

50 376
1976
122

50376
1976
122

N° d'ordre : 614

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Jean-Claude CARRU

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE
ET DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE
QUELQUES ZEOLITHES DE TYPE X OBTENUES
PAR ECHANGES DE CATIONS



Soutenu le 30 Novembre 1976, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :

MM.	LEBRUN	Président
	CHAPOTON	Rapporteur
	SALMER	} Examineurs
	VANDORPE	
	FONTAINE	

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectrométrie des Solides de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Monsieur le Professeur LEBRUN, Directeur du Laboratoire, m'a accueilli dans son service. Je lui en exprime ma profonde gratitude ainsi que pour les encouragements qu'il m'a prodigués.

Monsieur CHAPOTON nous a confié le sujet de ce mémoire. Malgré ses nombreuses activités, je le remercie d'avoir consacré beaucoup de temps pour la direction de ce travail. Il nous a donné de nombreux conseils et suggestions qui ont été essentiels pour l'achèvement de cette étude. Je lui en suis très reconnaissant.

Monsieur le Professeur SALMER nous a fait l'honneur de faire partie de notre jury. Nous l'en remercions vivement.

Monsieur le Professeur VANDORPE s'est beaucoup intéressé à notre travail. Les discussions que j'ai eu avec lui m'ont été très profitables. Je le remercie d'avoir accepté de faire partie du jury.

Monsieur FONTAINE, Maître de Conférences, m'a toujours apporté une aide amicale. Je suis très sensible à sa présence pour juger ce travail.

L'ensemble de ce travail a été réalisé en collaboration avec Monsieur GENGEMBRE. Il nous a fait bénéficier de son expérience dans le domaine physico-chimique. Je lui suis tout particulièrement reconnaissant.

Au cours de la préparation de cette thèse, nous avons bénéficié de l'appui amical et sympathique de tous les membres de l'équipe de Spectrométrie des Solides en particulier, Messieurs WACRENIER, TABOURIER, DRUON et RAVALITERA. Je leur adresse tous mes remerciements pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée.

J'adresse mes remerciements à Madame CASTEGNIER qui a dactylographié le manuscrit, à Messieurs DEHORTER et PLUQUET qui en ont assuré le tirage ainsi qu'à l'ensemble du personnel technique et administratif du Service Electronique.

S O M M A I R E

-:--:--:--:--:--:--:--

Pages

INTRODUCTION	1
---------------------------	---

CHAPITRE I : RAPPELS SUR LA STRUCTURE DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES. ETUDE DE LA STRUCTURE DES ZEOLITHES PAR LA METHODE DIELECTRIQUE.

1.1. <u>Structure des zéolithes synthétiques</u>	4
1.1.1. Généralités.....	4
1.1.2. Structure des zéolithes synthétiques A	6
1.1.3. Structure des zéolithes synthétiques X	8
1.1.4. Structure de la zéolithe synthétique NaY.....	11
1.1.5. Comparaison des zéolithes synthétiques NaA, NaX, NaY.....	12
1.1.6. Influence de l'hydratation sur la structure.....	14
1.1.7. Applications physico-chimiques de la structure des zéolithes.....	14
1.2. <u>Etude de la structure des zéolithes par la méthode diélectrique</u>	15
1.2.1. Généralités sur la méthode diélectrique.....	15
1.2.2. Rappels des résultats expérimentaux obtenus sur les zéolithes A.....	16
1.2.3. Interprétation des spectres diélectriques des zéolithes A	18
1.2.4. Allure des spectres hertziens des zéolithes NaX et NaY. Comparaison avec la zéolithe NaA	20
Bibliographie	22

CHAPITRE II : ETUDE DE LA ZEOLITHE NaX COMMERCIALE A PARTIR DE L'ANALYSE DU DOMAINE D'ABSORPTION DIELECTRIQUE "MOYENNE FREQUENCE". INFLUENCE DE L'HYDRATATION.

2.1. <u>Résultats expérimentaux</u>	23
2.1.1. Préparation des échantillons.....	23
2.1.2. Spectres hertziens de la zéolithe NaX.....	24
2.1.3. Diagramme de Cole et Cole.....	28

.../...

2.2. <u>Décompositions du domaine II en domaines élémentaires</u>	29
2.2.1. Méthode utilisée.....	29
2.2.2. Résultats des décompositions.....	30
2.2.3. Conclusion	30
2.3. <u>Interprétations</u>	33
2.3.1. Processus à l'origine de la polarisation électrique.....	33
2.3.2. "Populations de cations" et domaines élémentaires	34
2.3.3. Critères d'attribution des DEND.....	35
2.3.4. Attribution des DEND.....	36
2.3.5. Discussion	37
2.4. <u>Exploitation de l'ensemble des résultats</u>	38
2.4.1. Influence de l'eau dans la structure	39
2.4.2. Calcul des moments dipolaires et des distances "cation-centre du site".	42
2.4.3. Comparaison entre les zéolithes NaX et NaA	46
2.5. <u>Conclusion</u>	
Bibliographie	50

<p>CHAPITRE III : ETUDE DE LA STRUCTURE DE NOUVELLES ZEOLITHES X A PARTIR D'UNE ANALYSE SYSTEMATIQUE DU DOMAINE "MOYENNE FREQUENCE". INFLUENCE DE LA NATURE DES CATIONS.</p>
--

1ère PARTIE : SYNTHÈSE DES NOUVELLES ZEOLITHES X	52
1.1. <u>Technique d'échange</u>	52
1.2. <u>Contrôle du taux d'échange</u>	54
1.3. <u>Spectres de diffraction de rayons X</u>	54
1.4. <u>Préparation des échantillons diélectriques</u>	54
2ème PARTIE : ETUDE DE LA STRUCTURE DES ZEOLITHES X RENFERMANT UNIQUEMENT DES CATIONS MONOVALENTS.....	56
2.1. <u>Etude diélectrique des nouvelles zéolithes X</u>	56
2.1.1. Etudes en fonction de la fréquence à T = +25°C	56
2.1.2. Etude en fonction de la température de mesure	56

2.2. <u>Etude de l'influence des cations à partir de l'analyse globale du domaine "moyenne fréquence"</u>	59
2.3. <u>Etude des "populations de cations" à partir de l'analyse fine du domaine "moyenne fréquence"</u>	63
2.3.1. Résultats des décompositions.....	63
2.3.2. Attribution des domaines élémentaires.....	64
2.3.3. Grandeurs caractéristiques des "populations de cations" : moments dipolaires et distances "cation-centre du site"	68
2.4. <u>Discussion des résultats sur les nouvelles zéolithes X à cations monovalents</u>	69
2.4.1. Comparaison avec des études par spectrométrie de rayons X	69
2.4.2. Comparaison avec d'autres études par spectrométrie diélectrique	70
2.4.3. Mécanisme d'échange des cations Na par des cations monovalents.....	72
3ème PARTIE : ETUDE DE LA STRUCTURE DES ZEOLITHES X RENFERMANT DES CATIONS DIVALENTS ET MONOVALENTS	
75	
3.1. <u>Etude diélectrique</u>	75
3.1.1. Zéolithes $M^{++}X$	75
3.1.2. Zéolithe commerciale CaNaX	77
3.2. <u>Etude des "populations de cations" de la zéolithe CaNaX à partir de la décomposition du domaine "moyenne fréquence"</u>	79
3.2.1. Résultats des décompositions.....	79
3.2.2. Attribution des domaines élémentaires.....	80
3.2.3. Grandeurs caractéristiques des "populations de cations" : moments dipolaires et distances "cation-centre du site"	82
3.3. <u>Mécanisme d'échange des cations Na par des cations divalents</u>	83
3.4. <u>Etude critique des résultats donnés dans la littérature à partir de la spectrométrie diélectrique</u>	85

3.5. Comparaison des résultats de cette étude à ceux donnés dans la littérature à partir d'autres méthodes d'investigation. Discussion..... 88

3.5.1. Etudes en rayons X. 88

3.5.2. Etude en infrarouge 89

3.5.3. Etude thermodynamique..... 89

CONCLUSION 90

Bibliographie 91

CHAPITRE IV : ETUDE PAR SPECTROMETRIE DIELECTRIQUE ET INFRAROUGE DE LA ZEOLITHE NaX DECATIONISEE A DIFFERENTS TAUX - INFLUENCE DES PROTONS H⁺.

4.1. Elaboration des zéolithes X décationisées 92

4.1.1. Méthode de décationisation par lavage..... 92

4.1.2. Méthode de décationisation par l'intermédiaire de l'échange $Na^+ \rightarrow NH_4^+$ 93

4.2. Caractérisation des échantillons de zéolithe X décationisée 94

4.2.1. Spectrométrie de diffraction de rayons X 94

4.2.2. Analyse thermogravimétrique 96

4.2.3. Evaluation du nombre d'hydroxyles pour chaque échantillon..... 97

4.3. Résultats expérimentaux et interprétations des spectres hertziens.....101

4.3.1. Préparation des échantillons diélectriques.....101

4.3.2. Résultats expérimentaux.....101

4.3.3. Interprétations des spectres hertziens.....102

4.4. Résultats expérimentaux et interprétations des spectres infrarouge.....109

4.4.1. Conditions expérimentales.....109

4.4.2. Etude en fonction du taux de décationisation109

4.4.3. Etude en fonction de la durée du traitement thermique.....112

4.5. Synthèse des principaux résultats concernant les hydroxyles 114

4.6. Comparaison des résultats de cette étude avec ceux donnés dans la littérature sur les zéolithes X décationisées.....115

4.6.1. Etudes diélectriques.....115

4.6.2. Etudes infrarouge.....115

4.7. Conclusion115
 Bibliographie117

CONCLUSION118

ANNEXE DU CHAPITRE I : PREPARATION DES ECHANTILLONS. TECHNIQUES DE MESURES DIELECTRIQUES.

1.1. Méthode de préparation des échantillons diélectriques.....120
 1.1.1. Choix du type d'échantillon120
 1.1.2. Traitement mécanique121
 1.1.3. Traitement thermique "standard"121
 1.1.4. Hydratation.....122
 1.1.5. Enrobage de l'échantillon.....122
 1.1.6. Mise en place dans la cellule diélectrique.....124
 1.2. Cellules de mesures diélectriques125
 1.3. Dispositifs et méthodes de mesure diélectriques.....127
 1.3.1. Méthodes de mesure de ϵ^* d'un diélectrique.....127
 1.3.2. Dispositifs de mesure de ϵ^* 127
 1.3.3. Mise en température des échantillons diélectriques.....128
 1.3.4. Dépouillement des mesures128
 Bibliographie129

ANNEXE DU CHAPITRE II : CALCUL DU MOMENT DIPOLAIRE ASSOCIE A UNE "POPULATION DE CATIONS" ET DES DISTANCES "CATION-CENTRE DU SITE".

2.1. Calcul du moment dipolaire associé à une "population de cations".....130
 2.1.1. Valeur de N dans le cas de la zéolithe NaX déshydratée130
 2.1.2. Calcul de ϵ'_{s_c} et ϵ'_{ω_c} 131
 2.2. Calcul des distances "cation-centre du site".....132
 Bibliographie.....134

ANNEXE DU CHAPITRE III : ETUDE DIELECTRIQUE DES ZEOLITHES X A CATIONS DIVALENTS.
ETAT SATURE D'EAU.

p. 135

ANNEXE DU CHAPITRE IV : ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DES ZEOLITHES NaX et H8O.
ETUDE DIELECTRIQUE DE LA ZEOLITHE H8O EN FONCTION DU
TAUX D'HYDRATATION.

4.1. Etude par analyse thermogravimétrique des zéolithes NaX et H8O137

4.2. Etude diélectrique de la zéolithe H8O en fonction du taux d'hydratation..138

4.2.1 Spectres hertziens. T = + 25°C138

4.2.2. Grandeur $\Delta \epsilon'$ du domaine III.....139

I N T R O D U C T I O N

---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---

Depuis 1952, date de l'élaboration des premières zéolithes synthétiques, de nombreuses études ont été effectuées pour mieux connaître la structure et les propriétés catalytiques de ces corps poreux. L'intérêt de ces études est motivé par les importantes applications que ces matériaux ont trouvées dans l'industrie. Les méthodes expérimentales utilisées pour réaliser ces travaux sont très variées : citons la spectrométrie de diffraction de rayons X, la spectrométrie infrarouge, la résonance paramagnétique nucléaire, la résonance paramagnétique électronique, la thermogravimétrie, l'absorption atomique...

La mise au point au Laboratoire d'un ensemble de dispositifs de mesure de la permittivité complexe dans une large gamme de fréquence (1 Hz - 26 GHz) a permis d'étudier les propriétés électriques de plusieurs zéolithes synthétiques (de type A en particulier). Ces études ont montré l'existence de plusieurs domaines d'absorption diélectrique et mis en évidence l'influence de plusieurs paramètres sur l'allure des spectres: le traitement thermique, le taux d'hydratation des échantillons, la nature des cations des cavités, la température de mesure etc. Une étude fine des domaines a permis de préciser la structure de ces zéolithes et en particulier la répartition des cations dans la maille cristalline^(*).

Dès lors, il nous a semblé intéressant de poursuivre de telles études sur les zéolithes synthétiques de type X car :

- d'une part leurs propriétés diélectriques sont mal connues,
- d'autre part elles présentent un intérêt catalytique très important.

Ce travail a été mené en équipe dans le cadre de la préparation de la thèse de doctorat d'état (mention chimie structurale) de Monsieur GENGEMBRE. Notre contribution personnelle s'est située à 2 niveaux :

- tout d'abord au niveau expérimental dans l'utilisation de la spectrométrie diélectrique appliquée au cas des zéolithes X,
- ensuite au niveau des interprétations des résultats donnés par spectrométrie diélectrique, mais aussi par d'autres méthodes complémentaires telles que la spectrométrie de diffraction de rayons X, la spectrométrie infrarouge, la thermogravimétrie. Ces dernières méthodes ont été mises en oeuvre par Monsieur GENGEMBRE.

^(*) Les références bibliographiques concernant ces travaux sont données en détail dans chacun des chapitres de ce mémoire.

.../...

Ce mémoire comporte 4 parties : la première est constituée de rappels, et chacune des 3 autres traite de l'étude de la structure des zéolithes X en fonction d'un paramètre particulier (respectivement le taux d'hydratation, la nature des cations, le taux de décationisation).

Dans le chapitre I, nous rappelons les résultats obtenus par diffraction de rayons X concernant la structure des zéolithes synthétiques NaA, NaX et NaY. Nous rappelons aussi les principaux résultats de l'absorption diélectrique obtenus au Laboratoire sur les zéolithes A. Nous montrons l'intérêt de l'utilisation de cette méthode pour l'étude de la structure des zéolithes.

Dans le chapitre II, nous effectuons une étude expérimentale de la relaxation diélectrique de la zéolithe commerciale NaX en fonction du taux d'hydratation. L'analyse fine du domaine "moyenne fréquence" permet d'obtenir des informations sur la répartition des cations Na et leur position dans la maille cristalline.

Dans le chapitre III, nous présentons les résultats de l'absorption diélectrique relatifs à de nouvelles zéolithes X, obtenues par échange des cations Na de la zéolithe NaX par des cations monovalents et divalents. Après la description de la technique d'échange, nous étudions la structure de ces nouvelles zéolithes à partir de l'analyse numérique du domaine "moyenne fréquence" de celles-ci. Ceci nous permet de préciser la répartition, la position et le mouvement des cations dans les différentes cavités de la structure. Nous proposons aussi un mécanisme d'échange des cations Na par les différents types de cations utilisés (Ag^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ba^{++} , Ca^{++} , Mg^+).

Dans le chapitre IV, nous étudions la zéolithe NaX décationisée à différents taux. Nous montrons (par analyse thermogravimétrique et infrarouge) que la décationisation s'accompagne de la formation d'hydroxyles. Ces hydroxyles superficiels sont plus ou moins stables en fonction de la température. L'analyse des spectres hertziens montre que ces hydroxyles ne participent pas à la relaxation diélectrique.

Pour chacun de ces chapitres, nous donnons une annexe. Ces annexes concernent respectivement :

- la préparation des échantillons diélectriques et les méthodes de mesure,

- le calcul du moment dipolaire associé à une "population de cations",
- l'étude diélectrique des zéolithes X à cations divalents à l'état saturé d'eau,
- la comparaison des états de déshydratation de la zéolithe NaX et d'une zéolithe X décationisée ainsi que l'étude diélectrique de celle-ci en fonction du taux d'hydratation.

CHAPITRE I



RAPPELS SUR LA STRUCTURE DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES ETUDE DE LA STRUCTURE DES ZEOLITHES PAR LA METHODE DIELECTRIQUE

La découverte d'aluminosilicates naturels appelés zéolithes (du grec zéo = bouillir et lithos = pierre) par le minéralogiste Cronsted date de 220 ans environ. On connaît actuellement plus de 40 variétés de zéolithes naturelles. Une étude systématique de ces minéraux a été entreprise à partir de 1930 par Barrer et ses collaborateurs⁽¹⁾. Ces travaux les ont conduits à synthétiser plusieurs variétés de zéolithes⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾. A partir de 1952, différents types de zéolithes synthétiques sont préparées dans les laboratoires de la société Linde⁽⁵⁾⁽⁶⁾ et commercialisées sous les noms de 4A, 5A, 13X, 10X, Y... Nous avons utilisé ces différentes zéolithes dans le cadre de ce mémoire.

1.1. STRUCTURE DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES

1.1.1. GENERALITES

Les zéolithes synthétiques commerciales de types A, X, Y sont des aluminosilicates dont la structure est voisine de celle des zéolithes naturelles. La position des atomes et la localisation des cations dans la structure ont pu être précisées par spectrométrie de diffraction des rayons X.

a) Le tétraèdre de base

Les éléments constitutifs de base du réseau cristallin des zéolithes sont les tétraèdres SiO_4 et AlO_4 dont les paramètres géométriques sont donnés figure 1⁽⁷⁾. La présence de cations au voisinage des tétraèdres AlO_4^- assure la neutralité électrique de ces tétraèdres.

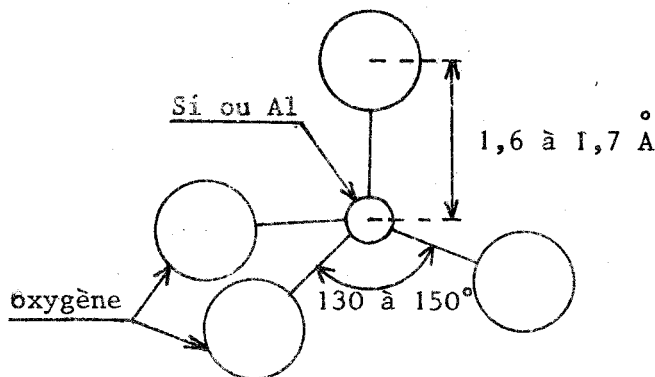
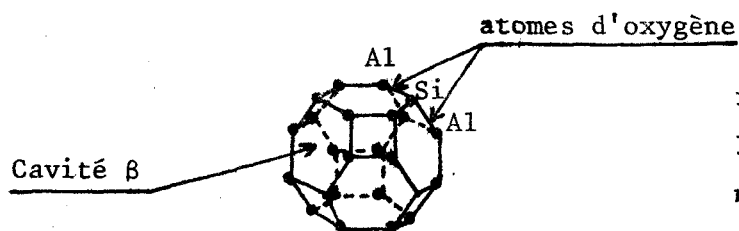


Figure 1.
Tétraèdre de base

b) Le bloc élémentaire

Chaque tétraèdre SiO_4 ou AlO_4 partage ses atomes d'oxygène avec 4 tétraèdres voisins. Un assemblage de 24 tétraèdres (Si, Al) O_4 donne un polyèdre appelé aussi cubooctaèdre ou bloc sodalite dont les sommets sont occupés par les atomes "Si" et "Al" (voir figure 2).



La Spectrométrie de diffraction de rayons X ne permet pas de distinguer les tétraèdres AlO_4^- et SiO_4 . Il est néanmoins admis que 2 tétraèdres AlO_4^- ne peuvent être voisins⁽⁷⁾.

Figure 2
Représentation d'un bloc
élémentaire

L'ensemble comporte 2 types de faces délimitées par des anneaux formés d'atomes d'"O" :

- 6 faces carrées délimitées par des anneaux à 4 atomes d'"O"
- 8 faces hexagonales délimitées par des anneaux à 6 atomes d'"O" de 2,2 Å de diamètre.

Les nombres respectifs d'atomes de "Si" et d'"Al" de ces anneaux varient suivant la structure envisagée : A, X ou Y. Pour assurer la neutralité électrique de ce bloc les cations doivent apporter autant de charges positives qu'il y a d'atomes d'"Al".

Le bloc sodalite délimite une cavité appelée "cavité β" ou "cage" ou "cavité sodalite" de diamètre 6,6 Å, accessible par les anneaux à 6 "O".

c) La maille élémentaire

La maille élémentaire est constituée par l'assemblage des blocs élémentaires précédemment décrits. Ces blocs élémentaires sont liés par des "ponts oxygènes". Cette liaison peut s'effectuer soit :

- au niveau des anneaux à 4 "O" (cas des zéolithes A)
- au niveau des anneaux à 6 "O" (cas des zéolithes X et Y).

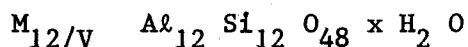
Ainsi, il existe 2 types de mailles élémentaires dans les zéolithes synthétiques :

- le 1er type pour la zéolithe de structure A
- le 2è type pour les zéolithes de structure X et Y.

1.1.2. STRUCTURE DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES A

a) Formule chimique⁽⁸⁾

Elle est donnée par :



où

- M représente le symbole d'un cation de valence V
- x un nombre lié à l'état d'hydratation de la zéolithe.

Cette formule chimique est relative à un bloc sodalite. Nous remarquons que tous les blocs sont identiques puisque Si/Al est égal à 1.

b) Maille élémentaire

La maille élémentaire est constituée de 8 blocs élémentaires disposés aux sommets d'un cube d'arête 12,3 Å (voir figure 3). Chaque bloc sodalite est lié à 6 blocs voisins par des atomes d'oxygène reliant les faces carrées. La cavité délimitée par les 8 blocs, appelée cavité α , a un diamètre de 11,4 Å. Chaque cavité α communique avec 6 cavités voisines par des ouvertures appelées "canaux" délimités par des anneaux à 8 "O". Le diamètre des canaux varie avec la nature des cations présents dans la zéolithe. La valeur numérique de ce diamètre est à l'origine de la dénomination des zéolithes synthétiques.

c) Position des cations

Par spectrométrie de diffraction de rayons X plusieurs auteurs⁽⁸⁾⁽⁹⁾ ont déterminé la position des cations dans la maille cristalline. Ces positions sont aussi appelées "sites". 3 "sites" possibles ont été mis en évidence sur les structures A :

- site S_{1A} ⁽⁸⁾⁽⁹⁾ : dans la cavité α , près du centre des anneaux à 6 "O", des blocs sodalites.
- site S_{2A} ⁽⁸⁾⁽⁹⁾ : dans les "canaux" près du centre des anneaux à 8 "O"
- site S_{3A} ⁽⁹⁾ : dans la cavité α , près des anneaux à 4 "O". A notre connaissance, l'existence de ce site récemment mis en évidence n'a pas été confirmée par d'autres auteurs.

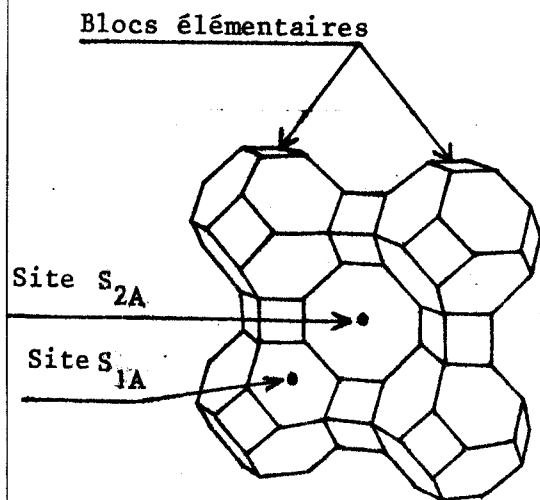
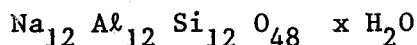


Figure 3.
Sites de la maille élémentaire
des zéolithes A

d) Zéolithe NaA ou 4A

Cette zéolithe contient 12 cations "Na" pour assurer la neutralité électrique du bloc élémentaire. Sa formule chimique est par conséquent :



Pour cette zéolithe déshydratée, 2 répartitions possibles des cations Na dans les sites précédemment décrits ont été proposées. Nous les donnons dans le tableau I.

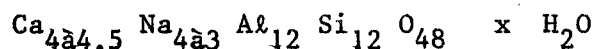
Zéolithe	Etat de surface	Site S _{1A}	Site S _{2A}	Site S _{3A}	Référence bibliographique
NaA	déshydratée	8 Na	4 Na		(8)
		8 Na	3 Na	1 Na	(9)

Tableau I : Répartitions possibles des cations Na de la zéolithe Na-A

Dans le cas où la zéolithe NaA est hydratée, Yanagida et Coll⁽⁹⁾ signalent qu'il n'y a plus de cations en site S_{3A}. Les canaux ont un diamètre de 4,2 Å environ d'où la dénomination zéolithe 4A⁽¹⁰⁾.

e) Zéolithe CaNaA ou 5A

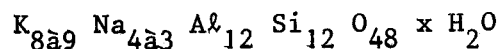
Cette zéolithe est obtenue à partir de la zéolithe 4A par échange de 67 à 75 % des cations par des cations divalents Ca. Sa formule chimique est donnée par :



L'étude des spectres de diffraction de rayons X⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ montre que l'échange de cations ne modifie pas la position des atomes de la maille cristalline. Par contre, les cations Na et Ca n'occupent que les sites S_{1A}. Ainsi, l'absence de cations dans les canaux augmente leur diamètre qui passe de 4 Å pour la zéolithe initiale à 5 Å pour la zéolithe CaNaA.

f) Zéolithe KNaA ou 3A

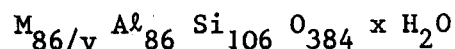
Cette zéolithe est obtenue, comme la précédente, en remplaçant les cations Na par des cations monovalents K. Sa formule chimique est donnée par :



A notre connaissance, cette zéolithe n'a pas fait l'objet d'étude de spectrométrie de diffraction de rayons X. Néanmoins, une répartition des cations a été proposée à partir d'une étude par Spectrométrie Hertziennne⁽¹³⁾.

1.1.3. STRUCTURE DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES Xa) Formule chimique

Elle est donnée par :

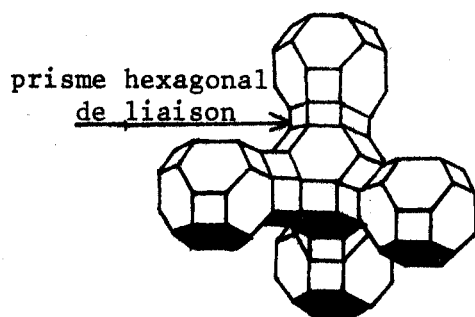


- M représente le symbole d'un cation de valence v
- x un nombre lié à l'état d'hydratation de la zéolithe.

Cette formule chimique est relative à 8 blocs sodalites. Cet ensemble est aussi appelé "cellule élémentaire". Nous remarquons que le rapport Si/Al est égal à 1,2 ; par conséquent, les blocs sodalites ne sont pas tous identiques. En particulier, les anneaux à 6 "O" peuvent comporter 2 ou 3 atomes d'Al⁽¹⁴⁾.

b) Maille élémentaire

La maille élémentaire est constituée de 10 blocs sodalites. L'arrangement de ces blocs est tétraédrique : chaque bloc est lié à 4 voisins par l'intermédiaire de 6 "ponts oxygène" reliant les faces hexagonales (figure 4).



Dans cette structure, on peut distinguer 3 types de cavités :

- la cavité de liaison des blocs élémentaires appelée prisme hexagonal ("cavité γ ")

Figure 4

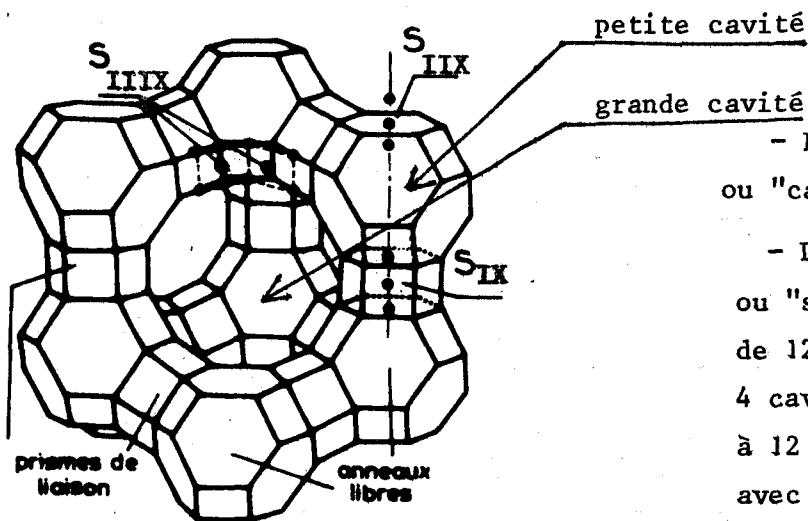


Figure 5

- La cavité des blocs sodalites ou "cavité β" ou petite cavité.
- La grande cavité ou "cavité α" ou "supercage" ayant un diamètre de 12,5 Å. Elle communique avec 4 cavités identiques par des anneaux à 12 "O" dont le diamètre varie avec la nature des cations présents dans la zéolithe.

c) Sites

Les premières études de diffraction des rayons X⁽¹⁵⁾ ont mis en évidence 3 types de sites pour les cations :

- les sites S_I au centre des prismes hexagonaux. Il y a 16 sites S_I pour 8 blocs élémentaire
- les sites S_{II} au voisinage des faces hexagonales "libres". Il y a 32 sites S_{II} pour 8 blocs élémentaires
- les sites S_{III} au voisinage des canaux. Il y a 48 sites S_{III} pour 8 blocs élémentaires.

Des études plus récentes⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ ont permis de préciser chaque type de site et de montrer l'existence de nouveaux sites :

- Aux sites S_I s'ajoutent 2 sites S_{I'}⁽¹⁶⁾ symétriques de S_I et situés à l'intérieur des blocs sodalites.

- Aux sites S_{II} s'ajoutent 2 sites appelés S_{II'} et S_{II*}⁽¹⁶⁾ situés de part et d'autre de S_{II}, respectivement à l'intérieur du bloc élémentaire et dans la grande cavité. De plus, au centre du bloc sodalite, Smith⁽¹⁶⁾ situe un site noté S_U.

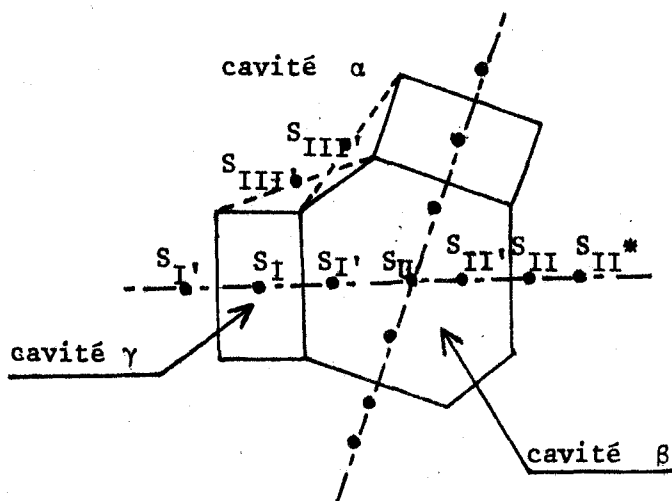


Figure 6

- 2 sites $S_{III}^{(17)}$ près de 3 faces carrées des canaux (voir figures 5 et 6).

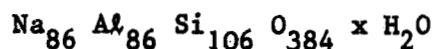
- 1 site $S_V^{(16)}$ au centre des anneaux à 12"0" entre 2 cavités α .

Dans la suite de ce travail, nous tiendrons compte uniquement des sites mis en évidence et confirmés par plusieurs auteurs : c'est le cas des sites $S_I, S_{I'}, S_{II}, S_{II'}, S_{III}$.

- Nous appellerons :
- site S_{IX} l'ensemble des 3 positions $S_I, S_{I'}, S_I$,
 - site S_{IIX} l'ensemble des 2 positions $S_{II}, S_{II'}$,
 - site S_{IIIX} l'ensemble des 2 positions $S_{III}, S_{III'}$.

d) Zéolithe NaX ou 13X

Elle contient 86 cations Na pour assurer la neutralité électrique d'une "cellule élémentaire". La formule chimique de cette zéolithe est :



Plusieurs auteurs ont étudié la répartition des cations Na dans la structure de la zéolithe par spectrométrie de diffraction de rayons X. Suivant l'état d'hydratation de la zéolithe, 2 répartitions sont possibles : elles sont données dans le tableau II.

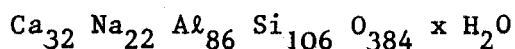
Zéolithe	Etat de surface	Site S_{IX}		Site S_{IIX}		Site S_{IIIX}		Références bibliographiques
		S_I	$S_{I'}$	S_{II}	$S_{II'}$	S_{III}	$S_{III'}$	
Na X	Déshydraté	16		32		38		(11)(15)(18)
	hydraté	9	8	24		46		(19)

Tableau II : Répartition des cations Na de la zéolithe NaX

Les canaux permettant l'accès aux cavités ont un diamètre de 10 Å⁽¹⁰⁾.

e) Zéolithe CaNaX ou 10 X

Elle est obtenue par échange de 75 % environ des cations "Na" de la zéolithe NaX par des cations divalents "Ca". Sa formule chimique est donnée par :



A notre connaissance, 2 répartitions possibles des cations dans la structure ont été proposées⁽²⁰⁾⁽²¹⁾. Elles correspondent à une zéolithe CaNaX déshydratée. Elles sont données dans le tableau III.

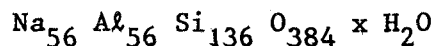
Zéolithe	Etat de surface	Site S _{IX}	Site S _{IIX}	Site S _{IIIX}	Bibliographie
CaNaX	déshydraté	16 Ca	16 Ca+16 Na	6 Na	(20)
		16 Na	32 Ca	6 Na	(21)

Tableau III : Répartitions possibles des cations de la zéolithe CaNaX

Les canaux de cette zéolithe ont un diamètre de 8 Å environ⁽¹⁰⁾.

1.1.4. STRUCTURE DE LA ZEOLITHE SYNTHETIQUE NaY

La structure de la zéolithe NaY est identique à celle de la zéolithe NaX, Seul le rapport Si/Al est différent : 1,2 pour la zéolithe NaX et 2,4 pour la zéolithe NaY. Sa formule chimique est donnée par :



La répartition des cations dans la structure a été déterminée par spectrométrie de diffraction de rayons X. Cette étude est plus simple que dans le cas de la zéolithe 13X car le nombre de cations dans la structure Y est plus faible. C'est pourquoi la plupart des auteurs sont d'accord sur la répartition des cations dans cette zéolithe. Nous la donnons dans le tableau IV où nous conservons la même nomenclature des sites que pour les zéolithes X.

Zéolithe	Etat de surface	Site S _{IX}		Site S _{IIX}		Site S _{IIIX}		Références bibliographiques
		S _I	S _{I'}	S _{II}	S _{II'}	S _{III}	S _{III'}	
NaY	déshydraté	6à8	20	32				(16)(22)
	hydraté	16		32		8		(15)(23)

Tableau IV : Répartition des cations de la zéolithe NaY.

1.1.5. COMPARAISON DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES NaA, NaX, NaY

Les principales caractéristiques des zéolithes de types A, X, Y contenant uniquement des cations Na sont rassemblées dans le tableau V. Ces caractéristiques appellent 2 remarques importantes.

a) Le seul point commun entre les zéolithes A, X et Y est qu'elles sont constituées de blocs élémentaires de même type (au sens géométrique). Ces blocs sont formés d'atomes de "Si" et "Al" dont le nombre dépend du rapport Si/Al de la zéolithe. Ainsi, pour la structure A, tous les blocs sont identiques et comportent le même nombre d'"Al" et "Si". Pour la structure X, tous les blocs ne sont pas identiques : il existe, en particulier des anneaux à 6 "O" ayant 2 ou 3 atomes d'"Al". Enfin, dans la structure Y, le désordre est plus important : les anneaux à 6"O" peuvent comporter 3 ou 2 voire 1 atome d'"Al" et les anneaux à 4"O" 2 ou 1 atome d'"Al".

b) Les zéolithes A ont un réseau cristallin qui n'est pas de la même nature que celui des zéolithes X et Y. D'où les différences :

- au niveau des cavités : 2 types de cavités avec les zéolithes A et 3 pour les zéolithes X et Y

- au niveau des sites : peu de sites pour les structures A (3 types) et un grand nombre pour les structures X et Y (8 types). On peut par identité de position dans la structure relier le site S_{IA} au site S_{IIX}. Les autres sites n'ont rien de commun ; en particulier le site S_{IX} n'a pas son équivalent dans les structures A.

Zéolithes	bloc élémentaire	Rapport Si/Al	Nombre de blocs limités tant la cavité	Nombre de blocs par cavité	Diamètre des canaux	Diamètre des cavités	Nombre et type de sites	Nombre de cations par bloc et par site
NaA	Sodalite	1	8	1 bloc / Cavité α	\circ 4 A	α : 11,4A β : 6,6A	$\left. \begin{array}{l} S_{IA} \\ S_{IIA} \\ S_{IIIA} \end{array} \right\}$ 3	$S_{IA} : 8$ $S_{IIA} : 3$ $S_{IIIA} : 1$
NaX	Sodalite	1,2	10	1 bloc / Cavité α et 1 bloc / 2cavités γ	\circ 10 A	α : 12,5 A β : 6,6 A γ : 2,2 A	$\left. \begin{array}{l} S_I \\ S_{I'} \\ S_{II} \\ S_{II'} \\ S_{II}^* \\ S_U \\ S_{III'} \\ S_V \end{array} \right\}$ 8	$S_{IX} : 2$ $S_{IIX} : 4$ $S_{IIIX} : 4,75$
NaY	Sodalite	2,4	10	1 bloc / 2cavités γ	\circ 10 A		$S_{IX} : 3,25$ $S_{IIX} : 4$	

TABLEAU V : Caractéristiques des zéolithes NaA, NaX, NaY.



1.1.6. INFLUENCE DE L'HYDRATATION SUR LA STRUCTURE

Pour les zéolithes de types A, X et Y de nombreux auteurs ont montré que l'hydratation modifiait très peu les paramètres de la structure⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾⁽²⁵⁾. Par exemple, la maille de la zéolithe CaNaA passe de 12,25 Å pour un échantillon anhydre à 12,42 Å pour l'échantillon saturé. Au niveau des populations de cations plusieurs auteurs indiquent que la saturation d'eau entraîne une délocalisation des cations⁽⁹⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾. Ce phénomène est réversible : lors de la déshydratation les cations reprennent leur position initiale dans les sites⁽⁹⁾⁽¹⁸⁾.

1.1.7. APPLICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA STRUCTURE DES ZEOLITHES

De par leur structure, les zéolithes de type A, X et Y se prêtent à de nombreuses applications.

- le grand volume poreux (50 % environ du volume total), la régularité des dimensions des "canaux" et "cavités" leur confèrent des qualités exceptionnelles d'adsorbants universels.

- la diversité de taille des pores (3 Å pour la zéolithe KA à 10 Å pour la zéolithe NaX) permet de sélectionner différentes molécules adsorbées : d'où leur nom de tamis moléculaire⁽¹⁰⁾

- leur grande affinité pour l'eau est utilisée lors de la déshydratation ou la purification de gaz, de liquides...

- les cations présents dans la structure sont à l'origine de champs électriques très importants au niveau des cavités d'où l'utilisation des zéolithes X et Y en particulier, comme catalyseurs⁽⁷⁾⁽²⁴⁾.

1.2. ETUDE DE LA STRUCTURE DES ZEOLITHES PAR LA METHODE DIELECTRIQUE

La position des atomes (Si, Al, O) constituant la structure des zéolithes est actuellement bien connue grâce à la Spectrométrie de rayons X (c.f. paragraphe précédent). Néanmoins, cette méthode ne peut donner que la probabilité de présence des cations dans les sites. Aussi, la répartition des cations dans la structure n'a pu être déterminée par cette méthode que dans quelques cas seulement⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾.

Pour préciser la structure d'une zéolithe, l'utilisation d'autres méthodes s'avère nécessaire. La méthode diélectrique développée au Laboratoire a permis d'obtenir des résultats intéressants sur la structure de nombreuses zéolithes A⁽¹³⁾⁽²⁶⁾. Ils ont montré l'intérêt de cette méthode pour l'étude de la structure des zéolithes.

1.2.1. GENERALITES SUR LA METHODE DIELECTRIQUE

La méthode diélectrique nécessite le relevé des parties réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe ϵ^* dans une large bande de fréquence, à température variable.

Nous avons effectué les mesures dans la gamme 1 Hz - 26 GHz pour des températures fixes comprises entre -75°C et +75°C. Les différents dispositifs de mesure utilisés et les techniques employées sont développées en ANNEXE par souci de clarté.

Généralement, le tracé des spectres $\epsilon' = f(F)$ et $\epsilon'' = f(F)$ d'un matériau montre l'existence de plusieurs domaines d'absorption anormale d'énergie. Les mécanismes à l'origine de ces domaines ont été étudiés par de nombreux auteurs.⁽²⁷⁾ Dans la gamme de fréquence utilisée plusieurs types de mécanismes ont été mis en évidence. Dans l'ordre des fréquences croissantes, on peut distinguer différents phénomènes, liés à :

- des déplacements de charges "libres" (conductivité)
- des discontinuités au niveau de l'échantillon (effets Maxwell-Wagner)
- des orientations de dipôles, de molécules ou groupements polaires
- des durées de vie de liaisons labiles (ponts hydrogène...).

1.2.2. RAPPELS DES RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS SUR LES ZEOLITHES A

1.2.2.1. Allure du spectre hertzien. Nomenclature des domaines

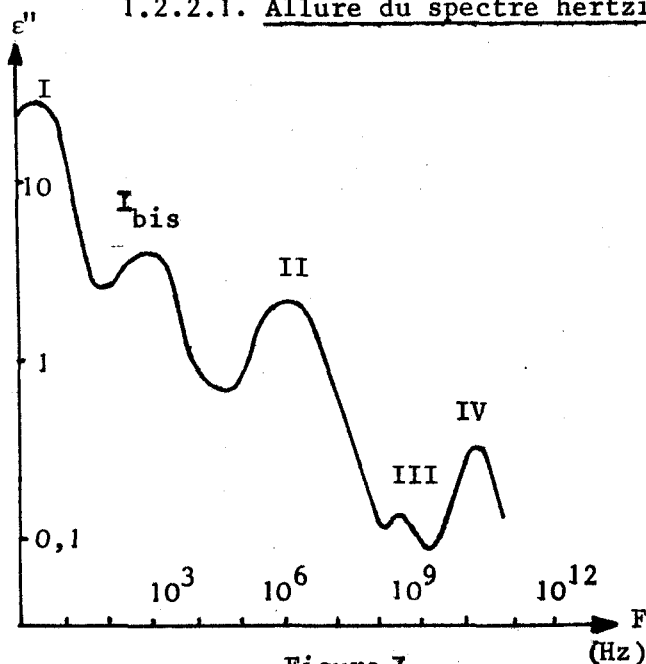


Figure 7

Spectre $\epsilon'' = f(F)$ d'une zéolithe A hydratée

Nous donnons figure 7 le spectre $\epsilon'' = f(F)$ relevé à $T = +25^\circ\text{C}$ d'une zéolithe A hydratée. On y distingue nettement 5 domaines. Ils peuvent être classés en fonction de la fréquence en 3 grandes catégories :

- les domaines "basse fréquence" notés I et I_{bis}
- le domaine "moyenne fréquence" noté II
- les domaines "haute fréquence" notés III et IV.

Chacun de ces domaines est caractérisé par :

- sa fréquence critique (notée F_{CI} , F_{CII} ...)
- son amplitude maximale (notée ϵ''_{MI} , ϵ''_{MII} ...)
- son énergie d'activation (notée U_I , U_{II} ...)
- sa variation de permittivité réelle (notée $\Delta\epsilon'_I$, $\Delta\epsilon'_{II}$...)

L'interprétation et l'attribution de ces domaines a nécessité une étude systématique en fonction de plusieurs paramètres.

1.2.2.2. Influence de quelques paramètres sur le spectre hertzien

Les domaines du spectre diélectrique des zéolithes A ont leur fréquence critique et leur amplitude qui varient largement en fonction de quelques paramètres : la quantité d'eau, le (ou les) type de cation, le nombre d'hydroxyles présents dans la structure...

a) Influence de l'eau

L'hydratation d'une zéolithe A entraîne une modification de tous les domaines du spectre hertzien. Elles se traduisent par :

- une brusque variation de la fréquence critique du domaine I_{bis} (d'un facteur 10^6) au voisinage de la saturation.

- une augmentation continue de la fréquence critique du domaine II jusqu'au voisinage de la saturation.

- une augmentation de l'amplitude du domaine III.

b) Influence de la nature du cation

L'influence d'un changement partiel et à fortiori total des cations de la structure est très importante sur le domaine II⁽²⁶⁾. Les variations d'amplitude et de fréquence critique ne sont pas liées de manière simple aux "nouveaux cations" ; elles dépendent en particulier de la valence, du rayon ionique, de l'électronégativité de ceux-ci.

c) Influence des hydroxyles

La formation d'hydroxyles superficiels se traduit essentiellement par une augmentation d'amplitude du domaine III⁽¹³⁾.

d) Influence du traitement thermique

Le traitement thermique effectué sur l'échantillon de zéolithe peut modifier de façon importante le spectre hertzien⁽²⁸⁾. C'est pourquoi, il est nécessaire d'indiquer, pour chaque échantillon diélectrique le traitement thermique qu'il a subi.

e) Influence de la température de mesure

La température de mesure est un facteur important dans les études diélectriques. Ainsi, les spectres obtenus pour plusieurs températures de mesure permettent de déterminer l'énergie d'activation des différents domaines.

f) Tableau récapitulatif

Nous résumons dans le tableau VII les variations de F_c , ϵ_M'' , U des domaines en fonction des différents paramètres précédemment cités.

Domaines	Fréquence critique F_c	Amplitude ϵ''_M	Distribution	Energie d'activation U
I, I _{bis}	- constante avec $n^{(*)}$ (sauf saturation) - variable avec $T^{(*)}$ nature du cation	constante avec $n, T, \text{nature du cation}$	importante	$> 0,7 \text{ eV}$
II	largement variable avec n, T nature du cation	constante avec $n, T, \text{nature du cation}$	importante : variable avec la nature du cation	$> 0,3 \text{ eV}$
III, IV	peu variable avec $n, T, \text{nature du cation}$	variable avec $n, T, \text{nature du cation, taux d'hydroxyles}$	importante	$< 0,4 \text{ eV}$

Tableau VI : Résumé des variations de F_c , ϵ''_M , U des domaines du spectre hertzien des zéolithes A.

1.2.3. INTERPRETATION DES SPECTRES DIELECTRIQUES DES ZEOLITHES A

a) Attribution des différents domaines

Les domaines observés avec les zéolithes A rendent compte de l'existence des mécanismes à l'origine de la polarisation électrique des matériaux rappelés au paragraphe 1.2.1.

- les domaines I et I_{bis} ont des propriétés (amplitude constante, énergie d'activation importante : cf. Tableau VI) qui caractérisent les effets de polarisation interfaciale de type Barriol⁽²⁹⁾. L'existence de tels effets peut s'expliquer par la structure hétérogène des échantillons de zéolithes utilisés : granules constitués de cristaux liés par un ciment, et plongés dans une huile enrobante (cf. ANNEXE).

n = taux d'hydratation

T = Température de mesure.

- Le domaine II est caractérisé par une fréquence critique et une distribution dépendant de la nature du cation présent dans la structure (cf. Tableau VI). Compte-tenu des ordres de grandeur de la fréquence critique et de l'énergie d'activation, ce domaine peut s'expliquer par la "relaxation des cations", liée à leurs déplacements dans les cavités élémentaires de la maille cristalline.

- Les domaines III et IV présentent des amplitudes dépendant de la quantité d'eau et d'hydroxyles dans la structure. Les énergies d'activation sont faibles (cf. tableau VI) et d'autre part, les fréquences critiques sont toujours supérieures à 100 MHz, ce qui indique que les phénomènes à l'origine de ces domaines sont très "rapides". C'est pourquoi cet ensemble de propriétés permet d'attribuer ces domaines respectivement aux orientations de groupements polaires et aux durées de vie de liaisons labiles.

b) Principaux résultats concernant la structure des zéolithes A obtenus par spectrométrie diélectrique

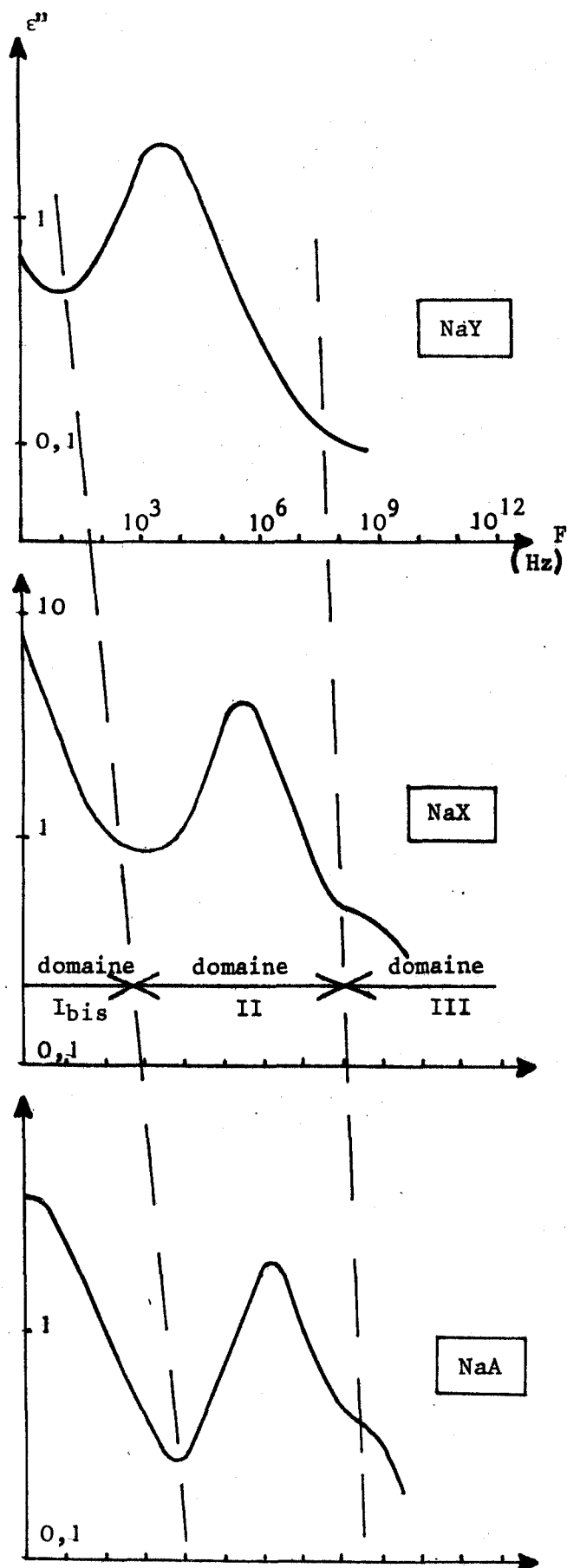
L'analyse détaillée de chaque domaine du spectre hertzien des zéolithes 3A, 4A, et 5A a permis de préciser la structure et différentes propriétés de ces zéolithes.

- L'étude des domaines I et I_{bis}⁽¹³⁾ a montré l'existence de conductivités superficielles liées aux déplacements des cations à la surface externe des granules (domaine I) ou des cristaux (domaine Ibis) de zéolithe.

- L'étude du domaine II a permis de préciser (pour les zéolithes 4A et 5A) et de proposer (pour la zéolithe 3A) une répartition des cations dans la structure⁽³⁰⁾. Pour ces différentes zéolithes, la position des cations dans la maille et leurs mouvements dans les cavités élémentaires a pu être déterminée. Enfin, pour les zéolithes A en général, un mécanisme d'échange des cations a été donné à partir de l'analyse du domaine II d'un grand nombre de zéolithes A échangées par des cations monovalents et divalents⁽²⁶⁾.

- L'étude des domaines III et IV⁽¹³⁾ a montré l'existence sur des échantillons déshydratés d'un petit nombre d'hydroxyles créés probablement lors de la fabrication des cristaux de zéolithe. Pour les zéolithes hydratées, il a été possible de préciser à partir de l'analyse de ces domaines et du domaine II le comportement de l'eau dans la structure.

1.2.4. ALLURE DES SPECTRES HERTZIENS DES ZEOLITHES NaX et NaY. COMPARAISON AVEC LA ZEOLITHE NaA.



Nous donnons fig.8 les spectres $\epsilon'' = f(F)$ des zéolithes NaX, NaY et NaA. Ils ont été relevés à $T = +25^\circ\text{C}$ pour les échantillons de zéolithes déshydratées dans des conditions analogues.

Dans la gamme de fréquence envisagée (1Hz-4GHz), nous remarquons que ces spectres présentent des allures voisines. En fonction de la fréquence, il est possible de distinguer sur chacun de ceux-ci 3 parties notées respectivement "basse fréquence" (BF), "moyenne fréquence" (MF), haute fréquence" (HF).

- Pour la partie "basse fréquence" ($F < 1 \text{ kHz}$) du spectre hertzien des zéolithes NaX et NaY nous observons une diminution de ϵ'' avec la fréquence. Elle peut être attribuée au domaine I_{bis} situé probablement en très basse fréquence ($F_c \ll 1 \text{ Hz}$) avec ces zéolithes. Par contre, ce domaine peut être observé (en partie) pour la zéolithe NaA. L'étude des domaines "basse fréquence" ne sera pas abordée dans ce mémoire, elle a fait l'objet de travaux antérieurs (31)(32).

- La partie "moyenne fréquence" ($F \ll 100 \text{ MHz}$) du spectre hertzien des 3 zéolithes montre l'existence d'un domaine d'absorption d'allure distribué. Il a été noté domaine II pour les zéolithes A⁽¹³⁾, aussi nous conserverons cette nomenclature pour les zéolithes NaX et NaY. On observe de grandes variations dans les valeurs de fré-

Figure 8 : Spectres $\epsilon'' = f(F)$ des zéolithes NaY, NaX, NaA déshydratées $T = +25^\circ\text{C}$

quence critique de ce domaine lorsqu'on passe d'une structure de zéolithe à une autre. Ainsi, la fréquence critique pour la zéolithe NaA est environ 400 fois plus élevée que celle de la zéolithe NaY.

De tels écarts montrent la sensibilité et par conséquent l'intérêt de la méthode diélectrique dans l'étude de la structure des zéolithes. Nous développerons cette étude dans les chapitres II et III de ce travail.

- La partie "haute fréquence" ($F > 100$ MHz) du spectre hertzien des différentes zéolithes montre une zone d'absorption en partie noyée dans le domaine II. Néanmoins, la valeur importante de la permittivité réelle ϵ' des zéolithes NaX et NaY laisse supposer l'existence d'un ou deux domaines "hautes fréquences". Ils ont été mis en évidence sur les zéolithes A et dénommés respectivement III et IV⁽¹³⁾. Nous aborderons leur étude sur les structures X dans le dernier chapitre de ce travail.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA ZEOLITHE NaX "COMMERCIALE" A PARTIR DE L'ANALYSE DU DOMAINE D'ABSORPTION DIELECTRIQUE "MOYENNE FREQUENCE" - INFLUENCE DE L'HYDRATATION.

Les études diélectriques sur les zéolithes X en fonction de l'hydratation^(1 à 7) sont encore très fragmentaires, car elles sont effectuées dans une gamme de fréquence trop restreinte (en général inférieure à 1 MHz). Ces études ont conduit à des interprétations différentes sur l'origine et la distribution des domaines observés. C'est pourquoi, il nous a semblé intéressant d'effectuer une étude diélectrique à large gamme de fréquence. Nous avons choisi pour cela la zéolithe commerciale NaX qui présente de grandes capacités d'adsorption.

Dans ce chapitre, nous donnons les spectres hertziens de la zéolithe NaX pour plusieurs taux d'hydratation. Sur tous les spectres, une importante distribution du domaine moyenne fréquence est observée. L'origine de ce domaine et sa distribution sont interprétés à partir d'un modèle théorique de polarisation électrique. A l'aide des résultats expérimentaux et du modèle théorique, il est possible d'obtenir des informations intéressantes sur la structure de la zéolithe NaX. Enfin, nous proposons un mécanisme d'adsorption d'eau à la surface de cette zéolithe.

2.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.1.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

La zéolithe synthétique NaX étudiée a été fournie par la Société "Union Carbide". Elle est commercialisée sous 2 formes différentes :

- a) poudre de cristaux entre 1 et 10 μm de dimensions
- b) bâtonnets constitués de cristaux agglomérés par un ciment inerte.

Ces bâtonnets se présentent sous la forme de petits cylindres de 3 mm de longueur et 1,6 mm de diamètre.

Dans cette étude nous avons choisi le 2ème type d'échantillon car il présente une conductivité plus faible que l'échantillon en poudre, ce qui facilite l'analyse des différents domaines.

Pour effectuer les mesures diélectriques, la zéolithe doit subir une suite d'opérations (broyage, traitement thermique, réhydratation, enrobage) que nous décrivons en détail en ANNEXE .

Après ces divers traitements, l'échantillon diélectrique est placé dans une cellule de mesure. Il peut alors être tassé de 2 façons différentes :

- soit par gravité (l'échantillon est alors noté "E_g")
- soit par compression à l'aide d'une presse à 1 tonne/cm² (l'échantillon est alors noté "E_c"). Cette méthode a été mise au point au Laboratoire par G. RAVALITERA⁽⁸⁾.

Pour effectuer cette étude, nous avons choisi des échantillons de type "E_c". L'intérêt de ce type d'échantillon est de contenir, pour un même volume une quantité plus importante de granules qu'un échantillon "E_g". Ceci a pour effet sur le spectre hertzien d'augmenter la permittivité apparente d'où :

- une diminution des erreurs sur les points de mesure
- une meilleure observation des différents domaines.

2.1.2. SPECTRES HERTZIENS DE LA ZEOLITHE NaX

Dans ce paragraphe, nous présentons les spectres diélectriques de la zéolithe NaX relevés en fonction du taux d'hydratation puis en fonction de la température de mesure.

2.1.2.1. Courbes $\epsilon'' = f(F)$ pour différents taux d'hydratation

Nous donnons figure 1 les spectres hertziens de la zéolithe NaX relevés à T = +25°C de 1 Hz à 4GHz pour différents taux d'hydratation^(*) : 0 - 5 - 10 - 15 - 20 - 30%. Sur chaque courbe, nous distinguons 3 parties caractéristiques dont nous avons montré l'existence dans le chapitre précédent (paragraphe 1.2.4.) sur les zéolithes NaA, NaX, NaY déshydratées :

a) la 1ère partie montre une diminution de ϵ'' avec la fréquence, elle est liée à un phénomène de conductivité qui masque les domaines "basse fréquence".

b) La 2ème partie est constituée par le domaine II. Il présente sur tous les spectres une allure fortement distribuée. D'autre part, sa fréquence critique varie largement avec le taux d'hydratation : cette variation est représentée figure 2.

c) La 3ème partie est constituée par le domaine III. Pour des taux d'hydratation élevés, celui-ci est complètement "noyé" dans le domaine II.

(*) Le taux d'hydratation est défini par : $n = \frac{\text{masse d'eau adsorbée}}{\text{masse zéolithe anhydre}} \times 100.$

1 % d'hydratation correspond environ à 1 molécule d'eau/cavité .

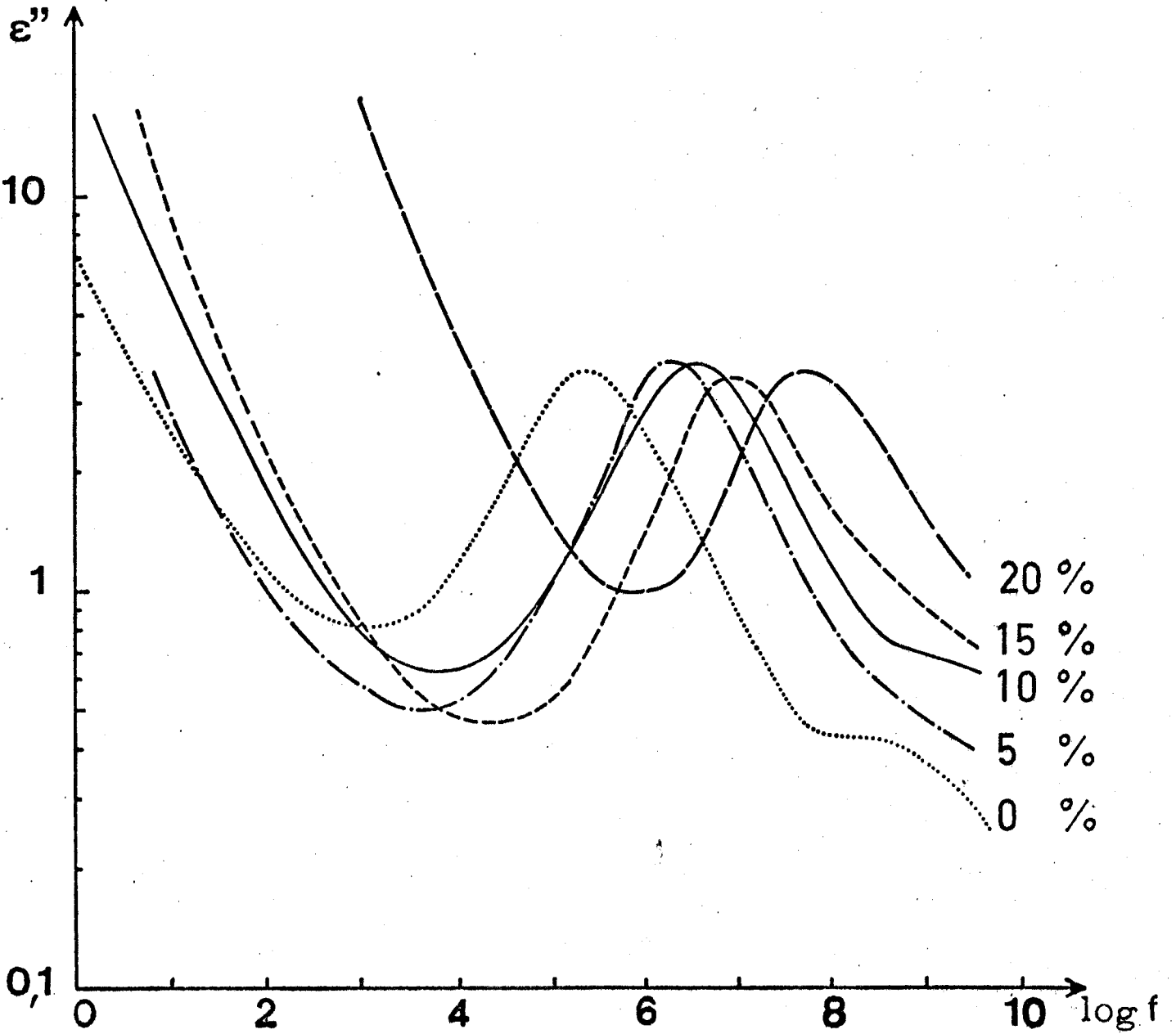


Figure 1
Spectres hertziens de la zéolithe NaX
hydratée à différents taux
T = +25°C.



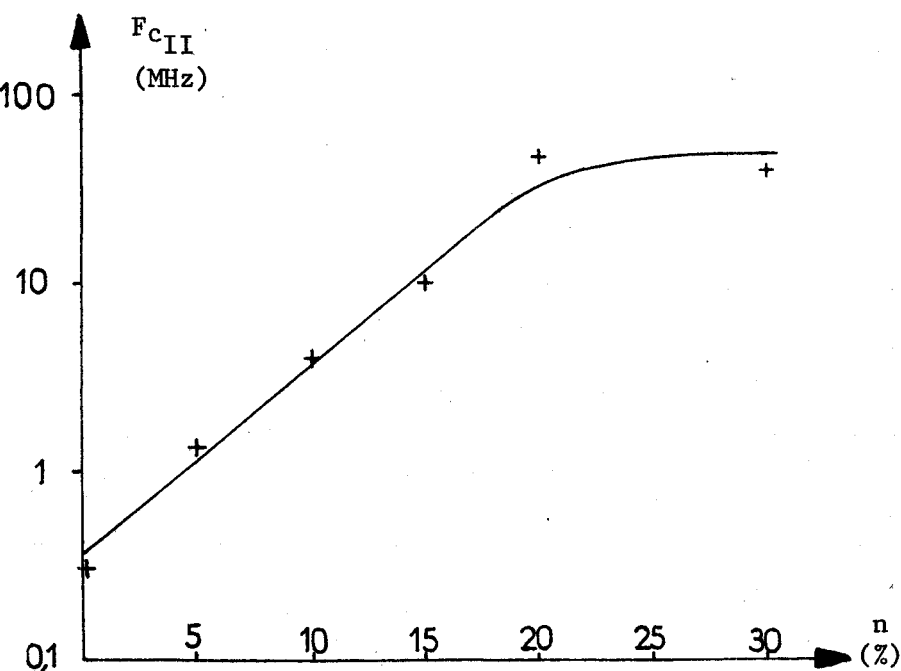


Figure 2

Variation de F_{cII} de la zéolithe NaX
avec l'hydratation.

2.1.2.2. Influence de la température de mesure

Nous avons indiqué précédemment que la température de mesure est un facteur important pour les mesures diélectriques. Sur la figure 1, les spectres présentés ont été relevés à $T = +25^{\circ}\text{C}$. Nous donnons figure 3 les spectres de la zéolithe NaX hydratée à 10% pour des températures comprises entre -75°C et $+50^{\circ}\text{C}$. On observe des modifications importantes du spectre hertzien dans cette gamme de température. Nous distinguons 2 cas :

a) Pour $T \geq 0^{\circ}\text{C}$: l'allure générale du spectre est conservée, en particulier le domaine II garde son allure fortement distribuée. La seule variation observée est celle de la fréquence critique du domaine II : augmentation d'un facteur 10 environ lorsqu'on passe de 0 à $+50^{\circ}\text{C}$, ce qui donne une énergie d'activation de 0,36 eV pour ce domaine.

b) Pour $T < 0^{\circ}\text{C}$: l'allure générale du spectre est modifiée de la manière suivante :

- En basse fréquence ($1 \text{ Hz} < F < 1 \text{ kHz}$) : on n'observe plus la conductivité ; elle existe probablement en très basse fréquence ($F \ll 1 \text{ Hz}$).

- en moyenne fréquence ($F < 1 \text{ MHz}$) : le domaine II apparaît toujours fortement distribué. Sa fréquence critique varie largement : augmentation d'un facteur 10^4 lorsqu'on passe de -75°C à -25°C . Ceci correspond à une énergie d'activation de 0,83 eV.

La partie "moyenne fréquence" du spectre, c'est-à-dire le domaine II subit les variations les plus importantes avec l'hydratation de la structure. Il nous a semblé intéressant par conséquent d'étudier l'influence de l'hydratation à partir de l'analyse des caractéristiques de ce domaine.

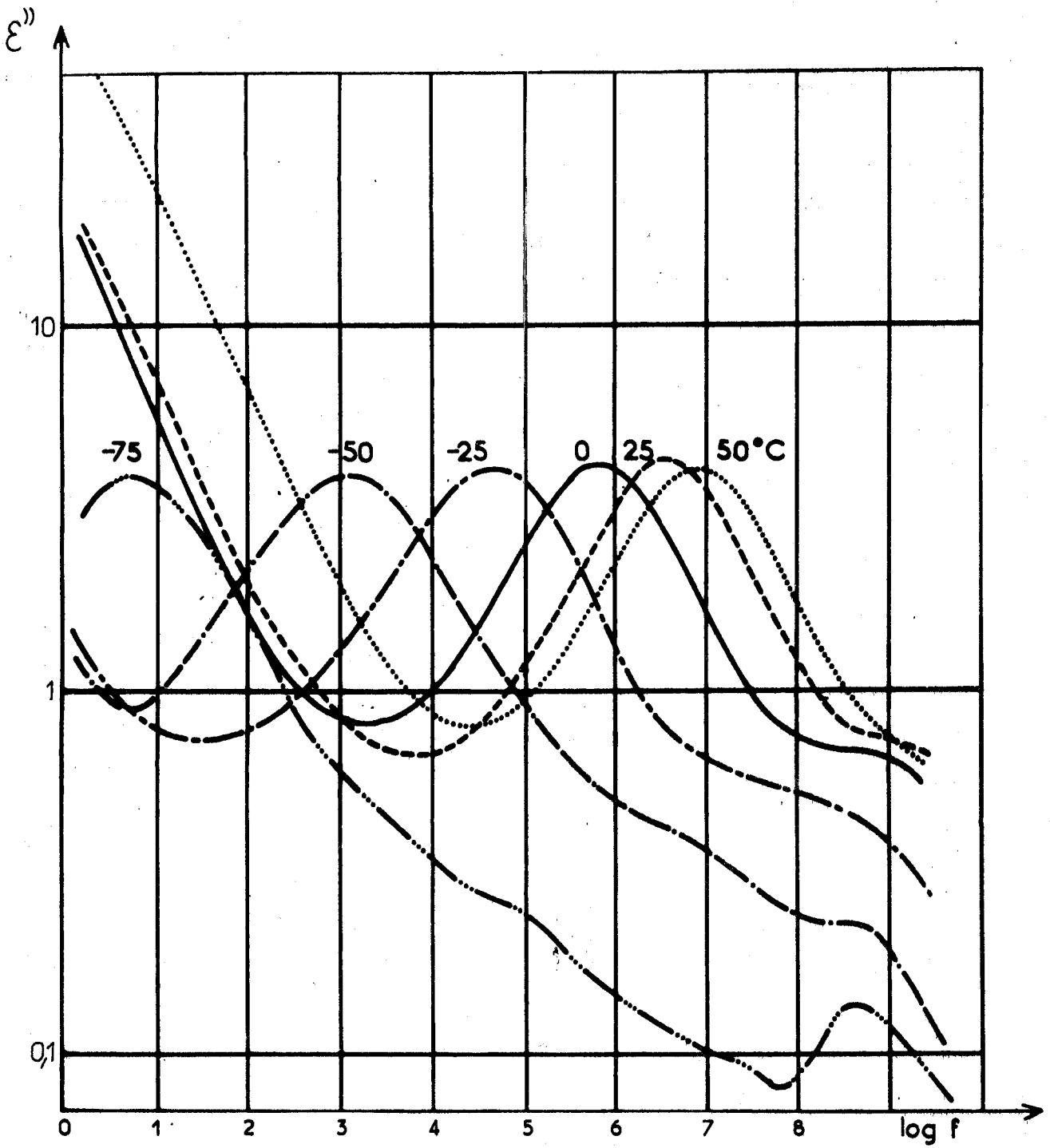


Figure 3
Spectres hertziens de la zéolithe NaX
hydratée à 10 % pour différentes
températures.



- En haute fréquence ($1 \text{ MHz} < F < 4 \text{ GHz}$) : le domaine III se "dégage" du domaine II et il apparaît nettement pour $T = -75^\circ\text{C}$. En contrepartie, son amplitude apparente diminue d'un facteur 5 lorsqu'on passe de 0 à -75°C .

Remarque :

Quel que soit le taux d'hydratation, les effets de la température sur le spectre hertzien sont analogues à ceux que nous venons de décrire pour la zéolithe hydratée à 10%.

2.1.3. DIAGRAMME DE COLE ET COLE

Les spectres diélectriques de la zéolithe NaX en fonction du taux d'hydratation (figure 1) et de la température de mesure (figure 3) montrent tous le domaine "moyenne fréquence" fortement distribué.

Pour mettre en évidence l'importante distribution de ce domaine nous le présentons figure 4 sous la forme de diagramme de Cole et Cole, dans le cas de la zéolithe anhydre pour $T = +25^\circ\text{C}$. Le demi-cercle en pointillés indique un domaine non distribué de type Debye. Nous observons que l'écart par rapport à un domaine unique non distribué est très important.

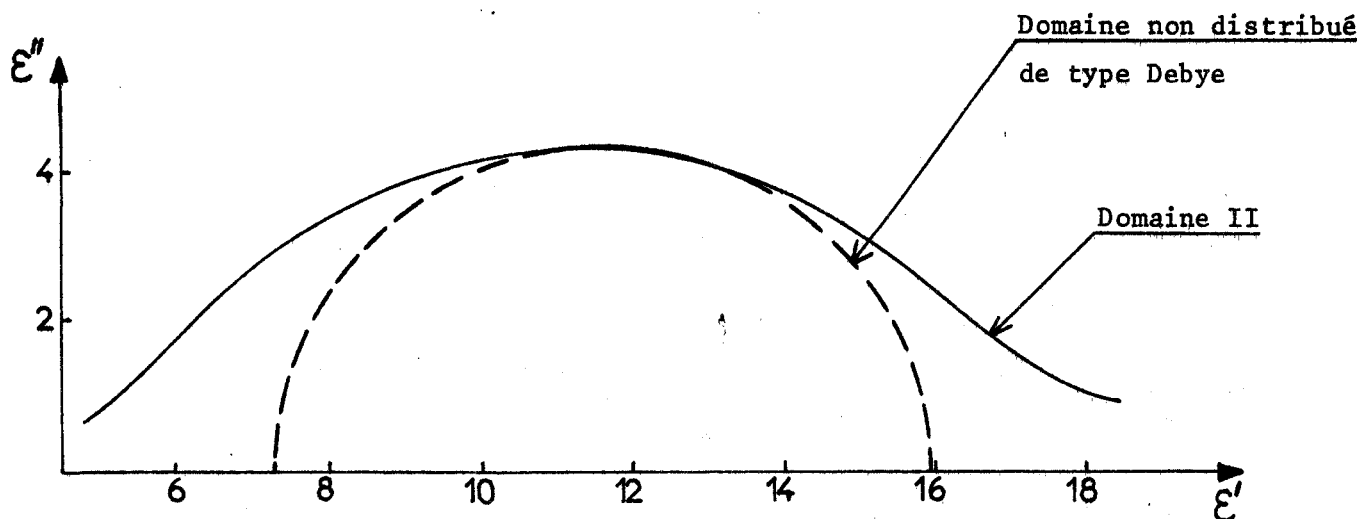


Figure 4

Diagramme de Cole et Cole du domaine II de la zéolithe NaX anhydre pour $T = +25^\circ\text{C}$.

Pour interpréter la distribution du domaine II, on peut envisager pour les relaxateurs à l'origine de ce domaine 2 hypothèses :

(i) soit une distribution continue de leurs temps de relaxation

(ii) soit des valeurs discrètes de leurs temps de relaxation. Ce cas correspond à l'existence dans une structure parfaitement définie d'un nombre limité de types de relaxateurs. Chaque type de relaxateur est à l'origine d'un domaine élémentaire non distribué. Par conséquent, le domaine distribué résulte de la superposition d'un nombre fini de domaines élémentaires non distribués.

Le choix de l'une ou l'autre des 2 hypothèses se fait à partir de la décomposition d'un domaine distribué en domaines élémentaires⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾. Si la décomposition est possible, on retient la 2ème hypothèse ; si elle est impossible, c'est la 1ère hypothèse qui est retenue.

2.2. DECOMPOSITION DU DOMAINE II EN DOMAINES ELEMENTAIRES

2.2.1. METHODE UTILISEE

La méthode générale de décomposition d'un domaine distribué en un nombre fini de Domaines Elémentaires Non Distribués (notés D.E.N.D.) a été mise au point au Laboratoire par RAVALITERA⁽¹¹⁾. C'est une méthode numérique qui nécessite l'emploi d'un ordinateur et l'utilisation de 3 programmes^(*).

Dans une 1ère phase (1er programme), l'analyse des diagrammes $\epsilon' = G(\epsilon''/F)$ et $\epsilon'' = H(\epsilon'' \cdot F)$ ainsi que les diagrammes dérivés $\frac{d\epsilon'}{d(\epsilon''/F)} = G'(\epsilon''/F)$ et $\frac{d\epsilon''}{d(\epsilon'' \cdot F)} = H'(\epsilon'' \cdot F)$ tracés par l'ordinateur permet de déterminer :

- le nombre de DEND
- l'ordre de grandeur de la fréquence critique de ces DEND.

Dans une 2ème phase (2ème programme), à partir des données précédentes, l'ordinateur calcule :

- la fréquence critique et l'amplitude de chaque DEND
- la valeur de ϵ'_s et ϵ'_∞ du domaine distribué.

Dans une 3ème phase (3ème programme), l'optimisation de ces paramètres est effectuée par l'ordinateur au moyen de la méthode des moindres carrés.

(*)

Ces 3 programmes écrits en Algol sont disponibles au Laboratoire.

La décomposition est alors considérée comme valable lorsque :

1°) Il y a accord entre les résultats des différents programmes : nombre de domaines élémentaires, fréquences critiques et amplitudes de ces domaines.

2°) L'écart moyen absolu entre le spectre hertzien expérimental et le spectre hertzien synthétisé par l'ordinateur à partir des DEND composants (3ème programme) est inférieur ou égal aux incertitudes de mesure (12).

2.2.2. RESULTATS DES DECOMPOSITIONS

Il a été possible de décomposer le domaine II de tous les échantillons de zéolithe NaX hydratés en dehors de celui saturé d'eau.

L'ensemble des résultats des 5 décompositions effectuées est donné dans le tableau I. La validité des résultats de ces décompositions est mise en évidence par le bon accord entre le domaine II synthétisé à partir des DEND obtenus et le domaine II expérimental (cf paragraphe précédent).

Nous donnons figure 5 les 5 diagrammes de Cole et Cole du domaine II de la zéolithe NaX pour des taux d'hydratation de 0 à 20%. Les DEND obtenus par décomposition sont représentés par les demi-cercles : ils sont notés dans l'ordre des fréquences croissantes II_a , II_b , II_c , II_d , II_e .

2.2.3. CONCLUSION

Les décompositions sur la zéolithe NaX hydratée à différents taux ont montré que la distribution du domaine II s'explique par la superposition d'un nombre fini de domaines élémentaires. Cette propriété a aussi été mise en évidence sur les zéolithes synthétiques de structure A; elle semble être dès lors une propriété générale des zéolithes synthétiques.

Pour la zéolithe NaX, la décomposition a toujours abouti à 5 DEND dont 3 principaux : les domaines II_b , II_c , II_d . Les domaines II_a et II_e sont des "domaines tampons", ils traduisent :

- pour le domaine basse fréquence II_a la contribution du domaine I_{bis} au domaine II

- pour le domaine haute fréquence II_e la contribution du domaine III au domaine II.

DEND	II _a		II _b		II _c		II _d		II _e	
	F	δ	F	δ	F	δ	F	δ	F	δ
Zéolithe NaX	0 %	4,7 kHz	1,48	3,40	384 kHz	5,80	1,47 MHz	2,25	14,5 MHz	1,03
	5 %	63 kHz	1	3,20	1,95MHz	5,50	6 MHz	3,34	61,6 MHz	1,25
	10 %	106 kHz	1,20	3,40	4,6 MHz	6,30	24,8 MHz	2,30	205 MHz	1,20
	15 %	138 kHz	0,84	1,32	6,9 MHz	5,64	25 MHz	3,44	800 MHz	1,70
	20 %	2,2 MHz	1,4	1,33	42,3 MHz	6,9	216 MHz	2,33	2,6 GHz	1,78

Tableau I : Résultats des décompositions du domaine II de la zéolithe NaX en fonction du taux d'hydratation - T = + 25°C.



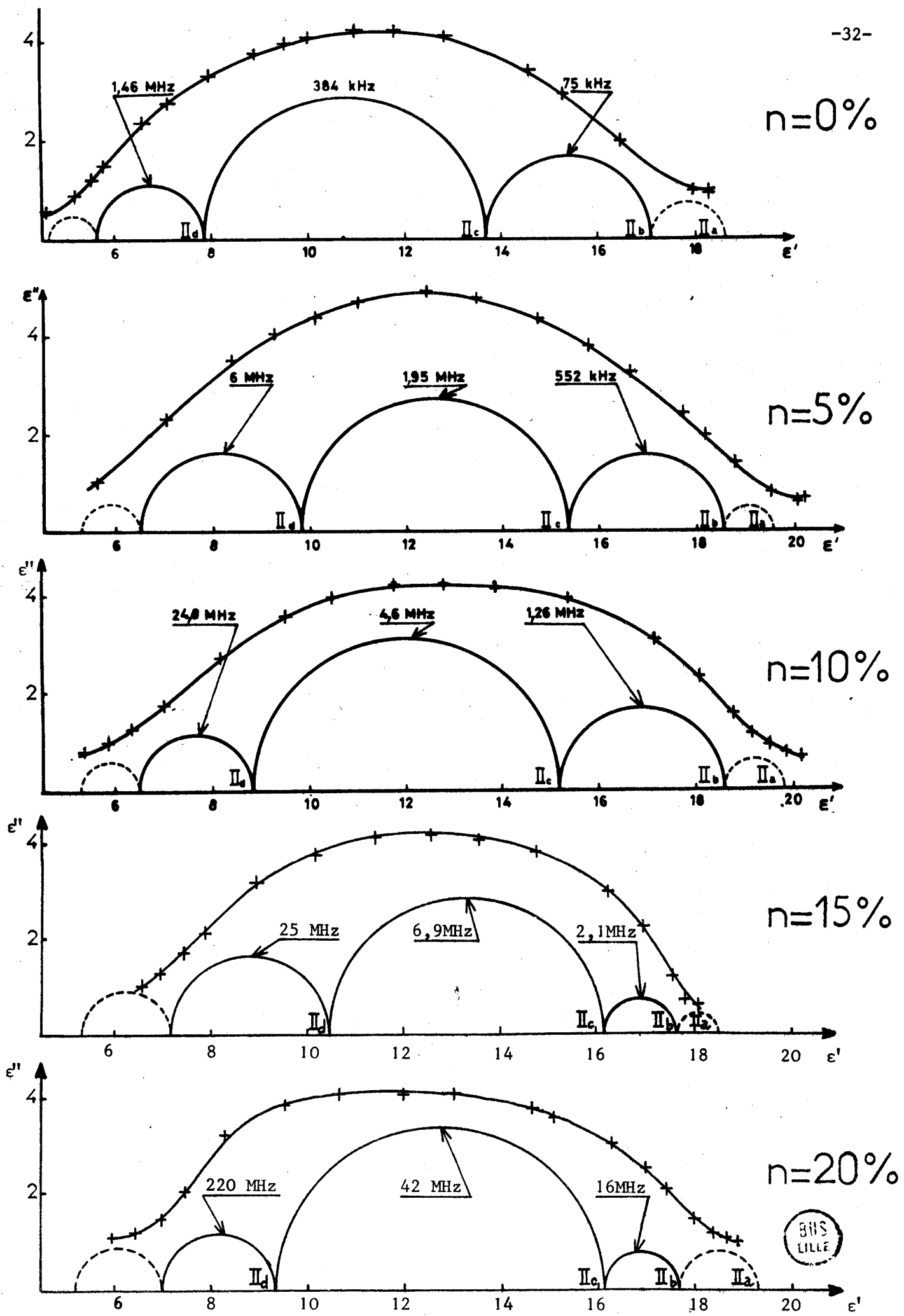


Figure 5

D.E.N.D. du domaine II de la zéolithe NaX en fonction de l'hydratation. $T=+25^{\circ}\text{C}$.



2.3. INTERPRETATIONS

2.3.1. PROCESSUS A L'ORIGINE DE LA POLARISATION ELECTRIQUE

La polarisation électrique "moyenne fréquence" des zéolithes synthétiques est attribuée par la plupart des auteurs^{(3à6)(13à15)} aux mouvements des cations dans les cavités. Cette hypothèse a été vérifiée au Laboratoire pour les structures A (cf. paragraphe 1.2.3.a). Elle peut être étendue aux structures X⁽¹¹⁾ et en particulier à la zéolithe NaX. En effet, cette zéolithe comporte des cations dans 3 types de sites bien définis de la structure (cf. paragraphe 1.1.3.). Dans chaque type de site, les cations peuvent occuper différentes positions⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ (figure 6 et Tableau II.)

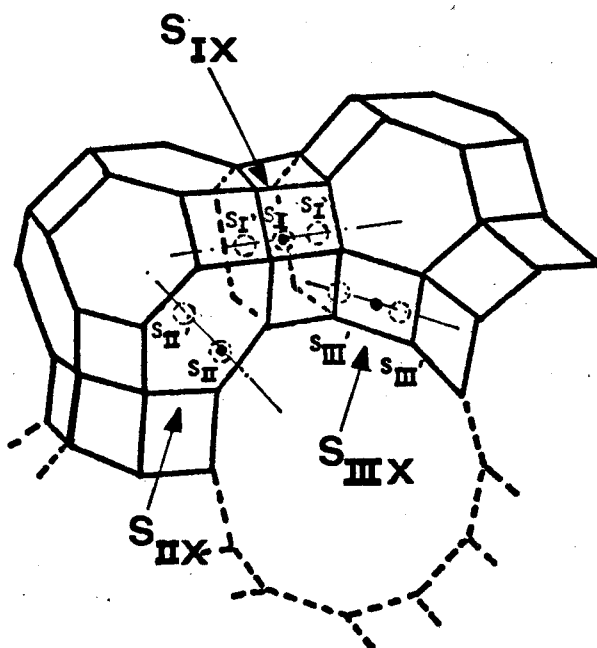


Figure 6

Position des cations dans la zéolithe NaX

Sites	S _{IX}		S _{IIX}		S _{IIIX}	
Nombre total de sites (pour 8 blocs)	16		32		48	
Positions	S _I	S _{I'}	S _{II}	S _{II'}	S _{III'}	S _{III'}
Nombre de positions par site	1	2	1	1	1	1
Nombre total de po- sitions (pour 8 blocs)	16	32	32	32	48	48

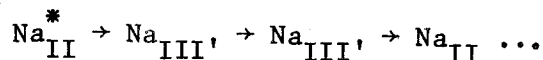
Tableau II : Nombre de sites et de positions des cations dans la zéolithe NaX.

Du point de vue électrique, nous distinguons d'une part les cations Na et d'autre part "la surface anionique" constituée des tétraèdres AlO_4 portant les charges négatives.

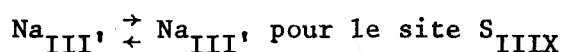
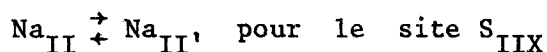
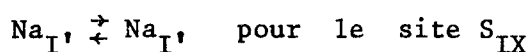
Ainsi, chaque ensemble "cation - surface anionique correspondante" peut être assimilé à un dipôle élémentaire. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, la polarisation électrique résulte de la réorientation des dipôles élémentaires liée aux mouvements (ou "sauts") des cations dans les sites.

3 possibilités sont alors à envisager :

(i) saut des cations d'un site à un autre dans les grandes cavités : (car 10 sites $S_{III X}$ sont inoccupés).



(ii) saut des cations d'une position à une autre dans un site donné :



(iii) saut des cations d'une "sous-position" à une autre dans une position donnée. Ainsi, pour les cations situés près des anneaux à 6 Oxygènes (positions S_I , $S_{I'}$, S_{II} , $S_{II'}$) il y a rotation du moment dipolaire. Cette interprétation a été retenue pour expliquer la relaxation diélectrique dans les zéolithes A⁽⁹⁾.

Parmi ces 3 processus, le cas (i) peut être écarté. En effet, s'il existe, il doit se produire à très basse fréquence compte-tenu de la distance entre les sites S_{IIX} et S_{IIIX} (~ 4 à 5 \AA). JONES⁽¹⁵⁾ propose d'ailleurs ce mécanisme pour interpréter la conductivité.

Par conséquent, seules les hypothèses (ii) et (iii) peuvent expliquer la polarisation électrique responsable de l'existence du domaine II. Dans l'état actuel de nos connaissances, il est difficile de faire un choix entre ces 2 possibilités. Pour des raisons de simplicité et pour alléger les discussions, nous n'avons retenu que l'hypothèse (ii). La cohérence des résultats obtenus à partir de cette hypothèse peut justifier ce choix à postériori.

2.3.2. "POPULATIONS DE CATIONS" ET DOMAINES ELEMENTAIRES

De par la structure cristalline de la zéolithe NaX, on peut considérer que tous les cations Na de cette zéolithe situés dans un même type de site possèdent les mêmes propriétés électriques.

(*) Nous désignons par Na_{II} le cation Na situé dans la position S_{II} du site S_{IIX} .

Ainsi tous les cations associés au même type de site constituent une "population" homogène. La mise en évidence de 3 types de sites : S_{IX} , S_{IIX} , S_{IIIX} (18) permet de conclure à l'existence de 3 "populations de cations" dénommées respectivement Na_{IX} , Na_{IIX} , Na_{IIIX} .

Chacune des 3 "populations" est à l'origine d'un mécanisme de relaxation résultant des sauts de cations d'une position à une autre dans un même site. Il est possible de caractériser chaque mécanisme de relaxation par :

- une fréquence critique liée à la mobilité des cations dans les sites,
- une amplitude fonction de plusieurs paramètres : nombre de cations de la population, distance des cations vis-à-vis de la surface anionique, distance des positions dans le site...

Chaque mécanisme de relaxation ainsi défini doit donner naissance à un Domaine Élémentaire Non Distribué qui est caractérisé par sa fréquence critique et son amplitude. Les 3 DEND principaux obtenus pour chaque décomposition sont donc attribués aux 3 populations de cations existant dans la zéolithe NaX. Ceci conduit pour la permittivité complexe du domaine "moyenne fréquence" à une expression de la forme (9)(11)(19à21)

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty}' + (\epsilon_s' - \epsilon_{\infty}') \sum_{i=1}^p \frac{A_i}{1 + j \omega \tau_i}$$

p est le nombre de DEND

A_i est tel que :

$$\sum_{i=1}^p A_i = 1$$

$\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence de mesure

τ_i est le temps de relaxation associé à la population du site i.

L'attribution de chaque DEND à une "population de cations" bien définie nécessite la mise en place de plusieurs critères.

2.3.3. CRITERES D'ATTRIBUTION DES DEND

Les critères d'attribution des DEND de la zéolithe NaX font intervenir :

a) les propriétés de la maille cristalline :

- le nombre de cations par "cellule élémentaire" : soit 86 Na pour cette zéolithe.

- le nombre de sites de chaque type par "cellule élémentaire" :
soit 16 sites S_{IX} , 32 sites S_{IIX} , 48 sites S_{IIIX} pour cette zéolithe.

b) Le mode d'occupation des sites : plus la structure est fermée vis-à-vis du site : - grande cavité (diamètre 12,5 Å) pour le site S_{IIIX}
- bloc élémentaire (diamètre 6,6 Å) pour le site S_{IIX}
- prisme de liaison (diamètre 2,2 Å) pour le site S_{IX}
plus les interactions "cation-surface anionique" doivent être fortes. Ces interactions déterminent un taux d'occupation différent dans les sites⁽⁹⁾. Ainsi, les sites les plus "stables", soit dans l'ordre S_{IX} puis S_{IIX} , sont remplis totalement⁽²²⁾. Par contre, les sites S_{IIIX} , moins "stables", sont en général remplis partiellement. Ceci est confirmé par les résultats de diffraction de rayons X⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾.

c) La mobilité des cations dans les sites : la fréquence critique des DEND est liée à la mobilité des "populations de cations", c'est-à-dire aux interactions "cation - surface anionique". Plus les interactions sont fortes : dans l'ordre $S_{IIIX} < S_{IIX} < S_{IX}$, plus la mobilité des "populations de cations" est faible et par conséquent l'ordre de grandeur des fréquences critiques est :

$$F_{S_{IX}} < F_{S_{IIX}} < F_{S_{IIIX}}$$

2.3.4. ATTRIBUTION DES DEND

Les 3 DEND principaux II_b , II_c , II_d obtenus pour les 5 décompositions sont attribués sans équivoque à l'aide du critère "fréquence critique" aux 3 "populations de cations" respectivement des sites S_{IX} , S_{IIX} , S_{IIIX} . Le critère "mode d'occupation des sites" indique le nombre de cations de chaque population à l'origine d'un DEND.

Rappelons que les domaines II_a et II_e sont des "domaines tampons" liés à des phénomènes parasites.

L'attribution des domaines élémentaires et la répartition des cations est résumée dans le tableau III.

Zéolithe NaX	D. E. N.D.				
	II _a	II _b	II _c	II _d	II _e
Attribution	Effet parasite	16 Na en S _{IX}	32 Na en S _{IIX}	38 Na en S _{IIIX}	Effet parasite

Tableau III
Attribution des DEND de la zéolithe NaX
hydratée à différents taux.

2.3.5. DISCUSSION

Nous venons d'interpréter l'origine et la distribution du domaine "moyenne fréquence", nous en avons déduit la répartition des cations dans les sites. Il est possible alors de comparer ces différents résultats à ceux donnés dans la littérature.

a) Répartition des cations dans les sites

Il est intéressant de comparer les répartitions de cations déterminées à partir de l'étude diélectrique (tableau III ci-dessus) et celles obtenues par Spectrométrie de diffraction de rayons X (tableau II du Chapitre I).

Pour la zéolithe NaX déshydratée il y a accord entre les 2 méthodes.

Dans le cas où la zéolithe est hydratée, la répartition donnée par la Spectrométrie de rayons X est sensiblement différente : nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe 2.4.1. consacré à l'influence de l'eau dans la structure.

b) Origine du domaine de relaxation "moyenne fréquence"

L'origine de ce domaine est très controversée. Certains auteurs^{(6) (15) (23)} attribuent ce domaine de relaxation à un seul mécanisme de relaxation du à des sauts de cations de type $\text{Na}_{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Na}_{\text{III}'}$.

Cette interprétation permet d'expliquer leurs résultats car ils obtiennent un domaine de relaxation "moyenne fréquence" non distribué, d'où son attribution à un seul mécanisme. A notre avis, ces auteurs n'ont pas pu observer le domaine en entier mais seulement une partie car :

- d'une part en "basse fréquence", le domaine est "masqué" par une conductivité importante.

- d'autre part en "haute fréquence" ils sont limités à 3 MHz.

LOHSE et Coll⁽²⁴⁾ envisagent la superposition de 2 mécanismes de relaxation dus à des sauts de cations de type $\text{Na}_{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Na}_{\text{II}'}$, et $\text{Na}_{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Na}_{\text{III}'}$, pour les zéolithes X. Pour les zéolithes Y, ils proposent⁽²⁵⁾ la superposition des 2 mécanismes $\text{Na}_{\text{I}} \rightleftharpoons \text{Na}_{\text{I}'}$, et $\text{Na}_{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Na}_{\text{II}'}$.

Cependant ces hypothèses sont purement qualitatives car elles ne sont pas appuyées par des décompositions du domaine "moyenne fréquence". D'autre part, nous rejetons le saut de cations de site à site : $\text{Na}_{\text{IIX}} \rightleftharpoons \text{Na}_{\text{IIIX}}$. Ce saut, compte-tenu de la distance $S_{\text{IIX}} - S_{\text{IIIX}}$ (≈ 4 à 5 \AA) est en fait une migration qui doit se produire en un temps beaucoup plus long que les temps de relaxation observés.

Néanmoins, le désaccord entre ces différentes hypothèses et nos interprétations n'est qu'apparent. En effet, ce désaccord provient de la différence entre les spectres hertziens relevés. Tous ces auteurs n'observent que la partie correspondant au voisinage de la fréquence critique du domaine II alors que nous observons le domaine II complètement :

- d'une part en effectuant des mesures à large gamme de fréquence (1 Hz - 4 GHz)

- d'autre part en utilisant une huile enrobante qui rejette la conductivité parasite en très basse fréquence (cf. figure 1 de ce chapitre).

Dès lors, nous pensons que seule la superposition de 3 mécanismes de relaxation peuvent expliquer l'existence du domaine "moyenne fréquence" ainsi que son importante distribution. La cohérence des résultats obtenus sur la zéolithe NaX et sur d'autres zéolithes de structure X (voir chapitre III) justifie notre hypothèse.

2.4. EXPLOITATION DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS

A partir de l'ensemble des résultats des décompositions, il est possible compte-tenu des interprétations données dans le paragraphe précédent :

- d'étudier l'influence de l'eau dans la structure en particulier les interactions "molécules d'eau - cations - surface anionique",

- de déduire 2 grandeurs caractéristiques : les moments dipolaires associés aux différentes "populations de cations" et les distances "cation-centre du site".

2.4.1. INFLUENCE DE L'EAU DANS LA STRUCTURE

Nous donnons figures 7 et 8 l'évolution de la fréquence critique "F" et l'amplitude "δ" des 3 DEND principaux en fonction du taux d'hydratation "n". Nous allons examiner successivement ces 2 ensembles de courbes.

2.4.1.1. Courbes F = f(n)

Elles mettent en évidence 3 parties distinctes notées A, B et C, dans l'ordre des hydratations croissantes. La fréquence critique étant directement reliée à la mobilité des cations dans les sites, ces courbes traduisent donc des mobilités différentes suivant le taux d'hydratation et par conséquent des interactions "cations-surface anionique" différentes.

a) La partie A correspond à la fixation des premières molécules d'eau au voisinage des cations des 3 types de sites. L'effet d'écran électrostatique joué par ces molécules d'eau diminue les interactions "cations-surface" et augmente la mobilité des cations. La pente la plus importante est celle correspondant au DEND II_b, ce qui montre que les interactions "molécules d'eau-cations" sont les plus fortes avec les cations en S_{IX}. Cette interprétation est en accord avec les résultats d'une étude similaire en I.R. (26).

b) La partie B correspond à une étape intermédiaire. Les variations de fréquence sont moins importantes que dans le cas précédent, ce qui indique que les interactions "molécules d'eau - cations" pour des taux d'hydratation de 7 à 15 % environ sont faibles. Néanmoins, comme dans le cas précédent, la pente la plus forte de la courbe est celle correspondant au site S_{IX} puis S_{IIX} et enfin S_{IIIX}.

Ces résultats montrent que plus le site se trouve à l'intérieur de la structure (S_{IIIX} dans la grande cavité, S_{IIX} dans le bloc élémentaire, S_{IX} dans le prisme de liaison), plus les interactions "molécules d'eau - cations" sont fortes, ceci pour des taux d'hydratation de 0 à 15 % environ.

c) La partie C correspond à la fixation des dernières molécules d'eau. La pente, de l'ordre de grandeur de celle de la partie A montre que les interactions "molécules d'eau - cations" sont fortes ce qui peut être interprété par la solvation des cations.

Au delà de 20% , il y a délocalisation des cations dans la structure (cf. paragraphe 1.1.6), ce que confirme aussi les décompositions puisqu'il n'est plus possible de décomposer le domaine "moyenne fréquence" en un nombre fini de domaines élémentaires.

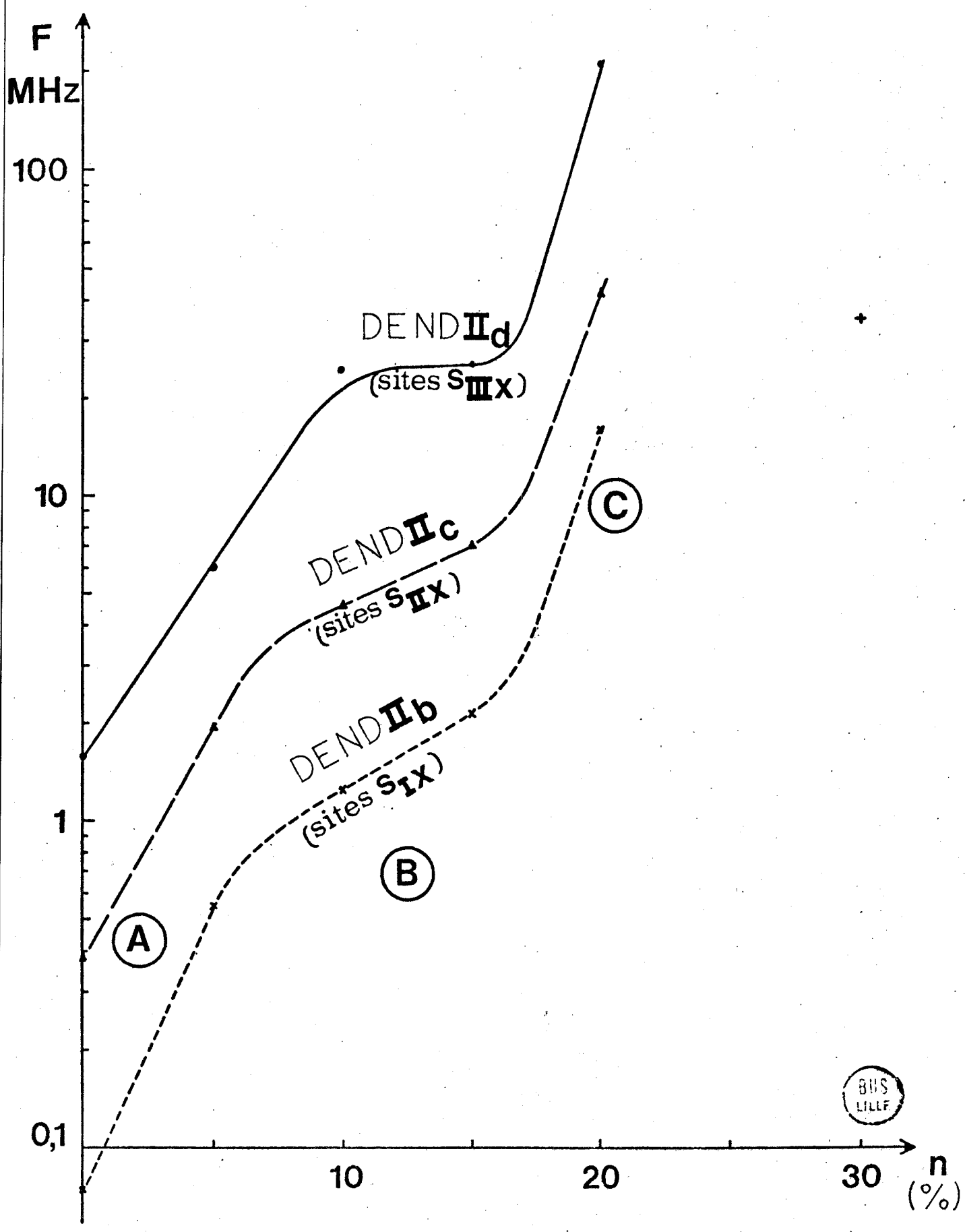


Figure 7
Evolution des fréquences critiques
des 3 DEND de la zéolithe NaX en fonction
du taux d'hydratation.

BUS
LILLE

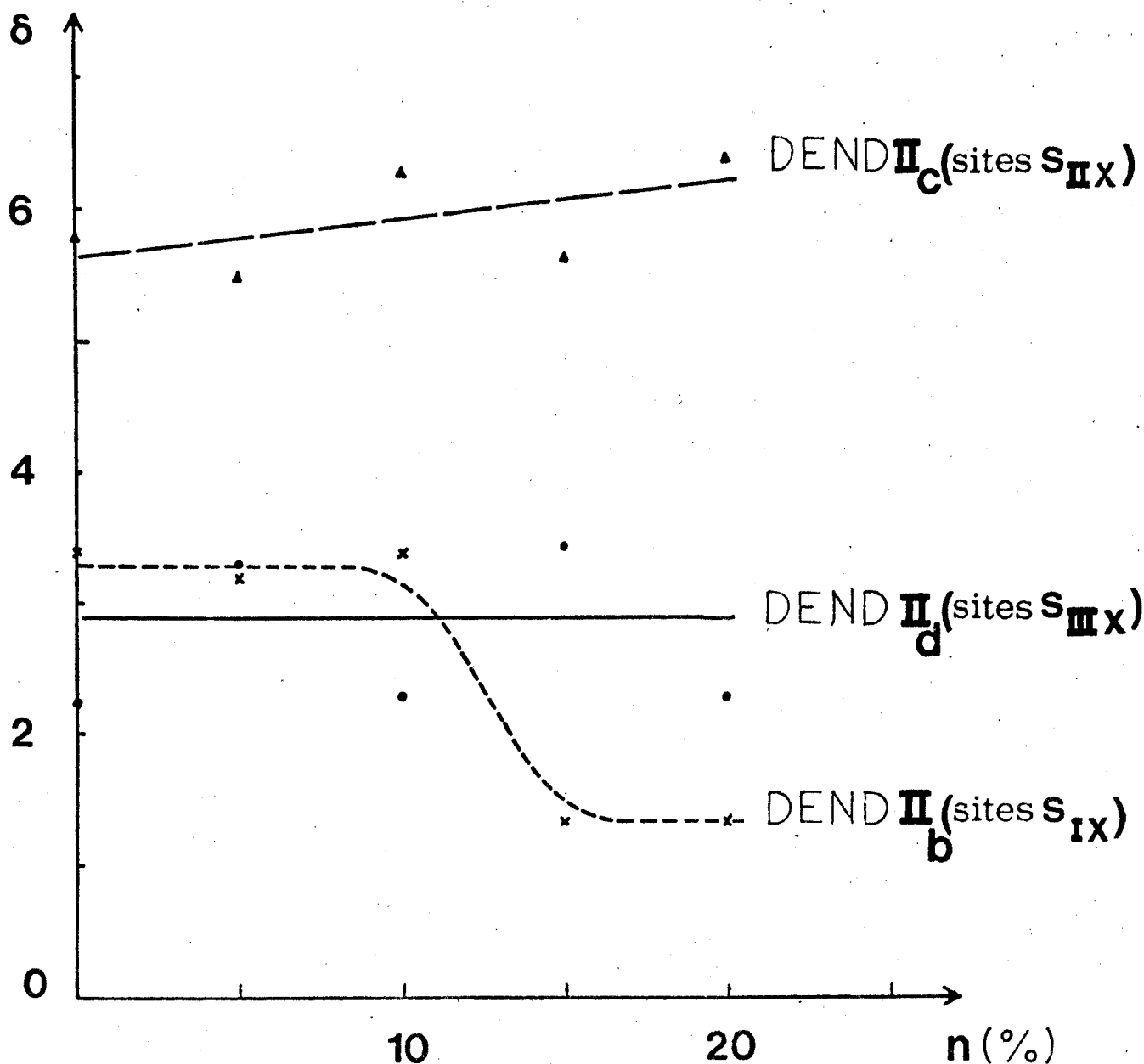


Figure 8
Evolution de l'amplitude des 3 DEND
de la zéolithe NaX en fonction de
l'hydratation.

2.4.1.2. Courbes $\delta = f(n)$



L'amplitude δ d'un DEND comme nous l'avons indiqué auparavant est fonction⁽¹¹⁾ :

- du nombre de cations de la population à l'origine de ce DEND.
- de la distance entre les sauts effectués par ces cations.

Les "paliers" relatifs aux sites S_{IIX} et S_{IIIX} montrent que le nombre de cations participant à la relaxation reste constant en fonction de l'hydratation. Par conséquent, le nombre total de cations en S_{IX} reste constant également. Pourtant, on observe une diminution de l'amplitude correspondant à ce site à partir de 10 % d'hydratation environ. Pour expliquer cette diminution d'amplitude, on peut envisager 2 hypothèses :

(i) 1ère hypothèse : blocage partiel du mouvement de tous les cations entraînant une diminution de la distance entre les sauts effectués par ces cations.

(ii) 2ème hypothèse : diminution du nombre de cations participant à la relaxation.

Ces 2 processus qui coexistent probablement résultent de l'encombrement stérique des molécules d'eau au voisinage des sites S_{IX} à partir du taux d'hydratation de 10 %.

2.4.2. CALCUL DES MOMENTS DIPOLAIRES ET DES DISTANCES "CATION - CENTRE DU SITE"

Nous avons reporté le détail du calcul des grandeurs moments dipolaires et distances "cation - centre du site" en ANNEXE par souci de clarté. L'ensemble des résultats est donné dans le tableau IV.

2.4.2.1. Moments dipolaires associés aux "populations de cations"

Les moments dipolaires sont calculés à partir d'une formule théorique donnée par CHAPOTON⁽¹⁹⁾. Il a montré en particulier que le moment dipolaire est proportionnel à l'amplitude du domaine élémentaire correspondant.

Nous distinguerons en fonction du taux d'hydratation 2 cas :

a) taux d'hydratation \leq 10 % :

L'ordre de grandeur des moments dipolaires est de 8 Debye pour les cations en S_{IX} , 7 Debye pour les cations en S_{IIX} et 4 Debye pour les cations en S_{IIIX} .

b) taux d'hydratation $>$ 10 % :

Pour les cations en sites S_{IIIX} et S_{IIX} , l'ordre de grandeur des moments dipolaires est le même que dans le cas précédent, soit respectivement 4 Debye et 7 Debye.

Pour les cations en sites S_{IX} , l'amplitude du domaine élémentaire correspondant diminue sensiblement. Nous allons interpréter cette variation en considérant les 2 hypothèses émises dans le paragraphe précédent.

Zéolithe	Taux d'hydratation	S _{IX}		S _{IIX}		S _{IIIX}		
		μ en D	r en Å	μ en D	r en Å	μ en D	r en Å	
NaX	0 %	7,95	1,66	7,04	2,06	3,78	0,78	
	5 %	7,78	1,62	6,97	2,03	4,1	0,97	
	10 %	8,03	1,67	7,43	2,17	3,88	0,8	
	15 %	hypothèse 1	5,08	1,06	7,23	2,11	4,91	1
		hypothèse 2	8	1,67				
	20 %	hypothèse 1	5,09	1,06	7,93	2,31	3,99	0,83
		hypothèse 2	8	1,67				

Tableau IV : Grandeurs caractéristiques de la zéolithe NaX hydratée à différents taux.



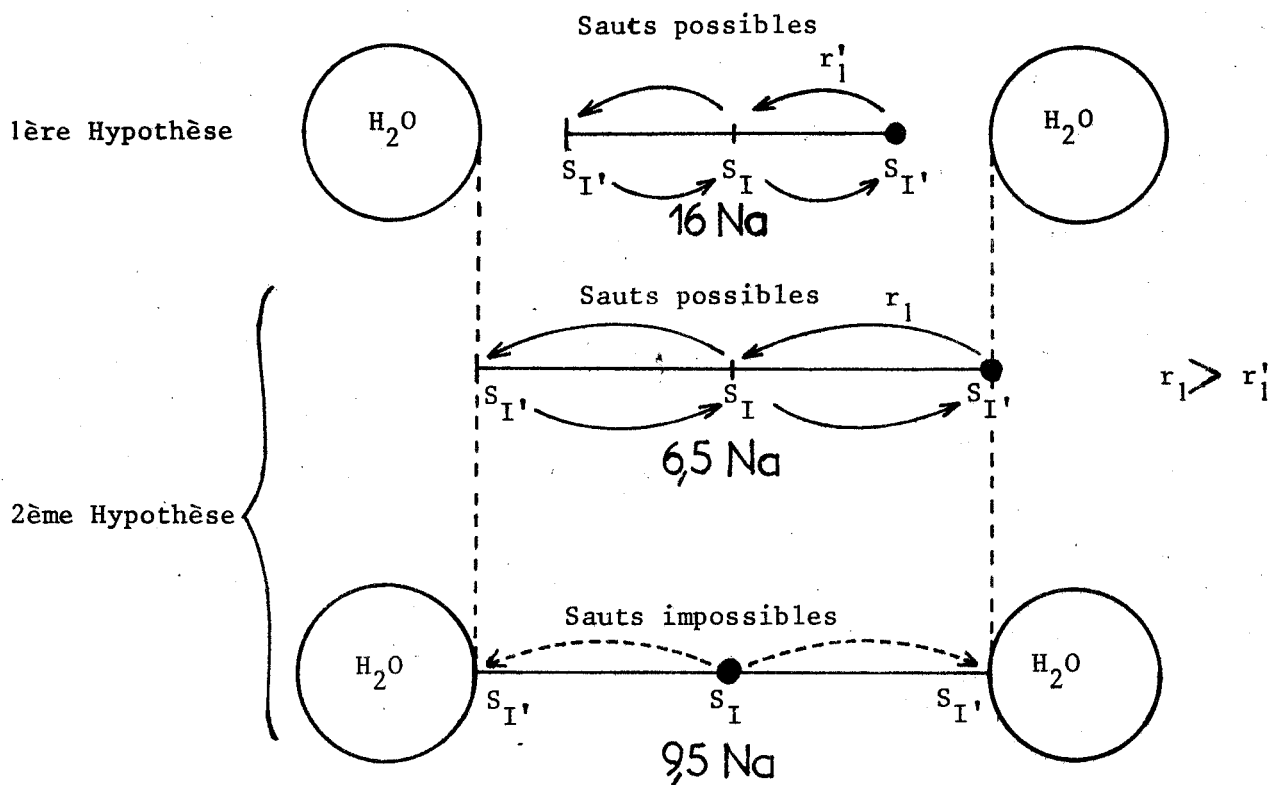
1ère hypothèse : les 16 cations en S_{IX} participent à la relaxation mais il y a diminution de la distance entre les sauts qu'ils effectuent.

Dans ce cas, le moment dipolaire associé aux cations en S_{IX} est de l'ordre de 5 Debye.

2ème hypothèse : le moment dipolaire garde une valeur constante de 8 Debye mais le nombre de cations en S_{IX} participant à la relaxation diminue.

Dans ce cas, le nombre de cations Na_{IX} participant à la relaxation est de 6,5. Ceci indique que 9,5 Na_{IX} ne participent pas à la relaxation (rappelons qu'en S_{IX} le nombre de cations reste constant et égal à 16 quel que soit le taux d'hydratation). Nous pensons que ces 9,5 Na_{IX} , "inactifs" du point de vue diélectrique sont piégés dans les prismes hexagonaux en S_I par la présence de molécules d'eau proches des positions $S_{I,6}$. Par contre, les 6,5 Na_{IX} "actifs" du point de vue diélectrique peuvent effectuer des sauts de type $S_{I,6} \rightleftharpoons S_{I,6}$. Tout se passe du point de vue électrique comme si ces cations sont situés en $S_{I,6}$ car les "temps de transit" $S_{I,6} \rightarrow S_{I,6}$ et $S_{I,6} \rightarrow S_{I,6}$ sont négligeables vis-à-vis du "temps de résidence" en $S_{I,6}$ (seul ce "temps de résidence" est observé dans la gamme de fréquence utilisée).

Nous avons représenté ces 2 hypothèses sur les schémas suivants :



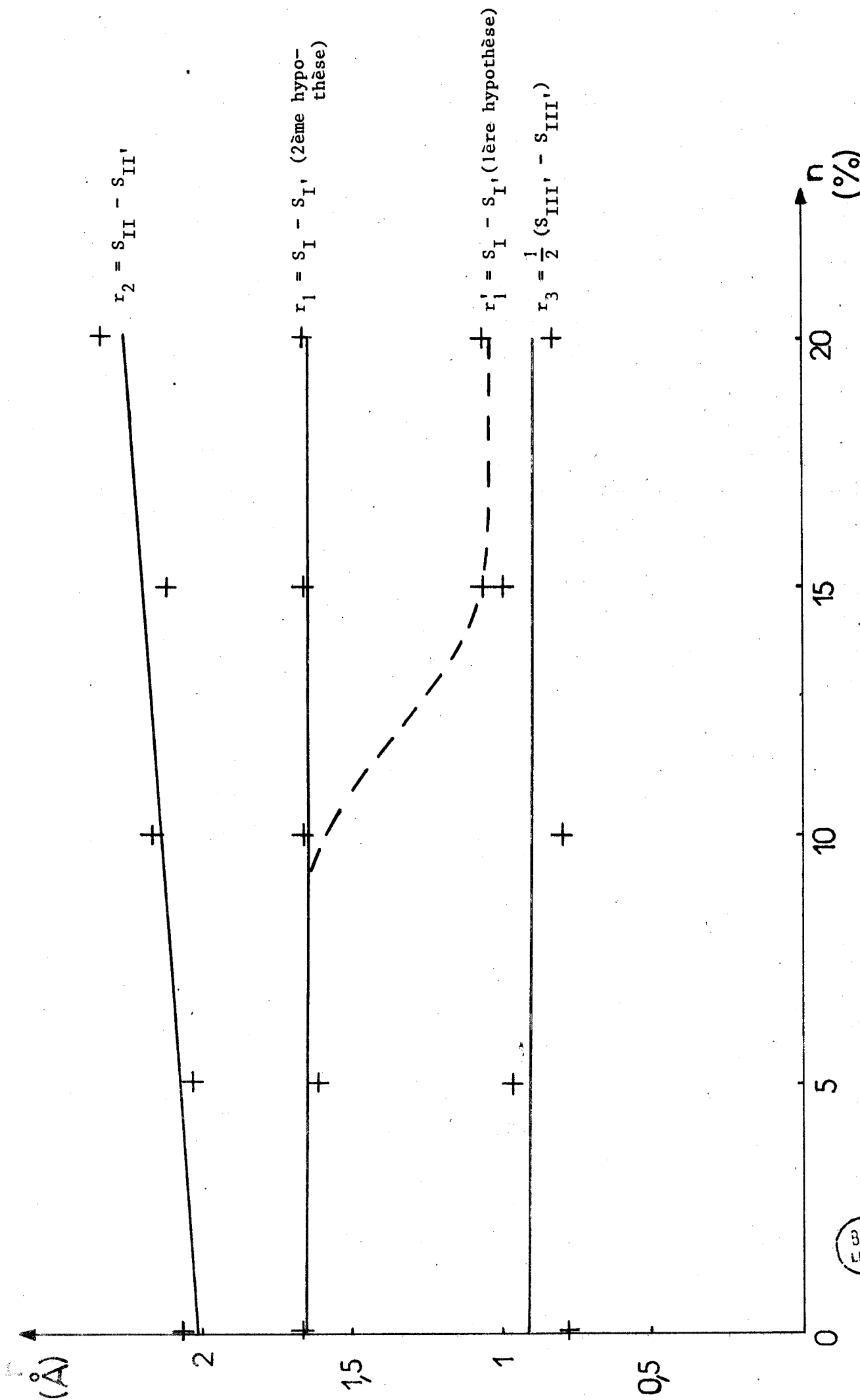


Figure 9: Evolution des distances "cation - centre du site" de la zéolithe NaX en fonction du taux d'hydratation. T = +25°C.



Les résultats obtenus en considérant la 2ème hypothèse sont à rapprocher des travaux de OLSON⁽²⁷⁾ en Spectrométrie de rayons X. Il indique l'existence de 9 cations Na en S_I et 8 en $S_{I'}$ pour la zéolithe NaX hydratée (cf. Tableau II, Chapitre I).

Le bon accord entre ces résultats à l'aide de 2 méthodes de mesures différentes nous permet de conclure en faveur de la 2ème hypothèse.

2.4.2.2. Distances "cation - centre du site"

Les distances "cation - centre du site" sont déduites à partir des valeurs des moments dipolaires. Ces distances doivent être considérées en fait comme des ordres de grandeur car de nombreux paramètres expérimentaux interviennent dans les calculs d'où le manque de précision. Néanmoins les valeurs trouvées sont compatibles avec les dimensions géométriques de la maille cristalline. Nous donnons figure 9 l'évolution de ces distances en fonction du taux d'hydratation. Pour $n > 10\%$, nous avons représenté les 2 possibilités correspondant aux 2 hypothèses précédentes en ce qui concerne le site S_{IX} .

- Pour le site S_{IX} , l'hypothèse retenue aboutit à $r_1 \approx 1,65 \text{ \AA}$, ce qui est la distance du centre du site défini par S_I à l'une des positions $S_{I'}$. Cette distance est voisine de la moitié de l'arête du prisme hexagonal ($\approx 1,4 \text{ \AA}$) comme le laisse prévoir les résultats de l'étude de diffraction de rayons X⁽¹⁶⁾.

- Pour le site S_{IIX} , $r_2 \approx 2,1 \text{ \AA}$ est la distance entre 2 positions, d'une part S_{II} confondu avec le centre du site et d'autre part $S_{II'}$. La première est au voisinage d'un bloc élémentaire et la seconde à l'intérieur de celui-ci⁽¹⁶⁾. La valeur trouvée est tout à fait plausible puisque le diamètre d'un bloc élémentaire est de $6,6 \text{ \AA}$.

- Pour le site S_{IIIX} , $r_3 \approx 0,9 \text{ \AA}$ est la distance entre le centre du site (milieu de S_{III} - $S_{III'}$) et l'une des positions $S_{III'}$. Cette valeur est comparable à celle prévue par diffraction de rayons X⁽¹⁷⁾ : $0,85 \text{ \AA}$.

2.4.3. COMPARAISON ENTRE LES ZEOLITHES NaX et NaA

Nous donnons figure 10 les courbes $F_{c_{II}} = f(n)$ relatives aux zéolites NaX et NaA ayant subi le même traitement thermique. Nous remarquons que ces 2 courbes présentent une allure identique. 2 différences apparaissent néanmoins :

- un "palier" apparaît à 15 % environ pour la zéolithe NaA et à 21 % environ pour la zéolithe NaX, soit un écart de l'ordre de 6 %.

- Depuis 0 % jusqu'à la saturation, la fréquence critique varie d'un facteur 16 pour la zéolithe NaA et d'un facteur 160 pour la zéolithe NaX.

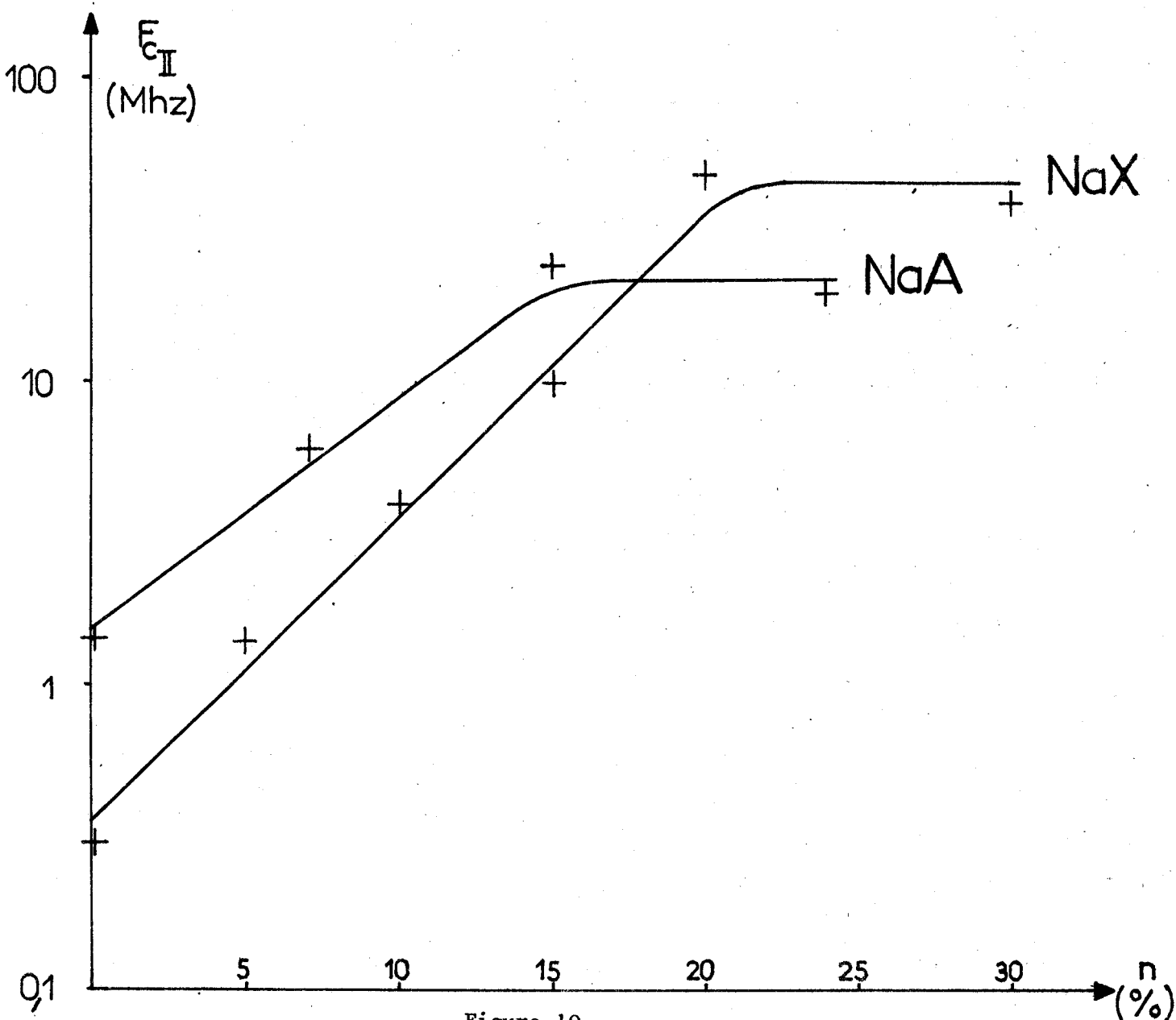


Figure 10
Evolution de F_{cII} des zéolithes NaX et NaA en fonction du
taux d'hydratation. $T = +25^{\circ}\text{C}$.

Cet écart observé sur les 2 courbes peut s'interpréter à partir de la différence de structure de ces 2 zéolithes. En particulier, pour la zéolithe NaA tous les cations sont dans la grande cavité, ils sont donc tous facilement accessibles aux molécules d'eau. Ainsi, les premières molécules adsorbées peuvent être en interactions avec tous les cations, alors que les molécules suivantes sont pratiquement sans effet sur ceux-ci.

Par contre, pour la zéolithe NaX l'existence de cations dans les blocs élémentaires les rend plus difficilement accessibles aux molécules d'eau d'où la nécessité d'hydrater à des taux élevés pour arriver à une solvation des cations correspondant au "palier" observé.

Cette interprétation n'a cependant pas un caractère général. En effet, la comparaison entre les 2 types de zéolithes est faite pour la seule température de déshydratation. Il est possible qu'à cette température, les états de déshydratation des deux zéolithes ne soient pas identiques. Néanmoins cette différence correspond au maximum à 2 % d'hydratation, ce qui est insuffisant pour expliquer l'écart de 6 % observé.

Pour confirmer nos hypothèses, il serait nécessaire d'effectuer ces mesures en fonction du taux d'hydratation pour d'autres températures de déshydratation.

2.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons montré que le domaine de relaxation "moyenne fréquence" de la zéolithe NaX, quel que soit son taux d'hydratation, est distribué. Nous avons interprété cette distribution à partir de la décomposition de ce domaine en domaines élémentaires non distribués. Dans tous les cas (sauf pour la saturation) la décomposition a abouti à 3 domaines élémentaires principaux. Ces 3 domaines élémentaires ont été attribués aux 3 populations de cations existant dans la zéolithe (Na_{IX} , Na_{IIX} , Na_{IIIX}) et dont les sauts donnent naissance à 3 mécanismes de relaxation bien distincts.

Nous avons aussi, à partir des résultats des décompositions, pu préciser la structure de la zéolithe NaX:

- en proposant une répartition des cations dans la maille cristalline. Elle est en accord avec celle donnée par Spectrométrie de rayons X: 16 Na en S_{IX} , 32 Na en S_{IIX} , 38 Na en S_{IIIX} .

- en calculant les moments dipolaires associés aux 3 populations de cations : soit 8 D pour les cations en S_{IX} , 7 D pour les cations en S_{IIX} et 4 D pour les cations en S_{IIIX} .

- en calculant les longueurs "cation - centre du site" ce qui donne 1,6 Å entre les positions S_{I} et S_{I} ; 2,1 Å entre S_{II} et S_{II} , et 1,8 Å entre 2 positions S_{III} voisines. Ces différentes valeurs sont compatibles avec les dimensions géométriques de la structure.

- en montrant que pour des taux d'hydratation supérieurs à 10 % les molécules d'eau bloquent par empêchement stérique le mouvement des cations en S_{IX} . Le nombre de cations Na_{IX} participant à la relaxation passe alors de 16 à 7 environ.

BIBLIOGRAPHIE : CHAPITRE II

- (1) B.A. GLAZUN, N.M. DUBININ, I.V. ZHILENKOV - *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser Khim*, V 9, p.1668 (1966)
- (2) B.A. GLAZUN, N.M. DUBININ, I.V. ZHILENKOV - *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser Khim*, V 5, p. 977 (1967)
- (3) B.A. GLAZUN, N.M. DUBININ, I.V. ZHILENKOV - *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser Khim*, V 5, p. 982 (1967)
- (4) V. LOHSE, H. STACH, M. HOLLNAGEL, W. SCHIRMER - *Mber. Dt. Akad. Wiss*, V 12, p. 828 (1970)
- (5) W. MATRON, G. EBERT, F.H. MULLER - *Kolloid Z-u-Z Polymere*, V 248, p. 986 (1971)
- (6) F.J. JANSEN, R.A. SCHOONHEYDT - *Trans. Faraday Soc I*, V 69, p. 1338 (1973)
- (7) R.A. SCHOONHEYDT, W. de WILDE, F. VELGHE - *J. Phys. Chem.*, V 80, p. 511 (1976)
- (8) G. RAVALITERA - D.E.A., Lille (1969)
- (9) A. CHAPOTON, G. RAVALITERA, B. VANDORPE, M. CHOQUET, A. LEBRUN - *J. Chim. Phys.*, n^o 7-8, p. 1191 (1972)
- (10) A. CHAPOTON, G. RAVALITERA, M. CHOQUET, B. VANDORPE, L. GENGBRE - *Rev. Phys.App.* V 10, p. 153 (1975)
- (11) G. RAVALITERA - Thèse de Doctorat 3ème cycle - Lille (1975)
- (12) Y. BALCOU - *C.R. Acad. Sci.*, V 274, p. 985 (1972)
- (13) A. LEBRUN - *Rev. Gen. Elec.* t. 74, p. 948, (1965)
- (14) J.M. WACRENIER, J. FONTAINE, A. CHAPOTON, A. LEBRUN - *Rev. Gen. Elec.*, t. 76 p. 719 (1967)
- (15) G. JONES - *J.C.S. Faraday I*, V 71, p. 2085 (1975)
- (16) J.V. SMITH - *Adv. Chem. Ser.* , V 101, p. 171 (1971)
- (17) W.J. MORTIER, H.J. BOSMANS - *J. Phys. Chem.*, V 75, p. 3327 (1971)
- (18) D.W. BRECK - *J. chem. Educ.*, V 41, p. 678 (1964)
- (19) A. CHAPOTON - Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques - Lille (1973)
- (20) J.M. WACRENIER - Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques - Lille (1975)
- (21) C. BOURGEOIS - Thèse de Doctorat 3ème Cycle - Lille (1975)
- (22) Ya. I. ISAKOV, A.L. KLYACHKO, GURVICH, A.T. KHUDIEV, Kh. M. MINACHEV, A.M. RUBINSTEIN - *Proc. IVth Intern. Cong. on Catalysis- Moscow* - p.1007 (1968)

.../...

.../...

- (23) R.A. SCHOONHEYDT, J.B. UYTTERHOEVEN - Adv. Chem. Ser., V 101, p. 456 (1971)
- (24) U. LOHSE, H. STACH, M. HOLLNAGEL, W. SCHIMER - Mber Dt. Akad. Wiss, V 12, p. 819 (1970)
- (25) U. LOHSE, H. STACH, M. HOLLNAGEL, W. SCHIMER - Z. Phys. Chemie, V 254, p.59(1973).
- (26) G.D. CHUKIN, B.V. SMIRNOV - Dokl. Akad. Nauk. SSSR, V 217, p. 390 (1974)
- (27) D.H. OLSON - J. Phys. Chem., V 74, p. 2758 (1970)

CHAPITRE III

ETUDE DE LA STRUCTURE DE NOUVELLES ZEOLITHES X A PARTIR D'UNE ANALYSE SYSTEMATIQUE DU DOMAINE "MOYENNE FREQUENCE" - INFLUENCE DE LA NATURE DES CATIONS.

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la zéolithe synthétique NaX par Spectrométrie diélectrique. Cette étude a permis de préciser les propriétés des cations Na à partir de l'analyse du domaine "moyenne fréquence". Il nous a paru alors intéressant de remplacer les cations Na par d'autres cations pour étudier la structure des nouvelles zéolithes ainsi réalisées.

Dans ce chapitre, nous décrivons dans une première partie la technique d'échange des cations Na par des cations monovalents et divalents. Par l'analyse systématique et fine du domaine "moyenne fréquence", nous étudions :

- dans une deuxième partie, la structure des zéolithes X ne renfermant que des cations monovalents (Li, Ag, K, NH_4) ,

- dans une troisième partie, les zéolithes X renfermant des cations divalents (Ba, Ca, Mg) et la zéolithe commerciale CaNaX.

Dans ces deux parties, les résultats obtenus sur les propriétés des cations de la structure sont comparés et discutés avec ceux donnés dans la littérature à partir de la méthode diélectrique ou à l'aide d'autres méthodes.

Le cas particulier de la zéolithe X décationisée fait l'objet du chapitre IV.

1 ère PARTIE : SYNTHÈSE DES NOUVELLES ZEOLITHES X

1.1. TECHNIQUE D'ÉCHANGE

Pour la synthèse de nouvelles zéolithes, la technique d'échange des cations a été mise au point sur les structures A⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾. Dans certains cas, un échange maximal a pu être obtenu⁽³⁾.

Dans ce travail, la méthode a été étendue au cas des structures X en essayant d'obtenir pour chaque échange le taux le plus élevé possible.

La zéolithe initiale NaX est utilisée sous forme de poudre (dimensions comprises entre 1 et 10 µm) : en effet, ce type d'échantillon facilite les opérations d'échange⁽³⁾.

Les échanges ont été réalisés en plusieurs phases, dans le but d'obtenir des informations sur le mécanisme d'échange (ceci sera repris dans les paragraphes concernant le mécanisme d'échange des cations Na).

Dans une première phase, une quantité de 40 g de zéolithe NaX saturée d'eau est mise en contact, à température ambiante, avec 250 cc d'une solution de nitrate du cation à échanger. Cette solution contient juste le nombre de cations suffisant pour réaliser un échange total. La solution est agitée en permanence pour assurer un échange homogène. Elle est renouvelée toutes les 24 heures. A chaque changement de solution, la zéolithe est lavée par 0,5 l d'eau distillée pour éliminer les cations "superficiels" non retenus dans la structure. Le taux d'échange est contrôlé après plusieurs renouvellements (4 en général), à la fin de cette première phase.

Dans une deuxième phase, la concentration de la solution est augmentée. Cette opération permet en général après plusieurs renouvellements de la solution d'augmenter le taux d'échange (voir tableau I).

Dans une dernière phase, pour obtenir le taux d'échange maximal, il est nécessaire de chauffer l'ensemble zéolithe-solution. Nous avons choisi une température de $T = +50^{\circ}\text{C}$ qui est une valeur utilisée par d'autres auteurs dans une étude analogue⁽⁵⁾⁽⁶⁾. Lorsque le taux d'échange n'évolue plus, l'échange est arrêté.

Type de cation	1ère Phase		2ème Phase		3ème Phase	
	Normalité de la solution Nombre de changements	Taux d'échange en %	Normalité Changements	Taux d'échange en %	Normalité Changements	Taux d'échange en %
Ag ⁺	Solution 2 N 3 changements à T = +25°C	100				100
Li ⁺	Solution N 4 changements à T = +25°C	66	Solution 2 N 3 changements à T = + 25°C	66	Solution 4 N 2 changements à T = +50°C	85
K ⁺	-id-	88,5	-id-	94	Solution 2N 2 changements à T = +50°C	98
NH ₄ ⁺	-id-	70	-id-	76	Solution 4N 2 changements à T = + 50°C	82
Mg ⁺⁺	-id-	70	-id-	79	Solution 2N 2 changements à T = +50°C	82
Ca ⁺⁺	-id-	94	-id-	95,5	Solution 4N 2 changements à T = + 50°C	98
Ba ⁺⁺	Solution 0,7 N 4 changements à T = + 25°C	90	Solution 0,7 N 3 changements à T = + 50°C	98		98

Tableau I - Phases principales dans les échanges de cations sur la zéolithe NaX.
Taux d'échanges obtenus.



1.2. CONTROLE DU TAUX D'ECHANGE

Le contrôle du taux d'échange est effectué par absorption atomique sur 200 mg de zéolithe que l'on dissout dans une solution d'acide chlorhydrique. Il est possible d'obtenir les rapports $\frac{Na}{Al}$ et $\frac{M}{Al}$ où M est le symbole du nouveau cation. On doit évidemment avoir $\frac{Na}{Al} + \frac{M}{Al} = 1$. La valeur du taux d'échange est donnée par cette méthode à 1 % près.

Pour tous les échanges effectués, les dosages ont montré qu'il n'y a pas eu de décationisation et de départ d'aluminium, ceci aux erreurs de mesure près.

Nous donnons dans le tableau I les différents types de cations échangés, la concentration des solutions utilisées, le nombre de renouvellement des solutions et les taux d'échanges intermédiaires et finaux.

La figure 1, donne pour tous les nouveaux cations, le taux d'échange en fonction du rayon ionique. Cette courbe montre que les cations ayant un petit rayon ionique (Li^+ , Mg^{++}) ou un grand rayon ionique (NH_4^+) ne permettent que des échanges partiels de 85 % au maximum. Pour les autres cations de notre étude, l'échange peut être total. Ces différents taux d'échanges ont été observés par d'autres auteurs également^(6 à 10). Nous avons rassemblé l'ensemble de ces résultats dans le tableau II.

Remarque : Nous notons les nouvelles zéolithes X respectivement : $LiNaX$, AgX , KX , NH_4NaX , $MgNaX$, CaX , BaX et d'une manière générale pour les zéolithes à cations monovalents M^+X et celles à cations divalents $M^{++}X$.

1.3. SPECTRES DE DIFFRACTION DE RAYONS X

Les clichés de "poudre" effectués sur les zéolithes X après échange et traitement thermique (à 400°C) présentent dans tous les cas (sauf pour Ba^{++}) des raies parfaitement définies.

Ceci montre que lors de l'échange des cations Na^+ par des cations monovalents et divalents (sauf pour Ba^{++}), la structure cristalline est conservée.

1.4. PREPARATION DES ECHANTILLONS DIELECTRIQUES

Les échantillons des nouvelles zéolithes X ainsi réalisés subissent une déshydratation à 400°C sous azote sauf pour la zéolithe NH_4NaX qui est détruite à une telle température. Cette zéolithe a donc été soumise à un traitement particulier : déshydratation à température ambiante sous un vide poussé ($2 \cdot 10^{-5}$ T). Ce traitement permet à la zéolithe de conserver sa cristallinité, mais ne permet pas une déshydratation totale.

Les nouvelles zéolithes X sont alors enrobées dans une huile aux silicones qui les protège de l'influence du milieu extérieur (voir ANNEXE). Elles sont ensuite placées dans la cellule de mesure diélectrique. Le tassement s'effectue par gravité. En effet, il n'est pas nécessaire sur des échantillons en poudre de procéder à une compression : le procédé par gravité permet dans ce cas d'obtenir des amplitudes importantes (cf. paragraphe 2.1.1. de ce chapitre).

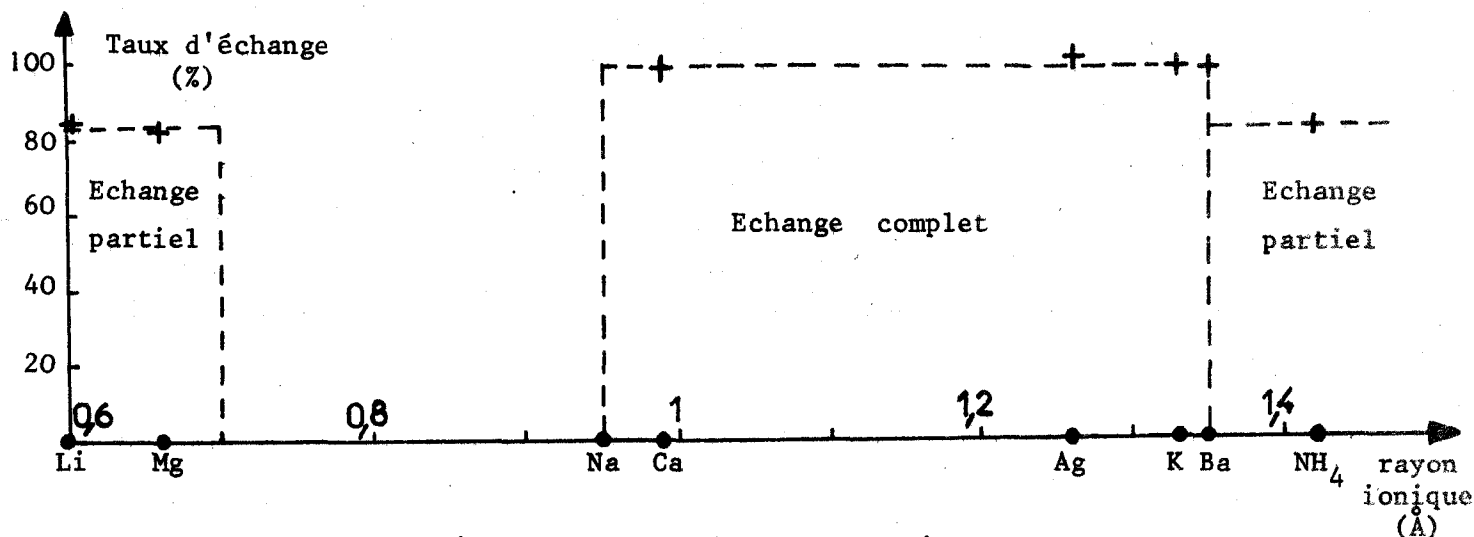


Figure 1 : Evolution du taux d'échange en fonction du rayon ionique des cations.

Cations	Taux d'échange obtenu dans ce travail	Taux donné dans la littérature	Références bibliographiques
Li ⁺	85 %	83 %	(7)
Ag ⁺	100 %	100 %	(9)
K ⁺	98 %	100 %	(7)
NH ₄ ⁺	82 %	76 %	(8)
Ca ⁺⁺	98 %	100 %	(6)
Ba ⁺⁺	98 %	100 %	(6)
Mg ⁺⁺	82 %	80 %	(10)

Tableau II : Comparaison entre les taux d'échanges obtenus dans ce travail et ceux obtenus par d'autres auteurs.

2ème PARTIE : ETUDE DE LA STRUCTURE DES ZEOLITHES X RENFERMANT
UNIQUEMENT DES CATIONS MONOVALENTS.

2.1. ETUDE DIELECTRIQUE DES NOUVELLES ZEOLITHES X

Les spectres diélectriques des zéolithes M^+X ont été relevés sur les échantillons déshydratés dans les conditions définies au paragraphe 3.1.4. Ces spectres ont été tracés en fonction de la fréquence pour plusieurs températures.

2.1.1. ETUDE EN FONCTION DE LA FREQUENCE A T = + 25°C

Nous donnons figure 2 les spectres diélectriques des zéolithes M^+X relevés entre 1 Hz et 4 GHz à T = +25°C. Nous constatons que l'allure générale du spectre des zéolithes M^+X subit des modifications par rapport à celui de la zéolithe initiale NaX.

- Pour la partie moyenne fréquence, le domaine II existe dans tous les cas. On constate qu'il est fortement distribué et que sa fréquence critique varie sensiblement d'une zéolithe à l'autre : par exemple 35 kHz pour AgX à 350 kHz pour NaX.

- Pour la partie basse fréquence, il apparaît un domaine (II_A) pour la zéolithe NaX seulement. Ce domaine existe avec tous les échantillons de zéolithe commerciale en poudre. Rappelons qu'il est attribué aux cations des cavités périphériques des cristaux. En effet, l'huile enrobante pénètre dans ces cavités (11) et perturbe le mouvement des cations. On peut penser que le fait d'échanger les cations Na est à l'origine de la disparition de ce domaine sur les zéolithes M^+X .

2.1.2. ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE MESURE

Nous donnons figure 3 les spectres diélectriques en fonction de la température pour une seule zéolithe (AgX) car les autres zéolithes M^+X ont un comportement identique en fonction de la température.

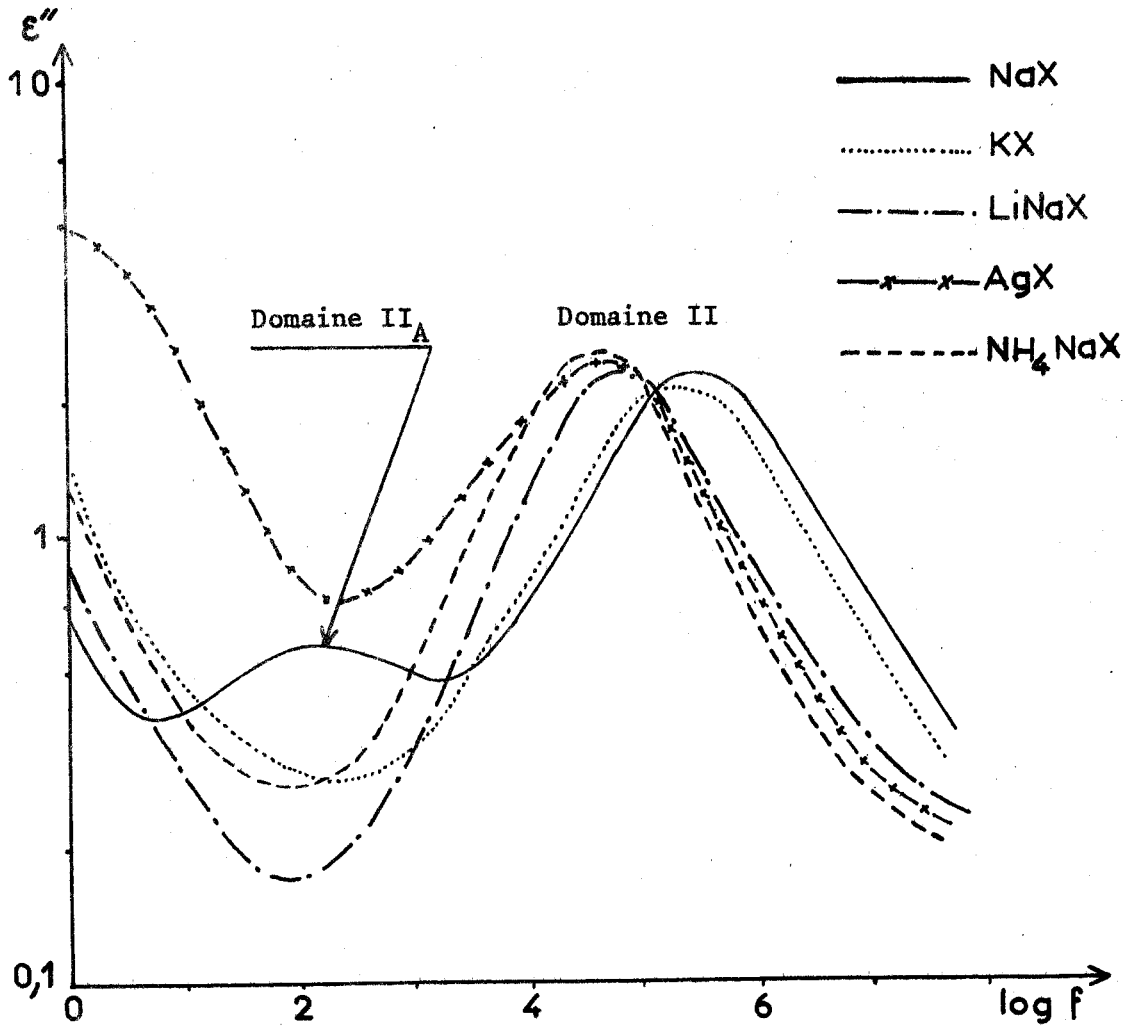


Figure 2

Spectres hertziens des zéolithes M^+X . Etat déshydraté. $T = +25^\circ\text{C}$.



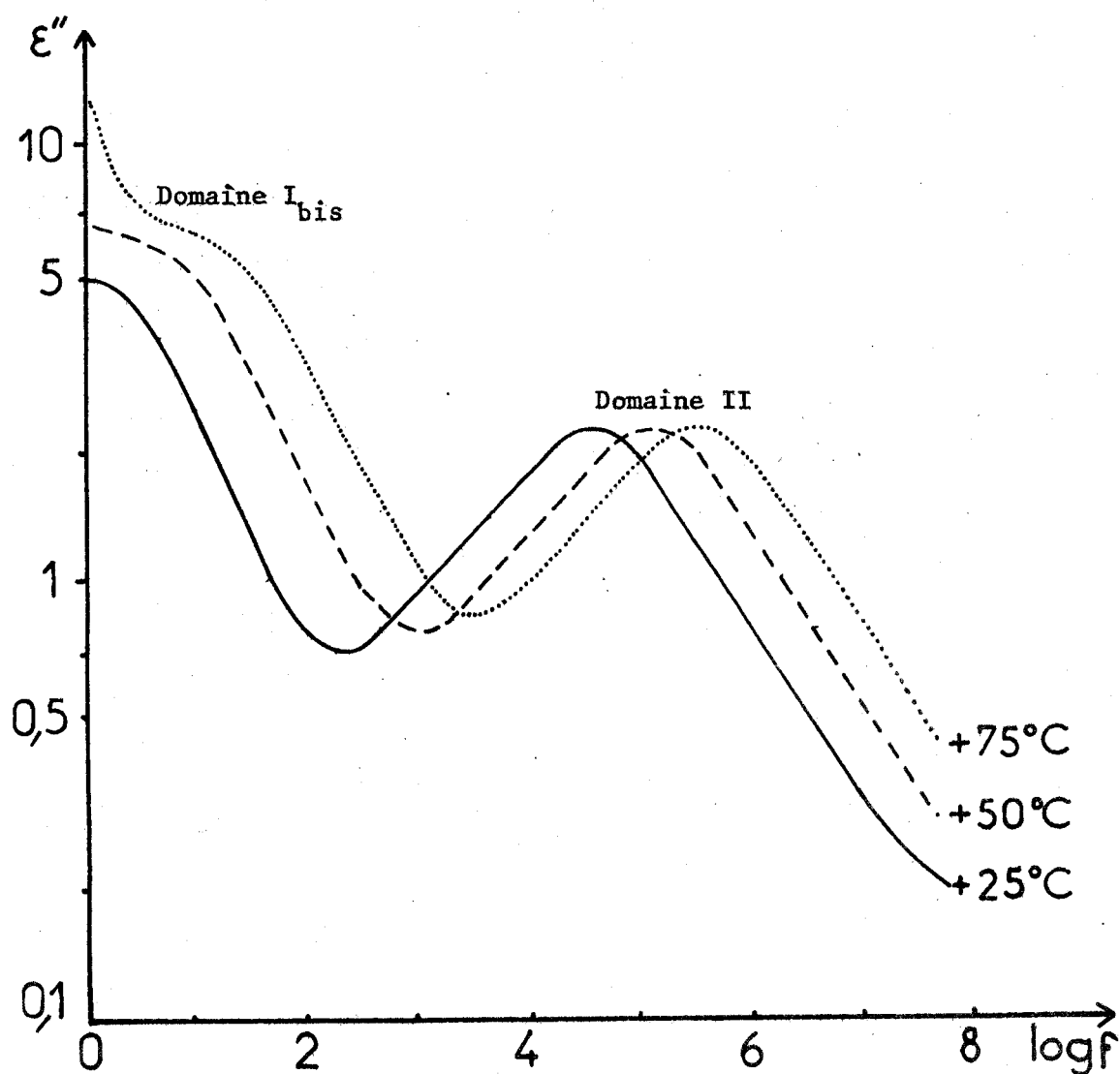


Figure 3 : Spectres diélectriques de la zéolithe AgX à différentes températures.

- Pour la partie moyenne fréquence, le relevé des spectres hertziens à différentes températures permet de déterminer l'énergie d'activation du domaine II.

- Pour la partie basse fréquence, un domaine de polarisation interfaciale de type I_{bis} est mis en évidence. A $T = +75^{\circ}\text{C}$ ce domaine apparaît nettement sur le spectre hertzien de AgX avec une fréquence critique voisine de 10 Hz.

Nous avons résumé dans le tableau III les valeurs caractéristiques du domaine "moyenne fréquence" des zéolithes M^+X .

Nature du cation	Na ⁺	Li ⁺	Ag ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	
Etat d'hydratation	Déshydraté à 400° C					déshydraté à T = +25°C sous 2.10 ⁻⁵ T
Domaine II	Fréquence critique à T = +25°C	350 kHz	60 kHz	35 kHz	250 kHz	40 kHz
	ϵ''_{Max} à T = + 25°C	2,3	2,2	2,3	2,2	2,6
	$\Delta \epsilon'$ à T = +25°C	8,5	7,4	8,9	8,3	7,9
	Energie d'activation en eV	0,31	0,4	0,44	0,35	0,7
	Distribution	Importante dans tous les cas.				

Tableau III : Valeurs caractéristiques à T = +25°C du domaine II des nouvelles zéolithes X à cations monovalents.

2.2. ETUDE DE L'INFLUENCE DES CATIONS A PARTIR DE L'ANALYSE GLOBALE DU DOMAINE "MOYENNE FREQUENCE"

Dans le chapitre II, nous avons montré que le domaine de relaxation "moyenne fréquence" de la zéolithe NaX est lié à l'ensemble des cations Na de la structure. Ce domaine existe lui aussi sur les nouvelles zéolithes X avec cependant des valeurs de fréquence critique et d'énergie d'activation différentes d'une zéolithe à l'autre (cf. tableau III). Or, dans la structure de ces zéolithes, le seul changement intervenu est le changement des cations. Ces cations, par leurs propriétés différentes, sont donc à l'origine des modifications de fréquence critique et d'énergie d'activation observées.

Ce résultat nouveau confirme l'interprétation donnée au chapitre II, à savoir que les cations sont à l'origine du domaine "moyenne fréquence" des zéolithes X.

Nous avons tracé les courbes (figures 4 à 8) donnant l'évolution de la fréquence critique du domaine II en fonction respectivement de la masse atomique, de l'électronégativité (selon SANDERSON⁽¹²⁾) et du rayon ionique (selon PAULING⁽¹³⁾) ainsi que l'énergie d'activation et la variation $\Delta \epsilon' = \epsilon'_{SII} - \epsilon'_{II}$ en fonction du rayon ionique.

(*) Les valeurs ϵ'_{SII} et ϵ'_{II} sont déduites du diagramme de Cole et Cole du domaine II. Ce sont les valeurs ϵ' respectivement en amont et en aval de ce domaine.

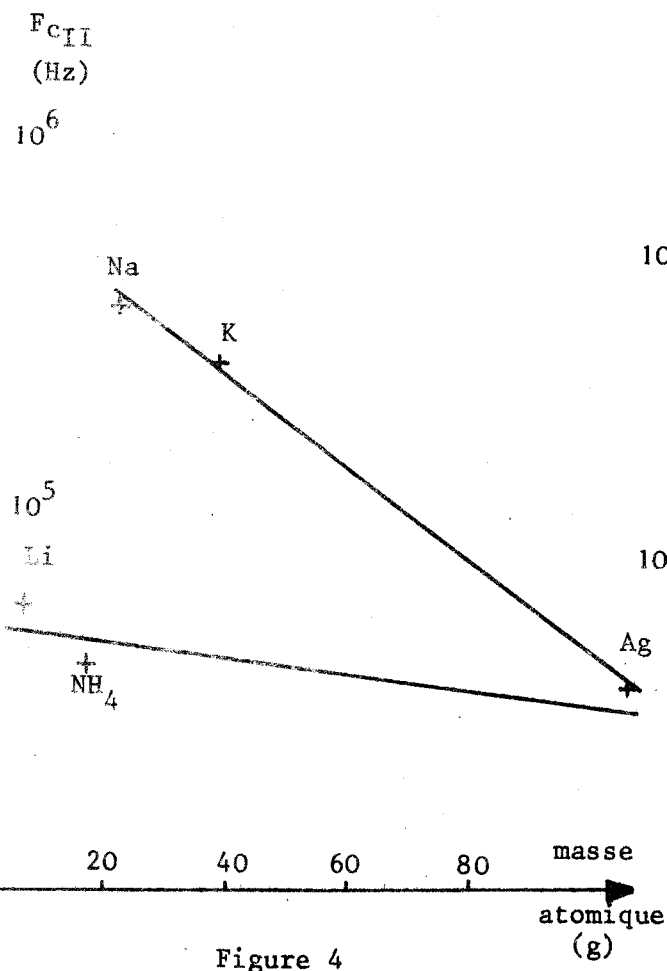


Figure 4

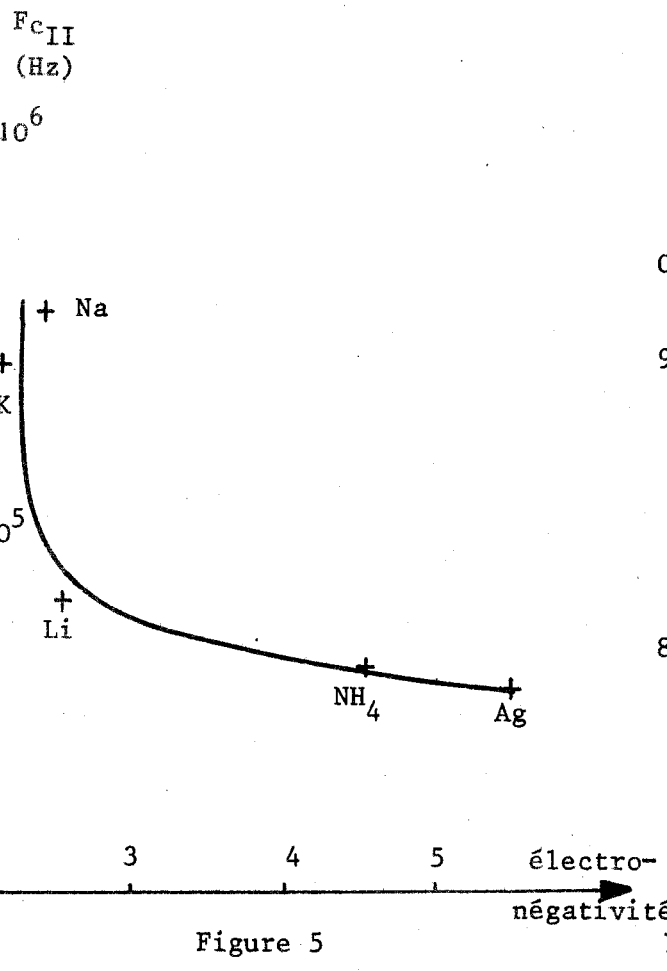


Figure 5

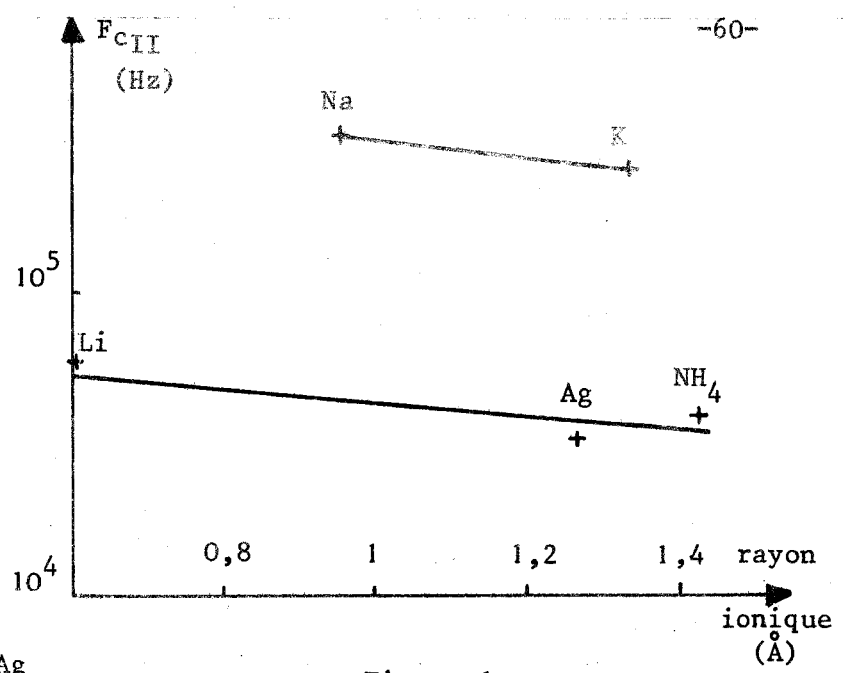


Figure 6

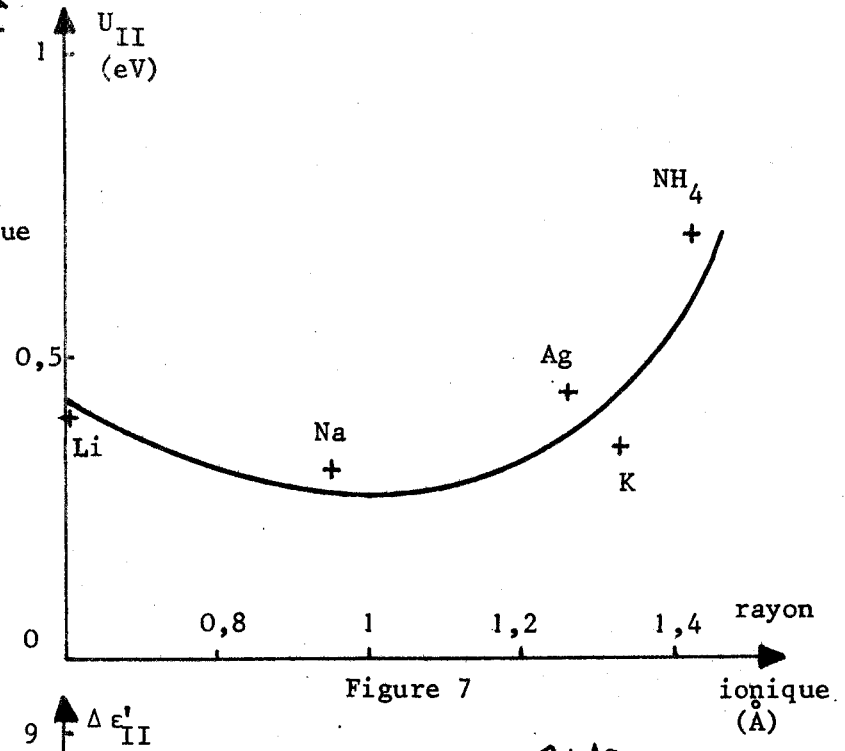


Figure 7

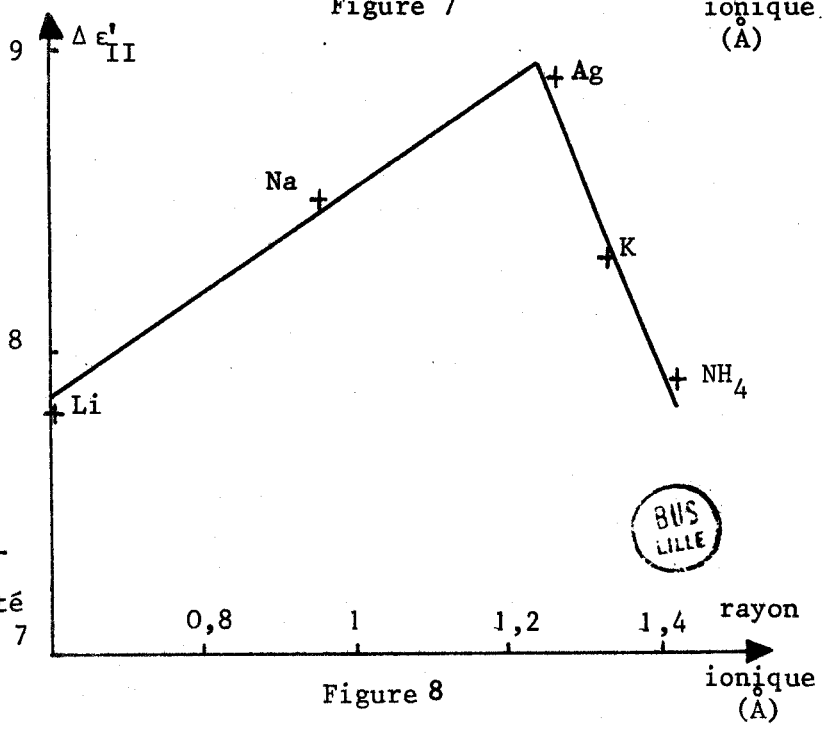


Figure 8



On constate qu'il n'est pas possible de relier de manière simple les grandeurs caractéristiques du domaine II des structures X aux paramètres des cations. Une conclusion analogue a été tirée par plusieurs auteurs⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ dans le cas de la conductivité observée sur ces structures.

Nous allons néanmoins essayer d'expliquer l'évolution de la fréquence critique à partir des paramètres des cations. Rappelons qu'elle est liée à la mobilité de ceux-ci et plus précisément à la fréquence des sauts qu'ils effectuent dans les sites. Cette mobilité dépend principalement des 2 paramètres : rayon ionique et masse atomique.

a) Pour la masse atomique : lorsqu'elle augmente la mobilité des cations diminue ce qui entraîne une diminution de la fréquence critique.

b) Pour le rayon ionique : lorsqu'il augmente, l'effet sur la mobilité est plus complexe car celle-ci dépend dans ce cas de 2 types d'interactions : électrostatiques et mécaniques.

- Interactions électrostatiques : il faut distinguer les forces d'attraction (avec la "surface anionique") et les forces de répulsion (avec les autres cations).

Lorsque le rayon ionique augmente, les forces d'attraction coulombienne diminuent, ce qui a pour effet d'augmenter la mobilité. Par contre, les forces de répulsion augmentent d'où un effet opposé sur la mobilité. Ces 2 forces ont donc un rôle antagoniste sur la fréquence critique lorsque le rayon augmente.

- Interactions mécaniques : Lorsque le rayon augmente, l'encombrement stérique croît d'où une diminution de la mobilité, donc de la fréquence critique.

Nous avons résumé dans le tableau IV A ces différentes conclusions.

	Rayon ionique ↗			Masse
	Forces Attraction "cation-surface" ↘	Forces Répulsion "Cation-Cation" ↗	Encombrement stérique ↗	↗
Effet sur la Fréquence critique	↗	↘	↘	↘

Tableau IV A : Effet sur la fréquence critique du domaine II d'une augmentation du rayon ionique et de la masse des cations.

Cations	Rayon ionique	Masse	Fréquence critique Domaine II	Effet prépondérant
Li	0,6 Å	7 g	60 kHz	Référence
Na	0,95 Å	23 g	350 kHz	Attraction
Ag	1,26 Å	107 g	35 kHz	Masse
K	1,33 Å	39 g	250 kHz	Attraction
NH ₄	1,42 Å	17 g	40 kHz	Encombrement répulsion

Tableau IV B : Effet prépondérant sur la valeur de la fréquence critique du domaine II des nouvelles zéolithes M⁺X.

Nous donnons dans le tableau IV B pour les différents cations monovalents les valeurs : rayon ionique, masse et fréquence critique. D'après ce tableau, le cation Li a le plus faible rayon ionique et la masse la plus petite. On le prend comme référence. La fréquence critique (F_c) observée avec les autres cations est comparée à celle de ce cation ($F_{c_{Li}}$), 2 cas peuvent être distingués :

- $F_c > F_{c_{Li}}$: avec les cations Na et K. D'après le tableau IV A, la diminution des forces d'attraction "cation - surface" liée à l'augmentation du rayon est prépondérante vis-à-vis des autres effets (forces de répulsion, encombrement stérique, masses plus élevées).

- $F_c < F_{c_{Li}}$: avec les cations Ag et NH₄. D'après le tableau IV A, les effets liés aux forces de répulsion, à l'encombrement stérique, aux masses sont prépondérants vis-à-vis des forces d'attraction. De façon plus précise, pour Ag la masse est l'effet prépondérant et pour NH₄ ce sont les forces de répulsions et l'encombrement stérique. Signalons que pour ce dernier, l'existence des liaisons hydrogène avec la surface contribuent à bloquer le mouvement de ce cation.

Remarque : la valeur de fréquence critique observée avec le cation Li (60 kHz) est faible par rapport à celle de la zéolithe initiale NaX. Ceci s'explique par les forces d'attraction "cations - surface anionique" très fortes dans le cas du Lithium puisque son rayon ionique est de 0,6 Å seulement.

2.3. ETUDE DES "POPULATIONS DE CATIONS" A PARTIR DE L'ANALYSE FINE DU DOMAINE "MOYENNE FREQUENCE"

Dans le chapitre II, nous avons montré l'existence de 3 "populations de cations" dans la zéolithe NaX. Pour les nouvelles zéolithes X, on peut s'attendre au même nombre de populations, ceci pour 2 raisons :

- tout d'abord, la cristallinité de la structure n'est pas affectée par les échanges (cf. paragraphe 3.1.3.) donc il doit exister 3 types de sites sur ces nouvelles zéolithes.

- d'autre part, un taux d'échange élevé permet aux "nouveaux cations" d'occuper ces 3 types de sites.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons décomposé le domaine II des nouvelles zéolithes.

2.3.1. RESULTATS DES DECOMPOSITIONS

Pour toutes les zéolithes M^+X , la décomposition du domaine "moyenne fréquence" en un nombre fini de domaines élémentaires a été possible. Elle aboutit à 5 domaines que nous notons dans l'ordre des fréquences critiques $II_a, II_b, II_c, II_d, II_e$. L'ensemble des résultats des décompositions est rassemblé dans le tableau V : les paramètres fréquence critique et amplitude des domaines élémentaires sont notés respectivement F et δ . L'écart en ϵ' et ϵ'' entre le domaine II expérimental et le domaine II synthétisé est donné. Il est de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure ce qui atteste la validité de ces décompositions.

Remarques : a) Nous avons fait figurer dans le tableau V les résultats concernant la zéolithe initiale NaX. Nous avons déjà donné dans le chapitre II les résultats d'une telle décomposition, mais sur un type d'échantillon différent. Dans les 2 cas, le même nombre de domaines élémentaires est obtenu, les valeurs d'amplitudes et de fréquence critique sont comparables. Ceci montre que les décompositions sont indépendantes du type d'échantillon diélectrique utilisé (granules tassés par compression, poudre tassée par gravité...).

b) L'écart le plus élevé en ϵ'' sur la zéolithe AgX provient de la valeur importante de ϵ'' en basse fréquence qui est due à la contribution du domaine I_{bis} au domaine II.

Zéolithes		NaX		KX		AgX		LiNaX		NH ₄ NaX	
		F	δ	F	δ	F	δ	F	δ	F	δ
DEND principaux	II _a	6,3kHz	0,83	6,6kHz	0,66	320	1,27	800	0,34	230	0,45
	II _b	86 kHz	2,07	55 kHz	1,8	5,4 kHz	1,87	12,6kHz	1,27	3kHz	0,65
	II _c	470 kHz	3,58	255kHz	3,04	36 kHz	3,51	49 kHz	2,92	24kHz	3,67
	II _d	2,9MHz	1,31	1,47MHz	1,55	230 kHz	1,98	230kHz	1,9	110kHz	2,68
	II _e	24 MHz	0,57	14 MHz	0,69	2,7 MHz	0,76	1,8MHz	0,69	1,1MHz	0,74
	Ecart en ε'	0,5 %		0,4 %		0,5 %		0,4 %		0,4 %	
Ecart en ε''	3 %		4,2 %		6 %		4,3 %		4,4 %		

Tableau V : Résultats des décompositions du domaine "moyenne fréquence" des zéolithes M⁺X .

Parmi les 5 DEND obtenus, nous ne reviendrons pas sur les domaines II_a et II_e qui sont liés à des phénomènes parasites ainsi que nous l'avons montré au chapitre II.

Il reste alors pour les nouvelles zéolithes X à cations monovalents 3 DEND "significatifs" ou principaux : les domaines notés II_b , II_c , II_d .

2.3.2. ATTRIBUTION DES DOMAINES ELEMENTAIRES

Nous allons distinguer 2 cas : d'une part les zéolithes échangées totalement et d'autre part les zéolithes échangées partiellement.

2.3.2.1. Zéolithes renfermant 1 type de cation: cas des zéolithes KX et AgX

Les 3 DEND principaux obtenus sur ces zéolithes mettent en évidence l'existence de 3 "populations de cations" dans ces structures. Ces 3 "populations de cations" sont celles des 3 types de sites existant dans la zéolithe initiale NaX. L'attribution des DEND aux "populations de cation" est par analogie avec la zéolithe NaX : II_b → cations S_{IX} , II_c → cations S_{IIX} , II_d → cations S_{IIIX} . Comme l'échange des cations est total et compte-tenu de l'hypothèse de remplissage des sites (à savoir les sites les plus stables sont remplis complètement) la répartition des 3 populations de "nouveaux cations" est donc 16 S_{IX} , 32 S_{IIX} et 38 S_{IIIX} .

Nous donnons figures 9 et 10 le diagramme de Cole et Cole du domaine II des zéolites KX et AgX. Nous y avons représenté les domaines élémentaires et noté les populations de cations "associées".

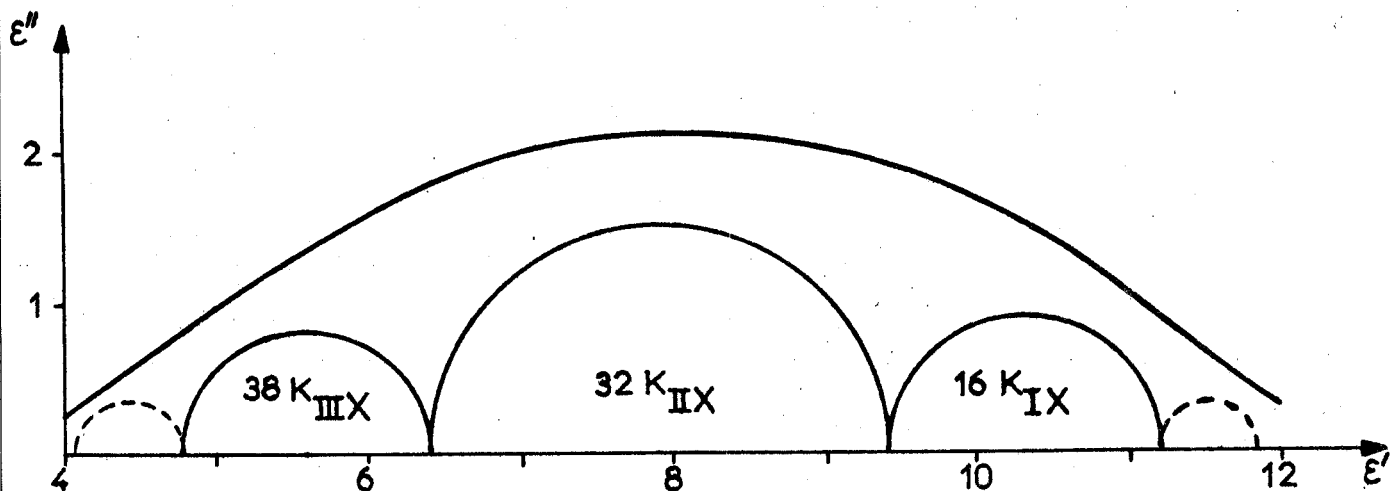


Figure 9 : Décomposition du domaine II de la zéolithe KX déshydratée. $T = +25^{\circ}\text{C}$.

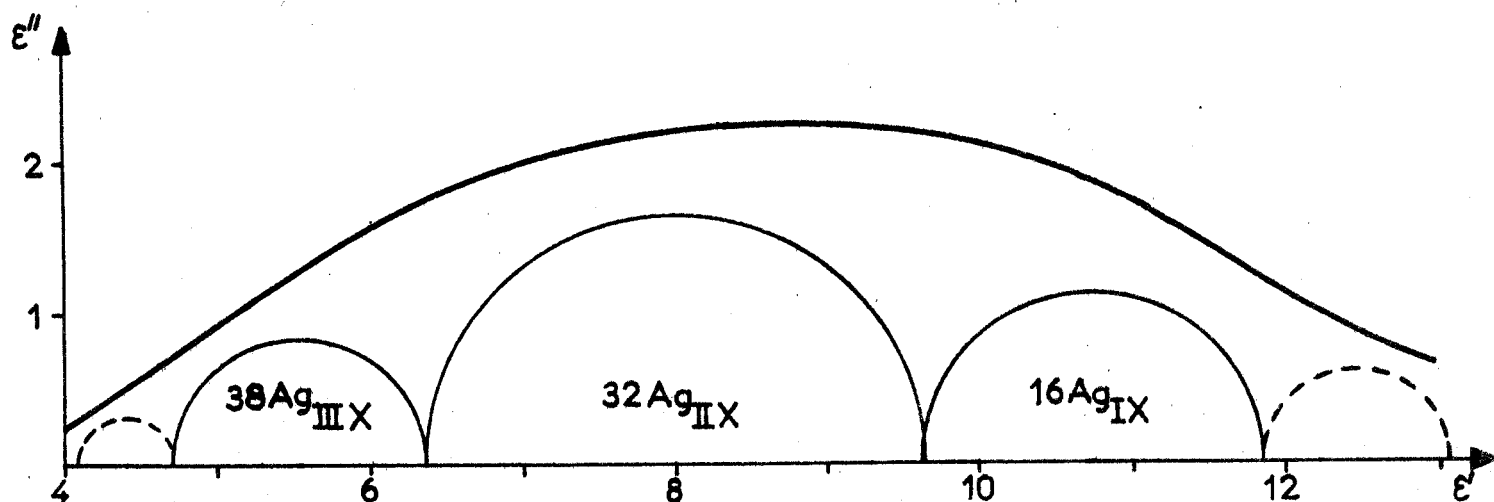


Figure 10 : Décomposition du domaine II de la zéolithe AgX déshydratée. $T = +25^{\circ}\text{C}$.

2.3.2.2. Zéolites renfermant 2 types de cations

a) Cas de la zéolithe LiNaX

Pour cette zéolithe, la décomposition en 3 DEND principaux (voir figure 11) met en évidence 3 populations de cations. Pour les déterminer, il faut envisager tous les cas possibles de répartitions. Un très grand nombre de solutions existent: on peut les classer en 3 types.

1er type de solutions : les 13 cations Na résiduels sont répartis dans les 3 types de sites. Il faut compléter ensuite chacun de ces sites par des cations Li. Ceci aboutit à 6 "populations de cations" d'où l'existence de 6 domaines élémentaires. Ce type de solutions est réjeté compte-tenu des 3 domaines obtenus.

2ème type de solutions : Les cations Na sont répartis dans 2 types de sites, ceci entrainerait l'existence de 5 domaines élémentaires. Ces solutions sont donc à rejeter aussi.

3ème type de solutions : Les cations Na sont placés dans un seul site. Il y a alors 3 répartitions possibles. Nous les donnons dans le tableau VI. Une seule répartition (la 1ère dans le tableau) correspond à l'existence de 3 domaines élémentaires, elle est par conséquent retenue.

	S _{IX}	S _{IIX}	S _{IIIX}
1ère répartition	13 Na	32 Li	41 Li
2ème répartition	16 Li	13 Na + 19 Li	38 Li
3ème répartition	16 Li	32 Li	25 Li + 13 Na

Tableau VI : Répartitions possibles des cations de la zéolithe LiNaX.

Pour l'attribution des domaines correspondant aux cations Li en S_{IIX} et S_{IIIX}, le critère "fréquence critique" donne $F_{LiIIX} < F_{LiIIIX}$. Pour le domaine correspondant aux cations Na en S_{IX}, il y a une ambiguïté sur la fréquence critique car on peut avoir soit $F_{NaIX} < F_{LiIIX}$ soit $F_{LiIIX} < F_{NaIX}$. Pour lever cette ambiguïté, il faut considérer les valeurs des amplitudes (rappelons qu'elles sont, en première approximation, proportionnelles au nombre de cations). Dès lors, une seule attribution est possible : II_b → 13 Na_{IX}, II_c → 32 Li_{IIX}, II_d → 41 Li_{IIIX}.

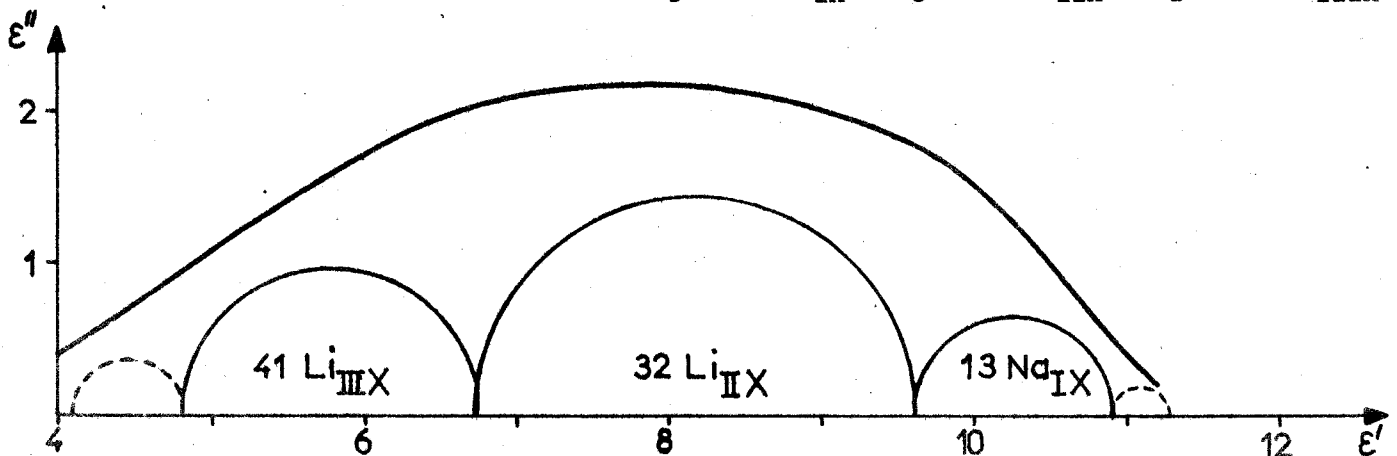


Figure 11 : Décomposition du domaine II de la zéolithe LiNaX déshydratée . T = + 25°C.

b) Cas de la zéolithe NH_4NaX

La décomposition a mis en évidence 3 DEND principaux mais parmi ceux-ci le domaine II_b a une amplitude très faible (voir figure 12).

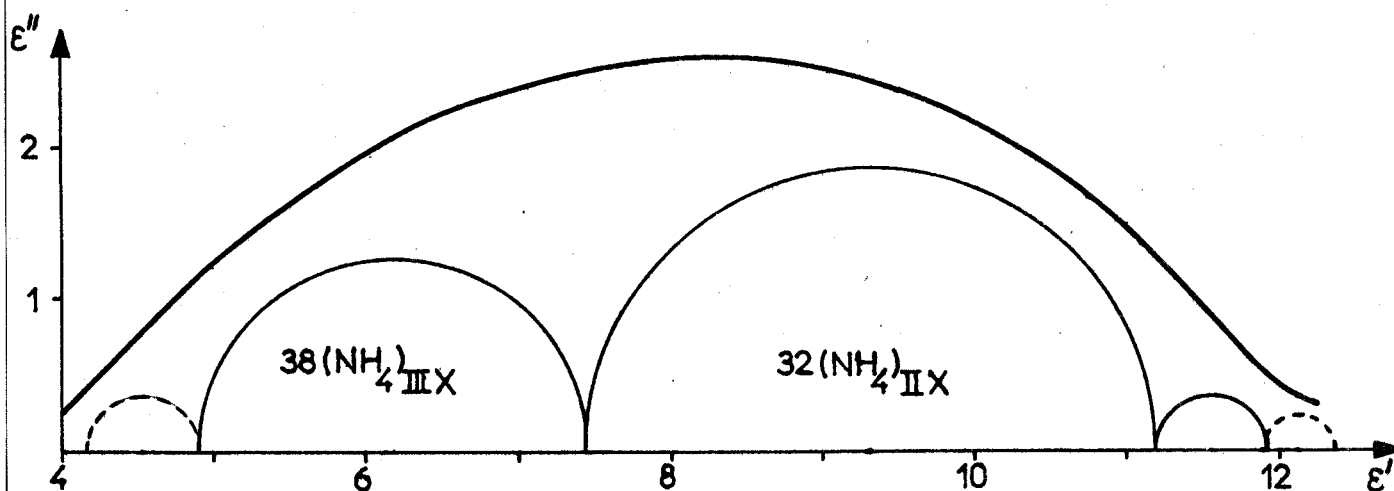


Figure 12 : Décomposition du domaine II de la zéolithe NH_4NaX déshydratée. $T = +25^\circ\text{C}$.

Pour cette zéolithe, l'encombrement stérique du cation NH_4 l'empêche de remplacer les cations Na des sites S_{IX} . Dès lors une seule répartition est possible : les 16 cations Na résiduels de cette zéolithe sont en S_{IX} , les 70 cations NH_4 se répartissent en 32 NH_4 en S_{IIX} et 38 NH_4 en S_{IIIX} .

Pour les DEND II_c et II_d , compte-tenu des fréquences critiques et des amplitudes, l'attribution se fait sans ambiguïté de la manière suivante : $\text{II}_c \rightarrow 32(\text{NH}_4)_{\text{IIX}}$ et $\text{II}_d \rightarrow 38(\text{NH}_4)_{\text{IIIX}}$.

Le domaine II_b est donc attribué aux cations Na résiduels. La faible amplitude de ce domaine ne permet pas de l'attribuer à 16 cations mais à un nombre moins important.

Rappelons que cet échantillon a subi un traitement thermique particulier : il a été déshydraté à $T = +25^\circ\text{C}$ sous 2×10^{-5} T pour éviter de détruire la structure. Néanmoins, ce traitement est insuffisant pour éliminer complètement l'eau moléculaire. Par rapport à un échantillon traité à 400°C , il reste encore environ 7 % d'eau. Comme l'ont montré plusieurs auteurs⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ cette eau en interaction très forte avec la surface est située dans les blocs élémentaires.

Dans notre cas, les 7 % d'eau représentent un remplissage pratiquement total de tous les blocs élémentaires. On se trouve dans une situation analogue à celle de la zéolithe NaX fortement hydratée lorsque tous les blocs élémentaires sont remplis d'eau moléculaire (cf. Chapitre II). Nous avons alors montré que

cette eau moléculaire située en S_I , empêche la relaxation de 9 des 16 cations Na des sites S_{IX} .

Nous pouvons appliquer ce résultat à la zéolithe NH_4NaX : le blocage des cations Na_{IX} par l'eau moléculaire explique par conséquent la diminution d'amplitude du domaine II_b qui passe d'une valeur attendue de l'ordre de 2 à la valeur 0,65.

2.3.3. GRANDEURS CARACTERISTIQUES DES "POPULATIONS DE CATIONS": MOMENTS DIPOLAIRES - DISTANCES "CATION - CENTRE DU SITE" .

A partir du modèle théorique décrit au chapitre II pour la zéolithe NaX, nous avons calculé les moments dipolaires " μ " et les distances " cation - centre du site " associées à chaque "population de cations" des nouvelles zéolithes X. Ces résultats sont résumés dans le tableau VII dans lequel est rappelée l'attribution des "populations de cations" aux domaines élémentaires principaux.

Zéolithes \ D.E.N.D	II_b			II_c			II_d		
	cations	μ	r	cations	μ	r	cations	μ	r
$Na_{86}X^{(*)}$	$16Na_{IX}$	11,1D	2,3 Å	$32 Na_{IIX}$	9,4 D	2,8 Å	$38Na_{IIIX}$	4,6D	1 Å
$K_{86}X$	$16K_{IX}$	10,25D	2,1 Å	$32 K_{II}X$	8,7 D	2,5 Å	$38K_{IIIX}$	5,1D	1,05 Å
$Ag_{86}X$	$16Ag_{IX}$	10,71D	2,25Å	$32Ag_{IIX}$	9,6 D	2,8 Å	$38Ag_{IIIX}$	5,85D	1,2 Å
$Li_{73}Na_{13}X$	$13Na_{IX}$	9,6D	2 Å	$32Li_{IIX}$	8,7 D	2,5 Å	$41Li_{IIIX}$	5,5 D	1,1 Å
$(NH_4)_{70}Na_{16}X$				$32NH_4(IIX)$	10,1 D	2,9 Å	$38 NH_4(IIIX)$	7 D	1,4 Å

Tableau VII - Grandeurs caractéristiques des populations de cations des zéolithes M^+X

Remarque : Pour la zéolithe NH_4NaX , à partir de l'amplitude du domaine II_b (0,65) et une valeur moyenne de "r" égale à 2 Å , on trouve que le nombre de cations Na_{IX} participant à la relaxation est de 7 environ. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus sur la zéolithe NaX fortement hydratée (chapitre II, paragraphe 2,4,2.)

(*) Rappelons que la formule chimique de la structure X déshydratée est :
 $(AlO_2)_{86} (SiO_2)_{106}$

A partir de ces valeurs qui ne sont que des ordres de grandeur, il n'est pas possible de tirer des propriétés générales de chaque type de cation dans un site donné. Néanmoins des valeurs "moyennes" peuvent être données :

- pour les cations en S_{IX} : $\mu \approx 10 D$ et distance $S_I - S_{I'} \approx 2,1 \text{ \AA}$
- pour les cations en S_{IIX} : $\mu \approx 9 D$ et distance $S_{II} - S_{II'} \approx 2,7 \text{ \AA}$
- pour les cations en S_{IIIX} : $\mu \approx 5,5 D$ et distance $S_{III} - S_{III'} \approx 2,3 \text{ \AA}$

Ces distances sont compatibles avec les dimensions géométriques de la structure⁽¹⁸⁾ et avec les valeurs données par spectrométrie de rayons X⁽¹⁹⁾.

2.4. DISCUSSION DES RESULTATS SUR LES NOUVELLES ZEOLITHES X A CATIONS MONOVALENTS

Dans ce paragraphe, nous allons comparer nos résultats et interprétations à ceux donnés dans la littérature par la méthode de spectrométrie de rayons X d'une part, et par la spectrométrie hertzienne d'autre part. Nous discuterons enfin du mécanisme d'échange des cations Na par des cations monovalents.

2.4.1. COMPARAISON AVEC DES ETUDES PAR SPECTROMETRIE DE RAYONS X

Des études par diffraction de rayons X ont été effectuées à notre connaissance sur 2 zéolithes X contenant uniquement des cations monovalents : la zéolithe NaX⁽²⁰⁾⁽²¹⁾ et la zéolithe KX⁽²²⁾.

Pour la zéolithe NaX (hydratée et déshydratée), ces résultats ont été discutés au chapitre II (paragraphe 2.3.5.). Rappelons que pour la répartition des cations dans la structure, il y a un bon accord entre les deux méthodes.

Pour la zéolithe KX déshydratée, W.J. MORTIER et Coll. ont déterminé la répartition des 87 cations K de leur échantillon. Nous donnons cette répartition dans le tableau VIII dans lequel nous rappelons celle que nous avons proposée.

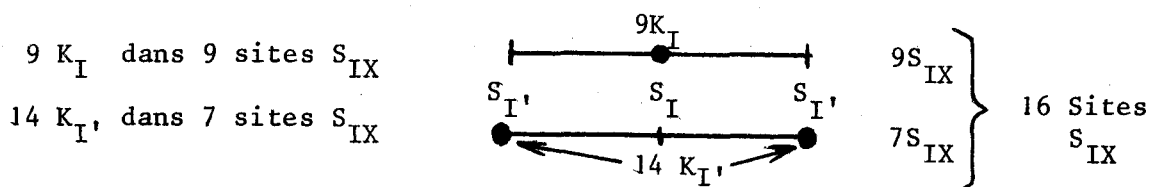
Sites	Répartition par Rayons X	Répartition par Spectrométrie diélectrique
S_{IX}	23 K (9 K_I + 14 $K_{I'}$)	16 K
S_{IIX}	26 K	32 K
S_{IIIX}	38 K	38 K

Tableau VIII - Répartitions des cations K de la zéolithe KX déshydratée à partir des 2 méthodes d'étude : rayons X et diélectrique.

On constate que les 2 méthodes d'étude donnent :

- le même nombre de cations en S_{IIIX}
- des nombres différents pour les "populations de cations" des sites S_{IX} et S_{IIX} .

Pour expliquer cet écart, voyons quelles répartitions on peut envisager pour les 23 cations K_{IX} . De nombreuses solutions sont possibles mais en tenant compte de l'hypothèse avancée par J.V. SMITH⁽¹⁸⁾ à savoir que pour un même site S_{IX} , il ne peut y avoir simultanément 1 cation en S_I et un autre en $S_{I'}$, une seule répartition des 23 cations K dans les 16 sites S_{IX} est possible soit :



Dans ce cas, les 14 $K_{I'}$ sont "inactifs" du point de vue diélectrique car ils ne peuvent pas effectuer de sauts $S_{I'} \rightarrow S_I$ (d'après SMITH⁽¹⁸⁾). Par contre, ils peuvent être "actifs" en effectuant des sauts de type $S_{I'} \rightarrow S_{II'}$ car d'une part des sites S_{IIIX} sont inoccupés (6 sur 32), et d'autre part la distance de saut à effectuer (2 à 3 Å) peut se faire en un temps compatible avec les temps de relaxation observés. Enfin, les 9 K_I sont "actifs" du point de vue diélectrique car ils peuvent effectuer des sauts $S_I \rightarrow S_{I'}$.

Donc il y a au moins 9 K_I + 26 K_{II} + 38 K_{III} soit 72 cations K (sur 86) "actifs" en diélectrique. Parmi les 14 cations K restant en $S_{I'}$, nous avons montré que certains (6) peuvent aussi être "actifs" en diélectrique.

Des mesures diélectrique complémentaires sur la zéolithe KX hydratée pour laquelle une répartition a aussi été donnée par rayons X⁽¹⁹⁾, devraient permettre de préciser la répartition des cations en sites S_I et $S_{I'}$, ainsi que leur "activité électrique" comme ceci a été effectué au chapitre II sur la zéolithe NaX.

2.4.2. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ETUDES PAR SPECTROMETRIE DIELECTRIQUE

A notre connaissance, 2 études diélectriques ont été données dans la littérature sur des zéolithes X contenant des cations monovalents. Nous allons comparer les résultats principaux de ces études avec les nôtres en ce qui concerne :

- l'identification des domaines du spectre hertzien
- les "sites actifs" du point de vue diélectrique
- la répartition des cations dans la structure.

a) JONES⁽⁹⁾ a étudié la zéolithe AgX contenant différents adsorbants. Cette étude effectuée dans la gamme de fréquence 6 Hz - 130 kHz entre - 100°C et + 180°C montre un domaine "basse fréquence" et un domaine "moyenne fréquence" attribués chacun à une "population de cations". Les résultats (fréquence critique et énergie d'activation) peuvent être comparés à ceux que nous avons obtenus. Ils sont donnés dans le tableau IX dans lequel figurent aussi les attributions des domaines (c'est-à-dire les "sites actifs").

	Identification	Site actif	Identification	Sites actifs
JONES (9)	Domaine "basse fréquence" $F_c = 20$ Hz, $U = 0,47$ eV	S_{IIX}	Domaine "moyenne fréquence" $F_c = 11$ kHz, $U = 0,31$ eV	S_{IIIX}
Résultats de notre étude	Effet parasite	cations des cavités périphériques	Domaine II $F_c = 35$ kHz, $U = 0,44$ eV	S_{IX} , S_{IIX} , S_{IIIX}

Tableau IX : Comparaison des résultats et interprétations de JONES avec les nôtres sur la zéolithe AgX
T = + 25°C.

D'après les interprétations de cet auteur, les 2 domaines ne devraient pas être distribués (rappelons qu'une population de cation donne naissance à un domaine non distribué). Or les 2 domaines qu'il observe sont très distribués, mais JONES ne l'explique pas. Pour le domaine "moyenne fréquence", notre interprétation permet d'expliquer la distribution de ce domaine. Pour le domaine "basse fréquence" il est l'analogue du domaine II_A de la zéolithe NaX ($F_c = 100$ Hz, $U = 0,59$ eV) et attribué aux cations des cavités périphériques dans lesquelles ces cations n'occupent pas de sites bien déterminés du fait de la destruction partielle de ces cavités.

b) JANSEN et Coll⁽⁷⁾ ont étudié des zéolithes X déshydratées contenant des cations monovalents (Li, K, Rb, Cs), dans la gamme de fréquence 200 Hz-10 MHz entre - 20°C et + 460°C.

Dans le tableau X, nous comparons, pour la zéolithe KX les résultats et interprétations donnés par JANSEN avec les nôtres. Pour les autres zéolithes, les conclusions tirées sont analogues.

	Identification	Origine	Identification	Sites actifs
JANSEN (7)	Domaine BF $F \approx 2 \text{ kHz}$	Effet Maxwell-Wagner	Domaine HF $F \approx 200 \text{ kHz}$ $U = 0,36 \text{ eV}$	S_{IIIX}
Résultats de notre étude	Non observé		Domaine II $F = 250 \text{ kHz}$ $U = 0,35 \text{ eV}$	$S_{\text{IX}}, S_{\text{IIX}}, S_{\text{IIIX}}$

Tableau X : Comparaison des résultats et interprétations de JANSEN sur les zéolithes M^+X avec les nôtres.

Le domaine BF n'apparaît pas nettement sur les spectres présentés par ces auteurs aussi l'obtiennent-ils en retranchant du domaine HF la contribution de la conductivité. Un tel procédé est discutable, néanmoins le domaine attribué à un effet Maxwell-Wagner peut effectivement résulter de leur méthode de préparation des échantillons (pastille comprimée non enrobée).

Pour l'interprétation du domaine HF nous sommes en désaccord : l'observation de ce domaine est incomplète (limitation en fréquence à 1 MHz, et en basse fréquence, il est masqué par de la conductivité). Ceci explique la distribution gaussienne des temps de relaxation qu'ils obtiennent et attribuent à l'agitation thermique.

En ce qui concerne la répartition des zéolithes partiellement échangées (Li, Rb, Cs), ces auteurs placent les cations Na résiduels dans les sites S_{IX} en s'appuyant sur des études de rayons X effectuées dans leur Laboratoire⁽²²⁾. Les résultats de nos décompositions sur les zéolithes LiNaX et NH_4NaX nous ont permis de tirer la même conclusion qui semble dès lors une propriété générale dans le cas des échanges partiels par des cations monovalents.

2.4.3. MECANISME D'ECHANGE DES CATIONS Na PAR DES CATIONS MONOVALENTS

Dans le mécanisme d'échange, nous distinguons :

- la "vitesse" de l'échange
- l'occupation des sites lorsque l'échange est terminé.

Les informations concernant ces 2 points sont tirées respectivement des dosages chimiques (tableau I) et des résultats des décompositions (tableau VII). Nous les avons résumées dans le tableau XI.

	"vitesse" de l'échange	Occupation des sites
Echanges complets	rapide	"Nouveaux cations" en S_{IIIIX} , S_{IIX} , S_{IX}
Echanges partiels	lente	- "Nouveaux cations" en S_{IIIIX} et S_{IIX} - Na résiduels en S_{IX}

Tableau XI : Résumé des différents résultats sur les échanges des cations Na par des cations monovalents.

A partir de ces 2 types d'informations, nous pouvons formuler certaines hypothèses concernant d'une part, l'ordre d'échange et d'autre part, l'ordre d'occupation des sites.

a) Pour déterminer l'ordre d'échange, nous allons nous appuyer sur 3 faits expérimentaux :

1er) Dans tous les cas, après la 1ère phase, le taux d'échange est en général supérieur à 70%, ce qui correspond à l'échange de 60 cations Na au moins. Cette valeur représente plus des 3/4 des cations Na des grandes cavités (Sites S_{IIIIX} et S_{IIX}).

2ème) Dans les échanges partiels, le taux maximal obtenu est de 82 % environ soit 70 cations Na échangés, ce qui représente la somme 38 Na_{IIIIX} + 32 Na_{IIX} .

3ème) Lors des échanges avec Rb et Cs, plusieurs auteurs (8)(14)(23) indiquent que seulement 56 cations Na sont échangeables. Ces cations ont un rayon ionique supérieur à 1,4 Å ce qui ne leur permet pas d'entrer dans les blocs élémentaires (dont les ouvertures ont, rappelons-le, un diamètre de 2,2 Å). Dans ce cas, seuls les cations des grandes cavités peuvent être échangés : ces auteurs proposent le remplacement des 38 Na_{IIIIX} et de 18 Na_{IIX} .

Ces 3 faits nous permettent de proposer l'ordre d'échange suivant : d'abord les cations Na des sites S_{IIIIX} , puis ceux des sites S_{IIX} et enfin ceux des sites S_{IX} .

b) Pour l'ordre d'occupation des sites, lorsque l'échange est terminé, "les nouveaux cations" occupent, dans le cas d'un échange partiel, d'abord les sites échangés en premier soit S_{IIIIX} puis S_{IIX} (cf. tableau XI). Dans le cas d'un échange total, les sites S_{IX} sont occupés en dernier.

En conclusion, dans les structures X, nous proposons pour l'ordre d'échange des cations Na et l'ordre d'occupation des sites, l'ordre suivant :

$$S_{\text{IIIX}} > S_{\text{IIX}} > S_{\text{IX}}$$

Remarque sur la limite du taux d'échange :

Les échanges de cations ayant lieu en milieu aqueux, les cations sont solvatés.

Pour échanger les cations Na des sites S_{IX} , les "nouveaux cations" doivent pénétrer d'abord dans les blocs élémentaires dont l'ouverture est de 2,2 Å de diamètre. Compte-tenu de cette dimension, les "nouveaux cations" doivent perdre les molécules d'eau qui les entourent. Ceci est possible si une énergie de "déshydratation" suffisante est fournie. Cette énergie augmente lorsque le rayon ionique du cation diminue^{(6) (24)}. C'est pourquoi, dans le cas des cations Li (rayon 0,6 Å), l'énergie fournie n'est pas suffisante pour faire passer ces cations dans les blocs élémentaires d'où l'échange partiel obtenu.

Cette remarque peut aussi s'appliquer au cas du cation divalent Mg.

3ème PARTIE : ETUDE DE LA STRUCTURE DES ZEOLITHES X RENFERMANT
DES CATIONS DIVALENTS ET MONOVALENTS.

3.1. ETUDE DIELECTRIQUE

Dans ce paragraphe, nous présentons les spectres hertziens relatifs :
- d'une part aux zéolithes réalisées au Laboratoire par échange des cations Na^+ par des cations divalents (Ca^{++} , Ba^{++} , Mg^{++}) notées M^{++}X .

- d'autre part, à la zéolithe commerciale CaNaX .

Tous ces échantillons diélectriques ont subi la même préparation que les zéolithes à cations monovalents (traitement thermique, enrobage, tassement).

3.1.1. ZEOLITHES M^{++}X

a) Etat déshydraté - Etude à $T = +25^\circ\text{C}$

Les zéolithes M^{++}X déshydratées présentent à $T = +25^\circ\text{C}$ un spectre ayant la même allure. Nous donnons figure 13, le tracé de l'un de ces spectres. On remarque qu'il a un aspect tout à fait différent par rapport aux spectres des zéolithes M^+X (voir figure 2). En effet, il ne présente aucun domaine dans la bande de fréquence de mesure.

Pour expliquer un tel comportement :

- soit qu'il n'existe aucun domaine comme pour la zéolithe A ayant subi un échange au Ba^{++} dans laquelle la structure est complètement détruite⁽³⁾. Cette hypothèse est peu probable puisque les spectres de rayons X montrent que la structure des zéolithes M^{++}X reste parfaitement cristalline (sauf pour BaX).

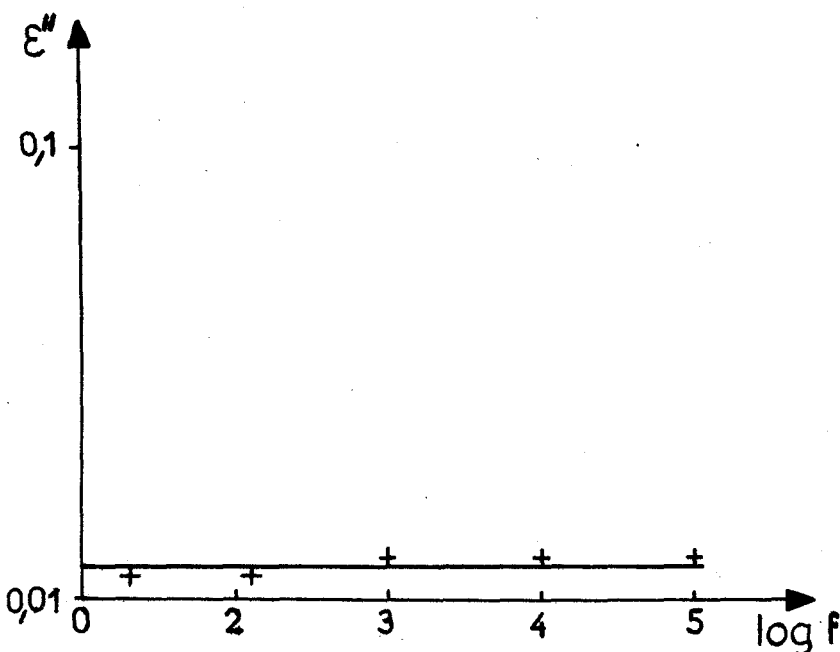


Figure 13 : Spectre hertzien des zéolithes M^{++}X déshydratées.
 $T = +25^\circ\text{C}$.

- Soit que le domaine II est rejeté en très basse fréquence ($F_c \ll 1$ Hz). Pour l'observer, il est nécessaire d'hydrater les échantillons.

b) Etat hydraté . Etude à $T = +25^\circ\text{C}$

Nous présentons figure 14 les spectres hertziens relevés à $+25^\circ\text{C}$ relatifs aux zéolithes $M^{++}X$ hydratées à 13 %. On constate l'existence sur chacune de ces zéolithes d'un domaine II très distribué situé en basse fréquence.

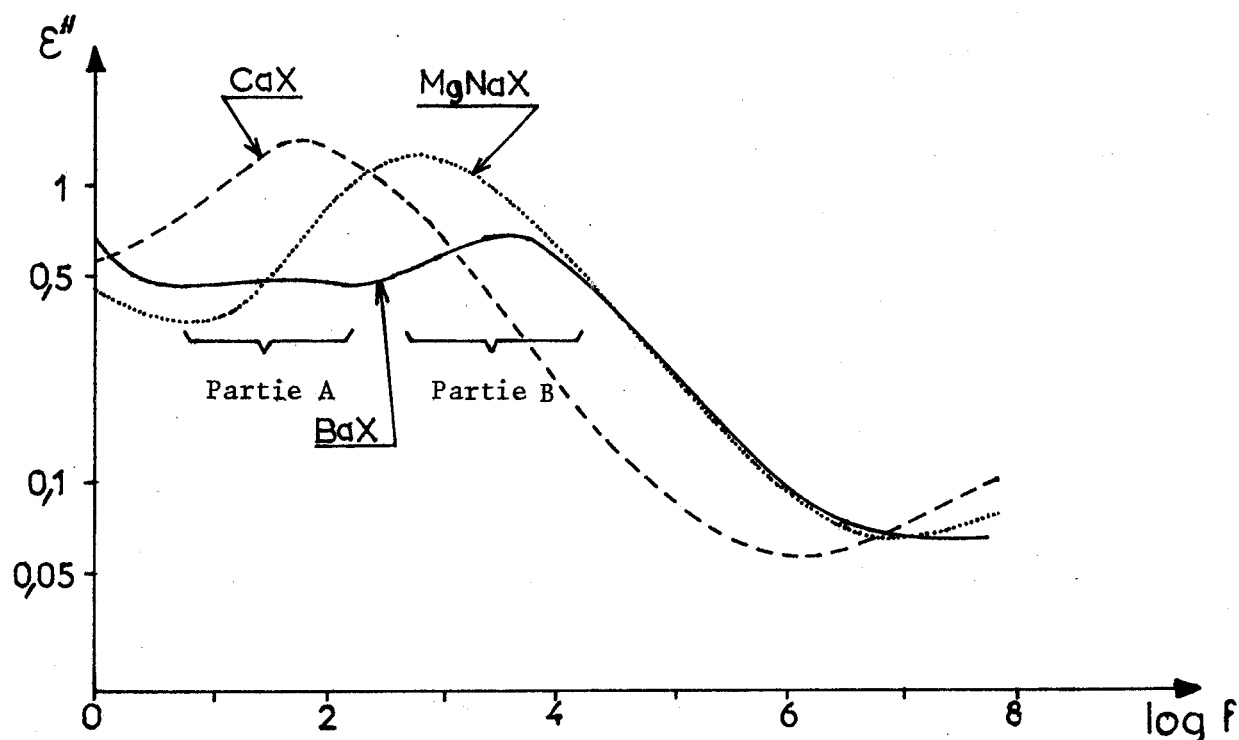


Figure 14 : Spectres hertziens des zéolithes $M^{++}X$ hydratées à 13 %. $T = +25^\circ\text{C}$.

Ainsi, lorsqu'une zéolithe de structure X contient des cations divalents, la fréquence critique du domaine II est rejetée en basse fréquence. Ce résultat important semble être une propriété générale des zéolithes car il avait déjà été observé sur les zéolithes de structure A⁽²⁵⁾.

La faible valeur observée en amplitude (ϵ''_{Max} vaut 1,4 pour Ca et Mg et 0,7 pour Ba) par rapport aux monovalents (2,3 environ) est liée :

- à la forte distribution du domaine II
- à la diminution de la grandeur $\Delta\epsilon'_{\text{II}}$ (elle passe de 8 environ pour les monovalents, à 6 pour Mg et Ca et à 4 pour Ba).

Le rapport $\frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon''_{\text{Max}}}$ peut être relié à la distribution : en effet, il est d'autant plus élevé que celle-ci est importante. Nous donnons ces rapports dans le tableau XII, pour les domaines II des zéolithes M^+X , $M^{++}X$ et pour un domaine non distribué.

	Domaine non distribué (type Debye)	Zéolithes M^+X	Zéolithes $M^{++}X$	
			CaX-MgNaX	BaX
$\frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon''_{\text{Max}}}$	2	3,5	4,3	5,7

Tableau XII : Comparaison des rapports $\frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon''_{\text{Max}}}$ d'un domaine non distribué aux domaines II des zéolithes M^+X et $M^{++}X$.

Pour la zéolithe BaX, la diminution de la polarisation résulte de la destruction partielle de la structure. Cette destruction provoque aussi la pénétration de l'huile enrobante dans certaines cavités ce qui perturbe le mouvement des cations⁽²⁶⁾ d'où la distribution importante de ce domaine. Sur le spectre, on distingue les cavités perturbées (partie A) et non perturbées (partie B).

Pour les zéolithes CaX et MgNaX, la diminution de $\Delta \epsilon'$ est liée à l'existence des fortes interactions des cations divalents avec la surface comme nous le verrons plus précisément au paragraphe 3.2.3. Dans ce cas également signalons que l'effet lié à la pénétration de l'enrobant dans les cavités périphériques existe mais reste du second ordre.

En conclusion, pour les zéolithes $M^{++}X$, le domaine II "apparaît" lorsqu'elles sont suffisamment hydratées (plus de 10 %). Néanmoins, ce domaine ne se sépare pas suffisamment des autres pour pouvoir être analysé finement. Dans ces conditions, il faut étudier une zéolithe ayant subi un taux d'échange moins élevé. Nous avons choisi la zéolithe CaNaX.

3.1.2. ZEOLITHE COMMERCIALE CaNaX

Elle provient d'un échange de 75 % des cations Na par des cations Ca. Elle contient 32 cations Ca et 22 Na pour 8 blocs élémentaires.

Nous avons relevé les spectres hertziens en fonction de l'hydratation à $T = + 25^\circ\text{C}$ (voir figure 15). On constate, à l'état partiellement hydraté (6 %, 12 %) que le domaine II se sépare particulièrement bien des autres domaines.

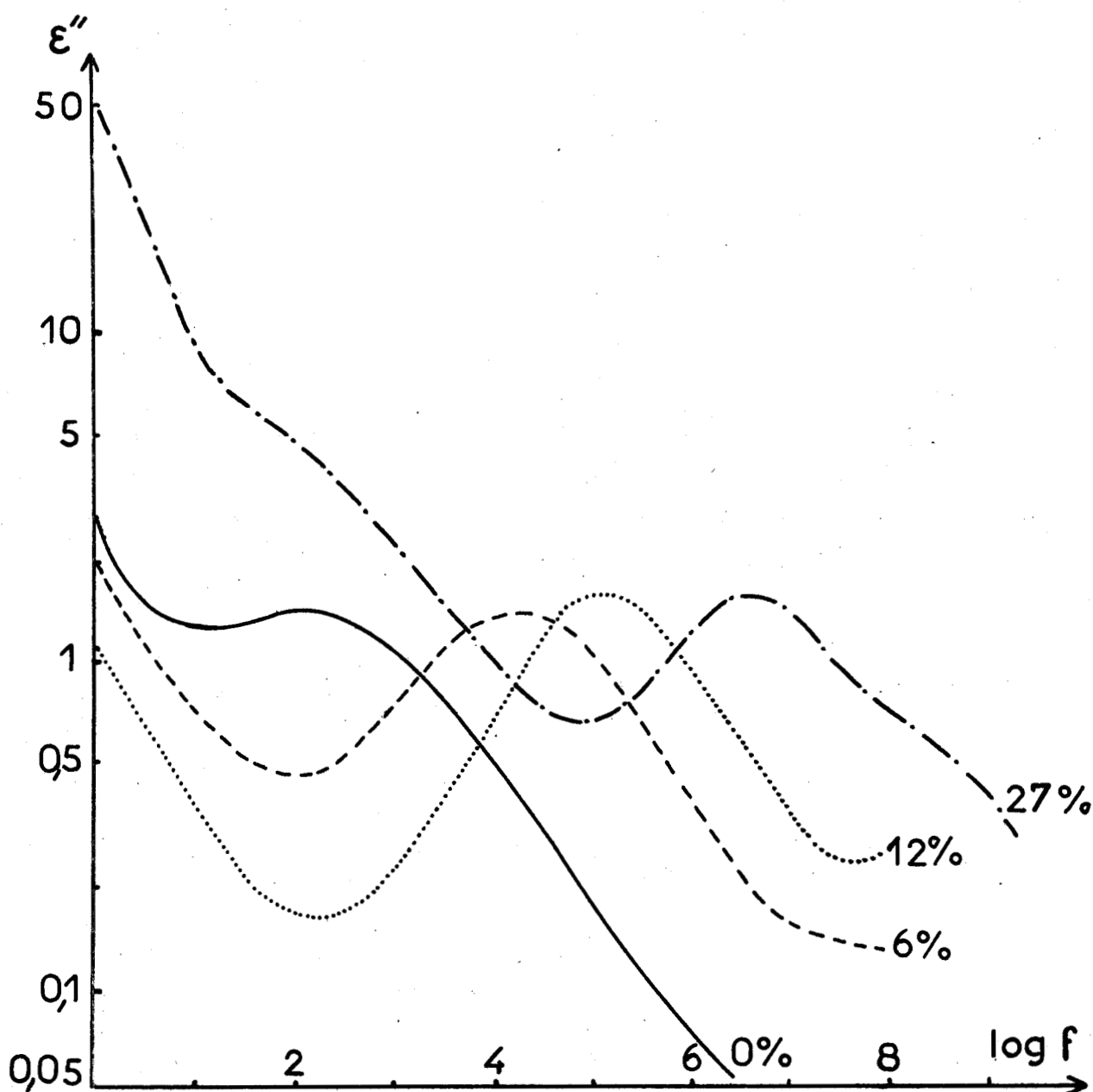


Figure 15 : Spectres hertziens de la zéolithe CaNaX
en fonction du taux d'hydratation. $T = +25^{\circ}\text{C}$.

Il est possible de comparer les propriétés diélectriques de cette zéolithe à celles de la zéolithe NaX car leurs structures sont parfaitement cristallines. En particulier, à partir des valeurs de fréquences critiques du domaine II, nous pouvons déterminer :

- l'influence des cations divalents dans la structure
- l'influence de l'hydratation sur les 2 types de zéolithes.

Dans le tableau XIII, nous donnons les valeurs de fréquence critique du domaine II à $T = +25^{\circ}\text{C}$ des 2 zéolithes à l'état déshydraté d'une part, et saturé d'eau d'autre part.

	Etat déshydraté	Etat saturé	$\frac{F_c \text{ (saturé)}}{F_c \text{ (déshydraté)}}$
$F_c \text{ (NaX)}$	$2 \cdot 10^5 \text{ Hz}$	$5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$	250
$F_c \text{ (CaNaX)}$	100 Hz	$5 \cdot 10^6 \text{ Hz}$	$5 \cdot 10^4$
$\frac{F_c \text{ (NaX)}}{F_c \text{ (CaNaX)}}$	$2 \cdot 10^3$	10	

Tableau XIII : Comparaison des fréquences critiques du domaine II des zéolithes NaX et CaNaX déshydratées et saturées
T = + 25°C.

Remarquons sur ce tableau que :

- l'influence des cations divalents est très nette à l'état déshydraté puisque la fréquence critique du domaine II de la zéolithe CaNaX est $2 \cdot 10^3$ fois plus faible que celle de la zéolithe NaX.

- l'influence de l'eau est très importante sur la zéolithe CaNaX : le rapport entre les fréquences critiques à l'état saturé et déshydraté est de $5 \cdot 10^4$ pour CaNaX et 250 seulement pour NaX . Par conséquent, avec les cations divalents Ca, les interactions "cation - molécules d'eau - surface anionique" sont plus importantes. Cette conclusion est à rapprocher d'un résultat obtenu sur les zéolithes A⁽²⁷⁾. Pour la zéolithe NaA, moins de 2 % d'eau est en interaction très forte avec la structure alors que pour la zéolithe CaNaA, 12 % est en interaction très forte avec les cations et la surface.

Après ces quelques généralités sur le domaine II, nous en effectuons une analyse plus fine au paragraphe suivant.

3.2. ETUDE DES "POPULATIONS DE CATIONS" DE LA ZEOLITHE CaNaX A PARTIR DE LA DECOMPOSITION DU DOMAINE "MOYENNE FREQUENCE"

3.2.1. RESULTATS DES DECOMPOSITIONS

Nous avons effectué des décompositions sur 2 échantillons partiellement hydratés respectivement à 6 et 12 %.

Les résultats de ces 2 décompositions sont présentés sous forme de diagramme de Cole et Cole à la figure 16.

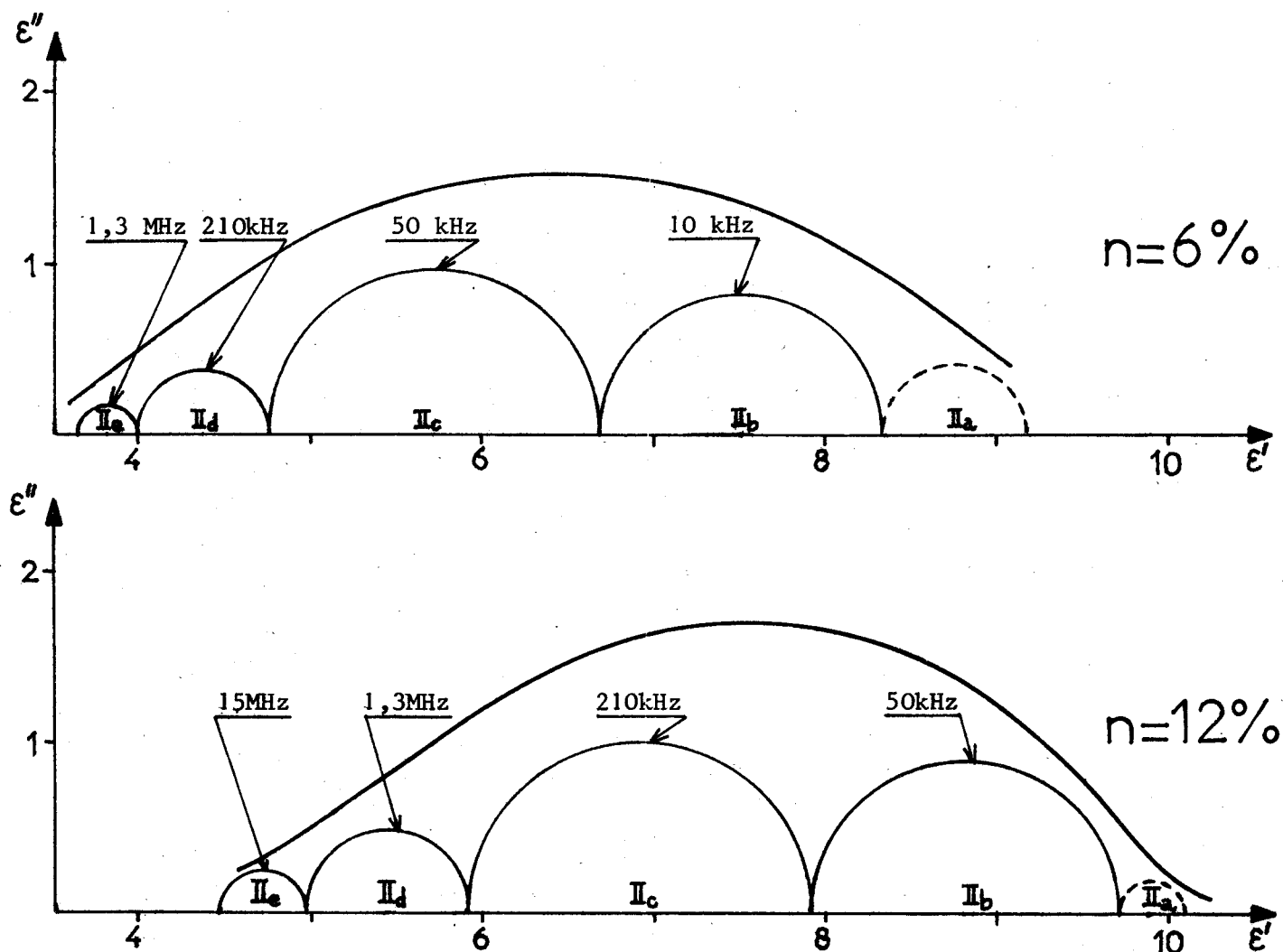


Figure 16 : Diagramme de Cole et Cole et domaines élémentaires du domaine II de la zéolithe CaNaX hydratée.
T = + 25°C.

3.2.2. ATTRIBUTION DES DOMAINES ELEMENTAIRES

Les 2 décompositions ont abouti à l'existence de 4 domaines élémentaires principaux notés II_b , II_c , II_d , II_e . Nous ne reviendrons pas sur les domaines II_a et II_f qui ont le rôle de "domaine tampon" et sont nécessaires pour assurer la convergence des calculs (chapitre II, paragraphe 2.2.3.).

Pour l'attribution des domaines principaux, il faut envisager toutes les répartitions possibles en remplissant complètement les sites les plus stables c'est-à-dire S_{IX} et S_{IIX} (en accord avec le mode d'occupation des sites donné au paragraphe 2.3.3. du chapitre II).

En procédant ainsi, on aboutit à 4 cas possibles : ils sont donnés dans le tableau XIV.

SITES		S _{IX}	S _{IIX}		S _{IIIX}
Réparti- tions possibles	1er Cas	16 Na	32 Ca		6 Na
	2è Cas	16 Na	6 Na	26 Ca	6 Ca
	3è Cas	16 Ca	10 Ca	22 Na	6 Ca
	4è Cas	16 Ca	16 Ca	22 Na	6 Na

Tableau XIV : Répartitions possibles des "populations de cations" de la zéolithe CaNaX.

La 1ère répartition proposée est éliminée car elle correspondrait à l'existence de 3 domaines élémentaires seulement, or nous en avons obtenu 4.

La 2ème et la 3ème répartition ont en commun une population de cations Ca en site S_{IIIX}. Ceci ne peut être retenu car ce serait en contradiction avec les études effectuées par rayons X sur la zéolithe CaX déshydratée⁽²⁸⁾ et partiellement hydratée⁽²⁹⁾. Ces études ont montré qu'il n'y a pas de cations Ca en S_{IIIX}.

Nous retiendrons donc la 4ème répartition. A partir de celle-ci, 2 attributions possibles existent pour les "populations de cations" des sites S_{IIX}. En effet, pour les domaines II_b et II_c ils peuvent correspondre respectivement soit aux 16 Ca et 22 Na soit aux 22 Na et 16 Ca. Pour lever cette ambiguïté, il faut considérer les fréquences critiques des domaines élémentaires. Rappelons que les fréquences critiques diminuent lorsque les interactions "cation - surface anionique" augmentent. Or, pour un même type de site (ici S_{IIX}) il y a des cations monovalents et des cations divalents. Comme ces interactions sont ici essentiellement de type électrostatique, elles sont beaucoup plus fortes pour les cations divalents que pour les monovalents. D'où, lorsqu'un même type de site contient une population de cations monovalents et une population de cations divalents dont le rayon ionique et la masse atomique sont voisins, on a :

$$F_c (\text{divalents}) \ll F_c (\text{monovalents})$$

Dès lors, l'attribution des domaines élémentaires est faite sans ambiguïté : nous la donnons dans le tableau XV.

Sites	S _{IX}	S _{IIX}		S _{IIIX}
Populations de cations	16 Ca	16 Ca	16 Na	6 Na
D.E.N.D.	II _b	II _c	II _d	II _e

Tableau XV : Répartition des cations dans les 3 types de sites de la zéolithe CaNaX. Attribution des DEND.

3.2.3. GRANDEURS CARACTERISTIQUES DES "POPULATIONS DE CATIONS" : MOMENTS DIPOLAIRES μ DISTANCE "CATION - CENTRE DU SITE" r

Dans le tableau XVI, nous donnons les grandeurs caractéristiques de la zéolithe CaNaX. Les valeurs " μ " et " r " sont calculées à partir des amplitudes des domaines élémentaires en utilisant le modèle théorique de polarisation approprié au cas des structures X.

Rappelons que ces valeurs doivent être considérées comme des ordres de grandeurs. Néanmoins les distances calculées sont compatibles avec les dimensions géométriques de la structure et les résultats donnés par rayons X⁽¹⁹⁾.

SITES	S _{IX}		S _{IIX}				S _{IIIX}	
	Ca		Ca		Na		Na	
Type de cation	Ca		Ca		Na		Na	
Grandeurs caractéristiques	μ	r	μ	r	μ	r	μ	r
Echantillon hydraté à 6 %	8 D	0,84 Å	7,9 D	1,16 Å	4,5 D	1,3 Å	4,6 D	0,95 Å
Echantillon hydraté à 12 %	8,8 D	0,92 Å	8,5 D	1,23 Å	5,3 D	1,55 Å	6 D	1,2 Å

Tableau XVI : Grandeurs caractéristiques de la zéolithe CaNaX partiellement hydratée. T = + 25°C.

Il est intéressant de comparer les distances "r" avec celles obtenues sur la zéolithe NaX hydratée (chapitre II - Tableau IV) , en particulier pour les cations Na que l'on retrouve dans les 2 zéolithes en sites S_{IIX} et S_{IIIX} .

a) Les cations Na des sites S_{IIX} de la zéolithe CaNaX sont à une distance du centre du site nettement inférieure à celle trouvée pour la zéolithe NaX (1,5 Å pour la zéolithe CaNaX et 2,1 Å pour la zéolithe NaX). Les interactions "cation Na_{IIX} - surface anionique" sont donc plus importantes pour la zéolithe CaNaX que pour la zéolithe NaX. Ceci peut s'expliquer par la présence des cations divalents des sites S_{IX} et S_{IIIX} voisins qui modifient la carte des champs électriques à l'intérieur de la structure.

b) Les cations Na des sites S_{IIIX} de la zéolithe CaNaX subissent moins l'influence des cations Ca car ils sont éloignés de ceux-ci (de 5 Å environ). Ceci est confirmé : - par les distances "cations Na_{IIIX} - centre du site" voisines dans les 2 zéolithes (environ 1 Å) ,

- par des valeurs comparables des fréquences critiques des domaines élémentaires correspondant aux cations Na_{IIIX} de ces 2 zéolithes (environ 20 MHz).

c) Pour les cations Ca des sites S_{IX} et S_{IIIX} de la zéolithe CaNaX, on remarque que les distances "cation - centre du site" ont pour valeurs 0,9 et 1,2 Å, alors que pour la zéolithe NaX ces distances relatives aux cations Na sont respectivement 1,7 et 2,5 Å. Ceci confirme le fait que les cations Ca sont en interaction très forte avec la "surface anionique".

3.3. MECANISME D'ECHANGE DES CATIONS Na PAR DES CATIONS DIVALENTS

Comme dans le cas des monovalents, nous envisageons :

- d'une part : la vitesse de l'échange (donnée par les différentes mesures chimiques : tableau I)

- d'autre part : l'occupation des sites lorsque l'échange est terminé, déduite de l'analyse des spectres diélectriques.

Ces résultats sont résumés dans le tableau XVII.

	Vitesse de l'échange	Occupation des sites
Echanges complets	rapide	
Echanges partiels	lente	- cations divalents Ca en S_{IX} et S_{IIX} - Na résiduels en S_{IIX} et S_{IIIX}

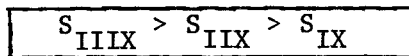
Tableau XVII : Résumé des principaux résultats sur les échanges des cations Na par des cations divalents.

Dans le cas d'un échange total, ce tableau est incomplet puisque nous n'avons pu effectuer les décompositions des domaines correspondants.

Néanmoins, l'ensemble de ces résultats nous permet de préciser l'ordre d'échange des sites et l'ordre d'occupation de ceux-ci.

a) Ordre d'échange des sites : la rapidité d'échange avec les divalents dans le cas d'un échange total (tableau XVII) est analogue à celle des monovalents (tableau XI). Pour un échange partiel (MgNaX), le taux obtenu (82 %) correspond à l'échange des cations Na des sites S_{IIIX} et S_{IIX} comme dans le cas des monovalents (LiNaX).

Par conséquent, l'échange des cations Na par des monovalents ou des divalents est identique et nous proposons l'ordre d'échange suivant :



b) Ordre d'occupation lorsque l'échange est terminé : avec les divalents il est différent de celui proposé par les monovalents. En effet, les cations Ca occupent totalement les 16 sites S_{IX} et partiellement les sites S_{IIX} (16 sur 32) dans la zéolithe CaNaX. Ceci montre que les cations Ca occupent préférentiellement les sites stables S_{IX} alors que seuls les sites S_{IIIX} et S_{IIX} ont été échangés d'après l'ordre d'échange proposé. Ce résultat apparemment paradoxal ne s'explique que par le réarrangement des cations Ca et Na dans la structure au moment de la déshydratation de l'échantillon selon le processus décrit dans le tableau XVIII.

type de zéolithe \ Sites	S _{IX}	S _{IIX}	S _{IIIX}
NaX	16 Na	32 Na	38 Na
CaNaX après échange	16 Na	6 Na + 26 Ca	6 Ca
CaNaX après traitement thermique	16 Ca	16Ca + 16 Na	6 Na

Tableau XVIII : Répartitions des cations de la zéolithe CaNaX après échange et après traitement thermique.

L'ordre d'occupation que nous proposons pour les cations divalents est donc :

$$S_{IX} > S_{IIX} > S_{IIIX}$$

Pour confirmer cette hypothèse, il serait nécessaire de compléter cette étude sur des échantillons échangés à différents taux ou renfermant d'autres types de cations. Une telle étude est en cours dans le Laboratoire pour l'échange $\text{Na} \rightarrow \text{Cu}^{++}$ (30).

3.4. ETUDE CRITIQUE DES RESULTATS DONNES DANS LA LITTERATURE A PARTIR DE LA SPECTROMETRIE DIELECTRIQUE

Les études par Spectrométrie diélectrique ont été effectuées essentiellement sur la zéolithe échangée au Calcium. Ces études sont partielles car faites dans une gamme de fréquence trop restreinte pour l'observation complète du domaine "moyenne fréquence" (en général, elles sont limitées à 1 MHz). Elles sont souvent effectuées dans une gamme de température très importante entraînant :

- d'une part, des changements de phase (pour $T < 0^\circ\text{C}$) pouvant faire apparaître ou disparaître des domaines.

- d'autre part, des translations très différentes des fréquences critiques des domaines observés, ce qui rend difficile le suivi de l'évolution de ceux-ci.

Les différents auteurs sont en accord pour attribuer le domaine "moyenne fréquence" aux cations de la structure mais s'opposent sur les "populations de cations" participant à la relaxation.

a) R.A. SCHOONHEYDT et Coll⁽³¹⁾ ont étudié la zéolithe CaNaX (taux d'échange 82 %) à l'état déshydraté, de 200 Hz à 3 MHz, entre + 20°C et + 430°C.

A température ambiante, ils n'observent pas de domaine "moyenne fréquence" et ils en concluent que les cations ne "relaxent" pas à cette température. Nous ne sommes pas d'accord avec cette interprétation car nous avons montré que ce domaine existe toujours, mais est rejeté en très basse fréquence. Nous pensons que ces auteurs n'ont pu l'observer car ce domaine est masqué par l'existence de phénomènes de polarisation interfaciale (de type I_{bis}) résultant de la préparation de la zéolithe (échantillons comprimés non enrobés).

A température plus élevée (> 130°C), ces auteurs montrent que le domaine "moyenne fréquence" se sépare des phénomènes parasites. Cette étude complète les résultats que nous avons obtenus à la température de + 75°C (limite actuelle de nos possibilités de mesure sur échantillon enrobé d'huile). Ils attribuent ce domaine aux cations Ca des blocs élémentaires. Nous sommes en accord avec cette attribution : il est en effet possible qu'à de telles températures, seuls les cations Ca des sites S_{IX} et S_{IIX} , en forte interaction avec la surface restent dans leurs sites et soient à l'origine du domaine "moyenne fréquence". Par contre, les cations Na plus mobiles car en plus faible interaction avec la surface migrent à travers les grandes cavités et ne participent plus à la relaxation.

Ces différentes interprétations du domaine "moyenne fréquence" en fonction de la température de mesure sont données dans le tableau XIX.

Domaine "moyenne fréquence"				
T = +25°C à + 75°C			T > 130°C	
	Existence	Attribution	Existence	Attribution
SCHOONHEYDT (31)	Domaine non observé		Domaine observé	cations Ca _{IX} - Ca _{IIX}
Résultats de notre étude	Domaine observé	Cations Ca _{IX} - Ca _{IIX} Na _{IIX} - Na _{IIIX}	Mesures non possibles	

Tableau XIX : Comparaison des résultats et interprétations du domaine "moyenne fréquence" de la zéolithe CaNaX en fonction de la température de mesure.

b) MATRON et Coll (32) ont étudié la zéolithe CaNaX échangée à 75 %, de 300 Hz à 400 kHz, entre - 50°C et + 110°C, en fonction du taux d'hydratation. Ils observent 2 domaines : l'un en "basse fréquence" attribué aux cations Ca, l'autre en "moyenne fréquence" attribué aux cations Na. Compte-tenu des valeurs expérimentales des énergies d'activation données par ces auteurs, nous pouvons comparer leurs résultats à ceux que nous avons obtenus et proposer une nouvelle interprétation de ces 2 domaines (tableau XX).

	Identification	Attribution	Identification	Attribution
MATRON (32)	Domaine "basse fréquence" U = 0,7 eV	Cations Ca _{IX} - Ca _{IIX}	Domaine "moyenne fréquence" U = 0,45 eV	Cations Na _{IIX} - Na _{IIIX}
Résultats de notre étude	Domaine I _{bis} U ≠ 1 eV	Polarisation interfaciale	Domaine II U = 0,41 eV	Cations Ca _{IX} - Ca _{IIX} Na _{IIX} - Na _{IIIX}

Tableau XX : Nouvelle interprétation des résultats de MATRON sur la zéolithe CaNaX hydratée.

c) U. LOHSE et Coll⁽³³⁾ ont étudié la zéolithe CaX (totalement échangée) de 30 Hz à 12 MHz, entre -75°C et +200°C, en fonction du taux d'hydratation. Ils observent un domaine "moyenne fréquence" distribué qu'ils attribuent aux cations Ca des sites S_{IIX} et plus précisément aux sauts de type S_{II} → S_{II'}, S_{II} → S_{III'}. Ils rejettent la participation à la relaxation des cations Ca en S_{IX}. Ceci est en opposition avec les interprétations données par tous les autres auteurs (SCHOONHEYD⁽³¹⁾, MATRON⁽³²⁾). De plus, nos décompositions sur la zéolithe CaNaX (échangée à 75 %) ont montré que les 16 cations Ca en S_{IX} participent à la relaxation (cf. Figure 16).

3.5. COMPARAISON DES RESULTATS DE CETTE ETUDE A CEUX DONNES DANS LA LITTERATURE A PARTIR D'AUTRES METHODES D'INVESTIGATION - DISCUSSION

La zéolithe NaX échangée par des cations Ca soit partiellement (CaNaX) soit totalement (CaX) a été étudiée par plusieurs méthodes pour préciser sa structure et plus particulièrement la répartition de ses cations.

3.5.1. ETUDES EN RAYONS X

Les études par spectrométrie de rayons X ont été effectuées à notre connaissance uniquement sur la zéolithe CaX. Suivant l'état d'hydratation de la structure, la répartition des cations Ca est différente⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾⁽³⁴⁾. Ces résultats sont donnés dans le tableau XXI.

Etat d'hydratation	Sites	S _{IX}	S _{IIX}	S _{IIIX}	Bibliographie
déshydraté		18	25		(28)
partiellement hydraté		25	26		(34)
fortement hydraté		13	6	21	(29)

Tableau XXI : Répartition des cations Ca de la zéolithe CaX suivant l'état d'hydratation.

A l'état déshydraté ou partiellement hydraté, les répartitions obtenues par les différents auteurs montrent que les cations Ca sont situés en sites S_{IX} et S_{IIX} , en accord avec les répartitions que nous avons proposées. Nous n'avons pas trouvé le même nombre de cations Ca dans les sites S_{IX} et S_{IIX} puisque notre zéolithe est échangée partiellement et ne contient que 32 cations Ca.

A l'état fortement hydraté, la spectrométrie de rayons X montre qu'il y a délocalisation des cations Ca. En particulier, les cations Ca migrent des blocs élémentaires (sites S_{IIX}) vers les grandes cavités (sites S_{IIIX}). Nos études diélectriques sont en accord avec ce résultat puisque à la saturation, il n'est plus possible de décomposer le domaine II en un petit nombre de domaines élémentaires.

3.5.2. ETUDE EN INFRAROUGE

Une étude a été réalisée par ANGELL et Coll⁽³⁵⁾ sur une zéolithe NaX échangée à 35 % contenant 15 Ca et 56 Na. Ces auteurs ont montré que les 15 cations Ca sont situés en sites S_{IX} .

Ce résultat confirme l'hypothèse que nous avons formulée concernant le mécanisme d'échange $Na^+ \rightarrow Ca^{++}$ à savoir que les cations Ca occupent préférentiellement le site S_{IX} (après traitement thermique de l'échantillon à 400°C). Rappelons aussi que pour un taux d'échange partiel plus élevé (75%) nous avons montré que les 16 sites S_{IX} sont remplis par 16 cations Ca.

3.5.3. ETUDE THERMODYNAMIQUE

SHERRY⁽⁶⁾ a effectué une étude de l'évolution du taux d'échange de la zéolithe NaX par différents cations divalents (Ba, Ca, Sr), en fonction de la concentration de la solution du cation à échanger et de la température. Il a calculé quelques paramètres thermodynamiques (entropie, enthalpie, énergie libre) caractéristiques de la réaction d'échange.

A partir de ces résultats, SHERRY déduit que pour un taux d'échange de 82 %, ce sont tous les Na des sites S_{IIIX} et S_{IIX} qui sont échangés comme nous l'avons signalé au paragraphe 3.3.

Toutefois, il ne mentionne pas un réarrangement des cations dans la structure, n'ayant pas étudié ces zéolithes après traitement thermique.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié la structure de nouvelles zéolithes X. Celles-ci ont été réalisées au Laboratoire à partir de la zéolithe commerciale NaX sur laquelle on a effectué un échange descations Na par des cations monovalents ou divalents. L'échange a été total avec Ag^+ , K^+ , Ca^{++} , Ba^{++} et partiel (82 % environ) pour Li^+ , NH_4^+ , Mg^{++} . Dans tous les cas d'échange (sauf Ba^{++}) les spectres de diffraction de rayons X ont montré que les nouvelles zéolithes X conservent leur structure cristalline.

Dès lors, il a été possible d'étudier cette structure et plus particulièrement la répartition des cations par analyse numérique du domaine diélectrique "moyenne fréquence" lié aux cations. Ceci a été possible dans le cas de 5 zéolithes contenant respectivement les cations Li^+ , Ag^+ , K^+ , NH_4^+ et Ca^{++} . La comparaison avec les résultats d'autres méthodes d'investigation montre la validité des répartitions proposées à partir de la Spectrométrie hertzienne. Pour chacune des 5 nouvelles zéolithes, le nombre de "populations de cations" participant à la relaxation diélectrique "moyenne fréquence" a été mis en évidence (3 pour les monovalents, 4 pour les divalents). Les distances entre les cations et les sites de la structure ont été calculées. Les valeurs trouvées sont compatibles avec les dimensions géométriques de la structure.

A partir de l'ensemble des résultats de cette étude, nous proposons un mécanisme d'échange des cations Na. L'ordre d'échange des cations Na par des cations monovalents ou divalents est le suivant : d'abord les cations Na des sites $S_{\text{III X}}$ puis $S_{\text{II X}}$ et enfin S_{IX} . Pour l'ordre d'occupation des sites après traitement thermique à 400°C, on distingue 2 cas :

- les cations monovalents occupent de préférence les sites $S_{\text{III X}}$, puis $S_{\text{II X}}$ et enfin S_{IX} .
- les cations divalents occupent tout d'abord les sites les plus stables S_{IX} puis $S_{\text{II X}}$.

BIBLIOGRAPHIE : CHAPITRE III

-:--:~::~:

- (1) J.C. GERBER - D.E.A., Lille (1969)
- (2) M. CHOQUET - D.E.A., Lille (1970)
- (3) M. CHOQUET - Thèse Doctorat 3ème Cycle, Lille (1973)
- (4) J. KERMAREC - Bull Soc. Chim., p.3794 (1969)
- (5) E. FREUND, C. MARCILLY- Revue de l'Institut Français du Pétrole-V.27,p.247(1972)
- (6) H.S. SHERRY - J. Phys. Chem., V.72 , p. 4086 (1968)
- (7) F.J. JANSEN, R.A. SCHOONHEYDT - J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, V.69,p.1338(1973)
- (8) P.A. JACOBS, J.B. UYTTERHOEVEN - J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1,V.69,p.359 (1973)
- (9) G. JONES - J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, V.71, p. 2085 (1975)
- (10) J.W. WARD - J. Catalysis, V. 17, p. 355 (1970)
- (11) A. CHAPOTON, G. RAVALITERA, B. VANDORPE, M. CHOQUET, A. LEBRUN - J. Chim. Phys.
n° 7-8, p. 1191 (1972)
- (12) R.T. SANDERSON - "Teaching chemistry with models" - D. Van Nostrand Company Inc.
(1962)
- (13) L. PAULING -"Nature of the Chemical Bond" -Cornell University Press, (1945)
- (14) R.A. SCHOONHEYDT, J.B. UYTTERHOEVEN - Advan. Chem. Ser. V. 101, p. 473 (1971)
- (15) D.C. FREEMAN, D.N. STAMIREs - J. Chem. Phys. V. 35, p. 799 (1961)
- (16) G.D. CHUKIN, B.V. SMIRNOV - Dokl. Akad. Nauk SSSR, V. 217, p. 390 (1974)
- (17) H. PFEIFER - Surface Sci - V. 52, p. 434 (1975)
- (18) J,V. SMITH - Adv. Chem. Ser. , V. 101, p. 171 (1971)
- (19) W.J. MORTIER, H.J. BOSMANS - J. Phys. Chem. V. 75, p. 3327 (1971)
- (20) D.W. BRECK, J. Chem. Educ. , V. 41, p. 678 (1964)
- (21) D.H. OLSON, J. Phys. Chem. , V. 74, p. 2758 (1970)
- (22) W.J. MORTIER, H.J. BOSMANS, J.B. UYTTERHOEVEN - J. Phys. Chem.,V.76,p.650 (1972)
- (23) R.M. BARRER, J. A. DAVIES, L.V.C. REES - J. inorg.nucl. Chem., V.31, p.2599(1969)
- (24) D.R. ROSSEINSKY - Chem. Rev., V. 65, p. 467 (1965)
- (25) A. CHAPOTON, G. RAVALITERA, M. CHOQUET, B. VANDORPE, L. GENGEMBRE, Rev. Phys.App.
V. 10, p.153 (1975)
- (26) J.C. CARRU - D.E.A. Lille (1973)
- (27) A. CHAPOTON - Thèse Doctorat ès Sciences Physiques, Lille (1973)
- (28) J.J. PLUTH, J.V. SMITH - Materials Res. Bull, V. 7, p. 1311 (1972)
- (29) E. DEMPSEY, D.H. OLSON - J. Catalysis, V. 13, p. 221 (1969)
- (30) P. TABOURIER - Thèse Doctorat ès Sciences Physiques - Lille (à paraître)
- (31) R.A. SCHOONHEYDT, W. DE WILDE - J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1,V.70,p.2132 (1974)
- (32) W. MATRON, G. EBERT, F.H.MULLER - Kolloid Z.u.Z Polymere, V.248, p.986 (1971)
- (33) U. LOHSE, H. STACH, M. HOLLNAGEL, W. SCHIRMER- Mber. Dt. Akad. Wiss,V.12,p.819
(1970)
- (34) J.J. PLUTH, J.V. SMITH - Materials Res. Bull., V.8, p.459 (1973)
- (35) C.L. ANGELL, P.C. SCHAFFER - J. Phys. Chem, V. 70, p. 1413 (1966).

Cette méthode présente 2 avantages :

- une mise en oeuvre facile
- la structure de l'échantillon reste parfaitement cristalline.

Mais, elle a aussi 2 inconvénients :

- le taux maximal de décationisation obtenu reste faible : inférieur à 12 % pour la zéolithe NaX⁽²⁾
- le temps de lavage est long avant d'atteindre le taux maximal.

Dans le cadre de cette étude où nous avons recherché des taux de décationisation importants, cette méthode n'a pas été retenue.

4.1.2. METHODE DE DECATIONISATION PAR L'INTERMEDIAIRE DE L'ECHANGE $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$

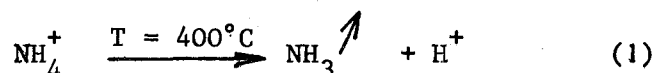
Cette méthode comprend 2 étapes :

a) 1ère étape : échange $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$

L'échange des cations Na par des NH_4^+ a été effectué dans les conditions que nous avons indiquées au chapitre III (1ère partie). Cet échange a été réalisé à différents taux compris entre 16 et 80 % (limite maximale obtenue). Ces échantillons sont désignés NH_4NaX .

b) 2ème étape : traitement thermique

L'échantillon de zéolithe NH_4NaX subit un traitement thermique à 400°C (sous N_2) pour éliminer NH_3 suivant la réaction :



Après ce traitement thermique, la zéolithe obtenue contient entre 16 et 80 % de H^+ , nous l'appelons HNaX . Par souci de simplicité, dans la suite de l'exposé, nous indiquerons pour une telle zéolithe la lettre H suivie du taux de décationisation. Dans le tableau I nous donnons la formule chimique de ces différentes zéolithes ainsi que leur nomenclature.

Taux Echange	16 %	34 %	40 %	47 %	65 %	80 %
Zéolithes						
Formule chimique	$H_{14}Na_{72}X$	$H_{29}Na_{56}X$	$H_{34}Na_{52}X$	$H_{40}Na_{46}X$	$H_{56}Na_{30}X$	$H_{69}Na_{17}X$
Nomenclature	H16	H34	H40	H47	H65	H80

Tableau I

Formules chimiques et nomenclature des zéolithes X décationisées.

Remarque : Les dosages chimiques effectués sur ces zéolithes ont montré que le NH_3 est totalement éliminé à $300^\circ C$. Nous avons donc effectué un traitement à $400^\circ C$ sur tous les échantillons. En effet, cette valeur correspond à la température standard de dessiccation adoptée pour tous les échantillons diélectriques de ce mémoire.

4.2. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DE ZEOLITHE X DECATIONISEE

Nous avons utilisé 2 méthodes d'investigation pour caractériser les échantillons de zéolithe X décationisée :

- La Spectrométrie de diffraction de rayons X
- l'Analyse thermogravimétrique.

4.2.1. SPECTROMETRIE DE DIFFRACTION DE RAYONS X

Les clichés de poudre ont été effectués après chaque étape de l'élaboration des zéolithes X décationisées : d'une part sur les zéolithes NH_4NaX , d'autre part sur les zéolithes $HNaX$.

Ils montrent :

- pour les différents échantillons de zéolithe NH_4NaX que la structure est parfaitement cristalline
- pour les zéolithes $HNaX$ un début de destruction au-delà de 40% de décationisation (valeur correspondant à $4 H^+$ par bloc élémentaire).

Ces résultats confirment ceux d'une étude effectuée par KUHL et Coll⁽³⁾.

Ces auteurs ont évalué la perte de cristallinité des zéolithes X décationisées à partir de l'adsorption de cyclohexane. La courbe obtenue (figure 1) montre que la destruction de la structure apparaît au-delà de 40 % d'échange environ.

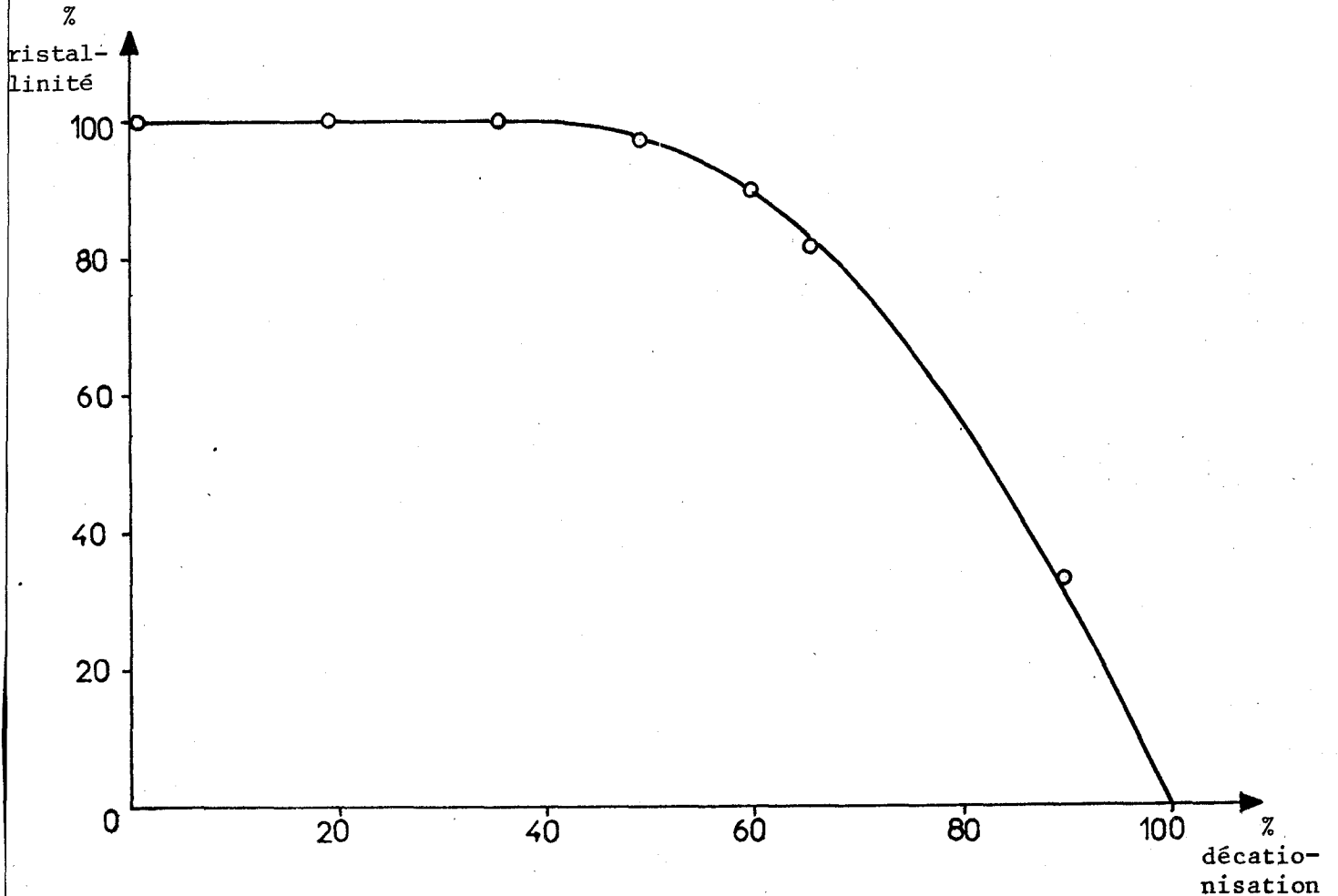
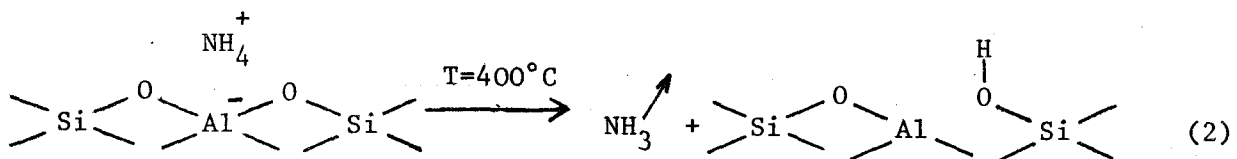


Figure 1 : Pourcentage de cristallinité des zéolithes X décationisées (d'après KUHL⁽³⁾)

On peut expliquer la perte de cristallinité à la suite du traitement thermique à 400°C de la zéolithe NH₄NaX par la rupture des liaisons Al-O suivant le schéma :



Ce schéma montre la formation d'HYDROXYLES ce qui est confirmé par l'étude infrarouge (paragraphe 4.4.).

4.2.2. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (A.T.G.)

Par ces analyses, nous avons déterminé la perte de masse des différents échantillons entre 400°C et 1000°C. Nous donnons les résultats de ces A.T.G. dans le tableau II : les pertes en masse sont indiquées en pourcentage de la masse de l'échantillon à 400°C.

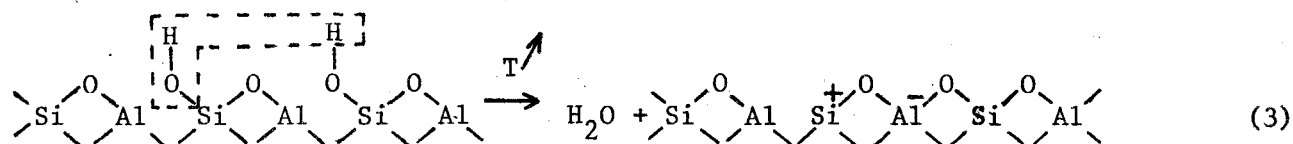
Echantillons A.T.G.	NaX	H16	H34	H40	H65	H80
Δm (H ₂ O) entre 400 et 1000°C	1,63 %	1,18 %	2,1 %	2,13 %	2,56 %	2,78 %

Tableau II : Résultats des A.T.G. sur les zéolithes décationisées.

Les pertes observées sur les différents échantillons résultent de l'élimination d'eau. Cette eau a 2 origines :

a) 1ère origine : l'eau moléculaire retenue dans les petites cavités des blocs élémentaires. Elle s'échappe au fur et à mesure que le traitement thermique détruit la structure. Par la suite nous l'appellerons "eau résiduelle".

b) 2ème origine : la condensation de 2 hydroxyles voisins suivant la réaction : (*)



Par conséquent, il n'est pas possible de relier directement la perte de masse observée au nombre d'hydroxyles présents dans la structure des zéolithes décationisées.

(*) Cette réaction montre que la condensation des hydroxyles entraîne aussi une destruction de la structure par la rupture des "ponts" Si-O-Al.

4.2.3. EVALUATION DU NOMBRE D'HYDROXYLES POUR CHAQUE ECHANTILLON

Pour évaluer le nombre d'hydroxyles présents dans chaque échantillon, nous allons comparer le taux d'hydroxyles correspondant à la perte en eau observée (*) et le taux d'hydroxyles "théoriquement" présents dans la structure. Nous avons calculé le taux d'hydroxyles présents dans les zéolithes décationisées en considérant que 1 cation NH_4 donne naissance après traitement thermique à 1 OH.

Ces différents résultats sont résumés dans le tableau III.

Zéolithes	NaX	H16	H34	H40	H65	H80
Taux d'OH "théorique"	0 %	1,82 %	3,87 %	4,56 %	7,82 %	9,86 %
Taux d'OH correspondant à $\Delta m (\text{H}_2\text{O})$.	-	2,23 %	3,97 %	4,03 %	4,84 %	5,25 %

Tableau III : Comparaison entre le taux d'OH théorique et le taux d'OH correspondant à la perte en eau observée.

A partir des valeurs données dans le tableau III, nous allons considérer chaque échantillon :

- La zéolithe NaX ne contient pas d'hydroxyles (d'où le taux théorique égal à 0 %) : d'une part ceci est indiqué par le Fabricant, et d'autre part nous l'avons vérifié en infrarouge (c.f. paragraphe 4.4.). La perte de masse de NaX correspond donc uniquement à la perte d'eau résiduelle.

- Les zéolithes H16 et H34 ont un taux d'OH correspondant à la perte en eau supérieur au taux d'OH théorique. Pour ces échantillons, la perte en masse résulte de la condensation de tous les hydroxyles de la structure auxquelles il faut ajouter de l'eau résiduelle.

(*) Ce taux est tel que 2 molécules-gramme d'OH (34g) se condensent pour donner 1 molécule-gramme d' H_2O (18g). On obtient donc ce taux en multipliant le pourcentage de perte en eau par $\frac{34}{18} = 1,89$.

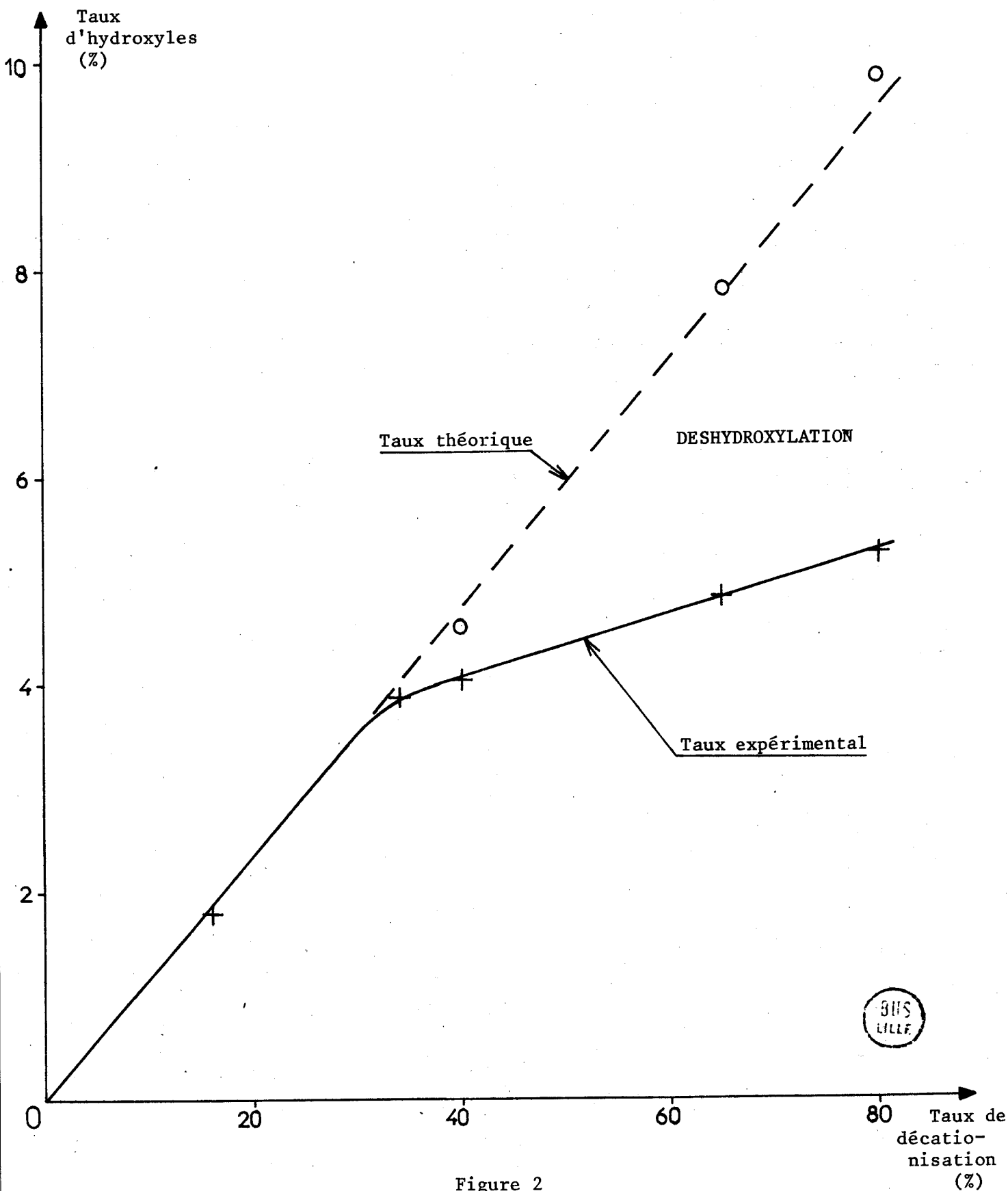


Figure 2

Evolution du taux d'hydroxyles (théorique et expérimental)
à 400°C des zéolithes X décatonisées.

- Les zéolithes H40 et H80 ont un taux d'OH correspondant à la perte en eau inférieur au taux d'OH théorique. Par conséquent, pour ces échantillons, des hydroxyles se condensent avant 400°C. Ce phénomène signalé aussi par d'autres auteurs⁽⁴⁾⁽⁵⁾ est appelé DESHYDROXYLATION.

Pour ces zéolithes, toute l'eau résiduelle est probablement éliminée avant 400°C car sur ces échantillons la structure est partiellement détruite, ce qui facilite l'élimination de ce type d'eau. Dans ces conditions, la perte en masse observée résulte de la condensation des hydroxyles encore présents à 400°C.

Ces différentes conclusions concernant l'attribution de la perte en masse de la zéolithe NaX et des zéolithes décationisées sont données dans le tableau IV. Nous indiquons aussi le taux d'OH effectivement présent à 400°C compte-tenu de ces conclusions.

L'évolution de ce taux en fonction de décationisation est donné figure 2.

Zéolithes	NaX	H16	H34	H40	H65	H80
Taux d'OH effectivement présents à 400°C	0 %	1,82 %	3,87 %	4,03 %	4,84 %	5,25 %
Perte en eau de 400 à 1000°C	eau résiduelle	eau résiduelle + condensation d'hydroxyles		condensation d'hydroxyles		

Tableau IV : Attribution des pertes en eau au-dessus de 400°C.
Taux d'OH effectivement présents à 400°C.

Remarque : La deshydroxylation augmente lorsqu'on passe de l'échantillon H40 à H80. Pour ce dernier 4,6 % d'OH (sur 9,86) sont éliminés avant 400°C ce qui représente un taux de deshydroxylation de 47 % environ. Signalons que UYTTERHOEVEN et Coll⁽⁵⁾, à partir d'une étude infrarouge sur une zéolithe X décationisée à 75 % et traitée à 400°C sous vide ont trouvé un taux de deshydroxylation de 55 % environ. L'écart entre les 2 valeurs (47 et 55 %) peut être attribué à la différence de traitement thermique.

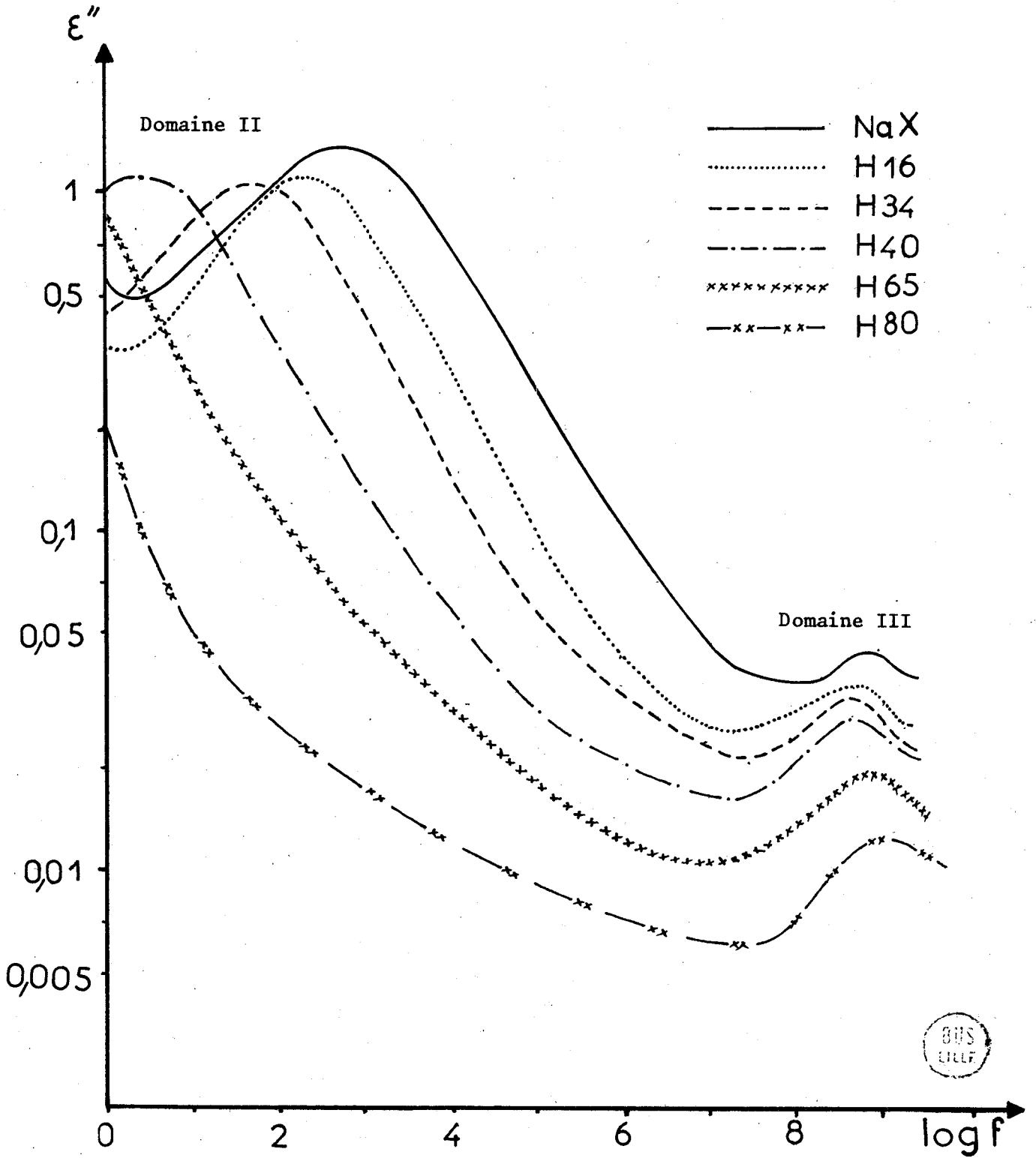


Figure 3

Spectres Hertiens des zéolithes X décationisées.

Etat déshydraté. T = +25°C.

4.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS DES SPECTRES HERTZIENS

4.3.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS DIELECTRIQUES

Après élaboration des échantillons de zéolithes X décationisées, ceux-ci subissent un traitement thermique "standard" à 400°C sous courant d'azote. Ils sont ensuite enrobés d'huile de paraffine. Nous avons choisi cet enrobant de préférence aux autres, car il ne présente pas de pertes dans la gamme de fréquence d'utilisation (voir ANNEXE).

Signalons que cet enrobant peut pénétrer dans les grandes cavités de la structure. Ceci a pour effet de diminuer les fréquences critiques des domaines de relaxation. Par contre, sur les amplitudes, l'effet est du second ordre.

4.3.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous présentons figure 3 les spectres hertziens relevés à $T = +25^{\circ}\text{C}$, sur des échantillons à l'état déshydraté.

L'aspect de ces spectres nous permet de faire 2 remarques :

a) Le domaine II existe en "basse fréquence" pour des taux de décationisation inférieurs à 40 %. Au-delà de 40 %, il n'apparaît plus dans la gamme de fréquence de mesure. Il faut alors hydrater l'échantillon pour observer ce domaine: nous donnons en exemple la zéolithe H47 hydratée à 11 % (figure 4).

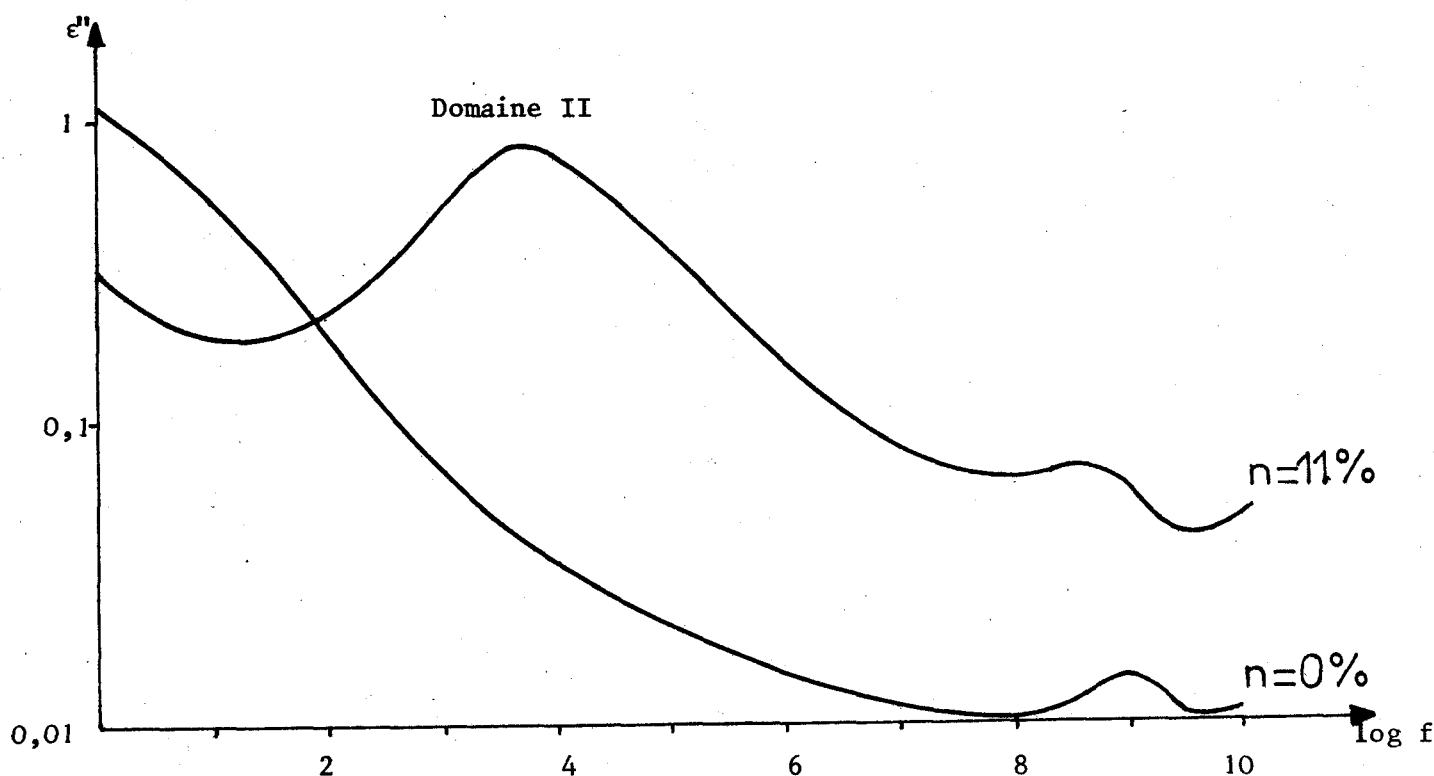


Figure 4 : Spectres hertziens de la zéolithe H47
Etat déshydraté et hydraté à 11 %- $T = +25^{\circ}\text{C}$.

b) Le domaine III existe pour tous les échantillons. Sa fréquence critique est comprise entre 500 MHz et 1 GHz. Son amplitude diminue lorsque le taux d'échange augmente.

4.3.3. INTERPRETATIONS DES SPECTRES HERTZIENS

Nous allons considérer successivement les 2 domaines observés sur les différents spectres hertziens pour en tirer des informations concernant :

- les "populations de cations" (à partir du domaine II)
- les hydroxyles superficiels (à partir du domaine III).

4.3.3.1. Etude des "populations de cations" à partir des caractéristiques du domaine II

Dans les chapitres II et III nous avons montré que le domaine II des zéolithes X est lié aux mouvements des cations. Pour les zéolithes X décationisées, ce domaine peut être lié aux cations Na^+ et aux protons H^+ . Nous pensons cependant que les protons H^+ n'interviennent pas dans la relaxation "moyenne fréquence" et ceci pour 3 raisons :

1°) Dans les zéolithes décationisées, à $T = +25^\circ\text{C}$, l'hydrogène n'est pas libre sous la forme H^+ mais est "rattaché" à la structure sous la forme d'un hydroxyle (c.f. schéma N° 2 paragraphe 4.2.1.).

2°) La variation de la permittivité $\Delta\epsilon'_{\text{II}}$ du domaine II tracée en fonction du nombre de Na^+ présents dans les zéolithes NaX, H16, H34 et H47(*) est une courbe croissante (Figure 5).

3°) Dans le cas où des H^+ existent dans la structure, ils doivent être en forte interaction avec la surface du fait de leur faible rayon ionique. Ceci est à rapprocher du cas de la zéolithe échangée au lithium : néanmoins, la zéolithe LiNaX a une valeur de $\Delta\epsilon'_{\text{II}}$ voisine de celle de la zéolithe NaX, ce qui n'est pas le cas avec les zéolithes décationisées.

Nous avons tracé figure 6 l'évolution de la fréquence critique du domaine II en fonction du taux d'échange (**). On remarque une forte variation de la fréquence critique au voisinage d'un taux d'échange de 40%. Compte-tenu du mécanisme d'échange des cations Na de la zéolithe NaX par des cations monovalents (chapitre III, paragraphe 2.4.3.) à savoir les cations Na_{IIIX} échangés en premier,

(*) Pour la zéolithe H80 le domaine II est masqué par le domaine Ibis (voir ANNEXE).

(**) Le point correspondant à la zéolithe H80 a été extrapolé sur la courbe $F_{\text{cII}} = f(\text{taux hydratation})$ tracée à partir des spectres donnés en ANNEXE.

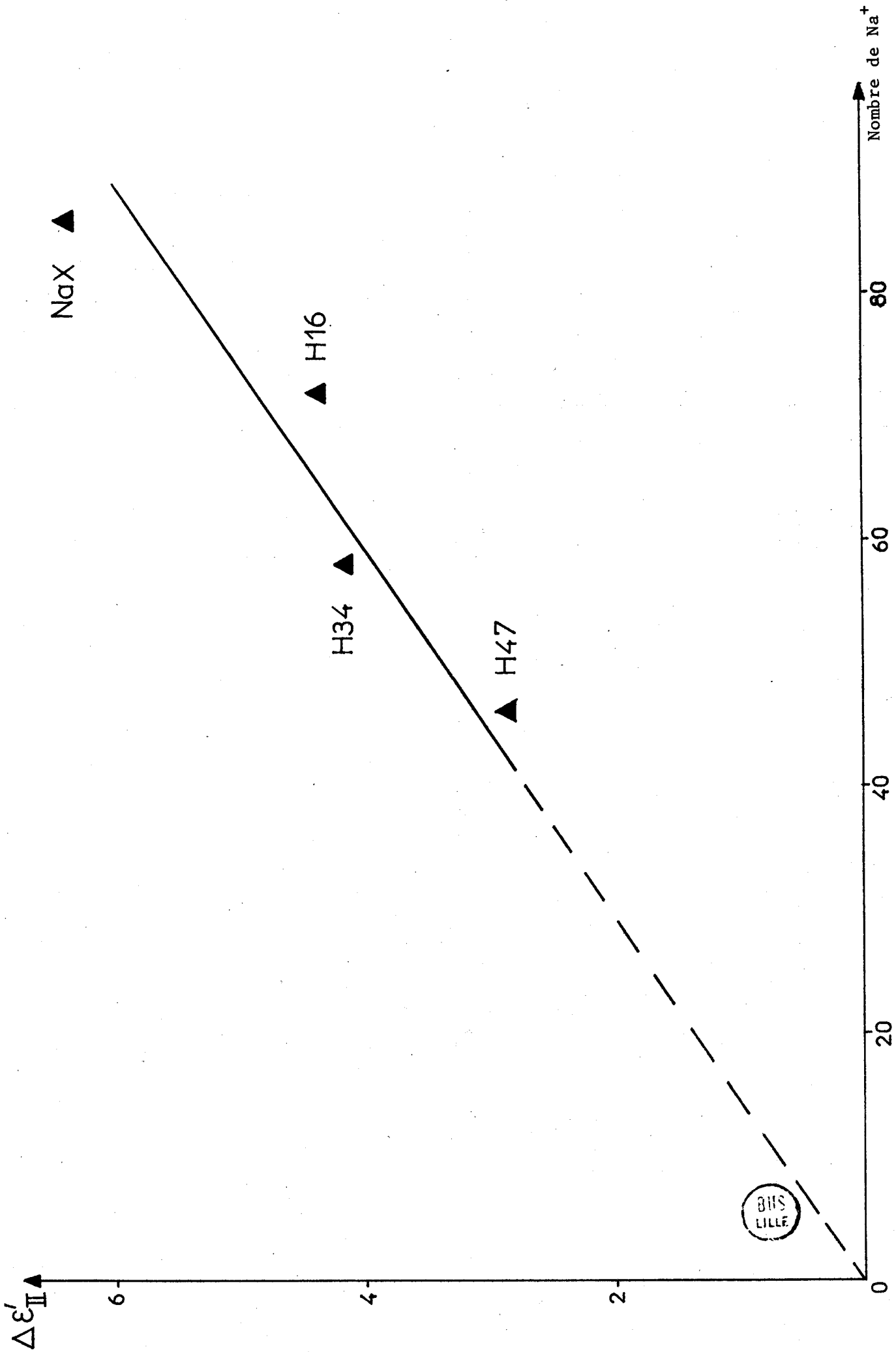


Figure 5 : Evolution de $\Delta \epsilon'_{II}$ des zéolithes X décationisées. $T = +25^\circ\text{C}$

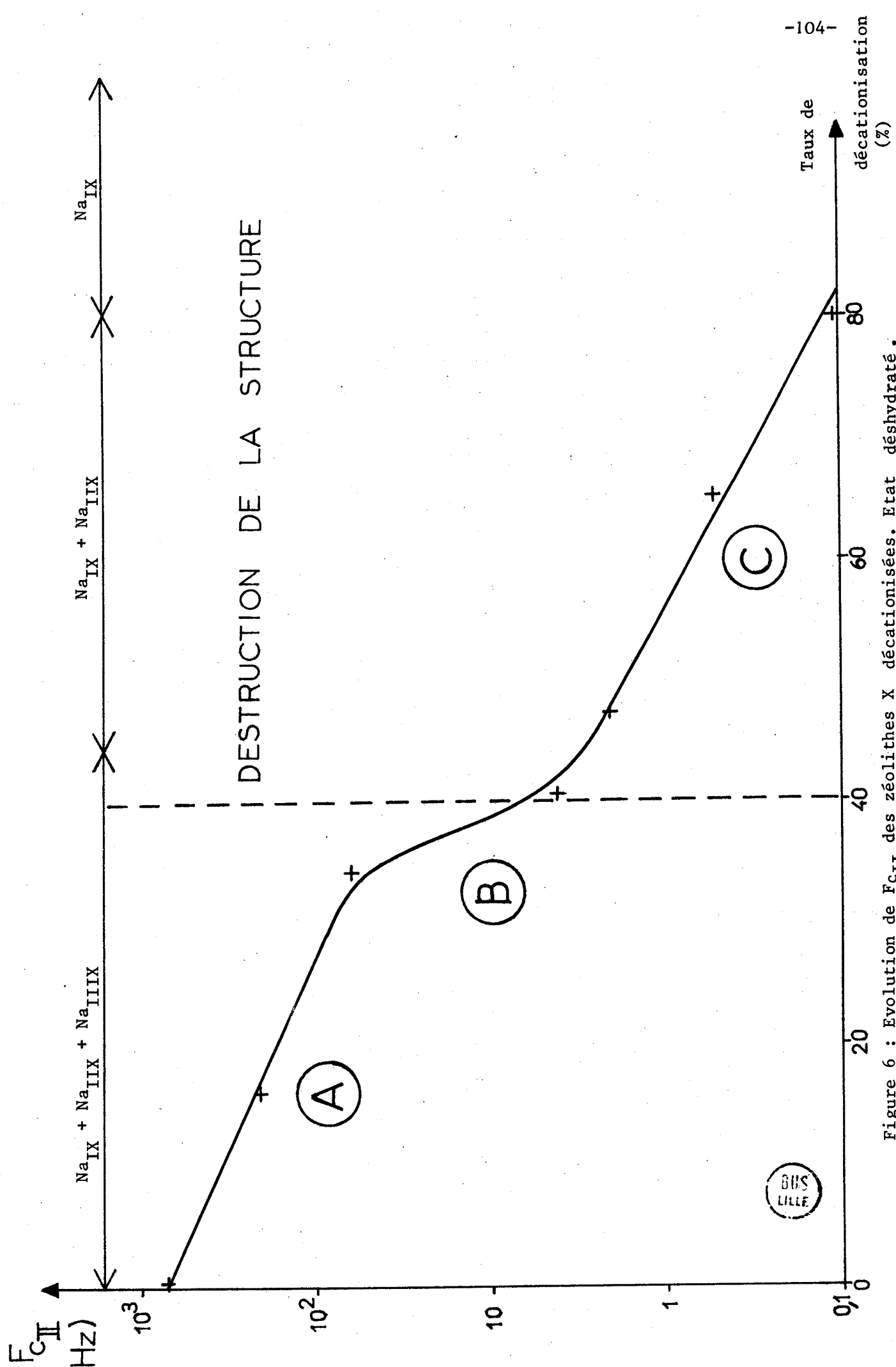


Figure 6 : Evolution de F_{CII} des zéolithes X décationisées. Etat déshydraté. T = +25°C.

le taux de 40 % correspond pratiquement à l'échange de tous les cations Na des sites S_{IIIIX} . De même le taux de 80 % correspond à l'échange complet des cations Na des sites S_{IIIIX} et S_{IIX} .

Les 3 parties de la courbe (A, B, C) peuvent s'expliquer de la manière suivante :

- partie A : diminution lente de la fréquence critique correspondant à l'échange progressif des cations en S_{IIIIX} .
- partie B : diminution brutale de la fréquence critique. Cette partie correspond à l'échange des derniers cations en S_{IIIIX} . Elle correspond aussi à la destruction partielle de la structure. Cette destruction entraîne probablement une modification importante des champs électriques superficiels agissant sur les cations en S_{IX} et S_{IIX} . Ceci peut expliquer la forte variation de fréquence critique observée.
- partie C : diminution lente de la fréquence critique correspondant à l'échange progressif des cations Na en S_{IIX} .

4.3.3.2. Etude des hydroxyles à partir des caractéristiques du domaine III

Des études antérieures effectuées au Laboratoire sur les corps poreux (gels de silice, zéolithes A) ^{(6) (7)} ont montré que le domaine III est lié à 2 types de mécanismes :

- d'une part à l'orientation partielle des hydroxyles superficiels autour de "l'axe" de la liaison Si - O
- d'autre part aux durées de vie de liaisons de type hydrogène entre les molécules d'eau et la "surface anionique".

Les spectres hertziens des zéolithes décationisées (figure 3) montrent que ce domaine est fortement distribué. Par conséquent, les variations d'amplitudes apparentes ϵ'_{IIIM} observées ne sont pas significatives. Il faut considérer l'évolution de $\Delta \epsilon'_{III}$.

Nous avons déterminé les valeurs $\Delta \epsilon'_{III}$ au niveau des cristaux à partir des valeurs de permittivités mesurées et de la loi de mélange de LANDAU-LIFSHITZ-LOOYENGA (voir ANNEXE). Ces valeurs "corrigées" s'écrivent alors

$$\Delta \epsilon'_{IIIc} = \epsilon'_{s_{IIIc}} - \epsilon'_{\infty c} \text{ où :}$$

$\epsilon'_{s_{IIIc}}$ est la permittivité corrigée en amont du domaine III (à 100MHz environ).

- $\epsilon'_{\infty c}$ est la permittivité corrigée à "fréquence infinie". Cette valeur n'est pas connue mais nous considérons qu'elle est, en première approximation, identique pour tous les échantillons. Elle représente la permittivité de la "charpente" aluminosilicate des différentes zéolithes.

Nous pouvons écrire alors : $\epsilon'_{s_{IIIc}} \neq \Delta \epsilon'_{IIIc} + c^{ste}$

Ainsi, l'évolution de la polarisation $\Delta \epsilon'_{III}$ au niveau des cristaux en fonction du taux d'échange peut-être représentée par la courbe $\epsilon'_{s_{IIIc}} = f(\text{taux d'échange})$. Dans le tableau V nous donnons pour les différents échantillons les valeurs de permittivités mesurées et corrigées.

Echantillons	Coefficient de tassement (*)	$\epsilon'_{s_{III}}$ mesuré	$\epsilon'_{s_{III}}$ cristal
NaX	0,217	2,7	5,24
H16	0,219	2,67	5
H34	0,229	2,64	4,65
H47	0,239	2,61	4,34
H65	0,239	2,585	4,2
H80	0,246	2,58	4,1

Tableau V : Valeurs de ϵ'_s mesurées et corrigées du domaine III des zéolithes décationisées-Etat déshydraté-T=+25°C.

Nous donnons figure 7 la courbe $\epsilon'_{s_{IIIc}}$ en fonction du taux de décationisation D. Sur cette courbe 2 parties peuvent être distinguées :

- Partie A : diminution linéaire de $\epsilon'_{s_{IIIc}}$ pour D < 50 % environ. Elle peut être attribuée au départ de l'eau résiduelle et ceci pour 2 raisons :

1°) Une diminution de la permittivité $\epsilon'_{s_{IIIc}}$ en fonction de la température de dessiccation a été observée dans une étude antérieure sur la zéolithe NaX⁽¹⁰⁾ (voir figure 8). Dans ce cas, cette diminution ne peut être attribuée qu'à l'élimination de l'eau résiduelle.

2°) Nous avons montré précédemment (paragraphe 4.2.3.) qu'il existe encore de l'eau résiduelle à 400°C sur des zéolithes décationisées à des taux inférieurs à 40 %.

(*) Le coefficient de tassement est la valeur de θ de la loi de mélange (voir ANNEXE).

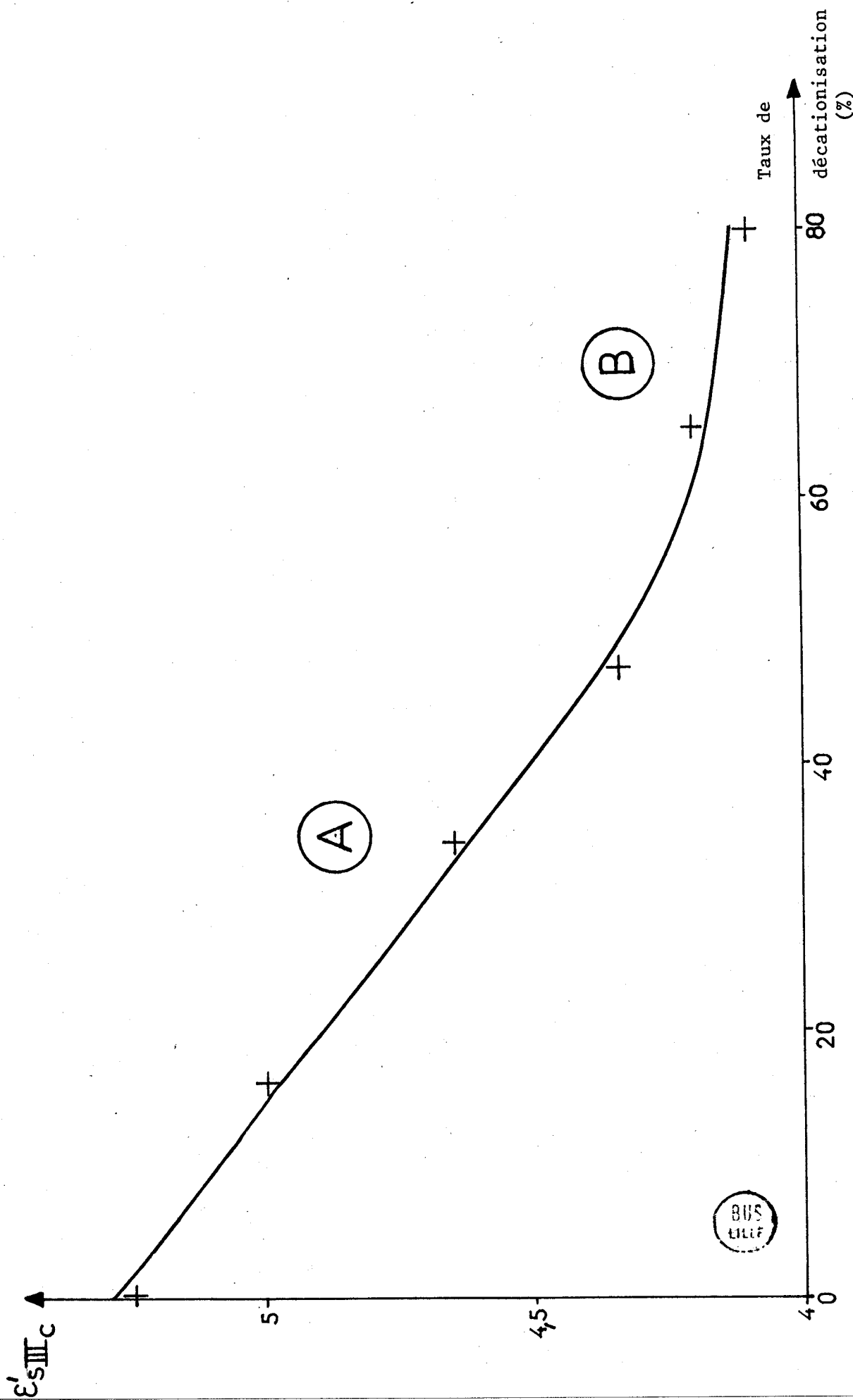


Figure 7 : Evolution de ϵ'_{sIIIc} des zéolithes X décationisées. Etat déshydraté. $T = + 25^{\circ}C$.

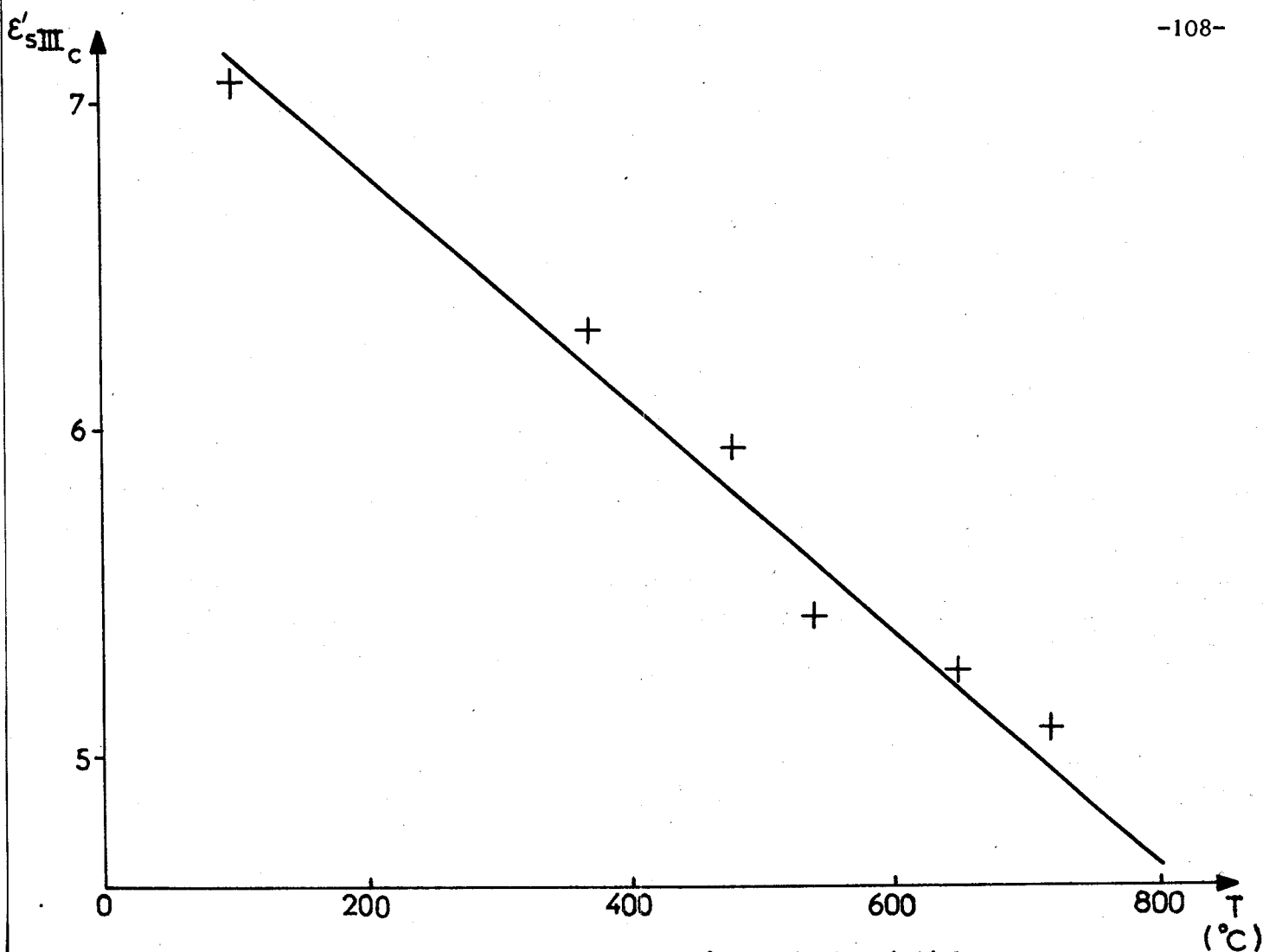
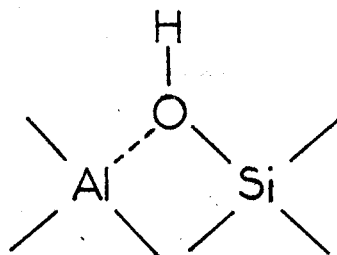


Figure 8 : Evolution de ϵ'_{sIIIc} de la zéolithe NaX en fonction de la température de déshydratation.

- Partie B : valeur ϵ'_{sIIIc} constante en première approximation pour $D > 50 \%$. Sur ces échantillons, il n'existe plus d'eau résiduelle mais uniquement des hydroxyles (c.f. paragraphe 4.2.3.). Cette partie de courbe montre donc que les hydroxyles ne participent pas à la relaxation. Ceci peut s'expliquer par le "blocage" des hydroxyles dans la structure. Ce blocage peut être dû à la présence d'aluminium qui attire l'oxygène de l'hydroxyle selon le schéma suivant :



(4)

Ce résultat est en accord avec des études de rayons X⁽⁹⁾ et de RMN⁽¹⁰⁾ concernant la position des hydroxyles dans la structure.

Signalons qu'une étude diélectrique similaire est actuellement en cours au Laboratoire sur différents gels de silice⁽¹¹⁾. Le premier résultat de cette étude indique que la contribution des hydroxyles au domaine III dans les gels de silice est tout à fait différente de celle des hydroxyles des zéolithes X décationisées.

4.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS DES SPECTRES INFRAROUGE

4.4.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les spectres infrarouge^(*) des zéolithes X décationisées ont été relevés sur les échantillons utilisés en Spectrométrie hertzienne (enrobés soit d'huile de paraffine, soit d'huile aux silicones). Le spectre IR est exploré à l'aide du spectromètre Perkin-Elmer 457 dans la bande de vibration de la liaison OH (entre 3000 et 4000 cm^{-1}). Quelques milligrammes d'échantillons sont placés entre deux fenêtres de bromure de potassium. Cette faible quantité de zéolithe présente dans la cellule IR ne peut pas être contrôlée rigoureusement, c'est pourquoi l'intensité des raies des différents échantillons n'est comparable qu'en première approximation seulement. Nous avons vérifié aussi que les enrobants ne présentent pas de raies dans la zone explorée.

4.4.2. ETUDE EN FONCTION DU TAUX DE DECATIONISATION

Nous donnons figure 9 le spectre IR de l'échantillon de zéolithe H47 utilisé dans l'étude diélectrique. Rappelons que cet échantillon a subi un traitement thermique à 400°C pendant 15 h (sous N_2) et qu'il est enrobé d'huile de paraffine. Le spectre présenté est identique pour tous les autres échantillons ; il est par conséquent caractéristique des zéolithes X décationisées. Ce spectre a été relevé à une température de + 25°C immédiatement après l'élaboration de l'échantillon.

(*)

dans la suite de l'exposé, le terme infrarouge est indiqué en abrégé IR.

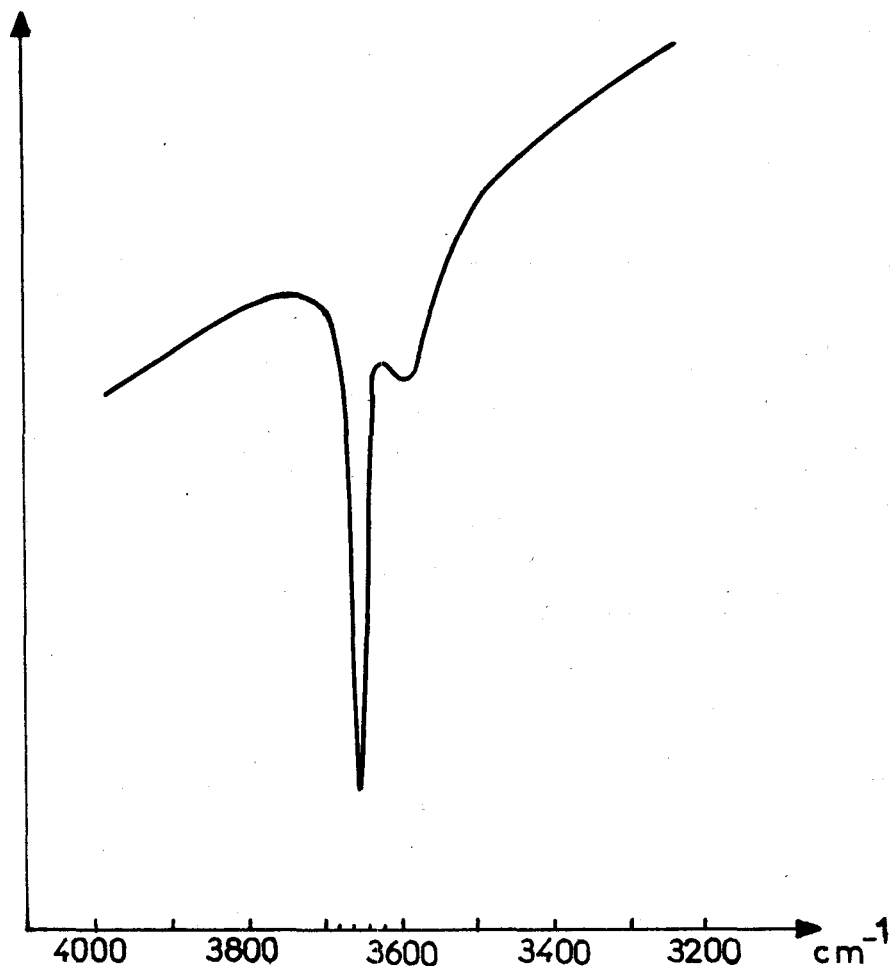


Figure 9 : Spectre IR de l'échantillon diélectrique de la zéolithe H47 à l'état déshydraté (à 400°C pendant 15 h) - T = +25°C.

On constate sur ce spectre l'existence d'une raie d'intensité importante à 3660 cm^{-1} . Elle atteste par conséquent la présence d'hydroxyles sur les zéolithes X décationisées. On remarque que cette raie n'est pas distribuée, c'est pourquoi elle peut être attribuée à un seul type d'hydroxyles dans une position bien déterminée de la structure. Nous pensons que ces hydroxyles sont situés dans les grandes cavités, près des sites $S_{\text{III X}}$ et ceci pour les 2 raisons suivantes :

a) La raie à 3660 cm^{-1} existe quel que soit le taux de décationisation et en particulier pour des taux faibles (16 et 34 %). Or, d'après le mécanisme d'échange des cations Na par des cations monovalents proposé au chapitre II, ce sont les cations Na des sites $S_{\text{III X}}$ qui sont échangés en premier d'où la formation d'hydroxyles dans ces sites, à la place des cations Na.

b) L'intensité de la raie à 3660 cm^{-1} augmente en lère approximation en fonction du taux de décationisation pour des taux inférieurs à 40 % et reste constante au-delà de 40 % comme nous le montrons figure 10.

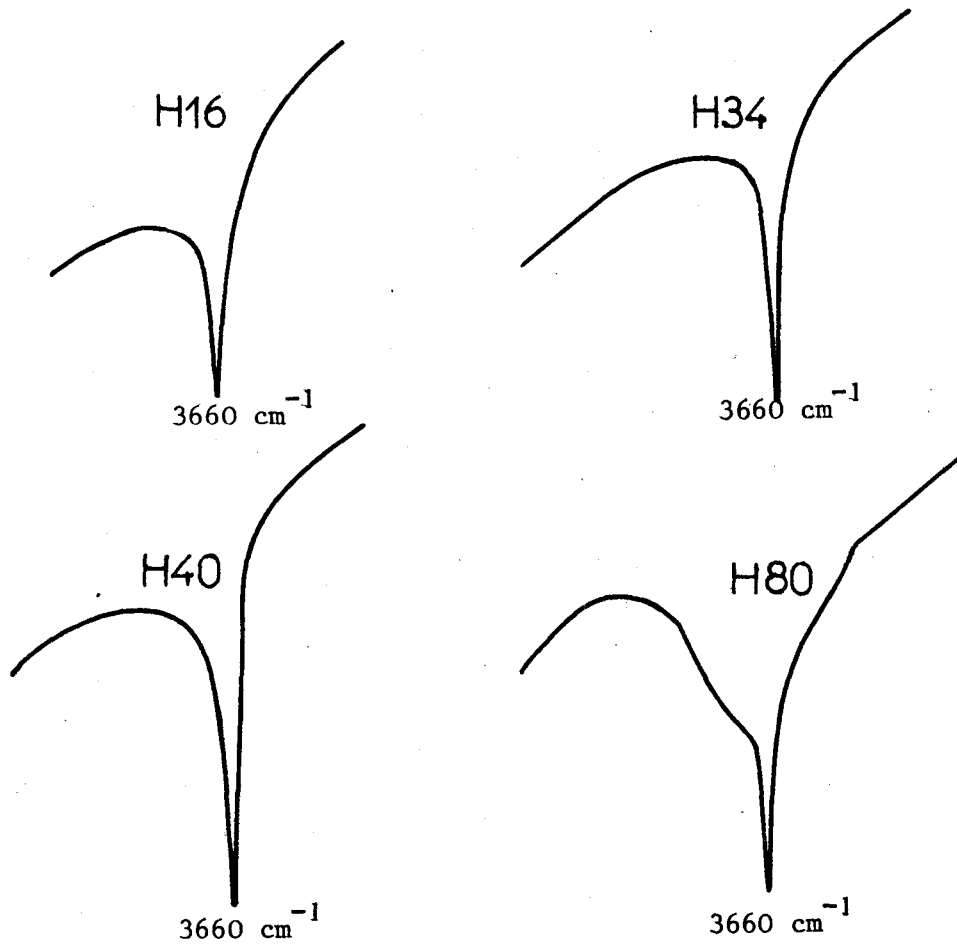


Figure 10 : Spectres IR des zéolithes X à différents taux de décationisation - T = + 25°C.

Rappelons que ce taux d'échange de 40 % correspond à l'échange de l'ensemble des cations Na des sites S_{IIIX} .

Nous notons ce type d'hydroxyles responsables de la raie à 3660 cm^{-1} : OH_{IIIX} .

Remarque : La perturbation causée par l'huile de paraffine qui entre dans les grandes cavités se traduit sur le spectre IR par l'existence d'une raie de faible intensité à 3600 cm^{-1} . L'amplitude de cette raie augmente lorsqu'on relève le spectre 24 h après l'élaboration de l'échantillon et corrélativement l'amplitude de la raie à 3660 cm^{-1} diminue.

4.4.3. ETUDE EN FONCTION DE LA DUREE DU TRAITEMENT THERMIQUE

Cette étude a été réalisée sur des échantillons enrobés d'huile aux silicones qui ne perturbe pas les hydroxyles.

a) Traitement de 2h à 400°C

Nous présentons figure 11 les spectres IR des échantillons ayant subi un traitement thermique à 400°C pendant 2 H seulement. Les spectres ont été relevés à la température de 25°C.

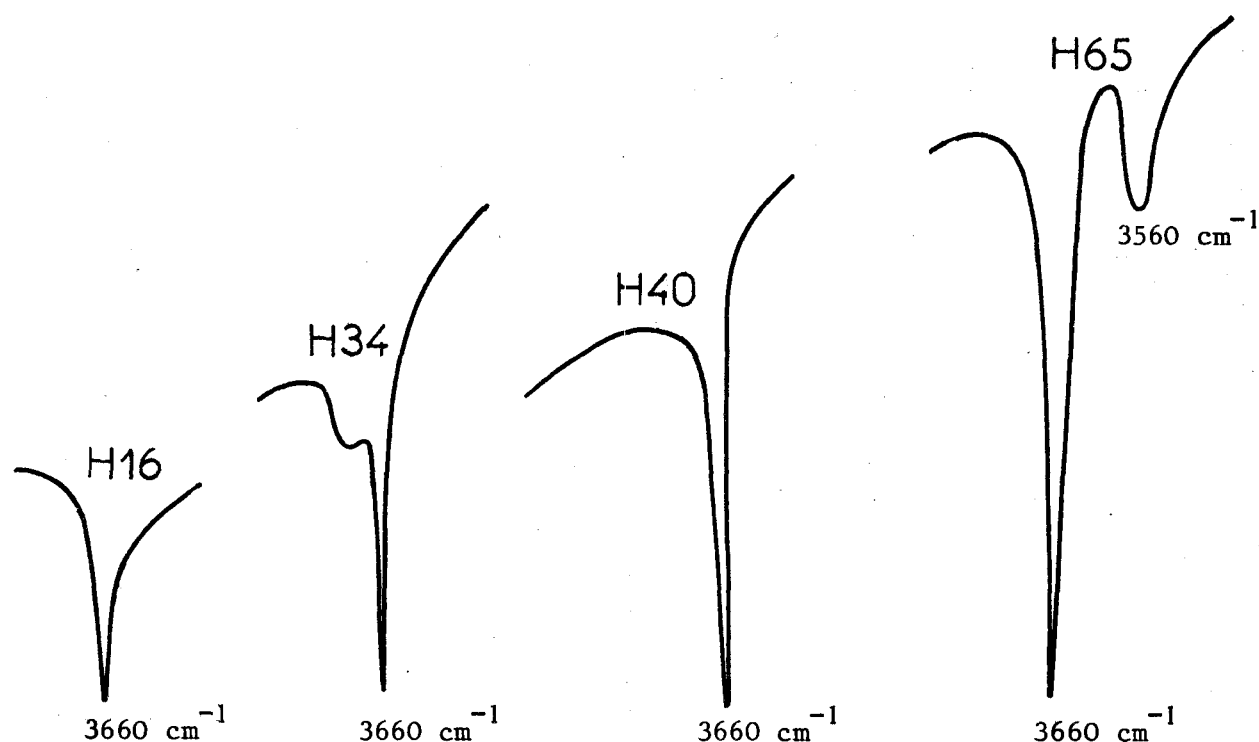


Figure 11 : Spectres IR des zéolithes X décationisées déshydratées à $T = 400^{\circ}\text{C}$ pendant 2 H. $T = + 25^{\circ}\text{C}$.

On constate sur ces spectres :

- Pour $D < 40\%$: l'existence d'une raie non distribuée à 3660 cm^{-1}
- Pour $D > 40\%$: en plus de la raie principale à 3660 cm^{-1} , il existe une raie à 3560 cm^{-1} . Cette raie peut être attribuée à un 2ème type d'hydroxyles.

b) Traitement de 8h à 400°C :

Pour un traitement thermique de 8h à 400°C, on observe 2 faits pour toutes les zéolithes décationisées (c.f. figure 10).

- L'intensité de la raie à 3660 cm^{-1} reste en première approximation constante

- La raie à 3560 cm^{-1} disparaît.

c) Origine du 2ème type d'hydroxyles

L'étude IR montre que le 2ème type d'hydroxyles (à 3560 cm^{-1}) est beaucoup moins stable que le 1er type (à 3660 cm^{-1}). Ceci peut s'expliquer par la condensation du 2ème type d'hydroxyles provoquant la disparition de ces hydroxyles (c'est le phénomène de deshydroxylation).

Ces hydroxyles sont probablement situés dans les blocs élémentaires et ceci pour les 2 raisons suivantes :

1°) L'existence de la raie à 3560 cm^{-1} qui apparaît pour des taux de décationisation supérieurs à 40 % correspond à l'échange des cations Na des blocs élémentaires (sites S_{IIX}).

2°) La diminution de la fréquence de vibration ($3660 \rightarrow 3560\text{ cm}^{-1}$) montre que cette 2ème espèce d'hydroxyles est plus fortement perturbée que la 1ère espèce. Cette perturbation peut s'expliquer en accord avec WHITE et Coll⁽¹²⁾ par l'existence de potentiels électriques différents dans les grandes cavités et dans les blocs élémentaires.

L'attribution de la 2ème espèce d'hydroxyles est en accord avec les résultats d'autres études IR donnés dans la littérature⁽⁴⁾⁽¹³⁾. Ces hydroxyles situés dans les blocs élémentaires près des sites S_{IIX} sont notés OH_{IIX} . Dans le tableau V nous résumons l'attribution des raies IR en fonction du taux de décationisation.

Taux de déca- tionisation	Raie à 3660 cm^{-1}	Raie à 3560 cm^{-1}
D < 40 %	OH des grandes cavités près	
40 % < D < 80 %	des sites S_{IIX} : OH_{IIX}	OH des petites cavités près des sites S_{IIX} : OH_{IIX}

Tableau V

Remarque : des raies de plus faible intensité apparaissent aussi dans la bande 3600 - 3800 cm^{-1} : elles sont généralement attribuées à des effets parasites (en particulier à 3750 cm^{-1} (14) , 3700 cm^{-1} (15) et 3620 cm^{-1} (16)).

4.5. SYNTHESE DES PRINCIPAUX RESULTATS CONCERNANT LES HYDROXYLES

Dans le tableau VI, nous résumons les principaux résultats concernant les hydroxyles en fonction du taux de décationisation de la zéolithe NaX (D inférieur à 40 % d'une part et D compris entre 40 et 80 % d'autre part).

Taux de décationisation	Sites échangés	Position des OH	Taux d'OH à 400°C	Effet sur le domaine III	Effet sur le spectre IR
D < 40 %	S _{IIIIX}	Grandes cavités (OH _{IIIIX})	H16 : 1,8% H34 : 3,9%	$\Delta e' \searrow$ qd D \nearrow (effet dépendant de l'eau résiduelle)	OH _{IIIIX} stables (raie à 3660 cm^{-1})
40% < D < 80%	S _{IIIIX} → + S _{IIX} →	Grandes cavités (OH _{IIIIX}) Petites cavités (OH _{IIX})	H40 : 4 % H65 : 4,8% H80 : 5,25%	$\Delta e' \neq c^{ste}$ blocage des OH dans la structure	-OH _{IIIIX} stables -OH _{IIX} instables (raie à 3560 cm^{-1})

Tableau VI : Tableau récapitulatif des principaux résultats concernant les hydroxyles des zéolithes X décationisées

Remarque : La formule chimique de la zéolithe H80 indique que celle-ci contient 69H pour 8 blocs élémentaires : cette valeur correspond à l'existence de 69 OH. Ces 69 OH se composent de 38 OH_{IIIIX} et 31 OH_{IIX} ce qui, pour cette dernière valeur, représente 45 % du nombre total d'hydroxyles. Nous avons montré par spectrométrie IR que ces OH_{IIX} sont éliminés à 400°C. Ceci est en accord avec le taux de deshydroxylation que nous avons mis en évidence par A.T.G. (paragraphe 4.2.) à 400°C sur cette zéolithe à savoir 47 %.

4.6. COMPARAISON DES RESULTATS DE CETTE ETUDE AVEC CEUX DONNES DANS LA LITTERATURE SUR LES ZEOLITHES X DECATIONISEES.

4.6.1. ETUDES DIELECTRIQUES

En dehors des études partielles réalisées au Laboratoire sur différents corps poreux⁽⁶⁾⁽⁷⁾, aucune étude diélectrique des zéolithes X décationisées n'a été donnée, à notre connaissance, dans la littérature. Ceci s'explique par le fait que les autres équipes effectuent des mesures dans une bande de fréquence trop faible (en général inférieure à 1 MHz). Ceci ne leur permet pas d'observer le domaine III.

4.6.2. ETUDES IR

Plusieurs études ont été effectuées par IR^{(4)(5)(13à16)}. Les conclusions tirées par la plupart des auteurs sont en accord avec les nôtres sur les points suivants :

a) le nombre de raies principales dues aux OH : 2 raies, dont l'une est située à 3660 cm^{-1} et l'autre à 3560 cm^{-1} .

b) l'attribution des raies principales :

- celle à 3660 cm^{-1} aux OH des grandes cavités, (près des sites S_{IIIX})
- celle à 3560 cm^{-1} aux OH des blocs élémentaires (près des sites S_{IIX})

c) Le taux de déshydroxylation : nous avons trouvé 47 % pour la zéolithe H80 traitée à 400°C (sous azote) ce qui est à rapprocher des valeurs trouvées par UYTTERHOEVEN et Coll⁽⁵⁾ sur une zéolithe H75, respectivement 50 % à 300°C et 55 % à 400°C (sous vide).

4.7. CONCLUSION

Nous avons étudié dans ce chapitre la zéolithe NaX décationisée à différents taux. L'élaboration des échantillons a été effectuée par l'intermédiaire de l'échange à l'ion ammonium. Le taux maximal de décationisation obtenu est de 80 %. Les spectres de rayons X réalisés sur ces zéolithes ont montré que la structure est partiellement détruite au-delà de 40 % de décationisation.

A partir de différentes méthodes de mesure, nous avons pu tirer des informations intéressantes concernant ces zéolithes.

- La spectrométrie IR a mise en évidence sur ces zéolithes l'existence d'hydroxyles. Une partie de ces hydroxyles est située dans les grandes cavités et l'autre partie dans les blocs élémentaires. Cette dernière est instable et est éliminée à 400°C.

- Les analyses thermogravimétriques nous ont permis de déterminer les quantités d'hydroxyles présents dans la structure des différents échantillons à 400°C.

- La spectrométrie hertzienne a montré que les hydroxyles sont fortement perturbés par les atomes d'aluminium voisins. Ceci entraîne le blocage du mouvement des hydroxyles. Ce fait est mis en évidence pour la première fois à notre connaissance.

BIBLIOGRAPHIE : CHAPITRE IV

- (1) M. CHOQUET - Thèse Doctorat 3ème cycle, Lille (1973)
- (2) J. KERMAREC - Bull. Soc. Chim., p. 3794 (1969)
- (3) G.H. KUHL, A.E. SCHWEIZER - J. Catalysis, V 38, p. 469 (1975)
- (4) J.B. UYTTERHOEVEN, L.G. CHRISTNER, W.K HALL - J. Phys. Chem., V 69, p.2117(1965)
- (5) J.B. UYTTERHOEVEN, P. JACOBS, K. MAKAY, R. SCHOONHEYDT - J. Phys. Chem., V 72, p. 1768 (1968)
- (6) J. FONTAINE - Thèse Doctorat ès Sciences Physiques - Lille (1971)
- (7) A. CHAPOTON - Thèse Doctorat ès Sciences Physiques - Lille (1973)
- (8) C. DRUON - Résultats non publiés
- (9) D. H. OLSON, E. DEMPSEY - J. Catalysis, V 13, p.221 (1969)
- (10) R.L. STEVENSON - J. Catalysis, V 21, p. 113 (1971)
- (11) L. GENGEMERE - Thèse Doctorat ès Sciences Physiques - Lille (à paraître)
- (12) J.L. WHITE, A.N. JELLI, J.M. ANDRE, J.J. FRUPIAT - Trans Faraday Soc, V 63, p. 461 (1967)
- (13) P.A. JACOBS, J.B. UYTTERHOEVEN - J. Chem. Soc. Faraday Trans I, V 69, p.359(1972)
- (14) C.L. ANGELL, P.C. SCHAFFER - J. Phys. Chem., V 69, p. 3463 (1965)
- (15) J.B. UYTTERHOEVEN, B.V. LIENGME, R. SCHOONHEYDT, W.H. HALL - J. Catalysis, V 13, p.425 (1969)
- (16) M.F. GUILLEUX, D. DELAFOSSE - J. Chem. Soc. Faraday Trans I, V 71, p.1777 (1975)

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié les phénomènes de relaxation des zéolithes synthétiques de type X dans une large bande de fréquence (1 Hz - 26 GHz). Nous avons montré que cette étude permet d'obtenir des informations sur la structure de ces corps et sur les mouvements des différents cations présents dans ces matériaux.

Nous avons montré également qu'il est intéressant de compléter ces informations à l'aide d'autres méthodes de mesure comme par exemple la spectrométrie infrarouge, l'analyse thermogravimétrique, la spectrométrie de diffraction de rayons X...

Nous avons effectué cette étude en faisant varier les trois paramètres suivants :

- tout d'abord le taux d'hydratation
- ensuite la nature des cations dans les cavités
- enfin le taux de décationisation.

Dans une première étude, nous avons montré que l'hydratation de la zéolithe NaX entraîne une modification de tous les domaines du spectre hertzien et en particulier du domaine "moyenne fréquence". A partir de l'analyse numérique de ce domaine, nous avons proposé un mécanisme d'adsorption de l'eau dans les cavités et montré que cette adsorption se fait en 3 étapes.

Dans une deuxième étude, nous avons effectué le changement total ou partiel (environ 80 %) des cations Na par des cations monovalents ou divalents. Nous avons observé que ce changement ne modifie pas la structure cristalline de ces zéolithes (à l'exception du cation Ba). Le changement de cations a des effets importants sur le spectre hertzien et en particulier sur le domaine "moyenne fréquence" :

- dans le cas des cations monovalents (Ag, K, Li, NH₄), la décomposition de ce domaine en 3 domaines élémentaires montre qu'il existe dans ces zéolithes 3 "populations de relaxateurs". Ceci peut être interprété en admettant que chaque population est formée de dipôles élémentaires identiques constitués par un cation et une charge négative localisée au centre d'un site de la structure. Le saut des cations d'une position à une autre dans un site donné est à l'origine des mécanismes de relaxation observés. A partir de ce modèle, nous avons pu préciser pour chacune de ces zéolithes : la répartition, la position et le mouvement des cations dans les différents sites de la maille cristalline.

- Dans le cas des cations divalents (Ba, Ca, Mg), la structure cristalline est partiellement détruite avec le cation Ba. Nous avons observé que dans ce cas la décomposition du domaine "moyenne fréquence" n'est pas possible. Par contre, il a été possible d'obtenir des décompositions dans le cas de la zéolithe échangée partiellement (à 75 %) par des cations Ca. Les résultats de ces décompositions peuvent être interprétés en admettant qu'il existe 4 "populations de cations" distinctes.

A l'aide de ces différents résultats, nous avons proposé un mécanisme d'échange des cations Na par des cations monovalents ou divalents. Pour cela nous avons précisé l'ordre d'échange des cations Na puis l'ordre d'occupation des sites par les "nouveaux cations" après traitement thermique de l'échantillon à 400°C.

Dans une dernière partie, nous avons étudié la zéolithe NaX en fonction du taux de décationisation (c'est-à-dire l'échange $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$). Nous avons observé que la structure des zéolithes X décationisées est partiellement détruite au-delà de 40 % d'échange. La spectrométrie IR et les analyses thermogravimétriques réalisées sur ces zéolithes montrent l'existence d'hydroxyles dans la structure après un traitement thermique à 400°C. La quantité d'hydroxyles existant dans ces zéolithes a pu être évaluée. En outre, nous avons classé ces hydroxyles en 2 espèces suivant leur stabilité en fonction du traitement thermique appliqué. Nous avons montré aussi qu'ils sont situés dans 2 endroits différents de la structure (grandes cavités et blocs élémentaires). Par spectrométrie hertzienne, nous avons observé, pour la première fois à notre connaissance, que tous ces hydroxyles ont leurs mouvements "bloqués" par la présence des atomes d'aluminium voisins.

Ces différentes études ne constituent qu'une étape d'un travail plus général sur les corps poreux. En effet, il doit être complété :

- par une étude analogue en fonction du rapport Si/Al,
- par une étude des échanges faibles de cations (< 20 %),
- par l'adsorption d'autres types de phases adsorbées (en particulier des phases non polaires),
- par l'étude du comportement des hydroxyles dans des corps poreux ne possédant pas de structure cristalline.

ANNEXE DU CHAPITRE I

---:---:---:---:---:---:---:---:---:---

PREPARATION DES ECHANTILLONS - TECHNIQUES DE MESURES DIELECTRIQUES

Dans cette annexe, nous décrivons :

- la méthode de préparation des échantillons diélectriques
- la cellule de mesure utilisée
- les dispositifs de mesure associés à la cellule.

1.1. METHODE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS DIELECTRIQUES

1.1.1. CHOIX DU TYPE D'ECHANTILLON

La zéolithe synthétique NaX étudiée dans ce travail a été fournie par la Société "Union Carbide". De manière générale, les zéolithes synthétiques sont commercialisées sous 2 formes différentes :

- a) poudre constituée de polycristaux de zéolithe entre 1 et 10 μ m de diamètre
- b) bâtonnets constitués de cristaux de zéolithe agglomérés par un ciment chimiquement inerte. Ces bâtonnets se présentent sous la forme de petits cylindres de 3 mm de longueur et de 1,6 mm de diamètre.

Dans ce mémoire, nous avons utilisé ces 2 types d'échantillons :

- les bâtonnets pour l'étude de la zéolithe NaX en fonction de l'hydratation (chapitre II)
- la poudre pour l'étude de la zéolithe NaX échangée par différents types de cations (chapitre III) et la zéolithe NaX décationisée (chapitre IV).

Les inconvénients et les avantages de chaque type d'échantillon sont donnés dans le tableau I. Ils déterminent le choix de l'une ou l'autre des 2 formes de présentation des zéolithes synthétiques.

Type échantillon	Avantages	Inconvénients
POUDRE	<ul style="list-style-type: none"> - échange de cations facile - possibilité de mesures diélectriques et infrarouge 	<ul style="list-style-type: none"> - le tassement évolue au cours du temps
BATONNETS	<ul style="list-style-type: none"> - bonne reproductibilité du tassement - conductivité faible 	<ul style="list-style-type: none"> - pas de mesures possibles en infrarouge

Tableau I : Comparaison des 2 formes disponibles de zéolithes synthétiques commerciales.

Pour effectuer l'étude diélectrique, les bâtonnets ou la poudre doivent subir différents traitements. Nous allons les décrire dans l'ordre suivant lequel ils sont réalisés.

1.1.2. TRAITEMENT MECANIQUE

Ce type de traitement est appliqué uniquement dans le cas des zéolithes en bâtonnets. Il consiste en un broyage de ceux-ci pour faciliter les traitements ultérieurs (dessiccation, hydratation ...). On obtient alors des granules de dimensions négligeables vis-à-vis des longueurs d'onde utilisées pour l'étude diélectrique.

1.1.3. TRAITEMENT THERMIQUE "STANDARD" (sur granules ou poudre)

Il est nécessaire de déshydrater les échantillons livrés par le fabricant. Pour cela, nous portons une quantité de 10 g de zéolithe à 400°C pendant 15 heures, sous balayage d'azote sec. A cette température, la maille cristalline n'est pas modifiée (ceci a été confirmé par les spectres de diffraction de rayons X). Signalons que ce traitement ne permet pas d'éliminer toute l'eau moléculaire contenue dans la zéolithe NaX par exemple. Une analyse thermogravimétrique (cf. Chapitre IV) a en effet montré qu'il reste encore 1,6 % d'eau moléculaire dans la structure (ce pourcentage est donné par rapport à la masse de l'échantillon traité à 400°C).

1.1.4. HYDRATATION (sur granules ou poudre)

Pour hydrater à un taux déterminé les échantillons ayant subi le traitement thermique précédemment décrit, nous les plaçons dans une enceinte étanche saturée d'eau et contrôlons l'adsorption par gravimétrie. L'hydratation est rendue homogène grâce à l'utilisation d'un dispositif travaillant suivant le principe de la "bétonnière", ce qui permet le renouvellement de la surface de contact de manière continue.

1.1.5. ENROBAGE DE L'ECHANTILLON (en granules ou en poudre)

Les propriétés adsorbantes des zéolithes rendent leur étude difficile. Pour obtenir des échantillons stables en cours de mesure, il est nécessaire de les isoler du milieu ambiant par un enrobant.

Cet enrobant doit présenter les qualités suivantes :

- être inerte du point de vue chimique (pas d'interactions avec la surface)
- être inerte du point de vue diélectrique (peu de pertes diélectriques)
- conserver ses propriétés dans la gamme de température de mesure (de -75°C à +75°C).

Parmi les produits pouvant remplir ces conditions, nous avons choisi l'huile de paraffine et des huiles aux silicones (SI 200 et SI 710 fournies par la "Société Industrielle des Silicones"). Nous donnons figure 1 le spectre diélectrique de ces différents enrobants. Dans le tableau II, nous indiquons les avantages et inconvénients de chacun de ces enrobants. Ceci a guidé le choix de l'un ou l'autre des enrobants dans le cadre de ce travail.

		Avantages	Inconvénients
Huile de paraffine		- peu de pertes diélectriques dans la gamme 10 Hz-10 GHz ($\epsilon'' < 0,01$)	- pénètre dans les grandes cavités des zéolithes X
Huiles aux Silicones	SI 200	- peu de pertes diélectriques de 10 Hz à 1GHz ($\epsilon'' < 0,01$)	- pénètre dans les grandes cavités des zéolithes X à cations divalents
	SI 710	- ne pénètre pas dans les grandes cavités des zéolithes X	- pertes diélectriques importantes en basse fréquence (de 1Hz à 100 Hz)

Tableau II : Comparaison des propriétés de différents enrobants.

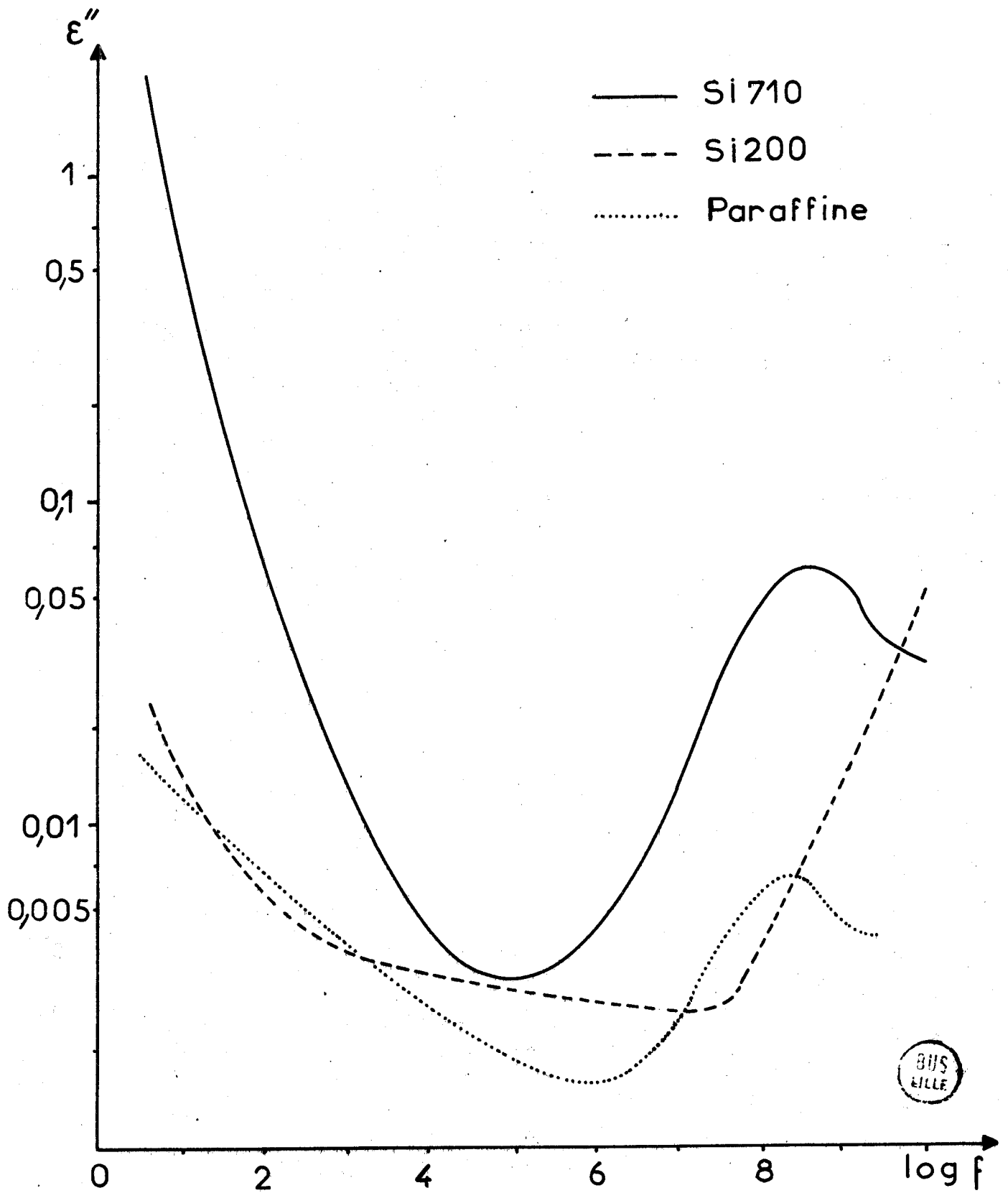


Figure 1
Spectres hertziens de plusieurs huiles enrobantes

a) Enrobage d'un échantillon en poudre :

Pour assurer une bonne reproductibilité des mesures, il est nécessaire de conserver le même rapport du volume de cristaux au volume total de l'échantillon (ou coefficient de tassement) avec une zéolithe donnée. L'appréciation des rapports de masse étant plus rapide que celui des volumes, nous avons choisi les valeurs suivantes pour les rapports de masse :

$$\frac{\text{masse huile de paraffine}}{\text{masse de cristaux de NaX}} = 2,5$$

$$\frac{\text{masse huile aux silicones}}{\text{masse de cristaux de NaX}} = 1,5$$

Ces différences de valeurs tiennent compte de la différence de densité et de viscosité de ces enrobants. Ces valeurs permettent une mise en place facile des échantillons diélectriques dans la cellule de mesure et donnent des valeurs d'amplitudes suffisamment importantes pour observer correctement les domaines (cf. chapitres III et IV). Nous donnons figure 2 l'évolution de l'amplitude maximale du domaine II en fonction du temps : cette courbe montre que 2 jours environ après la mise en place de l'échantillon, le tassement de celui-ci ne varie plus en 1ère approximation.

b) Enrobage d'un échantillon en granules :

Il suffit de placer les granules dans une quantité d'enrobant telle qu'il y ait un film d'huile protectrice au-dessus des granules.

1.1.6. MISE EN PLACE DANS LA CELLULE DIELECTRIQUE

La zéolithe enrobée d'huile peut être placée dans une cellule de mesure de 2 façons différentes :

- soit par gravité (l'échantillon est noté "Eg")
- soit par compression (l'échantillon est noté "Ec"). Cette méthode a été mise au point au Laboratoire par RAVALITERA⁽¹⁾.

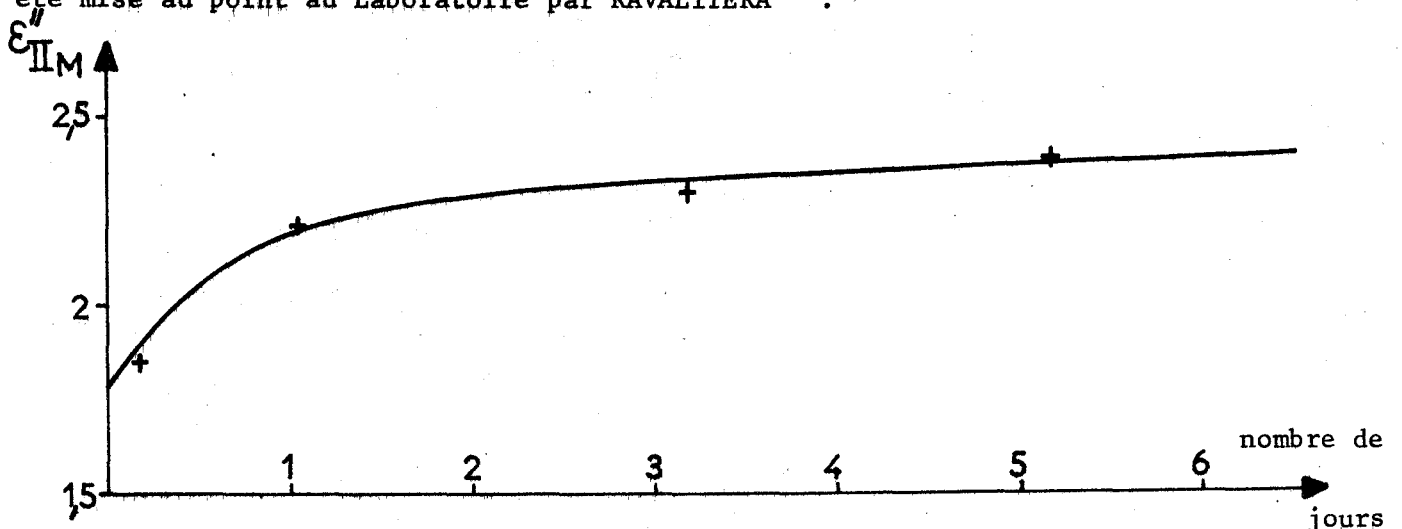


Figure 2

Dans le tableau III, nous donnons les avantages et inconvénients de ces 2 méthodes pour les 2 types d'échantillons de zéolithes.

Echantillons		Avantages	Inconvénients
Poudre "Eg"		- mise en oeuvre facile - amplitude assez élevée ($\epsilon''_{MII} \sim 2,4$)	- attendre 48 h pour que le tassement soit effectué (cf. figure 2) afin d'obtenir une bonne reproductibilité.
Granules	"Eg"	- mise en oeuvre facile - très bonne reproductibilité - mesures possibles 4 h environ après sa mise en place	- amplitude assez faible des domaines ($\epsilon''_{MII} \sim 1,6$)
	"Ec"	- amplitude élevée ($\epsilon''_{MII} \sim 4$) - bonne reproductibilité - mesures possibles 2 h environ après sa mise en place	- mise en oeuvre assez délicate

Tableau III : Comparaison entre les échantillons tassés par gravité et compression

1.2. CELLULES DE MESURES DIELECTRIQUES

Pour explorer le spectre hertzien dans la gamme 1 Hz - 5 GHz, nous avons utilisé une seule cellule de mesure : elle est de structure coaxiale, au standard "Général Radio" (6,2 et 14,3 mm pour diamètres des conducteurs internes et externes respectivement - impédance caractéristique de 50 Ω). A l'une des extrémités, elle est délimitée par un nylon d'épaisseur 0,3 mm ; l'autre extrémité est ouverte du point de vue électrique. Elle contient environ 7 g de cristaux de zéolithes.

Nous donnons le schéma de cette cellule figure 3.

Pour la gamme 8 GHz - 26 GHz, il faut utiliser 1 cellule dans chaque bande de fréquence (X - P - K). Chaque cellule est constituée d'un guide d'ondes court-circuité à une extrémité et délimité à l'autre par un mica qui détermine le plan d'entrée. Il est nécessaire d'effectuer des corrections sur les valeurs de permittivités obtenues pour tenir compte du tassement différent dans ce type de cellule ⁽²⁾.

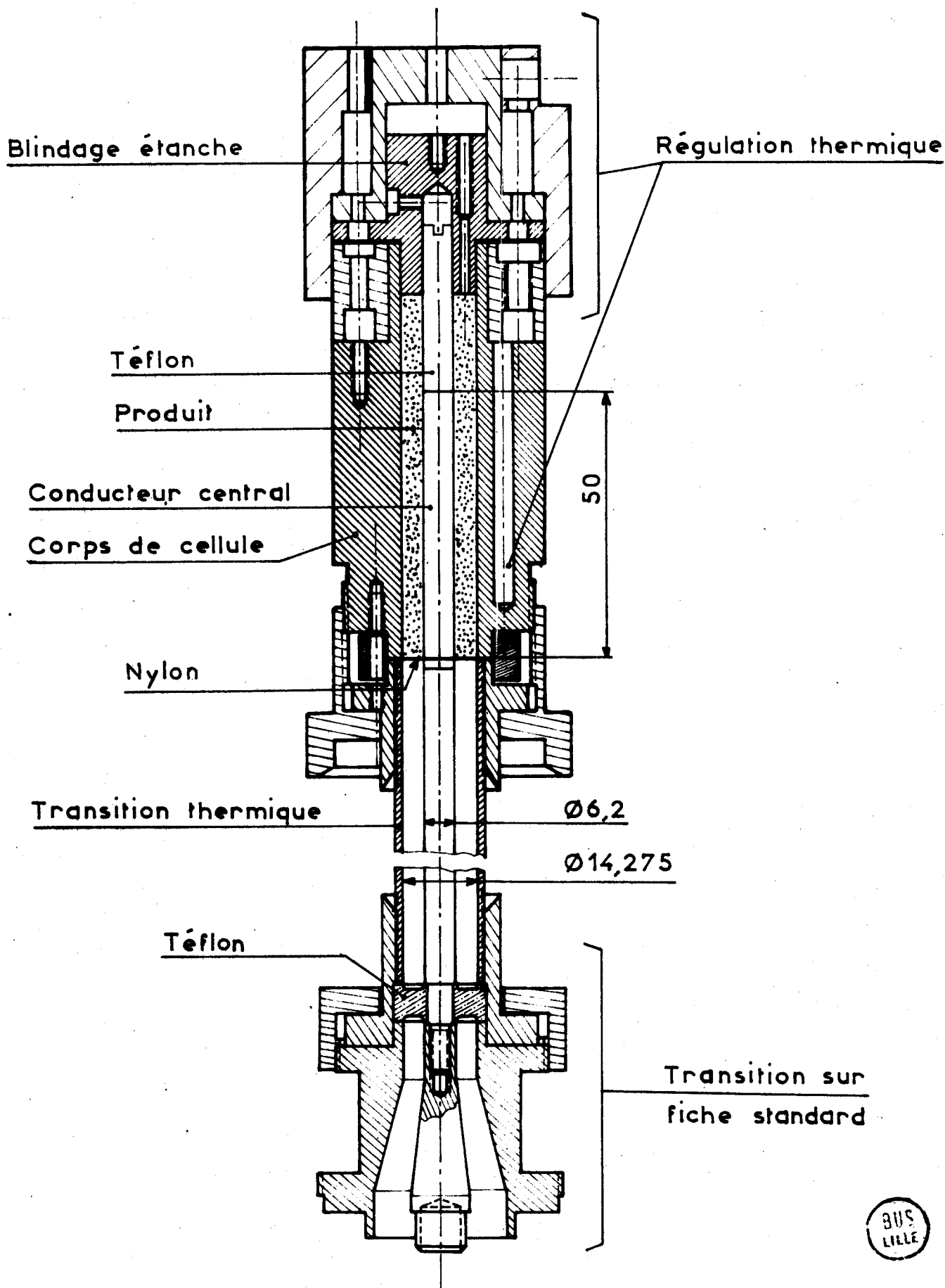


Figure 3

Toutes ces cellules, réalisées au Laboratoire, sont solidaires d'une transition thermique destinée à isoler thermiquement la cellule du dispositif de mesure.

Remarque sur la longueur électrique de la cellule coaxiale.

La longueur électrique h' de la "partie active" est égale à la longueur géométrique h du conducteur central auquel il faut ajouter l'effet d'extrémité ; celui-ci dépend de la permittivité ϵ' du diélectrique remplissant la cellule d'où :

$$h' = h + \Delta h (\epsilon')$$

Un étalonnage expérimental au moyen de liquides de permittivités connues (benzène, chlorobenzène, acétone...) donne la courbe $\Delta h = f(\epsilon')$ ⁽³⁾⁽⁴⁾. Il est disponible au Laboratoire.

1.3. DISPOSITIFS ET METHODES DE MESURES DIELECTRIQUES

1.3.1. METHODES DE MESURE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE ϵ^* D'UN DIELECTRIQUE

Elles ont fait l'objet de nombreux travaux. Rappelons qu'au Laboratoire plusieurs méthodes originales ont été développées en particulier dans les gammes moyenne et haute fréquence. Elles sont décrites en détail dans plusieurs publications antérieures ⁽⁵⁾⁽⁶⁾.

1.3.2. DISPOSITIFS DE MESURE DE ϵ^*

Les dispositifs de mesure associés aux cellules sont d'origine commerciale ou ont été réalisés entièrement au Laboratoire. Ils sont tous adaptés pour donner l'admittance réduite d'entrée de la cellule de mesure : $y = g + jB$. Cette admittance est reliée à la permittivité complexe par différentes relations développées par ailleurs ⁽⁵⁾⁽⁶⁾.

Nous donnons dans le tableau IV les caractéristiques essentielles de ces dispositifs.

Bande de fréquence d'utilisation	Dispositifs	Précision (***) sur		Cellule associée
		ϵ'	ϵ''	
1 Hz-200 Hz	Comparateur d'admittance : Pont IRI (*)	0,5 à 5%	1 à 5%	1 seule cellule coaxiale
100Hz-200 kHz	Comparateur d'admittance Pont GR 716	0,2 à 2%	1 à 3%	
100kHz-100 MHz	Résonateur (*)	0,5 à 5%	1 à 5%	
100MHz- 5 GHz	Lignes fendues de mesure de TOS	2 à 5%	2 à 10%	
8GHz - 26 GHz	3 bancs de réflectométrie (bandes X - P - K)	2 à 4%	2 à 6%	3 cellules guide d'ondes

Tableau IV : Caractéristiques des principaux dispositifs de mesure utilisés.

1.3.3. MISE EN TEMPERATURE DES ECHANTILLONS DIELECTRIQUES

Un dispositif de régulation thermique permet de couvrir la gamme de température -75 à $+75^{\circ}\text{C}$. Au niveau de la cellule, la valeur de température obtenue est lue sur un thermomètre électronique.

Au cours d'une mesure, la variation de la température est inférieure à $0,5^{\circ}\text{C}$.

1.3.4. DEPOUILLEMENT DES MESURES

Les différents dispositifs de mesure donnent 2 informations d'où l'on tire les valeurs g et b de l'admittance d'entrée puis les composantes ϵ' et ϵ'' de ϵ^* . Nous avons programmé ces calculs pour tous les dispositifs de mesure (dans la bande 1 Hz - 26 GHz) sur la calculatrice Hewlett-Packard HP 65.

(*) Dispositifs entièrement réalisés au Laboratoire

(**) La précision dépend des valeurs de ϵ' et ϵ'' .

BIBLIOGRAPHIE (ANNEXE DU CHAPITRE I)

- (1) G. RAVALITERA - D.E.A. - Lille (1969)

- (2) J. VINDEVOGHEL - Thèse Doctorat 3ème cycle - Lille (1968)

- (3) J.M. WACRENIER - Mémoire Ingénieur C.N.A.M. - Lille (1965)

- (4) G. RAVALITERA - Thèse Doctorat 3ème cycle - Lille (1975)

- (5) A. LEBRUN - Contrat D.G.R.S.T. 62 FR 107 - Rapport Interne IREL 64-1 (1964)

- (6) A. CHAPOTON - Thèse Doctorat ès Sciences Physiques - Lille (1973)

ANNEXE DU CHAPITRE II

---:---:---:---:---:---:---:---:---:---

CALCUL DU MOMENT DIPOLAIRE ASSOCIE A UNE "POPULATION DE CATIONS"
ET DES DISTANCES "CATION - CENTRE DU SITE"

2.1. CALCUL DU MOMENT DIPOLAIRE ASSOCIE A UNE "POPULATION DE CATIONS"

CHAPOTON⁽¹⁾ a proposé pour le calcul du moment dipolaire, à partir des valeurs expérimentales ϵ'_s et ϵ'_{∞} d'un domaine élémentaire, la formule suivante :

$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{kT \epsilon_0}{N} (\epsilon'_{s_c} - \epsilon'_{\infty_c}) \frac{(2 \epsilon'_{s_c} + \epsilon'_{\infty_c})}{\epsilon'_{s_c}} \quad (1)$$

dans laquelle : k est la constante de Boltzmann.

T est la température de mesure (en degrés Kelvins).

ϵ_0 est la permittivité du vide.

N est le nombre de dipôles par unité de volume et par site.

ϵ'_{s_c} et ϵ'_{∞_c} sont les permittivités réelles respectivement en amont et en aval du domaine considéré (valeurs au niveau du cristal).

2.1.1. VALEUR DE N DANS LE CAS DE LA ZEOLITHE NaX DESHYDRATEE

BRECK et Coll⁽²⁾ ont déterminé le nombre de cellules élémentaires par unité de volume de la zéolithe NaX fortement déshydratée. Ils ont trouvé $6,435 \cdot 10^{25} / m^3$. Rappelons qu'une cellule élémentaire contient 86 cations Na dont 16 en site S_{IX} , 32 en S_{IIX} et 38 en S_{IIIX} . D'où le nombre N de dipôles par unité de volume et par site (tableau I).

Site	S_{IX}	S_{IIX}	S_{IIIX}
Zéolithe NaX			
nb de dipôles/ m^3 /site	$1,03 \cdot 10^{27}$	$2,06 \cdot 10^{27}$	$2,44 \cdot 10^{27}$

Tableau I

Remarque : Dans le cas d'une zéolithe X résultant d'un échange de cations (cf. Chapitre III), le nombre N de dipôles/ m^3 /site est égal à :

$$6,435.10^{25} \times \text{nombre de cations/site}$$

2.1.2. CALCUL DE ϵ'_{sc} et $\epsilon'_{\infty c}$

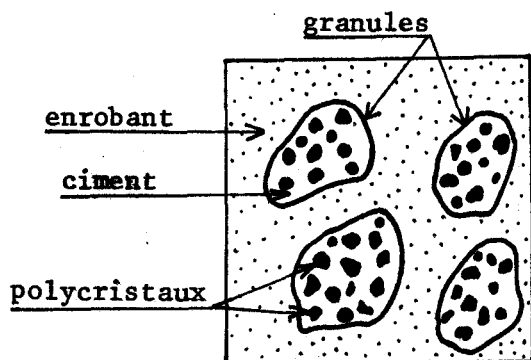
La décomposition numérique du domaine II en domaines élémentaires détermine au niveau de l'échantillon les valeurs ϵ'_s et ϵ'_∞ correspondant à chacun d'eux. RAVALITERA⁽³⁾ a montré que chacun de ces domaines élémentaires au niveau de l'échantillon correspond à un domaine élémentaire au niveau des cristaux.

Pour passer des valeurs expérimentales des composantes réelles ϵ'_s et ϵ'_∞ de la permittivité complexe au niveau de l'échantillon à leurs valeurs au niveau des cristaux, nous avons retenu la loi de mélange de LANDAU-LIFSHITZ-LOOYENGA⁽⁴⁾⁽⁵⁾ :

$$\epsilon'_c = \left| \frac{\epsilon'^{\frac{1}{3}} - (1-\theta) \epsilon'_1{}^{\frac{1}{3}}}{\theta} \right|^3 \quad (2)$$

dans laquelle ϵ'_c est la permittivité réelle de ϵ^* au niveau des cristaux
 ϵ' est la composante réelle de ϵ^* au niveau de l'échantillon
 θ est le rapport du volume des cristaux au volume total de l'échantillon.

a) Cas d'un échantillon en granules

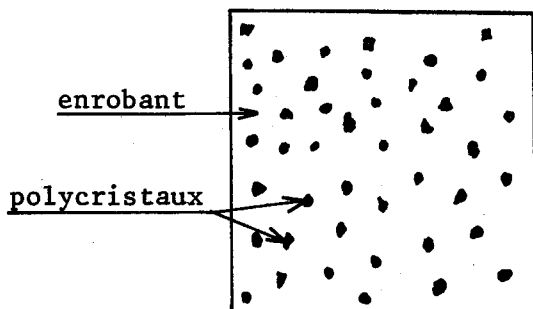


Pour ce type d'échantillon, l'enrobant est constitué de l'ensemble "huile + ciment" (voir figure 1).

Si l'huile utilisée est une huile silicones, la valeur de la permittivité de l'enrobant vaut environ 3,6. Le coefficient θ déterminé expérimentalement⁽⁶⁾ vaut 0,6.

Figure 1 : Schéma d'un échantillon diélectrique de zéolithe en granules.

b) Cas d'un échantillon en poudre



Dans le tableau II, nous donnons les valeurs que nous avons déterminées expérimentalement : ϵ' enrobant et θ pour des échantillons enrobés soit d'huile de paraffine, soit d'huile aux silicones SI 710.

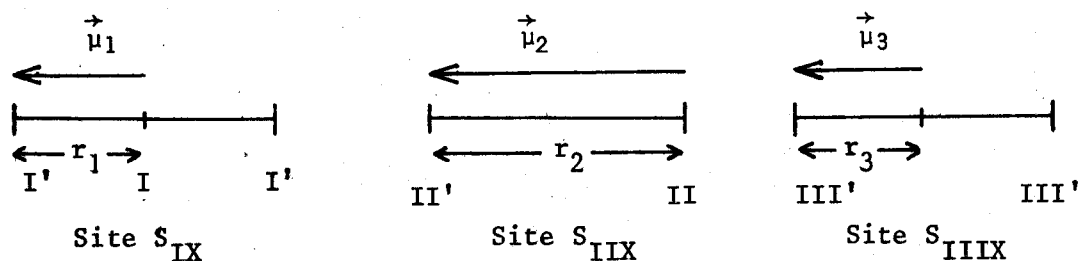
Figure 2 : Schéma d'un échantillon diélectrique de zéolithe en poudre.

Enrobants	Huile de paraffine	Huile SI 710
ϵ'	2,18	2,9
θ	0,22	0,33

Tableau II

2.2. CALCUL DES DISTANCES "CATION - CENTRE DU SITE"

Sur le schéma suivant, nous rappelons les différents sites et les moments dipolaires associés (les distances ne sont pas à l'échelle).



Des études théoriques antérieures sur les zéolithes X⁽³⁾⁽⁷⁾ ont permis de relier le terme $\langle \mu^2 \rangle$ aux distances "cation - centre du site". Nous ne donnons ici que le résultat de ces études à savoir :

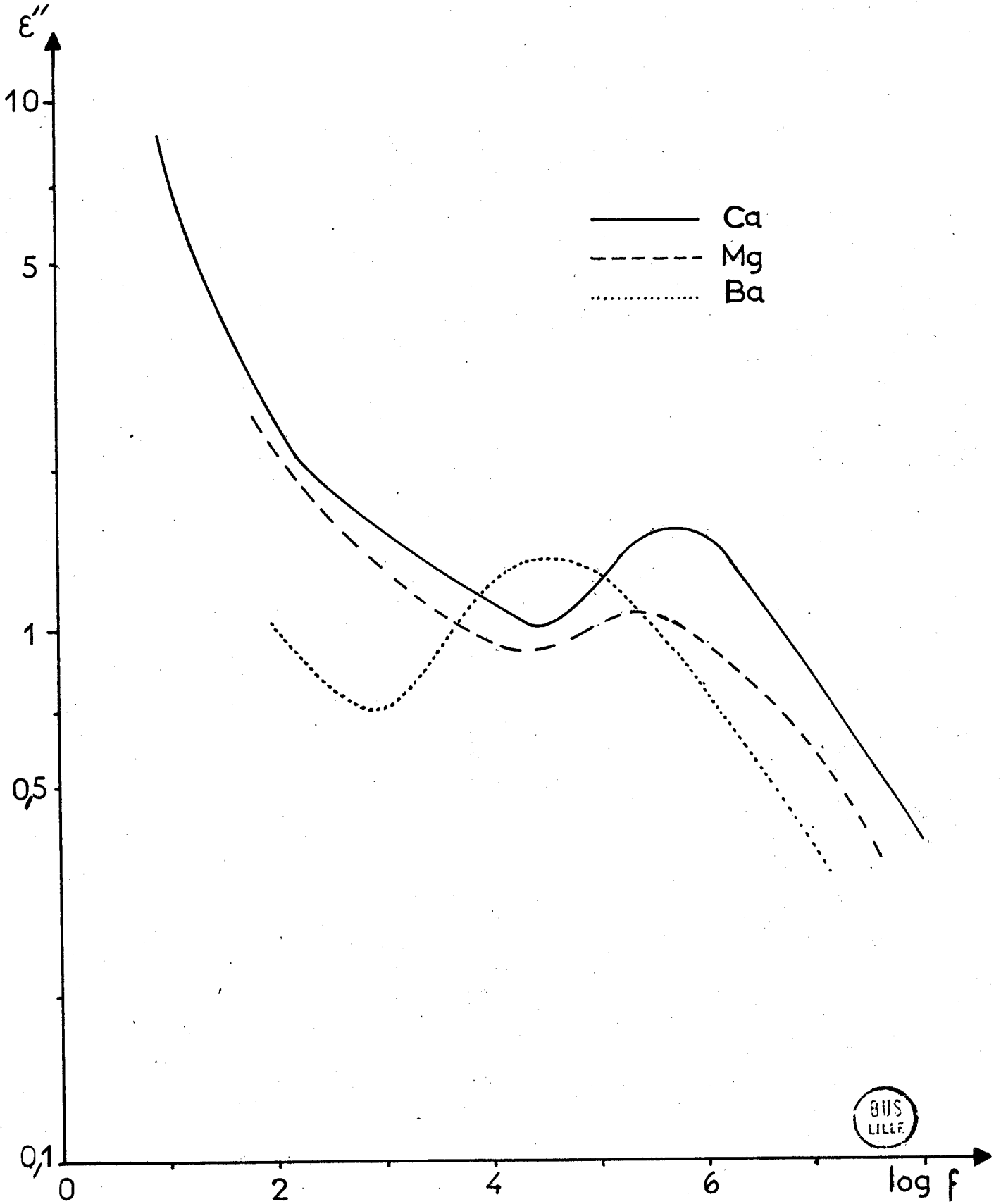
$$\langle \mu^2 \rangle = \sum_{i=1}^3 \langle \mu_i^2 \rangle = \mu_1^2 + \frac{1}{2} \mu_2^2 + \mu_3^2 \quad (3)$$

d'où $r_1 = \frac{1}{q} \cdot \sqrt{\langle \mu_1^2 \rangle}$; $r_2 = \frac{1}{q} \sqrt{2 \langle \mu_2^2 \rangle}$; $r_3 = \frac{1}{q} \sqrt{\langle \mu_3^2 \rangle}$ (4)

(q est la charge de l'électron)

BIBLIOGRAPHIE (ANNEXE DU CHAPITRE II)

- (1) A. CHAPOTON - Thèse Doctorat ès Sciences Physiques - Lille (1973)
- (2) D.W. BRECK - R.W. GROSE - *Advan. Chem. Ser.* , V 121, p. 319 (1973)
- (3) G. RAVALITERA - Thèse Doctorat 3ème cycle - Lille (1975)
- (4) D. LANDAU, E.M. LIFSHITZ "Electrodynamics of continuous Media", p. 46, London Pergamon Press (1960)
- (5) H. LOOYENGA - *Physica* , V. 31, p.401 (1965)
- (6) A. CHAPOTON - Résultats non publiés
- (7) C. BOURGEOIS - Thèse Doctorat 3ème cycle - Lille (1975)



Spectres hertziens de zéolithes $M^{++}X$.

Etat saturé d'eau. T = +25°C.



ANNEXE DU CHAPITRE IV



ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DES ZEOLITHES NaX et H80.

ETUDE DIELECTRIQUE DE LA ZEOLITHE H80 EN FONCTION DU TAUX D'HYDRATATION.

4,1, ETUDE PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DES ZEOLITHES NaX et H80

Les pertes en eau déterminées par A.T.G. sur ces 2 types de zéolithes ont 4 origines :

- 1°) eau moléculaire des grandes cavités
- 2°) eau résiduelle des blocs élémentaires
- 3°) eau résultant de la condensation des hydroxyles OH_{II} (phénomène de déshydroxylation).
- 4°) eau résultant de la condensation des hydroxyles OH_{III}.

Nous avons montré au chapitre IV que ces 4 types d'eau sont éliminés sur ces 2 zéolithes dans cet ordre en fonction de la température.

Dans le tableau suivant, nous donnons, en fonction du traitement thermique appliqué, le type et le pourcentage d'eau éliminé (ce pourcentage est donné par rapport à la masse de la zéolithe traitée à 400°C).

		Type et pourcentage d'eau éliminée		
Zéolithe \ Traitement thermique	T = + 25°C p = 2x10 ⁻⁵ Torr	De T = +25°C sous 2x10 ⁻⁵ T à 400°C	de 400°C à 1000°C	
NaX	eau moléculaire 29,7 %	eau résiduelle 6 %	eau résiduelle 1,6 %	
H80	eau moléculaire 26,4 %	-eau résiduelle 6,8 % -condensation hydroxyles OH _{II} 2 %	Condensation hydroxyles OH _{III} 2,8 %	

4.2. ETUDE DIELECTRIQUE DE LA ZEOLITHE H80 EN FONCTION DU TAUX D'HYDRATATION

4.2.1. SPECTRES HERTZIENS. T = + 25°C

Nous donnons figure 1 les spectres hertziens relevés à T = + 25°C de la zéolithe H80 en fonction du taux d'hydratation.

On remarque sur ces spectres :

a) l'existence d'un "épaulement" en "moyenne fréquence". Nous l'attribuons au domaine II noyé dans le domaine I_{bis}.

b) la variation de l'amplitude du domaine III. L'amplitude augmente d'un facteur 10 environ lorsqu'on passe de 0 à 16 % d'hydratation.

4.2.2. GRANDEUR $\Delta \epsilon'$ du DOMAINE III. T = + 25°C

Au chapitre IV, nous avons montré qu'il est possible de connaître l'évolution de la polarisation $\Delta \epsilon'_{III} = f(n)$ à partir de la courbe $\epsilon'_{III} = f(n)$. Nous donnons cette courbe figure 2. On distingue 2 parties :

- partie A : augmentation linéaire de la polarisation avec le taux d'hydratation. Ceci s'explique par la durée de vie des liaisons hydrogène. Ces liaisons peuvent exister entre l'hydrogène d'une molécule d'eau et un oxygène de la surface anionique (Si-O-Al) ainsi qu'entre l'hydrogène d'un hydroxyle et l'oxygène d'une autre molécule d'eau.

- partie B : c'est un palier correspondant à la saturation en eau de cette zéolithe. Ceci montre que les dernières molécules d'eau n'interviennent pas dans la polarisation haute fréquence. Par contre, elles contribuent fortement à la conductivité basse fréquence et sont par conséquent situées à la périphérie des grains de la zéolithe .

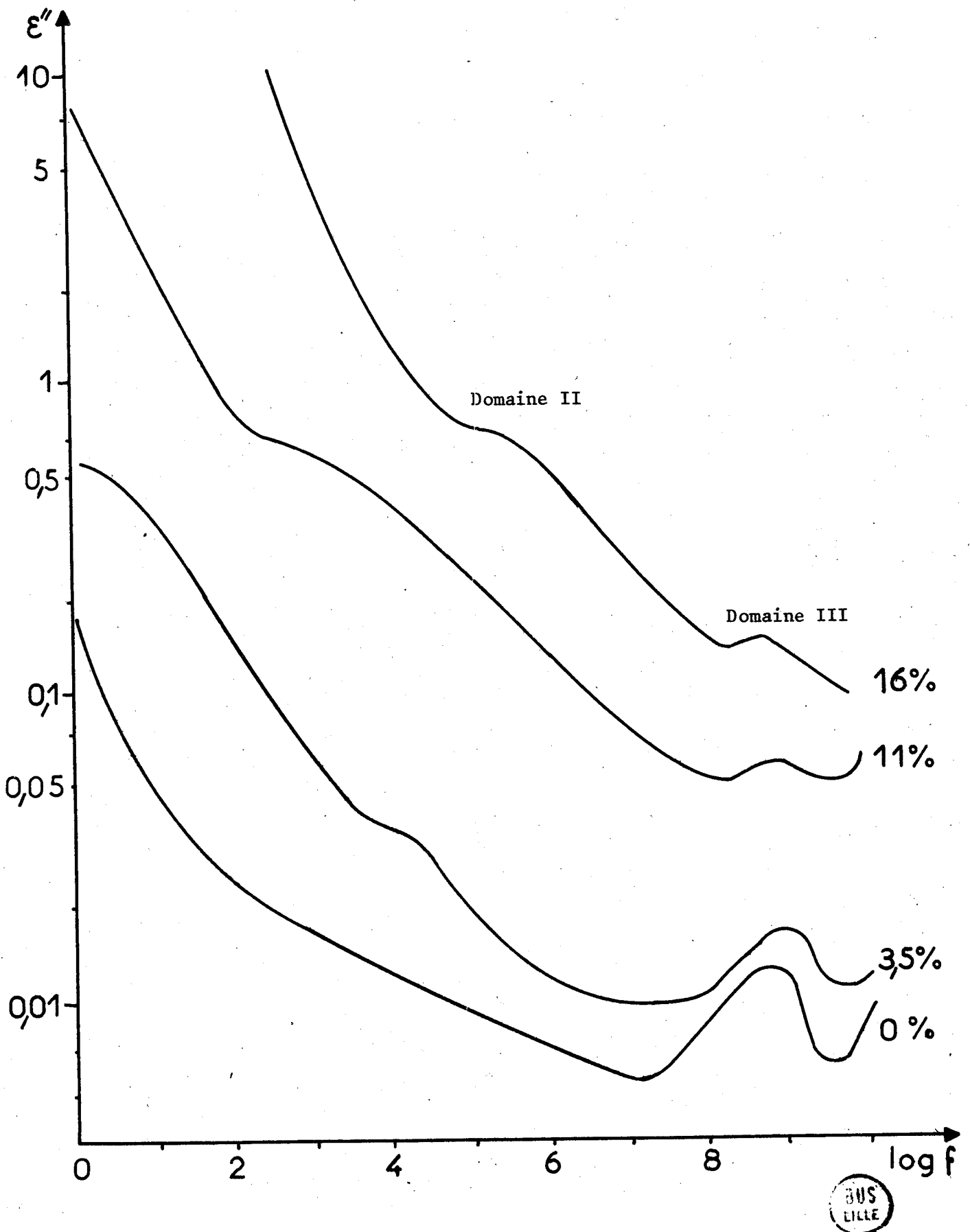


Figure 1 : Spectres hertziens de la zéolithe H80 en fonction du taux d'hydratation. T = +25°C.

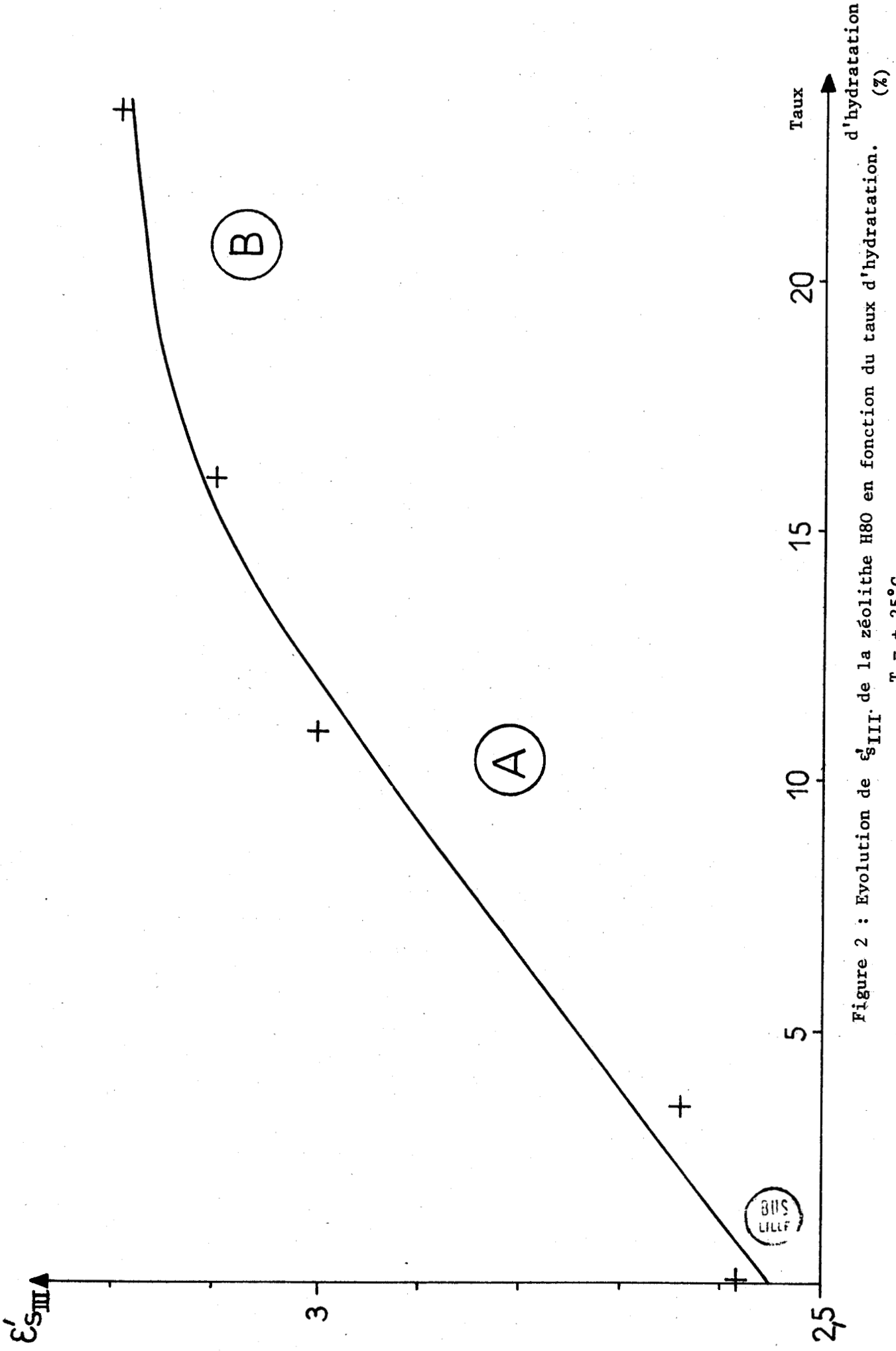


Figure 2 : Evolution de $\epsilon'_{S_{III}}$ de la zéolithe H80 en fonction du taux d'hydratation. $T = +25^\circ\text{C}$.