# INFLUENCE DE L'EAU ADSORBEE SUR LES PROPTIETES DIELECTRIQUES D'UNE Na-FAUJASITE TYPE Y

Alassane ABDOULAYE<sup>1</sup>, Jean-Victor ZANCHETTA<sup>2</sup>, Jean-Charles GIUNTINI<sup>2</sup>, Khalid IKHIRI<sup>1\*</sup>

- \*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

(Recu le 28 septembre 1988 - Revisé le 30 octobre 1998)

Abstract : A dehydrated zeolite Y has been submitted to different water vapor pressure so as to follow its dielectric properties by means of complex impedance spectroscopy. Two relaxation processes have been identified, and the influence of the water molecules on the interaction between exchangeable cations and the network has been shown. A so called HF relaxation is ascribed to cations in sites IIT and the BF relaxation to cations in sites II. The shape of the water adsorption isotherm of the faujasite Y found by the dielectric method is comparable to that obtained by the classical method. This result leads to the possibility of the study of surface phenomena through the technique of the polarisation conductivity. Key words : zeolite, faujasite, adsorption, dielectric, conductivity, polarisation, relaxation

### INTRODUCTION

Les zéolites sont des composés minéraux, naturels ou synthétiques, dont les propriétés remarquables sont à l'origine d'applications diverses. Les zéolites sont devenues depuis quelques années, le sujet de recherches intenses et ont trouvé de nombreuses applications industrielles. En effet, ces aluminosilicates cristallins, microporeux sont utilisés comme échangeurs d'ions dans les détergents par exemple, adsorbants dans les processus de séparation, tamis moléculaires, desséchants dans l'adsorption sélective de l'eau, catalyseurs ou supports catalytiques dans les industries pétrochimiques, etc. Au-delà de ce champ d'application déjà vaste, on peut citer leur récente utilisation dans la protection de l'environnement (épuration des eaux par élimination des ions de métaux lourds, adsorption de gaz polluants...), en agriculture comme fertilisants, dans les batteries et les convertisseurs d'énergie solaire [1-6].

Les zéolites ont une structure tridimensionnelle formée par des enchaînements de tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4^-$  liés entre eux par leurs sommets. La tétracoordination de l'aluminium entraîne la présence de charges négatives dans le réseau. La présence de cations est donc nécessaire pour les neutraliser. Cette structure ménage au sein des cristaux, un réseau de canaux, de cages et de cavités dont les dimensions sont voisines de celles des molécules organiques. Ces espaces permettent la migration de cations ou de petites molécules adsorbées par la zéolite.

Les propriétés remarquables et la complexité de la structure des zéolites sont à l'origine des nombreux travaux de recherche sur ces composés.

La capacité d'adsorption est l'une des plus importantes propriétés des zéolites. A ce titre, elles sont utilisées comme desséchants. L'adsorption de vapeur d'eau n'entraîne pas de changements structuraux. Actuellement, il est admis que les cations échangeables ou cations extra-réseaux sont à l'origine de la conductivité dans les zéolites hydratées et déshydratées [7-10]. Cependant, il reste à préciser le mécanisme de conduction mais aussi la nature des sites concernés par ce mécanisme. Toutefois, la conductivité des zéolites est fortement influencée par la teneur en eau [7,9,10].

Dans ce contexte, les propriétés diélectriques sont souvent étudiées, notamment pour suivre leur évolution en fonction de la fraction de gaz adsorbé : il s'agit, en particulier de la vapeur d'eau [11-13]. L'idée d'étudier, par relaxation diélectrique, les mécanismes d'interaction mis en jeu au cours du phénomène d'adsorption d'eau sur les aluminosilicates, a été proposée par Fripiat J. J. et al. [14]. L'évolution des techniques a élargi les possibilités d'exploitation offertes par cette voie de recherche. En utilisant de nouvelles méthodes de mesure de la relaxation diélectrique, en particulier la Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC) et la Technique des Courants Thermiquement Stimulés (TSDC), l'étude des propriétés de surface de tels matériaux a été reprise [15].

Ce travail est une contribution à la connaissance de l'effet de l'eau sur les cations responsables de la conduction. L'étude a été réalisée sur une zéolite faujasite type Y, soumise à différentes pressions de vapeur d'eau et la technique utilisée est la spectroscopie d'impédance complexe.

### Conditionnement des échaptillons et Techniques expérimentales

La faujasite cristallise dans le réseau cubique faces centrées, sa structure est représentée sur la figure 1. La formule de l'échantillon anhydre [16], déterminée par analyse chimique est :  $Na_{61}(AlO_2)_{61}(SiO_2)_{131}$ , soit un rapport Si/Al = 2,12. La cristallinité de l'échantillon a été vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre. L'échantillon pulvérulent a été compacté sous une pression de 2,5x10<sup>8</sup> Pa de manière à réaliser des pastilles de 13 mm de diamètre et de 1,2 mm d'épaisseur environ. Les deux faces de la pastille sont recouvertes d'une fine couche de platine par sputtering. L'échantillon est alors monté dans la cellule de mesure décrite par ailleurs [17,18]. Un thermocouple placé près de l'échantillon permet de relever sa



température à  $\pm 0.5^{\circ}$ C. Le montage est assimilé à un circuit équivalent constitué d'une résistance et d'une capacité en parallèle [17,19]. 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 MQ et sa sensibilité est de 1,2 pF. Les mesures sont obtenues avec une précision de 3,5% [19].

L'essai a consisté à soumettre une zéolite sèche à différentes pressions de vapeur d'eau. Pour cela, il a fallu définir un état sec (état de référence), caractérisé par une teneur aussi faible que possible en molécules d'eau à la surface de l'échantillon. Mais, il était nécessaire que dans cette opération, la structure cristalline du solide reste inaltérée par le traitement qui avait provoqué cette déshydratation. Une étude bibliographique [20-23] nous a conduit à choisir pour état de référence l'échantillon dégazé à 400°C pendant 24 h sous un vide primaire (1 Pa).

Il s'agit donc de suivre l'évolution des propriétés diélectriques de la zéolite en fonction de la pression partielle,  $P/P_0$ , de vapeur d'eau comprise entre 0 et 1 (P est la pression de vapeur d'eau à la température T et  $P_0$  est sa pression de vapeur saturante à la température de l'échantillon). Pour ce faire, nous avons soumis à différentes pressions de vapeur d'eau progressivement croissantes, un échantillon de zéolite dont l'état d'origine est l'état de référence. La pression relative de vapeur, à une température donnée, détermine la quantité d'eau. A chaque pression l'échantillon est maintenu pendant 24 h pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint avant d'entreprendre les mesures de conductivité. Le dispositif d'adsorption est représenté sur la figure 2.

L'échantillon est inséré dans la cellule de mesure étanche, connectée à un dispositif de mise sous vide. Il est porté à la température de 400°C où il reste pendant 24 h tandis que la pression dans la cellule est maintenue à l Pa. La cellule est placée dans un bain thermostaté tout en restant constamment reliée à la rampe à vide qui maintient une pression totale de l Pa. La température de l'échantillon est alors fixée à 21°C.

L'ensemble du dispositif est isolé de la pompe à vide, la cellule est ensuite mise en contact par un jeu de robinets avec un réservoir d'eau placé dans un second bain thermostaté. La température de ce bain fixe la pression de vapeur d'eau qui règne dans l'ensemble du montage et à laquelle est, de ce fait, soumis l'échantillon. Les mesures sont donc réalisées sur l'échantillon maintenu à  $T_0 = 21$ °C et à la pression partielle relative P/P<sub>0</sub>.

### **Résultats et discussions**

L'hypothèse fondamentale qui guide ce travail peut se décrire de la façon suivante. Dans une zéolite parfaitement déshydratée, les cations échangeables se déplacent de temps en temps, sur de courtes distances, sous l'effet de l'agitation thermique, parce que les mouvements d'oscillation des oxygènes qui forment le site où ils sont piégés leur offrent parfois l'opportunité de sauter vers un site voisin. Ce type de déplacement est donc dû aux fluctuations thermiques qui ne cessent de modifier la ditribution des cations dans leurs sites d'accueil. En ce qui concerne les mesures électriques, chacun de ces déplacements peut être assimilé à la réorientation d'un dipôle. En l'absence de champ électrique, tous les dipôles ainsi créés, sont orientés au basard et leur résultante est nulle. Quand l'échantillon est soumis à un champ électrique, ces dipôles ont tendance à s'orienter par rapport à lui, ce qui fait apparaître une polarisation d'orientation résultante.

En général, la conductivité totale mesurée en courant alternatif  $\sigma_{ac}$ , peut se mettre sous la forme  $\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_0 + \sigma'(\omega)$ , où  $\omega = 2 \pi f$  est la pulsation du champ électrique appliqué. La conductivité  $\sigma_0$  est la limite de sac quand w tend vers 0; elle est indépendante de la fréquence et est attribuée à la conductivité en courant continu. La composante s'( $\omega$ ) est la partie dispersive qui intervient à partir d'une certaine fréquence.

Les courbes de conductivité obtenues pour différentes valeurs de pression partielle, à la température de 21°C, sont représentées sur la figure 3. La composante  $\sigma_0$  pouvant être négligée, l'évolution que nous observons sur cette figure, peut donc représenter celle de la partie dispersive. On l'appelle plus généralement conductivité de polarisation. Elle dépend de la

#### J. SOACHIM (1998) 005 et 006, 51-64

fréquence du champ appliqué et est due à des mouvements de porteurs de charges assimilés, comme nous l'avons décrit précédemment, à des réorientations de dipôles.



Figure 3 : Variation de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes pressions de vapeur d'eau

On remarque que la conductivité augmente avec la pression de vapeur d'eau. De nombreuses études [9,13,18,24,25], ont montré l'augmentation de la conductivité dans les zéolites avec l'hydratation. Nous avons attribué cette augmentation de la conductivité observée à l'association des cations avec les molécules d'eau polaires, qui facilite leur mouvement dans le champ électrique appliqué. Le mécanisme par lequel la conductivité augmente avec la teneur en eau est liée à l'hydratation des cations échangeables. En effet, l'association des cations avec les molécules d'eau par des interactions cation-dipôle diminue l'énergie de liaison de ces cations au réseau anionique et augmente ainsi leur mobilité.

On remarque sur la figure 3, que la conductivité est très faible pour l'échantillon sec (P/PO  $\approx$  0) tandis qu'un seul processus de relaxation est observé. Au-delà de P/PO = 0,045, il apparaît deux processus de relaxation de part et d'autre d'un secteur, indiqué sur les courbes par une flèche. La relaxation basse fréquence (BF) correspond à des énergies relativement élevées étant donné le phénomène étudié, tandis que la relaxation haute fréquence (HF) met en jeu des énergies plus faibles.

Ces relaxations ont été attribuées à des cations situés dans des sites d'énergies différentes. En effet, dans la faujasite sèche, les cations sont localisés dans des sites bien définis [26-28]. Les sites I sont localisés au centre des prismes hexagonaux, les sites I' sur des faces hexagonales entre les prismes hexagonaux et les cages sodalites. Ces deux types de sites ne sont pas occupés simultanément à cause des répulsions entre cations. Les sites II, également, sur des faces hexagonales reliant les cages sodalites (ou cages  $\beta$ ) aux larges cages (ou cages  $\alpha$ ) (voir figure 1). Les sites II' peuvent être occupés uniquement par des petites molécules comme H2O ou NH<sub>3</sub>. Suivant l'état d'hydratation de la zéolite, la distribution des cations à travers les différents sites n'est pas la même. Ainsi, dans une zéolite Y déshydratée, on localise 13 cations dans les sites I' (les sites I ne sont pratiquement pas occupés), 28 cations dans les sites II et environ 13 cations dans les sites III' [27]. Les cations responsables de la relaxation BF se meuvent difficilement ce qui fait que sur l'échantillon anhydre, on ne détecte que le mouvement des cations responsables de la relaxation HF. Les cations des sites II sont coordonnés par 3 atomes d'oxygène du réseau et les cations des sites III' à 1 ou 2 atomes d'oxygène du réseau. Ils sont alors en forte interaction avec les oxygènes du réseau.

Au cours du processus d'hydratation, les premières molécules d'eau vont être adsorbées sur les sites les plus énergétiques c'est à dire dans les petites cavités. La capacité de ces petites cavités est d'environ 30 molécules d'eau par unité cristalline (u.c.) [27]. Ces molécules sont en interaction tout d'abord avec les cations des sites II. On comprend aisément, alors, que toute adsorption de nouvelles molécules d'eau va entraîner l'occupation des sites dans les larges cages. Ainsi, dans une zéolite avec 72 molécules d'eau/u.c., près de la moitié est localisée dans les petites cavités, 23 dans les sites III' et environ 18 molécules participent à la formation d'une sorte de phase liquide. Dans le cas d'une faujasite totalement hydratée, les cations des sites II sont coordonnés par 3 atomes d'oxygène et par 3 molécules d'eau localisées dans les cages sodalites et les larges cages [29,30] et les cations des sites III' sont plus mobiles que ceux des sites II. Nous avons donc attribué la relaxation HF aux cations des sites III' et la relaxation BF aux cations des sites II. Les mouvements des cations des sites I et I' impliquant des énergies plus élevées ne sont pas observés. Le fait que la conductivité mesurée sur l'échantillon anhydre soit très faible est attribué aux cations des sites III', peu nombreux et fortement liés aux oxygènes du réseau. Ces cations sont engagés dans des interactions avec l ou 2 atomes d'oxygène. Ainsi, il y a peu de dipôles qui participent au processus de polarisation et donc une faible intensité de la conductivité observée. Les cations des sites II concernés par des interactions encore plus fortes avec trois 3 oxygènes ne participent pas au phénomène de polarisation. En effet, l'agitation thermique apportée par le thermostat à la température de mesure n'est pas suffisante pour observer leur mouvement.

Avec l'hydratation, on observe d'abord une augmentation de la conductivité dès l'adsorption des premières molécules d'eau et ensuite apparition du 2<sup>e</sup> processus de relaxation dès P/P0 = 0,045. Ce dernier processus correspond à la relaxation des cations des sites II. Cette relaxation se déplace vers les hautes fréquences quand la teneur en eau augmente parce que le processus devient plus rapide, le temps de relaxation devenant très court. Ces phénomènes s'expliquent par le fait qu'avec l'adsorption des molécules d'eau, il apparaît en plus des interactions cationoxygène du réseau, des interactions entre les cations et les molécules d'eau. L'augmentation des intensités des deux processus est le résultat du fait qu'avec l'hydratation, il y a de plus en plus de cations des sites II et III' qui participent au phénomène de conduction. Pour les teneurs en eau élevées, les molécules d'eau occupent les sites dans les larges cages : il en résulte une grande mobilité des cations. Les cations des sites II sont alors coordonnés par 3 atomes d'oxygène et 3 molécules localisées dans les larges cages et les cages sodalites. Le phénomène de polarisation intervient suite à des sauts de cations échangeables sur de courtes distances.

Un mécanisme possible de ces déplacements dans l'état déshydraté consisterait à considérer les mouvements de cations des sites III' vers d'autres sites III' voisins, alors que dans l'état hydraté il y aurait deux types de sauts : des sites III' vers d'autres sites III' voisins et des sites II vers des sites II voisins. La variation de la conductivité avec l'adsorption de molécules d'eau peut être interprétee en termes d'abaissement de barrière de potentiel entre sites voisins. En effet, l'eau adsorbée vient se fixer à proximité des cations. Ce faisant, elle établit des liaisons hydrogènes avec les oxygènes qui forment les limites du puits de potentiel constituant le site d'accueil. Ainsi, l'adsorption change-t-elle continûment les caractéristiques du puits de potentiel. On peut alors supposer qu'elle modifie en particulier la valeur de l'energie qu'il faut atteindre pour extraire le cation de ce puits. Cela se traduit, dans le cas qui nous interesse, par une augmentation de la mobilité des cations et donc une augmentation de la conductivité. C'est la conséquence de la diminution des interactions cation-réseau anionique.

En se plaçant à une fréquence donnée et en traçant la conductivité en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau P/PO, nous obtenons les résultats rapportés sur la figure 4. Nous avons choisi arbitrairement trois



Figure 4 : Variation de la conductivité en fonction de la pression de vapeur d'eau à différentes fréquences

fréquences, et, pour chacune d'elles, l'allure de la courbe obtenue rappelle celle de l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau obtenue sur la faujasite Y [22,31]. C'est une isotherme de type I ou isotherme de Langmuir dans la classification de Brunauer. Elle est caractéristique d'un adsorbant microporeux sur lequel l'adsorption ne fait pas intervenir des interactions latérales entre molécules adsorbées. Cette évolution est obtenue à partir des mesures de calorimétrie d'adsorption [22,31], dont un exemple est représenté sur la figure 5. Cette courbe est obtenue sur une zéolite NaY soumise à des conditions opératoires identiques à celles utilisées dans la présente étude. Des études [32,33] ont montré que la forme de l'isotherme d'adsorption de l'eau est le facteur le plus important qui détermine l'efficacité des zéolites comme desséchants dans les appareils de refroidissement. La forme idéale est l'isotherme de type I.



Figure 5 : (sotherme d'adsorption de la vapeur d'eau sur la NaY d'après [27]

Les isothermes d'adsorption représentent en général la quantité de gaz adsorbé sur la surface en fonction de la pression partielle de ce gaz [21,22,31,34,35]. Elles sont utilisées principalement pour déterminer les paramètres thermodynamiques qui caractérisent la couche adsorbée et en particulier l'aire superficielle du solide adsorbant, la zéolite en ce qui nous concerne. Mais, la valeur de cette aire superficielle ne peut être déterminée, à partir de ces isothermes d'adsorption que si l'on connaît J'aire occupée par une molécule de gaz adsorbée. Il s'agit donc d'envisager une détermination quantitative des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption à partir des mesures diélectriques.

## Conclusion

L'interprétation des résultats obtenus sur la faujasite Y à partir de la spectroscopie d'impédance complexe, nous a permis d'apporter des précisions sur les mécanismes liés aux processus de conduction de zéolites. Ainsi, en suivant l'évolution des propriétés en fonction de la teneur en eau, nous avons mis en évidence deux processus de relaxation sur la faujasite Y partiellement hydratée et hydratée : la relaxation HF est attribuée aux cations des sites III' et la relaxation BF aux cations des sites III. Sur l'échantillon anhydre, seul le mouvement des cations des sites III' a été observé. Le phénomène de polarisation intervient par des sauts de cations HF et BF. La relaxation BF se situant à des énergies plus élevées. Enfin, l'allure de l'isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau sur la zéolite Y a été déterminée, par une méthode peu habituelle, qui paraît fructueuse.

### Remerciements

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

## Références

 Choudary V.R., Mayadevi S., Separation Science and Technology (1993) 28, n° 8, 1595.

[2] Titiloyé J.O., Parker S.C., Stone F.S., Catlow C.R., J. Phys. Chem. (1991) 95, 4038.

[3] Jobic H., Spectrochima Acta (1992) 48 a, nº 3, 293.

[4] Kassab E., Fonquet J., Allavena M., Evlett E.M., J. Phys. Chem. (1993) 97, 9034.

[5] Weitkamp J., Ernest S., Gunzel B., Deckwer W.D., Zeolites (1991) 11, nº 4, 314.

[6] Vigil O., Hereda H., Leccabue F., Watts B.E., Physica Stat. Solidi (a) (1993) 135, K71.

[7] Abdoulaye A., Chabanis G., Giuntini J.C., Vanderschueren J.,

Di Renzo F., J. Phys. Chem. B (1997) 101, 1831

[8] Abdoulaye A., Soulayman S.Sh., Chabanis G., Giuntini J.C.,

Zanchetta J.V., Microporous Mater. (1997) 8, 63.

[9] Schoonheydt R.A., De Wilde W., Velghe F., J. Phys. Chem. (1976) 80, n° 5, 511.

[10] Kalogeras J.M., Vassilikou-Dova A., Cryst. Res. Technol. (1996) 31, nº 6, 693.

- [11] Stamires D.N., J. Chem. Phys. (1962) 36, nº12, 3174
- [12] Chabanis G., Mouton V., Abdoulaye A., Giuntini J.C., Zanchetta J.V., *Ionics* (1995) 1, n°2, 177.
- [13] Pissis P., Diamanti D.D., J. Phys. Chem. Solids (1993) 54, n°6, 801
  [14] Fripiat J.J., Jelli A., Poncellet G., André J., J. Phys. Chem. (1965)
  69, 2185.
- [15] Giuntini J.C., Mouton V., Zanchetta J.V., Douillard J.M., Nieziette J., Vanderschueren J., Langmuir (1996) 13, 1016
- [16] Di Renzo F., Fajula F., Figueras F., Nicole M.A., Des Courières T.,
- In Synthesis of Microporous Materials ; ML. Occelli, H. Robson, Eds.
- Van Nostrand Retnhold, New-York, (1992) Vol. 1, p.105
- [17] Giuntini J.C., Zanchetta J.V., Brach I., Diaby S., Advanced Methods in Coals Characterisation; Elsiever: Amsterdam (1990)
- [18] Abdoulaye A., Thèse de Doctorat, Université Montpellier II (1996)
- [19] Giuntini J.C., Jabobker A., Zanchetta J.V., Clay Miner. (1985) 20, 347.
- [20] Slade R.C.T., Jinku H., Hix G.B., Solid State Ionics (1992) 57, 177.
- [21] Simonot-Grange M.H., Elm'Chaouri A., Weber G., Dufresne P.,
- Raatz F., Joly J.F., Zeolites (1992) 12, 155.
- [22] Weber G., Simonot-Grange M-H., Zeolites (1994) 14, 433.
- [23] Vigil O., Fundora J., Villavicencio H., Hernandez-Velez M., Roque-Malherbe R., J. Mater. Science Letters (1992) 11, 1725.
- [24] Jansen F.J., Schoonheydt R.A., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 (1973) 69, 1338.
- [25] Vigil O., Fundora J., Leccabue F., Watts B.E., Phys. Stat. Solidi (a) (1994) 141, K37.
- [26] Mortier W.J., Compilation of Extrframework Sites in Zeolites, Butterworth, Guilford (1982).
- [27] Beagley B., Dwyer J., Fitch F.R., Zanjanchi A., J. Incl. Phenomena (1985) 3, 143.
- [28] Mortier W.J., Bosmans H.J., J. Phys. Chem. (1971) 75, nº 21, 3327
  [29] Calestani G., Bacca G., Andreetti G.D., Zeolites (1987) 7, 54

J SOACHIM (1998) 005 et 006, 51-64

[30] Al-Adjdah D.N.D., Al-Rished A.A., Beagley B., Dwyer J., Fitch F.R., Ibrahim T.K., J. Incl. Phenomena (1985) 3, 135.

[31] Bobini F.M., Solo V.N., Volo J.G., Tel'biz G.M., Ukrain. J. Chem. (1989) 55, n°8, 803.

[32] Colier R.K., Cole T.S., Lavan Z., Advanced Desiccation Materials Assessment-Final Report, Gas Research Institute, Contrat n° 5084-243-1089, Chicago III (1986).

[33] Yamanaka S., Malla P.B., Komarneni S., Zeolites (1989) 9, 18
[34] Hernandez-Velez M., Roque-Malherbe R., J. Mater Science Letters 1995 (14) ,1112

[35] Wisniewski K. E., Wojsz R. Zeolites (1992) 12, 37



