

ETUDE DU PHENOMENE DE POLARISATION DANS DES ZEOLITES ACIDES EXPLOITATION D'UN MODELE DE CONDUCTIVITE

Alassane ABDOULAYE¹, Jean-Charles GIUNTINI², Jean-Victor ZANCHETTA², Khalid IKHIRI^{1&}

1 Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université A. Moumouni, B.P. : 10662 Niamey (Niger)

2 Laboratoire de Physico-chimie de la Matière Condensée, Equipe de Chimie Physique, UMR CNRS 5617, Université Montpellier II, Pl. E. Bataillon, F-34095 Montpellier cedex 05, France

(Reçu le 28 septembre 1997 - Révisé le 30 octobre 1998)

Summary. The dielectric properties of three protonated faujasite zeolites have been studied as a function of the ratio Si/Al. After dehydration the protonated zeolites are poorly conducting, and their conductivity is an increasing function of the Si/Al ratio, i.e. of the acidity. A conducting model explained satisfactorily the experimental results and led to the determination of characteristic parameters such as the height of the potential barrier (1 eV). The simulation of the results showed that the notion of hopping conductivity in these solids is adequate.

Key words : zeolite, acidity, dielectric properties, conductivity, polarisation, simulation

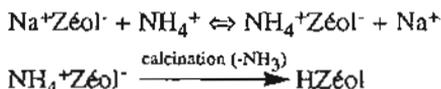
INTRODUCTION

Les zéolites sont des composés minéraux, cristallins, naturels ou synthétiques. Ce sont des aluminosilicates microporeux de formule générale $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_{192-x}$ où M est appelé cation échangeable de valence n. Les zéolites ont une structure tridimensionnelle formée d'enchaînements de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- liés entre eux par leurs sommets. La tétra-coordination de l'aluminium conduit à la présence de charges négatives dans le réseau. Les cations M neutralisent ces charges.

Les zéolites trouvent de nombreuses applications industrielles, notamment dans le craquage et l'isomérisation des hydrocarbures. Les formes acides sont alors les plus performantes. En effet, les propriétés d'échange

des zéolites peuvent être utilisées pour introduire des protons acides. Dans le cas de la faujasite Y par exemple, on peut remplacer la totalité des cations sodium par des protons.

Par échange avec des ions ammonium, puis calcination, il est possible de remplacer les cations issus de la synthèse par des protons qui confèrent à la zéolite un caractère acide. La décomposition thermique de la forme ammonium par calcination sous air à 500°C, conduit à la formation de sites de Brønsted :



L'ion aluminium, qui possède un électron de valence de moins que l'ion silicium, possède une affinité électronique supérieure. Cela stabilise un proton à proximité des tétraèdres AlO_4^- de la zéolite. Les zéolites sont des acides solides qui peuvent remplacer les catalyseurs habituellement utilisés (fluorure d'hydrogène, trifluorure de bore ou l'acide sulfurique ...) dans un grand nombre de processus.

Les propriétés diélectriques des zéolites sont largement étudiées bien que la part des travaux consacrés aux formes protonées est très faible [1-3]. Ce sont des systèmes compliqués et leurs propriétés dépendent de plusieurs paramètres tels que l'état d'hydratation, le rapport Si/Al, le type de cations échangeables, ou la température.

Ce travail traite des propriétés de polarisation d'une série de trois zéolites protonées. Un modèle théorique est utilisé afin de retrouver les résultats expérimentaux et de tirer quelques paramètres auxquels on peut donner une signification physique.

Conditionnement des échantillons et techniques expérimentales

Trois zéolites protonées ont été étudiées. Avant d'utiliser les échantillons pour les mesures diélectriques, il a été nécessaire de les soumettre, tout d'abord, à des caractérisations préliminaires. Ainsi, la composition chimique, donnant le rapport Si/Al des échantillons, a été déterminée. Les principales caractéristiques des trois échantillons de zéolites commerciales sont reportées dans le tableau I. Le nombre de protons étant égal au

nombre d'aluminium, on envisage la présence d'un nombre plus important de protons dans la HY20 que dans la HY10 et la HY2,5.

Tableau I : Principales caractéristiques des trois zéolites

Zéolite	Origine	Référence	Rapport Si/Al
HY2,5	Linde	LZ62	2,5
HY10	Zeocat	ZF-510	10
HY20	Zeocat	ZF-520	20

La cristallinité des échantillons a été vérifiée par diffraction des rayons X et les spectres de RPE n'ont pas mis en évidence la présence d'ions de métaux de transition paramagnétiques.

La poudre de zéolite est compactée sous une pression de l'ordre de 2,8 108 Pa en pastilles de 13 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur environ. Les deux faces de la pastille sont recouvertes d'une fine couche de platine. L'échantillon est alors monté dans la cellule de mesure. Un thermocouple placé près de l'échantillon permet de relever sa température à $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Le montage est assimilé à un circuit équivalent constitué d'une résistance et d'une capacité en parallèle [4,5]. L'application d'un champ électrique alternatif de fréquence donnée au solide s'accompagne d'une réponse. On y accède grâce à un analyseur d'impédance permettant de relever les valeurs de l'impédance et de la capacité du matériau. L'analyseur d'impédance est un spectromètre Hewlet-Packard HP 4192 A. Il permet de fournir une tension alternative (0,05 à 1 V) de fréquence variable entre 10 Hz et 10 MHz. L'impédance d'entrée du spectromètre est supérieure à 10 M Ω et sa sensibilité est de 1,2 pF. Les mesures sont obtenues avec une précision de 3,5% [5].

Les échantillons de zéolite sont dégazés *in situ* à 433K pendant 24 h sous un vide primaire de 1 Pa. Des mesures complémentaires montrent que, dans le cas des zéolites protonées, il ne reste pratiquement plus de molécules d'eau. On peut donc considérer les échantillons secs. Les mesures de conductivité sont alors effectuées, l'échantillon étant toujours

maintenu sous vide, entre la température ambiante et la température de dégazage.

Résultats expérimentaux et discussions

Nous avons représenté sur la figure 1, à titre d'exemple, la conductivité totale mesurée en courant alternatif sur la zéolite HY2,5, à différentes températures. On remarque que la conductivité augmente avec la température et la fréquence. Ce type d'évolution est caractéristique des deux autres échantillons. On peut remarquer, aussi, que la résistance de ces zéolites protonées est très élevée, de sorte qu'à 297 K, on atteint la limite de détection de l'appareil. De plus, jusqu'à $T = 433$ K, on ne mesure pas de conductivité en courant continu (d.c.). Nous avons montré précédemment qu'à structure et rapport Si/Al équivalents, les zéolites protonées sont moins conductrices que leurs homologues sodiques [3]. Nous avons alors interprété cela par le fait que les protons sont beaucoup plus liés aux oxygènes du réseau en formant des groupes hydroxyles.

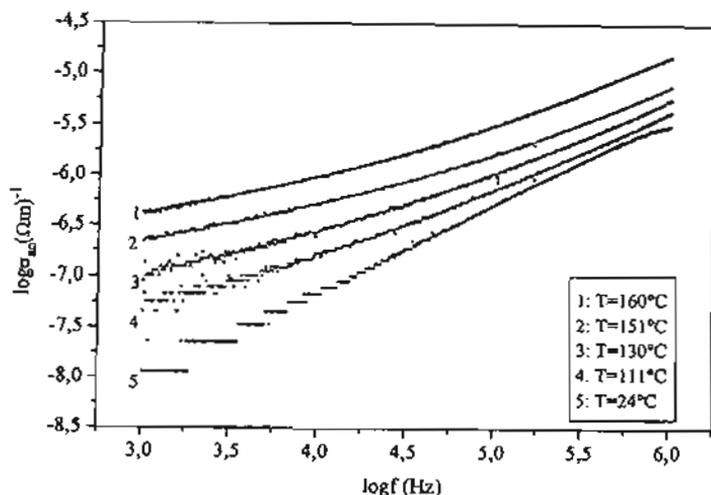


Figure 1 : Variation de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures pour le HY 2,5

La figure 1 indique que les courbes exploitables sont celles obtenues à températures relativement élevées sans dépasser la température de dégazage. En effet, il faut fournir beaucoup d'énergie pour faire participer les porteurs de charges au phénomène de conduction. Dans le domaine de température exploré, la conductivité d.c. est négligeable. On peut donc assimiler la conductivité totale mesurée à la seule composante de polarisation. En effet, la conductivité est souvent exprimée sous la forme : $\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_0 + \sigma'(\omega)$, où $\omega = 2 \pi f$ est la pulsation du champ électrique appliqué. La conductivité σ_0 est la limite de σ_{ac} quand ω tend vers 0 ; elle est indépendante de la fréquence et est attribuée à la conductivité en courant continu. La composante $\sigma'(\omega)$ est la partie dispersive appelée composante de polarisation.

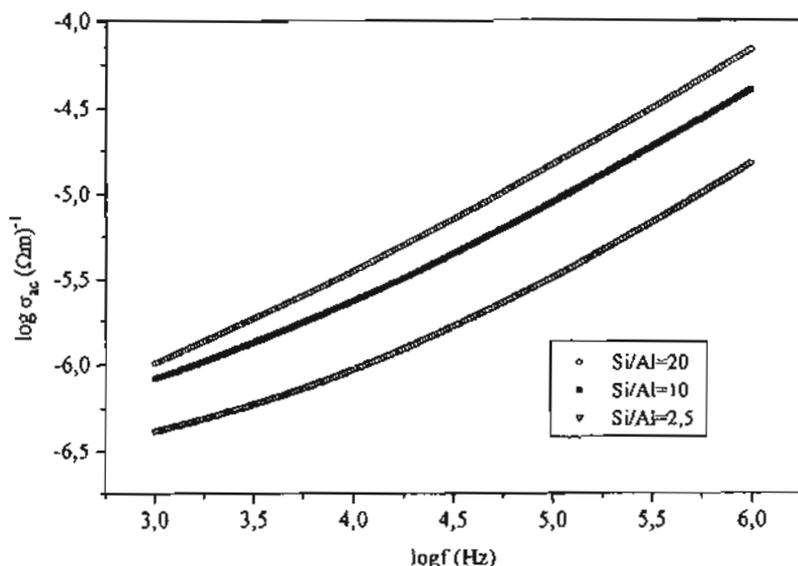


Figure 2 : Variation de la conductivité mesurée en fonction de la fréquence, à 433 K en fonction du rapport Si/Al

La figure 2 rapporte l'évolution de la conductivité mesurée sur les trois échantillons, à la même température ($T = 433$ K). On peut remarquer que la conductivité augmente avec le rapport Si/Al. Or, d'après le principe d'électroneutralité, ce rapport détermine le nombre total de protons dans la zéolite, et augmente quand le nombre total de protons diminue. Il faut toutefois considérer que si le proton est la seule espèce mobile, comme il paraît justifié de le supposer, le nombre de protons n'est pas le paramètre essentiel à prendre en compte. En effet, il paraît raisonnable de penser que la mobilité des protons dépend de leur état de liaison et donc de la nature du site avec lequel ils sont en interaction. Nous savons par ailleurs [6,7] que la HY20 est plus acide que la HY10, elle-même plus acide que la HY2.5. Ce sont des acides de Brønsted, capables de céder un proton. On comprend alors aisément qu'il y ait plus de protons qui participent au phénomène de conduction dans la HY20 qui est la plus acide, ce nombre allant en diminuant quand on passe de HY20 à HY2.5. Il faut donc lier la conductivité à la force des sites acides et non à leur nombre total. La conduction fait apparaître un déplacement de protons d'un site vers un autre site vacant. Pour cela il doit franchir une barrière de potentiel.

Modélisation

On constate expérimentalement que la polarisation d'orientation se manifeste macroscopiquement par une séparation du barycentre des charges positives de celui des charges négatives. Pour rendre compte de ce phénomène, on est souvent amené à imaginer un déplacement des charges liées et pour décrire le mouvement microscopique de ces charges, il faut recourir à une modélisation [8,9]. On ne peut pas interpréter le comportement de la polarisation d'orientation en imaginant qu'elle provoque des mouvements confinés dans un seul puits de potentiels. Il faut alors supposer que le porteur de charges liées, se déplace entre deux puits de potentiels. Pour ce faire, il doit franchir une barrière de potentiel de hauteur W_j : une représentation est donnée sur la figure 3.

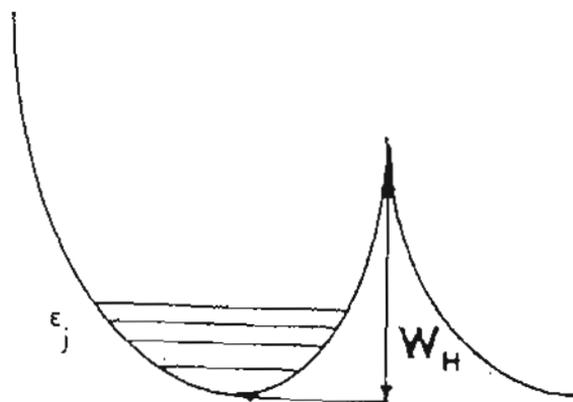


Figure 3 : Représentation schématique du puits de potentiels

Le système peut être représenté par une population de dipôles caractérisée par une fonction de distribution de temps de relaxation $G(\tau)$. Alors, $G(\tau)d\tau$ représente la probabilité de trouver des dipôles dont le temps de relaxation soit compris entre τ et $\tau+d\tau$, et la conductivité du système peut être exprimée sous la forme :

$$\sigma(\omega) = \int_0^{\infty} G(\tau) \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (1)$$

On peut alors chercher à préciser la signification physique et l'expression mathématique de la fonction $G(\tau)$. En exprimant le temps de relaxation τ_j , d'un saut partant d'un niveau ϵ_j (fig.3) pour franchir la barrière W_H , suivant une loi d'Arrhénius [10,11] :

$$\tau_j = \tau_0 \exp\left(\frac{W_H - \omega_j}{kT}\right) \quad (2)$$

La proportion des porteurs de charges n_j , sur un niveau ϵ_j peut alors être obtenue en utilisant une approximation de Maxwell-Boltzmann [12] :

$$n_j = N \left[\frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_j}{kT}\right)}{f(T)} \right] \quad (3)$$

où N est le nombre total de porteurs de charges et $f(T)$ est la fonction de partition du système qui ne dépend que de la température.

Le nombre de porteurs n_j peut donc être considéré comme proportionnel au nombre de sauts affectés du temps de relaxation τ_j et créant le phénomène de polarisation. Ce nombre est lui même relié à la polarisation P_j par l'intermédiaire de la polarisabilité des dipôles équivalents. Nous avons proposé d'exprimer P_j sous la forme [13] :

$$P_j = b(T) \left[\frac{W_H}{\gamma kT} - \frac{1}{\gamma} \ln\left(\frac{\tau_j}{\tau_0}\right) \right] \quad (4)$$

où $b(T)$ est un facteur qui regroupe les termes dépendants de la température mais indépendants de t . g est un paramètre ajustable lié à l'énergie élémentaire, associé à l'énergie de vibration.

En portant P_j dans l'expression de la conductivité (éq.1), cette dernière peut se mettre sous la forme générale suivante :

$$\sigma'(\omega) = F(T) \int_0^\infty \left[\frac{W_H}{\gamma kT} - \frac{1}{\gamma} \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) \right]^{-\gamma} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (5)$$

où tous les termes indépendants de t sont regroupés dans le facteur $F(T)$. Une telle intégrale a déjà été calculée numériquement au sein de notre équipe [14,15] et il a été démontré que la conductivité de polarisation ainsi calculée, évolue suivant une loi de la forme :

$$\sigma'(\omega, T) = A(T)\omega^{s(\omega, T)} \quad (6)$$

évolution qui a été qualifiée d'universelle par A. K. Jonscher [16].

Nous avons représenté à titre d'exemple sur les figures 4 et 5 les courbes expérimentales et théoriques à différentes températures. On note que l'expression utilisée rend parfaitement compte de l'évolution expéri-

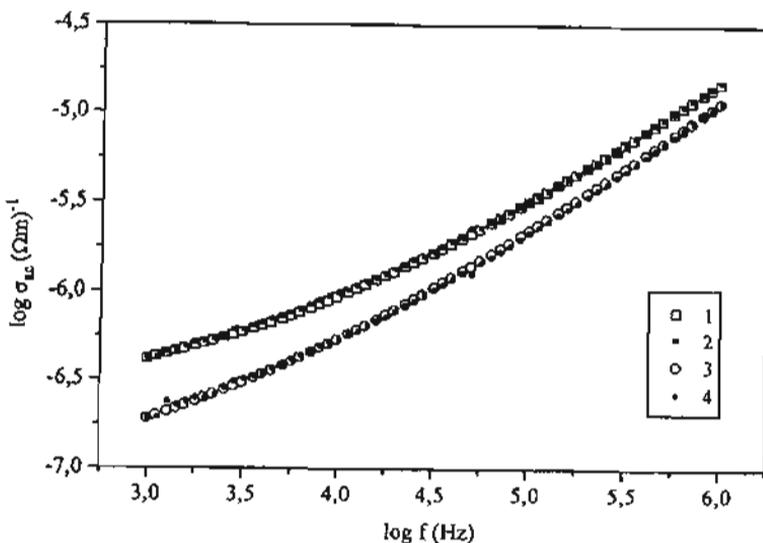


Figure 4 : Courbes de conductivité à $T = 433 \text{ K}$ (1) théorique et (2) expérimentale et à $T = 414 \text{ K}$ (3) théorique et (4) expérimentale pour la zéolite HY275

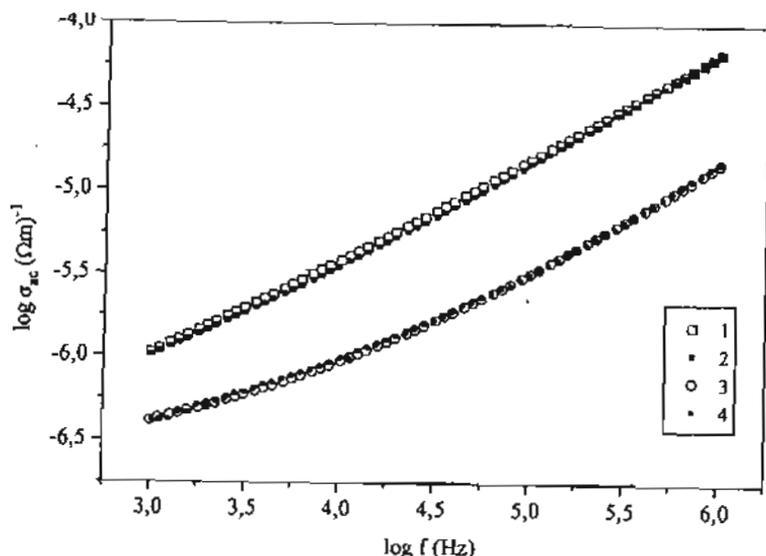


Figure 5 : Courbes théorique (1) et expérimentale (2) à $T = 433$ K pour HY20
 Courbes théorique (3) et expérimentale (4) à $T = 433$ K pour HY2,5

mentale de la conductivité de polarisation. Les paramètres W_H et γ utilisés sont regroupés dans le tableau II pour les trois zéolites.

Tableau II : Paramètres de la simulation

Les valeurs de W_H ainsi rapportées paraissent au-delà de celles qui pouvaient être attendues. La valeur moyenne dans ce cas est de 1 eV. Elle est pratiquement indépendante du rapport Si/Al, bien que la conductivité soit une fonction croissante de ce dernier. Toutefois, on peut remarquer que la valeur de 1 eV est comparable à la valeur de 0,95 eV que nous avons proposée par ailleurs [3] comme énergie d'activation en continu. Cette valeur peut aussi être comparée à la valeur de 0,73 eV obtenue sur NaY [3] en simulant les courbes de conductivité obtenues sur cet échantillon avec la même expression. Cette dernière valeur est également men-

tionnée dans plusieurs travaux [17,18]. La valeur de WH étant en moyenne la même pour les trois zéolites, on peut supposer que les protons qui interviennent dans la polarisation sont localisés dans des sites de même nature. En effet, il existe différents types de sites dans les zéolites. D'ailleurs des résultats d'Infra Rouge [19,20] ont montré qu'il y a deux types de groupes hydroxyles dans la zéolite Y protonée, qui interviennent dans les activités catalytiques. Un groupe OH dans les grandes cages (cage α ou supercage) facilement accessible et un autre groupe OH dans les petites cages, soit dans le prisme hexagonal, soit dans la cage sodalite ou cage β . Les sites les plus acides étant ceux localisés dans les cages α . Ce sont donc les protons situés dans ces sites qui sont responsables de la polarisation, les autres types de protons étant moins accessibles.

Quant aux valeurs de γ , elles fluctuent entre 2 et 6. Ce paramètre augmente avec le rapport Si/Al, c'est à dire quand la force de l'acide augmente. Ces résultats sont tout à fait satisfaisants quand on sait que γ peut être directement lié à la dimensionalité du milieu ou le degré de liberté des particules concernées par le saut.

Conclusion

Nous avons rapporté dans ce travail, un certain nombre de résultats expérimentaux relatifs à une série de zéolites protonées HY. Ces résultats montrent clairement que la conductivité est proportionnelle à la force de l'acide. En effet, ce sont les protons acides qui participent à la conduction.

Le modèle utilisé dans le cadre de cette interprétation rend compte, de façon satisfaisante, des résultats expérimentaux. Le phénomène de polarisation paraît donc bien être lié à des sauts de porteurs de charges entre deux puits de potentiels.

Remerciements

Les auteurs remercient très sincèrement Dr F. Di Renzo de l'ENSCM de Montpellier pour les discussions très fructueuses qu'ils ont eues avec lui.

Références

- [1] Carru J.C., Delafosse D., Kermarec M., *J. Chim. Phys.* (1989) 86, n° 2, 263.
- [2] Kreur K.D., Weppner W., Rabenau A., *Mater. Res. Bull.* (1982) 17, 501.
- [3] Abdoulaye A., Soulayman S.Sh., Chabanis G., Giuntini J.C., Zanchetta J.V., *Microporous Mater.* (1997) 8, 63.
- [4] Giuntini J.C., Zanchetta J.V., Brach I., Diaby S., *Advanced Methods in Coals Characterisation*; Elsevier; Amsterdam (1990)
- [5] Giuntini J.C., Jabobker A., Zanchetta J. V., *Clay Miner.* (1985) 20, 347.
- [6] Barthomeuf D., *Mater. Chem. Phys.* (1987) 17, 49.
- [7] Sauvage E., *Thèse de doctorat*, Université Montpellier II (1994).
- [8] Giuntini J.C., Zanchetta J.V., Salam F., *Mater. Sci. Engin.* (1995) B33, 75.
- [9] Giuntini J.C., Zanchetta J.V., Brach I., Vanderschueren J., *Ionics* (1995) 1, 70.
- [10] Bucci C., Fieschi R., *Phys. Rev. Lett.* (1964) 12, 16.
- [11] Bucci C., Fieschi R., Guidi G., *Phys. Rev.* (1966) 148, 816.
- [12] Flower R.H., Guggenheim E.A., *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, London (1965).
- [13] Salam F., Zanchetta J. V., Giuntini J.C., Soulayman S.Sh., Vanderschueren J., *Sol. Stat. Comm.* (1996) 97, n° 3, 197.
- [14] Buet F., Giuntini J.C., Henn F., Zanchetta J.V., *Phil. Mag. B* (1992) 66, n° 1, 77.
- [15] Giuntini J.C., Deroide B., Belougne P., Zanchetta J.V., *Sol. Stat. Comm.* (1987) 62, 739.
- [16] Jonscher A.K., *Dielectric Relaxation in Solids*, Chesla Dielectric, London (1983).
- [17] Freeman D.C., Stamires D.N., *J. Chem. Phys.* (1961) 35, 799
- [18] Carru J.C., Tabourier P., Wacrenier J.M., *J. Chim. Phys.* (1991) 88, 307.
- [19] White J.L., Jelli A.N., André J.M., Fripiat J., *J. Trans. Faraday Soc.* (1968) 72, 1768.
- [20] Czjzek M., Jobic H., Fitch A.N., Vogt T., *J. Phys. Chem.* (1992) 96, 1535.