

PROPRIETES DIELECTRIQUES D'UNE MORDENITE SODIUM DANS LES ETATS SEC ET HYDRATE

Alassane ABDOULAYE*, Jean-Victor ZANCHETTA**, Jean-Charles GIUNTINI**,
Khalid IKHIRI*

*Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université A. MOUMOUNI, B.P. 10662
Niamey (Niger)

**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 20/07/1999 - Révisé le 04/04/2000)

Summary : We have reported and interpreted a series of experimental results on a mordenite zeolite in dry and hydrated states by means of study of its dielectric properties. The use of high impedance electrodes enabled us to isolate the relaxation domain to the d.c. conductivity one. The evolution of dielectric losses according to the temperature and the water vapour pressure was studied and the analysis of the results led us to attribute the relaxation process in all cases, to the exchangeable cations. The activation energy associated with the relaxation process was estimated.

Key words : zeolite, mordenite, ionic conductivity, relaxation, dielectric, adsorption.

I - INTRODUCTION

Les méthodes diélectriques, principalement la spectrométrie TSC/RMA et la spectroscopie d'impédance complexe, contribuent de manière significative à la caractérisation des zéolites^[1-10]. Ces études ont été, cependant, limitées aux cas des zéolites de type A et faujasites, vraisemblablement à cause de leur structure particulière. La formule générale donnant la composition de l'unité cellulaire (u.c.) ou maille d'une zéolite peut être représentée par $M^{n+}_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y, mH_2O$. M^{n+} est un cation échangeable de valence n et m est le nombre de molécules d'eau d'hydratation. La zéolite étudiée dans ce travail est

une mordénite. La mordénite, comme la plus part des zéolites, est très étudiée à cause de ses nombreuses applications industrielles, parmi lesquelles nous pouvons citer les propriétés adsorbantes dans l'épuration des eaux polluées par des molécules organiques, le séchage des liquides frigorigènes, la purification des fluides. Sur sa structure représentée sur la figure 1, on distingue des canaux secondaires (ayant pour dimensions $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$) et des canaux principaux ($6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$). Cette structure est formée d'empilements réguliers de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- possédant chacun deux atomes d'oxygène en commun^[11]. Chaque atome d'aluminium entraîne la présence d'une charge négative dans le réseau et l'électroneutralité est assurée par des cations. Ces ions compensateurs de charges sont localisés dans des sites bien définis à la surface^[12], et confèrent à la zéolite leurs propriétés caractéristiques. Ils peuvent être échangés sans détruire la structure cristalline de la zéolite d'où l'utilisation des zéolites pour fixer des radio-isotopes du césium ou du calcium et du magnésium contenus dans les eaux de lavage^[13]. Ils jouent également un rôle important sur les propriétés d'adsorption des zéolites^[14]. Les sites cationiques sont numérotés de I à VI lorsque l'on se déplace du canal secondaire (site I) vers le canal principal (site VI) en passant par les cavités latérales (sites II, III et IV) reliant les canaux secondaires. Le site I est coordonné à 6 atomes d'oxygène. Il est occupé de préférence par les cations de rayon inférieur à $1,3 \text{ \AA}$. Les sites II et III sont des sites de paroi avec une coordination unilatérale à 4 atomes d'oxygène du réseau. Ils ne sont occupés respectivement que par les gros cations monovalents (exemple Cs^+) et les cations divalents. Dans les échantillons hydratés, ces deux types de site sont préférentiellement occupés par les molécules d'eau. Le site IV est à une coordination avec 6 atomes d'oxygène et se situe à l'entrée des cavités latérales. Le site VI est dans le canal principal, c'est le plus accessible. Il est coordonné de manière unilatérale à 4 atomes d'oxygène^[15].

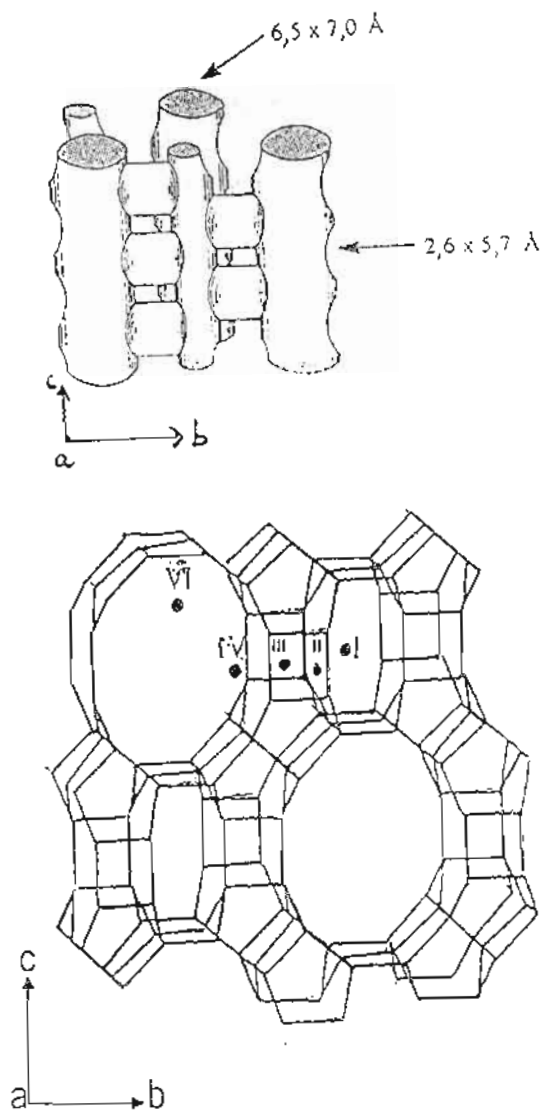


Figure 1 : Structure de la mordenite

Les zéolites présentent en général des spectres diélectriques complexes et deux domaines de relaxation ont été observés dans la région kilohertzienne^[2-4,16]. Toutefois, les deux relaxations ne sont pas attribuées aux même espèces selon les auteurs. Ainsi, par exemple, sur les zéolites déshydratées, certains ont attribué les deux relaxations à des cations situés dans des sites différents^[4,7], tandis que d'autres pensent à un effet Maxwell-Wagner à basses fréquences et une relaxation cationique à hautes fréquences^[8]. Il est aussi connu que la présence d'adsorbats tel que l'eau influence beaucoup les réponses diélectriques^[2-4,9,17]. Plusieurs travaux (voir par exemple^[3,4,9]) s'accordent à montrer, que même dans les zéolites hydratées, seuls les cations compensateurs sont à l'origine des processus de relaxation, même si, les processus de relaxation sont parfois attribués aux molécules d'eau ou aux effets Maxwell-Wagner^[2,3,10].

Il faut noter que ces différentes interprétations sont liées, à notre avis, au fait que dans ces matériaux le domaine de la conductivité en courant continu (d.c.), généralement élevée, se superpose à celui des pertes diélectriques. Il faut donc être sûr que la composante liée à la conductivité en courant continu ne perturbe pas le domaine de relaxation.

Le présent travail traite de la conductivité ionique et du phénomène de polarisation d'une mordénite sodium (NaM) sèche puis soumise à différentes pressions de vapeur d'eau. Nous avons voulu à travers cette contribution tenter de mieux comprendre les propriétés diélectriques des zéolites, en particulier par utilisation d'électrodes à haute impédance permettant d'isoler le domaine de relaxation de celui de la conductivité d.c. ^[18,19]. Nous avons enfin, suivi l'évolution de ce domaine de relaxation avec la température d'une part et d'autre part avec la pression partielle de vapeur d'eau.

II - CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE

La zéolite mordénite utilisée a été synthétisée ailleurs [20]. La formule de l'échantillon à l'état sec, à partir des analyses chimiques, correspond à $\text{Na}_{7,4}\text{Al}_{7,4}\text{Si}_{32,6}\text{O}_{96}$ soit un rapport $\text{Si}/\text{Al} = 4,4$. La poudre de zéolite a été compactée sous une pression de $2,5(10^8 \text{ Pa})$ en pastilles de 13 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Les contacts électriques sont assurés par une fine couche de platine déposée par sputtering sur les deux faces planes de l'échantillon. La pastille est maintenue entre deux plaques de laiton, ces dernières faisant partie intégrante du porte-échantillon. L'ensemble constitué de l'échantillon et des électrodes métalliques, est assimilable à un condensateur plan, dans lequel la zéolite joue le rôle de diélectrique. Avec ces pastilles cylindriques, trois types d'essais ont été réalisés : dans le premier, l'échantillon est dégazé à 473 K pendant 24 h sous un vide de 1 Pa et les mesures de conductivité sont alors effectuées sous vide de la température ambiante à 473 K. Dans le 2^e essai, le même protocole a été suivi, mais des électrodes de haute impédance ont été utilisées. L'utilisation de ce type d'électrodes appelées aussi électrodes bloquantes et non injectantes s'avère nécessaire lorsque l'on souhaite étudier uniquement le phénomène de relaxation alors que l'échantillon présente une conductivité d.c. élevée. En général, des feuilles de Téflon[®] de faible épaisseur sont insérées entre l'échantillon et les électrodes métalliques. Le système est alors comparable à un condensateur multicouche^[18,19]. Les mesures ont été réalisées dans le même domaine de température, et enfin, le 3^e essai a consisté à soumettre l'échantillon à différentes pressions de vapeur d'eau contrôlées jusqu'à saturation. Pour cela, il a fallu au préalable dégazer l'échantillon pendant 24 heures (sous vide) à 473 K, conditions dans lesquelles, l'échantillon peut être considéré comme pratiquement sec. En effet, après avoir soumis l'échantillon à un tel traitement, on peut supposer que les quelques molécules qui auraient pu rester fixées

à la surface, sont en nombre insuffisant pour modifier notablement les grandeurs que nous envisageons de déterminer [21]. Des électrodes de haute impédance ont été utilisées au cours de cet essai et cette fois les mesures sont réalisées à température constante ($T = 293 \text{ K}$) pour différentes pressions partielles de vapeur d'eau.

Quelque soit le montage utilisé, un thermocouple placé près de l'échantillon, permet de relever sa température à $\pm 0,5^\circ\text{C}$. La cellule est raccordée à un analyseur d'impédance complexe de type HP4192A. Il permet de délivrer, à l'aide d'une tension sinusoïdale de 0,05 à 1 V, un champ électrique alternatif de fréquence variable entre 10 Hz et 10 MHz. Son impédance d'entrée est de $10 \text{ M}\Omega$ et sa sensibilité est de 1,2 pF. 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% [22].

III - RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Conductivité en continu

La figure 2 représente l'évolution de la conductivité totale mesurée à différentes températures sur une mordénite, dégazée à 473 K, au cours du 1^{er} essai. On remarque que la conductivité augmente avec la fréquence et la température. A basse température ($T = 301 \text{ K}$ par exemple), l'échantillon est résistif et ne présente pas de conductivité en courant continu. Les points à basses fréquences sont très dispersés et ne peuvent pas être exploités. Quand la température de mesure augmente, la conductivité d.c. apparaît et la conductivité totale mesurée peut se mettre sous la forme générale : $\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega)$ [23,24] où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation du champ appliqué. La conductivité en courant continu, σ_{dc} , est supposée indépendante de la fréquence et varie avec la température. La conductivité de polarisation $\sigma'(\omega)$ dépend de la température et de la fréquence. Un tel comportement a été observé sur de nombreux matériaux comme les zéolites [2,4,5,25,26].

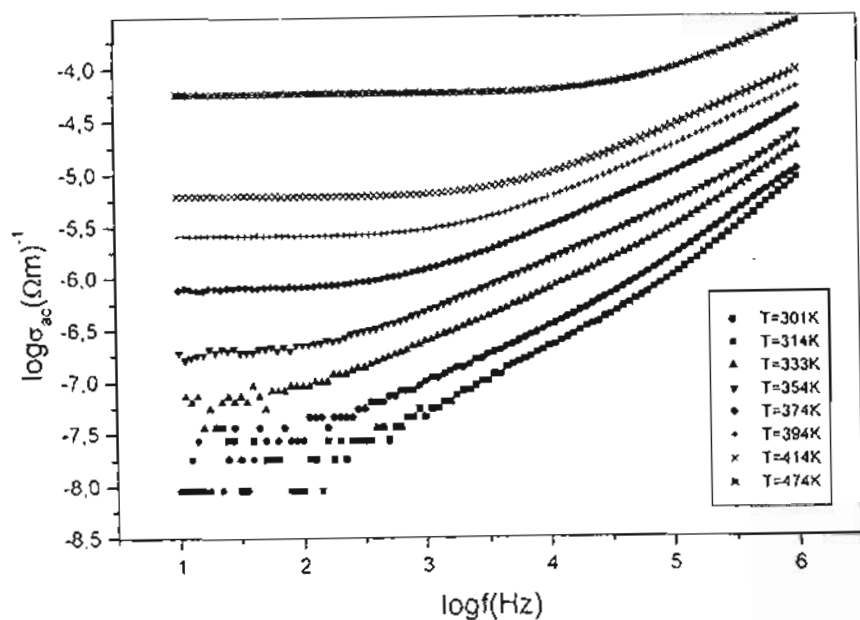


Figure 2 : Evolution de la conductivité totale mesurée en fonction de la fréquence à différentes températures

La conductivité σ_{dc} est la partie diffusive de la conductivité. C'est la limite de σ quand s tend vers 0. Elle est liée à des déplacements de cations sur des distances relativement grandes. En effet, la conductivité des zéolites est de nature ionique et provient de la migration des cations entre sites voisins, due à la grande mobilité des cations échangeables [1,2,27,28]. En général, dans les conducteurs ioniques comme la mordénite, cette partie diffusive liée à un déplacement des espèces chargées sur des distances relativement grandes, suit une loi d'évolution de type Arrhénius :

$$\sigma_{dc} = \frac{B}{T} \exp\left(\frac{E_{dc}}{kT}\right) \quad (1)$$

où B est un facteur préexponentiel regroupant le nombre de porteurs de charges et la distance de saut^[28], k est la constante de Boltzmann et E_{dc} est appelée énergie d'activation de conduction. Si nous supposons que l'énergie d'activation est indépendante de la température comme c'est le cas habituellement, alors l'équation (1) implique que le tracé de $\ln(\sigma_{dc} \times T)$ en fonction de T^{-1} doit conduire à une droite de pente $-E_{dc}/k$. Pour les températures de mesure relativement élevées ($T \geq 373$ K), nous avons relevé les valeurs de la conductivité d.c. et cette évolution a été observée sur nos résultats comme le montre la figure 3. On trouve une énergie d'activation de conduction de $E_{dc} = 0,69$ eV, qui représente la barrière d'énergie potentielle coulombienne qu'un ion doit franchir pour diffuser dans le réseau en procédant par des sauts de son site initial vers un autre site vacant, pour participer au phénomène de conduction. La contribution des effets stériques et de répulsion peut être négligée. La valeur de 0,69 eV correspond parfaitement aux valeurs généralement trouvées pour cette famille de composés microporeux^[1,3,4]. Rappelons que sur des zéolites faujasites, nous avons trouvé des énergies d'activation de 0,59 et 0,65 eV respectivement pour NaX et NaY dans les mêmes conditions expérimentales^[4,25].

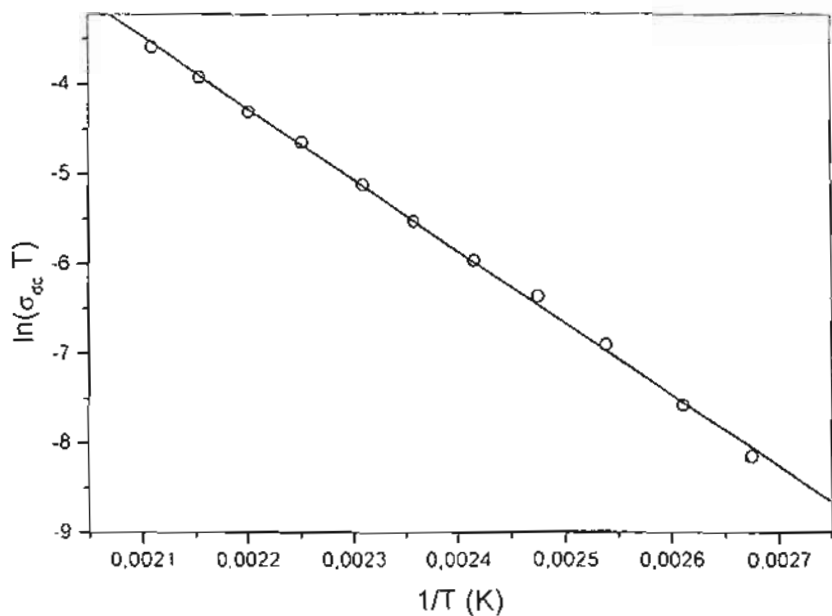


Figure 3 : Représentation de la conductivité mesurée en courant continu (d.c.) en fonction de la température

3.2 Composante de polarisation

La composante de polarisation $\sigma'(\omega)$, évolue suivant une loi empirique de la forme $\sigma'(\omega) = A\omega^s$ [23]. Elle est liée à la partie imaginaire de la permittivité complexe $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ par la relation $\sigma'(\omega) = \omega\epsilon''(\omega)$. Cependant, il est difficile d'étudier cette composante de polarisation car elle est souvent masquée par la conduction relativement bonne de ces matériaux. Dans le cadre de résultats expérimentaux standards, l'hypothèse habituelle consiste à négliger σ_{dc} . Un problème se pose lorsque la conductivité d.c. est élevée, en partie aux hautes températures et pour les matériaux relativement bons conducteurs. Pour y remédier, nous avons réalisé le 2^e type d'essai en insérant l'échantillon entre deux feuilles minces de Téflon® (10 μm d'épaisseur) jouant le rôle d'électrodes de haute impédance. Cette solution avait été déjà proposée afin d'éliminer la conductivité d.c. dans des verres conducteurs ioniques[19,29] et dans d'autres techniques expérimentales comme la technique des courants thermiquement stimulés[30]. En effet, l'utilisation d'électrodes de cette nature permet d'observer les domaines de relaxation qui seraient masqués à basse fréquence par la conductivité en courant continu, les effets Maxwell-Wagner ou la polarisation aux électrodes. La technique d'enrobage des échantillons dans une huile siliconée avait également été proposée dans ce sens[27].

Actuellement, il est couramment admis que la réponse diélectrique, dans un champ électrique statique, résulte de la relaxation de dipôles parallèles et indépendants, caractérisés par une distribution de temps de relaxation élémentaire τ . Le comportement diélectrique de plusieurs solides présentent des déviations par rapport au modèle simpliste de Debye et la permittivité peut s'écrire comme une somme de plusieurs processus de type Debye[3].

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau \quad (2)$$

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

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (3)$$

où ΔE est l'énergie nécessaire à la réorientation du dipôle concerné et τ_0 est l'inverse de la fréquence de vibration du porteur de charge dans son site.

3.3 - Etude du pic de relaxation $\epsilon''(\omega)$

En réalisant les mesures de conductivité dans le domaine de température (300-473 K), après dégazage de l'échantillon à 473 K, on obtient les résultats portés sur la figure 4.a. Ce domaine de température étroit est imposé par la valeur la plus élevée de la température de dégazage et par la valeur la plus faible par la conductivité, réduite dès que la température s'abaisse, compte tenu des limites de l'appareillage. La figure 4.a. conduit, après utilisation de la relation $\sigma'(\omega) = \omega\epsilon''(\omega)$, à la figure 4.b, où nous avons porté la partie imaginaire de la permittivité complexe, $\epsilon''(\omega)$ en fonction de la fréquence. On observe l'existence d'un domaine de pics de relaxation pour les températures de mesure relativement élevées. Un tel domaine a été mis en évidence sur des matériaux de même nature et a été dénommé domaine 2 [27,31]. Notons que les pics de relaxation ne sont pas observables en l'absence d'électrodes de haute impédance.

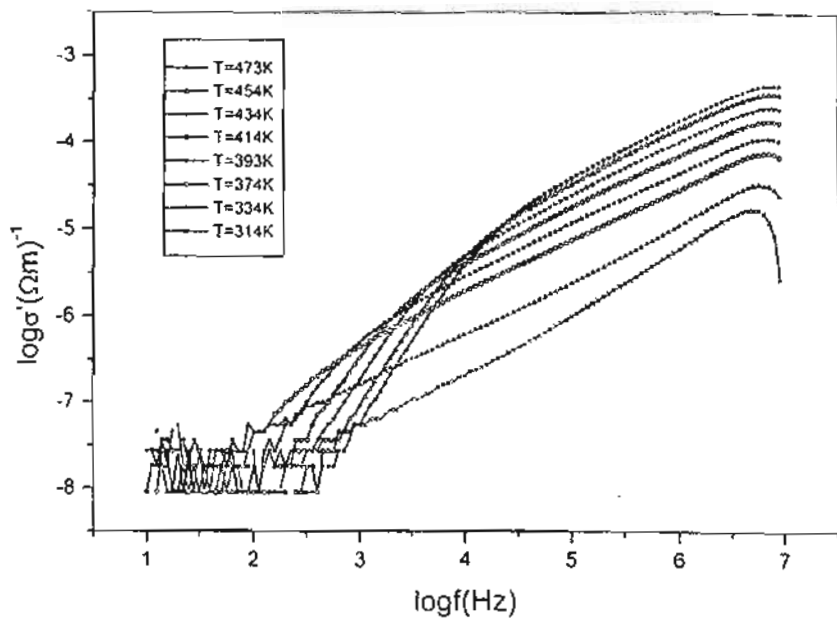


Figure 4 a : Evolution de la conductivité de polarisation en fonction de la fréquence à différentes températures

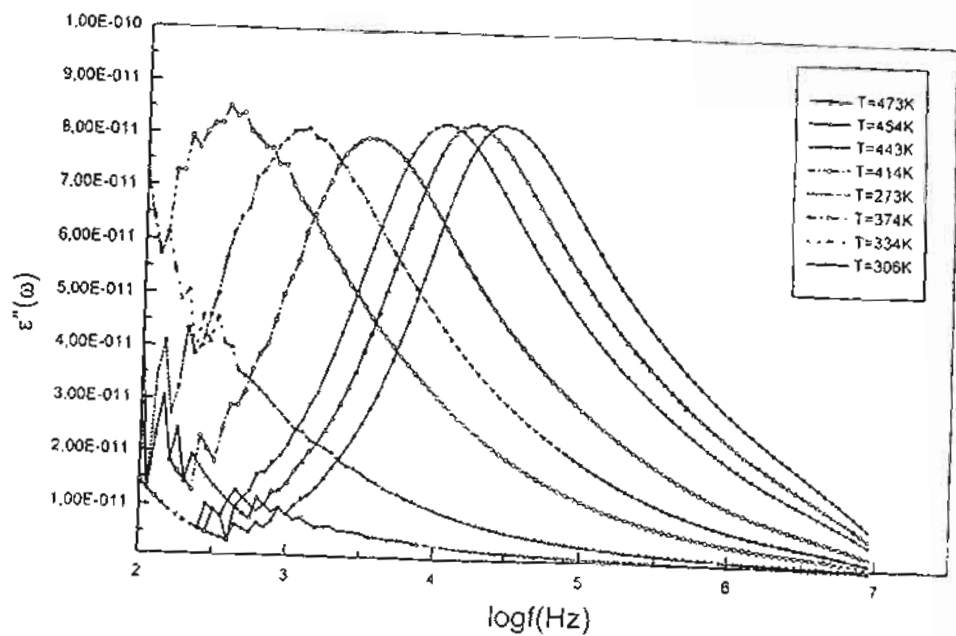


Figure 4b : Evolution de la permittivité en fonction de la fréquence à différentes températures

La nature ionique de ce domaine a été établie par la dépendance de l'énergie d'activation et des fréquences d'apparition avec la concentration des cations échangeables [10,32]. Cependant, il se déplace vers les basses fréquences pour disparaître lorsque la température de mesure est inférieure à 352 K.

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 5. Cela conduit à mettre f_m sous la forme d'une loi d'Arrhénius :

$$f_m = f_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (4)$$

(équation 3), τ_0 peut être considéré en première approximation indépendante de la température ainsi que l'énergie d'activation correspondante ΔE .

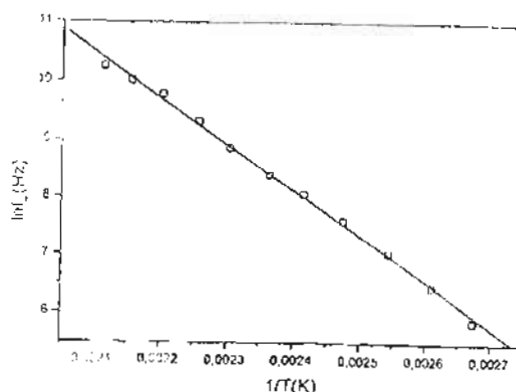


Figure 5 : Représentation de la fréquence f_m avec la température

On trouve ainsi une énergie $\Delta E = 0,68$ eV, comparable à celle rapportée par Carru et al. [27] de 0,72 eV pour une zéolite mordénite. Elle 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 Na^+ et la charge négative du réseau. Cette énergie traduit l'énergie d'interaction moyenne entre le cation et le réseau ou en d'autres termes, l'énergie des sites cationiques. Les cations qui pourraient être à l'origine de cette dispersion diélectrique observée sur la mordénite sont localisés dans les sites I, IV et VI [14,15,20]. Il a été montré que sur des produits de même nature [2-4,27], les cations des petites cavités ne participent pas au processus de relaxation. Nous avons donc attribué ce domaine de relaxation observé en spectroscopie d'impédance complexe au cations des sites IV et VI. La participation des cations des sites I est supposée négligeable. L'ordonnée à l'origine de la courbe de la figure 5 conduit à une valeur de $f_0 = 5,57 \cdot 10^{11}$ Hz, soit $\tau_0 = 2,86 \cdot 10^{-13}$ s. Ce résultat est tout à fait satisfaisant quand on savait que les valeurs couramment admises sont comprises entre 10^{-12} et 10^{-14} s, la valeur la plus fréquente étant voisine de 10^{-13} s.

3.4 Cas de l'état hydraté

A l'état sec, les zéolites ont la capacité d'adsorber différents types d'adsorbats polaires ou non, d'où leur utilisation comme agents desséchants dans les installations frigorifiques ou l'épuration des eaux usées, etc. La vapeur d'eau s'adsorbant très bien sur la mordénite, nous avons étudié le comportement diélectrique de ce solide en fonction de différentes teneurs en eau. Le dispositif d'adsorption est décrit ailleurs [33]. Sur la figure 6, nous avons représenté les résultats obtenus au cours du 3^e essai. Comme nous l'avons déjà fait remarquer sur la figure 4, l'échantillon sec ne présente pas, à température ambiante, de domaine de relaxation observable dans l'intervalle de fréquence disponible. Ce domaine apparaît à la suite de la réhydratation de l'échantillon. Ce phénomène a été déjà observé sur une faujasite Y [27].

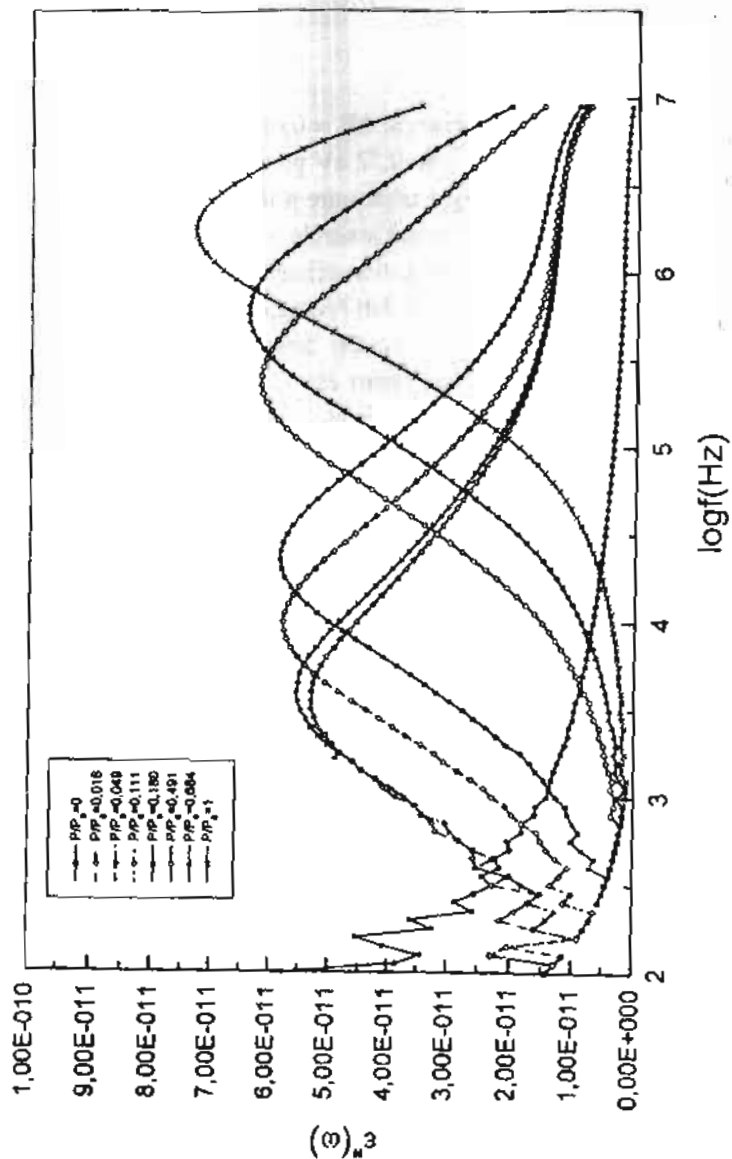


Figure 6 : Evolution de la permittivité en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau

La fréquence du maximum du pic du domaine 2 qui apparaît dès les faibles pressions se déplace vers les fréquences élevées quand la teneur en eau augmente, comme le montre la figure 7. Pour toutes les pressions partielles, nous observons un seul domaine de relaxation. En effet, les phénomènes liés à la conductivité en continu sont éliminés par l'utilisation d'électrodes de haute impédance. La valeur de f_m est une fonction croissante de la teneur en eau qui peut s'expliquer par 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 assimilé à des réorientations de dipôles formés par les cations échangeables et le réseau anionique. D'après l'équation (4), le déplacement de f_m vers les hautes fréquences suppose que l'énergie d'activation du processus de relaxation diminue ou que le processus d'orientation devienne rapide. Ceci s'explique simplement par le fait que l'eau s'associe aux cations en diminuant les interactions coulombiennes entre les cations et le réseau, et facilite donc la réorientation des dipôles dans le champ électrique appliqué. En effet, tant que la quantité d'eau ne dépasse pas la capacité d'hydratation des cations, ce sont eux avec leur cortège aqueux, qui sont responsables des phénomènes de conduction et de relaxation. Dans les échantillons de zéolites saturés en solvant polaire, on observe par exemple dans la technique des courants thermiquement stimulés (TSDC) un pic relatif au solvant à des énergies inférieures à celles correspondantes à la relaxation dipolaire. Ce pic disparaît toutefois après un léger traitement thermique [3,34,35]. Le fait que l'énergie d'activation diminue avec la teneur en eau est quasi-général sur les zéolites [2-4] même si quelques travaux ont montré, sur des zéolites très hydrophiles comme les faujasites X [25,34], qu'à partir d'une certaine teneur en eau, l'énergie d'activation augmente avec l'hydratation. Les effets d'encombrements stériques et la diminution du nombre de sites d'accueil sont avancés pour expliquer cette évolution.

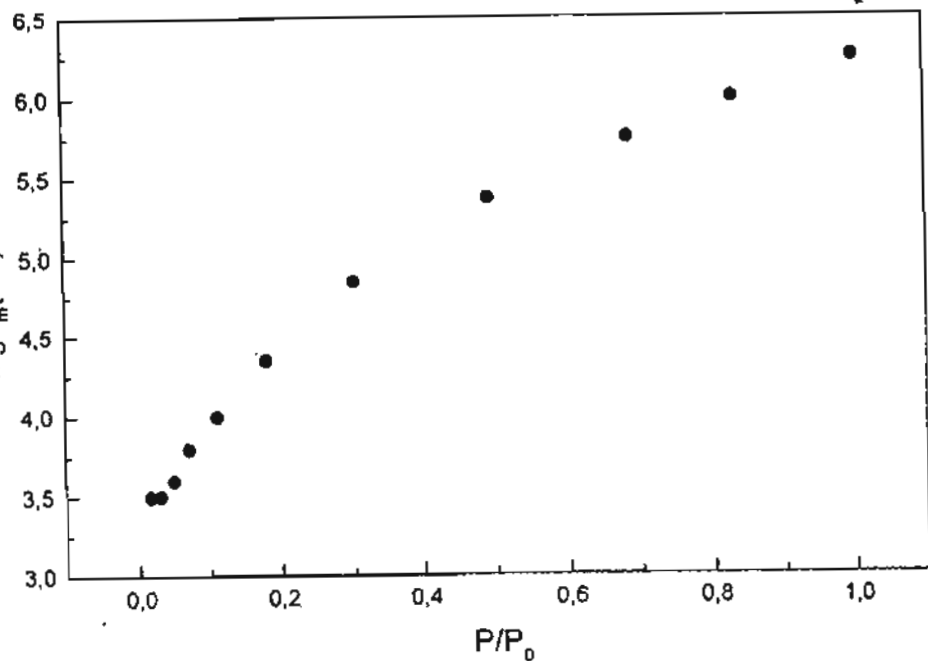


Figure 7 : Variation de la fréquence f_m avec la pression partielle de vapeur d'eau

IV - CONCLUSION

La zéolite mordenite présente un spectre de relaxation diélectrique complexe. En effet, dans le spectre expérimental obtenu se superposent le domaine de relaxation lié à la conductivité en continu et celui lié au phénomène de polarisation. Pour isoler et étudier ce dernier domaine, l'utilisation d'électrodes de haute impédance s'est avérée efficace. Ainsi, un seul domaine a été observé et nous avons suivi son évolution avec la température et la pression de vapeur d'eau. L'énergie de relaxation diminue avec la teneur en eau.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - FREEMAN D.C., STAMIREN D. N. JR., J. Chem. Phys. (1961) 35, 799
- [2] - SCHOONHEYDT R. A., DE WILDE W., VELGHE F., J. Phys. Chem. (1976) 80, n°5, 415.
- [3] - KOLAGERAS J. M., VASSILIKOU-DOVA A., Cryst. Res. Technol. (1996) 31, n°6, 693.
- [4] - ABDOULAYE A., CHABANIS G., GIUNTINI J. C., VANDERSCHUEREN J., ZANCHETTA J. V., DI RENZO F., J. Phys. Chem. B (1997) 101, 1831.
- [5] - ABDOULAYE A., SOULAYMAN S. SH., CHABANIS G., GIUNTINI J. C., ZANCHETTA J. V., Microporous Mater. (1997) 8, 63.
- [6] - NISCHITZ P., AMELS P., FETTING F., Solids State Ionics (1994) 73, 105.
- [7] - MATRON W., EBERT G., MILLER F. H., KOLLOID Z-Z. Polymer (1971) 248, 986.
- [8] - JANSEN F. J., SCHOONHEYDT R. A., J. Chem. Soc. Faraday Trans.1 (1973) 69, 1338.
- [9] - STAMIREN D. N., J. Chem. Phys. (1962) 36, n°12, 3174.
- [10] - LHOSE U., STACH H., SCHIRMER W., Z. Phys. Chem. (1973) 254, 59.
- [11] - MEIR W. M., Z. KRISTALLOGR. (1961) 116, 439.
- [12] - MORTIER W. J., *Compilation of Extraframework Sites in Zeolites*, Butterworths, London (1982), 54.
- [13] - TITLOYÉ J. O., PARKER S. C., STONE F. S., CATLOW C.R., J. Phys. Chem (1991) 95, 4038.
- [14] - TYBIRCE B., KAPPENSTEIN C., CARTRAUD P., GARNIER E., J. Chem. Soc., Faraday Trans. (1991) 87, n°17, 2849.

- [15] - SCHLENKER J. L., PLUTH J. J., SMITH J. V., *Mater. Res. Bull.* (1979) 14, 751.
- [16] - SZAZ A., LISZI J., *Zeolites* (1991) 11, 517.
- [17] - HERNANDEZ-VALEZ M., ROQUE-MALHERBE R., *J. Mater. Science Letters* (1995) 14, 1112.
- [18] - HENN F., GIUNTINI J.C., ZANCHETTA J.V., *Phys. Rev. B* (1996) 48, 553.
- [19] - GIUNTINI J.C., ZANCHETTA J.V., SALAM F., *Mater. Science and Engineering B* (1995) 33, 75.
- [20] - NGUYEN P. N., PhD Thesis, J. Fourier University, INPG, (1993) Grenoble.
- [21] - DEVAUTOUR S., VANDERSCHUEREN J., GIUNTINI J. C., HENN F., ZANCHETTA J. V., GINOUX J. L., *J. Phys. Chem. B* (1998) 102, 3749
- [22] - GIUNTINI J. C., JABOBKER A., ZANCHETTA J. V., *Clay Miner.* (1985) 20, 347.
- [23] - JONSCHER A. K., *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectric, (1983) London.
- [24] - JONSCHER A. K., *Nature* (1977) 267, 673.
- [25] - CHABANIS G., ABDOULAYE A., GIUNTINI J. C., ZANCHETTA J. V., VANDERSCHUEREN J., DI RENZO F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1997) 93, n°22, 4085.
- [26] - SALAM F., SOULAYMAN S. SH., GIUNTINI J. C., ZANCHETTA J. V., *Solid State Ionics* (1996) 83, 235.
- [27].CARRU J. C., TABOURIER P., WACRENIER J. M., *J. Chim. Phys.* (1991) 88, 307
- [28] - SLADE R. C. T., JINKU H., HIX G., *Solid State Ionics* (1992) 57, 177

- [29] - BADOT J. C., FOURIER-LAMER A., BAFFIER N., COLOMBAN PH., J. Phys. (1987) 48, 1325.
- [30] - VANDERSCHUEREN J., GASIOT J., *Thermally stimulated Relaxation in Solids*, P. Braunlich Ed. Springer-Verlag, (1979) Berlin.
- [31] - TABOURIER P., CARRU J. C., WACRENIER J. M., J. Chim. Phys. (1990) 87, 43.
- [32] - WACRENIER J.M., FONTAINE J., CHAPTON A., LEBRUN A., Rev. Gen. Elect. (1967) 76, 719.
- [33] - ABDOULAYE A., ZANCHETTA J. V., GIUNTINI J. C., IKHIRI K., J. SOACHIM (1998) 005-006, 51.
- [34] - PISSIS P., DIAMANTID. D., J. Phys. Chem. Solids (1993) 54, n° 6, 701.
- [35] - ABDOULAYE A., Doctorat d'Etat, Université A.M. de Niamey (1999), Niamey.