of the supercage cations. The variation in the migration energy ( $E_{ac}$ ) as a function of the adsorbed water molecules (0.9–0.58 eV) shows their influence on the conduction process. Two relaxation domains are observed: 'low-frequency' and 'high frequency' relaxations, which are due to local hops of cations located in sites II and III, respectively. These two relaxations are confirmed by thermally stimulated current measurements. The energies associated with these relaxations vary with the outgassing temperature.

## Introduction

Zeolites are used in industry as adsorbents, ion exchangers, catalysts, molecular sieves, water purifiers *etc.* Other recent applications include batteries, membranes, zeolite-polymer composites, non-linear optical materials, sensors and solar energy converters.<sup>1,2</sup>

The ionic properties of zeolites are connected with their crystalline microporous structure. Their networks have an anionic character,<sup>3</sup> therefore compensating cations, located in channels and cavities of the zeolites, are necessary to preserve the electrical neutrality of the solid.<sup>4</sup> Zeolites also have large interconnected cages which can adsorb water, without changing the silicate network.<sup>5,6</sup>

The dielectric properties are related to different parameters such as the chemical composition (for example Si/Al ratio), the type of exchangeable cations, the degree of crystallinity of the network, the state of hydration and the temperature.<sup>7–9</sup> Dielectric studies have been performed on hydrated and dehydrated samples, leading to hypotheses on the nature of the charge carriers, and on the conduction mechanism.<sup>9–11</sup>

In the case of dehydrated zeolites, it is generally assumed that the extra-network cations are responsible for the process of dielectric relaxation. However, interpretation of the hopping mechanism is still a subject for debate.<sup>12–14</sup> Some authors state that the cationic polarization can be described as the movement of the extra-network cations between different sites.<sup>13,15</sup> However, no model allows the determination of the sites involved in the conduction process, their positions in the structure, or their number.

Identification of the charge carriers responsible for the conduction in the hydrated zeolites remains difficult. Some authors consider that the conduction is mainly due to protons from the adsorbed water,<sup>16,17</sup> whilst others interpret the influence of water in terms of modification of the mobility of these carriers.<sup>13,18</sup>

The present work is a contribution to the understanding of the mechanisms of relaxation in a faujasite zeolite. We have studied the influence of adsorbed water on the conductivity, and the relaxation mechanisms of the exchanged cations by means of two complementary techniques of relaxation: complex impedance spectroscopy and thermally stimulated currents (TSC).

## Experimental

### Conditioning of samples

The NaX zeolite was of commercial origin (faujasite NaX molecular sieve type 13-X from Aldrich). The chemical composition per unit cell (determined by the CNRS, service central d'analyse, Vernaison, France) is Na<sub>94</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>94</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>108</sub>, corresponding to a ratio Si/Al = 1.3.

The crystallinity of the sample was examined by X-ray diffraction. The zeolite, in the form of powder (0.15 g), was compressed under a pressure of 3 × 10<sup>9</sup> Pa in order to obtain cylindrical samples of 13 mm diameter and 1 mm thickness. Electrical contacts were deposited by sputtering a platinum film on the sample plane surfaces. The compactness of the sample is 0.87.

### Dielectric measurements

The study of divided solids is still a problem when conductivity measurements are involved. Grain boundary phenomena can occur, especially when an external gaseous phase is used. In fact, when experiments are performed at variable frequency, the only component which appears is the polarization, that depends only on the bulk properties of the solid. The dc measurements can be affected by grain boundary effects. Nevertheless, Freeman *et al.*<sup>13</sup> have shown that the conductivity values measured on zeolites X and Y represent the bulk conductivity.

Concerning the TSC measurements, the method of thermally stimulated polarization current (TSPC) is the natural complement to the thermally stimulated depolarization current (TSDC) technique. It is based on the opposite process.

† Research Associate of the National Fund for Scientific Research (Belgium).

*i.e.* measuring the currents generated by the buildup of a polarized state in a dielectric. It has been used, in the following, to check the intrinsic nature of the relaxations observed.

The studied samples were inserted into a measuring cell, in which the sample was dehydrated at the chosen temperature for 24 h under a pressure of 1 Pa. It was found that the dielectric properties did not change when the outgassing time exceeded 18 h, whatever the outgassing temperature.

Parallel measurements of mass loss by thermogravimetric experiments under the same conditions of temperature and pressure allowed determination of the number of water molecules per unit cell ( $n_{\text{H}_2\text{O}}$ ) in the zeolite under study, for every outgassing temperature,  $T_{\text{og}}$ , hence, each  $T_{\text{og}}$  characterizes a given water content in the solid.

### Conductivity

The conductivity measurements were performed under vacuum, as a function of frequency at different temperatures. This was achieved by using an analyser (HP 4192 A) in the frequency range 10 Hz–10 MHz. The input impedance of the analyser was larger than 10 M $\Omega$  and its sensitivity was 1.2 pF, allowing an accuracy of 3.5% to be obtained.<sup>19</sup>

In this work, we have studied the evolution of the imaginary part of the electrical permittivity at different  $T_{\text{og}}$  as a function of frequency and temperature.

### TSC/RMA measurements

TSC experiments were also performed on the same samples. They were carried out under helium with a TSC relaxation map analysis (RMA) spectrometer (Solomat type 91000<sup>-</sup>) covering the temperature range –170 to 400 °C. This method is described in detail elsewhere.<sup>20,21</sup> We give here some indications of the principle of the TSDC method.

The TSDC method consists of determining, following a strictly controlled temperature programme, the current created by the return to an equilibrium state of a dielectric which has been previously polarized. The following steps of polarization and depolarization are generally necessary when the relaxation spectrum of a material is required in a temperature range  $T_p$ – $T_0$ : (i) heating to the polarization temperature  $T_p$ ; (ii) application of a dc electric field  $E_p$  for a time  $t_p$  of sufficient duration to obtain saturation of the various polarization processes involved; (iii) rapid cooling in the field to the temperature  $T_0$ ; (iv) cutting off the external field and linear heating of the short-circuited sample. The TSDC spectrum (*i.e.* current induced by depolarization of the sample during heating) is observed during this last step.

In practice, unless otherwise specified, we have adopted  $T_p$  values much lower than  $T_{\text{og}}$  so that the water content of the sample is not significantly affected during the TSDC run. Other experimental parameters are:  $t_p = 2$  min;  $T_0 = -160$  °C;  $E_p = 3 \times 10^5$  V m<sup>-1</sup> and  $b$  (heating rate) = 10 °C min<sup>-1</sup>.

The TSDC and TSPC methods are 'global' techniques allowing a complete picture of the temperature-dependent relaxations to be observed in one experiment.<sup>22</sup> Their performances can be further markedly increased when used in a fractional analytical mode (RMA), allowing progressive isolation of a series of sub-relaxations corresponding to quasi-elementary motions.<sup>20–22</sup>

In order to analyse specific regions of the TSDC spectrum, all these methods were used to some extent, namely TSDC and TSPC global experiments, as well as thermal windowing experiments for RMA analysis. Blocking electrodes (10  $\mu\text{m}$  thick Teflon foils) were used to avoid electrode polarization and injection effects.

It has already been shown that the techniques of polarization conductivity and TSDC are complementary.<sup>22,23</sup>

## Results and Discussion

As proposed by Jonscher,<sup>24,25</sup> the ac conductivity can be written in the form:  $\sigma_{\text{ac}}(\omega) = \sigma_0 - \sigma'(\omega)$ , with  $\sigma(\omega) = A\omega^s$ .  $\sigma_0$  is the diffusive part of the conductivity (*i.e.* the dc conductivity due to the long distance movement of the charge carriers). It corresponds to the limit of  $\sigma_{\text{ac}}$  when  $\omega \rightarrow 0$ . The dispersive part of the conductivity,  $\sigma'(\omega)$ , is a function of the frequency of the applied electric field. It is due to the relaxation of the charge carriers around their equilibrium positions.<sup>25</sup> This movement is equivalent to a dipolar reorientation. The exponent  $s$  is a function of temperature and frequency. It generally varies from 0 to 1. The parameter  $A$  depends on temperature and frequency.<sup>27</sup>

### dc conductivity

When the measuring temperature reaches 80 °C, the dc conductivity of the sample can be determined, whatever the outgassing temperature. The quantity  $\ln(\sigma_0 T)$  is plotted as a function of  $T^{-1}$ , for different values of  $T_{\text{og}}$ . The measuring temperatures vary from 80 to 150 °C, whatever the values of  $T_{\text{og}}$ . The lower limit of 80 °C takes into account the technical limits of the apparatus. Indeed, the impedance-meter has an input impedance of 10 M $\Omega$  which does not allow a precise determination of  $\sigma_0$  when  $T < 80$  °C. Fig. 1 shows that  $\ln(\sigma_0 T) = f(T^{-1})$  follows an Arrhenius law (in fact Nernst-Einstein law):

$$\sigma_0 = \frac{\sigma_{30}}{T} \exp\left(\frac{-E_{\text{dc}}}{kT}\right)$$

$E_{\text{dc}}$  being the activation energy and  $\sigma_{30}$ , the pre-exponential factor.

The variation in  $\sigma_0$  (measured at 80 °C), and  $E_{\text{dc}}$ , as a function of the number of water molecules per uc  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  are reported in Fig. 2 and 3. The dc conductivity shows a minimum (Fig. 2) and then increases regularly. The outgassing temperature is indicated on the two figures. It should be pointed out that the dc conductivity at  $T_{\text{og}} = 400$  °C is higher than that at  $T_{\text{og}} = 100$  °C. The activation energy  $E_{\text{dc}}$  goes through a maximum at  $T_{\text{og}} = 150$  °C (Fig. 3).

The interpretation of the dc conductivity, and of the dielectric relaxation, supposes that the distribution of the exchangeable cations in the different sites of the network is known. For a given number of Na<sup>+</sup> cations, this distribution depends on the number of adsorbed water molecules and on temperature.<sup>7,9</sup>

The traditional nomenclature of cation sites in faujasite defines their position in relation to the framework of the zeolite.<sup>4</sup> The framework presents large accessible supercages, which represent the useful porosity of faujasite and are con-

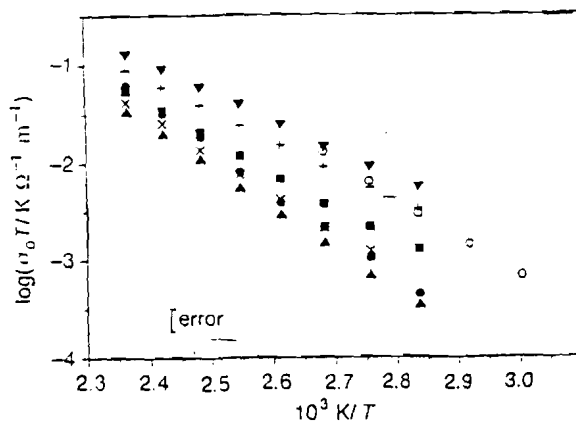


Fig. 1  $\sigma_0 T$  vs.  $T^{-1}$  for  $T_{\text{og}}$ : (○) 100, (●) 150, (▲) 200, (×) 250, (■) 300, (+) 350 and (▼) 400 °C

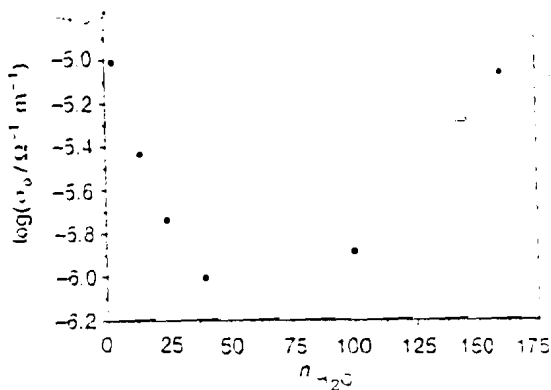


Fig. 2  $\sigma_{dc}$  conductivity as a function of the amount of water and the outgassing temperature. Temperature of measurement = 30 °C.

needed to sodalite cages by six-ring (rings formed of six tetrahedra) windows. Cation sites I are located at the centre of the hexagonal prisms, sites I' on the six-ring between hexagonal prisms and sodalite cages and sites II on the six-ring windows connecting the sodalite cage and the supercage. For the purpose of this paper we consider that a cation coordinated by oxygen atom(s) protruding within the supercage occupies a site III, regardless of the more precise classifications among sites III<sup>29</sup> which have been proposed.

The present knowledge of the position of cations in the cell of hydrated zeolite NaX (88 Na<sup>+</sup> uc<sup>-1</sup>) can be summarised as follows: 29 Na<sup>+</sup> in sites I or I', 31 Na<sup>+</sup> in site II (out of 32 possible sites), and at least 23 Na<sup>+</sup> in site III.<sup>29-31</sup> Sodium cations in site I are coordinated by six oxygen atoms of the lattice, in site I' by three oxygen atoms and by three water molecules within the sodalite cage. Sites I and I' are mutually exclusive, and can accommodate 32 cations per unit cell. Cations in site II are coordinated by three oxygen atoms of the six-ring window connecting the sodalite cage and supercage and by three water molecules, both in the sodalite cage and the supercage. Cations in site III have been represented as coordinated by one or two oxygen atoms and by five or four, water molecules, respectively, within the supercage.<sup>30,31</sup>

In the cell of the dehydrated form of the zeolite, 32 Na<sup>+</sup> are located in sites I or I', 32 in site II, and the remaining 24 cations in site III.<sup>29-30</sup> In the dehydration process, some (but not all) cations move from site II to site I. In the dehydrated zeolite, cations are coordinated to lattice oxygens.

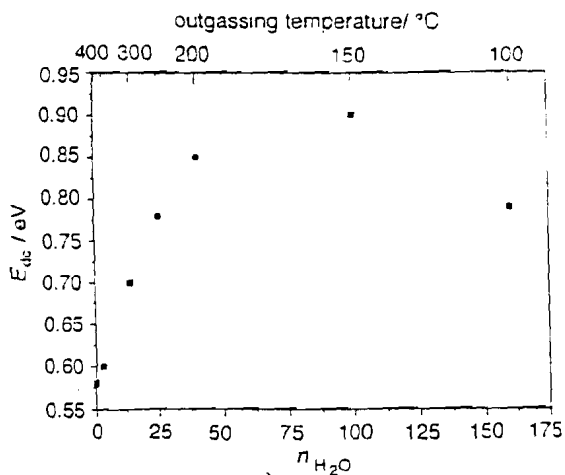


Fig. 3 Activation energy as a function of the amount of water and the outgassing temperature

of the activation energy is discussed in terms of Na<sup>+</sup>-water dipole interactions. A cell of hydrated zeolite NaX contains up to 250 water molecules. Structural refinement has provided the positions of 162 water molecules, all coordinated to sodium cations.<sup>31</sup> This amount of water corresponds closely to the amount retained in a zeolite partially dehydrated by heating at 100 °C. This effect accounts for the traditional observation of two types of water inside the zeolite lattice.<sup>32</sup>

Al-Ajda *et al.*<sup>30</sup> determined the position of water molecules at intermediate levels of dehydration. They observed that, when 100 water molecules are left in a zeolite cell (amount left at  $T_{og} = 150$  °C in our conditions), 37 of them are located within the supercage, and that cations in site III are nearly monohydrated. When only 26 water molecules are present, they are distributed in the coordination spheres of cations in site I' and II, and the cations in site III appear to be fully dehydrated.

In this context, where the dc conductivity decreases with the number of water molecules, the Na<sup>+</sup>-network interactions become increasingly predominant compared with Na<sup>+</sup>-water dipole interactions. In that case, the conduction mechanism is related to cations on sites III. The result is an increase in the migration energy of the carrier<sup>15</sup>, as shown (Fig. 3) by the values of  $E_{dc}$  at 100 °C (0.79 eV) and at 150 °C (0.9 eV).

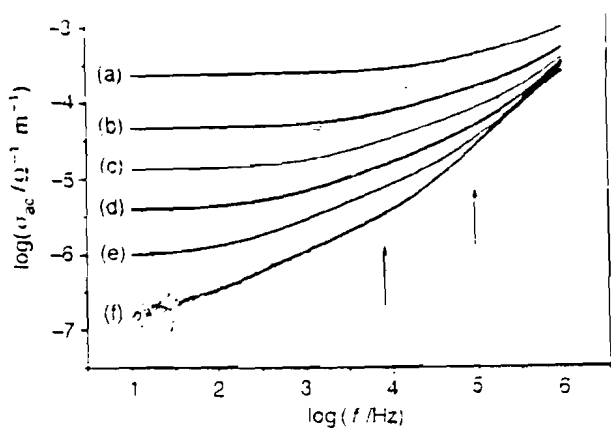
For  $T_{og} > 150$  °C, the dc activation energy decreases for increasing  $T_{og}$ , and the dc conductivity increases. This can be explained by the fact that there is no longer any water in site III. The water molecules are localized in sites I' and II. An acceptable mechanism could be the following: during the outgassing process, the increase in the number of potential acceptor sites leads to a decrease in the energy necessary for migration of the cation towards a dehydrated host site (movement of the cation from site II towards sites III or I'). Thus, the activation energy  $E_{dc}$  decreases clearly between  $T_{og} = 150$  and 400 °C (0.9 to 0.58 eV).

The value of  $E_{dc} = 0.58$  eV in the anhydrous state is close to those found in several studies.<sup>10,19,33-36</sup> Note that  $E_{dc}$  tends towards a constant value when  $T_{og} > 350$  °C. This can be explained by the fact that the amount of water remaining in the zeolite after a heat treatment up to 350 °C is very small. The convergence of the results reported by so many authors, using different experimental protocols,<sup>19</sup> shows that grain boundary effects do not really affect the measurements and that the intrinsic properties of the solid can be determined.

To summarise, for  $T_{og} < 150$  °C, the conduction is due to cations which are weakly bound, and mainly localized in site III. At 200 °C, these cations are completely dehydrated and water begins to leave the coordination sphere of cations in site II. The cations of site II then move into sites III or I'. The increase in the number of acceptor sites can explain the decrease in the activation energy when  $T_{og}$  increases, and consequently the increase in the dc conductivity. The variation in the activation energy  $E_{dc}$  with the amount of adsorbed water is consistent with a simple potential barrier model. Indeed, it is well known that the hydration of microporous solids as zeolites (including smectites such as clays) modifies the height of the potential barrier to be crossed by the charge carrier. Macroscopically, this implies a modification of the mobility of the cations.<sup>37-39</sup>

#### Dielectric relaxation

Fig. 4 shows, for  $T_{og} = 200$  °C, the variation of  $\sigma_{ac}$  as a function of frequency at different temperatures of measurement. The component  $\sigma_0$  is clearly seen at temperatures higher than 80 °C. The frequency of appearance of the polarization component,  $\sigma(\omega)$ , is higher as the measuring temperature is increased. As already mentioned in previous studies,<sup>15,40,41</sup>



Frequency dependence of  $\sigma_{ac}$  for measuring temperatures: (a) 140, (b) 120, (c) 100, (d) 80 and (e) 50 °C

Two slopes appear clearly when the temperature is lower than 140 °C. They correspond to two dielectric relaxation processes. If we accept the representation of the frequency-dependent conductivity in the form of an Arrhenius law, as proposed by several authors, an activation energy can be evaluated. Of course, this procedure might be debated, but it has been used here in order to compare the present results with those obtained in other studies and eventually assess the limit of such a representation. Fig. 5(a) and (b) show plots of  $\sigma_{ac}T = f(T^{-1})$  for two different frequencies, and at different outgassing temperatures, showing that the corresponding activation energies, associated with these two relaxations, can be determined.

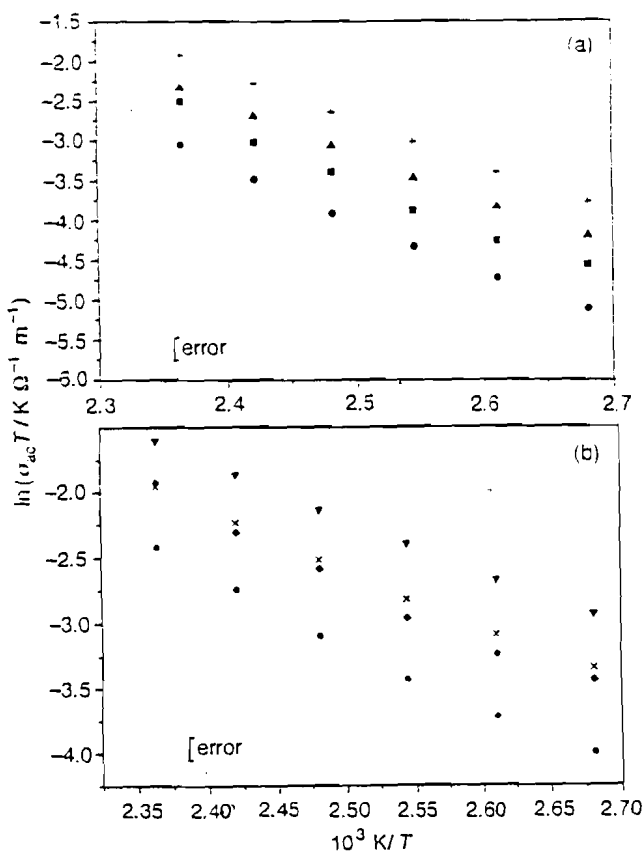


Fig. 5  $\sigma_{ac} T$  vs.  $1/T$  for  $T_{outg}$ : (a) (■) 150, (●) 200, (▲) 350 and (+) 400 °C, and (b) (◆) 150, (●) 200, (×) 350 and (▼) 400 °C.  $f =$  (a)  $10^2$  and (b)  $10^3$  Hz

The relaxation process is generally ascribed to a local hop of the cation near its site. The relaxation mechanism in zeolites can be described as follows: each site is surrounded by a given number of aluminium atoms, which are coordinated by negatively charged oxygen atoms. The electric neutralisation being incomplete, there is a residual positive charge on the exchangeable cation in its site, and the appearance of a dipole. Thus, the hop of an exchangeable cation towards an empty neighbouring site (with a negative charge) corresponds to a dipole relaxation.

The cations in site III are less bound than those localized in other sites.<sup>42,43</sup> This justified the traditional attribution of the high-frequency (HF) relaxation connected with low energies, to a local hop of the cation in sites III.<sup>11,33,44-46</sup> In a cell of zeolite X, 48 sites III and 96 sites III' are occupied by 23 Na cations, providing a large availability of empty sites to receive hopping cations. In the anhydrous state, the activation energy of such a process is 0.38 eV (Table 1), which is comparable to the results reported elsewhere for NaX: 0.30,<sup>15</sup> 0.32,<sup>41</sup> 0.35,<sup>46</sup> and 0.42 eV.<sup>33</sup>

The low-frequency (LF) relaxation can be attributed to cations in sites II. Nevertheless, Maitron and Jones<sup>33,47</sup> ascribed this LF relaxation to the local hops of cations, and other authors consider that this phenomenon is representative of a Maxwell-Wagner effect.<sup>15,40,41</sup> No proposed explanations for this effect are completely convincing, but the difference in absolute values of the activation energies between the LF and HF processes has to be taken into account.

The value of the LF activation energy corresponding to the dry state (0.52 eV, Table 1) is in agreement with the values of 0.51<sup>15</sup> and 0.65 eV<sup>33</sup> found in other studies. The variation in  $\sigma_{ac}$  as a function of frequency, at different  $T_{outg}$  (measuring temperature: 80 °C), is shown in Fig. 6. Two relaxation domains appear clearly when  $T_{outg} = 150$  and  $T_{outg} = 200$  °C. Above this outgassing temperature, the component  $\sigma_j$  is high enough to mask, partly or totally, the LF relaxation. This means that the

Table 1  $E_{dc}$ ,  $E_{ac}(LF)$  and  $E_{ac}(HF)$  as a function of  $T_{outg}$

$T_{outg}/^{\circ}\text{C}$	$E_{ac}(LF)/\text{eV}^a$	$E_{ac}(HF)/\text{eV}^a$	$E_{dc}/\text{eV}^a$
150	0.61	0.48	0.9
200	0.59	0.49	0.85
250	0.59	0.48	0.78
300	0.58	0.47	0.70
350	0.53	0.41	0.60
400	0.52	0.33	0.58

<sup>a</sup> = 0.02 eV.

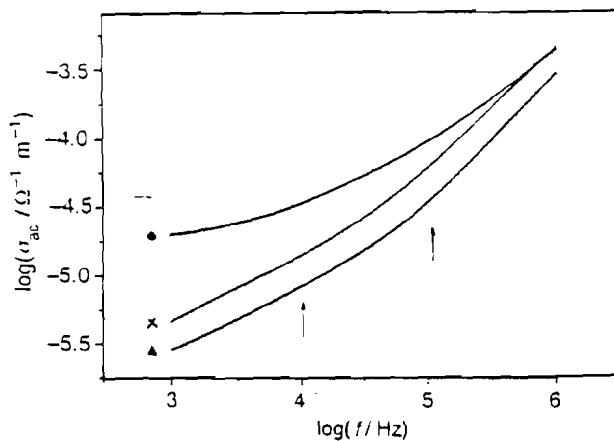


Fig. 6 Frequency dependence of  $\sigma_{ac}$  at  $T_{outg}$ : (×) 150, (▲) 200 and (●) 400 °C. Temperature of measurement = 80 °C.

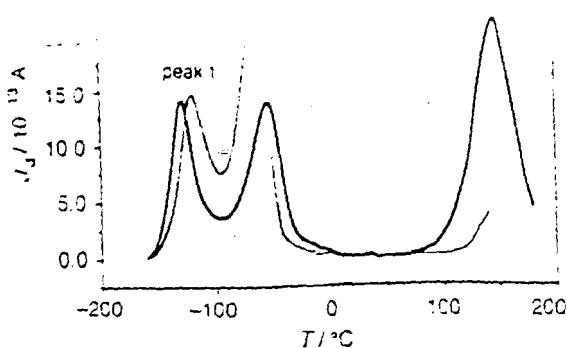


Fig. 7 Depolarization current,  $J_d$ , as a function of temperature.  $T_p$ : (---) 400 and (—) 170 °C.

activation energy  $E_{ac}$  connected to the relaxation of cations of sites II is near to that of the dc conductivity (Table 1). These results are in agreement with those presented by Jansen *et al.*<sup>15</sup>

### TSDC

The samples were polarized at  $T_p = 150$  °C. The progressive heating leads to the appearance of the depolarization current  $J_d$  as a function of temperature.

The variations in  $J_d$  as a function of temperature, for two values of  $T_{og}$  (170 and 400 °C), are shown in Fig. 7. When there is no space charge, the TSDC and TSPC peaks are characterized by the same position, height and shape, only their directions are opposite; this is a clear indication of the dipolar nature of the process involved.<sup>21,22,48</sup> In this context, peak 3 ( $T_{og} = 170$  °C) is probably due to space charges (high-temperature position) and therefore will not be discussed here.

For  $T_{og} = 400$  °C, the peak located at relatively high temperature ( $T > 140$  °C), is not completely defined since the temperature cannot exceed the temperature of polarization ( $T_p$ ); in the two cases, only peaks 1 and 2 can be assigned to the relaxation of two energetically different sites.

This result is consistent with those obtained in conductivity. The two peaks at relatively low temperature (peaks 1 and 2) can be ascribed to the relaxation of cations located in two different sites. The distribution of activation energies has been determined from windowing experiments and RMA analysis.

TSDC peak can be deconvoluted by the 'thermal-windowing' technique,<sup>20-22</sup> which consists of polarizing only a part of the full spectrum of relaxation and depolarizing it to isolate a single relaxation process. By varying the value of the temperature of polarization  $T_p$  and repeating the process over the entire range, the elementary modes can be isolated one by one. This unique feature of the TSDC method allows the elementary relaxation and activation energies to be determined. The details of the method have been described elsewhere (see *e.g.* ref. 21). The values of the energies corresponding to the maximum of peak 1 are 0.4 eV ( $T_{og} = 170$  °C) and 0.43 eV ( $T_{og} = 400$  °C). The corresponding values for peak 2 are 0.6 eV ( $T_{og} = 170$  °C) and 0.53 eV ( $T_{og} = 400$  °C). The peak of relatively low energy, corresponds to the relaxation of cations placed in site III and peak 2 to relaxation of site II.

### Discussion

It has been shown that the dc conductivity and the polarization of the zeolite NaX are due to exchangeable cations in supercages. The activation energies related to the relaxation processes are weaker than those obtained with conductivity measurements. This difference is a function of the outgassing temperature. It is expressed by a large modification of the

relaxation mechanism. The migration of cations in supercages is complex. It can be split into two parts: (1) when  $T_{og} < 150$  °C, there is a decrease in the dc activation energy owing to dehydration of sites III; (2) when  $T_{og} > 150$  °C water located in sites I and II disappears progressively, leading to an increase in  $E_{dc}$ .

The relaxation phenomena are ascribed to the relaxation of  $\text{Na}^+$  in two different sites: (1) in site II for the LF relaxation, (2) in sites III for the HF relaxation. These phenomena correspond to local hops of cations between sites II and neighbouring sites III (LF) and between neighbouring sites III (HF). The energies associated with these two relaxations depend on the degree of dehydration.

### References

- 1 J. M. Thomas, in *Zeolites: Facts, Figures, Future*, ed. P. A. Jacobs and R. A. Van Santen, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 3.
- 2 G. A. Ozin, A. Kuperman and A. Stein, *Angew. Chem.*, 1989, **101**, 373.
- 3 W. M. Meier, D. H. Olson and C. Baerlocher, in *Atlas of Zeolite Structures Types*, Elsevier, London, 1996, p. 104.
- 4 W. J. Mortier, *Compilation of Extra-framework Sites in Zeolites*, Butterworth, Guilford, 1982, p. 19.
- 5 A. Chaptin, G. Ravalitera, M. Choquet, B. Vandorpe, and L. Gengembre, *Rev. Phys. Appl.*, 1975, **10**, 153.
- 6 P. Tabourier, J. C. Carru and W. Wacrenier, *J. Chim. Phys.*, 1990, **87**, 43.
- 7 J. J. Van Dun and W. J. Mortier, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 6740.
- 8 J. J. Van Dun, K. Dhaeze, W. J. Mortier and D. E. W. Vaughan, *J. Phys. Chem. Solids*, 1989, **50**, 469.
- 9 O. Vigni, J. Fundora, F. Leccabue, and B. E. Watts, *Phys. Status Solidi*, 1994, **141**, K37.
- 10 E. Krogh Andersen, I. G. Krogh Andersen, J. Metcalf Johansen, K. E. Simonsen and E. Skou, *Solid State Ionics*, 1988, **28-30**, 249.
- 11 K. E. Simonsen and E. Skou, in *Solid State Protonic Conductors*, ed. J. B. Goodenough, J. Jensen and M. Kleitz, Odense University Press, Odense, Denmark, 1983.
- 12 H. E. Rabinowitsch and W. C. Wood, *Electrochemistry*, 1933, **39**, 562.
- 13 D. N. Stamires, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 3174.
- 14 I. R. Seattie and A. Dyer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1957, **53**, 1.
- 15 F. Jansen and R. A. Schoonheydt, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1973, **69**, 1338.
- 16 E. Krogh Andersen, I. G. Krogh Andersen, E. Skou and S. Yde-Andersen, *Solid State Ionics*, 1986, **18/19**, 1170.
- 17 N. Knudsen, E. Krogh Andersen, I. G. Krogh Andersen and E. Skou, *Solid State Ionics*, 1989, **35**, 51.
- 18 D. C. Freeman and D. Stamires, *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 799.
- 19 J. C. Giuntini, A. Jaboker and J. V. Zanchetta, *Clay Miner.*, 1985, **20**, 347.
- 20 J. P. Ibar, *Fundamentals of Thermally Stimulated Current, and Relaxation Map Analysis*, ed. SLP Press, New York, 1993.
- 21 J. Vanderschueren and J. Gasiot, *Thermally Stimulated Current*, ed. P. Braunlich, Springer, Verlag, Berlin, 1979.
- 22 J. C. Giuntini, J. Vanderschueren, J. V. Zanchetta and F. Henn, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 12489.
- 23 G. Chabanis, V. Mouton, A. Abdoulaye, J. C. Giuntini and J. V. Zanchetta, *Ionics*, 1995, **1**, 177.
- 24 A. K. Jonscher, *Nature (London)*, 1977, **267**, 673.
- 25 A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectric, London, 1983.
- 26 F. Buet, J. C. Giuntini, F. Henn and J. V. Zanchetta, *Philos. Mag. B*, 1992, **66**, 77.
- 27 F. Salam, J. C. Giuntini, S. S. Soulayman and J. V. Zanchetta, *Appl. Phys. A*, 1996, **63**, 1.
- 28 D. H. Olson, *Zeolites*, 1995, **15**, 439.
- 29 Y. I. Smolin, Y. F. Shepelev, I. K. Butikova and V. P. Petranovskii, *Kristallografiya*, 1983, **28**, 36.
- 30 G. N. D. Al-Ajdah, A. A. Al-Rished, B. Beagley, J. Dwyer, F. R. Fitch and T. K. Ibrahim, *J. Inclusion Phenom.*, 1985, **3**, 135.
- 31 G. Calestani, G. Bacca and G. D. Andreotti, *Zeolites*, 1987, **7**, 54.
- 32 O. Glemser, *Z. Anorg. Chem.*, 1944, **252**, 305.
- 33 W. Marton, G. Ebert and F. H. Müller, *Kolloid-Z.Z., Polym.*, 1971, **248**, 986.
- 34 J. Kjaer and E. Skou, *Solid State Ionics*, 1990, **40/41**, 121.
- 35 N. Cvjeticanin, S. Mentus and N. Petranovic, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **79**, 779.
- 36 R. Schoonheydt and J. B. Utterhoeven, *Clay Miner.*, 1969, **8**, 71.

- 38 R. Prost and J. Chaussidon, *Clay Miner.*, 1969, 8, 143.
- 39 P. Pissis and D. Daoukaki-Diamanti, *J. Chem. Solids*, 1993, 54, 701.
- 40 R. Schoonheydt and W. De Wilde, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1974, 70, 2132.
- 41 U. Lohse, H. Stach, H. Hollnagel and W. Schirmer, *Monatsber. Deutsche Akad. Wissenschaften Berlin*, 1970, 12, 319.
- 42 K. T. No, H. Chon, T. Ree and M. S. John, *J. Phys. Chem.*, 1981, 85, 2065.
- 43 L. Broussard and D. P. Shoemaker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 1041.
- 45 R. A. Schoonheydt, *J. Phys.*, 1980, 6-41, 261.
- 46 J. C. Carru, P. Tabourier and J. M. Wacrenier, *J. Chim. Phys.*, 1991, 88, 307.
- 47 G. Jones, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1985, 71, 2085.
- 48 S. W. S. McKerva and M. M. Hughes, *J. Phys. D*, 1975, 8, 1520.

*Paper 7 03702C; Received 28th May, 1997*

## Study of Hydrated Na-Faujasite Zeolites by Thermally Stimulated Currents Technique

G. Chabanis<sup>a</sup>, A. Abdoulaye<sup>a</sup>, J.C. Giuntini<sup>a</sup>, J.V. Zanchetta<sup>a\*</sup>,  
J. Vanderschueren<sup>b\*\*</sup> and I. Brach<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée, Equipe de Chimie Physique (UMR 5617 CNRS),  
Université Montpellier II, place Eugène Bataillon, F34095 Montpellier Cedex 5, France.

<sup>b</sup>Chimie Macromoléculaire et Chimie Physique, Université de Liège, Institut de Chimie au Sart-Tilman,  
B4000 Liège, Belgium

<sup>c</sup>Commission of the European Communities, DG XII-G3, Bruxelles, Belgium

**Abstract.** The dielectric relaxation of the two faujasite zeolites NaX and NaY as a function of their hydration state, has been studied. The technique of thermally stimulated current (TSC) has been used. Two distinct processes of cationic relaxation have been identified. They correspond to local hops of cations of sites III' and II of the supercage. Analysis of the observed TSC peaks has been performed by the thermal windowing method (TSC/RMA). The activation energies of the two relaxations have been determined as a function of the adsorbed water molecules. The influence of the water molecules on the movement of the cations in the considered sites was explained.

### 1. Introduction

Zeolites are microporous aluminosilicates with interconnected large cages. These solids can adsorb water without structural modification. The water molecules and the exchangeable cations can freely move in the zeolite [1,2].

The dielectric properties of these solids have been widely studied [3,4,5]. However the interpretation of the conduction mechanism is still a debated subject. Freeman and Stamires [6,7] suggested that the conduction phenomenon in faujasite zeolites can be described as the movement of the exchangeable cations implying two energetically different sites. The interpretation of Schoonheydt and Uytterhoeven [8,9] considered only the cations localized in supercages. Lohse et al. [10] ascribed the observed dielectric relaxations to the hopping process of the cations of sites II and III although some authors attributed the same phenomenon to the relaxation of cations in sites I [11] and to the relaxation of the water molecules [12].

As the conduction mechanism in these materials is a matter of controversy, it seemed interesting to study the evolution of the dielectric properties of two faujasite zeolites as a function of their hydration state. The corresponding relaxation process related to the adsorbed water is studied, in the present work, by the thermally stimulated currents technique (TSC), which seems to be a method of choice to check the intrinsic nature of the observed relaxations due to the movement of ions.

### 2. Experimental

**2.1. Definition and Conditioning of the Samples.** Two kinds of faujasite zeolites have been studied. The NaX zeolite is of commercial origin (NaX molecular sieve type 13-X from Aldrich). The preparation of the NaY zeolite has been reported elsewhere [13]. The crystallinity of the samples have been examined by X-ray diffraction. The compositions by unit cell (u.c.) are Na<sub>34</sub>

\* Corresponding Author

\*\* Research Associate of the National Fund for Scientific Research (Belgium)



$(\text{AlO}_2)_{24} (\text{SiO}_2)_{108}$  ( $\text{Si}/\text{Al} = 1.3$ ) and  $\text{Na}_{41} (\text{AlO}_2)_{61} (\text{SiO}_2)_{111}$  ( $\text{Si}/\text{Al} = 2.12$ ), respectively for  $\text{NaX}$  and  $\text{NaY}$ .

The basic unit in the structure is the sodalite unit or cubo-octahedron, built up by 24  $\text{SiO}_4$  or  $\text{AlO}_4$  tetrahedra. The small cage inside the cubo-octahedron is called  $\beta$ -cage, assimilated to a sphere of 7 Å diameter [14]. The sodalite units are connected together by hexagonal prisms. The space formed by the connection between all the sodalite cavities is called supercage or  $\alpha$ -cage, assimilated to a sphere of 13 Å diameter [14,15]. A network of channels links these two kinds of cavities. The  $\alpha$ -cavities are connected through windows of 9 Å diameter and the  $\alpha$  and  $\beta$ -cavities are connected by apertures of 2.5 Å [14,15]. The  $\text{Na}^+$  cations are localized on several non-equivalent and not fully occupied positions [16,17].

**2.2. TSC/RMA.** The zeolites, in the form of powder (0.15g) were compressed to  $3 \times 10^8$  Pa in order to obtain cylindrical pellets of 13 mm diameter and 1 mm thickness. TSC experiments were performed on these samples. These experiments were carried out under helium with a TSC/RMA spectrometer (Solomat type 91000\*) covering the temperature range from -170 °C to 400 °C. This method is described in detail elsewhere [18,19]. We give here some indications of the principle of the Thermally Stimulated Depolarization Current (TSDC) method.

The TSDC method consists of determining, following a strictly controlled temperature program, the current created by the return to an equilibrium state of a dielectric which has been previously polarized. The following steps of polarization and depolarisation are generally necessary

- (i) the relaxation spectrum of a material is required in a temperature range  $T_p$ - $T_0$ ;
- (ii) heating to the polarization temperature  $T_p$ ;
- (iii) application of a d.c. electric field  $E_p$  for a time  $t_p$  of sufficient duration to obtain saturation of the various polarization process involved
- (iv) rapid cooling in the field to the temperature  $T_0$
- (v) cutting off the external field and linear heating of the short-circuited sample.

The TSDC spectrum (i.e. current induced by depolarization of the sample during heating) is observed during this last step.

In practice, unless otherwise specified, we have adopted  $T_p$  values much lower than  $T_0$  so that the water content of the sample is not significantly affected during the TSDC technique run. Other experimental parameters are:  $t_p = 2$  min;  $T_0 = -160$  °C;  $E_p = 3 \times 10^5$   $\text{Vm}^{-1}$  and  $b$  (heating rate) =  $10$  °C  $\text{mn}^{-1}$ .

The method of Thermally Stimulated Polarization Current (TSPC) is the natural complement of the TSDC technique. It is based on the opposite process, i.e. measuring the currents generated by the buildup of a polarized state in a dielectric (external field applied during heating). It has been used to check the intrinsic nature of the relaxations observed.

The TSDC and TSPC methods are "global" techniques allowing a complete picture of the temperature-dependent relaxations to be observed in one experiment [20]. Their performances can be further markedly increased when used in a fractional analytical mode (Relaxation Map Analysis: RMA), allowing progressive isolation of a series of sub-relaxations corresponding to quasi-elementary motions [18-20].

In order to analyse specific regions of the TSDC spectrum, all these methods were used to some extent, namely TSDC and TSPC global experiments, as well as thermal windowing experiments for RMA analysis. Blocking electrodes (10  $\mu\text{m}$  thick Teflon® foils) were used to avoid electrode polarization and injection effects.

The TSC/RMA spectrometer that we used, does not allow the realisation «in situ» of controlled water vapour pressures. Therefore we have used an experimental protocol adapted to the solomat 91000\*. The sample is submitted during 24 hours to a water vapour atmosphere, at 20 °C. After saturation, the cylindrical pellet is introduced rapidly in the TSC machine under helium atmosphere. It is then heated up to a given temperature,  $T_T$ , (outgassing process) during 2 hours. The sample is then cooled to the polarization temperature -20 °C and polarized (the loss of water at this temperature is supposed to be negligible). The depolarization current (TSDC) is then determined. The experiment is repeated for each  $T_T$ .

In order to know the exact state of hydration of the sample, the weight loss of the zeolite is determined by thermogravimetric measurements: each  $T_T$  characterizes a given water content in the solid.

### 3. Results and Discussion

The experimental conditions are the following. After the heat treatment at temperature  $T_T$  and cooling at  $T_p = -20$  °C, the polarization voltage ( $V_p = 300\text{V}$ ) is applied to the sample during 5 min. Then, the solid is cooled at  $T_0 = -160$  °C. A progressive heating ( $b = 10$  °C  $\text{mn}^{-1}$ ) leads to the appearance of a depolarization current  $J_d$  as a function of temperature (which cannot exceed  $T_p$ )

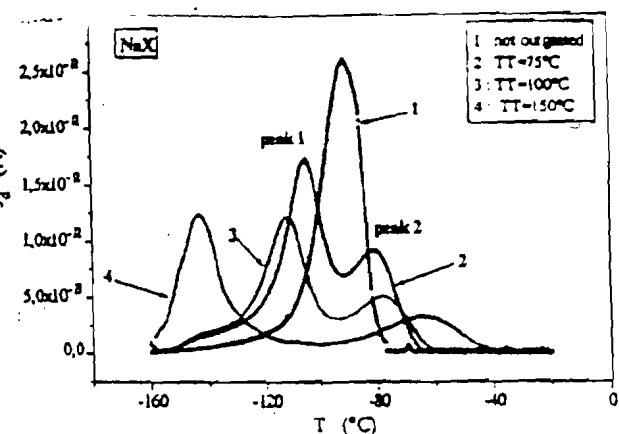


Fig. 1. Variation of the current intensity  $J_d$  as a function of temperature for different thermal treatment ( $TT < 150$  °C) on the zeolite NaX.

Figures 1 and 2 show, for the two zeolites under study, the variation of  $J_d$  with temperature for different temperatures of dehydration ( $TT < 150$  °C). There is no space charge peak as verified by the reversibility of the orientation process showed by the peaks characteristic of the polarization and depolarization process (perfectly symmetrical response [21]). The two zeolites have a similar behaviour (1) the global spectra of the samples saturated with water present a single peak (2) after outgassing of the samples, there is appearance of two distinct peaks (peak 1 and 2). Peak 1 moves towards the low temperatures and peak 2 towards the high temperatures, when TT increases. The distance between the two peaks is an increasing function of TT (for  $TT < 150$  °C).

Figures 3 and 4 report the TSDC global spectra of the two zeolites for  $TT > 150$  °C. The displacement of peak 1 and 2 of NaX is small (Fig. 3). For NaY (Fig. 4), the

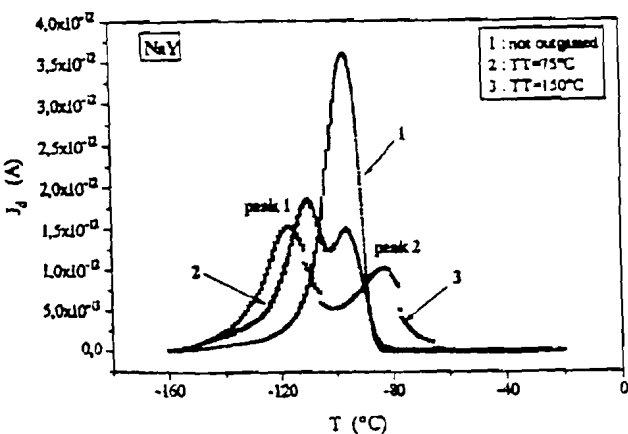


Fig. 2. Variation of the current intensity  $J_d$  as a function of temperature for different thermal treatment ( $TT < 150$  °C) on the zeolite NaY.

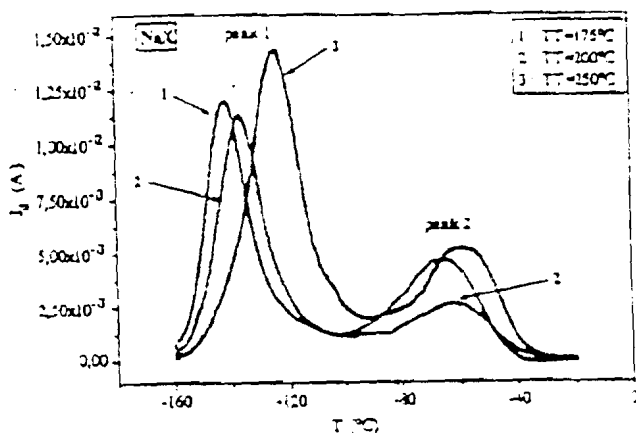


Fig. 3. Variation of the current intensity  $J_d$  as a function of temperature for different thermal treatment ( $TT > 150$  °C) on the zeolite NaX.

whole spectra moves towards the high temperatures. When TT is higher than 200 °C, the peaks 1 and 2 become closer, and they begin to overlap, due to the preponderant displacement of peak 1 (Fig. 4).

The thermal windowing method (TSC/RMA) has been used in order to isolate individual relaxations corresponding to quasi-elementary motions. This method consists in the experimental deconvolution of the global TSC spectra in a series of quasi-elementary peaks. As an example, the result obtained at  $TT=125$  °C on the zeolite NaY is reported in Fig. 5. To each elementary peak, corresponds a dipole relaxation (Debye peak). Therefore, they can be analyzed independently, and mathematically represented as an Arrhenius law expressing the variation of the relaxation time,  $\tau$ , as a function of temperature [18-20]. Figure 6, represents for all mentioned polarization temperatures, the values of  $\ln(\tau) = f(1/T)$  for a

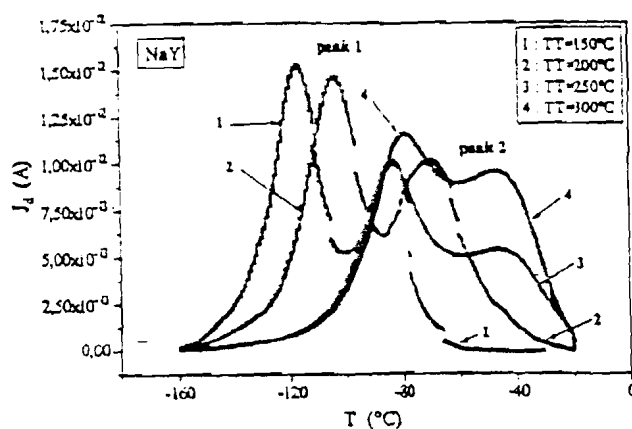


Fig. 4. Variation of the current intensity  $J_d$  as a function of temperature for different thermal treatment ( $TT > 150$  °C) on the zeolite NaY.

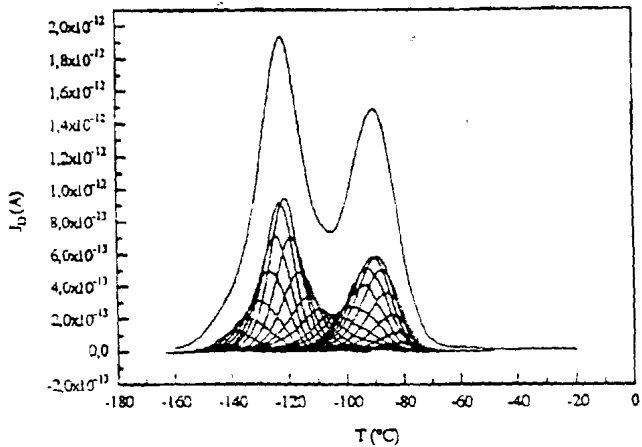


Fig. 5. Deconvolution of the global spectra of the sample of zeolite NaY outgassed at  $TT= 125\text{ }^\circ\text{C}$ . in a series of elementary peaks obtained by the thermal windowing technique ( $-150\text{ }^\circ\text{C} < T_p < -80\text{ }^\circ\text{C}$ ).

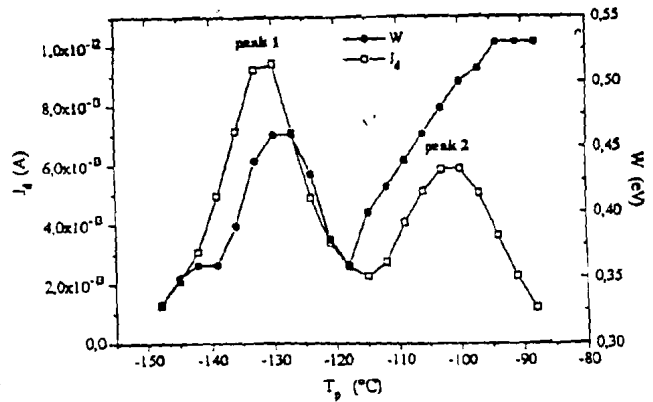


Fig. 7. Evolution of  $J_d$  and  $W$  as a function of  $T_p$  (NaY,  $TT= 125\text{ }^\circ\text{C}$ ).

sample heat treated at  $125\text{ }^\circ\text{C}$ . Analysis of these curves leads to the determination of the parameters characterizing the relaxation process, such as the activation energy  $W$  and the current intensity  $J_d$  as a function of the polarization temperatures  $T_p$  ( $TT=125\text{ }^\circ\text{C}$ , Fig. 7). The activation energies calculated from the maximum of the peaks, are  $W_1 = 0.46\text{ eV}$  (peak 1) and  $W_2 = 0.50\text{ eV}$  (peak 2). The depolarization current peaks (peaks 1 and 2) are energetically distributed as shown in Fig. 7 and are characterized by a distribution function of relaxation times.

Distribution functions are generally observed in ill-organized systems in which the zeolites can be included regarding to their well-ordered anionic network and disordered cationic sub-lattice. The cationic sites are not

equivalent: the bonding energy of the cation in its site changes depending on the site involved. Thus, all the positions around every site are not equivalent. The cation of a given site will hop towards different types of neighbouring vacant sites. The hopping distance corresponding to a given energy depends on the distribution of the cations and of the water molecules surrounding the cation of a given site.

The dielectric relaxation process in zeolite is generally ascribed to a local hop of the exchangeable cations near their equilibrium positions [22,23]. The two observed relaxations (peaks 1 and 2, Figs. 1-4) can thus be assigned to the cation motion of two different sites. The difficulty is connected with the determination of the nature of the sites responsible for the relaxations. The results obtained by Mortier et al. [24,25] and Olson et al. [26,27] in X-ray diffraction of faujasite zeolites led to the elaboration of models classifying the sites following their bonding energies with the exchangeable cations. Tai No et al. [28] showed in zeolites X and Y that the stability of sites I and I' is higher than that of sites II, III and III' (the stability of sites II being higher than that of sites III and III'). So, the dielectric relaxation observed at relatively low measuring temperature (peak 1), the energy of which is the smallest (Fig. 7), has been ascribed to the motion of cations in sites III' [29,30]. The relaxation connected with peak 2 has been assigned to the motion of cations of sites II [29,30].

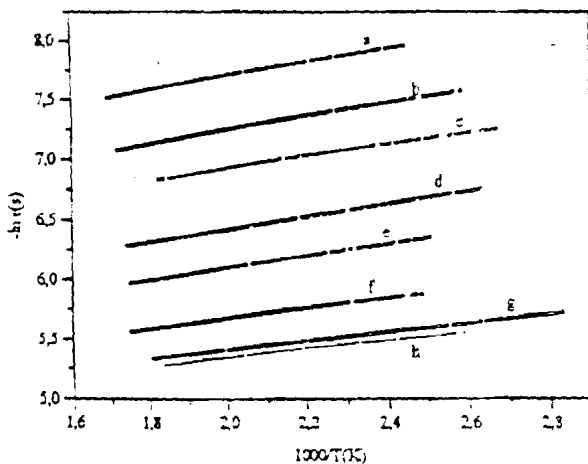
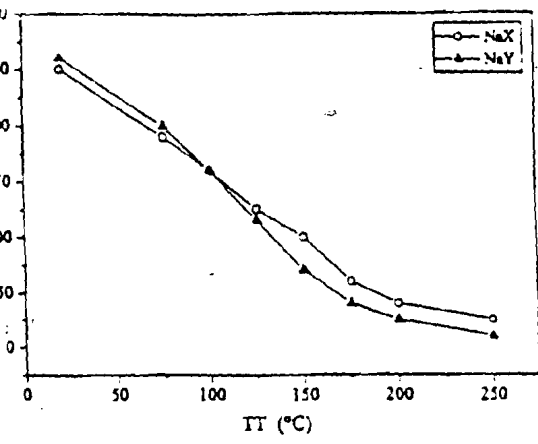


Fig. 6. Variation of the logarithm of  $\tau$  as a function  $1000/T$  (NaY,  $TT=125\text{ }^\circ\text{C}$ ): a)  $T_p=-148\text{ }^\circ\text{C}$ ; b)  $T_p=-142\text{ }^\circ\text{C}$ ; c)  $T_p=-136\text{ }^\circ\text{C}$ ; d)  $T_p=-121\text{ }^\circ\text{C}$ ; e)  $T_p=-115\text{ }^\circ\text{C}$ ; f)  $T_p=-106\text{ }^\circ\text{C}$ ; g)  $T_p=-91\text{ }^\circ\text{C}$ ; h)  $T_p=-88\text{ }^\circ\text{C}$ ;

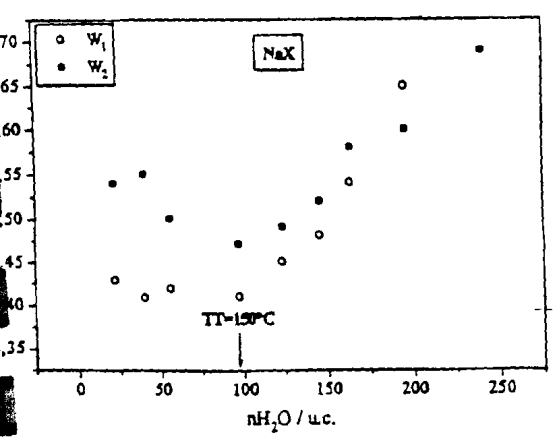
The activation energies corresponding to individual relaxations obtained by the thermal windowing technique have been determined as a function of the polarization temperature  $T_p$ , for each  $TT$ . Thus, the energies calculated



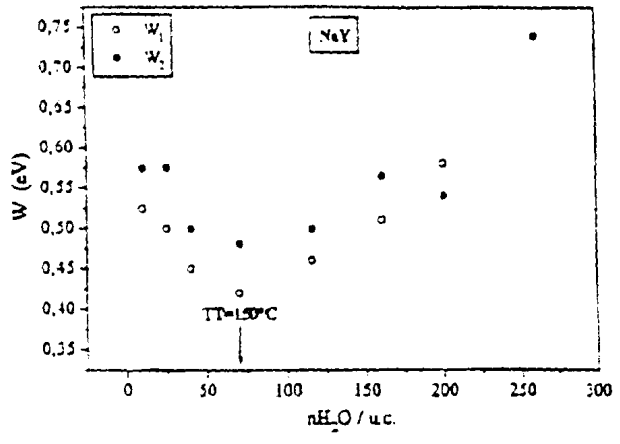
8. Evolution of the number of water molecules per u.c. (nH<sub>2</sub>O / u.c.) with TT.

the maximum of peaks 1 and 2 (W<sub>1</sub> and W<sub>2</sub>, Fig. 7) have been evaluated for each outgassing temperature. Measurements of mass losses by thermogravimetric experiments led to the determination of the number of water molecules per u.c. in the zeolites under study for every TT (Fig. 8). The water saturated NaY zeolite contains 100 molecules of water per u.c. (250 H<sub>2</sub>O for NaX) when the sample treated at 250 °C during 24 h possesses 20 water molecules per u.c. (20 H<sub>2</sub>O for NaX). The variation of the energies corresponding to the maximum of the two peaks (W<sub>1</sub> and W<sub>2</sub>), as a function of the number of water molecules per u.c. is reported in Figs. 9 and 10. The curves show two contributions.

A domain corresponding to TT > 150 °C where the number of water molecules in the zeolite NaY is less than 70 H<sub>2</sub>O/u.c. (100 H<sub>2</sub>O/u.c. for NaX). It can be noted that the energy W<sub>1</sub>, associated with peak 1 of the zeolite NaX is constant when that of sample NaY increases with



9. Variation of W<sub>1</sub> and W<sub>2</sub> as a function of nH<sub>2</sub>O / u.c. for the zeolite NaX.



10. Variation of W<sub>1</sub> and W<sub>2</sub> as a function of nH<sub>2</sub>O / u.c. for the zeolite NaY.

TT. The energy W<sub>2</sub>, assigned to peak 2 increases with TT for the two zeolites. The first water molecules are strongly bound to the network. They are mainly localized near sites II in sites I' (12H<sub>2</sub>O/u.c.), II' (26H<sub>2</sub>O/u.c.) of the small cage and in sites II (8H<sub>2</sub>O/u.c.) [26]. The decrease of the energy of the cations of site II (W<sub>2</sub>) in the beginning of the adsorption process, could be due to the localization of the water molecules near sites II. The latter decrease the charge density of the oxygen atoms surrounding the site. As a consequence, there is a decrease of the bonding energy of the cation Na<sup>+</sup> with its site, which leads to a decrease of the energy W<sub>2</sub> when the amount of adsorbed water increases. During adsorption, the water molecules will reach sites of weaker energies (such as sites III'). Indeed, the adsorption capacity of the small cages is near 30 to 40 water molecules [24,31-33]. The additional of water molecules will be adsorbed in the sites III'. In the case of zeolite NaY, the hydration of the Na<sup>+</sup> cations of sites III' makes weaker the interaction between the cation and its site, therefore, W<sub>1</sub> decreases with the increase of the number of water molecules (Fig. 10). This phenomenon is not observed in the case of NaX: the energy W<sub>1</sub> of Na<sup>+</sup> cations of sites III' is not modified by the filling of sites III' (Fig. 9).

When TT < 150 °C, the amount of water is higher than 70H<sub>2</sub>O/u.c. for NaY (100H<sub>2</sub>O/u.c. for NaX). The adsorption of additional water molecules increases the value of the energies W<sub>1</sub> and W<sub>2</sub> as shown in Figs. 9 and 10. Pissis et al. [34] reported that the energy associated with the relaxation of the cations of sites III' (W<sub>1</sub>) is an increasing function of the hydration state. It seems likely that when the number of the adsorbed water molecules increases the hopping possibility of the cations around

their equilibrium positions are reduced. Thus, most of the acceptor sites being occupied, every cation hop implies the movement of the water molecules. The consequence is an increase of the energy related to the cation hop. It can be seen in Figs. 1 and 2 that peaks 1 and 2 become closer when the water content increases. A single peak is observed when the sample is saturated with water. This phenomenon would correspond to the homogenization of the sites under the action of the water molecules.

#### 4. Conclusion

The technique of thermally stimulated current revealed a powerful method in the study of the relaxation processes of cations in zeolites. A single relaxation has been observed in the water vapour saturated state, when two distinct relaxations appeared at different hydration states. The use of the thermal windowing method led to the determination of the activation energies associated with the observed relaxation processes. Thus, the low temperature relaxation (peak 1) has been assigned to the motion of cations of sites III' (less attractive sites) and the relaxation represented by peak 2, to hops of cations of sites II. The variation of these energies with the number of adsorbed water molecules per u.c., led to a better knowledge of the influence of the water on the mechanism of the cationic relaxations in faujasite zeolites.

#### 5. References

- [1] A. Chaption, G. Ravalitera, M. Choquet, B. Vandorpe, and L. Gengembre, *Rev. Phys. Appl.* **10**, 153 (1975).
- [2] P. Tabourier, J.C. Carru, and W. Wacrenier, *J. Chem. Phys.* **87**, 43 (1990).
- [3] O. Vigil, J. Fundorn F. Leccabue, and B.E. Watts, *Phys. Stat. Sol.* **141**, K37 (1994).
- [4] E. Krogh Andersen, I.G. Krogh Andersen, J. Metcalf-Johansen, K.E. Simonsen and E Skou, *Sol. Stat. Ion.* **28-30**, 249-253 (1988).
- [5] K.E. Simonsen, and E. Skou, in: *Solid State Protonic Conductors* (J. B. Goodenough, J. Jensen, and M. Kleitz, Ed.) Odense University Press, Odense, Denmark, 1983.
- [6] D.N. Stamires, *J. Chem. Phys.* **36**, n°12,3174 (1972).
- [7] D.C. Freeman, and D. Stamires, *J. Chem. Phys.* **35**, n°3, 799 (1961).
- [8] R.A. Schoonheydt and J.B. Uytterhoeven, *Clay Minerals* **8**, 71 (1969).
- [9] R.A. Schoonheydt and J.B. Uytterhoeven, in: *Molecular Sieve Zeolites I* (R.F. Gould, Ed.) *Adv. Chem. Ser.*, Washington D.C., 1971, **101**, p. 456.
- [10] U. Lohse, H. Stach, H. Hollnagel, and W. Schirmer, *Monatsber. Deutsche Akad. Wissenschaften Berlin* **12**, 819 (1970).
- [11] W. Marton, G. Ebert, and F.H. Müller, *Kolloid -Z.Z., Polymere* **248**, 986 (1971).
- [12] H.A. Resing, J.K. Thompson, *Adv. Chem. Ser.*, n°101, 96 (1973); H. A. Resing, *Adv. Mol. Relaxation Processes I*, n° 109, 189 (1968).
- [13] F. Di Renzo; F. Fajula; F. Figueras; M.A. Nicolle; T. Des. Courieres., in: *Synthesis of Microporous Materials* (M.L. Occelli; H. Robson, Ed.) Van Nostrand Reinhold, New-York, 1992, **1**, p. 105.
- [14] P. Onu, *St. Cerc. Chim.* **21**, n°11, 1343-1351 (1973).
- [15] Z. Blum, S. T. Hyde, B. W. Ninham, *J. Phys. Chem.* **97**, 661-665 (1993).
- [16] W.M. Meier and D.H. Olson, in: *Atlas of zeolite structures types* (Butterworth, Ed.), London, 1988.
- [17] W.J. Mortier, in: *Compilation of extraframework sites in zeolites* (Butterworth, Ed.), London, 1982.
- [18] J.P. Ibar, in: *Fundamentals of Thermally Stimulated Current, and Relaxation Map Analysis*. SLP Press, New York, 1993.
- [19] J. Vanderschueren and J. Gasiot, in: *Thermally Current* (P. Braunlich, Ed.) Springer Verlag, Berlin, 1979.
- [20] J.C. Giuntini, J. Vanderschueren, J.V. Zanchetta, and F. Henn, *Phys. Rev. B* **50**, 12489 (1994).
- [21] G. Chabanis, V. Mouton, A. Abdoulaye, J.C. Giuntini, and J.V. Zanchetta, *Ionics* **1**, 1995, n°2, 177 (1995).
- [22] R. Schoonheydt and W. DE Wilde, *J.Chem. Soc., Faraday Trans.* **70**, 2132. (1974).
- [23] F.J. Jansen and R.A. Schoonheydt, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **69**, 1338 (1973).
- [24] W. Mortier and H.J. Bosmans, *J. Phys. Chem.* **75**, n°21, 3327 (1971).
- [25] W. Mortier, H.J. Bosmans, and J.B. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.* **76**, n°S, 650 (1972).
- [26] D.H. Olson, *J. Phys. Chem.* **74**, n°14, 2758 (1970).

- [27] D.H. Olson, *Zeolites* **15**, 439-443 (1995).
- [28] K. Tai No, H. Chon, T. Ree, M.S. John, J. *Phys. Chem.* **85**, 2065 (1981).
- [29] G. Chabanis, A. Abdoulaye, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, and J. Vanderschueren, submitted to *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*
- [30] A. Abdoulaye, G. Chabanis, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, and J. Vanderschueren, *J. Phys. Chem.*, in press.
- [31] H.S. Sherry, *J. Phys. Chem.* **70**, n°4, 1158 (1966).
- [32] H.S. Sherry, *J. Phys. Chem.* **72**, n°12, 4086 (1968).
- [33] B. Beagley, J. Dwyer, F.R. Fitch, and M.A. Zanjanchi, *J. Incl. Phenomena* **3**, 143 (1985).
- [34] P. Pissis, D. Daoukaki-Diamanti, *J. Chem. Solids*, 1993, **54**, n°6, 701 (1993).

*Paper presented at the 3rd Euroconference on Solid State Ionics, Teulada, Sardinia, Italy, Sept. 15-22, 1996*

*Manuscript rec. Jan. 14, 1997; acc. March 3, 1997*

## RESUME

Les zéolites, et plus généralement les aluminosilicates, sont des matériaux présentant de nombreuses applications dans plusieurs domaines. A l'heure où de nombreux efforts sont déployés pour lutter contre la dégradation de l'environnement, et assurer une meilleure condition de vie des populations, les zéolites et matériaux assimilés doivent être envisagés dès qu'une phase vapeur ou liquide est en présence. Dans cette optique, ce travail est une contribution à une meilleure connaissance de ces matériaux, en vue de leur utilisation dans la résolution des problèmes des collectivités locales (potabilisation des eaux, traitement des effluents, exploitation des minerais, enrichissements des sols, ...).

Nous avons étudié deux types de zéolite (Faujasite et Mordénite) en présence de différents solvants, en associant deux techniques complémentaires, la Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC) et la technique des Courants Thermiquement Stimulés (TSC/RMA). Plusieurs domaines de relaxation ont été observés et interprétés. La sensibilité de la technique TSC/RMA associée à la décomposition des spectres expérimentaux, en somme de gaussiennes par la méthode ADTR (Analyse par la Distribution des Temps de Relaxation) nous a conduits à des conclusions très intéressantes. A partir d'une étude comparative de faujasites X et Y, la nature des sites impliqués dans les phénomènes de conduction et de polarisation a été précisée. La distribution des cations à travers les sites et les énergies d'interaction cations-réseau en fonction du taux d'hydratation ont été déterminées. Dans le cas de l'étude de l'hydratation de la mordénite, les porteurs de charges des sites IV et VI ont été identifiés comme responsables des dispersions diélectriques, et la migration des cations avec l'hydratation a été rapportée. En ce qui concerne l'adsorption des différents solvants sur la mordénite, nous avons clairement mis en évidence, l'importance des paramètres comme le moment dipolaire, la taille ou la polarisabilité des molécules d'adsorbât. Même si de nombreux problèmes ont été rencontrés, nous pensons que nous avons ouvert une voie et que c'est dans ce domaine qu'il faut étendre les investigations, car présentant de nombreuses applications. Toutefois, les grandeurs caractéristiques ont été déterminées sans ambiguïté. L'ensemble des résultats montre que les méthodes diélectriques apparaissent désormais comme un moyen d'investigation privilégié des bilans énergétiques microscopiques associés aux phénomènes de surface qui interviennent dans les aluminosilicates.

**Mots clés:** zéolite, faujasite, mordénite, adsorption, distribution, temps de relaxation, courants thermiquement stimulés, polarisation, conduction, propriétés diélectriques.