

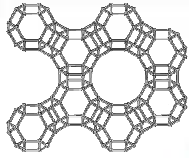
Etude par spectroscopie infrarouge de l'amorphisation des zéolites sous pression



Claire Levelut¹, Julien Haines², Aude Isambert³,
Philippe Hébert³, Olivier Cambon², David Maurin¹

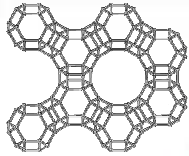
¹ Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux, Montpellier, France
² Institut Charles Gerhardt Montpellier, France
³ CEA Le Ripault, France





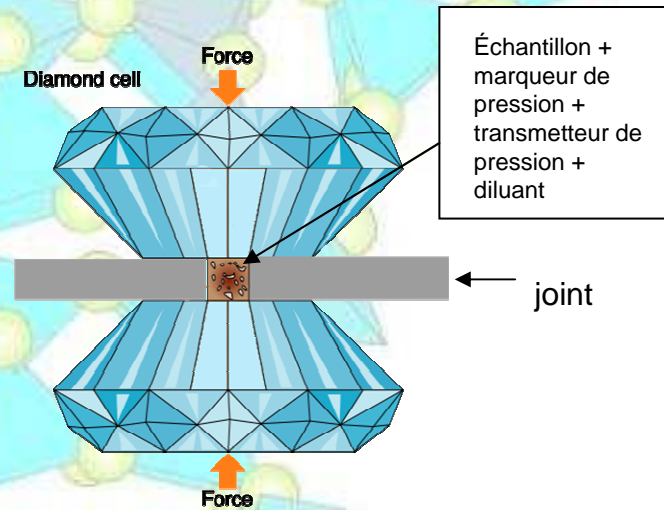
Introduction

- **Zéolites: alumino-silicates poreux hydratés de calcium, magnésium et potassium**
- **Assemblage tridimensionnel de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 . Chaque Al présent dans la structure apporte une charge négative qui est contre-balançée par un cation, (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+).**
- **Porosité: tamis moléculaires, échangeur d'ions, catalyses, etc**
- **Propriétés mécaniques inusuelles: dilatation thermique négative, amorphisation sous pression, polyamorphisme**
- **absorbeurs d'ondes de choc ↔ comportement sous pression dynamique**
- plusieurs techniques complémentaires : spectroscopies Raman et IR, diffraction et diffusion totale des RX (exposé J. Haines)
 - changement structuraux
 - amorphisation sous pression

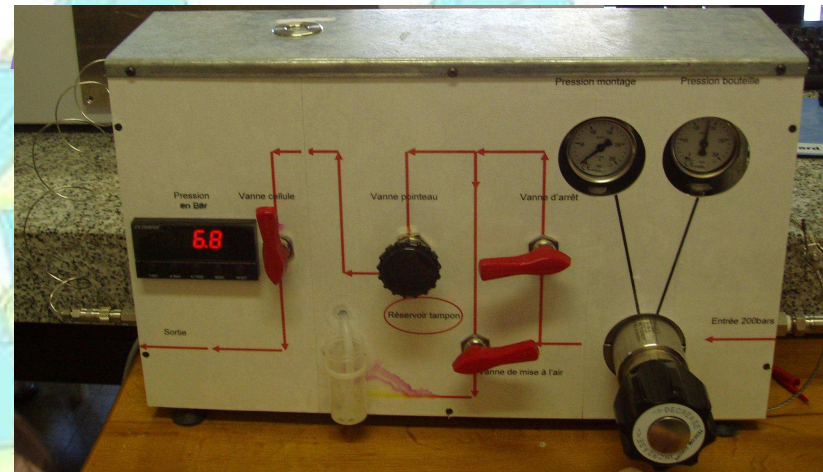


Mesures Infrarouge

- Cellule à enclumes diamants
- Cellule à membrane: déformation d'une membrane métallique sous l'effet d'un gaz sous pression (qqes bars) → qqes GPa dans la cellule

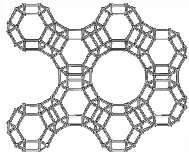


LCVN
ICG
Montpellier
cea

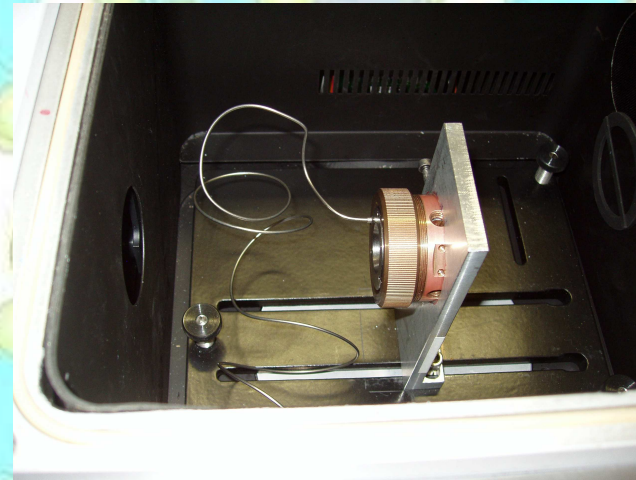
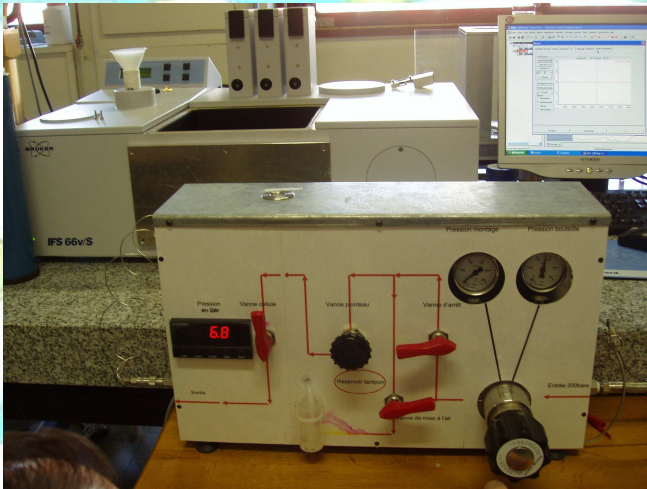


cnrs
Observatoire de Montpellier

um2
UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2
SCIENCES ET TECHNIQUES



Mesures Infrarouge



● Mesures en transmission, spectromètre FT-IR Bruker IFS66v

● 400-5000 cm^{-1} avec 2 détecteurs: MCT (5000-800 cm^{-1}), DTGS (4000-400 cm^{-1})

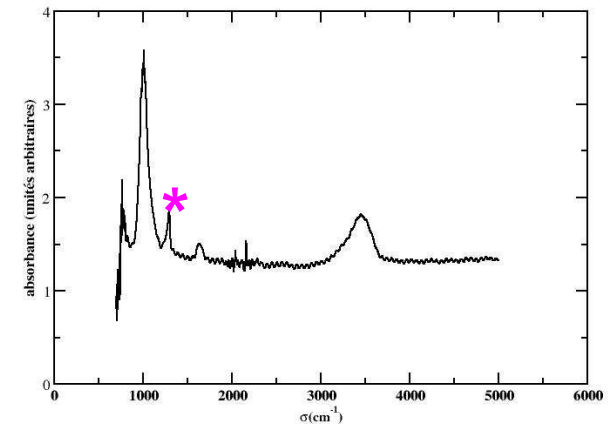
● signal faible: 50 à 150 cps MCT, 7 cps DTGS (vs 21000)

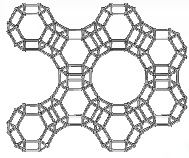
➤ Projet: **condenseur de faisceau:**

● meilleur signal dans la zone déjà accessible

● étendre la gamme de fréquence (IR lointain)

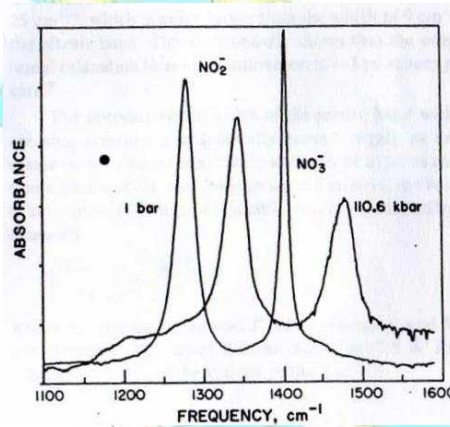
● échantillon épaisseur initiale 50-60 μm , \varnothing 140 μm (\varnothing faisceau qqes mm)





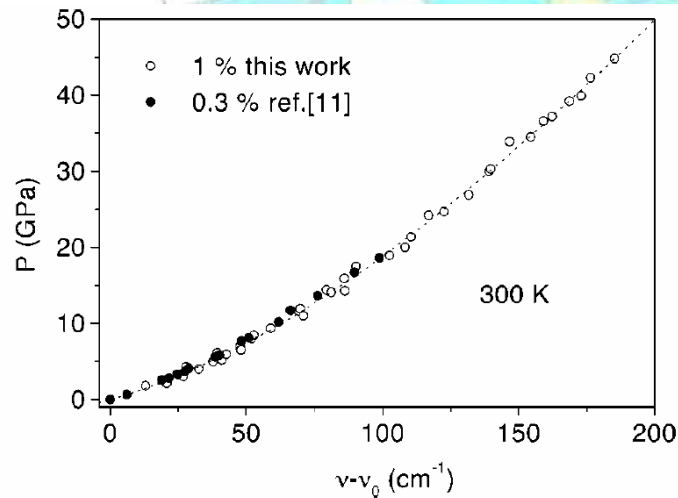
Mesures Infrarouge

- transmetteur de pression + diluant : NaBr } NaBr dopé NaNO₂ (0,4%)
- Marqueur de pression: ions nitrites « isolés »
- IR+NaBr → problèmes d'humidité, hydrate NaBr,6H₂O
- Chargement en sac à gants
- projet: **chargement sous boîte à gants**



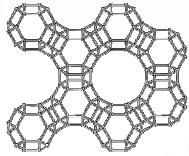
LCVN
ICG
Montpellier

cea



cnrs

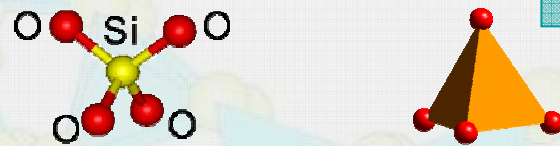
um2
UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2
SCIENCES ET TECHNIQUES



Faujasite: matériau

Faujasite NaX (poudre synthétique) $Na_{86}Al_{86}Si_{106}O_{384} \sim 175 H_2O$ Si/Al = 1.23
Zéolite très poreuse et très hydratée Masse volumique 1.93g/cm³

Unités structurales de base



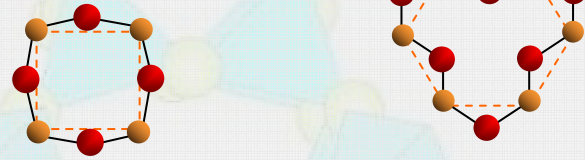
1

tetraèdre [TO₄]
(T = Si ou Al)

Supercage
12-anneaux

Unités structurales secondaires

2

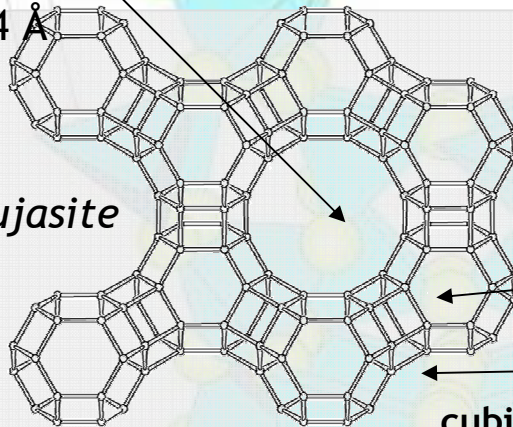


Anneaux à 4 tétraèdres
4MR

Anneaux à 6 tétraèdres
6MR

Ø ouverture = 7.4 Å
Ø cage ~ 13 Å

Faujasite

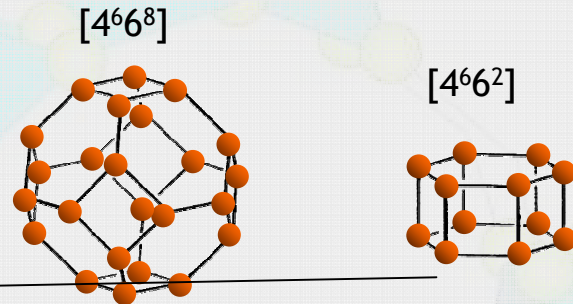


4

cubique

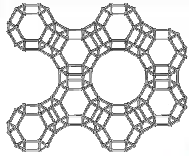
Unités structurales composites

3



[4⁶6⁸]
Cage sodalite
ou β-cage

[4⁶6²]
Doubles anneaux à 6
tétraèdres (D6R)



Faujasite: résultats infrarouge (compression)

LCVN
ICG
Montpellier

cea

Modes « complexes »

- Amorphisation progressive (diminution du signal, élargissement des modes)
- Modifications structurales : disparition des modes complexes (6MR)
- Renforcement des liaisons H

$\nu_{as}(O-Si-O)$

$\nu_{as}(Si-O-Si)$

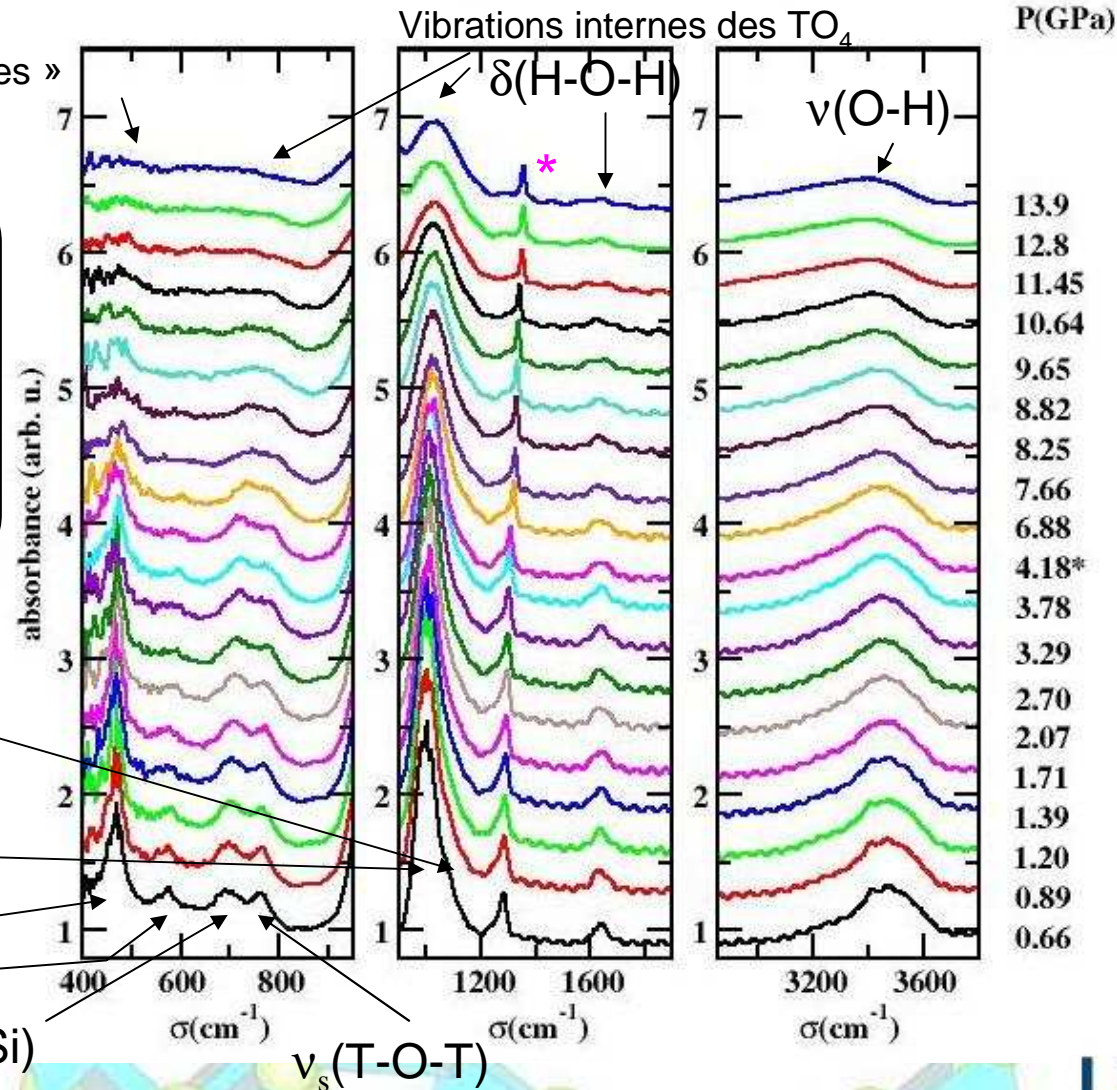
$\delta(Si-O)$

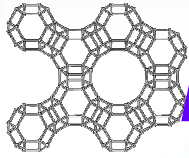
D6R

$\nu_s(Si-O-Si)$

$\nu_s(T-O-T)$

compression (DTGS) compression (MCT) compression (MCT)





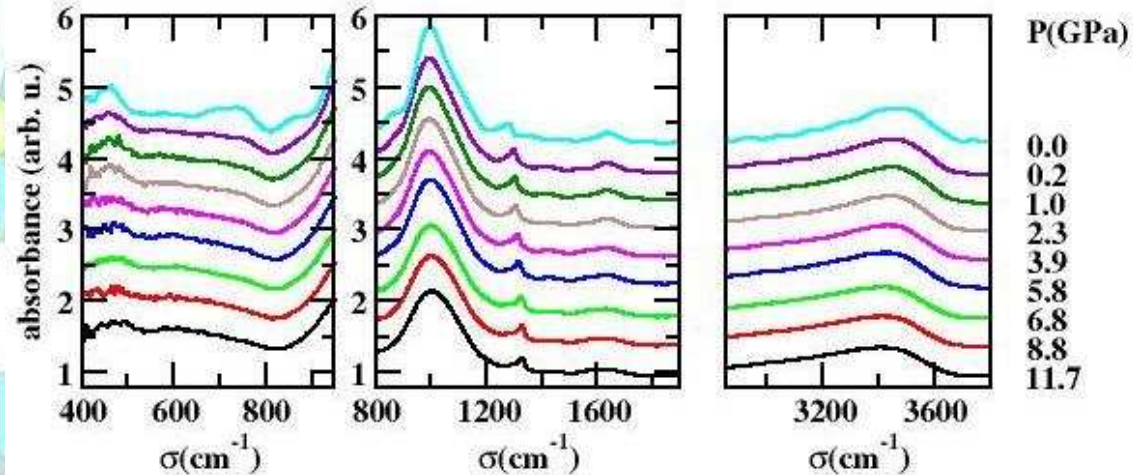
Faujasite: résultats infrarouge (décompression)

LCVN
ICG
Montpellier

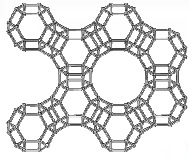
cea

faujasite (more concentrated)

decompression (DTGS) decompression (MCT) decompression (MCT)



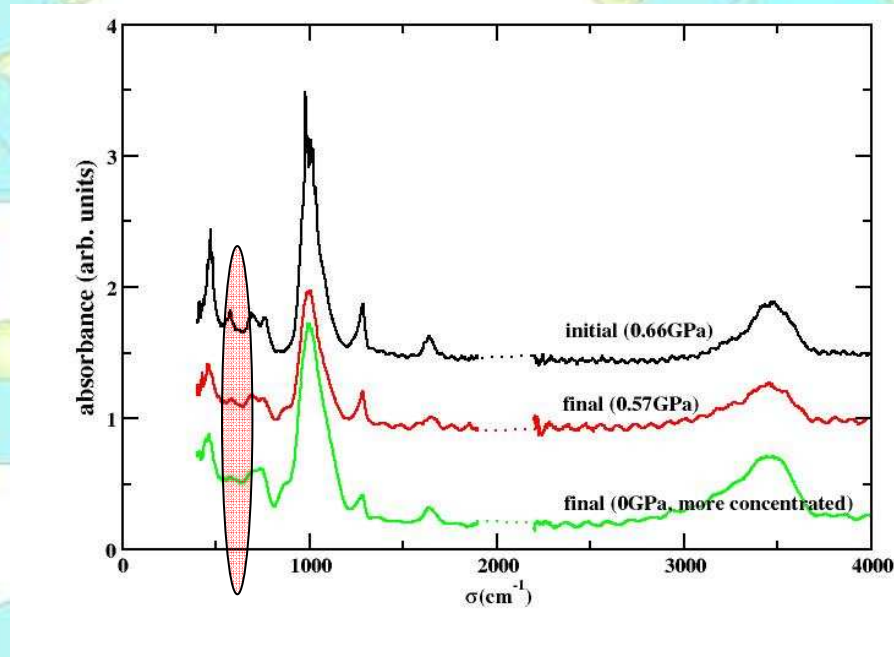
A la décompression: on retrouve une partie de l'intensité, modes + fins, décalés



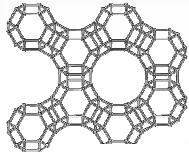
Faujasite: résultats infrarouge (décompression)

LCVN
ICG
Montpellier

cea



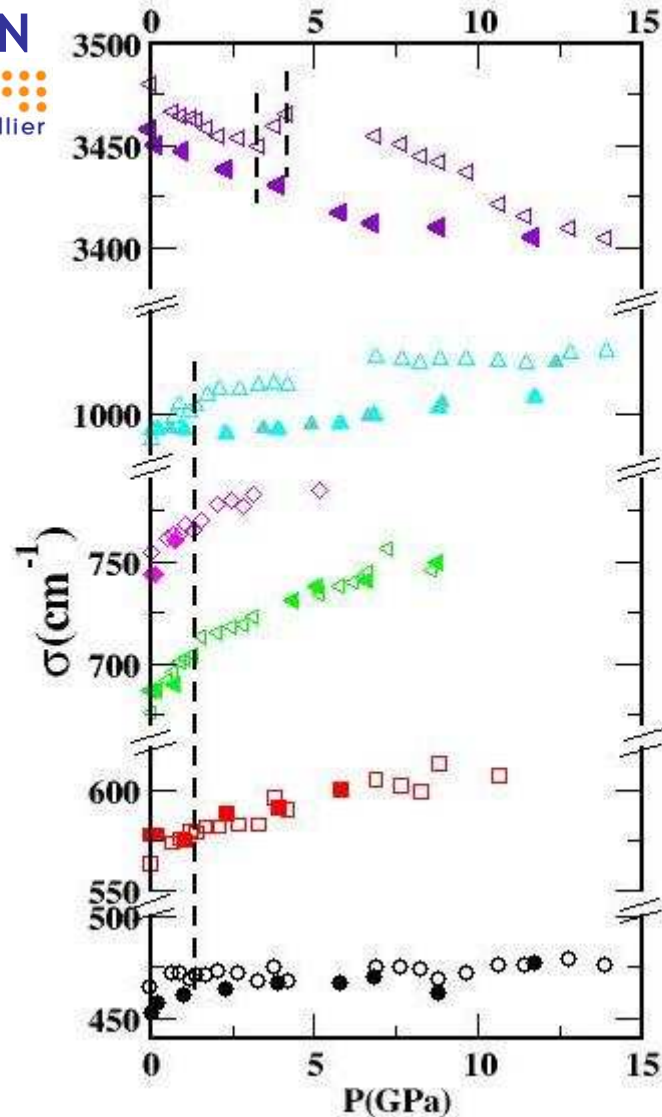
A la décompression, disparition des modes 6MR



Faujasite: résultats infrarouge

LCVN
ICG
Montpellier

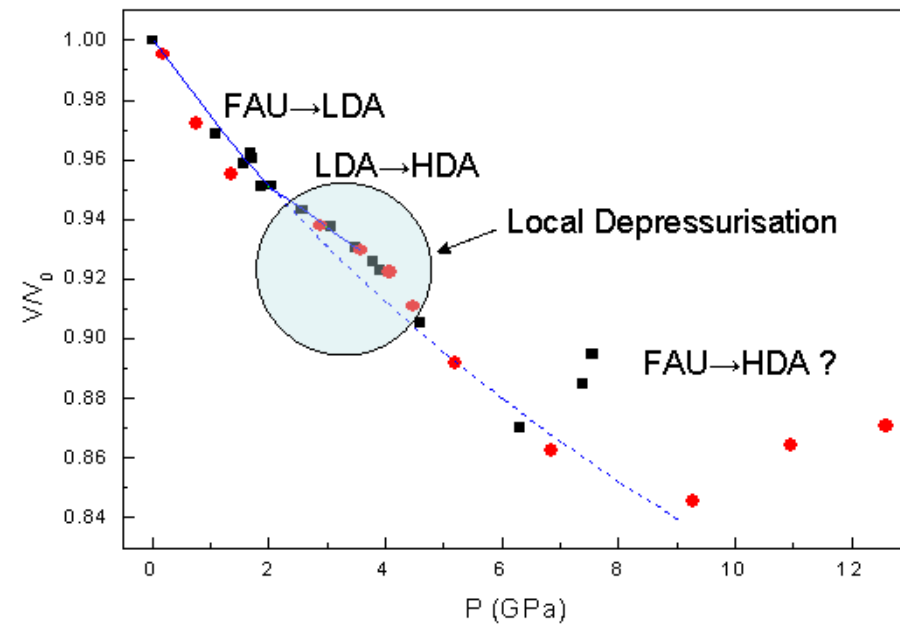
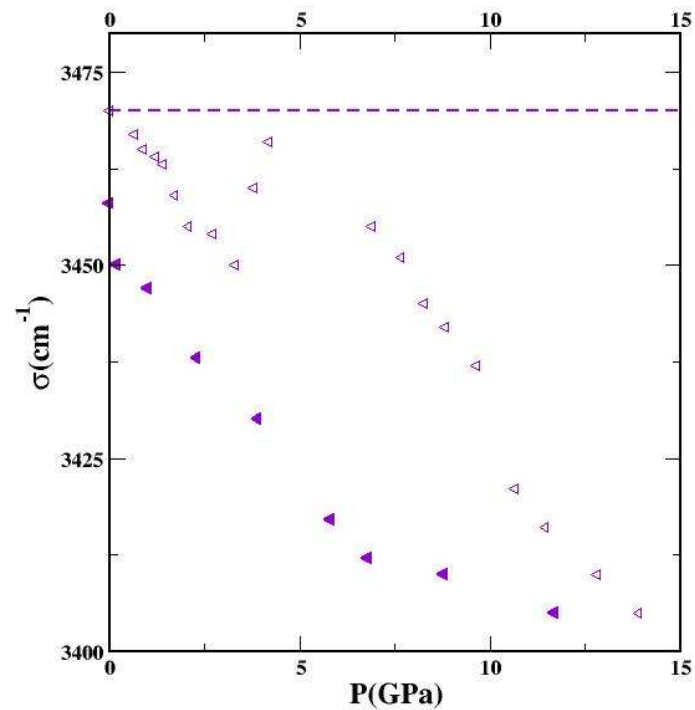
ceci



- Changement de pente vers 1.5-2GPa,
- Observé aussi en IR dans une faujasite silicieuse (Havenga 2003) et dans la zéolite A (Huang 2001)
- Modes à 3400cm⁻¹: 2 changement de pentes à 3 et 4.5GPa, dépressurisation locale ?
- Raman
 - Amorphisation
 - Changement de pente vers 1.5 GPa
 - Densification de la forme haute pression : augmentation des 3MRs (Reynard 1999)
 - amorphisation irréversible
- diffraction des rayons X (exposé J. Haines)
 - compressibilité proche de celle du quartz → compressibilité très faible
 - Dépressurisation locale (Greaves 2007, 2004)
 - propriétés d'absorbeur de chocs

Résumé/Conclusion

- Zeolite:
 - Amorphisation sous pression
 - Dépressurisation locale ?
 - Effet très fort sur les modes OH: sonde locale très sensible aux évolutions du réseau silicaté





Merci pour votre attention!