

# THESE

Présentée à

**L'UNIVERSITE DE LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

Pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR**

**Mention** : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

Présentée par

**Thomas Cremoux**

**TRANSFERTS DE CHARGES DANS LES ZEOLITHES HIERARCHISEES :  
UN NOUVEAU DEFI POUR LA CATALYSE**

Soutenue le : mercredi 20 décembre 2017

Directeur de thèse : **Pr. Alain Moissette** (PU, Université de Lille 1)

Co-encadrante : **Dr. Isabelle Batonneau-Gener** (MC, Université de Poitiers)

Rapporteurs : **Dr. Frédéric Thibault-Starzyk** (DR CNRS, Maison Française d'Oxford)

**Dr. Pascale Massiani** (DR CNRS, Université Pierre et Marie Curie)

Examineurs : **Dr. Nicolas Bats** (IR, IFPEN Lyon)

**Dr. Jean-Louis Paillaud** (DR CNRS, Université de Haute-Alsace)

**Dr. Matthieu Hureau** (MC, Université de Lille 1)



## ANR HIZEOTREL

N° ANR-14-CE08-0012



*« À voir notre savoir hors de nous, à l'apprendre par bribes, à vivre dans les objets qui naissent de lui, nous oublions qu'il gît en nous. Que, sans lui, nous ne pourrions pas l'apprendre. Nous oublions de plus en plus que nous l'oublions. »*

Les Cinq Sens, Michel Serres.

# Remerciements

Je remercie Madame Pascale Massiani, Directrice de Recherche CNRS à l'Université Pierre et Marie Curie, et Monsieur Frédéric Thibault-Starzyk, Directeur de Recherche CNRS et Directeur de la Maison Française d'Oxford, pour avoir manifesté de l'intérêt pour ce travail en acceptant avec bienveillance d'officier en tant que rapporteurs.

Je remercie également Monsieur Jean-Louis Paillaud, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Haute-Alsace, Monsieur Nicolas Bats, Ingénieur de Recherche à l'IFPEN de Lyon, et Monsieur Matthieu Hureau, Maître de Conférences à l'Université de Lille 1, d'avoir accepté de participer à ce jury en examinant mon travail.

Puisque cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR HIZEOTREL, qui est le fruit de la collaboration entre l'IS2M de Mulhouse, l'IC2MP de Poitiers, et le LASIR de Lille, je tiens à remercier Monsieur Alain Moissette, Professeur à l'Université de Lille et Madame Isabelle Batonneau-Gener, Maître de Conférences à l'Université de Poitiers, d'avoir dirigé ces travaux de recherche.

Je remercie Madame Bénédicte Lebeau, Directrice de l'équipe MPC, pour m'avoir accueilli pendant six mois au sein de l'IS2M. Parmi le personnel, je remercie particulièrement Lionel et Joël pour leur sympathie. Parmi les étudiants, je remercie d'abord l'association « Pars en thèse » qui, par les activités qu'elle propose, facilite l'insertion des nouveaux entrants, et aussi les docteurs Guillaume, Laëtitia, Audrey, Pierrick, et Gaëtan avec qui j'ai passé de bons moments. Un dernier merci à Dante pour son amitié.

Je remercie ensuite Florence Epron, Directrice de l'équipe E3, pour m'avoir accueilli dans l'équipe E3 pendant un an au sein de l'IC2MP. Je pense ainsi à Yannick, Mourad, Christine, Thomas, Jérôme, Ludovic et Corinne pour leur sympathie. Merci à Emmanuel, Sandrine et Julie pour leur sympathie mais aussi pour m'avoir aidé dans les manips. En parlant manip j'attribue un grand merci à Jean-Do pour sa sympathie et toutes les heures passées à faire mes pastilles. Côté doctorants, merci à l'association Picta-sciences pour les activités mises en place et les nombreuses soirées organisées au Palais de la bière, merci à Marie-Laure, Kavita, Ugo, Amine et Nourredine, avec qui j'ai passé de bons moments. En particulier Anthony et Jérémie « le bureau du fond » avec qui j'ai pu nouer une très forte amitié, qui ont rendu le départ difficile...

Je remercie aussi l'équipe du LASIR et son directeur Hervé Vezin pour m'avoir accueilli pendant un an et demi. Mes premiers remerciements sont attribués aux bretons Thomas et Silvère pour m'avoir aidé à emménager mais aussi pour leur grande amabilité. Merci à Siewert pour la distribution du courrier,



et sa sympathie. Merci à Gwen puis à Jérémy, sans eux les spectres UV-vis de ce manuscrit n'auraient sans doute pas été possibles. Merci à Anastasia, Diksha et Lucie pour leur gentillesse et leur soutien dans les moments difficiles. J'adresse aussi mes remerciements à Samantha, Vincent, Jean-Pierre, Pascal et Cécilia pour m'avoir accepté parmi eux pendant la pause de midi. Merci à Marie-Josée pour sa sympathie.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à l'équipe de l'ANR pour leur amabilité et pour avoir partagé avec moi leur amour et leur connaissance de la zéolithe : Ludovic, Laure, Habiba, Claire, Claudia, Sébastien et Jérôme. Je tiens à remercier Emanuelle pour sa bonne humeur inépuisable et pour son excellent travail. Mes remerciements les plus chaleureux sont adressés à mes « super-encadrants » : Jean-Louis, Isabelle, Matthieu, et Alain. Découvrir les zéolithes et travailler à vos côtés a été pour moi un immense plaisir ! Vous m'avez aidé, m'avez supporté et surtout avez confiance en moi. Pour moi, cela représente la plus belle des gratifications. Vous avez été d'excellents encadrants et avez toujours été là dans les moments difficiles.

De plus, ce doctorat n'aurait évidemment pas pu être possible sans la participation de l'Agence Nationale de la Recherche. Je remercie donc les personnes ayant sélectionné notre projet.

Je remercie aussi infiniment mes parents pour leur soutien et pour m'avoir aidé à avoir confiance en moi. De plus, ils m'ont aussi aidé à effectuer les nombreux déménagements nécessaires aux résultats inscrits dans ce manuscrit.

Mes remerciements les plus sincères sont attribués à ma mère, qui s'est battue pendant des années pour me hisser jusqu'au sommet de ma passion pour les sciences : la thèse.

Un dernier merci à ma chérie...

## Résumé

Les zéolithes acides sont des matériaux largement utilisés pour la catalyse hétérogène dans les domaines de la pétrochimie et du raffinage. A l'issue de la réaction, ces zéolithes partiellement cokées montrent encore parfois une forte activité qui pourrait être due à la présence d'espèces radicalaires dans le coke. Pour une meilleure compréhension de cette réactivité, il est crucial de déterminer les paramètres qui contrôlent la génération et la stabilisation de ces espèces radicalaires. Dans ce contexte, ce travail avait pour but d'établir l'influence de nombreuses propriétés physico-chimiques (acidité de Brønsted et de Lewis, rapport Si/Al, taille des particules, mésoporosité, défauts...) d'une zéolithe ZSM-5, sur le comportement des espèces radicalaires (quantité, durée de vie) stabilisées à l'intérieur des pores. Ces espèces sont formées à la suite de l'adsorption et de l'ionisation spontanée d'une molécule aromatique modèle : le *t*-stilbène. Ainsi, nous avons modifié graduellement pendant la synthèse ou par traitements post-synthèse (désilication, désalumination), une seule de ces propriétés pour étudier son influence sur le comportement des espèces radicalaires. Les résultats montrent l'importance de la teneur en aluminium sur la force des sites acides, et l'existence d'une corrélation entre la présence de couples acides Brønsted-Lewis forts (CBLF) et la quantité d'espèces radicalaires stabilisées. Quel que soit le paramètre testé, les expériences conduisent toutes à la conclusion que le rapport du pourcentage de CBLF par le volume microporeux est intimement lié aux transferts de charge.

**Mots clés :** zéolithe, ZSM-5, nanoparticules, désilication, désalumination, ionisation spontanée, *trans*-stilbène, transferts de charges.

# CHARGE TRANSFERS IN HIERARCHICALLY ZEOLITES : A NEW CHALLENGE TO TAKE UP FOR CATALYSIS

## Abstract

Acidic zeolites are materials widely used in heterogeneous catalysis in the petrochemistry and refining. The identification of radical species in the coke of deactivated zeolite catalysts whereas these solids still exhibit an important catalytic activity opens a new way of thinking for catalysis. However, the complexity of the coke molecules does not allow the clear identification of radical species or separated charge states responsible for coke formation and/or catalytic activity enhancement. For a better understanding of these phenomena, it is therefore crucial to elucidate the parameters that control their behaviour. In this context, this work aims to investigate the influence of physicochemical properties (Brønsted and Lewis acidity, Si/Al, particles size, mesoporosity, defects...) of a classical ZSM-5 zeolite on the radical species formed (nature and lifetime) inside their pores from the adsorption of aromatic molecule which models coke molecules (*t*-stilbene). We have gradually changed during the synthesis or by post-synthesis treatments (desilication, dealumination), a single property among those mentioned above to assess the impact of this property on the radical species generated during the aromatic molecule adsorption. The results show in particular the importance of the aluminum content on the strength of the acidic sites and the existence of a correlation between the presence of strong Brønsted-Lewis acid pairs (SBLP) and the quantity of stabilized radical species. Whatever the parameter, the experiments all lead to the conclusion that the ratio of the percentage of SBLP by the microporous volume is intimately related to the charge transfers.

**Keywords :** *zeolite, ZSM-5, nanoparticles, desilication, dealumination, spontaneous ionization, trans-stilbene, charge transfer.*

# Introduction

Les zéolithes acides sont massivement utilisées en catalyse hétérogène dans le cadre de la pétrochimie et des processus de raffinage [1]. Bien que les lignes directrices de l'Union Européenne mènent à une réduction de notre dépendance aux produits pétroliers, le développement de biocarburants de deuxième et de troisième génération repose aussi sur l'utilisation de catalyseurs zéolithiques [2]. L'avenir de ces matériaux est donc pérenne. Néanmoins, dans un contexte où le coût de la production est crucial pour le passage à l'échelle industrielle, de nouveaux catalyseurs plus efficaces et plus stables doivent être développés. En termes de stabilité, la zéolithe n'est pas toujours pleinement efficace dans la mesure où elle se désactive au fur et à mesure de la réaction catalytique à cause de la formation d'un produit secondaire de réaction : le coke. Cependant, lors du processus catalytique, les zéolithes partiellement cokées présentent encore parfois une forte activité. Il a récemment été observé que des espèces radicalaires sont contenues dans le coke des zéolithes acides désactivées [3]. La nature complexe des molécules contenues dans le coke ne permet cependant pas de les identifier précisément. Il a néanmoins été montré dans le cas de la réaction MTO et de l'oxydation de COV que la préservation de l'activité catalytique est due à ces espèces radicalaires [3]. Ainsi se pose la question du rôle de ces radicaux sur les processus catalytiques. Aucune réponse claire n'a encore été proposée mais néanmoins, il a été observé qu'une augmentation de la quantité de radicaux conduit à une amélioration de l'oxydation des COV par les zéolithes. Les espèces radicalaires constituent donc des intermédiaires réactionnels dont le rôle dans le processus catalytique a été démontré [3]. Ainsi, le contrôle de la quantité et de la stabilité des radicaux formés semble nécessaire à l'optimisation des performances catalytiques des zéolithes, en vue par exemple d'une réduction des coûts de production de biocarburants. Cette problématique représente un véritable défi à relever pour la catalyse.

En outre, il est maintenant bien connu que sous certaines conditions, le volume interne des zéolithes peut constituer un environnement favorable pour stabiliser des états de charges séparées après adsorption et ionisation de molécules [4]. Lorsque le confinement à l'intérieur du volume poreux est suffisamment élevé et si le potentiel d'ionisation des molécules incorporées est assez bas, l'ionisation peut avoir lieu spontanément, c'est notamment le cas dans les zéolithes acides à canaux de type ZSM-5 où le champ électrostatique interne est élevé [5]. Quand la polarisation du champ électrostatique n'est pas suffisante pour engendrer ce processus, l'ionisation peut être initiée par exemple par voie photonique ou radiolytique [6]. Néanmoins, quel que soit le processus d'ionisation, la durée de vie des espèces formées dans le volume poreux des zéolithes est toujours bien plus longue que celles observées en solution, rendant leur détection possible via les techniques spectroscopiques

conventionnelles. L'observation de telles espèces radicalaires est désormais à l'origine d'un questionnement sur la nature des mécanismes réactionnels mis en jeu lors des processus catalytiques en milieu hétérogène, en particulier pour expliquer le gain d'activité observé pour des catalyseurs supposés désactivés.

Dans ce contexte, de nombreuses études ont été entreprises pour comprendre la formation et la stabilisation des radicaux organiques par les zéolithes. L'influence de l'effet du confinement et de la nature du cation compensateur de charges (alcalin, alcalino-terreux, métal de transition, proton) sur la durée de vie d'états de charges séparées ont ainsi été mises en évidence pour nombre de molécules modèles adsorbées dans les zéolithes [7], [8]. Cependant, même si le rôle de certains paramètres a été clairement démontré, la nature des sites responsables du comportement électrophile de la zéolithe n'a pas encore été clairement établi. Toutes ces études s'accordent néanmoins sur le rôle pivot de l'aluminium dans la formation et la stabilisation des radicaux. Pour le moment, la nature exacte des espèces aluminiques (acide de Brønsted, acide de Lewis, EFAI...) impliquées dans la réactivité n'est pas précisément définie.

Une bonne connaissance de la nature des sites actifs et des processus ayant lieu lors de l'ionisation puis dans les transferts de charges postérieurs est un prérequis indispensable pour pouvoir ajuster les propriétés physico-chimiques des zéolithes et avoir un contrôle sur la réactivité. En effet, quand il sera possible d'élaborer une zéolithe sur mesure de manière à pouvoir maîtriser les radicaux, les zéolithes auront alors la capacité de stabiliser les états de charges séparées sur de très longues périodes, voyant ainsi leur domaine d'application s'élargir à celui du photovoltaïque, de la catalyse hétérogène à haute valeur ajoutée, ainsi qu'à la photocatalyse [9]. C'est pourquoi, de nombreuses études sont entreprises dans ce domaine. Parmi ces travaux, seules quelques-uns s'intéressent réellement à l'influence du traitement post-synthèse sur le comportement des espèces radicalaires. Or actuellement, les post-traitements appliqués sur les zéolithes reposent sur la désilication et la désalumination. La première approche a pour but de mettre en place une porosité hiérarchisée générée par des interconnexions entre plusieurs réseaux qui étaient auparavant indépendants. La désalumination crée aussi une porosité hiérarchisée, certes, mais permet surtout d'agir sur les propriétés acides des zéolithes (nombre et force des sites).

Ainsi, cette étude qui s'inscrit dans le cadre d'un projet collaboratif financé par l'Agence Nationale de la Recherche s'appuie sur le savoir-faire de trois laboratoires reconnus dans les domaines respectifs de la synthèse des zéolithes, de leur transformation et de leur caractérisation et enfin de leur réactivité. L'originalité de notre démarche consiste à étudier l'influence d'un paramètre de synthèse ou de post-synthèse sur les propriétés physico-chimiques d'une part, et sur le transfert de charges

d'autre part. Cette stratégie nous permettra ainsi de mettre en évidence quelle propriété, quel paramètre, favorise la génération et la stabilité de l'état de charges séparées, et donc de déterminer sur quels mécanismes reposent les transferts de charges.

Dans une première partie, nous présenterons l'état actuel des connaissances sur l'influence des caractéristiques physico-chimiques des zéolithes sur la génération et la stabilisation des états de charges séparées. Nous expliquerons pourquoi la question de la stabilité des états de charges séparées est une problématique importante dans l'industrie pétrochimique. Enfin, puisque l'originalité de cette étude repose sur l'influence de la désilication et de la désalumination des zéolithes sur les transferts de charges, nous étudierons de quelle manière effectuer ces modifications, comment elles agissent sur les propriétés physico-chimiques et sur les performances catalytiques.

Le deuxième chapitre est consacré à l'ensemble des techniques et méthodes utilisées lors de la synthèse des matériaux, de leur transformation puis pour la caractérisation des processus d'ionisation et transferts de charges observés.

Par la suite, chaque chapitre est dédié à l'influence d'une modification de la zéolithe sur les propriétés physico-chimiques, et sur les transferts de charges issus de l'ionisation du *t*-stilbène. Ainsi, le chapitre 3 aura pour but d'étudier l'influence du rapport Si/Al et de la taille sur les propriétés physico-chimiques et les transferts de charges. Pour cela, la modification de ces deux paramètres sera effectuée directement à la synthèse de la zéolithe, au niveau de la composition du gel réactionnel et du mode opératoire.

Le chapitre 4 a pour objectif de hiérarchiser les zéolithes par traitement alcalin post-synthèse. Pour créer plusieurs degrés de hiérarchisation, les conditions expérimentales ont été modifiées d'un échantillon à l'autre : température du traitement, nature organique ou inorganique des hydroxydes, lavage acide. L'influence de ces différents traitements a été étudiée sur les propriétés physico-chimiques des zéolithes obtenues ainsi que sur le comportement des états de charges séparées.

Dans le chapitre 5, nous nous intéresserons à la modification des acidités de Brønsted et de Lewis des zéolithes par traitement vapeur. L'influence de ces différents traitements sur les propriétés physico-chimiques, en particulier sur l'acidité des zéolithes obtenues ainsi que sur le comportement des états de charges séparées ont été mises en évidence.

## Bibliographie

- [1] D. Plee, "Zéolites," *Techniques de l'ingénieur Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie*, 10-2003.
- [2] Commission européenne, "Feuille de route vers une économie compétitive à faible intensité de carbone à l'horizon 2050 /\* COM/2011/0112 final \*/."
- [3] L. Pinard et al., "On the involvement of radical 'coke' in ethanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5 zeolite," *Catal. Today*, vol. 218–219, pp. 57–64, Dec. 2013.
- [4] H. García and H. D. Roth, "Generation and Reactions of Organic Radical Cations in Zeolites," *Chem. Rev.*, vol. 102, no. 11, pp. 3947–4008, Nov. 2002.
- [5] F. Luchez, S. Carré, A. Moissette, and O. Poizat, "Sorption and spontaneous ionization of phenothiazine within channel type zeolites: Effect of the confinement on the electron transfers.," *RSC Adv.*, vol. 1, no. 2, p. 341, 2011.
- [6] A. Moissette, M. Hureau, S. Carré, H. Vezin, and P. Col, "Comparison between Spontaneous and Photoinduced Ionization Mechanisms for p-Quaterphenyl in M-ZSM-5 (M = H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 40, pp. 20625–20635, Oct. 2013.
- [7] M. Hureau, A. Moissette, A. Legrand, F. Luchez, M. Sliwa, and C. Bremard, "Chemical Control of Photoinduced Charges under Confinement in Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 16, pp. 9092–9105, Apr. 2012.
- [8] A. E. Keirstead, N. P. Schepp, and F. L. Cozens, "Influence of the Alkali Metal Cation on the Distance of Electron Migration in Zeolite Y: A Nanosecond Laser Photolysis Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 38, pp. 14247–14252, Sep. 2007.
- [9] G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, and C. Minkowski, "Host–Guest Antenna Materials," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, no. 32, pp. 3732–3758, Aug. 2003.

# SOMMAIRE



# CHAPITRE 1 : Etat de l'art sur les transferts de charges dans les zéolithes

<b>I. STABILISATION D'ETATS DE CHARGES SEPARÉES DANS LE VOLUME POREUX DES ZEOLITHES.....</b>	<b>3</b>
1) STABILITE DES RADICAUX DANS LES ZEOLITHES PUREMENT SILICIQUES.....	4
2) STABILITE DES RADICAUX DANS LES ZEOLITHES CATIONIQUES.....	4
3) STABILITE DES RADICAUX DANS LES ZEOLITHES PROTONIQUES.....	9
<b>II. LES RADICAUX ORGANIQUES EN CATALYSE HETEROGENE DANS LES ZEOLITHES.....</b>	<b>13</b>
1) LES RADICAUX COMME PRECURSEURS DE LA REACTION CATALYTIQUE.....	13
2) COKE RADICALAIRE BENEFIQUE A L'ACTIVITE CATALYTIQUE.....	13
<b>III. AJUSTEMENT DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES PAR TRAITEMENTS POST-SYNTHESE.....</b>	<b>18</b>
1) DESILICATION.....	18
2) DESALUMINATION.....	25
2.1 <i>Modification de l'acidité de Brønsted par traitement vapeur.....</i>	<i>26</i>
2.2 <i>Modification de l'acidité de Lewis par attaque chimique.....</i>	<i>30</i>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>35</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>36</b>

## CHAPITRE 2 : Matériaux et méthodes

<b>I. MATERIAUX ETUDIÉS.....</b>	<b>47</b>
1) LES ZEOLITHES.....	47
2) LES ZEOLITHES DE TOPOLOGIE MFI.....	51
2.1 <i>Synthèse.....</i>	<i>52</i>
2.2 <i>Morphologie.....</i>	<i>56</i>
2.3 <i>Structure.....</i>	<i>58</i>
<b>II. MODIFICATIONS CHIMIQUES POST-SYNTHESE DES ZEOLITHES.....</b>	<b>59</b>
1) CREATION DE MESOPOROSITE : TRAITEMENTS ALCALINS.....	59
2) AJUSTEMENT DE L'ACIDITE DE BRØNSTED : STEAMING.....	60
3) AJUSTEMENT DE L'ACIDITE DE LEWIS : TRAITEMENT CHIMIQUE.....	61
<b>III. INCORPORATION D'UNE MOLECULE SONDE DANS LE VOLUME POREUX DES ZEOLITHES.....</b>	<b>62</b>
1) LA MOLECULE CHOISIE POUR L'ETUDE .....	62

2) PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	62
2.1 Déshydratation des matériaux.....	62
2.2 Adsorption des molécules.....	63
2.3 Cellule d'analyse.....	64
<b>IV. CARACTERISATION DES MATERIAUX.....</b>	<b>65</b>
1) CARACTERISATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES.....	65
1.1 Techniques d'analyse élémentaire.....	65
1.2 La microscopie électronique.....	70
1.3 Techniques d'adsorption et de désorption.....	70
2) CARACTERISATION DES PROCESSUS DE TRANSFERTS DE CHARGES.....	75
2.1 Absorption UV-visible par réflexion diffuse.....	75
2.2 Spectroscopie de diffusion Raman.....	77
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>79</b>

## CHAPITRE 3 : Influence du rapport Si/Al et de la taille des particules sur les états de charges séparées dans les zéolithes de topologie MFI

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>85</b>
<b>I. INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al SUR LES ETATS DE CHARGES SEPARÉES .....</b>	<b>86</b>
1) MATERIAUX ET NOMENCLATURE .....	86
2) ANALYSE DE LA POROSITE DES DIFFERENTS LOTS DE ZEOLITHES ZSM-5 ET SILICALITE-1 .....	89
3) ANALYSE STRUCTURALE .....	90
3.1 Diffraction des rayons X .....	90
3.2 Analyse élémentaire et analyse par résonance magnétique nucléaire en phase solide ( $^{29}\text{Si}$ et $^{27}\text{Al}$ ).....	91
4) ANALYSE DE L'ACIDITE PAR ADSORPTION/DESORPTION DE PYRIDINE SUIVIE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE.....	95
5) TRANSFERTS DE CHARGES DANS LES ZEOLITHES DE RAPPORTS Si/Al DIFFERENTS.....	102
5.1 Etude par spectroscopie d'absorption UV-vis par réflexion diffuse.....	102
5.2 Etude par spectroscopie Raman.....	113
6) CONCLUSION .....	114

<b>II. INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES SUR LES ETATS DE CHARGES SEPARÉES.....</b>	<b>116</b>
1) MATERIAUX ET NOMENCLATURE.....	116
2) ANALYSE DE LA POROSITE.....	118
3) ANALYSE STRUCTURALE .....	119
3.1 Diffraction des rayons X.....	119
3.2 Analyse élémentaire et analyse par résonance magnétique nucléaire en phase solide ( <sup>29</sup> Si et <sup>27</sup> Al).....	120
4) ANALYSE DE L'ACIDITE PAR ADSORPTION/DESORPTION DE PYRIDINE SUIVIE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE.....	124
5) INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES SUR LES TRANSFERTS DE CHARGES.....	129
5.1 Etude par spectroscopie d'absorption UV-vis par réflexion diffuse .....	129
5.2 Etude par spectroscopie Raman.....	132
6) CONCLUSION .....	134
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>136</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>134</b>

## CHAPITRE 4 : Influence de la désilication sur les états de charges séparées dans les zéolithes de topologie MFI

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>141</b>
<b>I. MATERIAUX PREPARES ET NOMENCLATURE.....</b>	<b>142</b>
<b>II. CARACTERISATIONS DES ZEOLITHES MODIFIEES PAR TRAITEMENTS ALCALINS.....</b>	<b>143</b>
1) ANALYSE MORPHOLOGIQUE.....	143
1.1 Analyse par microscopie électronique à balayage.....	143
1.2 Analyse par microscopie électronique en transmission.....	144
2) ANALYSE DE LA POROSITE.....	148
3) ANALYSE STRUCTURALE .....	152
3.1 Diffraction des rayons X.....	152
3.2 Analyse élémentaire et analyse par résonance magnétique nucléaire en phase solide ( <sup>29</sup> Si et <sup>27</sup> Al).....	153
4) ANALYSE DE L'ACIDITE PAR ADSORPTION/DESORPTION DE PYRIDINE SUIVIE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE.....	157

<b>III. TRANSFERTS DE CHARGES DANS LES ZEOLITHES HIERARCHISEES.....</b>	<b>165</b>
1) ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VIS PAR REFLEXION DIFFUSE .....	165
2) ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN.....	173
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>175</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>179</b>

## CHAPITRE 5 : Influence de la désalumination sur les états de charges séparées dans les zéolithes de topologie MFI

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>184</b>
<b>I. MATERIAUX PREPARES ET NOMENCLATURE.....</b>	<b>185</b>
<b>II. CARACTERISATION DES ZEOLITHES MODIFIEES PAR TRAITEMENT VAPEUR.....</b>	<b>187</b>
1) ANALYSE DE LA POROSITE.....	187
2) ANALYSE STRUCTURALE .....	190
2.1 <i>Diffraction des rayons X.....</i>	191
2.2 <i>Analyse élémentaire et analyse par résonance magnétique nucléaire en phase solide (<sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al).....</i>	193
3) ANALYSE DE L'ACIDITE PAR ADSORPTION/DESORPTION DE PYRIDINE SUIVIE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE.....	201
<b>III. TRANSFERTS DE CHARGES DANS LES ZEOLITHES DESALUMINEES.....</b>	<b>209</b>
1) ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VIS PAR REFLEXION DIFFUSE.....	209
1.1 <i>Effet de la température de steaming sur les transferts de charges.....</i>	210
1.2 <i>Effet du traitement post-steaming sur les transferts de charges.....</i>	212
2) ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN.....	214
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>216</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>218</b>

## CONCLUSION et PERSPECTIVES

# Chapitre 1

## ETAT DE L'ART SUR LES TRANSFERTS DE CHARGES DANS LES ZEOLITHES

## CHAPITRE 1

<b>I. STABILISATION D'ETATS DE CHARGES SEPREES DANS LE VOLUME POREUX DES ZEOLITHES .....</b>	<b>3</b>
1) STABILITE DES RADICAUX DANS LES ZEOLITHES PUREMENT SILICIQUES.....	4
2) STABILITE DES RADICAUX DANS LES ZEOLITHES CATIONIQUES .....	4
3) STABILITE DES RADICAUX DANS LES ZEOLITHES PROTONIQUES .....	9
<b>II. LES RADICAUX ORGANIQUES EN CATALYSE HETEROGENE DANS LES ZEOLITHES.....</b>	<b>13</b>
1) LES RADICAUX COMME PRECURSEURS DE LA REACTION CATALYTIQUE .....	13
2) COKE RADICALAIRE BENEFIQUE A L'ACTIVITE CATALYTIQUE.....	13
<b>III. AJUSTEMENT DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES PAR TRAITEMENTS POST-SYNTHESE .....</b>	<b>18</b>
1) DESILICATION .....	18
2) DESALUMINATION.....	25
2.1 <i>Modification de l'acidité de Brønsted par traitement vapeur</i> .....	26
2.2 <i>Modification de l'acidité de Lewis par attaque chimique</i> .....	30
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>35</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>36</b>

## I. Stabilisation d'états de charges séparées dans le volume poreux des zéolithes

Bien que les zéolithes présentent des propriétés acides très intéressantes qui font encore l'objet de nombreuses publications visant à améliorer leur activité et leur sélectivité pour diverses applications industrielles, elles sont aussi connues pour stabiliser dans leur volume poreux des espèces radicalaires (organiques ou inorganiques) très instables en phase gaz ou solution [1]–[8]. Le célèbre monochrome International Klein Blue en est un bel exemple. Sa couleur bleue outremer si particulière provient de la présence d'un radical  $S_3^-$  stabilisé dans la cage *sod* d'une zéolithe sodalite [9], [10]. Cependant le soufre n'est pas la seule espèce chimique dont le radical est stabilisé par une zéolithe, de nombreux radicaux organiques peuvent également être stabilisés dans leur volume poreux. Selon Garcia et Roth, des radicaux organiques peuvent être obtenus par ionisation spontanée à partir d'alcènes, d'alcyne, d'alcanes, du benzène, et du fullerène [11]. Après incorporation de ces molécules organiques dans les cavités des zéolithes, le radical cation peut être généré de plusieurs façons. Par exemple, Toriyama et al. sont parvenus à produire par radiolyse un radical cation à partir de n-hexane et de n-octane adsorbés dans une zéolithe ZSM-5 et soumise à un rayonnement X à une température de 4 K [12]. La radiolyse peut aussi être effectuée à l'aide de radiations plus énergétiques telles que les rayons  $\gamma$  [13], [14]. L'ionisation de molécules incorporées dans le volume poreux des zéolithes par photoexcitation, notamment dans l'UV, a également fait l'objet de nombreuses études en vue notamment de trouver des applications potentielles dans des domaines importants comme par exemple le photovoltaïque [2], [4], [11], [15]–[17]. Dans d'autres cas, la mise en contact de la molécule organique avec la zéolithe suffit à produire un radical, nul besoin d'excitation radiolytique ou photonique, l'ionisation est alors dite spontanée. Cela se produit lorsque le potentiel d'ionisation de la molécule adsorbée n'est pas trop élevé et lorsque le champ polarisant présent dans les cavités, induit par la teneur en aluminium et la nature du cation compensateur de charge, est suffisamment fort pour permettre l'ionisation de la molécule [18], [19].

La production du radical est une chose, sa stabilisation en est une autre. Ainsi les travaux menés au LASIR et dans la littérature ont montré que les radicaux formés dans le volume poreux des zéolithes avaient des durées de vie supérieures d'un facteur 2 à  $10^{10}$  aux espèces formées en solution, qui sont quant à elles de l'ordre de la microseconde [20]–[23]. La combinaison des propriétés physico-chimiques explique cette stabilité, il y a d'une part le confinement de la molécule dans la porosité qui favorise la stabilisation du radical, et d'autre part un phénomène de délocalisation et de compartimentalisation des électrons hors de leur site d'éjection [18].

Qu'ils aient été formés spontanément ou de manière induite, le comportement des radicaux organiques créés dépend de processus plus ou moins complexes induits par les propriétés de la zéolithe (rapport Si/Al, nature du cation de compensation, topologie de la structure zéolithique, acidité) dans laquelle ils ont été générés. Dans ce contexte, nous présentons ci-dessous l'état actuel des connaissances relatives aux transferts de charges intra-zéolithiques.

### 1) Stabilité des radicaux dans les zéolithes purement siliciques

Deux cas de figures se présentent lorsqu'une molécule organique est introduite dans une zéolithe purement silicique. D'abord, si le potentiel d'ionisation (P.I.) de la molécule est suffisamment bas comme pour les amines aromatiques, un processus d'ionisation spontanée peut être observé. C'est le cas lorsque des molécules telles que le N,N,N',N'-tetraméthyl-p-phenylènediamine (TMPD ; P.I. = 6,6 eV) ou la phénothiazine (P.I. = 6,7 eV) sont incorporées dans la silicalite-1 [19], [24]. Le radical engendré est certes produit en faible quantité mais est stabilisé sur une très longue durée (plusieurs mois).

En revanche, lorsque le potentiel d'ionisation de la molécule est plus élevé il n'y a pas d'ionisation spontanée et la molécule est seulement adsorbée dans la zéolithe à l'état neutre, une photoexcitation est alors nécessaire pour ioniser la molécule et générer des radicaux cations. Néanmoins, le radical issu de la photoionisation n'est pas stable et quelques microsecondes suffisent à sa recombinaison [18]. Pour observer le radical, il est par conséquent nécessaire de faire appel à des techniques spectroscopiques résolues en temps.

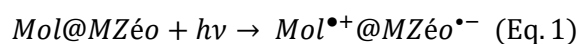
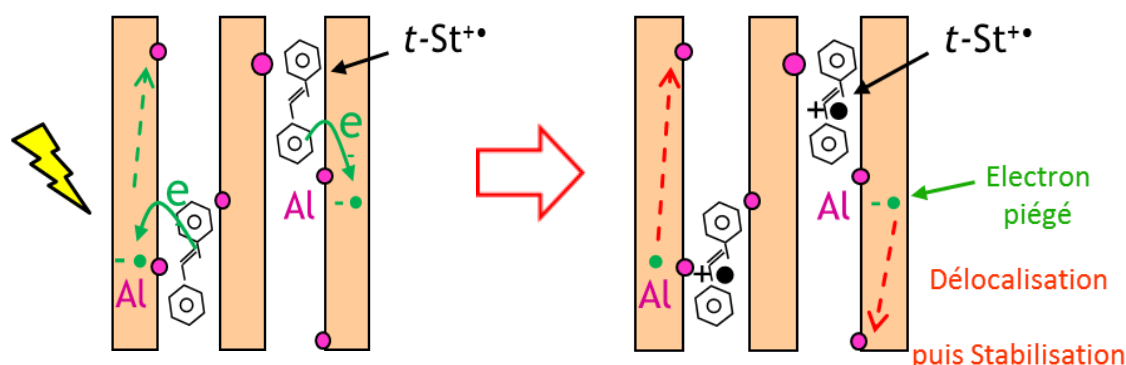
Dans ces deux cas, la molécule a pu pénétrer dans la zéolithe mais le rendement d'ionisation et la stabilité du radical cation sont faibles. Cela signifie, d'une part, que l'effet de confinement ne suffit pas pour stabiliser correctement les espèces radicalaires et d'autre part, que l'absence d'un champ polarisant généré par l'aluminium et le cation compensateur de charge défavorise l'ionisation et la stabilité du radical.

### 2) Stabilité des radicaux dans les zéolithes cationiques

La substitution d'atomes de silicium par de l'aluminium crée une charge négative au sein de la structure zéolithique qui est contrebalancée par la présence de cations compensateurs de charge, souvent un métal de la famille des alcalins ou des alcalino-terreux. Lors de la mise en contact, la molécule diffuse progressivement dans la zéolithe jusqu'à atteindre un site d'adsorption préférentiel après plusieurs semaines, voire plusieurs mois. D'après les simulations effectuées par la méthode Monte Carlo suivies d'une étape de minimalisation de l'énergie, la molécule se localise à proximité d'un cation



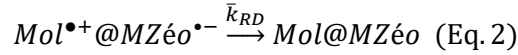
compensateur de charge et d'un atome d'aluminium de la charpente [25]. Cependant, malgré la proximité de la molécule avec le cation alcalin, si le potentiel d'ionisation de la molécule est trop élevé, ce qui est le cas de la plupart des molécules organiques aromatiques, l'environnement induit par celui-ci n'est pas suffisamment polarisant pour permettre l'ionisation de la molécule. Une photoexcitation est alors nécessaire pour amorcer les processus de transferts de charges [18], [26]–[29]. La photoexcitation conduit à l'éjection d'un électron de la molécule (notée *Mol*), vers la zéolithe (notée *MZéo*, avec *M* : cation compensateur de charge) suivant la réaction :



où  $Mol^{\bullet+}$  correspond au radical cation stabilisé dans le volume poreux de la zéolithe et  $MZéo^{\bullet-}$  est l'électron piégé.

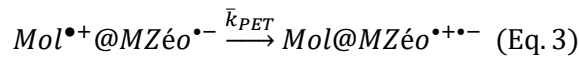
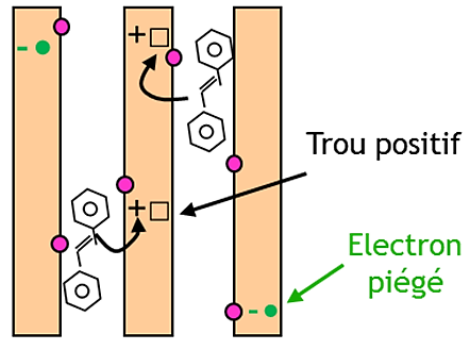
La vitesse de séparation de charges menant à la formation du radical cation est de l'ordre de la picoseconde. Une fois l'électron éjecté celui-ci est d'abord éloigné via « electron hopping » entre les atomes d'aluminium, puis stabilisé par la zéolithe sur des durées bien plus élevées [17], [30]–[34]. Les analyses par spectroscopie RPE pulsée montrent que l'électron se retrouve piégé par un atome d'oxygène qui est connecté à un atome d'aluminium du réseau  $[AlO_4^{\bullet-}]$  [2], [18], [35], [36]. On parle ainsi de délocalisation ou de compartimentalisation de l'électron hors du site d'ionisation de la molécule. Cette délocalisation de l'électron piégé par rapport au radical cation ralentit très fortement la cinétique de recombinaison, et mène par conséquent à une augmentation de la durée de vie de l'ensemble radical cation/électron [30], [33].

Ensuite, d'après les travaux précédents, la recombinaison de la paire radical cation/électron s'effectue selon deux voies parallèles et compétitives. Le premier chemin réactionnel est dû à la recombinaison directe de l'électron éjecté avec le radical cation selon la réaction suivante :



où  $\bar{k}_{RD}$  correspond à la constante de vitesse de la recombinaison directe (RD).

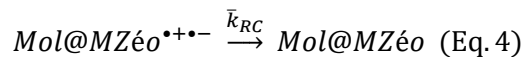
Or, il a été observé expérimentalement que dans de nombreux cas la recombinaison directe n'est pas la voie privilégiée. En effet, le système évolue de façon majoritaire vers la formation d'un complexe de transfert de charge (CTC). Ce chemin réactionnel est possible grâce au pouvoir oxydant du radical cation, qui permet la capture d'un autre électron issu d'un site donneur de la zéolithe. Ce processus entraîne la création d'un défaut de charge sous la forme d'un trou positif. L'électron initialement éjecté et le trou positif constituent ainsi une paire électron-trou  $MZéo^{\bullet+}$  au sein de la zéolithe :



où  $\bar{k}_{PET}$  correspond à la constante de vitesse de formation d'une paire électron-trou (PET).

Cette paire électron-trou est caractérisée par une bande de transfert de charge large très intense dans le domaine spectral du visible, et par une coloration de l'échantillon. Des études ont montré que le complexe de transfert de charge (CTC) associé à la paire électron-trou était constitué de la molécule neutre en forte interaction avec le trou positif, l'électron initialement éjecté étant piégé à plus longue distance en vertu du principe de compartimentalisation [2], [30], [36], [37].

Malgré la compartimentalisation, la paire électron-trou finit par disparaître via une recombinaison de charge, pour retourner vers un système neutre selon l'équation :



avec  $\bar{k}_{RC}$  la constante de vitesse de recombinaison des charges de la paire électron-trou.

Les constantes de vitesse  $\bar{k}_{RD}$ ,  $\bar{k}_{PET}$ ,  $\bar{k}_{RC}$  dépendent des propriétés physico-chimiques de la zéolithe et des molécules étudiées. D'après la théorie de Marcus la vitesse de transfert des électrons  $k_{TE}$  s'écrit [27], [38], [39] :

$$k_{TE} = \left[ \frac{4 \pi^3}{h^2 \lambda k_B T} \right]^{\frac{1}{2}} |H|^2 \exp \left[ -\frac{\Delta G^0 + \lambda^2}{4 \lambda k_B T} \right] \quad (\text{Eq. 5})$$

où  $H$  traduit le couplage électronique entre le donneur et l'accepteur d'électrons,  $\Delta G^0$  l'énergie libre de la réaction, et  $\lambda$  l'énergie de réorganisation.

Le terme  $H^2$  indique qu'il existe une dépendance exponentielle de la distance  $r$  séparant les états donneur et accepteur :

$$H^2 = H_0^2 \exp[-\beta r] \quad (\text{Eq. 6})$$

où  $\beta$  est fonction de la hauteur de la barrière d'énergie.

L'équation de  $k_{TE}$  (Eq. 5) montre que la cinétique de transfert dépend de trois paramètres :  $H^2$ ,  $\Delta G^0$ , et  $\lambda$ . Le terme  $\Delta G^0$  correspond à la différence d'énergie libre entre le potentiel d'oxydation ( $E_0$ ) de la molécule et l'énergie de la plus haute couche de valence occupée de la zéolithe. Or, il a justement été observé que cette différence d'énergie libre augmente selon la séquence  $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$  [18]. Ce résultat est lié à l'augmentation de l'affinité électronique de la zéolithe lorsque la taille des cations alcalins extra-réseau diminue, par exemple lors de la substitution de  $\text{Cs}^+$  par  $\text{Na}^+$ . Par conséquent, l'électron est plus facilement disponible dans les zéolithes échangées avec du  $\text{Cs}^+$  que dans celles contenant du  $\text{Na}^+$ , ce qui résulte en un processus de recombinaison des charges plus rapide en présence de  $\text{Cs}^+$  [30], [40]. Mais la littérature relate aussi une diminution de la concentration en espèces transitoires avec l'augmentation de la taille du cation compensateur de charges. L'une des causes possibles est l'affaiblissement de la densité de charges lorsque le cation s'agrandit. Cet affaiblissement, observé par exemple lors de l'échange du sodium par du césium, produit à l'intérieur de la zéolithe un environnement moins polarisant et contribue donc à la plus faible stabilité des intermédiaires réactionnels chargés positivement tels que le radical cation p-terphényl  $\text{PTP}^{\bullet+}$  [32]. De plus, puisque le gradient du champ électrostatique dépend fortement du rayon de Van Der Waals des cations, le champ local est donc nettement plus intense dans le cas des cations de petite taille comme  $\text{Na}^+$ , il stabilise par conséquent davantage les états de charges séparées que les cations de grande taille tels que  $\text{Cs}^+$ . Enfin, la création d'un état de charges séparées engendre aussitôt un nouveau potentiel électrique, ce qui conduit à un gradient de champ local encore plus intense.

Concernant les autres paramètres qui influencent la cinétique de transferts de charges, à notre connaissance il n'existe pas de données réelles sur les valeurs des différences d'énergies libres et de  $H^2$ . Néanmoins, la valeur de l'énergie de réorganisation  $\lambda$  est connue pour être petite dans les réseaux rigides et pour être largement contrôlée par le confinement de la molécule dans les pores ainsi que par la taille du cation extra-réseau [41].

Les espèces radicalaires observées lors de ces processus ont été notamment caractérisées à l'aide des techniques spectroscopiques UV-vis et Raman. Par exemple, après adsorption et ionisation de la molécule sonde étudiée dans ce mémoire, le *t*-stilbène, le radical  $tSt^{\bullet+}$  se caractérise par une bande située à 473 nm sur le spectre d'absorption UV-vis, alors que le complexe de transfert de charge  $tSt-AIO_4^{*+}$  est mis en évidence dans le domaine spectral du visible par des bandes situées à 565 et 625 nm (figure 1). Concernant la spectroscopie Raman (figure 2), en donnant des informations sur les modes de vibration elle renseigne sur l'environnement de la molécule sonde. La disparition des raies à 997, 1193, 1593 et en particulier 1639  $cm^{-1}$  signifie que la molécule de *t*-stilbène n'est plus sous sa forme neutre, la molécule est alors soit ionisée comme dans le cas de  $tSt^{\bullet+}@H-FER^{\bullet+}$ , soit son environnement est perturbé par la présence d'électrons piégés à proximité dans la zéolithe. Le complexe de transfert de charge  $AIO_4^{*+}-tSt$  est caractérisé par les bandes situées à 1603, 1583, 1337 et 1190  $cm^{-1}$  [36].

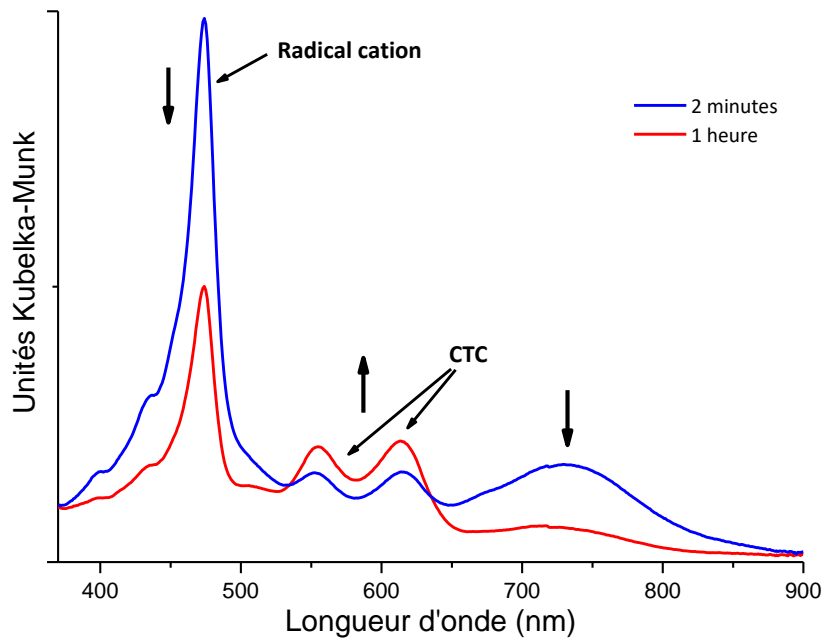


Figure 1 : Spectres d'absorption UV-vis enregistés en réflexion diffuse après photoexcitation de  $tSt@Na_{6,6}ZSM-5$  [2].

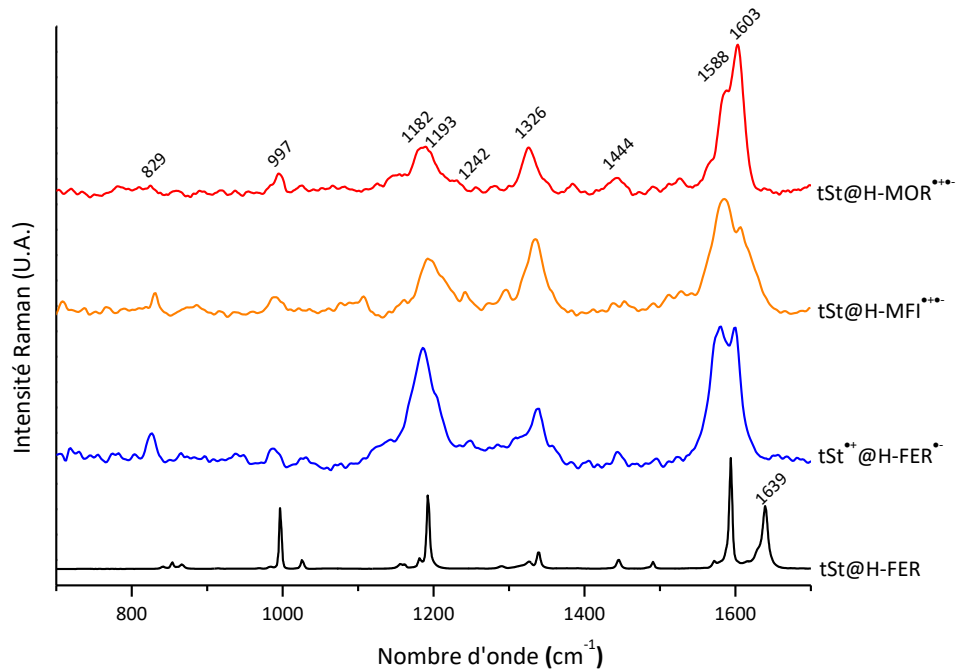
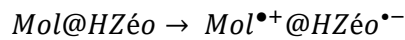


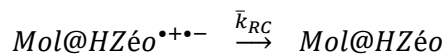
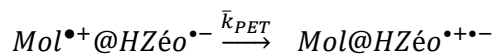
Figure 2 : Spectres FT-Raman caractéristiques du t-stilbène dans différents environnements zéolithiques [36].

### 3) Stabilité des radicaux dans les zéolithes protoniques

Lorsque le cation compensateur de charges est un proton  $H^+$ , la zéolithe présente un caractère acide de Brønsted. La polarisation du volume interne est alors suffisamment forte pour entraîner l'ionisation spontanée de la plupart des molécules polyaromatiques adsorbées ayant des potentiels d'ionisation inférieurs à 8,15 eV [19], [42], [43]. La réaction d'ionisation spontanée est présentée ci-dessous où *HZéo* correspond à la zéolithe protonée.



Les mécanismes de transferts qui suivent l'ionisation spontanée sont alors identiques à ceux décrits ci-dessus pour les zéolithes non acides.



A la différence des zéolithes non acides, l'ionisation a lieu en parallèle de la diffusion des molécules dans le réseau poreux après mise en contact. Comme l'adsorption a lieu par sublimation, le processus est très lent et peut durer plusieurs mois avant d'atteindre un état de pseudo équilibre. De plus, de

par la très grande stabilité des états de charges séparées ainsi créés, le taux d'ionisation peut être très important, voire quasi total [1], [44]–[47]. Cette grande stabilité observée dans les zéolithes acides a en outre permis d'étudier plus précisément l'influence du rapport Si/Al, de la topologie de la structure zéolithique et de la nature chimique de la molécule sur le comportement des états de charges séparées. Ainsi, il a été montré que lorsque la teneur en aluminium de la charpente et par conséquent la quantité de sites acides augmentent, le champ polarisant induit favorise d'autant plus l'ionisation et la stabilisation du radical [19], [25], [45], [46]. De plus, l'augmentation de la teneur en aluminium provoque aussi une diminution de la distance moyenne séparant deux atomes d'aluminium consécutifs. Or, comme les transferts électroniques s'effectuent entre les espèces  $\text{AlO}_4^-$ , cette diminution de la distance favorise donc les transferts électroniques et donc la compartimentalisation de l'électron loin du site de la molécule [35]. Ainsi, l'augmentation de la teneur de l'aluminium provoque une augmentation du rendement d'ionisation et ralentit la recombinaison des charges.

L'effet du confinement de la molécule sur le comportement des états de charges séparées a aussi été étudié. Deux paramètres peuvent agir sur le confinement de la molécule au sein de la zéolithe : la topologie de la structure zéolithique et la conformation de la molécule. Ces paramètres agissent sur la dynamique des transferts d'électrons en jouant sur les valeurs des cinétiques via les valeurs de  $H^2$ ,  $\Delta G^0$ , et  $\lambda$  dans l'équation de  $k_{TE}$  (équation 5). Ainsi, lors d'études précédentes réalisées au LASIR, des molécules de *t*-stilbène et de phénothiazine ont été adsorbées dans la porosité de zéolithes de type FER, ZSM-5 et MOR afin de mettre en évidence l'action de la topologie sur les transferts de charges [18], [48]. Les résultats issus des données spectrales et des calculs de modélisation moléculaire montrent que les molécules sondes étudiées s'adsorbent à proximité des cations compensateurs de charge aussi bien dans les zéolithes de type FER constituées par les canaux les plus étroits ( $0,42 \times 0,54 \text{ nm}^2$ ) que dans les canaux légèrement plus larges de la ZSM-5 ( $0,53 \times 0,56 \text{ nm}^2$ ) et surtout de la MOR ( $0,67 \times 0,79 \text{ nm}^2$ ). L'effet de confinement est notamment mis en évidence lors de l'adsorption de *t*-stilbène dans la FER échangée avec du  $\text{Na}^+$  qui entraîne l'ionisation de la molécule spontanément alors qu'une excitation photonique est nécessaire si cette même molécule est incorporée dans les NaZSM-5 ou NaMOR. De plus, il a été démontré que les processus de transferts et de recombinaison des charges dans les zéolithes acides étaient très fortement ralentis lorsque le confinement augmentait de la MOR à la ZSM-5 puis à la FER. En effet, malgré des rapports Si/Al similaires et proches de 10, le radical cation formé en grande quantité après ionisation du *t*-stilbène dans la HFER reste stabilisé pendant plusieurs mois et n'évolue que très faiblement vers la paire électron trou. Au contraire, le radical cation n'est qu'un intermédiaire réactionnel dans les MFI où il est clairement mis en évidence et dans la HMOR où il est à peine détecté de par sa durée de vie très courte [18], [36].

L'autre facteur sur lequel il est possible de jouer pour modifier l'ajustement de la molécule dans la structure repose sur la taille et l'encombrement de la molécule elle-même. L'étude des différentes réactivités observées après mise en contact de l'anthracène, du 9,10-diméthylantracène, et du phénanthrène dans des zéolithes de type HZSM-5 est un exemple frappant [49].

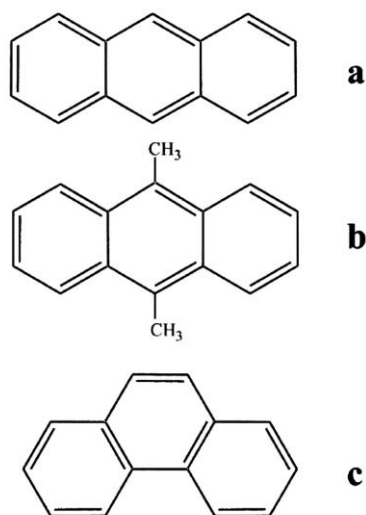


Figure 3 : Représentations de l'anthracène (a), du 9,10-diméthylantracène (b), et du phénanthrène (c) [49].

Ces trois molécules possèdent des potentiels d'ionisation peu différents. Néanmoins, si l'anthracène diffuse vers l'intérieur des canaux, les données spectrales et les calculs de modélisation moléculaire montrent, au contraire, que le diméthylantracène et le phénanthrène restent adsorbés en bouche de pores ou sur la surface externe en raison d'un trop fort encombrement stérique. Cela se traduit par un très fort taux d'ionisation dans le cas de l'anthracène alors que la formation du radical cation reste un phénomène mineur avec les deux autres molécules. A la lumière de ces résultats, il apparaît évident que les processus de séparation puis de transferts de charges sont favorisés à l'intérieur du volume poreux et que le confinement associé à la polarisation du milieu sont des facteurs déterminants. Une étude menée avec la phénothiazine et des alkylphénothiazines aboutit à des conclusions similaires [43]. En effet, la présence d'une longue chaîne alkyle bloque les molécules au niveau de l'ouverture des pores et conduit à un processus d'ionisation modéré. En revanche, la phénothiazine et la méthylphénothiazine pénètrent dans les canaux et une ionisation très importante est observée. Dans le cas de la phénothiazine, le radical cation est même ionisé pour former un dication.

Enfin, pour terminer cet aperçu des différents paramètres influençant les transferts de charges à l'intérieur du volume poreux des zéolithes, il nous faut souligner le fait que la formation de la paire

électron-trou par capture d'un autre électron de la zéolithe dépend du pouvoir oxydant du radical cation. En effet, lorsque ce potentiel est faible, comme dans le cas de l'antracène ( $E_{ox} = 1,1 \text{ V / ECS}$ ), la forme stabilisée reste le radical cation. Par contre, si le pouvoir oxydant du radical est suffisamment élevé, il se produit un transfert d'électron de la zéolithe vers le radical. Ce transfert débouche sur la formation d'une paire électron-trou au sein de la zéolithe (figure 1). Cette formation se produit par exemple dans le cas du *t*-stilbène ( $E_{ox} = 1,75 \text{ V / ECS}$ ), du para-terphényle ( $E_{ox} = 1,78 \text{ V / ECS}$ ), et du biphényle ( $E_{ox} = 1,9 \text{ V / ECS}$ ) [32], [50].

Ainsi, de nombreux paramètres semblent influencer le comportement des états de charges séparées dans le volume poreux des zéolithes acides, notamment en ce qui concerne la formation et la stabilité du radical. Parallèlement aux travaux effectués sur la stabilisation des radicaux organiques par les zéolithes, la présence de radicaux cations organiques a également été observée lors de réactions catalytiques sur des zéolithes acides [3], [51].



## II. Les radicaux organiques en catalyse hétérogène dans les zéolithes

### 1) Les radicaux comme précurseurs de la réaction catalytique

Depuis 1983, de nombreuses équipes se sont focalisées sur l'étude du coke [52]. On sait aujourd'hui que les espèces contenues dans le coke issu de zéolithes \*BEA ayant supporté la conversion d'éthanol en hydrocarbure peuvent être classifiées en 17 familles selon leur degré d'insaturation. Ces espèces étant toutes très alkylées, l'hexaméthylbenzène en est l'espèce majoritaire. En ce qui concerne le mécanisme de formation de ces molécules, la réaction catalytique générerait à l'intérieur de la porosité de la zéolithe un intermédiaire de réaction, l'hexaméthylbenzène en l'occurrence, qui agirait ensuite comme précurseur de coke. Par alkylations successives, ce précurseur monoaromatique se transforme en polyalkylbenzène. Cette croissance s'accompagne d'une migration des molécules de cokes. Alors que les précurseurs se forment à l'intérieur des pores de la zéolithe, ils migrent progressivement vers la surface externe. Dans la littérature ce phénomène est décrit sous la forme : « ship in a bottle » [53].

Ainsi, on en déduit que pour empêcher l'effet « ship in a bottle » qui conduit au blocage des pores il faut inhiber la croissance des précurseurs de coke. Une solution consiste à diminuer la longueur du chemin diffusionnel au maximum en utilisant des nanoparticules de zéolithes dans les réactions de catalyse hétérogène. Cependant, la diminution de la taille des particules a pour effet de générer un matériau présentant une faible quantité de sites acides de Brønsted forts empêchant par conséquent la formation de coke polyaromatique. Le coke formé devient alors plus toxique car la croissance des précurseurs de coke ne s'accompagne plus d'une migration vers la surface externe. Les molécules de cokes restent piégées dans les micropores et empoisonnent les sites acides [54]. Or, malgré l'empoisonnement total des sites acides, les catalyseurs sous la forme de nanoparticules présentent une durée de vie plus élevée que dans le cas des particules micrométriques. Les nanoparticules sont encore actives [55]. Cela montre qu'une partie du coke contient des espèces actives pour la réaction catalytique et que ces espèces remplacent en partie les sites acides empoisonnés par celui-ci. En 1986, Clarke a justement découvert par l'intermédiaire de la spectroscopie RPE l'existence de radicaux dans le coke contenu dans une zéolithe acide ZSM-5 ayant supporté une réaction catalytique [51].

### 2) Coke radicalaire bénéfique à l'activité catalytique

Pinard et son équipe ont effectué des recherches afin de prouver et de comprendre l'effet bénéfique des radicaux contenus dans le coke sur la réaction catalytique [3]. Pour cela, ils ont testé des ZSM-5

acides dans la réaction de transformation de l'éthanol en hydrocarbure (ETH) en présence ou non d'un inhibiteur de radicaux : l'hydroquinone. La figure 4 ci-dessous montre le caractère inhibant de l'hydroquinone sur les radicaux :

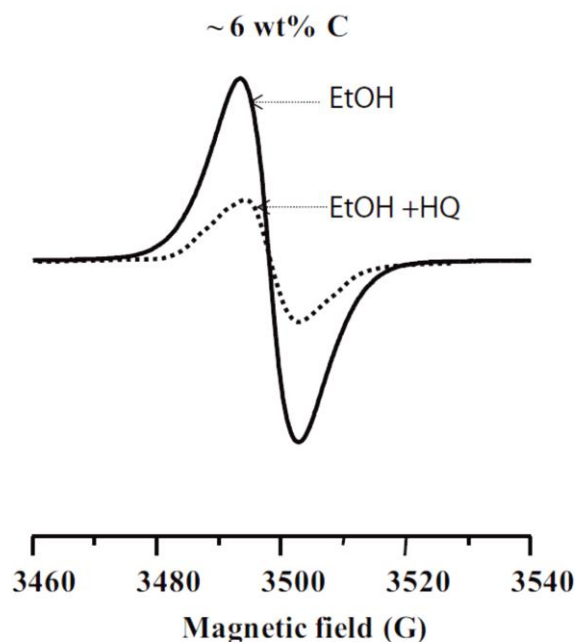


Figure 4 : Spectres CW-RPE d'une ZSM-5 ayant supporté la réaction catalytique et contenant 6 % en masse de coke : avec (EtOH + HQ) et sans hydroquinone (EtOH) [3].

La figure 5, qui illustre l'évolution du rendement catalytique en fonction de la durée d'utilisation et de la quantité d'hydroquinone introduite dans la zéolithe, montre que l'ajout d'hydroquinone a pour effet de diminuer la durée de vie du catalyseur. Cette diminution s'effectue progressivement avec la quantité d'hydroquinone introduite dans la zéolithe. La désactivation est même quasi-immédiate lorsque le pourcentage massique d'hydroquinone vaut 1 %. De plus, la diminution de la conversion en produits  $C_{3+}$  s'accompagne d'une augmentation de la production en éthène et signifie par conséquent que les radicaux participent favorablement à la réaction. L'absence de radicaux dans le coke a aussi pour effet d'augmenter la cinétique de cokage.

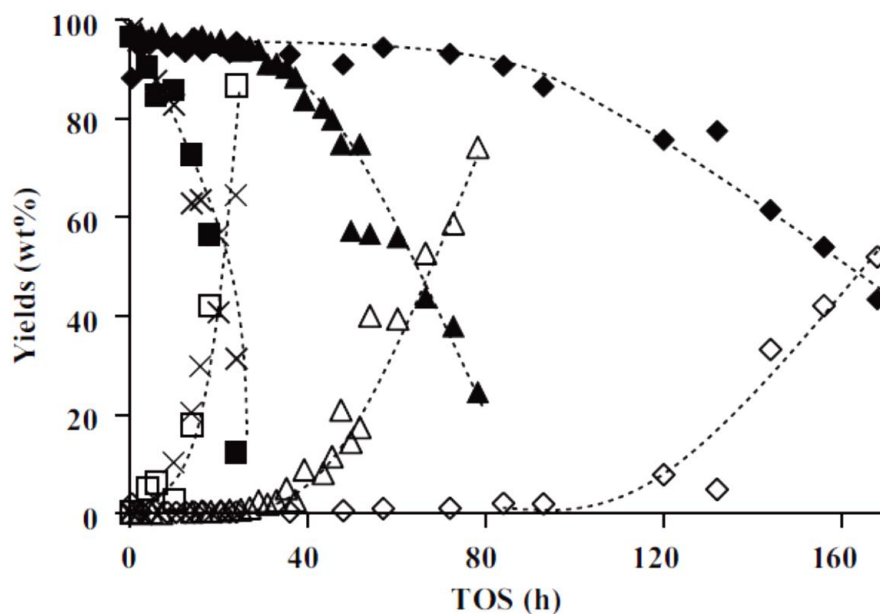


Figure 5 : Evolution du rendement de formation d'hydrocarbures  $C_{3+}$  (symboles pleins) et de  $C_2H_4$  (symboles vides) en fonction du temps de réaction et du pourcentage massique d'hydroquinone :  $\diamond$  : 0 %,  $\Delta$  : 0,25 %,  $\square$  : 1 %, et  $\times$  : 2 % [3].

La figure 6 ci-dessous montre l'évolution de l'activité des sites acides en fonction du degré d'empoisonnement. Une relation linéaire apparaît entre la quantité de coke contenue dans la zéolithe et le nombre de sites acides qui protonent la pyridine, avec ou sans hydroquinone. D'après les estimations, une molécule de coke se fixerait à un seul site acide de Brønsted. Le coke agirait donc par empoisonnement des sites acides. Parallèlement, le nombre de sites acides de Lewis capables de coordonner la pyridine demeure constant, excepté quand le pourcentage massique de coke dépasse 8%. Pour des valeurs supérieures à 8%, le nombre de sites acides de Lewis commence à diminuer, cela signifie que les sites de Lewis n'interviennent pas dans la formation du coke mais que leur diminution tardive serait due à un blocage partiel des pores [3]. Ainsi, d'après la littérature, le coke aurait donc en début de réaction un effet empoisonnant et en fin de réaction un effet bloquant.

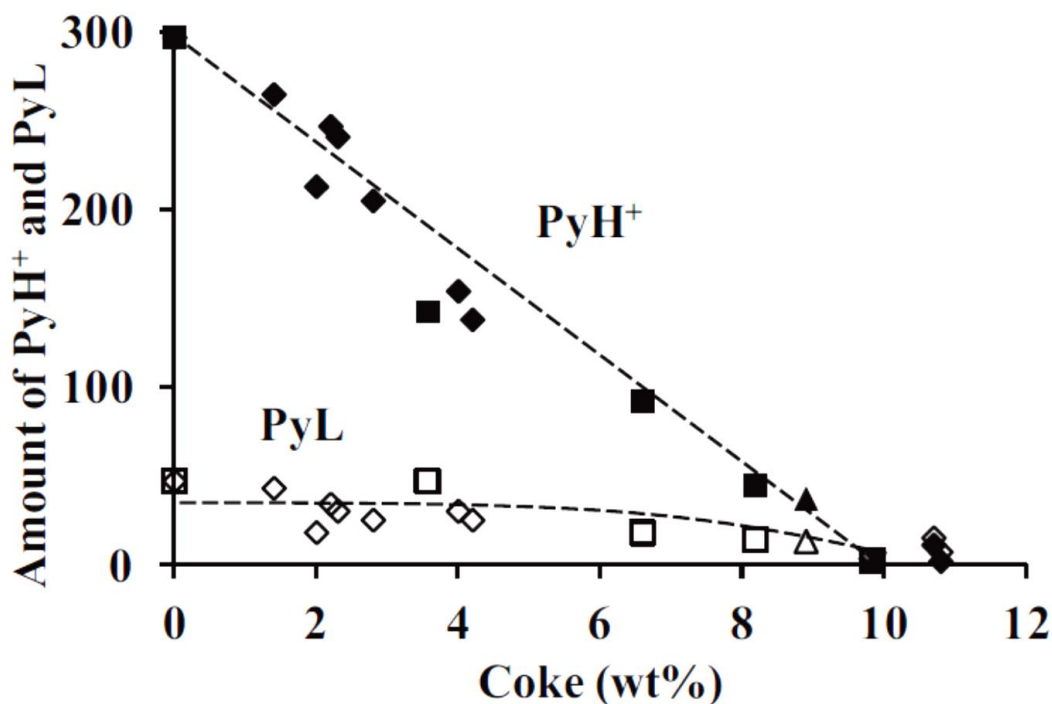


Figure 6 : Evolution des quantités d'ions pyridinium (symboles pleins) et de molécules de pyridine coordonnées aux sites de Lewis (symboles vides) en fonction de la proportion massique de coke réaction et du pourcentage massique d'hydroquinone :  $\diamond$  : 0 %,  $\Delta$  : 0,25 %, et  $\square$  : 1 % [3].

Il y aurait donc successivement deux types de sites actifs pendant la réaction catalytique : les sites acides puis les radicaux. Lors de la réaction catalytique, les sites actifs sont dans un premier temps constitués par les sites acides de la zéolithe. Dans un deuxième temps, du coke se forme et empoisonne ces sites acides mais les radicaux contenus dans le coke agissent en tant que sites actifs. Dans un troisième temps, ces radicaux se transforment en de plus grosses molécules par condensation avec les molécules présentes dans les pores adjacents. Cette modification de la nature du coke coïncide avec la désactivation de la zéolithe. La présence d'hydroquinone empêche la formation de radicaux, ce qui favorise la condensation des précurseurs de coke en de plus grosses molécules. Cette condensation mène à une augmentation du potentiel d'ionisation des molécules du coke [3].

Les zéolithes étudiées dans les divers travaux cités dans le paragraphe I sont souvent caractérisées par leur topologie, leur rapport Si/Al global et la nature du cation de compensation. Or, ces informations, bien qu'indispensables, ne sont pas toujours suffisantes pour expliquer parfaitement les phénomènes observés. Dans le milieu de la catalyse et de la synthèse, il est bien connu que des zéolithes de même nature et même rapport Si/Al mais issues de provenances ou de synthèses différentes n'ont pas forcément le même comportement vis-à-vis des réactions catalytiques ou des états de charges séparées. La question du rôle de l'aluminium extra-réseau, des défauts de structures, de la force des

sites acides, de la taille des particules, et de la mésoporosité dans la formation et la stabilisation des états de charges séparées n'a, à notre connaissance, jamais été abordée. En revanche, l'ajustement de ces paramètres est primordial en catalyse hétérogène pour améliorer l'activité et la durée de vie des catalyseurs. Il est cependant possible d'ajuster certains de ces paramètres au cours de la synthèse de la zéolithe tels que la taille des particules ou le rapport Si/Al global, alors que d'autres sont plus facilement ajustables par traitements post-synthèse. Sachant le rôle bénéfique des radicaux dans les réactions catalytiques, le contrôle de leur population devient un point incontournable dans la quête de catalyseurs plus stables, plus actifs, et plus sélectifs.

### III. Ajustement des propriétés physico-chimiques par traitements post-synthèse

Afin de pouvoir déterminer le rôle de la mésoporosité, des sites acides de Brønsted et de Lewis dans les processus de stabilisation du radical cation, il a fallu trouver de quelle manière agir sélectivement sur chacune de ces propriétés physico-chimiques. La littérature fournit un grand nombre de méthodes permettant d'ajuster ces différentes propriétés. Dans ce contexte, nous allons présenter ci-dessous l'état actuel des connaissances relatives aux modifications des propriétés physico-chimiques des zéolithes.

#### 1) Désilication

Comme cela a été évoqué dans la première partie, les zéolithes ont un très large champ d'applications, notamment dans le domaine de la catalyse hétérogène [56]. Cela est dû au fait que ces matériaux possèdent une combinaison industriellement intéressante de propriétés physico-chimiques telles que la stabilité thermique, la microporosité, l'acidité, et la capacité de stabiliser en leur sein des espèces radicalaires. Néanmoins, ces matériaux sont victimes de leur propre structure microporeuse, en effet celle-ci engendre un problème de diffusion qui ne permettra pas aux réactifs/produits de migrer facilement jusqu'aux sites actifs et ensuite jusqu'à l'extérieur des particules [57], [58]. Pour résoudre ce problème, une solution consiste à générer des canaux mésoporeux de manière à ce qu'ils soient interconnectés aux canaux microporeux. De manière plus imagée, cette opération consiste à construire une autoroute au milieu des chemins :



Figure 7 : Analogie entre une autoroute [59] et la hiérarchisation d'une zéolithe [60].

De nombreuses équipes de recherches ont ces dernières années concentré leurs efforts sur l'élaboration de techniques physiques ou chimiques permettant de hiérarchiser les matériaux zéolithiques [61] en générant un réseau secondaire de mésopores. La quantité d'informations issue de ces travaux nous donne accès aujourd'hui à un large panel de possibilités, permettant d'adapter au mieux les conditions expérimentales pour hiérarchiser une classe de zéolithe donnée.

La première catégorie des techniques de hiérarchisation agit de manière constructive et consiste à introduire la mésoporosité au moment de la synthèse de la zéolithe. L'obtention de la mésoporosité peut s'effectuer en synthétisant la zéolithe sur les parois amorphes d'un matériau mésoporeux, les mésopores sont alors externes à la zéolithe mais sont ordonnés. Cependant, il est aussi possible d'obtenir une mésoporosité interne en ajoutant un template ayant pour but de produire des mésopores soit lors de la synthèse soit lors de la cristallisation ou de l'assemblage des nanocristaux de zéolithe. La volonté d'acquérir ou non une mésoporosité ordonnée se réalise au niveau des conditions expérimentales. L'avantage de cette voie de hiérarchisation est de pouvoir choisir de la taille, de la morphologie et de l'ordonnement des mésopores [62]–[68]. Cependant, cette approche n'est pas réalisable dans notre cas puisque nous souhaitons faire évoluer les caractéristiques d'une zéolithe de référence. Par conséquent, la méthode la plus appropriée à notre étude est donc la voie destructive.

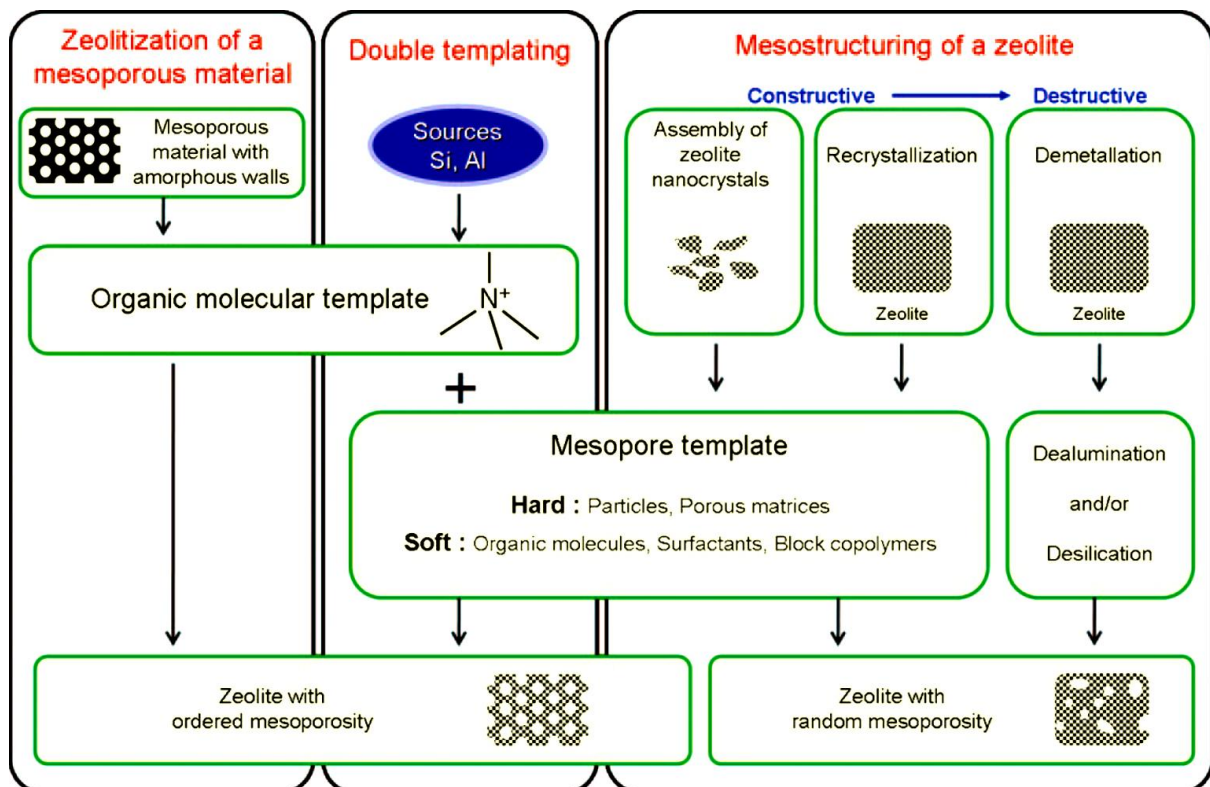


Figure 8 : Schéma des méthodes envisageables pour la génération de mésoporosité [69].



Les méthodes de hiérarchisation qui reposent sur la destruction d'une partie de la zéolithe fonctionnent par désalumination ou désilication de la structure zéolithique [60], [69].

Concernant le retrait de l'aluminium de la charpente zéolithique, il a été montré que son élimination crée dans certaines conditions de la mésoporosité. Cependant, puisque cet élément est responsable de l'acidité de la zéolithe, il est donc impossible de créer de la mésoporosité de cette manière en conservant l'acidité de Brønsted de la zéolithe [70]. L'élimination du silicium ou la désilication permet non seulement de créer des mésopores mais aussi de conserver l'acidité de Brønsted si le rapport Si/Al de la zéolithe parent est convenablement choisi [60], [71]–[73]. La méthode la plus utilisée pour la désilication est le traitement de la zéolithe par une solution alcaline. Ce traitement consiste à mettre en contact la zéolithe avec une solution basique, les ions hydroxydes contenus dans la solution vont alors extraire par hydrolyse à la fois du silicium mais aussi de l'aluminium. En effet, malgré sa charge négative qui devrait le protéger contre les ions  $\text{OH}^-$ , l'aluminium est aussi extrait de la structure, des morceaux entiers de la zéolithe sont ainsi dissous. Néanmoins, puisque cette réaction consomme des ions  $\text{OH}^-$ , le pH de la solution diminue donc progressivement. Or, lorsque le pH devient inférieur à 12 l'aluminium devient moins soluble dans l'eau et peut alors se déposer sur la zéolithe. D'après Groën et al., le retrait d'un hétéroatome de la charpente zéolithique laisse place à un défaut. Ce défaut, situé au niveau de la surface des mésopores, constituerait un environnement favorable à la réinsertion de l'aluminium dans la structure et provoquerait par conséquent une diminution du rapport Si/Al [74]. Ainsi, de nombreux travaux ont déjà pu montrer que ce post-traitement préserve la structure zéolithique [75]–[82], et que l'extraction du silicium génère efficacement de la mésoporosité [83]–[85]. La figure 9 représente les mécanismes mis en jeu lors de cette opération [74] :

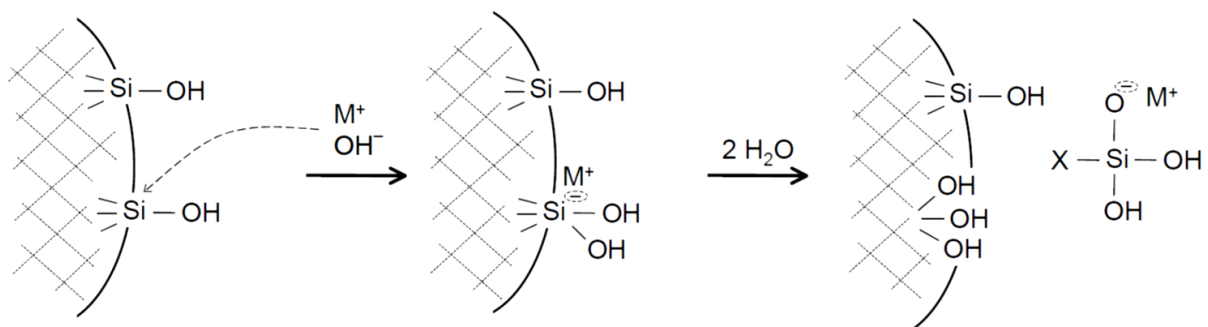


Figure 9 : Mécanisme de la désilication, où le rôle de  $\text{M}^+$  est joué ici par un atome de sodium [74].

Néanmoins, la préservation du rapport Si/Al de charpente et la création de mésoporosité par le traitement alcalin dépendent du rapport Si/Al du matériau parent. D'après la littérature [74], si le



rapport Si/Al initial est trop élevé, la désilication est alors excessive et mène à la formation de macropores. En revanche, si le rapport est trop faible, l'aluminium protège donc excessivement la structure contre les ions hydroxydes et rend la désilication inefficace (figure 10). Ainsi, il a été observé que le rapport Si/Al est optimal quand il est compris entre 25 et 50 [60], [86], [87]. Au travers de ces différentes études, il apparait que les conditions expérimentales les plus efficaces pour la désilication de la zéolithe de type ZSM-5 sont obtenues par mise en contact de la zéolithe avec une solution de NaOH à 0,2 M pendant 30 minutes. La température de traitement est un paramètre clé ayant un effet direct sur le degré de mésoporosité créé (figure 11) [74], [86].

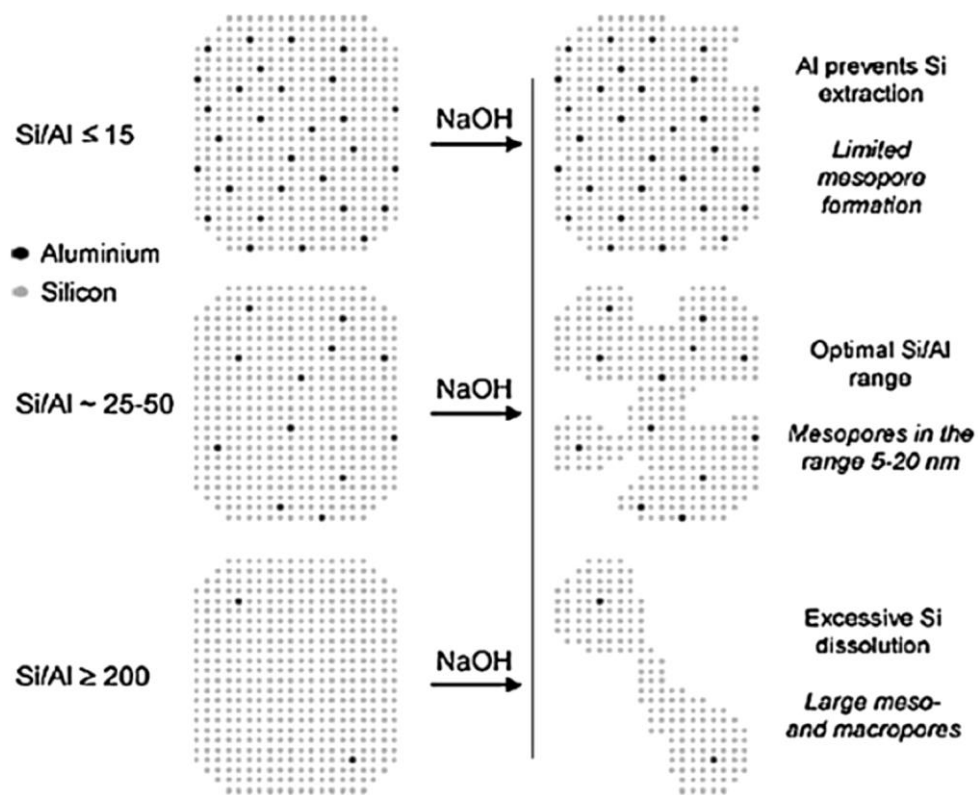


Figure 10 : Schéma représentant l'influence du rapport Si/Al sur la désilication [69].

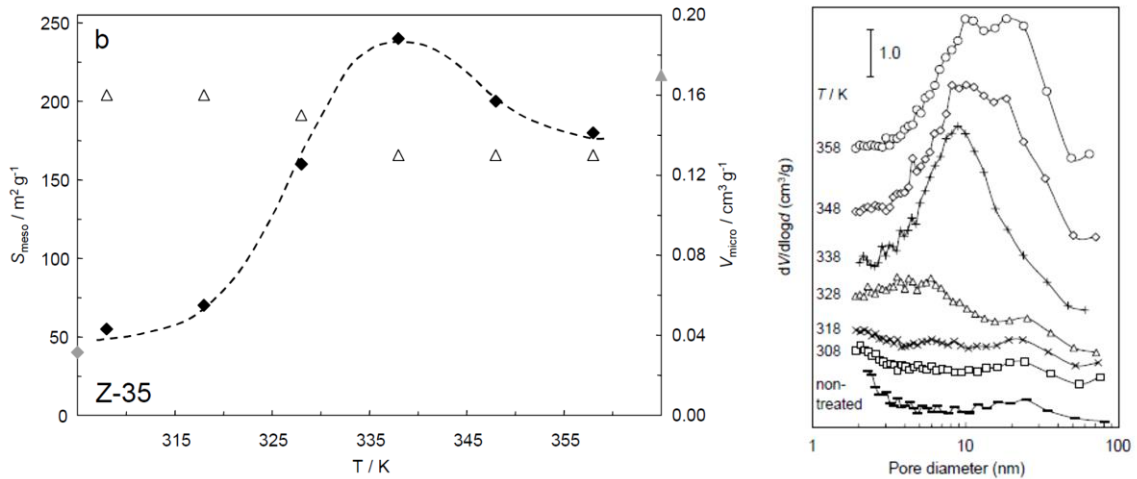


Figure 11 : Evolution de la surface mésoporeuse, du volume microporeux, et de la distribution de taille des pores, en fonction de la température du traitement alcalin [74].

Nous venons de voir que le traitement alcalin est efficace dans la production de mésoporosité mais qu'il a pour inconvénient de diminuer le rapport Si/Al. Or, dans notre étude, nous voudrions modifier uniquement la mésoporosité en préservant au mieux la composition de la charpente zéolithique. Une amélioration du traitement alcalin le permet : l'ajout d'hydroxyde organique. En effet, des travaux ayant déjà utilisé du tétrapropylammonium hydroxyde (TPAOH) sur des ZSM-5 [86]–[96] et du tétrabutylammonium hydroxyde (TBAOH) sur des \*BEA [97], [98], ont montré que l'action de ces molécules pendant la désilication permet de créer de la mésoporosité tout en préservant la microporosité. Cela s'explique en partie par le fait que ces molécules ont joué le rôle d'agents de structure lors de la synthèse de ces zéolithes [57]. Ces molécules organiques protègent la surface de la zéolithe contre les ions hydroxydes par stabilisation de la structure et par blocage des ions  $\text{OH}^-$  par effet stérique (figure 12) [94], [99], [100]. En outre, puisque ces molécules protègent la surface elles empêchent ainsi la réintroduction de l'aluminium au sein de la structure, c'est pourquoi le rapport Si/Al est mieux préservé que par le traitement alcalin.

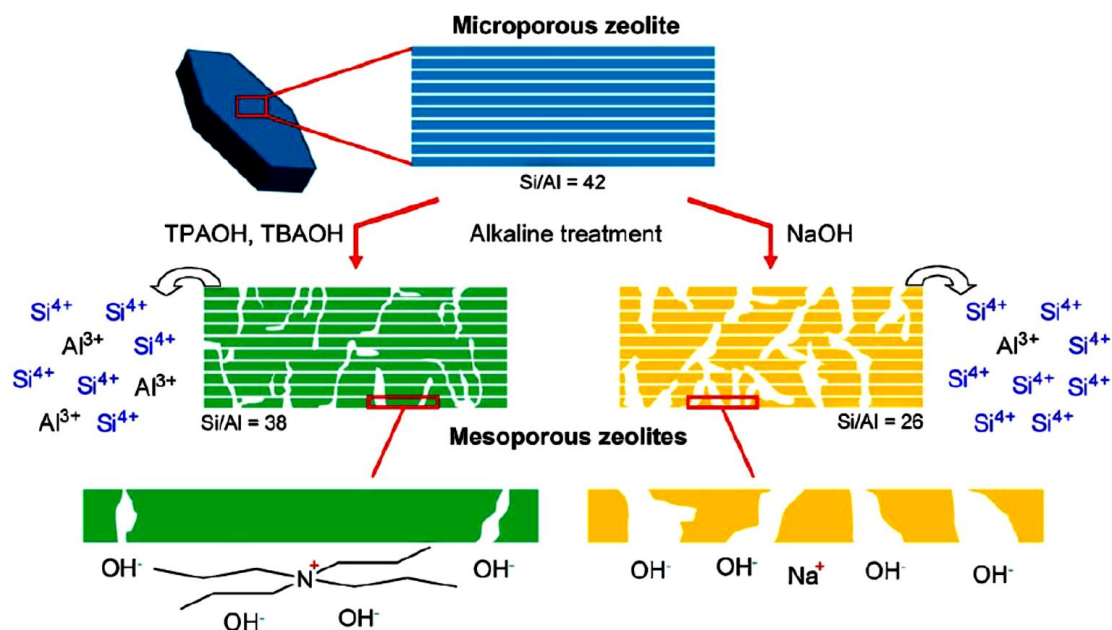


Figure 12 : Schéma comparant la désilication avec hydroxyde alcalin et hydroxyde organique [87].

L'usage d'hydroxyde induit néanmoins une baisse de réactivité et il est donc préférable d'utiliser un mélange contenant un hydroxyde de nature alcaline et un autre de nature organique afin de pouvoir contrôler la formation des pores [94]. Le facteur de hiérarchisation (FH) permet de décrire la porosité d'une zéolithe hiérarchisée. Il est égal au rapport  $(V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}) \times (S_{\text{més}}/S_{\text{BET}})$  [101]. Selon Ahmadpour et al. la désilication est optimale au sens de FH lorsque [100] :

$$\frac{n(\text{TPAOH})}{n(\text{TPAOH}) + n(\text{NaOH})} = 0,4$$

En effet, lorsque ce rapport est égal à 0,4 le facteur de hiérarchisation vaut 0,195, alors que pour la zéolithe initiale et modifiée avec NaOH seul FH vaut respectivement 0,077 et 0,182 [100].

Concernant les propriétés acides des matériaux issus du traitement alcalin, comme le montre la figure 13 tirée de la référence [98], les intensités des bandes du spectre d'absorption infrarouge situées à 3610, 3660 et 3780  $\text{cm}^{-1}$  ne sont quasiment pas modifiées lors de la désilication. La distribution des groupes OH parmi les atomes d'aluminium est donc similaire à celle du matériau initial [86], [98], [102]. Les propriétés acides sont analogues et en outre, comme le montre la figure 14, la désilication permet aussi d'augmenter de 30 h la durée de vie du catalyseur avant le début de la désactivation, en particulier lorsqu'elle a été effectuée en présence d'hydroxyde organique (40 h). Le degré de hiérarchisation est donc efficace contre la désactivation de la zéolithe et préserve l'activité catalytique.

Dans le chapitre 4 nous étudierons l'influence de la désilication sur les propriétés physico-chimiques de zéolithes et sur les transferts de charges issus de l'ionisation du *t*-stilbène.

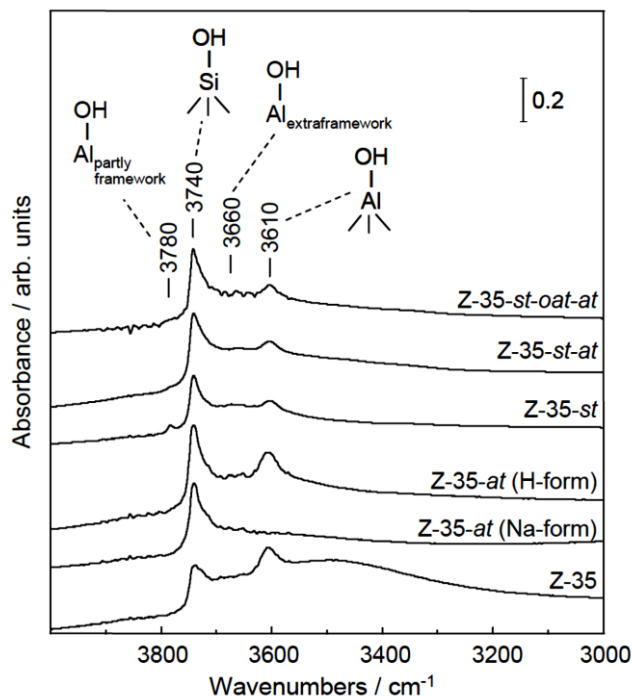


Figure 13 : Spectres IR de la zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al = 35 parent (Z-35) et après traitement alcalin (Z-35-at (H-form)) [98].

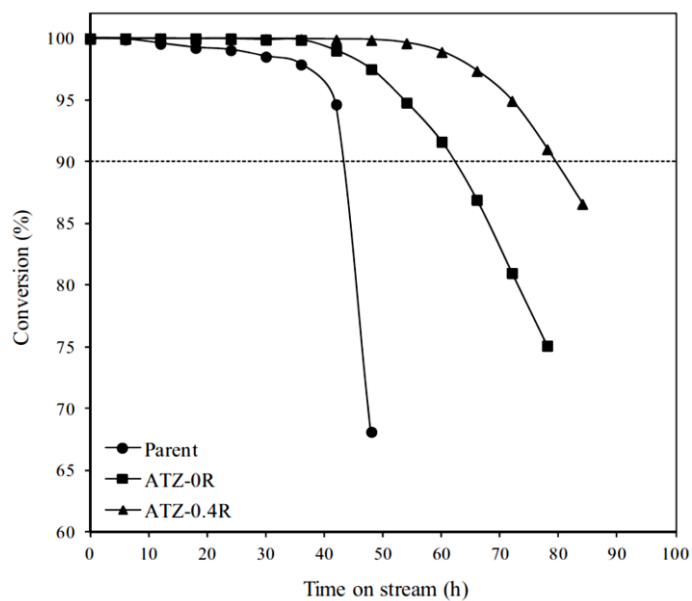


Figure 14 : Taux de conversion du méthanol en fonction du temps pour le matériau parent (Parent), après désilication avec NaOH seul (ATZ-0R) et avec  $n(\text{TPAOH}) / n(\text{TPAOH}) + n(\text{NaOH}) = 0,4$  (ATZ-0.4R) [100].

## 2) Désalumination

Dans les zéolithes acides, la présence du proton engendre les groupements hydroxyles pontés qui sont à l'origine de l'acidité de Brønsted. En revanche, l'acidité de Lewis est liée à l'aluminium extra-réseau et aux défauts de structure [103]–[105]. Le schéma de la figure 15 représente l'obtention d'une zéolithe acide à partir d'une zéolithe cationique et schématise les sites de Brønsted et de Lewis [104] :

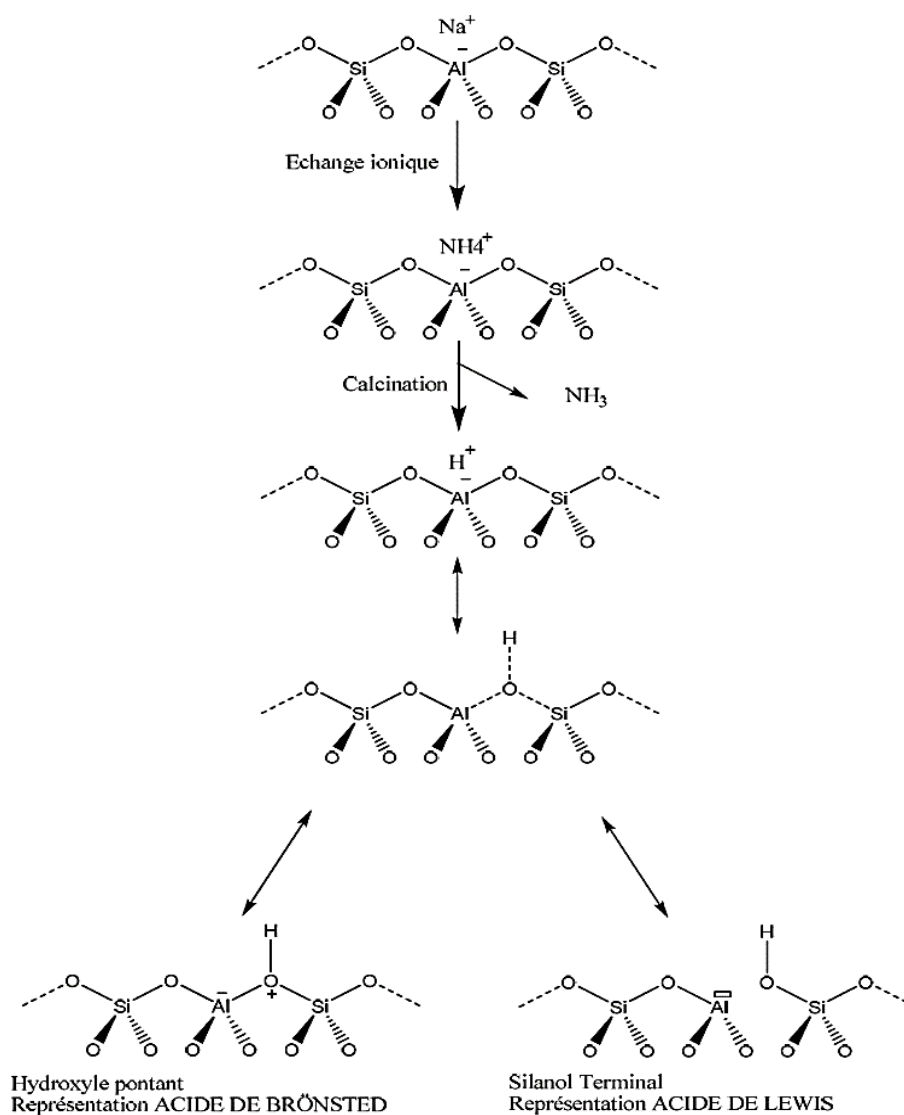


Figure 15 : Représentation des sites acides de Brønsted et de Lewis [104].

Cependant, quand on évoque l'acidité d'une zéolithe, celle-ci ne dépend pas uniquement de la nature des sites, elle dépend aussi de la concentration de ces sites ainsi que de leur force. On définit ainsi la force acide d'une zéolithe comme étant l'énergie d'interaction qui existe entre les sites acides et les

molécules basiques. La force d'un site de Brønsted est donc l'énergie de la liaison O–H qui relie le réseau au proton. La force du site est inversement proportionnelle à cette énergie. Elle est également due à la nature du site et à son environnement. C'est la raison pour laquelle lorsque le ratio Si/Al est faible, il y a une forte proximité entre les sites acides qui provoque une diminution de leur force, et inversement [103], [104], [106], [107].

### 2.1 Modification de l'acidité de Brønsted par traitement vapeur

Dans une zéolithe, les sites acides de Brønsted sont, comme il a été décrit précédemment, les groupements hydroxyles OH<sup>•</sup> situés entre un atome de silicium et un atome d'aluminium de charpente (représentés en « a » sur la Figure 16), ou sont en position terminale en étant reliés à la structure via un atome d'aluminium (b) [103] :

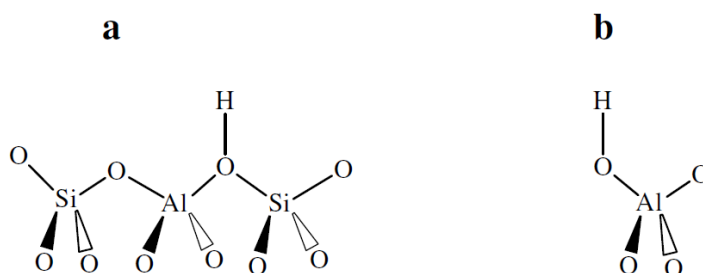


Figure 16 : Les sites acides de Brønsted [103].

Pour retirer l'aluminium de charpente, on peut utiliser la méthode mise au point par Maher et Daniel, il y a près de 40 ans : le traitement vapeur (steaming) [108]. Ce traitement consiste à traiter la zéolithe, mise préalablement sous une forme protonée ou ammoniacale, à haute température avec de la vapeur d'eau. En effet, l'apport de vapeur d'eau favorise la mobilité des atomes de silicium et d'aluminium, l'aluminium ainsi retiré de la charpente est substitué par un atome de silicium voisin, provenant d'une dégradation initiale des zones riches en nids hydroxyles (figure 17). Ce mécanisme réactionnel génère ainsi de la mésoporosité et de l'aluminium extra-réseau (figure 17), ce qui maintient le rapport Si/Al global du matériau constant [69], [108]. En revanche, puisque ce traitement produit des sites acides de Lewis, si l'on ne veut modifier que l'acidité de Brønsted, il faut alors traiter par la suite le matériau avec un lavage acide doux qui élimine les espèces aluminiques extra-structurales ainsi formées. Si le traitement est trop sévère, la porosité de la structure zéolithique est également altérée [109].



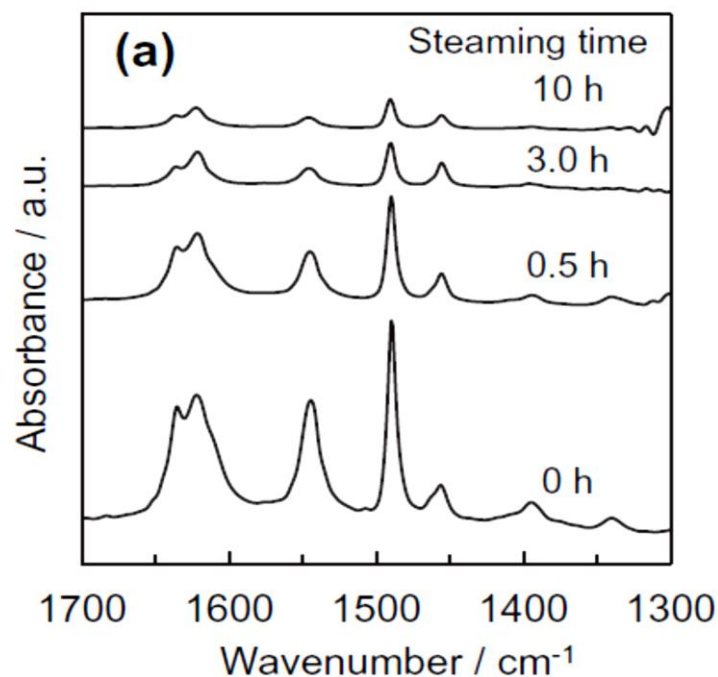


Figure 18 : Spectres IR enregistrés pour une température de désorption de la pyridine de 350°C de zéolithes acides ZSM-5 dont le rapport Si/Al vaut 51, après 0, 0,5, 3, et 10 heures de steaming [109].

Après caractérisation de l'acidité, les performances catalytiques des matériaux ont ensuite été évaluées lors de la réaction de craquage de l'heptane pour déterminer l'influence de la température de steaming et de l'acidité sur l'énergie d'activation. Le tableau 1 montre que les échantillons les plus riches en aluminium ont des énergies d'activation plus faibles. Pour ces échantillons à plus forte teneur en aluminium (Si/Al = 34), le steaming entraîne une augmentation de l'énergie d'activation qui sera d'autant plus importante que la durée du traitement sera longue. En revanche, pour les échantillons contenant moins d'aluminium (Si/Al = 200), le traitement vapeur ne semble pas avoir un effet significatif sur la valeur de l'énergie d'activation. L'absence de variation de l'énergie d'activation dans le cas de Si/Al = 200 suggère même une résistance particulièrement élevée à la désalumination et traduit par conséquent un pourcentage important d'aluminium hautement résistant au traitement [109].

Il est intéressant de noter qu'après trois heures de steaming tous les échantillons présentent la même énergie d'activation. Par contre, lorsque le steaming a duré seulement 0,5 heures, on constate une diminution de l'énergie d'activation pour le matériau parent de rapport Si/Al = 51. Le steaming à courte durée agit comme une augmentation de la teneur en aluminium lorsqu'il diminue l'énergie d'activation. Or, selon Katada et al., les sites acides de Brønsted forts auraient pour effet de diminuer l'énergie d'activation [112], [113]. Ainsi, lorsque le steaming est trop long, les sites acides de Brønsted



forts qui ont été formés au début du traitement sont ensuite éliminés. Cette diminution de l'énergie d'activation n'est pourtant pas observée pour Si/Al = 34. Sano et al. ont justement montré que la cinétique de désalumination de la structure est du 3<sup>ème</sup> ordre par rapport à la teneur en aluminium. Ainsi, la réaction de désalumination est suffisamment rapide dans le cas du rapport Si/Al = 34 pour que l'énergie d'activation atteigne sa valeur minimale avant 0,125 heures [114].

Tableau 1 : Effet du temps de steaming sur l'énergie d'activation (kJ/mol) pour le craquage de l'heptane [109]. Le matériau parent est représenté par un temps de steaming de 0 heure.

Si/Al ratio	Steaming time / h			
	0	0.125	0.5	3.0
34	53	56	89	104
51	73	–	63	101
200	99	–	97	99

Sachant que dans le cadre de cette thèse la zéolithe qui nous servira de référence a pour rapport Si/Al = 20, ce mode opératoire est donc trop sévère et ne nous permettra pas d'observer l'influence des sites de Brønsted forts créés par le steaming sur les transferts de charges. Le mode opératoire proposé par Lin et al. est moins sévère dans la mesure où il utilise une température de steaming moins élevée [115]. Lin et al. sont partis d'une zéolithe ZSM-5 protonée ayant un rapport Si/Al = 51,2 et l'ont traitée par steaming durant 4 heures à des températures comprises entre 450 et 560 °C, suivi d'un lavage à l'acide citrique 1,2 M [115]. Ils ont ainsi observé que l'augmentation de la température de steaming engendre graduellement une diminution de la quantité de sites acides moyens et forts de Brønsted et de Lewis, mais le rapport Lewis/Brønsted augmente (tableau 2).

Tableau 2 : Résultats de la déconvolution des spectres IR issus de la thermo-désorption de pyridine. Les sites faibles, médiums, et forts ont été déterminés à des températures de désorption de 150, 200 et 350°C. Dans CSAHZ-XXX le terme XXX correspond à la température de steaming [115].

Catalysts	Acidity (μmol/g)							
	Weak		Medium and strong			Total		
	L	B	L	B	L/B	L	B	L + B
CSAHZ-450	57.0	21.8	40.5	111.4	0.36	97.5	133.2	230.7
CSAHZ-480	53.3	19.7	38.5	75.9	0.51	91.8	95.6	187.4
CSAHZ-520	36.1	9.6	30.0	46.8	0.64	66.1	56.4	122.5
CSAHZ-560	10.8	8.3	16.8	17.6	0.95	27.6	25.9	53.6

Ce constat montre que l'augmentation de la température de steaming élimine préférentiellement les sites acides de Brønsted. Comme le montre la figure 19, dans le cas de la réaction catalytique FCC l'augmentation progressive du rapport Lewis/Brønsted, représentée par l'axe des abscisses, a pour effet de défavoriser la formation du coke. Cela signifie que les sites de Brønsted participent davantage à la formation du coke que les sites de Lewis. Sachant que le radical organique est une espèce précurseur du coke, il sera donc intéressant dans notre cas d'étudier l'influence de l'acidité de Brønsted, via la température de steaming, sur la stabilisation du radical par la zéolithe. Néanmoins, la forte diminution de l'acidité de Lewis montre que le lavage acide utilisé par ces auteurs [115] est trop sévère et rend impossible la distinction entre le rôle des sites de Brønsted et celui des sites de Lewis sur la réaction catalytique et notamment sur les transferts de charges. Nous allons donc appliquer un lavage acide plus doux qui consiste à mettre la zéolithe au contact de HCl 0,2 M à 30°C pendant 10 minutes.

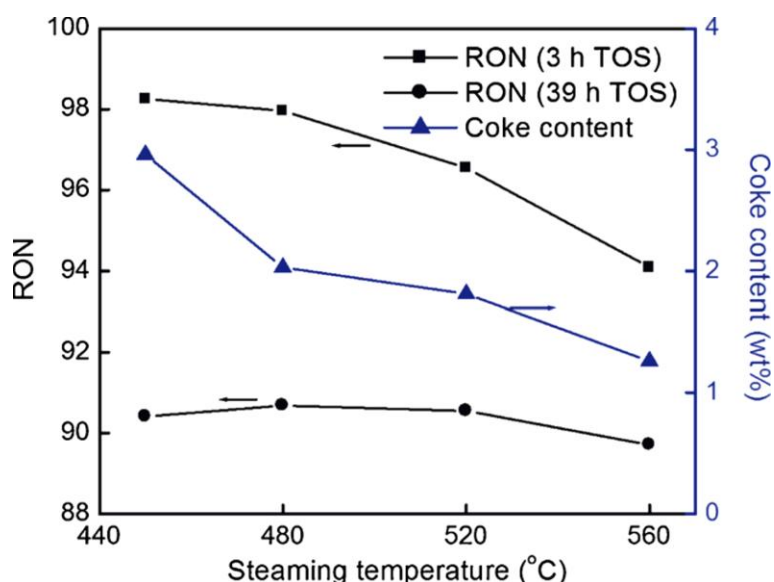


Figure 19 : Evolution de l'indice d'octane recherché (RON) et du pourcentage massique de coke en fonction de la température de steaming [115].

## 2.2 Modification de l'acidité de Lewis par attaque chimique

L'objectif est désormais de déterminer comment agir sur l'acidité de Lewis tout en maintenant celle de Brønsted constante.

Parmi les sites acides de Lewis, certains sont attribués aux atomes d'aluminium extra-structuraux EFAL. Ces sites acides peuvent activer dans certains cas les protons voisins et provoquer l'exaltation de l'acidité de Brønsted. Un site de Brønsted est plus fort si un atome d'aluminium seul se trouve dans

son environnement proche, c'est l'effet du plus proche voisin [116], [117]. Cet effet a pour origine la présence d'un atome d'aluminium unique car celui-ci engendre une différence d'électronégativité plus localisée et renforce par conséquent l'acidité des protons voisins [103], [104]. Cependant, les EFAL ne sont pas les seules espèces qui participent à l'acidité de Lewis, il y a aussi :

- Les atomes d'aluminium tri-coordinés de la charpente, issus de la déshydratation de certains sites de Brønsted, qui a lieu lors de la calcination ou de l'échange ionique.
- Les oxydes d'aluminium accepteurs d'électrons du type  $AlO^+$  ou  $Al_xO_y^{n+}$  sont situés en position extra-réseau. Ils peuvent être générés soit par désalumination soit par désilication.
- Les cations compensateurs de charge.

La figure 20 ci-dessous représente les espèces responsables de l'acidité de Lewis :

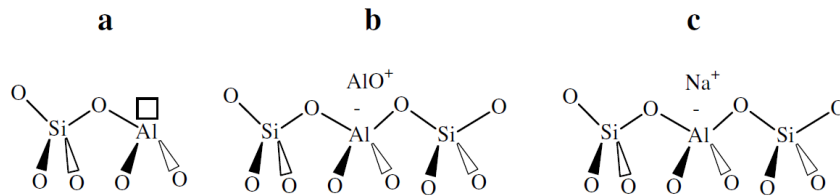


Figure 20 : Représentation des sites acides de Lewis [103].

Pour éliminer l'aluminium extra-réseau de la zéolithe, il faut utiliser une solution acide. Cette solution a pour effet de dissoudre l'aluminium de charpente comme l'aluminium extra-structural pour l'évacuer hors de la porosité. Cependant, comme la dissolution de l'aluminium de réseau est bien plus lente que celle de l'aluminium extra-réseau, ce traitement permet de diminuer préférentiellement l'acidité de Lewis, à condition d'employer des conditions douces [108]. Par contre, ce traitement génère des nids hydroxyles internes, comme le montre la figure 21 [108] :

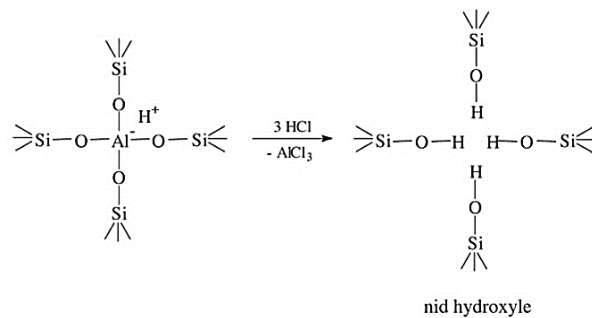


Figure 21 : Mécanisme de la formation des nids hydroxyles lors du lavage acide.

La littérature relate l'usage de nombreux agents de désalumination tels que : l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, le tétrachlorure de silicium, l'acétylacétone, l'acide oxalique, ou encore l'hexafluorosilicate d'ammonium [29], [108], [118]–[120]. Parmi tous ces composés, l'hexafluorosilicate d'ammonium est celui qui donne les meilleurs résultats [121]. Deux équipes, Zhu et al. et Schallmoser et al., ont utilisé cet agent pour désaluminer leurs zéolithes avec néanmoins des modes opératoires différents :

- Zhu et al. ont appliqué une attaque chimique à des zéolithes  $\text{NH}_4^+$ -MCM-12 de rapport Si/Al = 13,5 en introduisant leur matériau pendant trois heures dans une solution d'hexafluorosilicate d'ammonium (AHFS) maintenue à 90 °C, de manière à ce que le rapport du volume de la solution par la masse de zéolithe vaille 25 mL/g. La variable est ici la concentration en AHFS [122].
- Schallmoser et al. partent de la forme ammoniacale d'une ZSM-5 de rapport Si/Al = 15. En revanche, la composition de leur solution est telle que pour 1 atome d'aluminium contenu dans la zéolithe il y a 4 molécules de AHFS. La solution est chauffée à 80 °C pendant 5 h [123].

Puisque chaque approche conduit à une désalumination très efficace des zéolithes - la première méthode augmente le rapport Si/Al de 13,5 à 29 pour  $[\text{AHFS}] = 0,01 \text{ g/L}$  - il faut alors combiner ces deux méthodes pour en sélectionner les paramètres de réactions les plus doux.

A l'aide de ces conditions expérimentales, Schallmoser et al. ont pu déterminer le rôle des sites acides de Lewis lors de la réaction catalytique de craquage du n-pentane. Ils ont observé que la présence d'une espèce aluminique extra-réseau tétracoordinée située au voisinage d'un site de Brønsted augmentait son Turn Over Frequency d'un facteur 40 par rapport à un site « normal ». Ils ont ainsi compris le mécanisme à l'origine de la distinction : site acide de Brønsted fort (noté SBAS, les sites acides de Lewis seront notés SLAS) et site acide de Brønsted faible [123]. En effet, il est connu que les sites de Brønsted forts supportent en grande partie les réactions catalytiques [115], [124]. En revanche, il est plus difficile de concevoir que l'activité de chaque site dépend à ce point de son environnement proche. C'est pourquoi, un gain d'activité est observé lorsque le matériau a été soumis à un steaming moyen, dont le rôle est de supprimer des SBAS et de former des espèces aluminiques extra-réseau. D'après Li et al. [125], il y aurait une interaction coopérative entre les sites de Brønsted forts et les EFAL adjacents, celle-ci impliquerait un transfert partiel d'électron allant du pont OH vers un EFAL et augmenterait par conséquent la force du site acide. Les analyses par RMN du proton et par spectroscopie IR des échantillons ayant subi un steaming montrent que l'affinité du proton appartenant au SBAS décroît considérablement, y compris lorsque les EFAL sont coordonnés à des atomes d'oxygène environnant. En revanche, selon Gounder et al., cette activité catalytique plus forte

serait issue de plus fortes interactions de dispersion, causées par un espace vide plus petit qui résulte de la présence d'EFAL dans les cavités [126], [127]. De nombreuses hypothèses se trouvent dans la littérature [128], [129], mais malgré leurs divergences toutes ces hypothèses valident la théorie selon laquelle le gain d'activité serait généré par une proximité des paires SLAS-SBAS. Ainsi, deux modèles expliquent le mode d'action des EFAL :

- Le gain de force des SBAS serait causé par l'interaction de ce site avec des EFAL.
- La présence d'EFAL augmenterait, au travers des forces de dispersion, l'interaction avec l'alcane.

Pour vérifier ces modèles, Schallmoser et al. ont testé leurs matériaux dans le craquage du n-pentane et ont étudié l'évolution de la vitesse de réaction en fonction de la concentration de SBAS. Ils ont observé qu'une augmentation de la concentration en aluminium dans l'échantillon augmente la vitesse de réaction, et donc qu'une augmentation de la concentration de SBAS provoque une hausse de l'activité catalytique. Cette hausse est monotone mais non-linéaire, en particulier lorsque la concentration en SBAS atteint une valeur précise ( $400 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ). Pour cette valeur, l'activité augmente très fortement, bien plus que dans le domaine des faibles concentrations. Cette observation suggère que l'activité intrinsèque des SBAS augmente avec leur concentration. Concrètement, ceci signifie qu'une partie des sites acides de Brønsted est hautement active, alors que l'autre part l'est beaucoup moins, notamment lorsqu'il s'agit d'échantillons pauvres en aluminium structural. Ce résultat va à l'encontre de ce que l'on croyait jusqu'à présent. En effet, il avait été admis que la force des sites acides se diminue lorsque la quantité d'aluminium augmente (cf. Modification de l'acidité de Brønsted par traitement vapeur).

L'analyse par spectroscopie IR de l'adsorption de pyridine donne une piste : les échantillons qui ont une bande de haute énergie située à  $3780 \text{ cm}^{-1}$  sont de loin les plus actifs. L'attribution de cette bande n'a pas encore été clairement établie, néanmoins selon Vimont et al. elle correspondrait à un groupe OH relié à un atome d'aluminium partiellement connecté à la structure via deux liaisons Al-O [130], [131]. Le traitement avec AHFS permet d'éliminer cette bande.

Avant le traitement avec AHFS, il est surprenant d'observer une relation linéaire entre SBAS et SLAS, et qui ne dépend absolument pas des conditions de synthèse de la zéolithe (laboratoire ou industrielle). Ainsi, cette corrélation ne dépend pas des conditions de synthèse et met en évidence une distribution invariante des atomes d'aluminium tétra-coordinés et octa-coordinés (figure 22.A).

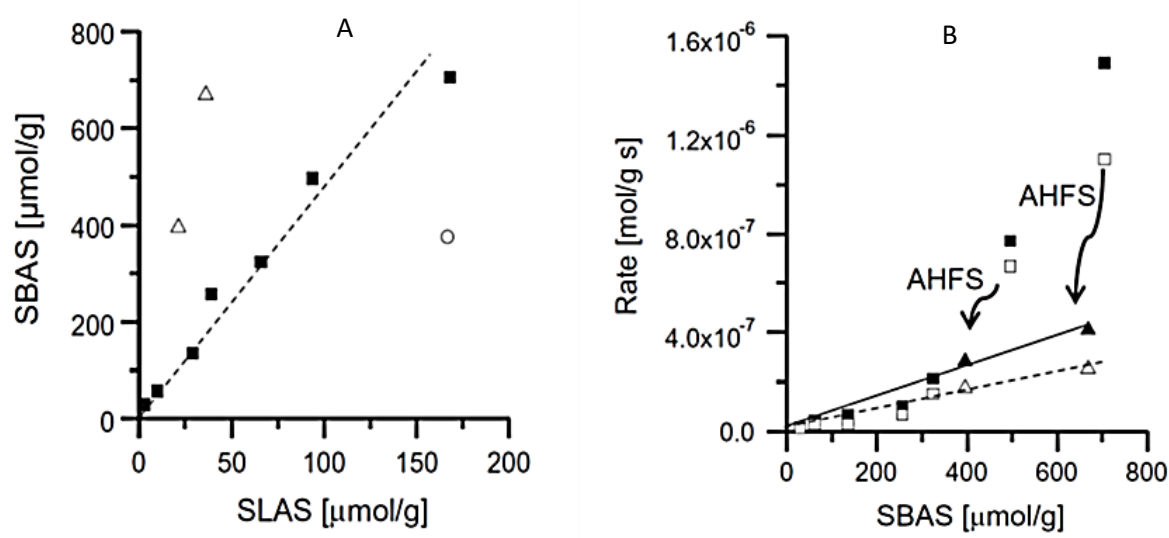


Figure 22 : En A : Evolution de la quantité de SBAS en fonction de celle de SLAS. En B : Evolution de la constante de réaction du craquage du n-pentane en symbole plein, et la déshydrogénation en symbole vide. Les matériaux parents et ceux ayant subi le lavage acide sont représentés respectivement par les carrés et les triangles [123].

Après traitement, le rapport SBAS/SLAS a nettement augmenté et il apparaît sur la figure 22.B une relation linéaire entre l'augmentation de l'activité catalytique et l'augmentation de la concentration de SBAS. Ceci prouve que dans le cas des matériaux modifiés avec AHFS, à l'instar des zéolithes dont [SBAS] est faible, tous les sites SBAS sont aussi actifs les uns que les autres alors qu'avant traitement l'activité catalytique était exaltée par les EFAL. Cela expliquait pourquoi les matériaux dont le rapport Si/Al valait 15 et 25 avaient autant d'activité. Ainsi, pour réduire la concentration en sites hautement actifs il faut éliminer les EFAL. Dans le cadre d'une autre étude, un modèle selon lequel il y aurait une synergie entre SBAS et SLAS favorisant une meilleure délocalisation des charges au sein de la structure zéolithique a été proposé pour expliquer ces résultats [123]. L'alliance entre la délocalisation du proton et une pré-orientation de la molécule à catalyser augmenterait la probabilité de protonation complète de la molécule.

Ainsi, à l'aide de la littérature nous avons pu constater que l'interaction entre les SBAS et les SLAS serait bénéfique pour les performances catalytiques. Il sera donc d'autant plus intéressant de pouvoir mettre en parallèle ces résultats avec ceux issus de la stabilisation des états de charges séparées. Cette étude aura lieu dans le cadre du chapitre 5.

## Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis de sélectionner les méthodes de modifications post-synthèse les plus adaptées à notre problématique. Néanmoins, elle laisse néanmoins entrevoir que modifier sélectivement une seule propriété physico-chimique de ce matériau sans perturber ou changer les autres semble difficile. Cependant, l'ajustement précis des conditions expérimentales des différents traitements permettra de focaliser son pouvoir sur la propriété visée (porosité, acidité de Brønsted ou de Lewis) et de limiter son l'impact sur les autres. De plus, en mettant en parallèle les propriétés physico-chimiques telles que le facteur de hiérarchisation, la concentration des sites acides de Brønsted, et la présence d'aluminium dans les cavités de la zéolithe, avec les résultats issus de réactions catalytiques, ces auteurs nous ont montré qu'en réalité l'activité d'une réaction catalytique est le fruit d'une synergie hautement complexe entre ces différentes propriétés. Il sera donc du plus grand intérêt de pouvoir étudier l'effet de chacune sur la stabilisation du radical cation car celui-ci est un précurseur du coke et donc de la désactivation de la zéolithe.

## Bibliographie

- [1] A. Moissette, R. F. Lobo, H. Vezin, K. A. Al-Majnouni, and C. Brémard, "Long Lived Charge Separated States Induced by trans-Stilbene Incorporation in the Pores of Brønsted Acidic HZSM-5 Zeolites: Effect of Gallium on the Spontaneous Ionization Process," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 22, pp. 10280–10290, Jun. 2010.
- [2] A. Moissette, C. Brémard, M. Hureau, and H. Vezin, "Slow Interfacial Electron Hole Transfer of a trans-Stilbene Radical Cation Photoinduced in a Channel of Nonacidic Aluminum Rich ZSM-5 Zeolite," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 5, pp. 2310–2317, Feb. 2007.
- [3] L. Pinard *et al.*, "On the involvement of radical 'coke' in ethanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5 zeolite," *Catal. Today*, vol. 218–219, pp. 57–64, Dec. 2013.
- [4] G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, and C. Minkowski, "Host–Guest Antenna Materials," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, no. 32, pp. 3732–3758, Aug. 2003.
- [5] A. Corma, V. Fornes, H. Garcia, V. Marti, and M. A. Miranda, "Acid Zeolites as Electron Acceptors. Use of Thianthrene Radical Cation as a Probe," *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 2136–2143, Nov. 1995.
- [6] E. V. Starokon, M. V. Parfenov, L. V. Pirutko, I. E. Soshnikov, and G. I. Panov, "Epoxidation of ethylene by anion radicals of  $\alpha$ -oxygen on the surface of FeZSM-5 zeolite," *J. Catal.*, vol. 309, no. Supplement C, pp. 453–459, Jan. 2014.
- [7] K. Ben Tayeb, L. Pinard, N. Touati, H. Vezin, S. Maury, and O. Delpoux, "Ethanol transformation into higher hydrocarbons over HZSM-5 zeolite: Direct detection of radical species by in situ EPR spectroscopy," *Catal. Commun.*, vol. 27, no. Supplement C, pp. 119–123, Oct. 2012.
- [8] C. Minkowski, R. Pansu, M. Takano, and G. Calzaferri, "Energy Collection, Transport, and Trapping by a Supramolecular Organization of Dyes in Hexagonal Zeolite Nanocrystals," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 2, pp. 273–285, Jan. 2006.
- [9] S. Kowalak, A. Jankowska, and S. Łączkowska, "Color modification of ultramarine analogs prepared from zeolites," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 154, Part B vols., E. van Steen, M. Claeys, and L. H. Callanan, Eds. Elsevier, 2004, pp. 1633–1640.
- [10] S. Kowalak, A. Jankowska, S. Zeidler, and A. B. Wieckowski, "Sulfur radicals embedded in various cages of ultramarine analogs prepared from zeolites," *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 3, pp. 1119–1124, Mar. 2007.
- [11] H. García and H. D. Roth, "Generation and Reactions of Organic Radical Cations in Zeolites," *Chem. Rev.*, vol. 102, no. 11, pp. 3947–4008, Nov. 2002.
- [12] K. Toriyama, K. Nunome, and M. Iwasaki, "Linear alkane radical cations prepared in synthetic zeolites by irradiation at 4 K: ESR evidence for ion molecule reaction to form 1-alkyl radicals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 15, pp. 4496–4500, Jul. 1987.
- [13] A. D. Trifunac and X.-Z. Qin, "Xenon matrix and zeolite Na-Y two methods for study of radical cations," *Appl. Magn. Reson.*, vol. 1, no. 1, p. 29, Jun. 1990.
- [14] M. V. Barnabas, D. W. Werst, and A. D. Trifunac, "Elimination and ion–molecule reactions of hexamethylethane and trimethylbutane radical cations in ZSM-5," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 204, no. 5, pp. 435–439, Mar. 1993.



- [15] M. Alvaro, H. García, S. García, F. Márquez, and J. C. Scaiano, "Intrazeolite Photochemistry. 17. Zeolites as Electron Donors: Photolysis of Methylviologen Incorporated within Zeolites," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 16, pp. 3043–3051, Apr. 1997.
- [16] A. Corma and H. Garcia, "Zeolite-based photocatalysts," *Chem. Commun.*, vol. 0, no. 13, pp. 1443–1459, Jun. 2004.
- [17] P. K. Dutta and M. Severance, "Photoelectron Transfer in Zeolite Cages and Its Relevance to Solar Energy Conversion," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 5, pp. 467–476, Mar. 2011.
- [18] M. Hureau, A. Moissette, A. Legrand, F. Luchez, M. Sliwa, and C. Brémard, "Chemical Control of Photoinduced Charges under Confinement in Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 16, pp. 9092–9105, Apr. 2012.
- [19] A. Moissette, F. Luchez, C. Brémard, H. Vezin, and M. Hureau, "Spontaneous charge separation induced by phenothiazine sorption within acidic HnZSM-5," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 21, pp. 4286–4297, May 2009.
- [20] M. Fujitsuka, D. W. Cho, J. Choi, S. Tojo, and T. Majima, "Detection of Structural Changes upon One-Electron Oxidation and Reduction of Stilbene Derivatives by Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy during Pulse Radiolysis and Theoretical Calculations," *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, no. 26, pp. 6816–6822, Jul. 2015.
- [21] P. H. Lakshminarasimhan, R. B. Sunoj, S. Karthikeyan, J. Chandrasekhar, L. J. Johnston, and V. Ramamurthy, "Direct and sensitized (energy and electron transfer) geometric isomerization of stilbene within zeolites: a comparison between solution and zeolite as reaction media," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 153, no. 1, pp. 41–53, Nov. 2002.
- [22] I. K. Lednev, M. V. Alfimov, Y. Kuriyama, T. Arai, H. Sakuragi, and K. Tokumaru, "Photosensitized cis–trans isomerization of stilbene via cation radical mechanism in micellar solution," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 63, no. 2, pp. 201–209, Feb. 1992.
- [23] T. W. Ebbesen, "One-way photoisomerization of stilbene cation and anion radicals in solution," *J. Phys. Chem.*, vol. 92, no. 16, pp. 4581–4583, Aug. 1988.
- [24] S. Marquis, A. Moissette, C. Brémard, and H. Vezin, "Ionization and protonation of aromatic diamines by sorption in zeolites," *J. Mol. Struct.*, vol. 651, no. Supplement C, pp. 305–314, Jun. 2003.
- [25] M. Hureau, "Séparation de charges de molécules linéaires insérées dans des zéolithes à canaux," Université de Lille 1, Lille.
- [26] S. Marquis, A. Moissette, and C. Brémard, "Incorporation of Anthracene into Zeolites: Confinement Effect on the Recombination Rate of Photoinduced Radical Cation-Electron Pair," *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 7, pp. 1525–1534, Jul. 2006.
- [27] A. Moissette, F. Belhadj, C. Brémard, and H. Vezin, "Kinetics and characterization of photoinduced long-lived electron–hole pair of p-terphenyl occluded in ZSM-5 zeolites. Effects of aluminium content and extraframework cation," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 46, p. 11022, 2009.
- [28] I. Gener, A. Moissette, and C. Brémard, "Kinetics of electron–hole pair trapping via photoionization of biphenyl occluded in aluminium-rich ZSM-5 zeolites. Effects of extra-framework cations," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 6, no. 13, pp. 3732–3738, 2004.
- [29] M. D. González, Y. Cesteros, and P. Salagre, "Comparison of dealumination of zeolites beta, mordenite and ZSM-5 by treatment with acid under microwave irradiation," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 144, no. 1–3, pp. 162–170, Oct. 2011.

- [30] A. E. Keirstead, N. P. Schepp, and F. L. Cozens, "Influence of the Alkali Metal Cation on the Distance of Electron Migration in Zeolite Y: A Nanosecond Laser Photolysis Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 38, pp. 14247–14252, Sep. 2007.
- [31] A. Moissette, M. Hureau, P. Col, and H. Vezin, "Photoinduced electron transfers after t-stilbene incorporation in zeolite. Effect of the presence of an electron acceptor on the reactivity," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 254, no. Supplement C, pp. 128–135, Dec. 2017.
- [32] P. Col, *Systèmes artificiels de type donneur-accepteur d'électrons : les zéolithes pour la conversion de l'énergie lumineuse*. Lille 1, 2015.
- [33] M. A. O'Neill, F. L. Cozens, and N. P. Schepp, "Photogeneration and Migration of Electrons and Holes in Zeolite NaY," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 51, pp. 12746–12758, Dec. 2001.
- [34] A. Moissette, S. Marquis, D. Cornu, H. Vezin, and C. Brémard, "Long-Lived Spin-Correlated Pairs Generated by Photolysis of Naphthalene Occluded in Non-Brønsted Acidic ZSM-5 Zeolites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 44, pp. 15417–15428, Nov. 2005.
- [35] M. Hureau, A. Moissette, J. Gaillard, and C. Brémard, "Photoinduced electron transfers in zeolites: impact of the aluminum content on the activation energies," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 11, no. 10, pp. 1515–1519, Sep. 2012.
- [36] M. Hureau, A. Moissette, H. Vezin, C. Brémard, and M. Orio, "Influence of Confinement Effect on Electron Transfers Induced by t-Stilbene Sorption in Medium Pore Acidic Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 2, pp. 1812–1825, Jan. 2012.
- [37] F. Belhadj, A. Moissette, C. Brémard, M. Hureau, and Z. Derriche, "Effects of spatial constraints and Brønsted acid site locations on para-terphenyl ionization and charge transfer in zeolites," *Chemphyschem Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.*, vol. 12, no. 7, pp. 1378–1388, May 2011.
- [38] R. A. Marcus, "Electron transfer reactions in chemistry theory and experiment," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 438, no. 1–2, pp. 251–259, Nov. 1997.
- [39] R. A. Marcus and N. Sutin, "Electron transfers in chemistry and biology," *Biochim. Biophys. Acta BBA - Rev. Bioenerg.*, vol. 811, no. 3, pp. 265–322, Aug. 1985.
- [40] R. C. Deka and K. Hirao, "Lewis acidity and basicity of cation-exchanged zeolites: QM/MM and density functional studies," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 181, no. 1, pp. 275–282, Mar. 2002.
- [41] K. G. Thomas, V. Biju, P. V. Kamat, M. V. George, and D. M. Guldi, "Dynamics of Photoinduced Electron-Transfer Processes in Fullerene-Based Dyads: Effects of Varying the Donor Strength," *ChemPhysChem*, vol. 4, no. 12, pp. 1299–1307, Dec. 2003.
- [42] S. Hashimoto, T. Mutoh, H. Fukumura, and H. Masuhara, "Diffuse reflectance laser photolytic studies of naphthalene, biphenyl and some aromatic hydrocarbons adsorbed in the cavities of faujasitic zeolites," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 92, no. 19, pp. 3653–3660, Jan. 1996.
- [43] S. Carré, F. Luchez, A. Moissette, O. Poizat, and I. Batonneau-Gener, "Spontaneous Ionization of N-Alkylphenothiazine Molecules Adsorbed in Channel-Type Zeolites: Effects of Alkyl Chain Length and Confinement on Electron Transfer," *ChemPhysChem*, vol. 13, no. 2, pp. 504–513, Feb. 2012.
- [44] A. Moissette, M. Hureau, S. Carré, H. Vezin, and P. Col, "Comparison between Spontaneous and Photoinduced Ionization Mechanisms for p-Quaterphenyl in M-ZSM-5 (M = H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 40, pp. 20625–20635, Oct. 2013.
- [45] S. Marquis, A. Moissette, M. Hureau, H. Vezin, and C. Brémard, "Spontaneous Charge Separation and Recombination Induced by Tetracene Incorporation in Pores of Acidic H<sub>n</sub> ZSM-5 Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 46, pp. 17346–17356, Nov. 2007.

- [46] A. Moissette, H. Vezin, I. Gener, and C. Brémard, "Generation and Migration of Electrons and Holes during Naphthalene Sorption in Acidic Al-ZSM-5 Zeolites," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 34, pp. 8935–8945, Aug. 2003.
- [47] R. F. Lobo, A. Moissette, M. Hureau, S. Carré, H. Vezin, and A. Legrand, "Electron Transfers Induced by t-Stilbene Sorption in Acidic Aluminum, Gallium, and Boron Beta (BEA) Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 27, pp. 14480–14490, Jul. 2012.
- [48] F. Luhez, S. Carré, A. Moissette, and O. Poizat, "Sorption and spontaneous ionization of phenothiazine within channel type zeolites: Effect of the confinement on the electron transfers," *RSC Adv.*, vol. 1, no. 2, pp. 341–350, Aug. 2011.
- [49] A. Moissette, S. Marquis, I. Gener, and C. Brémard, "Sorption of anthracene, phenanthrene and 9,10-dimethylantracene on activated acid HZSM-5 zeolite. Effect of sorbate size on spontaneous ionization yield," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 4, no. 22, pp. 5690–5696, 2002.
- [50] S. Marquis, A. Moissette, H. Vezin, and C. Brémard, "Long-Lived Radical Cation–Electron Pairs Generated by Anthracene Sorption in Non Brønsted Acidic Zeolites," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 9, pp. 3723–3726, Mar. 2005.
- [51] J. K. A. Clarke, R. Darcy, B. F. Hegarty, E. O'Donoghue, V. Amir-Ebrahimi, and J. J. Rooney, "Free radicals in dimethyl ether on H-ZSM-5 zeolite. A novel dimension of heterogeneous catalysis," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 5, pp. 425–426, Jan. 1986.
- [52] M. Guisnet, "'Coke' molecules trapped in the micropores of zeolites as active species in hydrocarbon transformations," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 182–183, pp. 367–382, May 2002.
- [53] L. Pinard *et al.*, "Growth mechanism of coke on HBEA zeolite during ethanol transformation," *J. Catal.*, vol. 299, pp. 284–297, Mar. 2013.
- [54] A. Astafan *et al.*, "Particular properties of the coke formed on nano-sponge \*BEA zeolite during ethanol-to-hydrocarbons transformation," *J. Catal.*, vol. 336, pp. 1–10, Apr. 2016.
- [55] L. Lakiss *et al.*, "On the remarkable resistance to coke formation of nanometer-sized and hierarchical MFI zeolites during ethanol to hydrocarbons transformation," *J. Catal.*, vol. 328, pp. 165–172, Aug. 2015.
- [56] W. Vermeiren and J.-P. Gilson, "Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry," *Top. Catal.*, vol. 52, no. 9, pp. 1131–1161, Aug. 2009.
- [57] S. van Donk, J. H. Bitter, A. Verberckmoes, M. Versluijs-Helder, A. Broersma, and K. P. de Jong, "Physicochemical Characterization of Porous Materials: Spatially Resolved Accessibility of Zeolite Crystals," *Angew. Chem.*, vol. 117, no. 9, pp. 1384–1387, Feb. 2005.
- [58] S. van Donk, A. Broersma, O. L. J. Gijzeman, J. A. van Bokhoven, J. H. Bitter, and K. P. de Jong, "Combined Diffusion, Adsorption, and Reaction Studies of n-Hexane Hydroisomerization over Pt/H–Mordenite in an Oscillating Microbalance," *J. Catal.*, vol. 204, no. 2, pp. 272–280, Dec. 2001.
- [59] "Google Maps," *Google Maps*. [Online]. Available: <https://www.google.fr/maps/@48.1684645,7.3756859,249a,35y,45t/data=!3m1!1e3>. [Accessed: 01-Jun-2017].
- [60] J. Pérez-Ramírez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen, and J. C. Groen, "Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 11, pp. 2530–2542, Nov. 2008.
- [61] A. Taguchi and F. Schüth, "Ordered mesoporous materials in catalysis," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 77, no. 1, pp. 1–45, Jan. 2005.

- [62] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, and M. E. Davis, "A high-silica zeolite with a 14-tetrahedral-atom pore opening," *Nature*, vol. 381, no. 6580, pp. 295–298, May 1996.
- [63] J. Jiang, J. Yu, and A. Corma, "Extra-Large-Pore Zeolites: Bridging the Gap between Micro and Mesoporous Structures," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no. 18, pp. 3120–3145, Apr. 2010.
- [64] A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, and J. G. Buglass, "Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts," *Nature*, vol. 396, no. 6709, pp. 353–356, Nov. 1998.
- [65] G.-T. Vuong and T.-O. Do, "A New Route for the Synthesis of Uniform Nanozeolites with Hydrophobic External Surface in Organic Solvent Medium," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 13, pp. 3810–3811, Apr. 2007.
- [66] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, and R. Ryoo, "Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts," *Nature*, vol. 461, no. 7261, pp. 246–249, Sep. 2009.
- [67] M. Tsapatsis and W. Fan, "A New, Yet Familiar, Lamellar Zeolite," *ChemCatChem*, vol. 2, no. 3, pp. 246–248, Mar. 2010.
- [68] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, C. Martínez, and M. Moliner, "High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10-member rings," *Nature*, vol. 443, no. 7113, pp. 842–845, Oct. 2006.
- [69] R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, and S. van Donk, "Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores," *ChemCatChem*, vol. 3, no. 1, pp. 67–81, 2011.
- [70] S. van Donk, A. H. Janssen, J. H. Bitter, and K. P. de Jong, "Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts," *Catal. Rev.*, vol. 45, no. 2, pp. 297–319, Jan. 2003.
- [71] M. Hartmann, "Hierarchical Zeolites: A Proven Strategy to Combine Shape Selectivity with Efficient Mass Transport," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, no. 44, pp. 5880–5882, Nov. 2004.
- [72] W. Schmidt, "Solid Catalysts on the Nanoscale: Design of Complex Morphologies and Pore Structures," *ChemCatChem*, vol. 1, no. 1, pp. 53–67, Aug. 2009.
- [73] J. Čejka and S. Mintova, "Perspectives of Micro/Mesoporous Composites in Catalysis," *Catal. Rev.*, vol. 49, no. 4, pp. 457–509, Oct. 2007.
- [74] J. C. Groen, "Mesoporous zeolites obtained by desilication," Technische Universiteit Delft, 2007.
- [75] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, E. Kikuchi, and M. Matsukata, "Formation of Uniform Mesopores in ZSM-5 Zeolite through Treatment in Alkaline Solution," *Chem. Lett.*, vol. 29, no. 8, pp. 882–883, Aug. 2000.
- [76] A. Čížmek, B. Subotić, R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, and C. Tuoto, "Dissolution of high-silica zeolites in alkaline solutions I. Dissolution of silicalite-1 and ZSM-5 with different aluminum content," *Microporous Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 159–168, Jun. 1995.
- [77] G. Lietz, K. H. Schnabel, C. Peuker, T. Gross, W. Storek, and J. Volter, "Modifications of H-ZSM-5 Catalysts by NaOH Treatment," *J. Catal.*, vol. 148, no. 2, pp. 562–568, Aug. 1994.
- [78] R. M. Dessau, E. W. Valyocik, and N. H. Goeke, "Aluminum zoning in ZSM-5 as revealed by selective silica removal," *Zeolites*, vol. 12, no. 7, pp. 776–779, Sep. 1992.
- [79] C. D. Chang and C. T. W. Chu, "Zeolite modification," US4594333 A, 10-Jun-1986.
- [80] A. H. Klazinga, V. I. M. Van, and S. I. R. M. B.V, *Composition catalytique constituée par une zéolithe modifiée de type Y*. 1992.

- [81] D. M. Millar and J. M. Garces, "Process of modifying the porosity of aluminosilicates and silicas, and mesoporous compositions derived therefrom," US6017508 A, 25-Jan-2000.
- [82] C. A. Drake and A. Wu, "Process for making an acid-base leached zeolite catalyst," US5952259 A, 14-Sep-1999.
- [83] J. C. Groen, J. C. Jansen, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, "Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 35, pp. 13062–13065, Sep. 2004.
- [84] M. Ogura *et al.*, "Alkali-treatment technique — new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 219, no. 1, pp. 33–43, Oct. 2001.
- [85] L. Su *et al.*, "Creating Mesopores in ZSM-5 Zeolite by Alkali Treatment: A New Way to Enhance the Catalytic Performance of Methane Dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 Catalysts," *Catal. Lett.*, vol. 91, no. 3–4, pp. 155–167, Dec. 2003.
- [86] J. C. Groen, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, "Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 22, pp. 2121–2131, May 2006.
- [87] S. Abelló, A. Bonilla, and J. Pérez-Ramírez, "Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 364, no. 1–2, pp. 191–198, Jul. 2009.
- [88] R. Caicedo-Realpe and J. Pérez-Ramírez, "Mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by a two-step route comprising sodium aluminate and acid treatments," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 128, no. 1, pp. 91–100, Mar. 2010.
- [89] Q. Zhou, Y.-Z. Wang, C. Tang, and Y.-H. Zhang, "Modifications of ZSM-5 zeolites and their applications in catalytic degradation of LDPE," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, no. 1, pp. 23–30, Jan. 2003.
- [90] R. L. V. Mao, A. Ramsaran, S. Xiao, J. Yao, and V. Semmer, "pH of the sodium carbonate solution used for the desilication of zeolite materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 5, no. 3, pp. 533–535, Jan. 1995.
- [91] J. C. Groen, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, "Alkaline Posttreatment of MFI Zeolites. From Accelerated Screening to Scale-up," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 12, pp. 4193–4201, Jun. 2007.
- [92] J. C. Groen, T. Sano, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, "Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions," *J. Catal.*, vol. 251, no. 1, pp. 21–27, Oct. 2007.
- [93] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, A. Bonilla, and J. C. Groen, "Tailored Mesoporosity Development in Zeolite Crystals by Partial Detemplation and Desilication," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 164–172, 2009.
- [94] J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, and S. Abello, "Zeolite Catalysts with Tunable Hierarchy Factor by Pore-Growth Moderators," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 24, pp. 3972–3979, Dec. 2009.
- [95] A. N. C. van laak, R. W. Gosselink, S. L. Sagala, J. D. Meeldijk, P. E. de Jongh, and K. P. de Jong, "Alkaline treatment on commercially available aluminum rich mordenite," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 382, no. 1, pp. 65–72, Jun. 2010.
- [96] X. Wei and P. G. Smirniotis, "Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 97, no. 1, pp. 97–106, Dec. 2006.

- [97] M. S. Holm, M. K. Hansen, and C. H. Christensen, "'One-Pot' Ion-Exchange and Mesopore Formation During Desilication," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2009, no. 9, pp. 1194–1198, Mar. 2009.
- [98] J. C. Groen, S. Abelló, L. A. Villaescusa, and J. Pérez-Ramírez, "Mesoporous beta zeolite obtained by desilication," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 114, no. 1, pp. 93–102, Sep. 2008.
- [99] J. C. Groen *et al.*, "Direct Demonstration of Enhanced Diffusion in Mesoporous ZSM-5 Zeolite Obtained via Controlled Desilication," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 2, pp. 355–360, Jan. 2007.
- [100] J. Ahmadpour and M. Taghizadeh, "Selective production of propylene from methanol over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites treated with NaOH and NaOH/tetrapropylammonium hydroxide," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 18, no. 8, pp. 834–847, Aug. 2015.
- [101] J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, and S. Abelló, "Zeolite Catalysts with Tunable Hierarchy Factor by Pore-Growth Moderators," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 24, pp. 3972–3979, Dec. 2009.
- [102] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, "Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent," *Chem. – Eur. J.*, vol. 11, no. 17, pp. 4983–4994, Aug. 2005.
- [103] V. Santos, "Caractérisation et modification de l'acidité résiduelle en zéolithes cationiques," Thèse de doctorat, Institut français du pétrole, France, 2008.
- [104] P. KUHN, "Zéolithes et chimie organique : élaboration de nouvelles voies de synthèses vertes," 17-Jun-2011. [Online]. Available: <http://scd-theses.u-strasbg.fr/2225/>. [Accessed: 02-Mar-2015].
- [105] "ZÉOLITES," *Encyclopædia Universalis*. [Online]. Available: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/zeolites/>. [Accessed: 25-Feb-2015].
- [106] A. Auroux, "Microcalorimetry Methods to Study the Acidity and Reactivity of Zeolites, Pillared Clays and Mesoporous Materials," *Top. Catal.*, vol. 19, no. 3–4, pp. 205–213, May 2002.
- [107] L. P. Hammett and A. J. Deyrup, "A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 7, pp. 2721–2739, Jul. 1932.
- [108] F. R. Ribeiro and M. Guisnet, *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse: un nanomonde au service de la catalyse*. EDP Sciences, 2012.
- [109] K. Kubo, H. Iida, S. Namba, and A. Igarashi, "Effect of steaming on acidity and catalytic performance of H-ZSM-5 and P/H-ZSM-5 as naphtha to olefin catalysts," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 188, pp. 23–29, Apr. 2014.
- [110] S. M. T. Almutairi, B. Mezari, E. A. Pidko, P. C. M. M. Magusin, and E. J. M. Hensen, "Influence of steaming on the acidity and the methanol conversion reaction of HZSM-5 zeolite," *J. Catal.*, vol. 307, pp. 194–203, Nov. 2013.
- [111] D. P. Ivanov, L. V. Pirutko, and G. I. Panov, "Effect of steaming on the catalytic performance of ZSM-5 zeolite in the selective oxidation of phenol by nitrous oxide," *J. Catal.*, vol. 311, pp. 424–432, Mar. 2014.
- [112] M. Niwa, S. Sota, and N. Katada, "Strong Brønsted acid site in HZSM-5 created by mild steaming," *Catal. Today*, vol. 185, no. 1, pp. 17–24, May 2012.



- [113] N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, W. Miyatani, F. Taniguchi, and M. Niwa, "Correlation of the cracking activity with solid acidity and adsorption property on zeolites," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 373, no. 1–2, pp. 208–213, Jan. 2010.
- [114] T. Sano, H. Ikeya, T. Kasuno, Z. B. Wang, Y. Kawakami, and K. Soga, "Influence of Crystallinity of HZSM-5 Zeolite on Its Dealumination Rate," *Zeolites*, vol. 19, no. 1, pp. 80–86, Jul. 1997.
- [115] X. Lin, Y. Fan, Z. Liu, G. Shi, H. Liu, and X. Bao, "A novel method for enhancing on-stream stability of fluid catalytic cracking (FCC) gasoline hydro-upgrading catalyst: Post-treatment of HZSM-5 zeolite by combined steaming and citric acid leaching," *Catal. Today*, vol. 125, no. 3–4, pp. 185–191, Jul. 2007.
- [116] D. Barthomeuf, "A general hypothesis on zeolites physicochemical properties. Applications to adsorption, acidity, catalysis, and electrochemistry," *J. Phys. Chem.*, vol. 83, no. 2, pp. 249–256, Jan. 1979.
- [117] U. Lohse, B. Parlitz, and V. Patzelova, "Y zeolite acidity dependence on the silicon/aluminum ratio," *J. Phys. Chem.*, vol. 93, no. 9, pp. 3677–3683, May 1989.
- [118] A. K. Ghosh and R. A. Kydd, "An infrared study of the effect of HF treatment on the acidity of ZSM-5," *Zeolites*, vol. 10, no. 8, pp. 766–771, Nov. 1990.
- [119] S. Han, D. S. Shihabi, and C. D. Chang, "Selective Removal of Surface Acidity in ZSM-5 Zeolite Using (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Treatment," *J. Catal.*, vol. 196, no. 2, pp. 375–378, Dec. 2000.
- [120] C. S. Triantafyllidis, A. G. Vlessidis, L. Nalbandian, and N. P. Evmiridis, "Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 47, no. 2–3, pp. 369–388, Oct. 2001.
- [121] S. Kumar, A. K. Sinha, S. G. Hegde, and S. Sivasanker, "Influence of mild dealumination on physicochemical, acidic and catalytic properties of H-ZSM-5," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 154, no. 1–2, pp. 115–120, Mar. 2000.
- [122] X. Zhu, S. Liu, Y. Song, and L. Xu, "Post-treatment with ammonium hexafluorosilicate: An effective way to synthesize high silica MCM-22 zeolite," *Catal. Commun.*, vol. 6, no. 11, pp. 742–746, Nov. 2005.
- [123] S. Schallmoser *et al.*, "Impact of the local environment of Brønsted acid sites in ZSM-5 on the catalytic activity in n-pentane cracking," *J. Catal.*, vol. 316, pp. 93–102, Jul. 2014.
- [124] M. Niwa, S. Sota, and N. Katada, "Strong Brønsted acid site in HZSM-5 created by mild steaming," *Catal. Today*, vol. 185, no. 1, pp. 17–24, May 2012.
- [125] S. Li *et al.*, "Brønsted/Lewis Acid Synergy in Dealuminated HY Zeolite: A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 36, pp. 11161–11171, Sep. 2007.
- [126] R. Gounder, A. J. Jones, R. T. Carr, and E. Iglesia, "Solvation and acid strength effects on catalysis by faujasite zeolites," *J. Catal.*, vol. 286, pp. 214–223, Feb. 2012.
- [127] R. Gounder and E. Iglesia, "The catalytic diversity of zeolites: confinement and solvation effects within voids of molecular dimensions," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 34, pp. 3491–3509, Apr. 2013.
- [128] J. A. van Bokhoven *et al.*, "An Explanation for the Enhanced Activity for Light Alkane Conversion in Mildly Steam Dealuminated Mordenite: The Dominant Role of Adsorption," *J. Catal.*, vol. 202, no. 1, pp. 129–140, Aug. 2001.

- [129] A. Janda and A. T. Bell, "Effects of Si/Al Ratio on the Distribution of Framework Al and on the Rates of Alkane Monomolecular Cracking and Dehydrogenation in H-MFI," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 51, pp. 19193–19207, Dec. 2013.
- [130] A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, and J. C. Lavalley, "Infrared Spectroscopic Study of the Acidobasic Properties of Beta Zeolite," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 2, pp. 286–291, Jan. 2000.
- [131] J. P. Marques *et al.*, "Infrared spectroscopic study of the acid properties of dealuminated BEA zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 60, no. 1–3, pp. 251–262, Jun. 2003.



# Chapitre 2

## MATERIAUX et METHODES

## CHAPITRE 2

<b>I. MATERIAUX ETUDIES .....</b>	<b>47</b>
1) LES ZEOLITHES .....	47
2) LES ZEOLITHES DE TOPOLOGIE MFI .....	51
2.1 Synthèse .....	52
2.2 Morphologie .....	56
2.3 Structure .....	58
<b>II. MODIFICATIONS CHIMIQUES POST-SYNTHESE DES ZEOLITHES .....</b>	<b>59</b>
1) CREATION DE MESOPOROSITE : TRAITEMENTS ALCALINS .....	59
2) AJUSTEMENT DE L'ACIDITE DE BRØNSTED : STEAMING .....	60
3) AJUSTEMENT DE L'ACIDITE DE LEWIS : TRAITEMENT CHIMIQUE .....	61
<b>III. INCORPORATION D'UNE MOLECULE SONDE DANS LE VOLUME POREUX DES ZEOLITHES .....</b>	<b>62</b>
1) LA MOLECULE CHOISIE POUR L'ETUDE .....	62
2) PREPARATION DES ECHANTILLONS .....	62
2.1 Déshydratation des matériaux .....	62
2.2 Adsorption des molécules .....	63
2.3 Cellule d'analyse .....	64
<b>IV. CARACTERISATION DES MATERIAUX .....</b>	<b>65</b>
1) CARACTERISATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES .....	65
1.1 Techniques d'analyse élémentaire .....	65
1.2 La microscopie électronique .....	70
1.3 Techniques d'adsorption et de désorption .....	70
2) CARACTERISATION DES PROCESSUS DE TRANSFERTS DE CHARGES .....	75
2.1 Absorption UV-visible par réflexion diffuse .....	75
2.2 Spectroscopie de diffusion Raman .....	77
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>79</b>

## I. Matériaux étudiés

### 1) Les zéolithes

Le mot zéolithe vient du grec *zeô-lithos*, étymologiquement « la pierre qui bout ». C'est ainsi que nomme en 1756 un minéralogiste suédois, Alex Frederik Cronstedt, ces minéraux qui semblent « bouillir » lorsqu'ils sont chauffés [1]. Ce phénomène d'intumescence peut également être réobservé après réhydratation de ces matériaux à l'air humide [2]. À ce jour, 235 topologies zéolithiques sont connues, une quarantaine existe à l'état naturel mais les autres sont purement synthétiques [3]. En effet, alors que les premières utilisations industrielles des zéolithes se faisaient à partir de matériaux naturels, l'ajustement de leurs propriétés physico-chimiques lors de leur synthèse ou après des post-traitements a permis d'élargir considérablement leur champ d'application à l'échelle industrielle [4].

Ces minéraux sont des tecto-aluminosilicates. Cela signifie que le matériau est un assemblage ordonné de tectons, qui sont ici des tétraèdres  $TO_4$  dont le centre T est occupé par un atome de silicium ou d'aluminium. Les liaisons entre ces tétraèdres sont assurées par les atomes d'oxygène situés à leurs sommets. L'agencement ordonné tridimensionnel des tétraèdres génère un réseau microporeux de canaux et de cavités. Les micropores ont, selon la définition donnée par l'IUPAC, un diamètre d'ouverture inférieur à 2 nm [5]. Ce réseau microporeux est à l'origine de leur propriété de tamis moléculaire (Figure 1) :

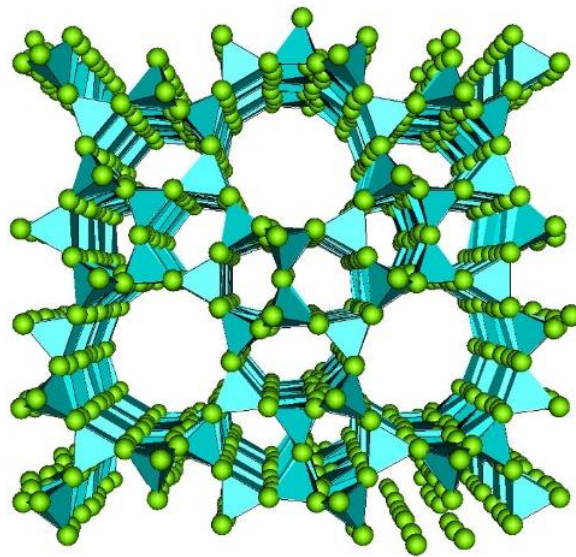


Figure 1 : Perspective représentant la structure de la zéolithe ZSM-5 selon l'axe cristallographique *b*, sur lequel on voit les canaux formés par l'assemblage de tétraèdres. Les sphères vertes sont les atomes d'oxygène [6].

Afin de visualiser la géométrie des structures, seuls les atomes de charpente reliés par de simples liaisons sont généralement représentés, c'est-à-dire le centre des tétraèdres (Figure 2) :

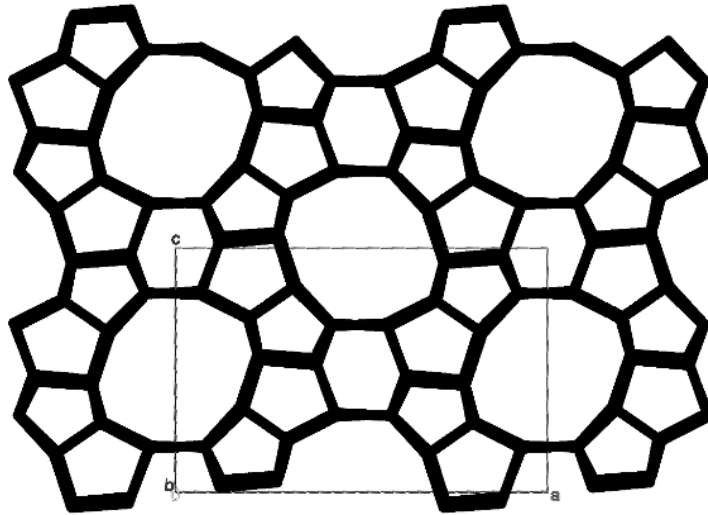


Figure 2 : Schéma représentant la structure de la zéolithe ZSM-5 selon l'axe cristallographique *b*. Les sommets représentent le centre des tétraèdres et les atomes d'oxygène omis se situent approximativement aux centres des arêtes [7].

Pour décrire cette porosité deux types de notation sont utilisés :

- Pour les cages, on écrit  $[m^x n^y p^z \dots]$ , ce qui signifie que l'on a une cage délimitée par : *x* polygones à *m* sommets, *y* polygones à *n* sommets, et *z* polygones à *p* sommets. Les sommets étant les centres des tétraèdres.
- Pour les canaux, il faut, d'une part, exprimer la dimension du réseau et d'autre part, donner leur envergure. Pour cela on utilise la notation *member-ring* MR, elle correspond au nombre de tétraèdres qui délimitent le canal. La dimensionnalité du système de canaux est importante puisqu'elle déterminera en grande partie les propriétés du matériau. Par exemple, 3D x 12MR traduit un réseau tridimensionnel de canaux délimités par 12 tétraèdres.

Comme nous l'avons vu précédemment, une zéolithe est un assemblage ordonné de tétraèdres ; cependant, afin de pouvoir décrire sa structure d'une façon aisée, 23 unités de constructions théoriques ont été établies : les *Secondary Building Unit* (SBU). Elles ont été définies en 1968 par Meier et al. [8], [9] :

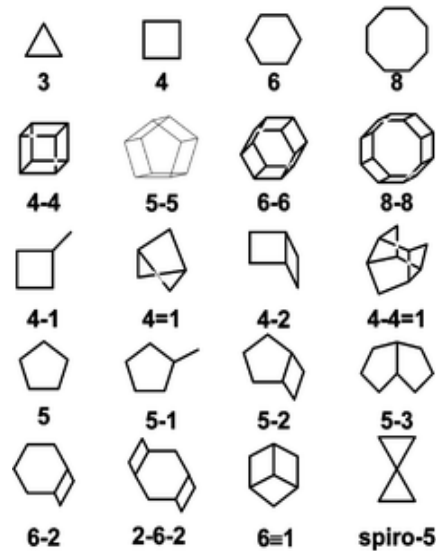


Figure 3 : Représentation des 23 « Secondary Building Units » [3].

Il existe également 56 unités redondantes, appelées Composite Building Units ou CBU [3], parmi lesquelles figure la cage sodalite (sod) ou le double cycles à 4 tétraèdres (d4r) (figure 4). Ces unités sont plus souvent utilisées que les SBU pour décrire les structures zéolithiques [8].

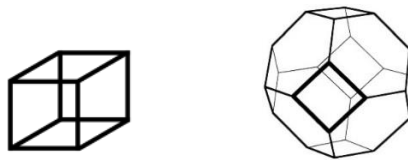


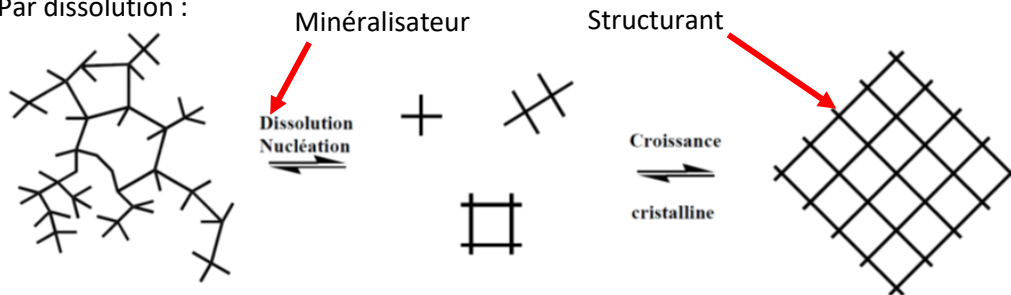
Figure 4 : Schémas de deux Composite Building Units, d4r à gauche et sod à droite.

Les différentes architectures zéolithiques connues (naturelles ou synthétiques) sont répertoriées dans l'Atlas des zéolithes [8]. A ce jour, 235 types structuraux différents sont listés par la Commission des Structures de l'International Zeolite Association (IZA) [10]. Après la découverte d'une nouvelle topologie, celle-ci est analysée et répertoriée par la Commission des Structures de l'Association Internationale des Zéolithes, et un code de trois lettres lui est attribué. Ce code de trois lettres est généralement lié au nom du matériau ou à l'équipe de recherche à l'origine de sa découverte. Par exemple, la topologie **MFI** vient du matériau Zeolite Socony **Mobil-5** [11] et la topologie **UTL** du matériau IM-12 provient de IFP-**MUI**house **Twelve** [12].

En ce qui concerne la formation de ces structures zéolithiques, la littérature relate deux mécanismes. En effet, alors que ces matériaux sont ordonnés, ils sont néanmoins issus d'un hydrogel amorphe. Ces

mécanismes sont une suite de processus consécutifs entrant en compétition les uns avec les autres et ayant différentes énergies d'activation [13]. C'est pour cette raison qu'ils dépendent d'un grand nombre de facteurs tels que le pH, la température, et l'environnement chimique. En revanche, malgré leur apparente complexité, seulement 2 scénarios expliquent la formation des zéolithes :

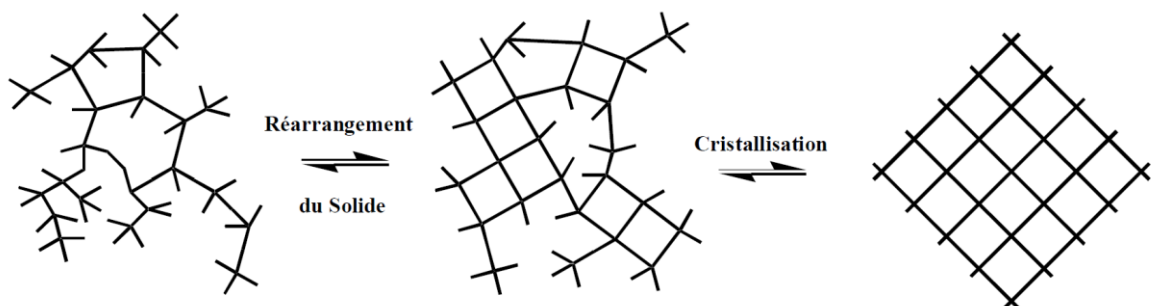
- Par dissolution :



Ce scénario consiste en une cristallisation depuis la phase liquide du gel [14]. Tout d'abord la phase solide du gel est dissoute progressivement grâce aux agents minéralisant, qui sont en général des ions hydroxydes ou fluorures, pour ensuite laisser place au processus de germination puis à la phase de croissance.

L'agent minéralisateur est une espèce chimique qui rend possible par dissolution et précipitation la formation d'une phase solide organisée à partir d'une phase solide non organisée. Cette dissolution engendre une augmentation de la concentration des espèces solubles (les silicates), et donc une sursaturation. Par exemple, lorsque l'anion fluorure est utilisé en tant qu'agent minéralisateur, le pH du milieu réactionnel est alors compris entre 5 et 9 et est plus faible qu'en présence d'ions hydroxydes. Ainsi, la concentration en atomes de charpente du milieu est plus faible, il y a donc formation de grands cristaux dépourvus de défauts. C'est dans ces conditions que l'on produit la silicalite-1 [15].

- Par réarrangement :

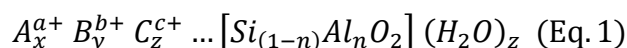


Dans le second mécanisme en revanche la formation de la zéolithe est réalisée par le réarrangement de la phase solide amorphe du gel en un solide cristallisé [16], [17].

Burkett et Davis proposent eux-aussi un mécanisme, mais celui-ci est basé sur la réaction de rejet du structurant organique par les molécules d'eau : la clathratisation [18].

Certaines structures zéolithiques nécessitent la présence d'un structurant. Certes, les réactifs présents dans le gel de synthèse s'organisent autour du structurant lors de la cristallisation, mais il n'est pas toujours possible de définir précisément quel effet peut avoir le structurant sur ces mêmes réactifs. Des travaux ont montré qu'il n'y a pas toujours de relation établie entre la forme du structurant et la structure de la zéolithe [13].

La composition chimique d'une zéolithe peut s'écrire sous la forme générale [19] :



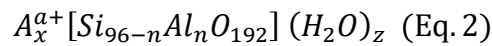
$$x \times a + y \times b + z \times c + \dots = n$$

Dans l'équation 1, A, B et C sont les cations compensateurs de charge, de valences respectives a, b et c, z est le taux d'hydratation de la zéolithe et le nombre d'atomes d'aluminium est défini par n. Parce que les degrés d'oxydation du silicium et de l'aluminium sont différents ( $Si^{4+}$  et  $Al^{3+}$ ), l'introduction d'atomes d'aluminium dans la charpente zéolithique génère un excès de charges négatives. Cette charge est compensée par des cations situés en position extra-réseau, d'où la présence des cations A, B et C. Ces cations peuvent être de différentes natures, il s'agit le plus souvent de métaux alcalins ( $Na^+$ ,  $Li^+$ ...) ou alcalino-terreux ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ...). La compensation de charge peut également être assurée par des molécules organiques, les ions ammonium ayant servi à la synthèse, ou des protons.

De plus, l'enchaînement des atomes d'aluminium est régi par la règle de Löwenstein [20], [21]. Celle-ci interdit, du fait de leur interaction défavorable, la présence de deux tétraèdres  $AlO_4^-$  consécutifs dans la charpente, c'est pourquoi le rapport molaire Si/Al demeure toujours strictement supérieur ou égal à 1.

## 2) Les zéolithes de topologie MFI

La zéolithe ZSM-5 de code structural **MFI** [11] est une zéolithe à pores moyens définie par un système de canaux 3D à 10 MR et largement utilisée en pétrochimie, par exemple lors des procédés OTG et MTG, de l'alkylation des aromatiques ou de l'isomérisation des xylènes [19]. Très souvent, les chimistes travaillant sur les zéolithes préfèrent utiliser une formule chimique par maille élémentaire et la formule chimique globale de la zéolithe ZSM-5 s'écrit comme suit :



- A est le cation compensateur de charge de valence a et  $x \times a = n$ ,
- z est le taux d'hydratation de la zéolithe

Lorsque n vaut 0, il n'y a pas de cation compensateur de charges et la maille élémentaire a pour formule  $[Si_{96}O_{192}]$ . Cette maille a pour nom silicalite-1. Dans le cas de la silicalite-1, puisqu'il n'y a pas de cation compensateur de charge, la zéolithe est donc hydrophobe. Cette propriété permet à la silicalite-1 d'être utilisée dans la séparation de milieux aqueux [22]–[24]. De plus, puisqu'il n'y a pas d'aluminium, la silicalite-1 ne présente donc qu'une faible acidité. Cette acidité est due aux groupes silanols. Selon Arudra et al. cette acidité pourrait faciliter la formation d'ions carbenium lors de la réaction catalytique du 1-butène en propène [25].

## 2.1 Synthèse

La zéolithe ZSM-5 est préparée par synthèse hydrothermale en utilisant des ions tétrapropylammonium comme agents structurants. Plusieurs lots de zéolithes ZSM-5 ont été préparés en faisant varier les conditions de synthèse afin d'obtenir des matériaux avec des propriétés physico-chimiques contrôlées (tailles de particule, rapport molaire Si/Al de charpente).

### a) Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés pour la synthèse hydrothermale des MFI sont regroupés dans le Tableau 1 :

Tableau 1 : Réactifs utilisés pour la synthèse hydrothermale des MFI.

Source	Réactif	Pureté	Fournisseur
Silicium	TEOS Tétraéthylorthosilicate $Si(OCH_2CH_3)_4$	> 98 %	Sigma-Aldrich
	Metasilicate de sodium pentahydraté $Na_2SiO_3 + 5H_2O$	> 95 %	Sigma-Aldrich
	Aerosil 130	> 99,8 %	Evonik
	Germes de silicalite	---	IS2M
Aluminium	Sulfate d'aluminium hexadecahydraté	> 98 %	Fluka Pharm.



## CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES

	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 16\text{H}_2\text{O}$		
	$\text{NaAlO}_2$	> 99,9 %	Strem Chemicals
Sodium	$\text{NaCl}$	> 99 %	Carlo Erba RPE
Ions hydroxydes	$\text{NaOH}$	> 97 %	Carlo Erba
Ions fluorures	$\text{NH}_4\text{F}$	> 98 %	Fluka (Silicalite-1) Sigma-Aldrich (tailles des particules)
Structurant	TPABr Bromure de tétrapropylammonium $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{Br})$	> 98 %	Fluka
	TPAOH 40 % Hydroxyde de tétrapropylammonium $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{OH})$	100 %	Alfa Aesar
Solvant	Eau distillée	---	IS2M
---	$\text{H}_2\text{SO}_4$	> 95 %	Sigma-Aldrich

### *b) Valeurs intermédiaires du rapport molaire Si/Al*

Ali et al. [26] ont mis en place une méthode de synthèse dans le but d'étudier l'effet du rapport Si/Al sur certaines des propriétés physico-chimiques des zéolithes : la morphologie, l'acidité, et la taille des particules. Nous allons utiliser cette méthode pour produire des matériaux avec trois valeurs de rapport Si/Al : 12, 20 et 35.

L'hydrogel est préparé à partir de 4 solutions :

Solution A =  $\text{H}_2\text{O} + \text{TPABr} + \text{NaCl}$

Solution B =  $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 16\text{H}_2\text{O}) + \text{A}$

Solution C =  $(\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$ , chauffage à 70°C.

Solution D =  $\text{TPABr} + \text{NaOH} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Après dissolution complète, les solutions A et B sont mélangées ce qui conduit à une précipitation. Après redissolution complète du précipité, la solution C est ajoutée sous agitation vigoureuse et va entraîner le début du processus de gélification.

La composition du gel obtenu est  $1,00 \text{ Na}_2\text{SiO}_3 : \gamma \text{ Al}_2\text{SO}_4 : 0,07 \text{ TPABr} : 1,9 \text{ NaCl} : 0,13 \text{ NaOH} : 50,6 \text{ H}_2\text{O}$

Le coefficient «  $\gamma$  » détermine donc le rapport molaire Si/Al du gel.

Puis, durant 12 heures, le pH est régulièrement ajusté à  $10,0 \pm 0,1$  à l'aide d'acide sulfurique et au goutte-à-goutte. Le gel est ensuite transféré dans un autoclave (AmAr MaxiTech 750 mL) pour subir le traitement hydrothermal. La température de l'autoclave est contrôlée par ordinateur, le profil de température est représenté dans la figure 5. La solution est ensuite filtrée et lavée pendant 1 h avec de l'eau distillée à plusieurs reprises jusqu'à ce que le pH du filtrat soit neutre. Le dernier résidu obtenu, qui se présente sous forme d'une pâte thixotrope, est séché à  $90^\circ\text{C}$  pendant une nuit. L'agent structurant organique est éliminé par calcination dans un four à moufle sous flux d'air, le profil de température est donné dans la figure 6.

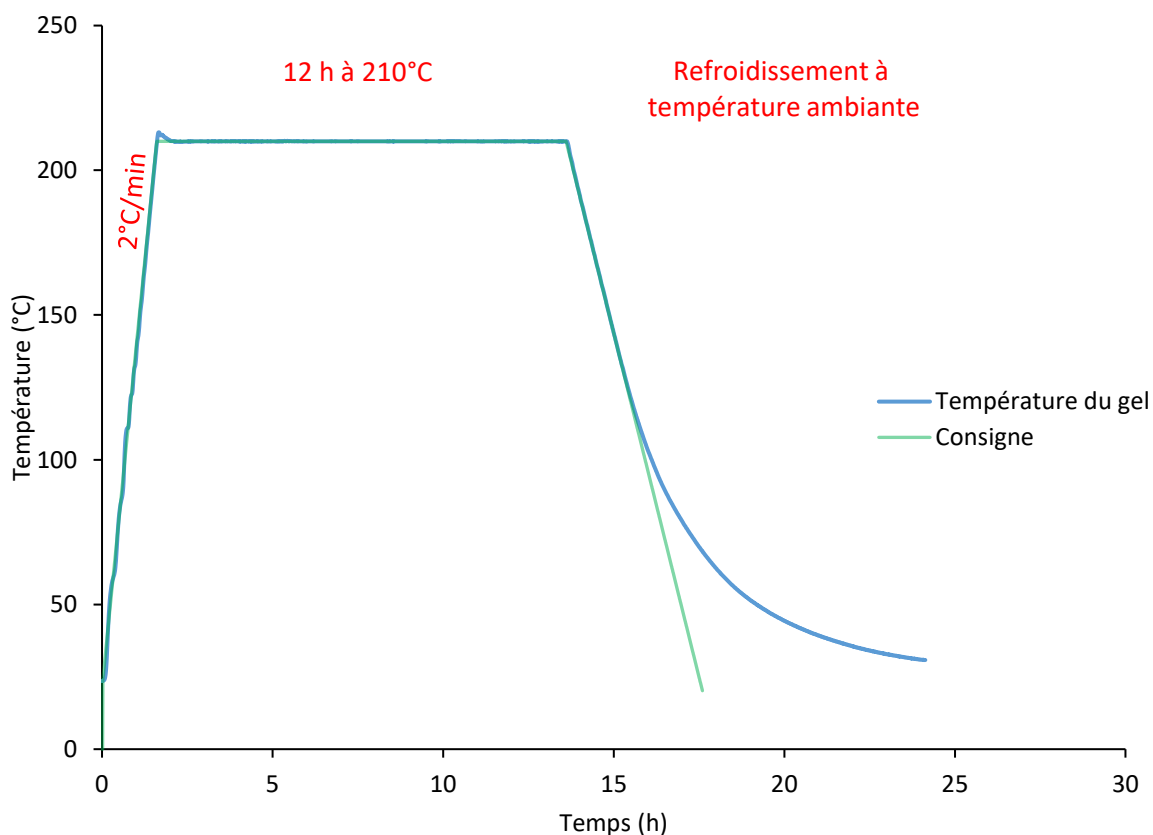


Figure 5 : Profil de consigne et température réelle du milieu réactionnel lors du traitement hydrothermal.

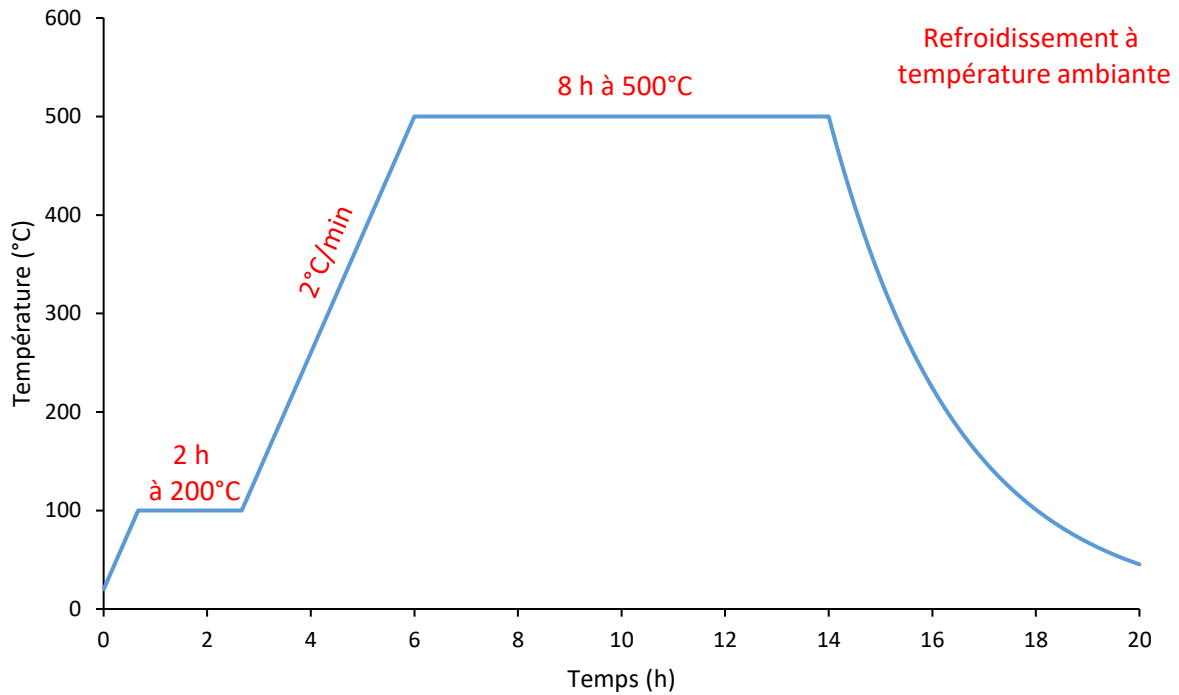
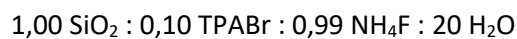


Figure 6 : Profil de température utilisé pour la calcination sous air des zéolithes brutes de synthèse.

*c) Silicalite-1 de rapport Si/Al = ∞*

La silicalite-1 est préparée par la voie fluorure. Cette voie a été mise au point et développée à l'université de Mulhouse [15], [27]. Cette méthode consiste dans un premier temps à préparer sous agitation et dans une chemise en téflon une solution d'eau, de TPABr, et de fluorure d'ammonium. Ensuite, des germes de silicalite-1 sont ajoutés et mélangés avec l'Aerosil. Le gel obtenu a pour composition :



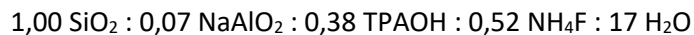
Le gel est transféré dans un flacon en polypropylène fermé hermétiquement puis placé dans une étuve pendant 22 jours à 90 °C. Après le traitement hydrothermal, l'échantillon est filtré, lavé à l'eau distillée, séché puis calciné pendant 6 h à 550°C sous air avec une montée en température de 2°C/mn.

*d) Contrôle de la taille des particules*

Zhijian et son équipe [28] ont abordé l'influence de la taille des cristaux sur leurs performances catalytiques en étudiant la conversion du méthanol en essence. En modifiant certains paramètres de synthèse, ils ont pu préparer des lots de zéolithes ZSM-5 dont la taille des cristallites est monodisperse et est comprise entre 0,1 et 30 µm, tout en maintenant un rapport molaire Si/Al proche de 25. Dans

cette étude, des échantillons possédant trois tailles de particules différentes ont été préparés en utilisant la même procédure :

- **0,1  $\mu\text{m}$**  : Le TPAOH est dissous dans l'eau distillée et mélangé avec  $\text{NaAlO}_2$  à température ambiante pendant 15 minutes. Le TEOS est ensuite ajouté au goutte-à-goutte sous agitation magnétique. La composition du gel est 1,00  $\text{SiO}_2$  : 0,05  $\text{NaAlO}_2$  : 0,38 TPAOH : 17  $\text{H}_2\text{O}$ . Le gel est maintenu sous agitation pendant une heure à température ambiante, puis 3 heures à 100 °C. La phase de mûrissement du gel est de 20 heures sous agitation à température ambiante. Le mélange est transféré dans un autoclave et placé à l'étuve pendant 48 heures à 180 °C. Une fois refroidie, la suspension est centrifugée et lavée à l'eau déminéralisée.
- **1,5  $\mu\text{m}$**  : Le TPAOH est dissous dans l'eau distillée et mélangé avec  $\text{NaAlO}_2$  à température ambiante pendant 15 minutes. Un ajout de fluorure d'ammonium est ensuite réalisé. Après sa dissolution complète il est suivi sous agitation de l'ajout au goutte-à-goutte du TEOS. La composition du gel est 1,00  $\text{SiO}_2$  : 0,06  $\text{NaAlO}_2$  : 0,38 TPAOH : 0,52  $\text{NH}_4\text{F}$  : 28,33  $\text{H}_2\text{O}$ . Le gel formé est agité 1 heure à température ambiante. Les germes (5% masse de la masse de  $\text{SiO}_2$ ) sont ensuite ajoutés et la suspension est maintenue sous agitation à 100°C pendant 3 heures, et pendant 20 heures à température ambiante. L'échantillon est ensuite soumis à un traitement hydrothermal à 180 °C pendant 71 heures.
- **15  $\mu\text{m}$**  : Cette synthèse est identique à la précédente à l'exception des germes qui ne sont pas ajoutés dans ce cas. La composition du gel est :



Les échantillons décrits ci-dessus sont ensuite séchés une nuit à 100 °C et calcinés sous air pendant 5 h à 550 °C. La forme protonée est obtenue en échangeant trois fois pendant 4 heures le matériau avec une solution de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2 M chauffée à 60 °C. A l'issue du dernier échange, l'échantillon est calciné à 500 °C pendant 5 h afin d'éliminer l'ammoniac.

### 2.2 Morphologie

Les images MEB a, b et c présentées sur la figure 7 correspondent à des échantillons obtenus en utilisant le mode opératoire permettant de modifier le rapport Si/Al. Les images montrent que les particules se présentent sous la forme d'agglomérats. En revanche, dans le cas de la silicalite-1 (image d de la figure 7), les particules apparaissent sous la forme de plaquettes. Comme le montre la figure 8, le mode opératoire permettant de contrôler la taille des particules ne produit pas d'agglomérats.

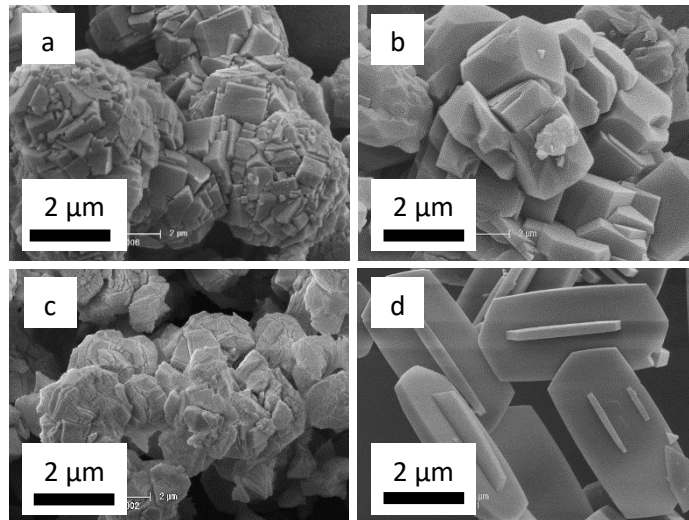


Figure 7 : Micrographies obtenues par MEB des échantillons de MFI : a) ZSM-5 de rapport Si/Al = 12 ; b) ZSM-5 de rapport Si/Al = 20 ; c) ZSM-5 de rapport Si/Al = 35 ; d) Silicalite-1.

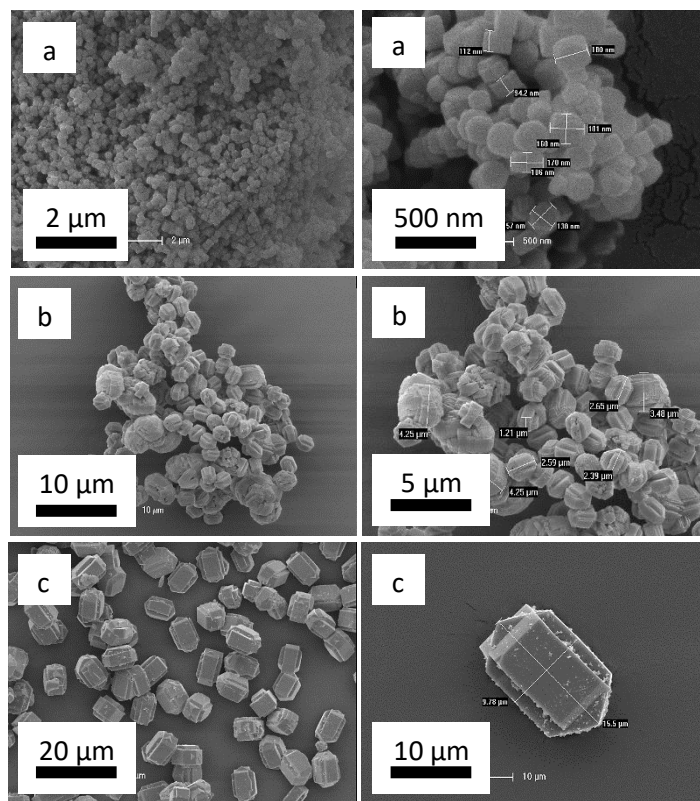


Figure 8 : Micrographies obtenues par MEB des échantillons de ZSM-5 : a) Particules de 150 nm, b) Particules de 1,5 μm, c) Particules de 15 μm.

2.3 Structure

La zéolithe ZSM-5 cristallise dans un système orthorhombique de symétrie  $Pnma$  (groupe d'espace n°62), dont les paramètres de maille sont  $a = 20,1 \text{ \AA}$ ,  $b = 19,9 \text{ \AA}$ , et  $c = 13,4 \text{ \AA}$ .

L'organisation spécifique des tétraèdres au sein de la zéolithe engendre un système tridimensionnel de canaux formé par deux types de canaux à 10 MR (Figure 9.A). Comme illustré sur les figures 9.B et 9.C, les canaux droits parallèles à l'axe  $[010]$  et dont les ouvertures sont légèrement elliptiques ( $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ ), intersectent les canaux sinusoïdaux parallèles à l'axe  $[100]$  et dont les ouvertures sont un peu plus larges ( $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ ) [3].

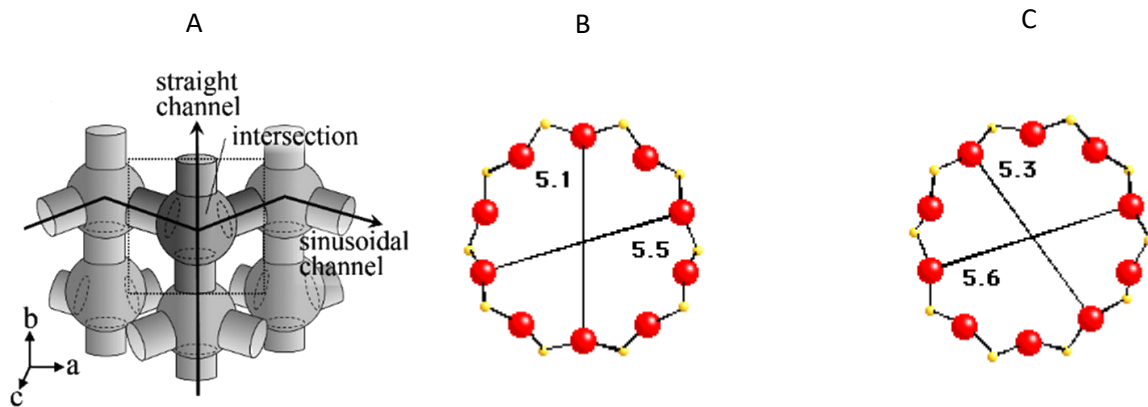


Figure 9 : Représentation schématique du système de canaux des zéolithes de code structural **MFI** [29] (A). En B et C sont représentées les ouvertures des canaux droits (B) et sinusoïdaux (C). Les dimensions indiquées sont en angströms.

La zéolithe Silicalite-1 est une variété allotropique de son homologue ZSM-5. Sa maille est monoclinique de symétrie  $P2_1/n$  et subit une transformation de phase à 340 K, vers une maille orthorhombique de symétrie  $Pnma$  [30]–[32].

## II. Modifications chimiques post-synthèse des zéolithes

Ce paragraphe a pour but de décrire les protocoles expérimentaux qui nous permettront de modifier les zéolithes par traitement post-synthèse de désilication et désalumination.

### 1) Création de mésoporosité : traitements alcalins

Le tableau 2 ci-dessous répertorie la liste des réactifs utilisés :

Tableau 2 : Liste des réactifs utilisés.

Réactif	Pureté	Fournisseur
Solution de NaOH	> 97 %	Carlo Erba
TPAOH	1,0 M dans H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich
Eau ultra-pure	---	IC2MP
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	98 %	Sigma-Aldrich
HCl	37 %	Sigma-Aldrich

Les traitements alcalins ont été élaborés suivant le mode opératoire mis en place par Abelló et al [33]. Ces traitements ont été réalisés en mettant en contact pendant trente minutes à 65 ou 85°C la zéolithe Si/Al = 20 avec une solution basique de manière à avoir un ratio volume-zéolithe égal à 30 mL/g. Deux types de traitements basiques ont été réalisés. Le premier traitement consistait en l'utilisation d'une solution de soude 0,2 M et le second en l'utilisation d'un mélange de soude et d'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH). Dans ce mélange, les concentrations en TPAOH et en NaOH sont toutes deux fixées à 0,2 M. La stœchiométrie du mélange a été choisie sur la base des données de la littérature [34] pour lesquelles la valeur optimale du rapport  $\frac{n(TPAOH)}{n(TPAOH)+n(NaOH)}$  est égale à 0,4.

Après trente minutes de traitement, la suspension est refroidie rapidement dans un bain de glace. Elle est ensuite centrifugée, et la zéolithe est lavée à l'eau déminéralisée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. L'échantillon est ensuite séché puis échangé à trois reprises sous la forme NH<sub>4</sub><sup>+</sup> à l'aide d'une solution de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 2M pendant 1 heure à 60°C. La forme protonée est obtenue par calcination sous air à 500°C pendant 8 heures, le matériau ayant préalablement été préparé à 200°C pendant 2 heures.

Tous les paramètres expérimentaux décrits ci-dessus : température, concentration, ratio zéolithe/volume et durée du traitement, ont été un à un évalués par Groën et al. et constituent les conditions optimales de désilication [35].

Puisque la désilication peut générer des débris inorganiques dans la porosité de la zéolithe, la zéolithe est donc soumise dans un deuxième temps à un lavage acide doux. Ce lavage acide s'effectue à 30 °C à l'aide d'acide chlorhydrique 0,5 M pendant 10 min avec un ratio de 10 mL/g.

## 2) Ajustement de l'acidité de Brønsted : steaming

Le tableau 3 ci-dessous rassemble la liste des réactifs utilisés pour le traitement vapeur :

*Tableau 3 : Liste des réactifs utilisés pour le traitement vapeur.*

Réactif	Pureté	Fournisseur
HCl	37 %	Sigma-Aldrich
Eau ultra-pure	---	IC2MP

Les traitements de steaming ont été élaborés suivant le mode opératoire mis en place par Kubo et al [36]. Ces traitements ont été réalisés dans un réacteur en mettant en contact pendant quatre heures à 500, 550 et 600°C la zéolithe de référence MFI\_SA20 avec un mélange précis de vapeur d'eau et de diazote, de manière à avoir un rapport molaire H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> égal à 1,83. Il s'agit d'un lit traversé d'une épaisseur de 1 cm. La vapeur est générée à partir d'un réservoir d'eau, dont l'eau est conduite jusqu'au réacteur via une ligne chauffante configurée à 180°C. Après ces quatre heures de réaction, le réacteur contenant la zéolithe refroidit à température ambiante. Le Tableau 4 ci-dessous répertorie les conditions opératoires pour le steaming d'un gramme de zéolithe à 500°C.



## CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES

Tableau 4 : Conditions expérimentales pour le traitement vapeur de 1 gramme de zéolithe.

Description	N° étape	Rampe °C/mn	T °C	Temps		Air mL/mn	N <sub>2</sub> mL/mn	H <sub>2</sub> O g/h
				mn	h			
Préparation	1	1	100	---	---	100	---	---
	2	0	100	120	2	100	---	---
	3	10	500	---	---	---	195	---
Stabilisation T°C	4	0	500	80	1,33	---	195	---
Steaming	5	0	500	240	4	---	195	2,9
Elimination H <sub>2</sub> O	6	0	500	80	1,33	---	195	---
	7	0	500	400	6,67	10	---	---

Puisque le traitement vapeur génère des débris inorganiques dans la porosité de la zéolithe, la zéolithe est donc soumise dans un deuxième temps à un lavage acide doux. Ce lavage acide s'effectue à l'aide d'acide chlorhydrique 0,2 M à 30°C pendant 10 mn avec un ratio de 10 mL/g.

### 3) Ajustement de l'acidité de Lewis : traitement chimique

Le tableau 5 ci-dessous donne la liste des réactifs utilisés :

Tableau 5 : Liste des réactifs utilisés pour le traitement chimique.

Réactif	Pureté	Fournisseur
AHFS	98 %	Sigma-Aldrich
Eau ultra-pure	---	IC2MP

Dans le but d'éliminer totalement l'influence des espèces extra-réseau créées par le traitement vapeur à 550°C, l'échantillon a subi à la suite du steaming un traitement à l'agent chimique hexafluorosilicate d'ammonium (noté AHFS). Ce traitement consiste à mettre la zéolithe en contact avec une solution de AHFS 0,06 M pendant 5 h à 80°C avec un rapport zéolithe/solution de 1 g pour 40 mL, de manière à avoir quatre molécules de AHFS pour un atome d'aluminium [37].

### III. Incorporation d'une molécule sonde dans le volume poreux des zéolithes

#### 1) La molécule choisie pour l'étude

Le *t*-stilbène (*t*-St) est une molécule aromatique dont le potentiel d'ionisation est égal à 7,8 eV. Cette molécule a été choisie pour cette étude d'une part, car sa morphologie (0,54 nm de largeur) lui permet de pénétrer et diffuser dans les canaux de la zéolithe ZSM-5, et d'autre part, parce que son potentiel d'ionisation est suffisamment bas pour permettre son ionisation spontanée sous confinement [38][39]. De plus, la valeur relativement élevée du potentiel d'oxydation du radical  $t\text{-St}^{\bullet}$  (1,52 V vs ECS) favorise des transferts de charges post ionisation par capture d'un autre électron de la zéolithe.

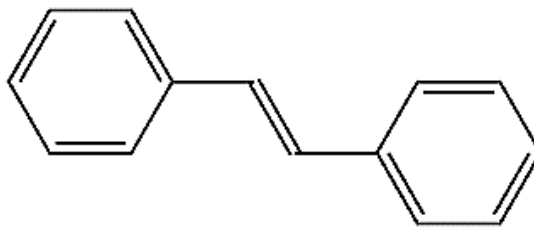


Figure 10 : *trans*-stilbène (*t*-St).

#### 2) Préparation des échantillons

##### 2.1 Déshydratation des matériaux

Les zéolithes sont des solides poreux très hydrophiles du fait de la présence de cation compensateur de charge dans leur porosité. La déshydratation est donc une étape essentielle avant toute utilisation de la zéolithe comme adsorbant. Une masse calculée de zéolithe hydratée est pesée afin d'obtenir après déshydratation 1 g de zéolithe sèche. La zéolithe est introduite dans un réacteur en silice qui est ensuite placé dans un four tubulaire. Le programme thermique du four est représenté dans la figure 11. La déshydratation de la zéolithe se déroule sous flux d'argon sec.

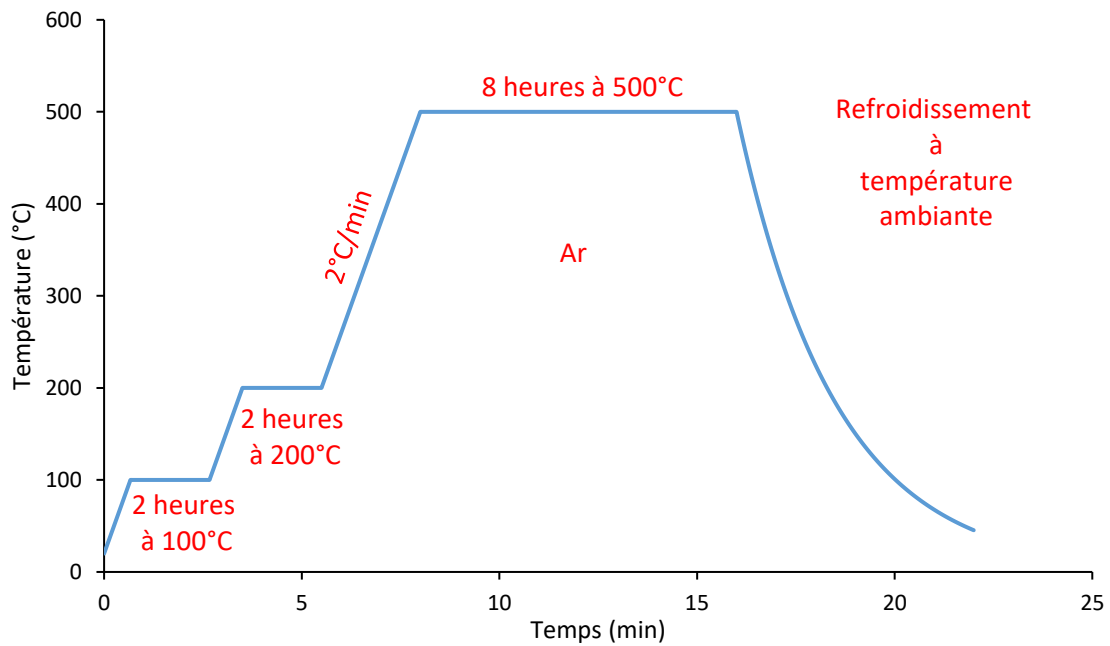


Figure 11 : Programme de montée en température du traitement thermique des zéolithes.

## 2.2 Adsorption des molécules

L'adsorption des molécules étudiées dans les zéolithes déshydratées est réalisée par mélange des solides en l'absence de solvant sous atmosphère d'argon dans le réacteur contenant la zéolithe déshydratée. Le matériau poreux est placé dans le compartiment supérieur du réacteur, des quantités calculées d'adsorbat sont introduites dans le compartiment contenant la zéolithe déshydratée et calcinée. Le mélange mécanique des deux solides est réalisé par une agitation énergique. L'adsorption des molécules a alors lieu progressivement par sublimation pendant plusieurs semaines voire plusieurs mois.

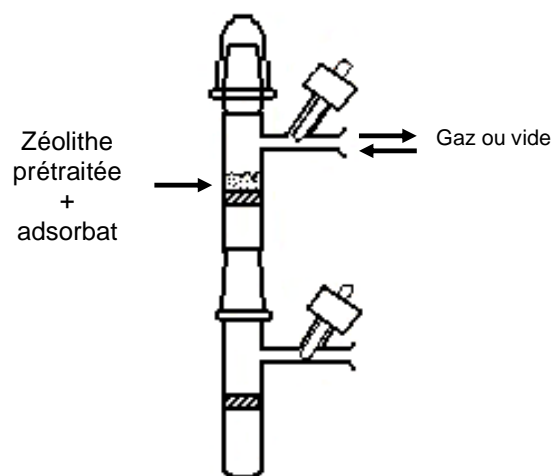


Figure 12 : La cellule d'adsorption [38].

### 2.3 Cellule d'analyse

L'échantillon est transféré du réacteur vers une cellule en silice « suprasil » (figure 13). Par la suite, l'échantillon est stocké à l'abri de la lumière dans une étuve à 40 °C.

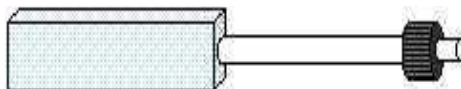


Figure 13 : Les cellules d'analyse in-situ UV-visible [38].

## IV. Caractérisation des matériaux

De nombreuses techniques ont été utilisées pour caractériser les propriétés physico-chimiques des matériaux et les états de charges séparées.

### 1) Caractérisation des propriétés physico-chimiques

#### 1.1 Techniques d'analyse élémentaire

##### a) La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins permet de déterminer la topologie de la zéolithe, de mettre en évidence le degré de cristallinité des matériaux modifiés et de déterminer le cas échéant la taille des cristallites.

Les diffractogrammes sont enregistrés par un appareil X'Pert Pro de PANalytical à l'aide de la radiation  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ . Après un broyage fin, les échantillons ont été compactés dans des portes-échantillons à chargement par l'arrière de diamètre d'ouverture de 16 mm. Les enregistrements ont été réalisés entre  $3 < 2\theta < 50^\circ$  avec un pas d'analyse de  $2\theta = 0,017^\circ$  et un temps par pas de 220 ms. Des fentes de divergence 1/16, des fentes de Soller de 0,04 rad, des fentes anti-diffusion 1/8 ainsi qu'une longueur active de  $2,12^\circ$  du détecteur X'Cellerator ont été utilisés comme configuration d'analyse. Un exemple de diffractogramme réalisé dans ces conditions d'analyse est donné sur la figure 14.

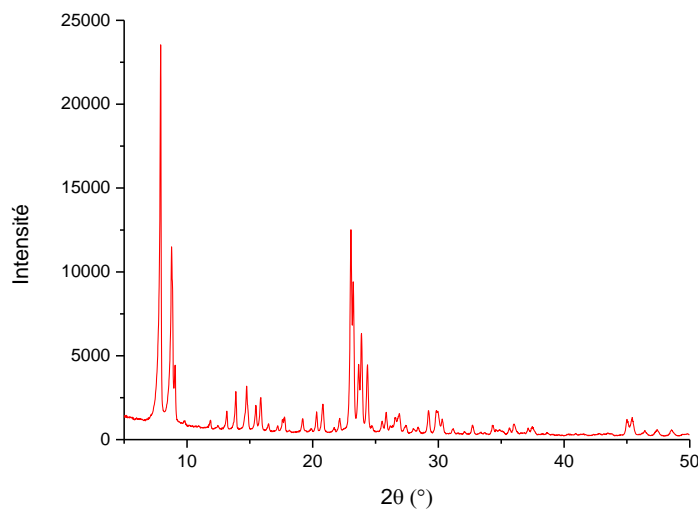


Figure 14 : Diffractogramme de la zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al = 20.

### *b) La fluorescence X*

La spectrométrie de fluorescence X est une technique qui permet l'identification des éléments présents dans un échantillon solide ou liquide mais aussi la détermination des teneurs correspondantes. Les atomes excités par des rayons X vont émettre des photons X par fluorescence, et leur énergie (i.e. la longueur d'onde) sera caractéristique des éléments présents. En plus de l'analyse qualitative, la spectrométrie de fluorescence X permet aussi l'analyse quantitative, le nombre de photons émis étant proportionnel à la concentration de l'élément dans l'échantillon. L'appareil utilisé au laboratoire est un spectromètre MagiX de PHILIPS, équipé d'un tube de puissance 2,4 kW (anode en rhodium). 200 mg de l'échantillon sont broyés finement dans un mortier en agate avant d'être mis sous forme de pastille sous une pression de 7 tonnes. L'analyse est théoriquement possible pour les éléments de numéro atomique supérieur à 5 car la détermination des éléments légers B, C, N, O et F est délicate en raison de leurs faibles énergies de fluorescence.

### *c) La spectrométrie à plasma à couplage inductif ICP-OES*

La spectrométrie ICP-OES est aussi une technique qui permet la quantification des éléments présents dans une zéolithe et dont la limite de détection est de l'ordre du ppm. Cette technique nécessite une minéralisation préalable de la zéolithe. La minéralisation consiste à mettre en contact 20 mg de zéolithe avec 4 mL de HNO<sub>3</sub> 70 %, 2 mL de HCl 30 %, et 2 mL de HF 40 % dans un réacteur fermé et placé dans un micro-onde (Anton Paar Multiwave 3000). L'excès de HF est ensuite complexé à l'aide d'une solution de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, le mélange est encore placé au micro-onde. La solution obtenue est analysée par un spectromètre Perkin Elmer 2000 DV.

### *d) Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire*

L'usage de cette technique de caractérisation a pour but de déterminer l'environnement local (nombre et type d'atomes voisins) du silicium et de l'aluminium.

#### <sup>29</sup>Si RMN

La RMN du silicium a été utilisée dans le but de déterminer le nombre d'atomes d'aluminium situés dans son environnement proche ainsi que l'éventuelle présence de groupements OH terminaux.

Cette détermination débute par la mise en évidence de groupements OH en utilisant le transfert de polarisation du proton vers le silicium. Ce transfert a pour effet d'exalter le signal RMN du silicium lorsqu'un groupe OH est relié à celui-ci. A l'aide de cette information, il est alors possible d'attribuer toutes bandes observées sur le spectre RMN du <sup>29</sup>Si. La position des bandes renseigne sur le nombre

d'atomes d'aluminium reliés au silicium via l'oxygène : plus le déplacement chimique (position) est proche de 0 ppm, plus il y a d'aluminium (figure 15). Le tableau 6 ci-dessous attribue pour chaque position de bande l'espèce chimique correspondante dans le cas d'une zéolithe ZSM-5 [40], [41].

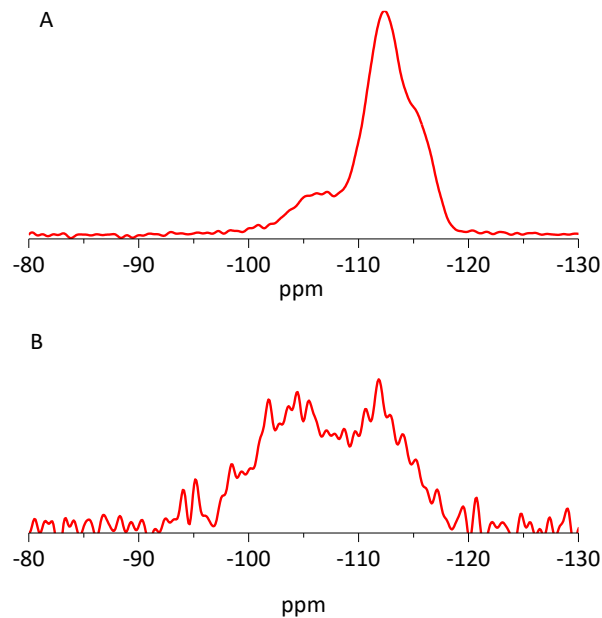


Figure 15 : Spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  en A et CP MAS  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$  en B d'une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al = 20.

Tableau 6 : Tableau d'attribution des bandes RMN du  $^{29}\text{Si}$  caractéristiques d'une zéolithe ZSM-5 (Si/Al = 20).

Position des bandes	-95 ppm	-106 ppm	-112 ppm	-116 ppm
Attribution	Q <sup>3</sup> et Si(2Al)	SiOH et Si(1Al)	Q <sup>4</sup> Si(OAl)	Q <sup>4</sup> Si(OAl)

Le rapport Si/Al<sub>f</sub> de charpente peut être déterminé à partir de l'attribution des bandes référencées dans le tableau 6 et de leur intensité relative en utilisant la formule ci-après [42] :

$$Si/Al_f = \frac{\sum_{n=0}^4 I(nAl)}{\sum_{n=0}^4 0,25 \times n \times I(nAl)} \quad (\text{Eq. 3})$$

Même si des groupes SiOH sont mis en évidence dans le spectre  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$  CPMAS, leur quantité relative reste négligeable et les bandes à -95 et -106 ppm seront respectivement attribuées aux espèces Si(2Al) et Si(1Al) dans le cadre du calcul de Si/Al<sub>f</sub>.

Les analyses par RMN du  $^{29}\text{Si}$  ont été effectuées à l'aide d'un appareil Bruker Avance II 300WB ( $B_0 = 7,1$  T) opérant à 59,59 MHz pour le  $^{29}\text{Si}$  et 300 MHz pour le  $^1\text{H}$ . Les paramètres d'acquisition sont décrits ci-dessous :

- Les spectres MAS  $^{29}\text{Si}$  ont été enregistrés avec découplage du  $^1\text{H}$  pendant l'acquisition. La durée des impulsions est de 2,3  $\mu\text{s}$ , ce qui correspond à un angle de  $\pi/6$ , avec un temps de répétition de 80 s. L'échantillon sous forme de poudre est compacté dans un rotor cylindrique en zircone de 7 mm. Celui-ci est mis en rotation à une fréquence de 4 kHz autour d'un axe incliné de  $54,7^\circ$  par rapport au champ magnétique statique  $B_0$  (Magic-Angle-Spinning : MAS). Les déplacements chimiques de  $^{29}\text{Si}$  sont référencés par rapport au tétraméthylsilane (TMS).
- Les spectres obtenus par transfert de polarisation  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP-MAS ont été obtenus en utilisant une durée d'impulsion de 4,3  $\mu\text{s}$  correspond à un angle de  $\pi/2$ , un temps de contact de 4 ms, et un temps de recyclage de 5 s, en accord avec le  $T_1$  du  $^1\text{H}$  [43]. Ici aussi l'angle entre l'axe du rotor est le champ  $B_0$  vaut  $54,7^\circ$  et un découplage du  $^1\text{H}$  est également appliqué pendant l'acquisition

### $^{27}\text{Al}$ RMN

L'usage de la RMN de l'aluminium permet de déterminer la coordinence de l'aluminium. Les spectres  $^{27}\text{Al}$  RMN de la zéolithe ZSM-5 présentent, comme le montre la figure 16, deux contributions principales situées à environ 54 et 0 ppm. Ces contributions correspondent respectivement à l'aluminium en environnement tétraédrique et octaédrique [41], [44]. Le rapport des intensités relatives de leurs bandes respectives permet de déterminer le rapport  $\text{Si}/\text{Al}_{\text{IV}}$ , où  $\text{Al}_{\text{IV}}$  signifie aluminium tétraédrique de charpente. De plus, dans certains cas, notamment dans le cas des zéolithes modifiées par traitement vapeur, une troisième bande apparaît autour de 30 ppm. Selon la littérature cette bande correspondrait à l'aluminium dont la coordinence (ou nombre de coordination) est de 5 (typiquement bipyramidal à base triangulaire) [45]–[47], ou de 4 (tétraédrique) très distordue [48].



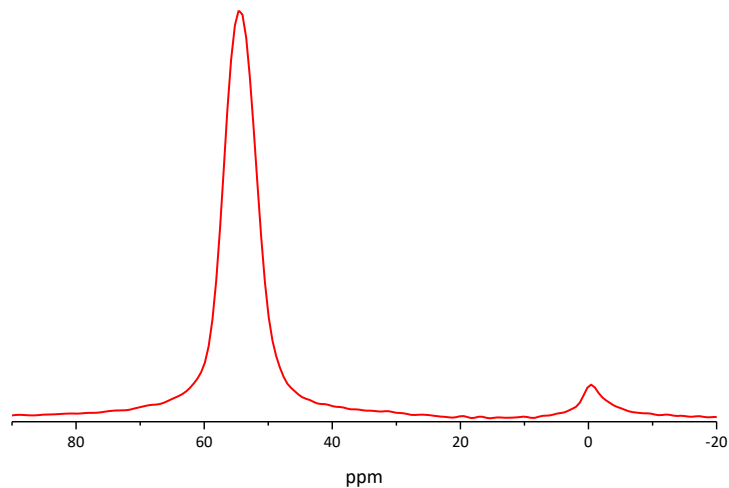


Figure 16 : Spectre  $^{27}\text{Al}$  RMN d'une zéolithe ZSM-5 de rapport  $\text{Si}/\text{Al} = 20$ .

La caractérisation par RMN de l'aluminium 27 permet de déterminer le rapport  $\text{Si}/\text{Al}_{IV}$  à l'aide de la formule ci-dessous :

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}_{IV}} = \frac{\text{Si}}{\text{Al}_g} \times \frac{100}{\% 54 \text{ ppm}} \quad (\text{Eq. 4})$$

où  $\text{Si}/\text{Al}_g$  est le rapport global déterminé par fluorescence X ou ICP.

Le rapport  $\text{Si}/\text{Al}_{IV}$  permet ensuite de déterminer la formule de maille en considérant l'aluminium tétraédrique comme intra-réseau, et l'aluminium octaédrique comme extra-réseau :

$$n(\text{Al}_{IV}) = \frac{96}{1 + \text{Si}/\text{Al}_{IV}} \quad (\text{Eq. 3}) \quad \text{et} \quad n(\text{Al}_{VI}) = n(\text{Al}_{IV}) \times \frac{\% 0 \text{ ppm}}{\% 54 \text{ ppm}} \quad (\text{Eq. 5})$$

En ce qui concerne les paramètres d'acquisition, les spectres  $^{27}\text{Al}$  MAS ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance II 400WB ( $B_0 = 9,4 \text{ T}$ ) opérant à 104,2 MHz (fréquence de Larmor de l'aluminium). L'échantillon sous forme de poudre est compacté dans un rotor cylindrique de 4 mm de diamètre en zircon qui est mis en rotation à une fréquence de 12 kHz autour d'un axe incliné de  $54,7^\circ$  par rapport à  $B_0$ . Les déplacements chimiques de  $^{27}\text{Al}$  sont référencés par rapport à une solution aqueuse de nitrate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ). La durée des impulsions est de 0,5  $\mu\text{s}$  qui correspond à un angle de  $\pi/12$ , de façon à obtenir des spectres quantitatifs, et le temps de répétition est de 0,5 s [43]. Les décompositions des spectres RMN effectuées afin de déterminer les intensités relatives des espèces correspondantes ont été réalisées à l'aide du logiciel DMFit. Les spectres ont été déconvolués en utilisant le modèle CZsimple.

### 1.2 La microscopie électronique

En microscopie électronique à balayage, la préparation des échantillons s'effectue de la manière suivante : quelques milligrammes de solide sont déposés sur une pastille adhésive fixée sur le porte-échantillon puis métallisés (10 à 20 nm d'or) par pulvérisation cathodique. Le microscope utilisé est le modèle PHILIPS XL 30 FEG.

Pour la microscopie électronique en transmission, les échantillons sont préparés en étant dispersés directement dans l'éthanol et à l'aide d'ultrasons. De plus, certaines observations ont été effectuées sur des coupes de zéolithes. Pour réaliser ces coupes, les zéolithes ont d'abord été broyées puis placées dans une résine. Des coupes de 70 nm d'épaisseur sont obtenues à partir de cette résine. Le microscope utilisé est le modèle JEOL 2100 UHR dont le flux d'électron est généré par une pointe en  $\text{LaB}_6$ .

### 1.3 Techniques d'adsorption et de désorption

#### *a) Physisorption d'azote à 77 K*

La manométrie d'adsorption d'azote permet, à l'aide de différentes méthodes, d'estimer le volume poreux et la surface spécifique des échantillons calcinés, i.e. dont la porosité a été libérée.

Les calculs de volume poreux et de surface spécifique sont basés sur l'allure de l'isotherme d'adsorption d'azote : cette courbe représente l'ensemble des états d'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée, pour des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de la substance adsorbable. Le tracé d'une isotherme d'adsorption nécessite de mesurer la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre de l'adsorbable gazeux. Cette mesure s'effectue en plaçant le solide à étudier, préalablement dégazé afin de libérer au mieux la porosité, dans une cellule de mesure dont le volume est connu. La pression d'azote introduite dans le doseur est mesurée ( $p_i$ ), puis le gaz est introduit dans la cellule d'adsorption. La pression diminue progressivement du fait de l'adsorption de certaines molécules d'azote dans la porosité du solide. Lorsque la pression ne varie plus, celle-ci est mesurée ( $p_f$ ). Pour chaque dose d'azote introduite, la quantité de gaz adsorbée peut être calculée à partir des valeurs  $p_i$  et  $p_f$  à condition de connaître la température et le volume dans lequel se trouve le gaz ; ce dernier est habituellement appelé "volume mort". Cette méthode basée sur l'introduction d'une succession de doses d'azote permet de tracer l'isotherme d'adsorption point par point, en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable et de sa pression saturante, à la température considérée (-196°C, ou 77 K).

Différentes formes d'isothermes d'adsorption et la présence d'une hystérèse peuvent être obtenues, elles permettent de déterminer la nature de la porosité des échantillons à partir de la classification faite par l'IUPAC (figure 17) [49].

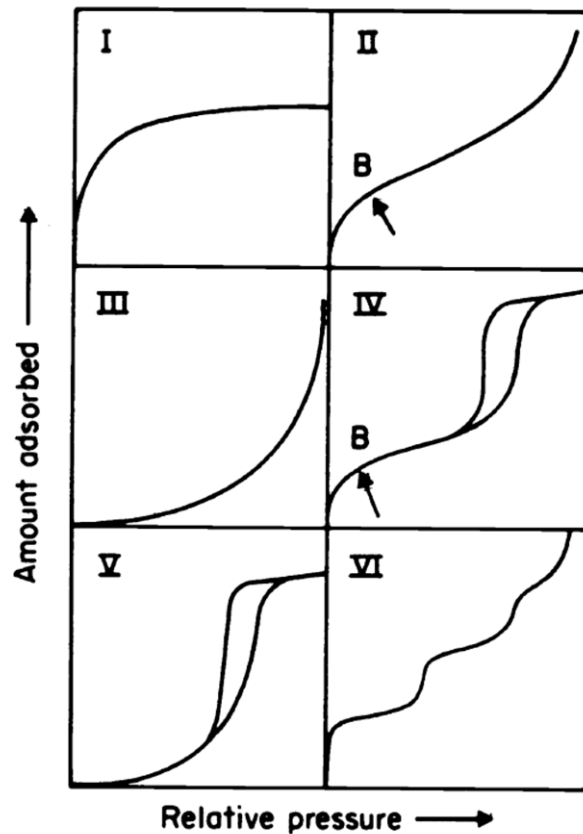


Figure 17 : Diagramme d'adsorption des différents types de porosité [30].

Au cours de la phase d'adsorption, la pression pour chaque mesure va donc augmenter jusqu'à une valeur limite notée  $p_0$  correspondant à la pression de vapeur saturante de l'azote gazeux à 77 K (à cette pression l'azote liquide est en équilibre avec l'azote en phase gaz). Lors de la phase de désorption qui est étudiée selon un principe tout à fait similaire, la pression diminue de  $p_0$  jusqu'à être nulle.

L'isotherme d'adsorption peut être décomposée en quatre étapes successives (figure 18) :

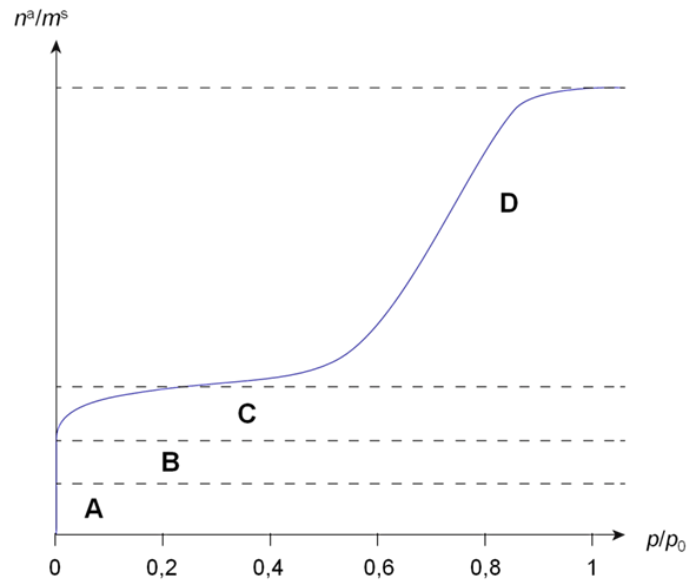


Figure 18 : Exemple d'isotherme d'adsorption composite (type I + type IV) [50].

Lorsque l'adsorbable est mis en contact de l'adsorbant préalablement dégazé, l'adsorption se produit en premier lieu (c'est-à-dire aux pressions relatives les plus faibles, domaine A) sur les "centres les plus actifs" de la surface qui sont constitués par des défauts cristallins, des impuretés, etc. Les molécules adsorbées sur ces centres actifs sont le plus fortement liées. C'est aussi aux pressions relatives les plus basses que se remplissent les micropores les plus étroits, pour une certaine valeur de la pression relative (domaine B). Le domaine C est celui de l'adsorption monomoléculaire : à la fin de ce domaine, on peut considérer que, statistiquement, la surface du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées. Puis, lorsque la pression relative d'équilibre augmente (domaine D), la surface du solide se recouvre d'une couche qui s'épaissit progressivement : l'adsorption est alors multimoléculaire. A partir d'une certaine pression, on peut observer, dans le domaine D, une augmentation plus rapide de l'adsorption, due au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Enfin, lorsque la pression du gaz atteint la pression de vapeur saturante ( $p/p_0 = 1$ ), le gaz se liquéfie et la quantité de substance gazeuse qui disparaît du milieu réactionnel tend vers l'infini. Généralement, l'isotherme de désorption a la même allure que celle d'adsorption, mais pour certains échantillons, la désorption est retardée et se traduit par une hystérèse sur l'isotherme d'adsorption-désorption.

Les propriétés texturales ont été déterminées par physisorption d'azote réalisée à 77 K sur un ASAP 2010 de la société Micromeritics. Avant l'analyse, les échantillons sont dégazés sous vide secondaire pendant 12 h à 350°C.

Les zéolithes sont des matériaux microporeux donnant lieu à des isothermes d'adsorption d'azote de type I. Le volume poreux est déterminé par le volume d'azote adsorbé à  $P/P_0 = 0,98$  sur la branche d'adsorption de l'isotherme. La surface spécifique est calculée à l'aide de l'équation BET [50]. Le volume microporeux est déterminé à partir du diagramme  $\alpha_s$  [50]. La distribution des mésopores créés lors des différents traitements post-synthèse est obtenue en utilisant l'algorithme de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

*b) Mesure de l'acidité par adsorption-désorption de pyridine*

Une zéolithe est dite acide quand les cations compensateurs de la charpente sont des protons. Cette propriété acide joue un rôle très important en catalyse acide et lors de l'adsorption de molécules possédant des fonctions basiques. Deux types d'acidité peuvent y être distingués : l'acidité de Brønsted et l'acidité de Lewis.

Les sites acides de Brønsted sont des groupements hydroxyles dits pontés : Al-OH-Si (figure 19.A), situés entre un atome de silicium et un atome d'aluminium. Les sites acides de Lewis peuvent être des atomes d'aluminium tri-coordonnés dans la charpente ou des oxydes d'aluminium (par exemple  $AlO^+$  ou  $Al_xO_y^{n+}$ ) en position extra-réseau, appelés espèces extra-réseau (figure 19.B) ou des cations échangeables qui se comportent comme des accepteurs d'électrons (figure 19.C).

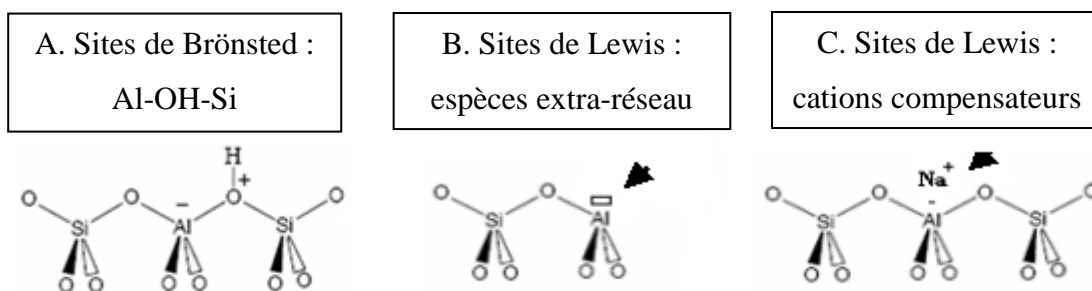


Figure 19 : Exemples de sites acides de Brønsted (a) et de Lewis (b et c) dans les zéolithes.

Le suivi par adsorption et thermo-désorption de la pyridine à 150°C permet de quantifier les sites acides de Brønsted et de Lewis. Ces analyses sont effectuées dans le domaine du moyen infrarouge entre 400 et 4000  $cm^{-1}$ . Ces mesures sont faites en transmission au travers d'une pastille de 16 mm de diamètre et d'une surface de 2  $cm^2$ . La pastille est réalisée avec une presse hydraulique sous une pression de 0,3 t. $cm^{-2}$ .

Avant toute mesure IR, les échantillons sont activés sous un débit d'air de 60 mL.min<sup>-1</sup> pendant 12 heures à 450°C. Après refroidissement de l'échantillon jusqu'à 200°C, la cellule est mise sous vide secondaire pendant 1 heure. L'injection de la pyridine à 150°C sous une pression de 2 mbar est réalisée pendant 10 minutes. L'élimination de la totalité de la pyridine physisorbée est obtenue après traitement sous vide secondaire pendant 1 heure à 150°C : la disparition des bandes relatives à la pyridine physisorbée (1593, 1580, 1439 cm<sup>-1</sup>) est observée. Seules demeurent les bandes de la pyridine liée aux sites acides de Brønsted (ion pyridinium PyH<sup>+</sup>, 1545 cm<sup>-1</sup>) et de la pyridine coordonnée aux sites de Lewis (PyL, 1454 cm<sup>-1</sup>). Ces bandes correspondent au mode de vibration  $\nu_{19b}$  de la pyridine, en interaction avec les sites acides.

La thermo-désorption de pyridine est ensuite réalisée sous vide secondaire à quatre températures (150, 250, 350 et 450°C). Pour chaque température de désorption, les spectres IR dans la région de 1111-4000 cm<sup>-1</sup> sont enregistrés à température ambiante.

La quantification des sites acides de Brønsted et de Lewis est faite à partir de la soustraction des spectres obtenus après adsorption de pyridine pour les différentes températures et du spectre obtenu après activation. Les coefficients d'extinction molaire de ces deux bandes ont été déterminés au laboratoire et sont égales à 1,13 cm.μmol<sup>-1</sup> pour la bande PyH<sup>+</sup> et 1,28 cm. μmol<sup>-1</sup> pour la bande PyL [51]. La bande observée à 1490 cm<sup>-1</sup> résulte de la contribution des deux types de sites et ne permet pas de quantification. Les quantités de sites acides par gramme de zéolithe sont déterminées à partir de la relation suivante, l'erreur est de 5 % :

$$Q = \frac{A \times S}{\xi \times m} \times 1000 \text{ (Eq. 6)}$$

A : aire des bandes infrarouge (cm<sup>-1</sup>)

S : surface de la pastille (cm<sup>2</sup>)

ξ : coefficient d'extinction molaire (cm.μmol<sup>-1</sup>)

m : masse de la pastille (mg)

Les spectres IR sont réalisés en transmission avec un spectrophotomètre Thermo-Nicolet dont la résolution est de 2 cm<sup>-1</sup>.

Les spectres enregistrés par l'appareil englobent aussi la zone des hydroxydes, située entre 3500 et 3800 cm<sup>-1</sup>. Cinq bandes apparaissent dans cette zone :

- La bande à 3780 cm<sup>-1</sup> serait attribuée soit à des espèces aluminiques extra-réseau [52], soit à des aluminols tricoordinés partiellement liés à la charpente zéolithique [53].

- La bande située à  $3745\text{ cm}^{-1}$  correspond aux silanols isolés et situés sur la surface externe. Cette bande présente un épaulement à  $3725\text{ cm}^{-1}$  qui est associé aux silanols terminaux situés dans une chaîne de liaison hydrogène [54].
- $3660\text{ cm}^{-1}$ : cette bande est associée aux élongations des hydroxyles situés sur les espèces aluminiques extra-réseau [55]. Les bandes situées à  $3780$  et  $3360\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongations d'hydroxyles rattachés à l'aluminium susceptibles de générer de l'acidité de Lewis.
- $3614\text{ cm}^{-1}$ : cette bande est attribuée à l'élongation des hydroxyles pontés responsables de l'acidité de Brønsted [54].

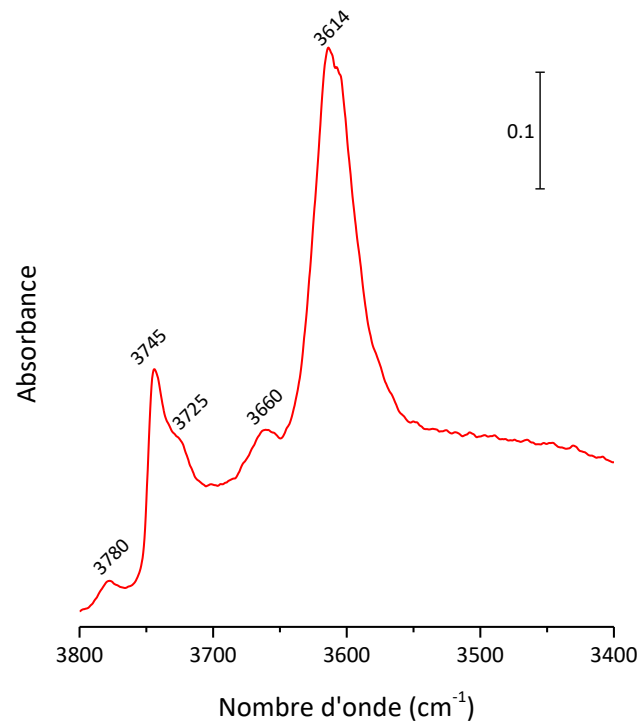


Figure 20 : Spectres IR d'une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al = 20.

## 2) Caractérisation des processus de transferts de charges

### 2.1 Absorption UV-visible par réflexion diffuse

Cette technique de caractérisation a été utilisée car elle permet à la fois d'observer les états de charges séparées mais aussi leur évolution dans le temps.

La spectroscopie d'absorption électronique est caractéristique des transitions électroniques de type  $S_n \leftarrow S_0$  des espèces présentes dans le milieu. Compte tenu de la nature pulvérulente de nos matériaux les spectres d'absorption électronique UV-visible sont réalisés par réflexion diffuse. En effet, la réflexion résulte de deux contributions :

- **La réflexion spéculaire  $R_s$** , qui provient de la réflexion directe de la lumière sur la surface des grains orientés.
- **La réflexion diffuse  $R_d$** , le rayonnement pénètre à l'intérieur du milieu granuleux et subit plusieurs réflexions avant de pouvoir rejoindre la surface. La lumière est alors diffusée de manière isotrope.

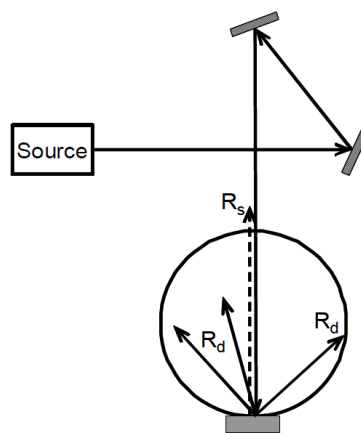


Figure 21 : Le phénomène de réflexion spéculaire et diffuse, et la sphère d'intégration.

Lorsque l'échantillon à analyser est de nature pulvérulente, c'est-à-dire que la taille des particules vaut moins de  $2 \mu\text{m}$ , la contribution de la réflexion spéculaire devient négligeable devant le phénomène de réflexion diffuse.

Différents modèles théoriques ont été développés. Parmi eux le modèle de Kubelka-Munk est le plus simple et le plus largement appliqué. Dans ce modèle la réflectance  $R$  est reliée au coefficient d'absorption  $K$  et au coefficient de diffusion  $S$  par [56] :

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \sim C \quad (\text{Eq. 7})$$

$F$  est appelée fonction de Kubelka-Munk.

De manière analogue à la loi de Beer-Lambert, la fonction de Kubelka-Munk permet d'exprimer l'intensité spectrale en fonction de la concentration de l'espèce absorbante. Cependant, cette relation de proportionnalité n'est valable qu'en considérant les hypothèses suivantes :



- Le milieu est homogène et isotrope.
- Le coefficient S est invariant sur tout le domaine spectral.
- La réflexion spéculaire n'intervient pas dans le spectre.
- Le milieu est de profondeur semi infinie depuis l'interface gaz/solide.

Les conditions expérimentales ci-dessous permettent de satisfaire à l'ensemble de ces hypothèses :

- Le composé est dilué dans une matrice hautement diffusante, la zéolithe en occurrence.
- L'échantillon est homogène à l'échelle macroscopique (taille des particules  $\approx 2 \mu\text{m}$ ).
- Le dispositif expérimental est tel que seule la contribution diffuse est analysée.
- Une épaisseur de quelques millimètres est considérée comme un milieu semi-infini.

Les spectres d'absorption électronique ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à double faisceau Varian Cary 5000, muni d'une sphère d'intégration externe recouverte de sulfate de baryum adaptée à l'analyse en réflexion diffuse. La correction de ligne de base est effectuée à l'aide de deux pastilles de blanc organique. Le domaine spectral étudié s'étend de 200 à 1800 nm avec une résolution spectrale de 1 nm. L'échantillon est analysé directement dans sa cuve d'analyse. Une zéolithe de même topologie et de même cation compensateur de charges que celle contenant l'espèce adsorbée à analyser est utilisée comme référence. Le spectre d'absorption est réalisé en mode réflectance puis converti en unités Kubelka-Munk (équation 7).

### 2.2 Spectroscopie de diffusion Raman

Afin d'obtenir des informations structurales sur les molécules adsorbées et mieux appréhender l'effet de l'environnement, notamment par l'observation des intensités relatives des bandes correspondant aux différentes espèces intermédiaires réactionnelles créées, les échantillons ont été analysés par spectroscopie Raman. Dans le cadre de ce travail, les spectres Raman ont été enregistrés de deux manières différentes en utilisant soit un spectromètre dispersif soit un spectromètre à transformée de Fourier. Avec la technologie de type dispersive, les spectres ont été enregistrés avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un micro-Raman Horiba HR Evolution muni d'un microscope 50x et d'un Laser solide 515 nm (Cobolt). Les paramètres optimaux tels que la densité du filtre, le nombre d'acquisitions, le temps d'enregistrement et la densité du réseau ont été établis pour chaque échantillon. Le choix d'une longueur d'onde excitatrice dans le domaine du visible est motivé par la possibilité d'exalter certaines bandes associées à des espèces moins concentrées en profitant d'un effet de résonance par excitation dans la bande d'absorption des chromophores. Au contraire, avec un spectromètre à transformée de Fourier, l'emploi d'une longueur d'onde excitatrice dans le proche infrarouge permet non seulement

## CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES

d'exciter les molécules hors des transitions électroniques mais aussi de ne pas exciter les luminescences parasites. Les spectres Raman à transformée de Fourier ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Bruker de type RFS 100/S utilisant une excitatrice à 1064 nm (laser Nd:YAG). La puissance utilisée est comprise entre 2 et 100 mW. L'enregistrement des spectres est réalisé sur le domaine spectral 4000-100  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Le rapport signal sur bruit est acceptable pour un nombre d'accumulation de l'ordre de 600 scans.

## Bibliographie

- [1] M. Dodin, "Synthèse de nouveaux solides microporeux à base de silice en présence de structurants organiques originaux," Université de Haute Alsace, 2010.
- [2] E. Universalis, "ZÉOLITES," *Encyclopædia Universalis*. [Online]. Available: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/zeolites/>. [Accessed: 31-Oct-2017].
- [3] C. Baerlocher and L. B. McCusker, "Database of Zeolite Structures." [Online]. Available: <http://www.iza-structure.org/databases/>. [Accessed: 08-Oct-2017].
- [4] M. Guisnet and J.-P. Gilson, Eds., *Zeolites for cleaner technologies*. London: Imperial College Press, 2002.
- [5] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, and A. McNaught, Eds., "micropore in catalysis," in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2.1.0., Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009.
- [6] G. L. Price, "Professor Geoffrey L. Price Zeolite Page," *TU Chemical Engineering*. [Online]. Available: <http://www.personal.utulsa.edu/~geoffrey-price/zeolite/>. [Accessed: 21-Jul-2017].
- [7] "3D drawing of zeolite framework." [Online]. Available: [http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_3d\\_JSmol.php](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_3d_JSmol.php). [Accessed: 05-Feb-2015].
- [8] C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. Olson, W. M. Meier, International Zeolite Association, and Structure Commission, *Atlas of zeolite framework types*. Amsterdam; Boston: Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association by Elsevier, 2007.
- [9] R. E. Morris, "Modular materials from zeolite-like building blocks," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 9, pp. 931–938, Feb. 2005.
- [10] C. Baerlocher, L. B. McCusker, and D. H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, 6th rev. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [11] "Crystalline zeolite zsm-5 and method of preparing the same."
- [12] B. Harbuzaru, J.-L. Paillaud, J. Patarin, and N. Bats, "IM-12 crystallized solid and its process of preparation," US7074385 B2, 11-Jul-2006.
- [13] G. Winé and M.-J. Ledoux, *Synthèse de zéolithe BETA sur du  $\beta$ -SiC et dans des nanotubes de carbone: application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts*. Strasbourg, France: Université Louis Pasteur, 2004.
- [14] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, and W. M. Meier, "36. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues," *J. Chem. Soc. Resumed*, vol. 0, no. 0, pp. 195–208, Jan. 1959.
- [15] J. L. Guth, H. Kessler, and R. Wey, "New Route to Pentasil-Type Zeolites Using a Non Alkaline Medium in the Presence of Fluoride Ions," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 28, Supplement C vols., Y. Murakami, A. Iijima, and J. W. Ward, Eds. Elsevier, 1986, pp. 121–128.
- [16] E. M. Flanigen and D. W. Breck, "137th National Meeting of the ACS," Cleveland, Ohio, 1960.
- [17] J.-L. Guth and P. Caultet, "Synthèse des zéolites. Perspectives d'avenir," *J. Chim. Phys.*, vol. 83, pp. 155–175, 1986.
- [18] S. L. Burkett and M. E. Davis, "Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Si-ZSM-5: An Investigation by Intermolecular  $1\text{H}$ - $29\text{Si}$  CP MAS NMR," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 17, pp. 4647–4653, Apr. 1994.

- [19] D. Plee, "Zéolites," *Techniques de l'ingénieur Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie*, 10-2003.
- [20] W. Lowenstein, "The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates," *Am. Mineral.*, vol. 39, pp. 92–96, 1954.
- [21] M.-C. Silaghi, *Ab initio Molecular Modelling of the Dealumination and Desilication Mechanisms of Relevant Zeolite Frameworks*. Lyon, École normale supérieure, 2014.
- [22] S. Hu, W. Ren, D. Cai, T. C. Hughes, P. Qin, and T. Tan, "A mixed matrix membrane for butanol pervaporation based on micron-sized silicalite-1 as macro-crosslinkers," *J. Membr. Sci.*, vol. 533, no. Supplement C, pp. 270–278, Jul. 2017.
- [23] K. Ueno *et al.*, "High-performance silicalite-1 membranes on porous tubular silica supports for separation of ethanol/water mixtures," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 187, no. Supplement C, pp. 343–354, Oct. 2017.
- [24] X. Zhuang, X. Chen, Y. Su, J. Luo, W. Cao, and Y. Wan, "Improved performance of PDMS/silicalite-1 pervaporation membranes via designing new silicalite-1 particles," *J. Membr. Sci.*, vol. 493, no. Supplement C, pp. 37–45, Nov. 2015.
- [25] P. Arudra, T. I. Bhuiyan, M. N. Akhtar, A. M. Aitani, S. S. Al-Khattaf, and H. Hattori, "Silicalite-1 As Efficient Catalyst for Production of Propene from 1-Butene," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 11, pp. 4205–4214, Nov. 2014.
- [26] M. A. Ali, B. Brisdon, and W. J. Thomas, "Synthesis, characterization and catalytic activity of ZSM-5 zeolites having variable silicon-to-aluminum ratios," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 252, no. 1, pp. 149–162, Oct. 2003.
- [27] H. Robson, *Verified Synthesis of Zeolitic Materials*. Burlington: Elsevier, 2001.
- [28] Institution of Engineers Australia, Z. Wan, C. Wang, H. Yang, and D. Zhang, *Effect of Crystal Size of ZSM-5 on its Catalytic Activity for Methanol to Gasoline Conversion*. Brisbane, Australia, 2013.
- [29] S. Fujiyama, S. Seino, N. Kamiya, K. Nishi, K. Yoza, and Y. Yokomori, "Adsorption structures of non-aromatic hydrocarbons on silicalite-1 using the single-crystal X-ray diffraction method," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 30, pp. 15839–15845, Jul. 2014.
- [30] H. van Koningsveld, J. C. Jansen, and H. van Bekkum, "The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5," *Zeolites*, vol. 10, no. 4, pp. 235–242, Apr. 1990.
- [31] H. van Koningsveld, "High-temperature (350 K) orthorhombic framework structure of zeolite H-ZSM-5," *Acta Crystallogr. B*, vol. 46, no. 6, pp. 731–735, Dec. 1990.
- [32] I. Kabalan *et al.*, "Influence of downsizing of zeolite crystals on the orthorhombic  $\leftrightarrow$  monoclinic phase transition in pure silica MFI-type," *Solid State Sci.*, vol. 58, no. Supplement C, pp. 111–114, Aug. 2016.
- [33] J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, and S. Abelló, "Zeolite Catalysts with Tunable Hierarchy Factor by Pore-Growth Moderators," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 24, pp. 3972–3979, Dec. 2009.
- [34] J. Ahmadpour and M. Taghizadeh, "Selective production of propylene from methanol over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites treated with NaOH and NaOH/tetrapropylammonium hydroxide," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 18, no. 8, pp. 834–847, Aug. 2015.
- [35] J. C. Groen, "Mesoporous zeolites obtained by desilication," Technische Universiteit Delft, 2007.

- [36] K. Kubo, H. Iida, S. Namba, and A. Igarashi, "Effect of steaming on acidity and catalytic performance of H-ZSM-5 and P/H-ZSM-5 as naphtha to olefin catalysts," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 188, pp. 23–29, Apr. 2014.
- [37] S. Schallmoser *et al.*, "Impact of the local environment of Brønsted acid sites in ZSM-5 on the catalytic activity in n-pentane cracking," *J. Catal.*, vol. 316, pp. 93–102, Jul. 2014.
- [38] M. Hureau, "Séparation de charges de molécules linéaires insérées dans des zéolithes à canaux," Thèse de doctorat, Université Lille 1 - Sciences et technologies, France, 2007.
- [39] M. Hureau, A. Moissette, H. Vezin, C. Brémard, and M. Orio, "Influence of Confinement Effect on Electron Transfers Induced by t-Stilbene Sorption in Medium Pore Acidic Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 2, pp. 1812–1825, Jan. 2012.
- [40] "29Si NMR," *Pergamon Mater. Ser.*, vol. 6, pp. 201–268, Jan. 2002.
- [41] S. Sklenak *et al.*, "Aluminium siting in the ZSM-5 framework by combination of high resolution 27Al NMR and DFT/MM calculations," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 8, pp. 1237–1247, Feb. 2009.
- [42] G. Engelhardt, U. Lohse, E. Lippmaa, M. Tarmak, and M. Mägi, "29Si-NMR-Untersuchungen zur Verteilung der Silicium- und Aluminiumatome im Alumosilicatgitter von Zeolithen mit Faujasit-Struktur," *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 482, no. 11, pp. 49–64, Nov. 1981.
- [43] D. Massiot *et al.*, "Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra," *Magn. Reson. Chem.*, vol. 40, no. 1, pp. 70–76, Jan. 2002.
- [44] "27Al NMR," *Pergamon Mater. Ser.*, vol. 6, pp. 271–330, Jan. 2002.
- [45] S. M. Cabral de Menezes, Y. L. Lam, K. Damodaran, and M. Pruski, "Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. 1. Identification of aluminum species by 27Al solid-state NMR and characterization of their catalytic properties," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 95, no. 1, pp. 286–295, Oct. 2006.
- [46] J. A. van Bokhoven, A. L. Roest, D. C. Koningsberger, J. T. Miller, G. H. Nachttegaal, and A. P. M. Kentgens, "Changes in Structural and Electronic Properties of the Zeolite Framework Induced by Extraframework Al and La in H-USY and La(x)NaY: A 29Si and 27Al MAS NMR and 27Al MQ MAS NMR Study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 29, pp. 6743–6754, Jul. 2000.
- [47] M.-C. Silaghi, C. Chizallet, J. Sauer, and P. Raybaud, "Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement," *J. Catal.*, vol. 339, pp. 242–255, Jul. 2016.
- [48] J. Sanz, V. Fornés, and A. Corma, "Extraframework aluminium in steam- and SiCl4-dealuminated Y zeolite. A 27Al and 29Si nuclear magnetic resonance study," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 84, no. 9, pp. 3113–3119, Jan. 1988.
- [49] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [50] Françoise Rouquerol, Jean Rouquerol, Isabelle Beurroies, Philip Llewellyn, and Renaud Denoyel, "Texture des matériaux divisés Aire spécifique des matériaux pulvérulents ou nanoporeux," 10-May-2017.
- [51] M. Guisnet, P. Ayrault, C. Coutanceau, M. F. Alvarez, and J. Datka, "Acid properties of dealuminated beta zeolites studied by IR spectroscopy," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 93, no. 8, pp. 1661–1665, Jan. 1997.
- [52] I. Kiricsi *et al.*, "Progress toward Understanding Zeolite .beta. Acidity: An IR and 27Al NMR Spectroscopic Study," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 17, pp. 4627–4634, Apr. 1994.

- [53] A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, and J. C. Lavalley, "Infrared Spectroscopic Study of the Acidobasic Properties of Beta Zeolite," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 2, pp. 286–291, Jan. 2000.
- [54] A. Zecchina *et al.*, "Low-temperature Fourier-transform infrared investigation of the interaction of CO with nanosized ZSM5 and silicalite," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 88, no. 19, pp. 2959–2969, Jan. 1992.
- [55] M. S. Holm *et al.*, "Assessing the acid properties of desilicated ZSM-5 by FTIR using CO and 2,4,6-trimethylpyridine (collidine) as molecular probes," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 356, no. 1, pp. 23–30, Mar. 2009.
- [56] M. Hureau, A. Moissette, A. Legrand, F. Luhez, M. Sliwa, and C. Bremard, "Chemical Control of Photoinduced Charges under Confinement in Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 16, pp. 9092–9105, Apr. 2012.

## Chapitre 3

INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA  
TAILLE DES PARTICULES SUR LES ETATS DE  
CHARGES SEPARÉES DANS LES ZEOLITHES  
DE TOPOLOGIE MFI

## CHAPITRE 3

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>85</b>
<b>I. INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al SUR LES ETATS DE CHARGES SEPARÉES</b> .....	<b>86</b>
1) MATERIAUX ET NOMENCLATURE .....	86
2) ANALYSE DE LA POROSITE DES DIFFERENTS LOTS DE ZEOLITHES ZSM-5 ET SILICALITE-1.....	89
3) ANALYSE STRUCTURALE .....	90
3.1 Diffraction des rayons X.....	90
3.2 Analyse élémentaire et analyse par résonance magnétique nucléaire en phase solide ( <sup>29</sup> Si et <sup>27</sup> Al) .....	91
4) ANALYSE DE L'ACIDITE PAR ADSORPTION/DESORPTION DE PYRIDINE SUIVIE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE .....	95
5) TRANSFERTS DE CHARGES DANS LES ZEOLITHES DE RAPPORTS Si/Al DIFFERENTS .....	102
5.1 Etude par spectroscopie d'absorption UV-vis par réflexion diffuse .....	102
5.2 Etude par spectroscopie Raman .....	113
6) CONCLUSION.....	114
<b>II. INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES SUR LES ETATS DE CHARGES SEPARÉES</b> .....	<b>116</b>
1) MATERIAUX ET NOMENCLATURE .....	116
2) ANALYSE DE LA POROSITE.....	118
3) ANALYSE STRUCTURALE .....	119
3.1 Diffraction des rayons X.....	119
3.2 Analyse élémentaire et analyse par résonance magnétique nucléaire en phase solide ( <sup>29</sup> Si et <sup>27</sup> Al) ...	120
4) ANALYSE DE L'ACIDITE PAR ADSORPTION/DESORPTION DE PYRIDINE SUIVIE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE .....	124
5) INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES SUR LES TRANSFERTS DE CHARGES .....	129
5.1 Etude par spectroscopie d'absorption UV-vis par réflexion diffuse .....	129
5.2 Etude par spectroscopie Raman .....	132
6) CONCLUSION.....	134
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>135</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>136</b>



## Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons d'abord à l'influence du rapport Si/Al sur la réactivité intrazéolithe par la caractérisation des espèces radicalaires formées après adsorption et ionisation d'une molécule sonde, le *t*-stilbène au sein du réseau poreux de zéolithes de type ZSM-5. Même si quelques études bibliographiques semblent indiquer qu'une corrélation entre l'augmentation de la teneur en aluminium et le taux d'ionisation des molécules incorporées et leur stabilisation, les interprétations proposées pour expliquer ce comportement restent incomplètes car les zéolithes sont très souvent pas suffisamment caractérisées [1]–[4]. Par exemple, il a été proposé que l'augmentation de la teneur en aluminium qui diminue la distance moyenne séparant deux atomes d'aluminium peut faciliter les transferts électroniques et assurer une meilleure stabilité au système [5]. Ainsi, l'objectif de cette étude est d'interpréter les mécanismes réactionnels observés en les reliant aux propriétés physico-chimiques intrinsèques des matériaux hôtes déterminées grâce à l'utilisation de nombreuses techniques de caractérisation complémentaires.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié l'influence de la taille des particules sur les transferts de charges. Bien que ce paramètre ait déjà été étudié dans la littérature par Hureau et al. [6], la morphologie des particules utilisées était néanmoins différente puisque les résultats obtenus avec des particules de ZSM-5 conventionnelles de taille micrométrique étaient comparés à ceux de nanoparticules sous forme de nanofeuillets. Il y a donc eu à la fois l'influence de la taille mais aussi celle de la morphologie, par conséquent l'effet de la taille des particules uniquement n'a pas été discriminée. Cependant, il ressort de ce travail que les radicaux cations évoluent plus facilement vers des paires électron/trou stables dans les particules micrométriques car, contrairement aux nanofeuillets, la taille importante des particules micrométriques favorise la délocalisation des électrons. C'est pourquoi, afin de préciser l'influence de la seule taille des particules, nous reportons dans ce chapitre les effets de ce paramètre sur les propriétés physico-chimiques des zéolithes puis sur les processus de transferts de charges.

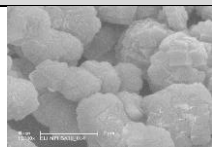
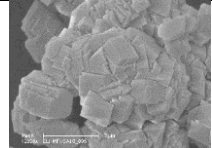
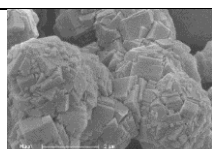
## I. Influence du rapport Si/Al sur les états de charges séparées

### 1) Matériaux et nomenclature

Dans le cadre de ce travail de thèse, des quantités importantes de zéolithes ZSM-5 de rapports Si/Al 12 et 20 ont été nécessaires afin de pouvoir comparer les résultats issus des différents traitements de démétallisation. Ainsi, 50 g de ZSM-5 de rapport Si/Al = 12 et 100 g de ZSM-5 de rapport Si/Al = 20 étaient nécessaires. Etant donné ces quantités et le matériel de laboratoire disponible à l'IS2M, il a donc fallu synthétiser plusieurs lots et ensuite vérifier l'uniformité des caractéristiques physico-chimiques des lots pour pouvoir les mélanger. Une fois mélangés, les matériaux ont été une nouvelle fois caractérisés, mais de manière plus complète (acidité, étude du comportement des états de charges séparées).

Le Tableau 1 ci-dessous montre les caractéristiques physico-chimiques des échantillons issus des trois lots synthétisés pour l'obtention de l'échantillon de rapport Si/Al = 12, ils se présentent sous la forme Na<sup>+</sup> :

Tableau 1 : Tableau de comparaison entre les trois synthèses de ZSM-5 de rapport Si/Al = 12.

Echantillon	% Al <sub>VI</sub> (RMN <sup>27</sup> Al)	Si/Al <sub>global</sub> (FX <sup>1</sup> )	Morphologie des cristaux (MEB)		Adsorption N <sub>2</sub> , 77 K		Masse (g)
					V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	
Synthèse n°1	2 %	12,0	Agrégats		0,143	381	29,70
Synthèse n°2	2 %	12,0	Agrégats		0,134	366	27,50
Synthèse n°3	3 %	12,2	Agrégats		0,142	391	28,31

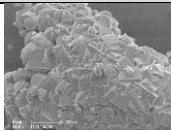
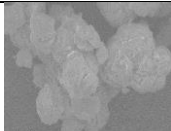
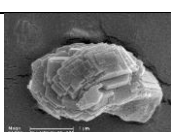
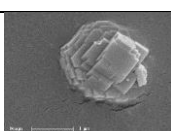
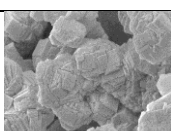
<sup>1</sup> Fluorescence X

### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

Le tableau 1 montre tout d'abord que les trois synthèses ont produit des cristaux homogènes qui se présentent sous la forme d'agrégats. Aucune phase autre que la ZSM-5 n'apparaît. Le rapport Si/Al<sub>global</sub> et la proportion d'EFAl varient très peu d'une synthèse à l'autre. De plus, les volumes microporeux et surfaces spécifiques déterminés à partir des isothermes de physisorption de N<sub>2</sub> à 77 K sont très proches. Ainsi, ces résultats font état de la bonne répétabilité du mode opératoire et autorisent le mélange des trois lots.

Concernant la zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al = 20, cinq lots ont été synthétisés. Le Tableau 2 ci-dessous récapitule les caractéristiques physico-chimiques des cinq matériaux obtenus sous la forme Na<sup>+</sup> :

Tableau 2 : Tableau de comparaison entre les cinq synthèses de ZSM-5 de rapport Si/Al = 20.

Echantillon	% Al <sub>V1</sub> (RMN <sup>27</sup> Al)	Si/Al <sub>global</sub> (FX <sup>1</sup> )	Morphologie des cristaux (MEB)		Adsorption N <sub>2</sub> , 77 K		Masse (g)
					V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	
Synthèse n°1	ND	17,3	Agrégats		0,160	374	21,9
Synthèse n°2	0,9	19,6	Agrégats		0,158	405	27,0
Synthèse n°3	1,97	19,7	Agrégats		0,155	400	25,9
Synthèse n°4	1,03	18,0	Agrégats		0,156	404	25,8
Synthèse n°5	3,8	20,4	Agrégats		0,158	409	26,2

<sup>1</sup> Fluorescence X

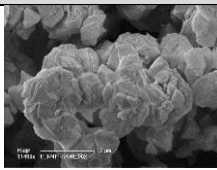
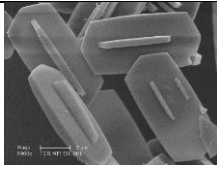
L'observation des cristaux par microscopie électronique à balayage montre que tous les échantillons sont homogènes et se présentent également sous la forme d'agrégats. La détermination de Si/Al<sub>global</sub>

### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

par fluorescence X montre une variation entre 17,3 et 20,4. La proportion d'aluminium extra-réseau varie quant-à-elle entre 0,9 et 3,8 %. L'analyse par physisorption d'azote à 77 K montre que le volume microporeux et la surface spécifique ont des valeurs très proches. Etant donné que le lot 5 se démarque des autres lots avec un rapport Si/Al global et un taux d'EFAL plus élevés, seuls les quatre premiers lots seront mélangés pour constituer le stock de matériau parent ZSM-5 de rapport Si/Al = 20.

Pour compléter cette étude, des échantillons de MFI de rapport 35 et de silicalite-1 ont aussi été utilisés. Ces matériaux sont chacun issus d'un seul lot de synthèse. Les caractéristiques des échantillons sont résumées dans le tableau 3. Les analyses ont été réalisées avec la forme sodique de l'échantillon ZSM-5 Si/Al = 35.

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques et morphologie des MFI de rapport Si/Al  $\geq$  35.

Echantillon	% Al <sub>VI</sub> (RMN <sup>27</sup> Al)	Si/Al <sub>global</sub> (FX <sup>1</sup> )	Morphologie des cristaux (MEB)		Adsorption N <sub>2</sub> , 77 K		Masse (g)
					V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	
ZSM-5 Si/Al = 35	1,37 %	35,0	Agrégats		0,180	398	23,9
Silicalite 1	---	$\infty$	Plaquettes		0,167	375	5,0

De manière identique aux synthèses produisant les ZSM-5 de rapports Si/Al = 12 et 20, les particules de ZSM-5 de rapport Si/Al = 35 apparaissent sous forme d'agglomérats. En revanche les cristaux de silicalite-1 ne sont pas agglomérés et se présentent sous forme de plaquettes (4 x 8  $\mu\text{m}^2$ ) dépourvues d'impuretés.

Les deux lots de rapports Si/Al = 12 et 20 ainsi que la ZSM-5 de rapport Si/Al = 35 ont ensuite été échangés sous forme NH<sub>4</sub><sup>+</sup> par trois échanges successifs avec une solution de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 2 M pendant 4 heures à 60°C, chaque échange étant suivi d'une étape de lavage et de séchage. L'ammoniac est ensuite éliminé par calcination sous air à 500°C pendant 8 heures pour obtenir la forme acide. C'est la

### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

forme acide qui sera caractérisée dans la suite de manuscrit, et ils seront désignés par les sigles suivants :

Tableau 4 : Nomenclature des MFI de rapports Si/Al différents.

Echantillon	Si/Al <sub>global</sub> (Fluorescence X)	Na/Al (Fluorescence X)
MFI_SA12	12,2	0
MFI_SA20	18,9	0
MFI_SA35	34,2	0
MFI_SIL1	∞	---

#### 2) Analyse de la porosité des différents lots de zéolithes ZSM-5 et silicalite-1

Les isothermes de physiorption d'azote réalisées à 77 K sont représentées sur la figure 1 :

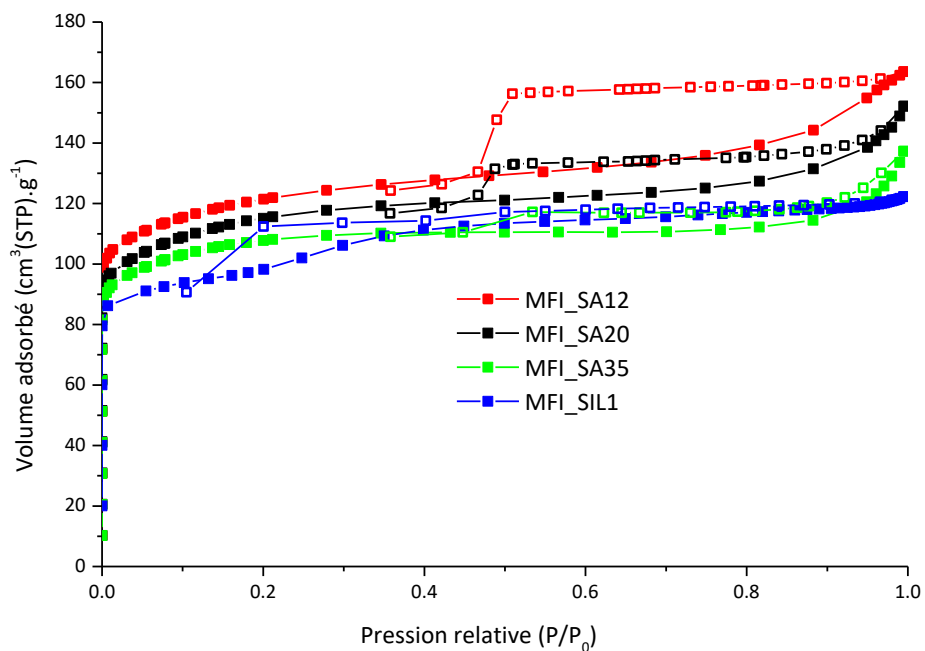


Figure 1 : Isothermes de physiorption d'azote des MFI de rapports Si/Al différents.

### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

Ces isothermes sont de type I, caractéristiques des matériaux microporeux. Dans le cas des échantillons de ZSM-5 de différents rapports Si/Al, une boucle d'hystérèse est observée à la désorption. Cette boucle de type H4 est caractéristique des matériaux zéolithiques dont les cristallites sont agrégées. Cette hystérèse de même que l'augmentation du volume adsorbé aux fortes valeurs de pressions relatives semblent s'accroître quand le rapport Si/Al diminue, cela indique la présence d'un volume mésoporeux intrinsèque plus complexe [7].

Dans le tableau 5 ci-dessous sont répertoriés les résultats issus de l'analyse des isothermes de physisorption d'azote :

Tableau 5 : Volumes microporeux et mésoporeux des MFI obtenus par physisorption de N<sub>2</sub> à 77 K en fonction du rapport Si/Al.

Echantillon	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>méso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
MFI_SA12	0,166	0,080	457
MFI_SA20	0,168	0,056	427
MFI_SA35	0,169	0,030	406
MFI_SIL1	0,167	0,022	375

Le volume microporeux varie peu avec Si/Al et constitue l'essentiel de la porosité de l'échantillon. Par contre, le volume mésoporeux et la surface spécifique augmentent lorsque le rapport Si/Al diminue et montrent la présence de mésopores dont une partie est intergranulaire, en particulier pour les rapports 12 et 20. En outre, la figure 1 montre que l'isotherme d'adsorption de l'échantillon MFI\_SIL1, présente une marche et une boucle d'hystérèse situées dans le domaine des faibles pressions relatives qui s'expliquent par un changement de phase caractéristique de ce matériau [7].

### 3) Analyse structurale

#### 3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée pour vérifier la nature de la phase zéolithique préparée et pour s'assurer de l'absence de phase non désirée ou amorphe. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure 2 ci-dessous.

Les diffractogrammes sont caractéristiques des phases attendues (ZSM-5 ou silicalite-1) et aucune autre phase additionnelle n'est observée. Les positions des pics de diffraction se décalent légèrement vers les petits angles lorsque Si/Al diminue. Ce décalage vers les petits angles est la conséquence de la contraction de la maille cristalline engendrée par la diminution de la teneur en aluminium [8]–[10]. En effet, alors que le silicium et l'aluminium ont sensiblement la même taille, la charge négative portée par l'aluminium a pour effet de dilater la maille lorsque sa teneur augmente [11].

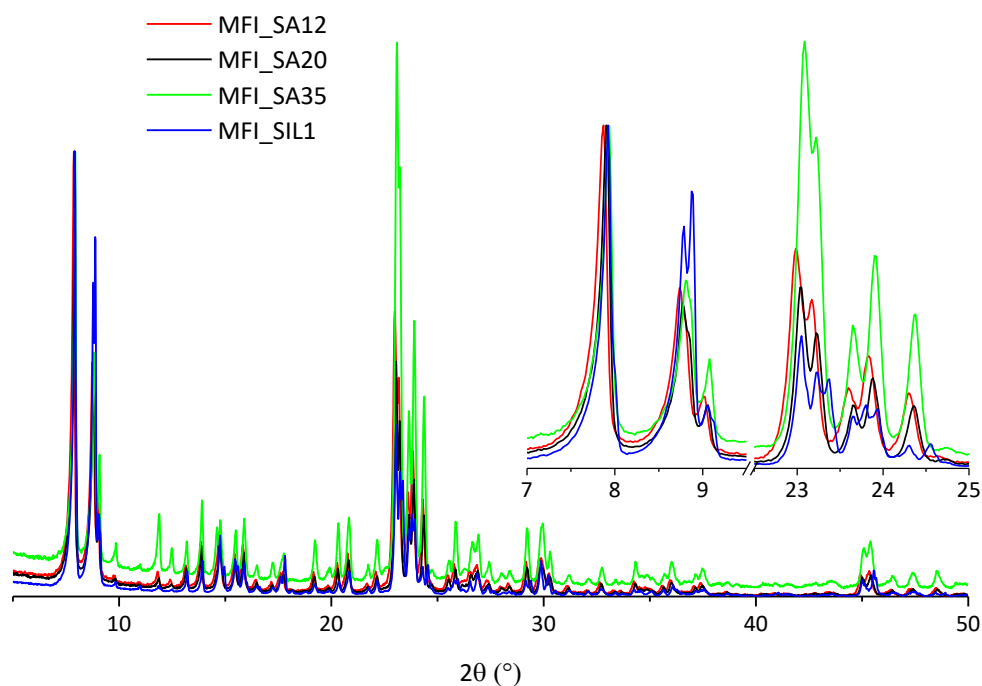


Figure 2 : Diffractogrammes des ZSM-5 de rapports Si/Al différents.

3.2 Analyse élémentaire et analyse par résonance magnétique nucléaire en phase solide ( $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$ )

a) Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des échantillons sous formes protoniques permet de déterminer le rapport global Si/Al et de s'assurer de l'efficacité de l'échange nécessaire pour obtenir la forme acide.

Les résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau 4. Les concentrations en sodium après échange protonique sont inférieures au seuil de détection de la technique (inférieures à 1 atome par maille), par conséquent elles ne seront pas prises en compte dans l'écriture des formules de maille.

b) RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$

Puisque le déplacement chimique de  $^{29}\text{Si}$  dépend de sa coordination avec les groupes OSi et OAl, l'observation des spectres permet donc de déterminer l'environnement du silicium. Les spectres RMN MAS du silicium avec et sans transfert de polarisation du  $^1\text{H}$  vers le  $^{29}\text{Si}$  sont représentés respectivement sur les figures 3.A et 3.B :

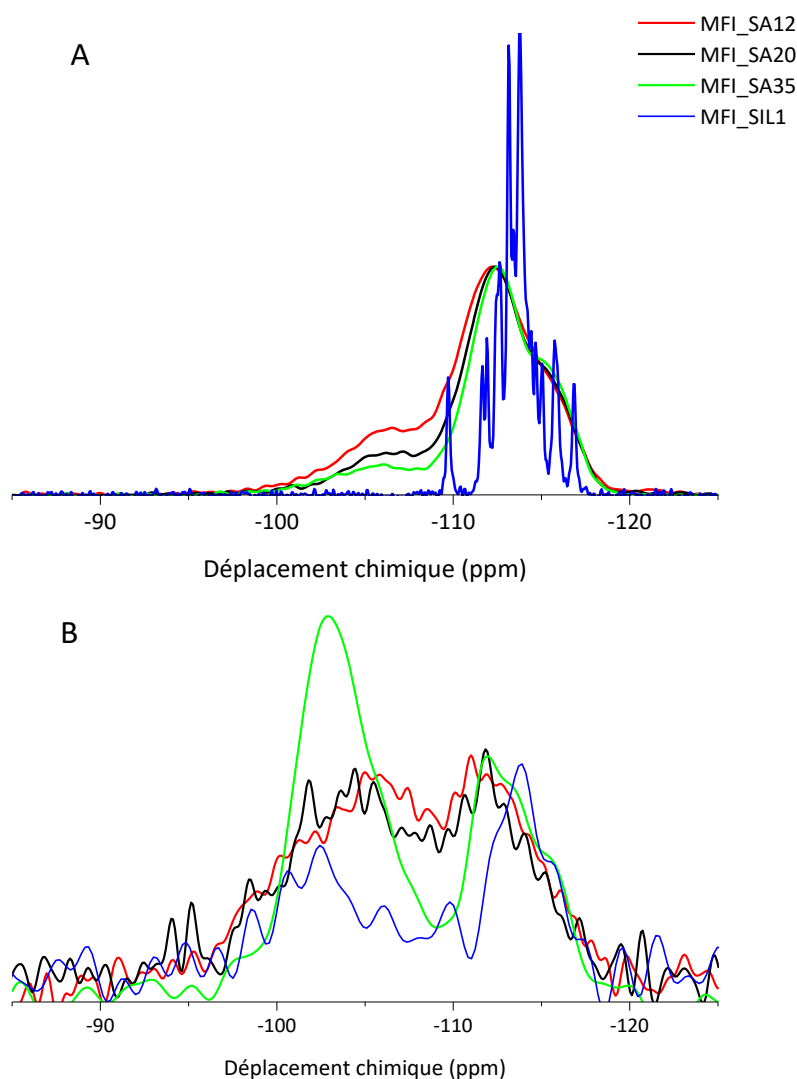


Figure 3 : Spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  (A) et CP MAS  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  (B).

Les spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$  présentent au moins trois résonances à -115, -112 et -106 ppm. Les résonances à -115 et -112 ppm correspondent d'après la littérature [12], [13] à des espèces de type  $\text{Q}_4(\text{OAl})$  c'est-à-dire  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ . La résonance à -106 ppm peut correspondre à un environnement  $\text{Q}_4(1\text{Al})$  c'est-à-dire  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$  mais aussi à des espèces  $\text{Q}_3$  c'est-à-dire  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$  dont la gamme des



déplacements chimiques se superpose à celle des espèces  $Q_4(1Al)$  [12], [13]. La résonance à -106 ppm diminue significativement de 24 à 11 % lorsque le rapport Si/Al de l'échantillon augmente de 12 à 35, cette observation est en accord avec une quantité moindre d'aluminium dans la charpente.

De plus, dans certains cas, l'utilisation de la RMN du silicium permet de révéler de faibles variations de l'environnement local de cet élément. En effet, pour l'échantillon de silicalite-1 les différents sites cristallographiques occupés par le silicium sont suffisamment définis pour que l'on puisse les distinguer sur le spectre [12], [14].

Les spectres RMN CPMAS  $^1H$ - $^{29}Si$  des échantillons sont présentés sur la figure 3.B. Cette expérience permet de mettre en évidence la présence de silanols. Deux résonances sont détectées vers -103 ppm caractéristique de silanols et vers -113 ppm, indiquant une proximité spatiale entre les silanols et les espèces  $Q_4$ . Le rapport signal/bruit des spectres étant faible, cela indique de manière générale une faible quantité de silanols sauf pour la ZSM5 ayant un rapport Si/Al égal à 35.

c) RMN de l'aluminium 27

Nous avons entrepris des analyses par RMN de l'aluminium 27 des échantillons de zéolithe MFI pour les différents rapports car cette technique de caractérisation permet de déterminer l'évolution de la coordination de l'aluminium en fonction de ce paramètre. Les spectres qui en sont issus sont représentés figure 4 :

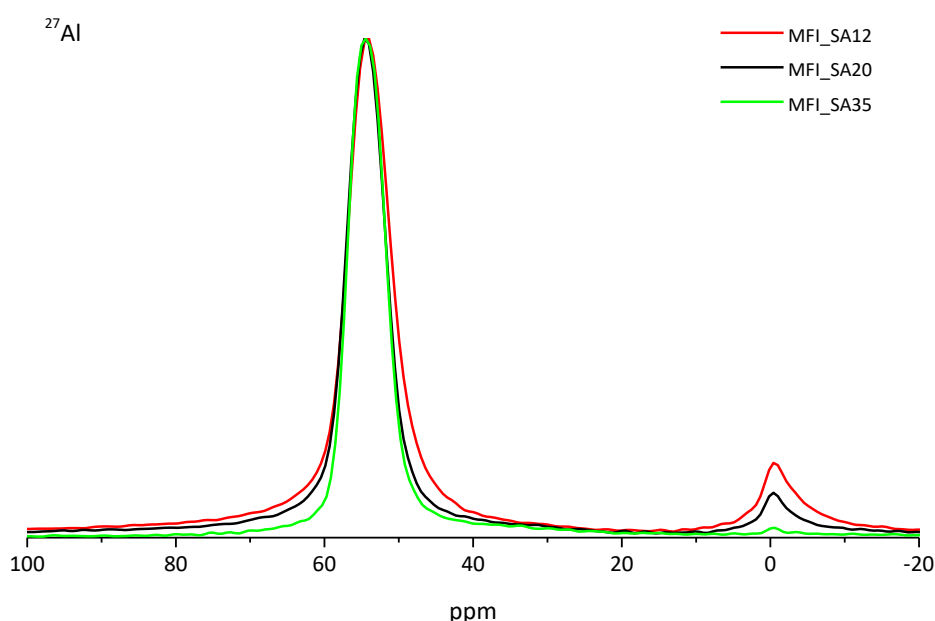


Figure 4 : Partie isotrope des spectres RMN  $^{27}Al$ .

### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

Deux résonances sont clairement identifiables sur ces spectres. La raie la plus intense centrée sur 54 ppm correspond au signal de l'aluminium tétraédrique situé dans la charpente zéolithique. Une résonance moins intense apparaît à 0 ppm et est attribuée à l'aluminium octaédrique [13], [15]. Les atomes d'aluminium responsables de ce signal sont généralement considérés comme extra-réseau [16].

Les spectres ayant été enregistrés dans des conditions quantitatives, la décomposition du signal permet d'obtenir la proportion d'Al<sub>IV</sub> qui représente le pourcentage d'EFAl. Celui-ci est reporté dans le tableau 6.

Tableau 6 : Composition des lots d'échantillons de zéolithes ZSM-5 préparés.

Echantillon	Si/Al <sub>g</sub> (FX <sup>1</sup> )	% Al <sub>VI</sub> ( <sup>27</sup> Al RMN)	Si/Al <sub>IV</sub> (FX+ <sup>27</sup> Al RMN)	Si/Al <sub>f</sub> <sup>2</sup> ( <sup>29</sup> Si RMN)	Formule de maille
MFI_SA12	12,2	9	13,5	14	H <sup>+</sup> <sub>6,6</sub> Si <sub>89,4</sub> Al <sub>6,6</sub> O <sub>192</sub> + 0,7 EFAl
MFI_SA20	18,9	6	20,2	27	H <sup>+</sup> <sub>4,5</sub> Si <sub>91,5</sub> Al <sub>4,5</sub> O <sub>192</sub> + 0,3 EFAl
MFI_SA35	34,2	1	34,5	25	H <sup>+</sup> <sub>2,7</sub> Si <sub>93,3</sub> Al <sub>2,7</sub> O <sub>192</sub> + 0,0 EFAl

<sup>1</sup>Fluorescence X,

<sup>2</sup>Rapport Si/Al de structure

La diminution du rapport Si/Al<sub>g</sub> a pour effet d'augmenter la proportion d'aluminium en position extra-réseau. Cette tendance est courante pour la zéolithe ZSM-5 pour laquelle l'apparition d'espèces aluminiques extra-réseau (EFAl) a lieu pour des rapports Si/Al globaux inférieurs à 20. On remarque également un élargissement de la résonance correspondant aux Al<sub>IV</sub> lorsque le rapport Si/Al<sub>g</sub> diminue indiquant une distribution d'environnements pour l'aluminium lorsque la quantité d'Al augmente.

Le rapport Si/Al<sub>f</sub> peut être déterminé à partir de la décomposition du signal RMN MAS <sup>29</sup>Si effectuée grâce au logiciel dmfit [17] et à la formule citée dans le chapitre précédent. Les rapports Si/Al<sub>f</sub> correspondant uniquement aux atomes Si et Al constituant la charpente sont reportés dans le tableau 6 sont en accord avec ceux obtenus par fluorescence X. Néanmoins, les valeurs déduites de la décomposition des spectres RMN <sup>29</sup>Si sont toujours supérieures à celles déduites de l'analyse chimique car dans ce dernier cas l'ensemble des atomes d'aluminium (appartenant au réseau et extra-réseau) est pris en compte.

Les calculs des formules de maille ont été réalisés à partir des pourcentages d'EFAL en supposant que la totalité des atomes de silicium se trouve dans la charpente et que les cations compensateurs sont tous des protons. D'après les résultats du tableau 4, la quantité d'espèces aluminiques extra-réseau demeure faible pour tous les lots d'échantillons avec moins d'un EFAL par maille.

#### 4) Analyse de l'acidité par adsorption/désorption de pyridine suivie par spectrométrie infrarouge

Afin d'étudier l'acidité des échantillons des zéolithes parents, nous avons effectué le suivi par spectroscopie infrarouge de la thermo-désorption de la pyridine. Dans les spectres obtenus, deux régions d'intérêts sont considérées : la région correspondant à l'élongation des liaisons hydroxyles, située entre 3800 et 3400  $\text{cm}^{-1}$ , et la zone correspondant aux vibrations du cycle aromatique de la pyridine située entre 1700 et 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres d'absorption infrarouge représentés sur les différentes figures ont tous été normalisés à 10 mg de zéolithe déshydratée.

La figure 5 représente la région des hydroxyles pour les trois zéolithes ZSM-5 après prétraitement. Sur les spectres, quatre bandes sont clairement visibles et leur attribution est bien documentée dans la littérature [18]. Il avait été précisé dans le chapitre 2 que les bandes centrées sur 3660  $\text{cm}^{-1}$  et 3780  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongations d'hydroxyles rattachés à l'aluminium susceptibles de générer de l'acidité de Lewis. La bande à 3660  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux espèces aluminiques extra-réseau [19]. La bande à 3780  $\text{cm}^{-1}$  peut également être attribuée à des espèces aluminiques extra-réseau [20] ou à des aluminols tricoordinés partiellement liés à la charpente zéolithique [21], [22]. L'augmentation de l'intensité de ces bandes est en accord avec l'augmentation du taux d'EFAL déterminé par RMN de l'aluminium observée quand le rapport Si/Al diminue. La bande centrée à 3745  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une double contribution provenant de deux types de groupements silanols. La contribution observée à 3745  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux silanols externes alors que la contribution à 3725  $\text{cm}^{-1}$  est généralement attribuée aux silanols internes associés aux défauts de structure [23]. La contribution des silanols internes semble être plus importante pour les rapports 20 et 35, cela indique que ces matériaux possèdent un peu plus de défauts de structure. La bande centrée sur 3614  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des hydroxyles pontés responsables de l'acidité de Brønsted. L'augmentation de l'intensité de cette bande est en accord avec la diminution du rapport Si/Al.

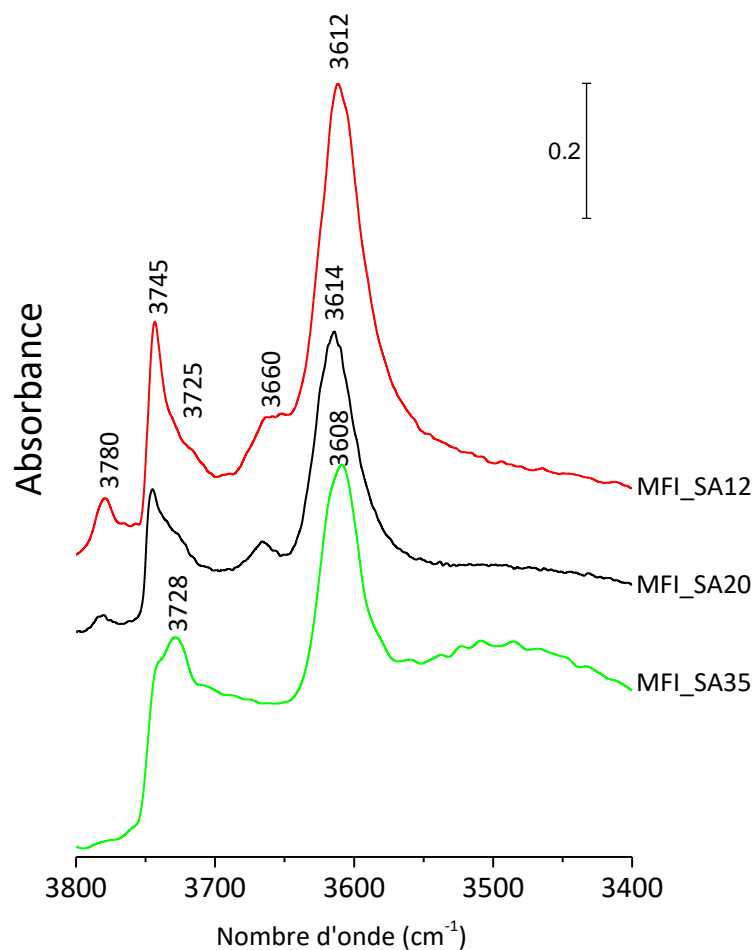


Figure 5 : Spectres FTIR des ZSM-5 de rapport Si/Al = 12, 20 et 35.

L'adsorption et la thermo-désorption de la pyridine à différentes températures permet de sonder l'acidité des groupements hydroxyles. A titre d'exemple, la figure 6.A représente les spectres enregistrés pour différentes températures de désorption pour l'échantillon MFI\_SA12. Après désorption à 150°C, la bande des hydroxyles pontés (3612 cm<sup>-1</sup>) et la bande relative aux espèces aluminiques à 3780 cm<sup>-1</sup> ont totalement disparu. Aussi, tous les groupes Si-OH-Al sont accessibles à la pyridine. La bande attribuée aux EFAL disparaît partiellement alors que les contributions liées aux silanols demeurent très peu perturbées. Les silanols sont des espèces qui ne sont pas suffisamment acides pour retenir la pyridine à 150°C. Quant aux espèces aluminiques, une grande majorité semble être suffisamment acide et accessible pour retenir la pyridine à 150°C. Parallèlement, des bandes attribuées à l'interaction de la pyridine avec les différents sites acides apparaissent dans la région

1700-1430  $\text{cm}^{-1}$  (figure 6.B). Ces bandes diminuent en intensité quand la température de désorption de la pyridine augmente, permettant la restauration en intensité des bandes de la région des hydroxyles. Néanmoins, à 450°C, certains sites acides demeurent toujours en interaction avec la pyridine car les bandes à 3780 et 3612  $\text{cm}^{-1}$  ne sont jamais entièrement reconstruites.

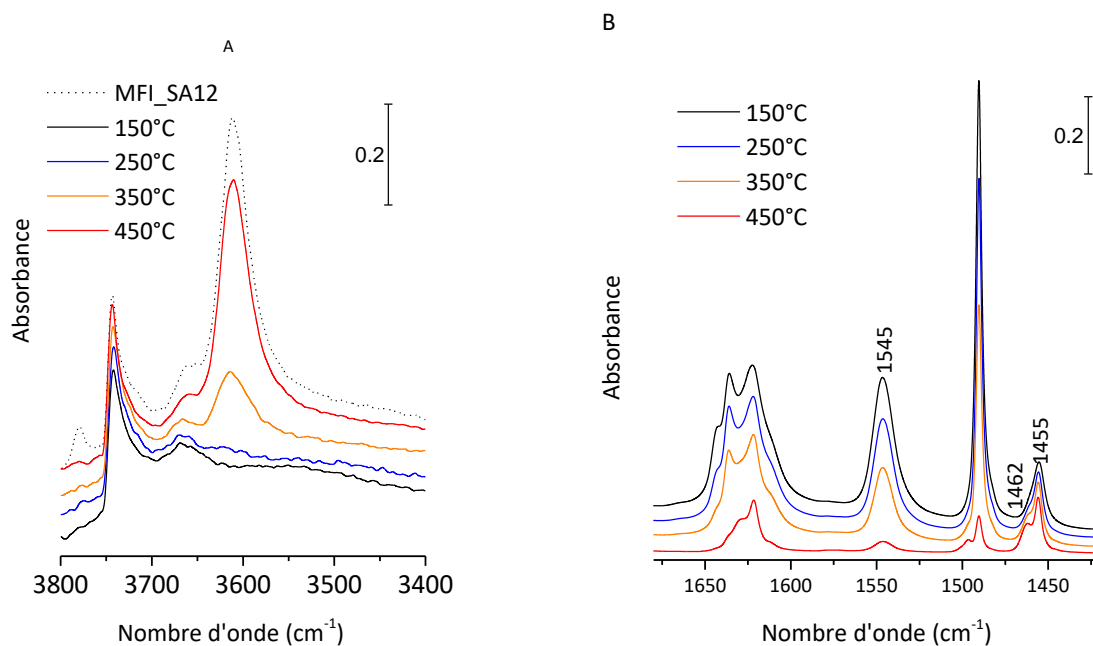


Figure 6 : Spectres IR de MFI\_SA12 avant et après mise en contact avec la pyridine.

La quantification de l'acidité a été réalisée par intégration des bandes relatives à la pyridine en interaction avec un site de Brønsted ou de Lewis qui apparaissent respectivement à 1545 et 1455  $\text{cm}^{-1}$  (cf. Chapitre 2). Les résultats ont été reportés dans le tableau 7. L'acidité totale a été mesurée sur les spectres enregistrés pour une température de désorption de 150°C alors que la quantité de sites forts a été calculée à partir des spectres dont la température de désorption était 350°C. Pour plus de clarté dans les tableaux, les sites acides de Brønsted et de Lewis quantifiés à la température T seront par la suite notés respectivement B(T) et L(T). Dans la première colonne du tableau 7 figure l'estimation du nombre de sites acides de Brønsted calculée à partir de la formule de maille.

Tableau 7 : Acidité des ZSM-5 de rapports Si/Al = 12, 20 et 35.

Echantillon	Brønsted total théorique (μmol/g)	B(150) (μmol/g)	L(150) (μmol/g)	B(350) (μmol/g)	L(350) (μmol/g)	B(350)/B(150)	L(350)/L(150)
MFI_SA12	1151	947	222	442	137	0,47	0,62
MFI_SA20	787	796	65	491	59	0,62	0,91
MFI_SA35	470	446	33	298	41	0,67	1,24

Le tableau 7 montre que les valeurs de l'acidité totale de Brønsted sont relativement proches des valeurs théoriques. Une corrélation est clairement mise en évidence en traçant l'évolution de cette quantité en fonction de la teneur en aluminium de la charpente (en noir sur la figure 7). L'évolution des concentrations en sites acides de Lewis (en rouge sur la figure 7), représentatifs en grande majorité des EFAl, est aussi en accord avec les résultats issus de la RMN de l'aluminium, même si l'échantillon de rapport Si/Al = 12 possède une proportion plus importante (≈ 20 %) que celle attendue.

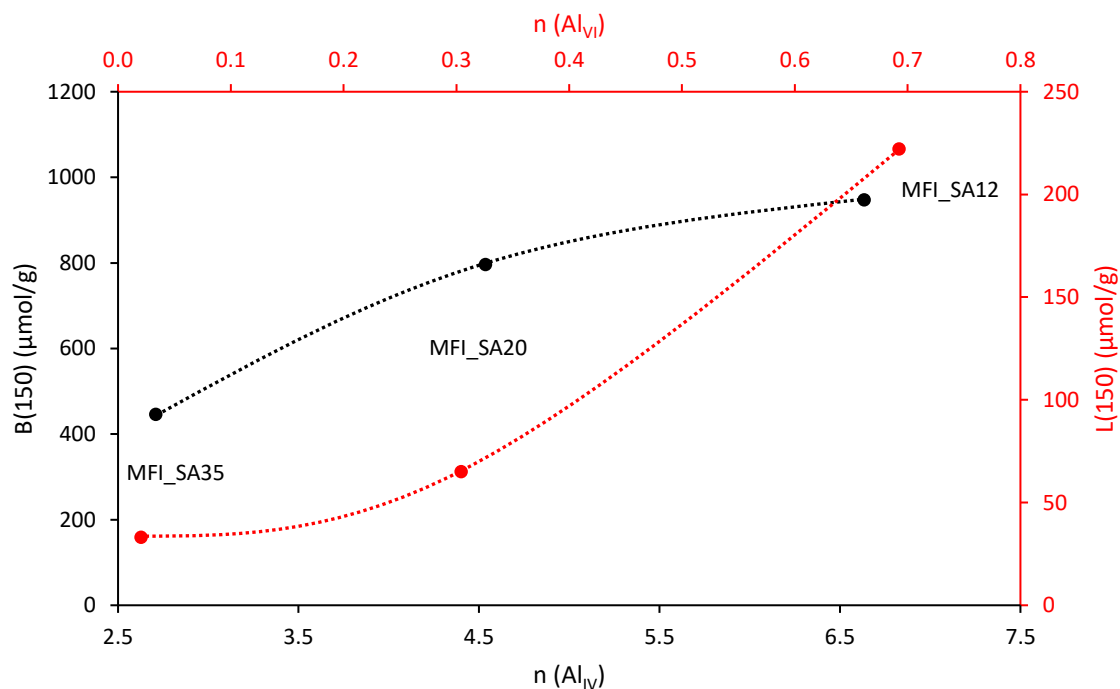


Figure 7 : Corrélation entre B(150) et la quantité d'aluminium structural en noir, et entre L(150) et la quantité d'aluminium extra-réseau en rouge. En considérant l'aluminium tétraédrique comme structural et octaédrique comme extra-structural.

L'étude de la force des sites acides de Brønsted et de Lewis en fonction de la teneur en aluminium de structure et hors structure est présentée sur la figure 8. Les échantillons MFI\_SA20 et MFI\_SA35 ont une proportion de sites acides de Brønsted forts comparable alors qu'elle diminue dans le cas de MFI\_SA12. Cette diminution progressive s'explique par l'augmentation de la teneur en atomes d'aluminium dans la charpente, impliquant une plus grande proximité des hydroxyles pontés. Or, cette proximité est connue dans la littérature pour diminuer la force des sites acides de Brønsted [24]–[26].

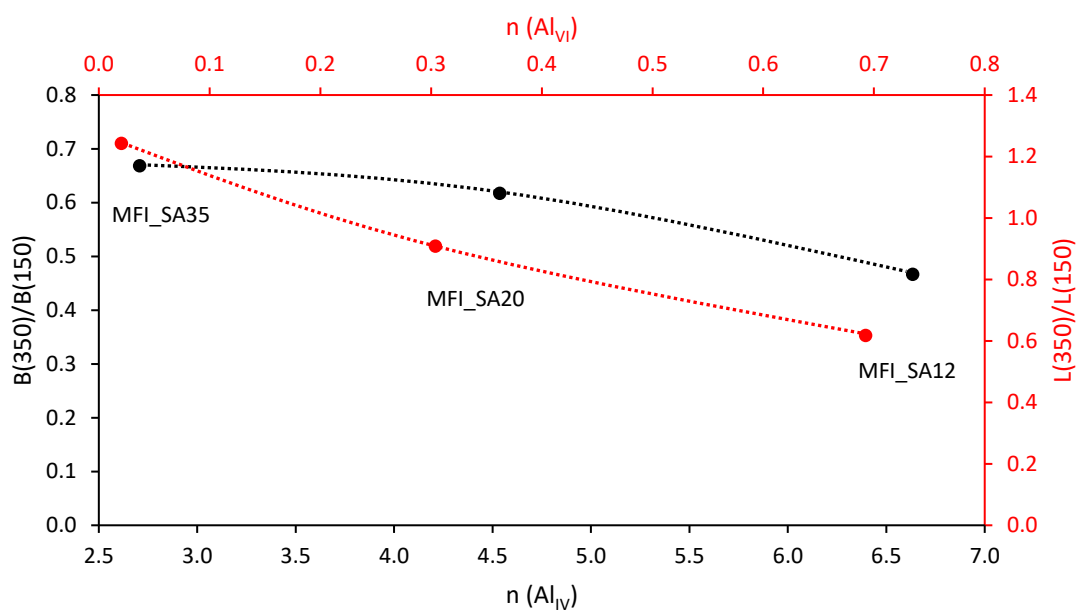


Figure 8 : Corrélation entre  $B(350)/B(150)$  et la quantité d'aluminium structural en noir, et entre  $L(350)/L(150)$  et la quantité d'aluminium extra-réseau en rouge. En considérant l'aluminium tétraédrique comme structural et octaédrique comme extra-structural.

En ce qui concerne la caractérisation du nombre de sites acides de Lewis forts, l'examen de la bande correspondant à la pyridine en interaction avec les sites acides de Lewis située à  $1455\text{ cm}^{-1}$  est plus complexe. Un épaulement à environ  $1462\text{ cm}^{-1}$  apparaît sur cette bande à partir d'une température de désorption de  $250\text{ °C}$ . Cette nouvelle contribution plus ou moins importante selon l'échantillon considéré ne cesse de croître entre  $250$  et  $450\text{ °C}$ . Dans la littérature [27], [28], cette contribution est attribuée à la formation d'un ion iminium issu de la proximité d'un site acide de Brønsted et d'un site de Lewis fort (figure 9) constituant un couple Brønsted-Lewis Fort (CBLF).

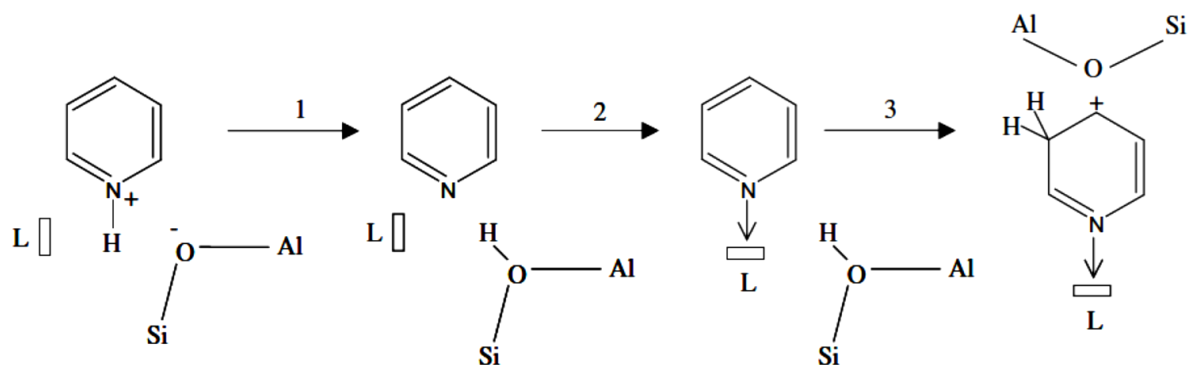


Figure 9 : Mécanisme de formation de l'ion iminium par un Couple Brønsted-Lewis Fort CBLF [28].

Les quantités de sites acides de Lewis forts sont ainsi déterminées à 350°C après décomposition du massif contenant les contributions de la pyridine coordonnée à un site acide de Lewis et de l'ion iminium. L'évolution de la force des sites acides de Lewis est également représentée sur la figure 8 en fonction de la teneur en EFAl. La figure 8 montre que la proportion de sites acides de Lewis augmente de manière quasi linéaire avec la quantité d'aluminium extra-réseau. Or, puisqu'il avait été observé par RMN de l'aluminium que la quantité d'aluminium extra-réseau est liée à la teneur de cet élément dans le réseau, nous pouvons donc aussi expliquer la diminution de la proportion de sites acides de Lewis fort par l'enrichissement de la structure en aluminium. Cette observation semble indiquer que la force des sites acides de Lewis serait gouvernée par la quantité d'aluminium de réseau [18]. De plus, le tableau 7 montre pour le matériau MFI\_SA35 une proportion de sites de Lewis fort supérieure à 1. Cela pourrait provenir de la déshydroxydation des sites de Brønsted, causée par la calcination de la zéolithe à 350°C sous vide secondaire.

D'autre part, il apparaît sur les spectres des trois échantillons reportés sur la figure 10 que la surface de la contribution spectrale située à 1462  $\text{cm}^{-1}$  évolue avec le rapport Si/Al. L'évolution de l'aire de cette bande mesurée à 450°C en fonction de la concentration en « sites acides de Brønsted libres à 350°C » est présentée sur la figure 11. Cette concentration est obtenue en soustrayant à l'acidité de Brønsted théorique l'acidité obtenue à 350°C, elle correspond ainsi aux sites de Brønsted qui sont disponibles pour former l'ion iminium à 450°C. La contribution de l'ion iminium à 1462  $\text{cm}^{-1}$  augmente de manière quasi linéaire avec les « Brønsted libres » mesurés à 450°C. Cette tendance quasi-linéaire se retrouve en fonction de la quantité de sites de Lewis capables de coordonner la pyridine à 450°C. La figure 11 démontre ainsi que les CBLF sont le fruit d'une action concertée des sites acides de Brønsted libres à 450°C avec les sites de Lewis forts.



### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

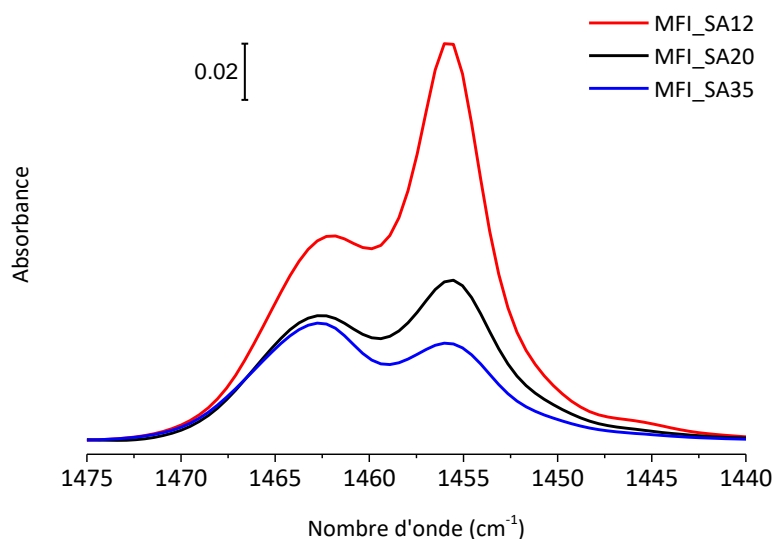


Figure 10 : Spectres IR enregistrés après désorption de la pyridine à 450°C.

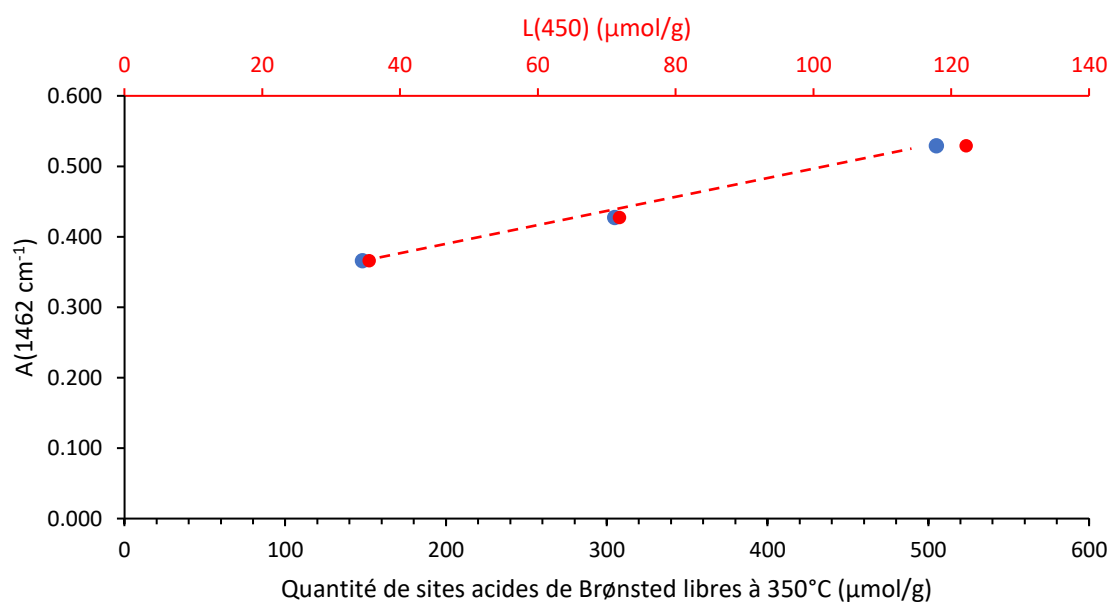


Figure 11 : Evolution de l'aire de la bande située à 1462 cm<sup>-1</sup> en fonction de la quantité de sites acides de Brønsted libres à 350°C et de la quantité de sites de Lewis capable de coordonner la pyridine à 350°C.

Comme la modification du rapport Si/Al agit sur la quantité de CBLF, nous avons donc calculé leur proportion par rapport aux sites de Lewis forts (P(CBLF)) :

$$\text{Proportion (CBLP)} = \frac{A(1462 \text{ cm}^{-1})}{A(1462 \text{ cm}^{-1}) + A(1455 \text{ cm}^{-1})}$$

De plus, il apparaît sur la figure 12 que l'augmentation de la teneur en aluminium diminue la proportion de la bande correspondant à l'iminium par rapport à l'aire totale, et par conséquent diminue P(CBLF). Néanmoins, aucune corrélation entre cette proportion et la variation engendrée par la modification de Si/Al n'a pu être observée. Cela signifie que la modification du rapport Si/Al n'est pas suffisante pour expliquer cette propriété physico-chimique.

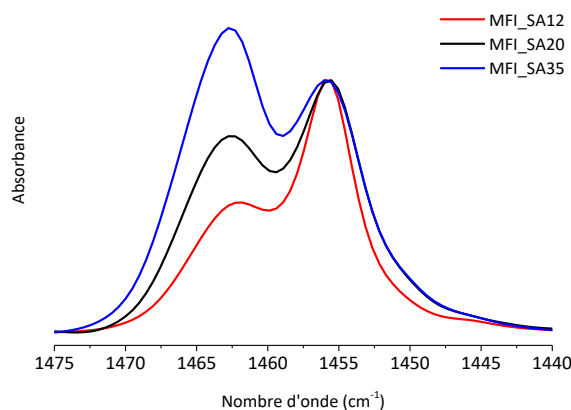


Figure 12 : Spectres IR enregistrés après la désorption de la pyridine à 450°C. Ces spectres sont normalisés selon la bande située à 1455 cm<sup>-1</sup>.

## 5) Transferts de charges dans les zéolites de rapports Si/Al différents

### 5.1 Etude par spectroscopie d'absorption UV-vis par réflexion diffuse

Afin d'évaluer l'impact du rapport Si/Al et de comprendre la nature des sites acides impliqués dans la réactivité, les expériences ont été réalisées en incorporant le *t*-stilbène dans les trois zéolites de rapport Si/Al différents (Si/Al = 12, 20, 35). Après mise en contact, les processus d'adsorption, d'ionisation et de transferts d'électrons ont été suivis en fonction du temps pendant plusieurs mois par spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse.

Immédiatement après le mélange, tous les échantillons montrent une évolution similaire avec l'observation de la bande caractéristique du radical cation (RC) à 475 nm témoignant de l'ionisation spontanée du *t*-stilbène. Cette bande augmente en parallèle d'une autre bande large située dans le proche infrarouge entre 1450 et 1500 nm. Progressivement, les contributions d'une nouvelle espèce, le complexe de transfert de charges (CTC), observées à 565 et 625 nm dans le domaine spectral du visible apparaissent et se développent. Les spectres enregistrés dix heures, quatorze jours puis neuf mois après la mise en contact du *t*-stilbène avec les zéolites de rapports Si/Al différents sont présentés sur la figure 13.

### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

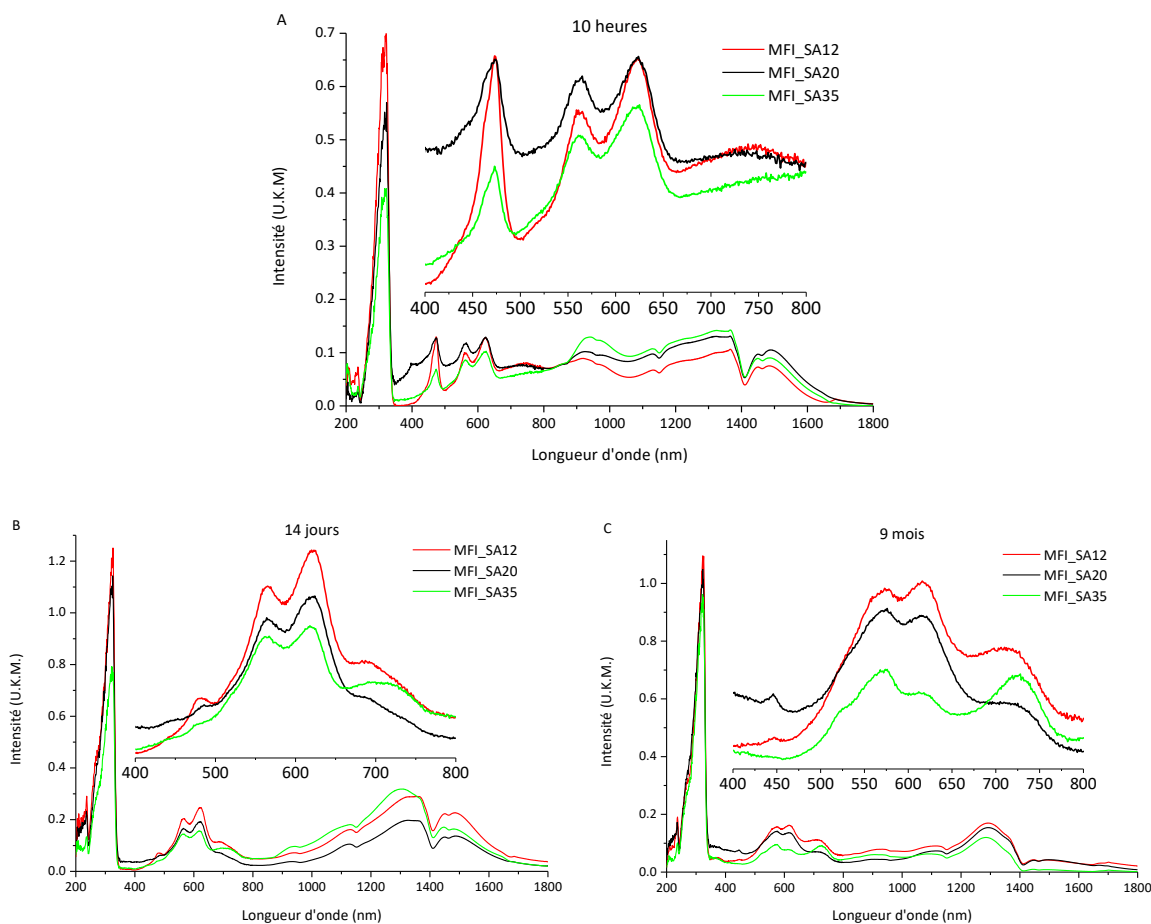


Figure 13 : Spectres d'absorption UV-vis par réflexion diffuse enregistrés 10 heures, 14 jours et 9 mois après la mise en contact du *t*-St et de la ZSM-5 de rapports Si/Al = 12, 20 et 35.

Les évolutions des contributions spectrales en radical cation *t*-St<sup>•+</sup> et en CTC obtenues après mélange du *t*-St avec chacune des zéolithes ont été tracées en fonction du temps et sont présentées sur les figures 14 A et B.

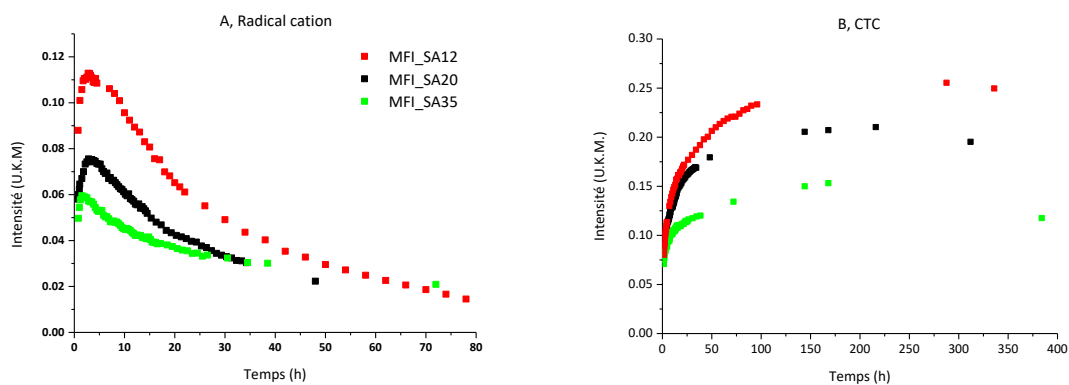


Figure 14 : Evolutions des contributions en radical cation et en CTC en fonction du temps après mise en contact du *t*-stilbène et des zéolithes HZSM-5 de rapport Si/Al= 12, 20 et 35

Afin de mieux caractériser le processus d'ionisation, les vitesses de séparations de charges initiales conduisant à l'ionisation du *t*-stilbène ont été estimées par le calcul de la pente  $dC_{RC}(t)/dt$  à  $t = 0$  de la concentration spectrale en radical cation *t*-St<sup>+</sup>. Ces valeurs ont été reportées en fonction de la teneur en aluminium du réseau sur la figure 15.

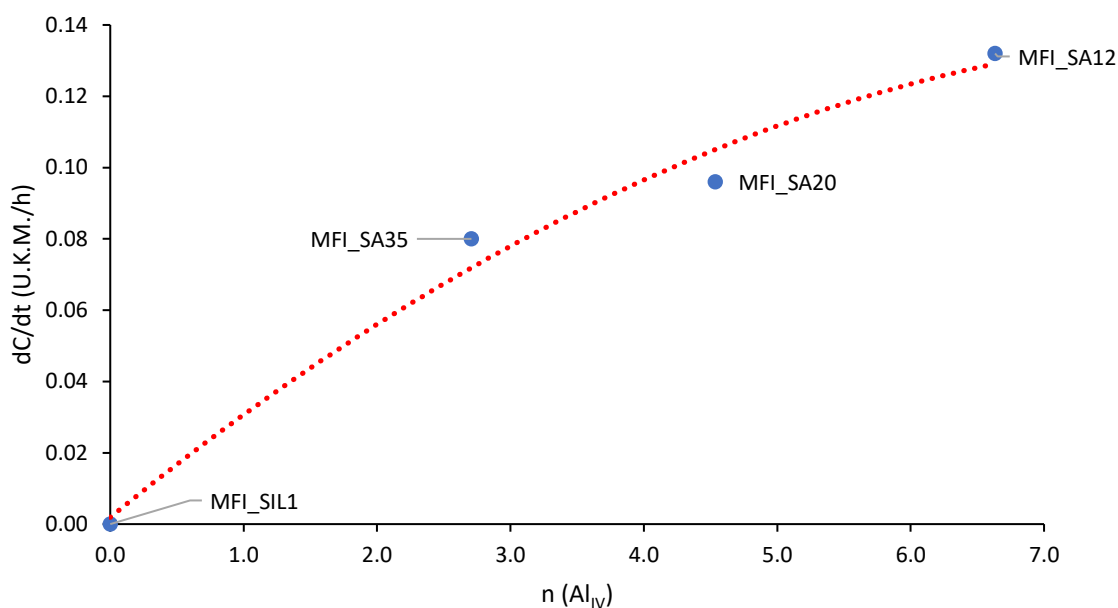


Figure 15 : Evolution des constantes de vitesse associées au processus de séparation de charges en fonction de la teneur en Al du réseau mesurées lors de l'adsorption du *t*-stilbène dans les zéolithes HZSM-5 de rapport Si/Al = 12, 20, 35.

Nous avons fait figurer sur le graphique la silicalite-1 ( $n = 0$ ) pour laquelle, en l'absence d'aluminium, aucune ionisation spontanée n'est observée. La vitesse d'ionisation augmente de manière évidente avec la teneur en Al du réseau. Nous avons par souci de visualisation tracé une courbe de tendance reliant les différents points. Ce résultat ne peut être interprété que qualitativement car dans ce calcul nous considérons que la diffusion du *t*-St est la même pour les trois échantillons. Cependant, ce résultat est en accord avec ceux obtenus précédemment lors de l'étude de l'ionisation spontanée de l'anthracène dans ces mêmes zéolithes acides HZSM-5 [29].

Il apparaît que l'intensité maximale du radical cation est atteinte très rapidement (moins de 3 heures pour les trois échantillons) et que par la suite, l'intensité du RC ne fait que décroître. La figure 16 montre également que le taux d'ionisation maximum augmente aussi avec la teneur en aluminium et donc avec la densité de sites de Brønsted. En effet, les mesures d'adsorption et de thermo-désorption de pyridine réalisées précédemment ont confirmé l'existence d'une corrélation entre la quantité de

sites acides de Brønsted et le rapport Si/Al de charpente. Il a été montré par ailleurs que la densité de sites acides de Brønsted, considérée comme l'un des paramètres essentiels de l'activité des catalyseurs acides solides, est sensiblement égale à la concentration en Al du réseau des zéolithes HZSM-5 [30]

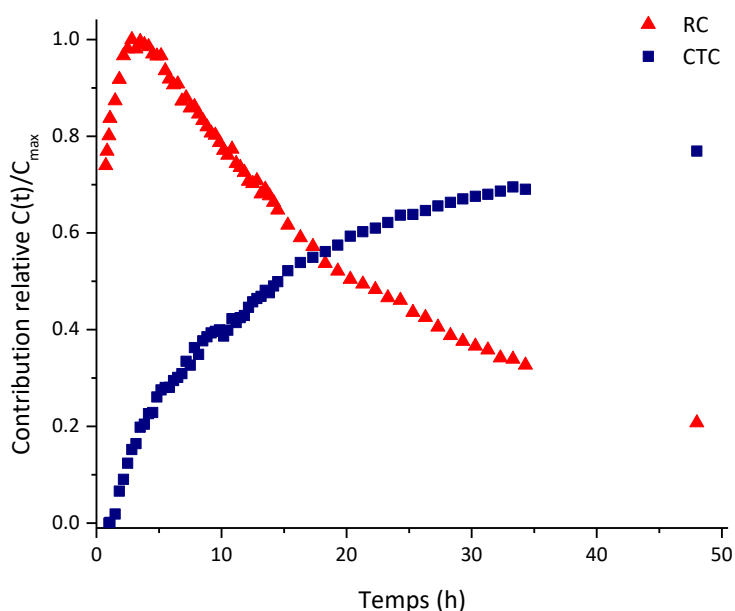


Figure 16 : Evolution des contributions relatives en radical cation  $t\text{-St}^{+\bullet}$  et en CTC en fonction du temps après mise en contact du  $t\text{-stilbène}$  avec MFI\_SA20.

Même si la disparition du radical cation peut avoir lieu directement par recombinaison géminée, l'évolution des concentrations relatives en radical cation et en CTC présentée sur la figure 16 met en évidence un processus de transfert d'électrons qui traduit le pouvoir oxydant du radical cation ( $E_{\text{ox}} = 1,75\text{V}$  vs ECS) vis-à-vis du caractère donneur d'électron du réseau zéolithique [31]. Comme cela est décrit dans le premier chapitre et dans nombre de travaux effectués sur ce type de molécules polyaromatiques [32]–[35], le radical cation  $t\text{-St}^{+\bullet}$  capture un autre électron appartenant à la surface interne de la zéolithe par transfert de trou électronique pour engendrer une paire électron/trou de longue durée de vie qui conduit spectralement à une bande de transfert de charge (voir chapitre 1).

La figure 14.B montre que le CTC atteint son maximum après environ 10 jours mais décroît très lentement et reste observé comme espèce prédominante pendant plusieurs mois pour chacun des trois échantillons étudiés. Notons qu'après 9 mois, l'échantillon Si/Al = 35 a évolué partiellement vers un CTC de type 2 comme en témoigne l'apparition d'une nouvelle bande à 730 nm (figure 11.C). Cette bande, déjà observée lors d'études précédentes, a été attribuée à une réorganisation interne du système [31].

Afin d'étudier l'influence de la teneur en aluminium, les intensités maximales atteintes pour le radical cation et le CTC sont reportées sous la forme d'histogrammes sur la figure 17. A la lumière de cette figure, il apparaît clairement que la teneur en Al influe de manière significative non seulement sur les processus d'ionisation spontanée mais aussi sur les transferts d'électrons postérieurs.

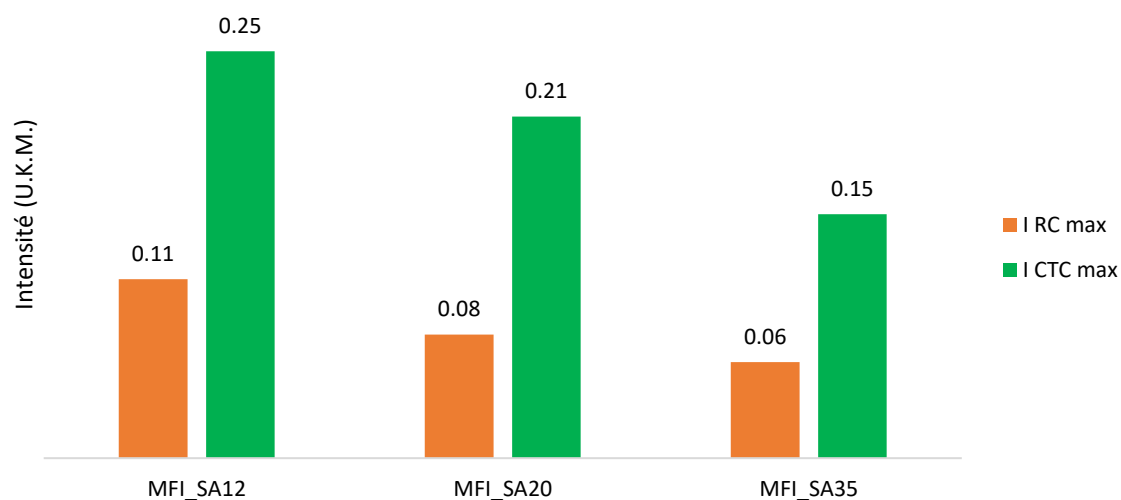


Figure 17 : Contributions relatives maximum obtenues pour le radical cation et pour le CTC après ionisation du *t*-stilbène dans les zéolithes HZSM-5 de rapport Si/Al = 12, 20 et 35.

Ainsi, comme les sites acides de Brønsted, c'est-à-dire les atomes d'aluminium tétraédriques, semblent corrélés à la réactivité de la molécule adsorbée, nous avons tracé les intensités maximales obtenues pour le radical et le CTC en fonction de la teneur en aluminium tétraédrique (figure 18). En incluant la contribution nulle de la silicalite-1, cette figure montre que d'un point de vue quantitatif, nous obtenons une allure similaire pour la quantité de RC et de CTC. Cette tendance est moins marquée pour le RC car son intensité dépend fortement de la dynamique du système. En ce qui concerne le CTC, l'évolution semble davantage tendre vers un palier pour lequel la valeur maximum serait obtenue (figure 18).

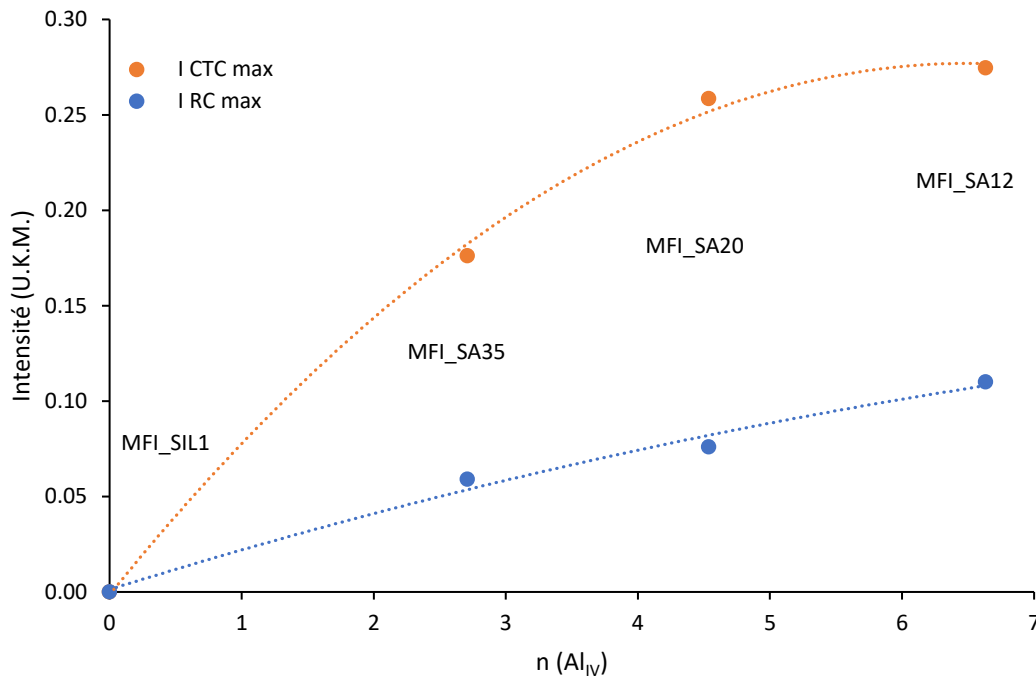


Figure 18 : Evolution des contributions maximales du radical cation et CTC en fonction de la teneur en Al du réseau  $n(Al_{IV})$ .

Or, en reportant l'évolution de la concentration totale de sites acides de Brønsted, déterminée par les mesures d'adsorption de pyridine, en fonction de la teneur en aluminium IV de charpente, le graphique montre que l'acidité totale de Brønsted évolue de manière similaire à l'intensité maximale du CTC en fonction du nombre d' $Al_{IV}$  (figure 19). C'est pourquoi, les intensités maximales relevées pour le radical cation et le CTC ont ensuite été tracées en fonction de la quantité totale de sites acides de Brønsted B(150) (figure 20). Le graphe met en évidence l'augmentation linéaire des intensités des espèces transitoires avec le nombre total de sites acides de Brønsted.

### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

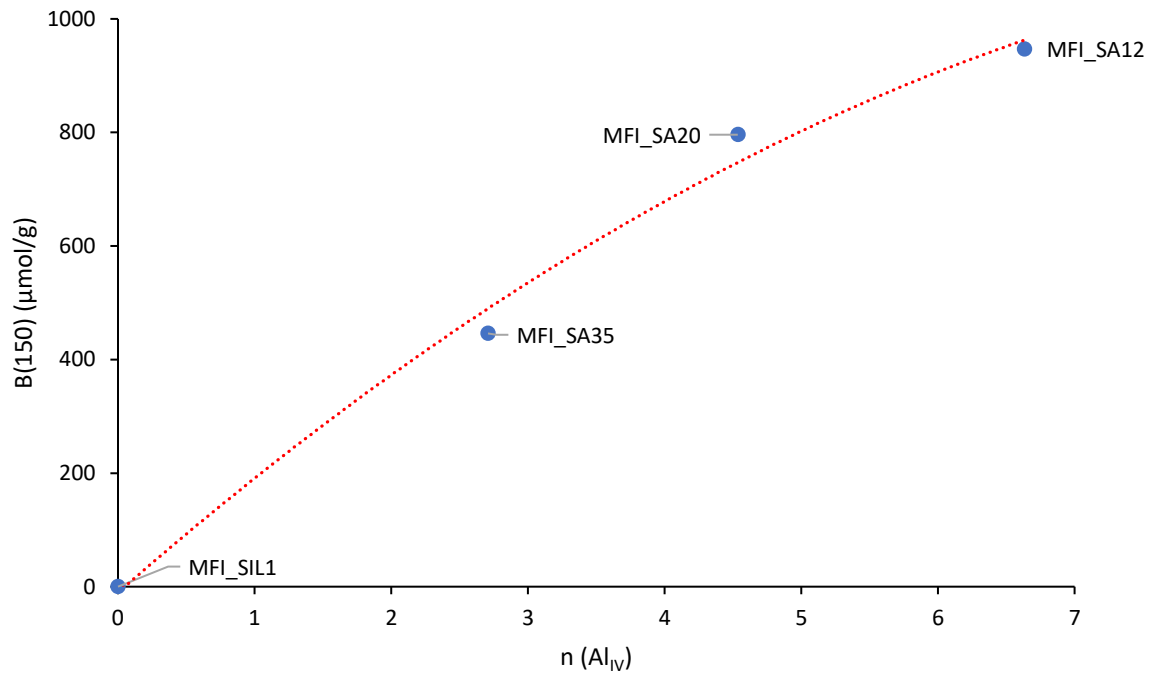


Figure 19 : Evolution de la concentration totale en sites acides de Brønsted en fonction de la teneur en aluminium IV de charpente.

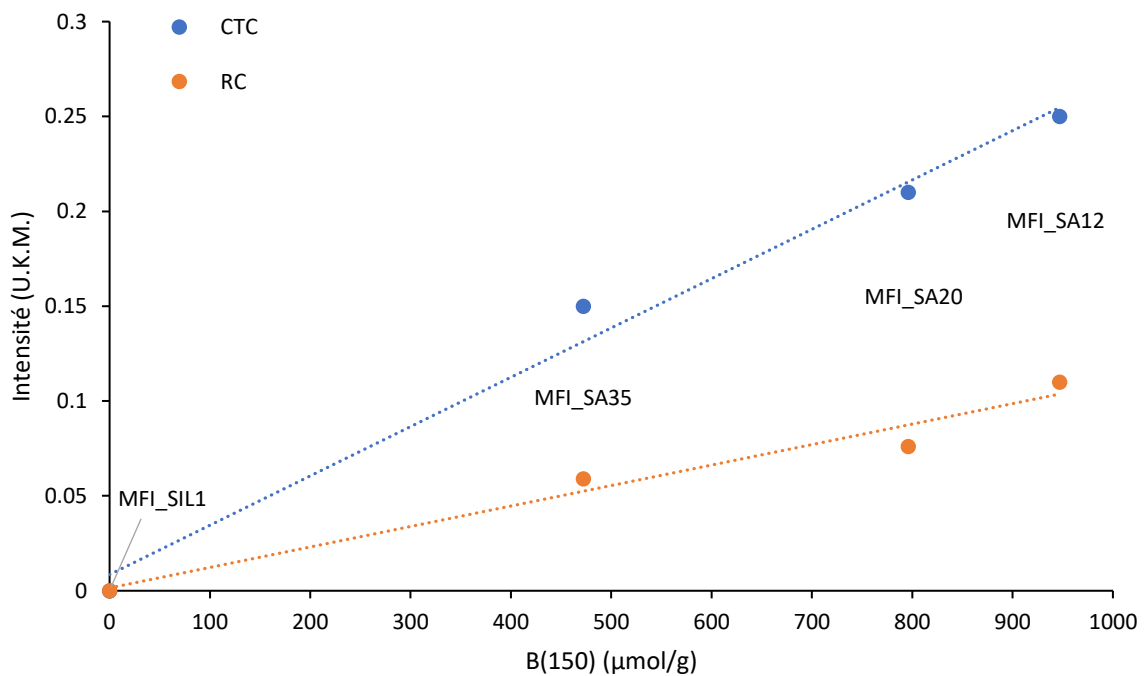


Figure 20 : Evolution des intensités maximales en radical cation et en CTC en fonction de l'acidité totale de Brønsted.



Le graphique de la figure 20 démontrant l'influence significative du nombre total de sites de Brønsted sur la réactivité du *t*-stilbène, il est alors intéressant d'essayer de déterminer si cette réactivité dépend de la force des sites de Brønsted. Afin de préciser le rôle des sites acides forts de Brønsted dans le processus d'ionisation et dans la stabilisation des états de charges séparées, nous avons d'abord reporté l'évolution du nombre de sites acides forts en fonction de la teneur en aluminium de charpente (figure 21) puis tracé les intensités en RC et en CTC en fonction de la quantité de sites acides forts (figure 22). La figure 21 montre que le nombre de sites acides forts croît linéairement avec l'aluminium de charpente pour des valeurs inférieures à 4,5 alors que l'augmentation devient moins marquée pour des teneurs en aluminium supérieures. Il apparaît donc que la quantité à elle seule ne peut pas expliquer entièrement les observables expérimentaux. C'est pourquoi, il est nécessaire de regarder plutôt la proportion de sites forts par rapport aux sites totaux car les trois zéolithes ne présentent pas la même acidité totale. Avec cette approche, la figure 23 sur laquelle sont présentées les évolutions des quantités de RC et de CTC en fonction de la proportion de sites de Brønsted forts, montre qu'une trop forte concentration de sites acides semble diminuer la force de ces sites.

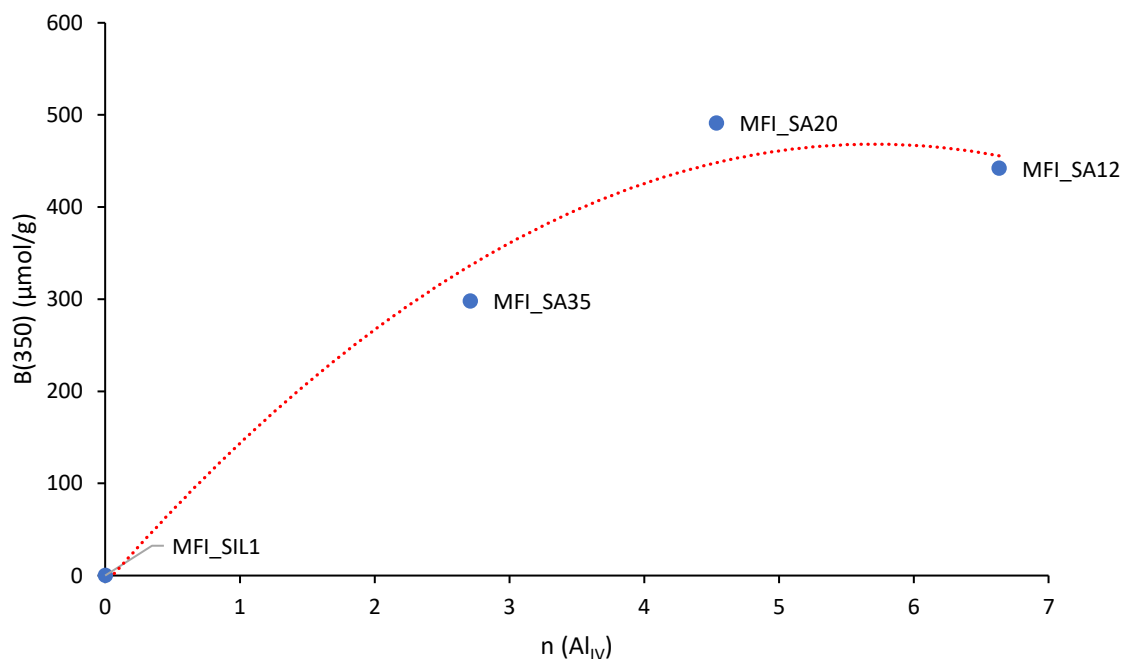


Figure 21 : Evolution du nombre de sites acides de Brønsted forts en fonction de la teneur en Al du réseau.

### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

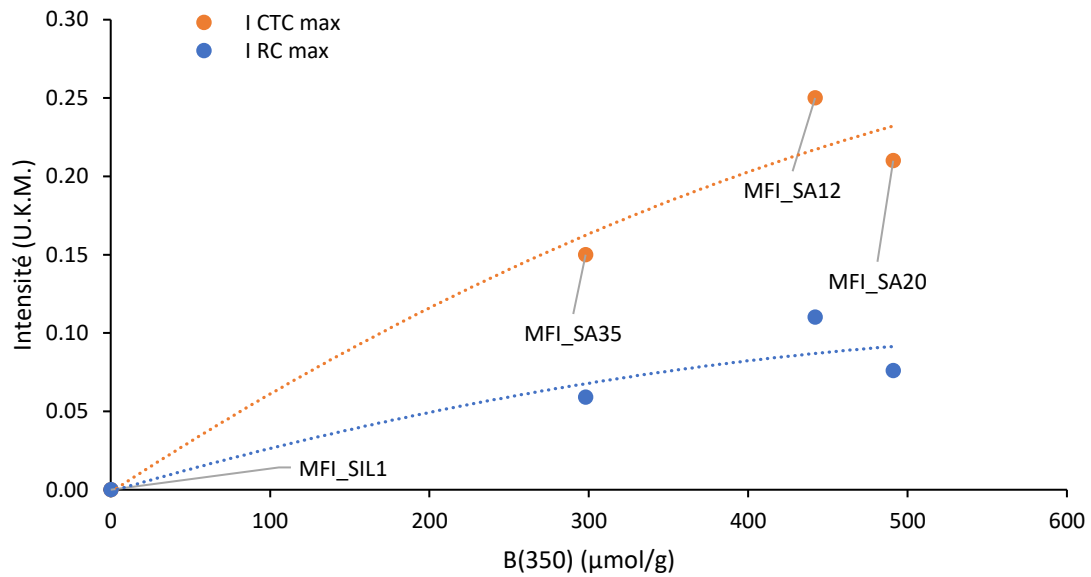


Figure 22 : Evolution des intensités maximales en radical cation et en CTC en fonction du nombre de sites acides forts de Brønsted.

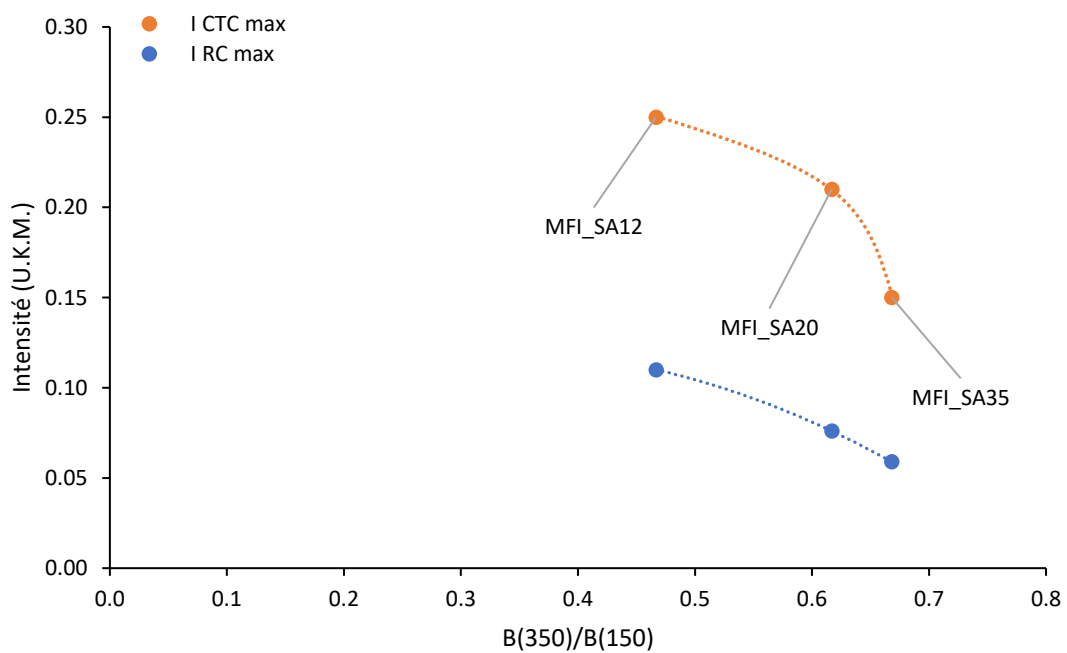


Figure 23 : Evolution des intensités maximales en radical cation et en CTC en fonction de la proportion de sites acides forts de Brønsted.

La figure 23 met aussi en évidence le fait que les zéolithes de rapport Si/Al = 20 et 35 possédant une proportion de sites forts de Brønsted similaire présentent des intensités maximales différentes aussi

bien pour le radical cation que pour le CTC. Cela indique que le nombre total de sites est aussi un facteur clé. En effet, la zéolithe MFI\_SA20 qui contient la même proportion de sites acides forts de Brønsted que la MFI\_SA35 comporte un plus grand nombre de sites acides et cela se traduit par une augmentation des quantités maximum formées et stabilisées en RC et en CTC.

Ainsi nous venons de démontrer que la cinétique et le taux d'ionisation spontanée semblent bien dépendre de l'acidité totale de Brønsted. L'influence de la force des sites se caractérise par une décroissance des états de charges séparées lorsque la proportion de sites forts augmente. Ces premières hypothèses sont obligatoirement à analyser en corrélation avec les sites acides de Lewis présents aussi au sein de la zéolithe.

Par la même approche, nous avons donc étudié l'influence des sites acides de Lewis sur les processus de séparation et transferts de charges. En effet, le nombre de sites acides de Lewis total et forts augmentent avec le nombre d'aluminium présents dans la charpente comme en témoigne la figure 24.

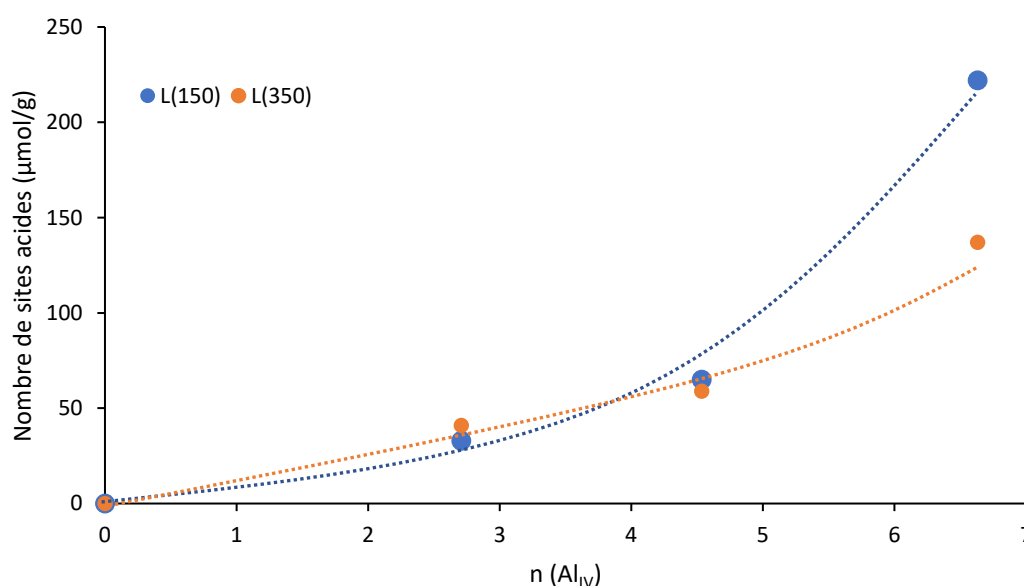


Figure 24 : Evolutions des quantités de sites acides de Lewis en fonction de la teneur en Al du réseau.

Les figures 25 et 26 montrent respectivement les évolutions des intensités maximums du radical cation et du CTC en fonction de la quantité totale de sites acides de Lewis puis en fonction uniquement des sites acides forts de Lewis. Les deux graphes mettent en évidence une augmentation forte de l'intensité en CTC avec le nombre de sites acides de Lewis total ou forts pour des teneurs inférieures à 65 µmol/g. Pour des quantités de sites acides plus grandes, l'effet devient nettement moins important

### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/AI ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

et l'intensité maximum en CTC n'augmente que faiblement. Le même comportement est observé pour le radical cation mais de manière moins marquée. Le graphe présentant ces intensités spectrales en fonction de la proportion de sites forts démontre l'influence négative d'une forte concentration en sites acides de Lewis forts (figure 27).

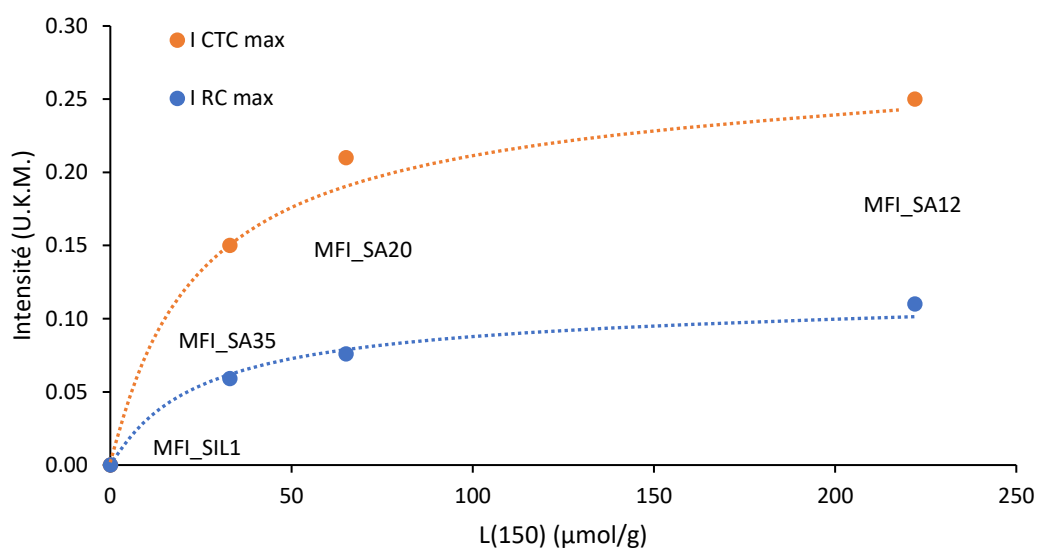


Figure 25 : Evolutions des intensités maximales en radical cation et en CTC en fonction du nombre total de sites acides de Lewis

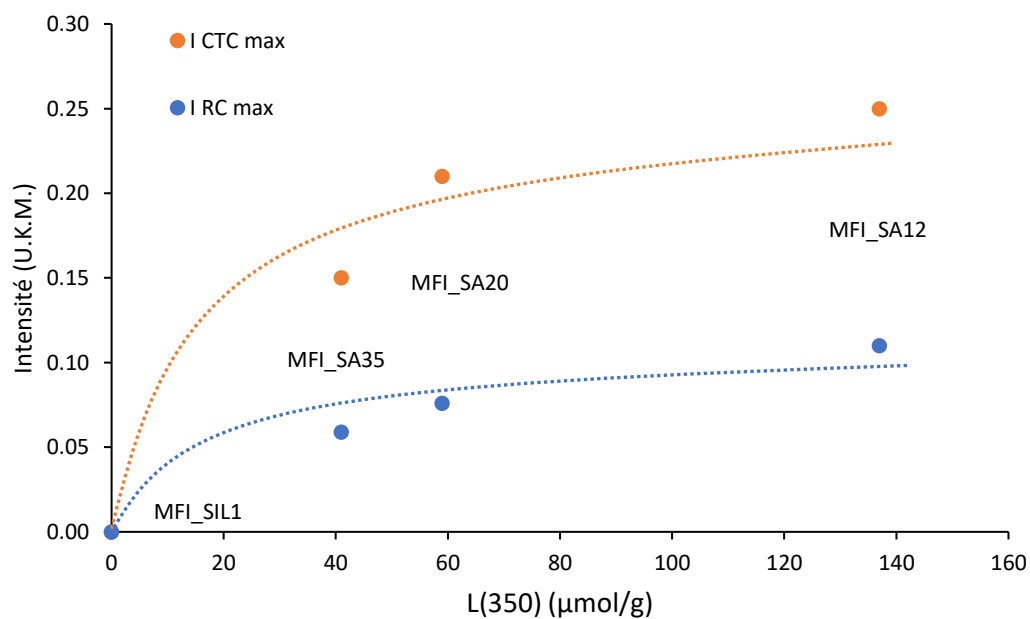


Figure 26 : Evolutions des intensités maximales en radical cation et en CTC en fonction du nombre de sites acides forts de Lewis.

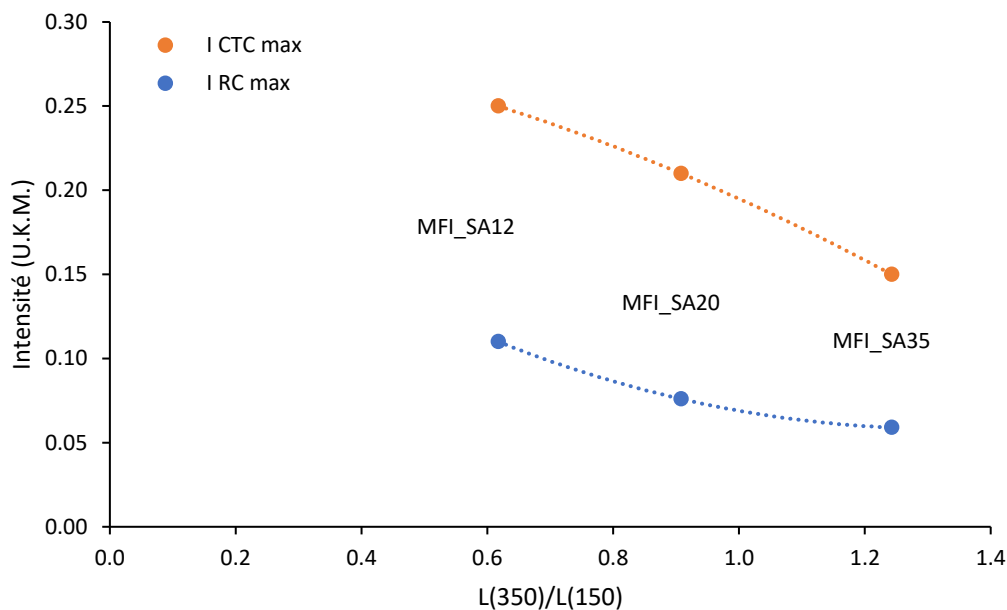


Figure 27 : Evolutions des intensités maximales en radical cation et en CTC en fonction de la proportion de sites acides forts de Lewis

L'évolution des concentrations spectrales montre donc qu'une plus forte quantité maximale de CTC est stabilisée quand le nombre d'atomes d'aluminium tétraédriques par maille passe de 2,7 à 4,5, c'est-à-dire pour les plus faibles teneurs en sites acides de Lewis. Pour les plus fortes teneurs en sites acides de Lewis, une inflexion de la droite de tendance est observée. Par conséquent, il semble qu'une trop forte proportion de sites acides forts soit préjudiciable à la stabilisation des CTC après ionisation. Une trop forte proximité entraînant la diminution de la force des sites peut être invoquée pour expliquer cette évolution mais il peut aussi être envisagé que ces sites acides trop proches peuvent faciliter les transferts électroniques de sites en sites et conduire à un processus de recombinaison plus rapide des états de charges séparées.

## 5.2 Etude par spectroscopie Raman

Afin d'obtenir des informations structurales sur la nature du système adsorbé dans les canaux, les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie de diffusion Raman. Trois mois après l'adsorption du *t*-stilbène, les spectres FT-Raman des échantillons sont similaires (Figure 28). Aucune bande correspondant à la molécule de *t*-stilbène neutre n'apparaît à  $1639\text{ cm}^{-1}$ , indiquant la conversion totale du *t*-stilbène (dans la limite de détection de la technique). Les bandes observées à 1600, 1585, 1336, 1190, et enfin  $997\text{ cm}^{-1}$  ont été décrites lors d'études précédentes et sont attribuées au complexe de

transfert de charge [35]. Les intensités relatives des raies sont similaires pour tous les échantillons et aucune raie associée au radical cation n'est détectée. Le système est donc globalement stabilisé sous la forme de CTC et les raies observées correspondent aux modes de vibration de la molécule de *t*-stilbène dont l'environnement est perturbé par la présence des électrons non appariés.

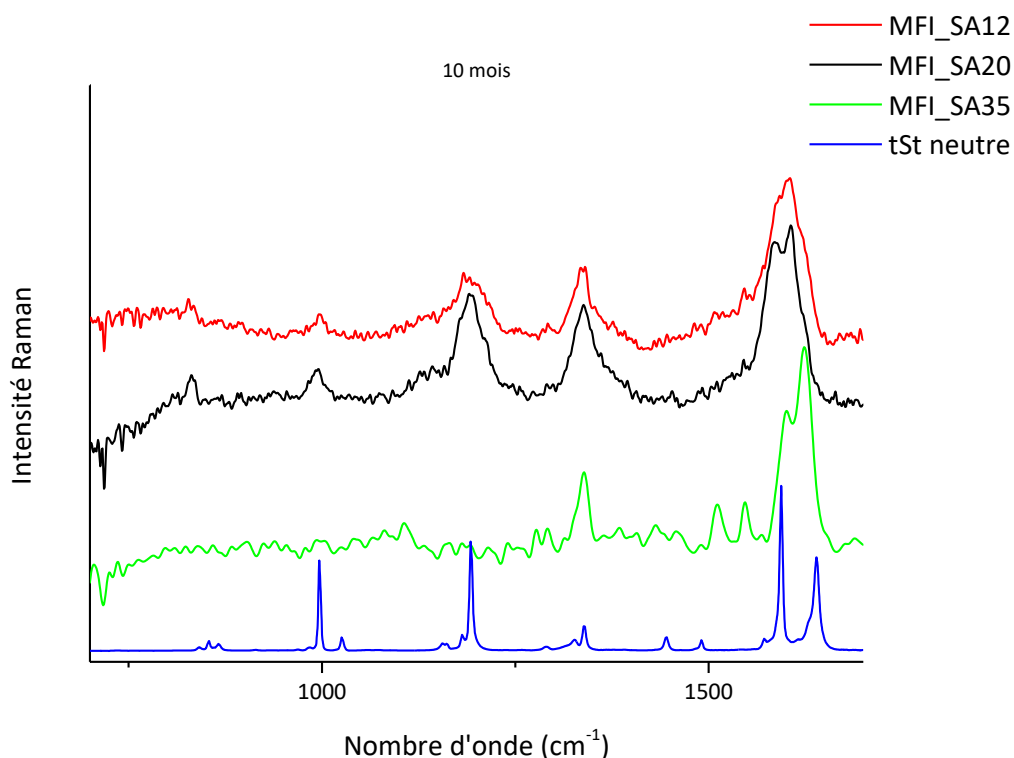


Figure 28 : Spectres FT-Raman enregistrés avec une longueur d'onde excitatrice de 1064 nm. Ces spectres ont été enregistrés 10 mois après la mise en contact avec les zéolithes.

## 6) Conclusion

A l'issue de cette étude de l'influence du rapport Si/Al sur les propriétés physico-chimiques des zéolithes ZSM-5, il apparaît que la diminution de Si/Al se traduit par l'ajout d'aluminium au sein de la structure zéolithique et résulte en une dilatation de la maille. L'aluminium est ajouté au niveau de la structure mais aussi en dehors. L'analyse de l'acidité a montré que l'augmentation de la teneur en aluminium entraîne de manière quasi linéaire une hausse du nombre total de sites acides de Brønsted et de Lewis, mais conduit à la diminution quasi-linéaire de la proportion de sites acides forts.

L'étude, par spectroscopie UV-vis, des transferts de charges intervenant après ionisation du *t*-stilbène a montré que l'augmentation de la teneur en aluminium de la structure augmente la cinétique de

### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

formation du radical cation mais aussi la quantité maximale en espèces transitoires créées. Des corrélations évidentes ont été observées entre les propriétés acides et le comportement des espèces radicalaires. Néanmoins, à ce stade, il est encore impossible de déterminer précisément le rôle d'un site acide particulier sur les transferts de charges. En revanche, toutes les tendances s'accordent sur l'action bénéfique des concentrations en sites acides et sur l'action défavorable de la proportion de sites acides forts sur la formation et/ou la stabilisation des espèces radicalaires.

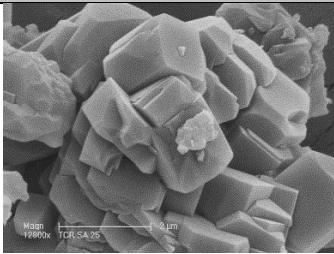
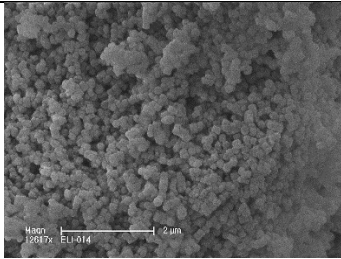
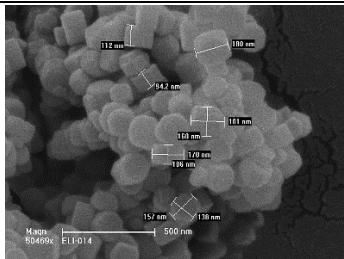
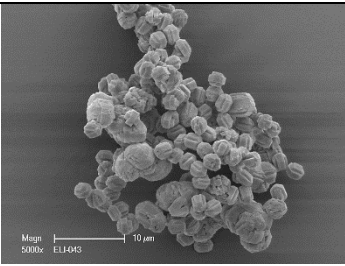
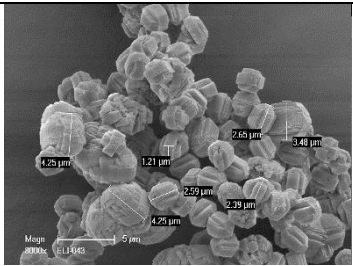
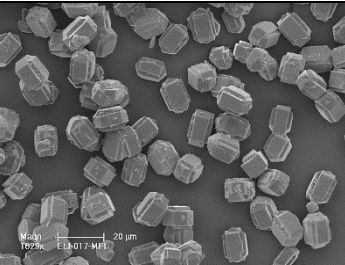
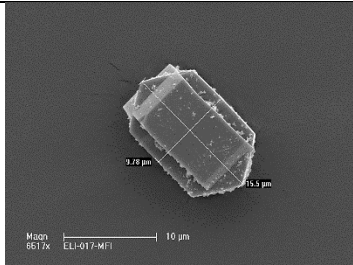
Nous allons étudier dans la suite de ce chapitre l'effet de la taille des particules de ZSM-5 sur les propriétés physico-chimiques

## II. Influence de la taille des particules sur les états de charges séparées

### 1) Matériaux et nomenclature

L'effet de la taille des particules a été étudié pour une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al global le plus proche possible de 20. Trois échantillons ont été préparés avec des tailles de particules bien définies, leurs propriétés physico-chimiques seront comparées à celle de l'échantillon MFI\_SA20 détaillée dans la partie précédente. Les données morphologiques sont rassemblées dans le tableau 8 :

Tableau 8 : Tableau de comparaison entre MFI\_SA20 et les trois tailles de particules.

Echantillon	Morphologie des matériaux (MEB)	
MFI_SA20	Agglomérats	
MFI_T0,1	Particules sphériques de 0,1 μm de diamètre	 
MFI_T1,5	Particules de 2 à 4 μm de longueur	 
MFI_T15	Particules de 10 x 15 μm <sup>2</sup>	 



### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

Chaque lot (MFI\_T0,1, MFI\_T1,5 et MFI\_T15) présente des particules dont les tailles sont homogènes et conformes aux tailles visées. La taille des particules influence leur morphologie. Les échantillons MFI\_T1,5 et MFI\_T15 se présentent sous la forme de cristaux typiques de la topologie MFI. MFI\_T0,1 présente des tailles de cristaux à l'échelle nanométrique dont les contours sont moins bien définis.

En étudiant de près les particules en fonction de leur taille, on s'aperçoit que les faces latérales se développent davantage en termes de surface que les extrémités avec l'augmentation de la taille des particules. Or, d'après la littérature les canaux sinusoïdaux et droits de la ZSM-5 ne seraient pas répartis de manière uniforme sur toute la surface des particules [36]. En effet, alors que les extrémités des particules (zone A sur le schéma de la figure 29) donneraient accès aux canaux droits, la partie centrale donne accès aux canaux sinusoïdaux (zone C sur le schéma de la figure 29). On imagine ainsi qu'augmenter la taille des particules favorise l'accessibilité d'une particule via les canaux sinusoïdaux. En contrepartie, augmenter la taille des particules allonge le chemin diffusionnel et favorise donc la désactivation de la zéolithe [37]. La différence de taille des particules devrait engendrer par conséquent des différences au niveau de la cinétique d'adsorption du *t*-stilbène.

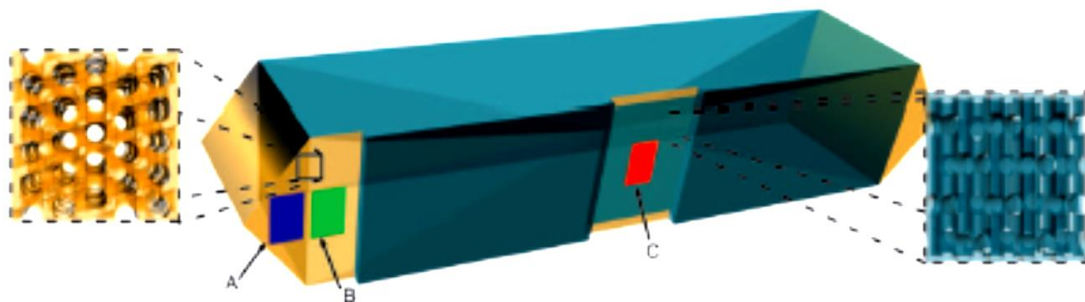


Figure 29 : Schéma d'un cristal de MFI avec les trois types de surfaces. La zone A donne accès aux canaux droits, la C donne accès aux canaux sinusoïdaux [36].

Enfin, la figure 30 met en évidence la différence de morphologie importante entre les échantillons MFI\_SA20 et MFI\_T1,5. Ces deux matériaux ont des tailles de particules similaires mais MFI\_SA20 se présente sous la forme d'agrégats, alors que les particules de MFI\_T1,5 sont isolées. Cette différence aura un effet sur la morphologie des isothermes de physisorption d'azote.

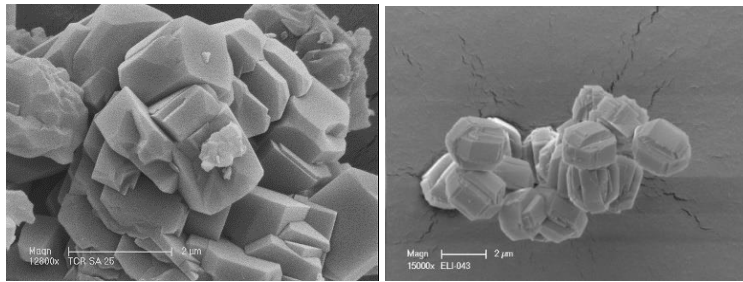


Figure 30 : Micrographies obtenues par MEB : MFI\_SA20 à gauche, et MFI\_T1,5 à droite.

## 2) Analyse de la porosité

Les isothermes de physiorption des échantillons MFI\_T1,5 et MFI\_T15 sont de type I et ne laissent apparaître aucune mésoporosité inter ou intra granulaire aux fortes valeurs de pressions relatives (figure 31). L'absence d'hystérèse de type H4 pour ces échantillons indique que les particules ne sont pas agrégées comme dans le cas de l'échantillon MFI\_SA20. L'échantillon MFI\_T0,1 possède une isotherme de type I+II caractéristique des matériaux microporeux dont les particules sont nanométriques [7]. L'importante remontée de l'isotherme aux fortes valeurs de  $P/P_0$  est due au remplissage de la mésoporosité intergranulaire.

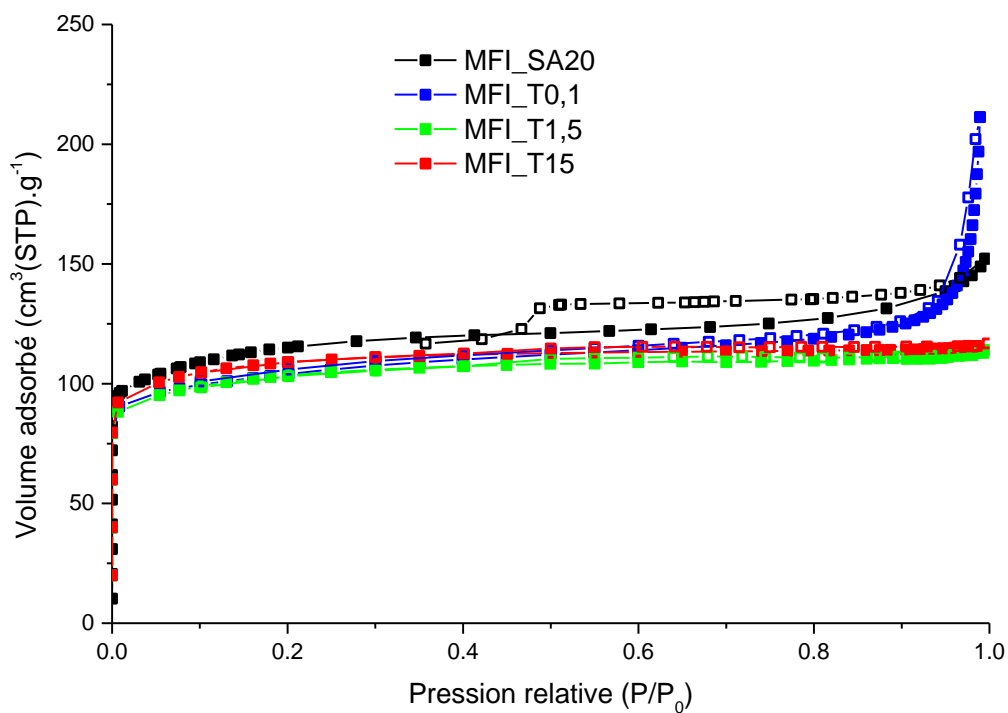


Figure 31 : Isothermes de physiorption d'azote à 77 K des ZSM-5 de tailles de particules différentes.

## CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

Les résultats issus de l'exploitation des isothermes sont résumés dans le tableau 9. Les volumes microporeux mesurés sont relativement proches. Les volumes mésoporeux calculés correspondent tous à des volumes intergranulaires, les échantillons étant parfaitement microporeux. L'augmentation des volumes intergranulaires est en accord avec la diminution de taille des particules.

Tableau 9 : Volumes microporeux et mésoporeux.

Echantillon	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mésop</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
MFI_SA20	0,168	0,056	427
MFI_T0,1	0,158	0,169	382
MFI_T1,5	0,162	0,014	382
MFI_T15	0,173	0,008	406

### 3) Analyse structurale

#### 3.1 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X représentés sur la figure 32 mettent en évidence la présence d'une phase ZSM-5 unique sans phase amorphe. Un léger décalage des pics vers les grands angles dans le cas des nanoparticules est observé et peut être expliqué par une plus faible quantité d'aluminium au sein de la structure [38].

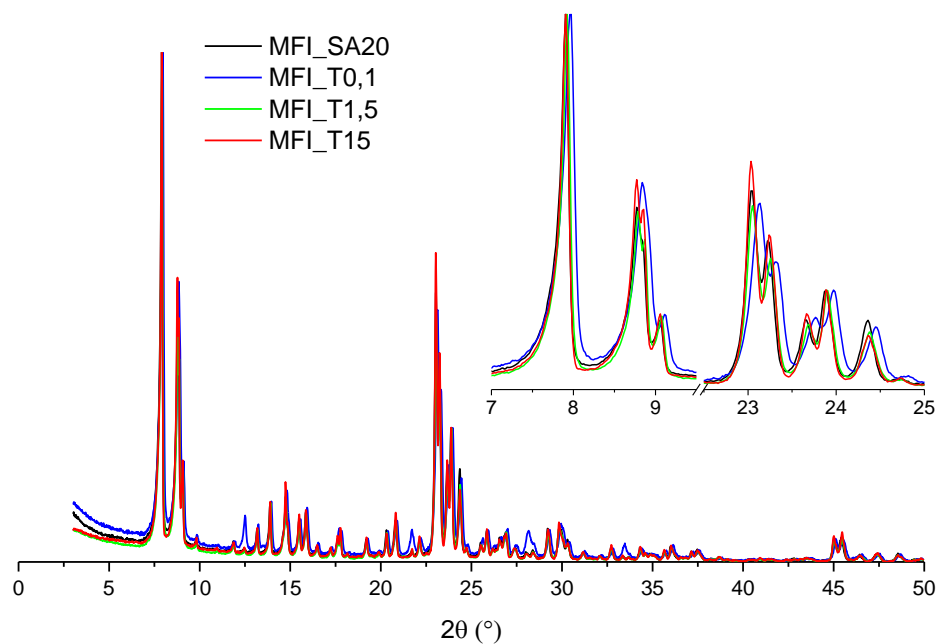


Figure 32 : Diffractogrammes des ZSM-5 de tailles de particules différentes.

### 3.2 Analyse élémentaire et analyse par résonance magnétique nucléaire en phase solide ( $^{29}\text{Si}$ et $^{27}\text{Al}$ )

#### a) Analyse élémentaire

Les résultats expérimentaux de l'analyse élémentaire des échantillons sous formes  $\text{NH}_4^+$  sont reportés dans le tableau 10. Les quantités de sodium sont très faibles après échange protonique (inférieures à 1 atome par maille), aussi elles ne seront pas prises en compte dans l'écriture des formules de maille. Malgré tous les ajustements des protocoles de synthèse afin d'obtenir des échantillons avec des tailles de particules différentes et un même rapport Si/Al, les échantillons MFI\_T0,1 et MFI\_T15 possèdent des rapports plus élevés que MFI\_SA20 et T1,5.

Tableau 10 : Comparaison des tailles de particules par fluorescence X.

Echantillon	Si/Al <sub>global</sub> (Fluorescence X)	Na/Al (Fluorescence X)
MFI_SA20	18,9	0
MFI_T0,1	29,5	0,05
MFI_T1,5	20,2	0
MFI_T15	27,0	0,04

#### b) RMN du silicium 29

Afin de déterminer l'action de la taille des particules et du mode opératoire sur l'environnement proche du silicium, nous avons entrepris la caractérisation par RMN du silicium.

Les spectres RMN du silicium avec et sans transfert de polarisation du  $^1\text{H}$  vers le  $^{29}\text{Si}$  sont représentés respectivement sur les figures 33.A et 33.B. Le tableau 11 ci-dessous permet d'attribuer les bandes observées.

Les spectres MAS  $^{29}\text{Si}$  des échantillons MFI\_T1,5 et MFI\_T15 sont superposables ce qui suggère un rapport Si/Al<sub>f</sub> similaire dans les deux cas. Par contre, lorsque la taille est plus petite (MFI\_T0,1), deux composantes supplémentaires sont détectées à -103 et -98 ppm. Alors que -108 ppm correspondrait aux Q<sub>4</sub> de type Si (1Al), la résonance à -103 ppm pourrait correspondre à des silanols comme le suggère l'expérience de polarisation croisée. La résonance à -98 ppm n'étant pas exaltée en polarisation croisée, elle pourrait alors être attribuée à des espèces Si(2Al) [12].

Le transfert de polarisation du proton vers le silicium permet de mettre en évidence la proximité spatiale de protons. En effet, on voit que dans le cas des trois tailles de particules il y a une nette exaltation de la résonance située à -102 ppm confirmant son attribution à des silanols. Ces espèces Si(OSi)<sub>3</sub>OH sont donc significativement moins importantes dans le cas des échantillons dont la taille des particules a été contrôlée. Les spectres des échantillons MFI\_T0,1 et MFI\_T15 sont similaires et suggèrent ainsi une répartition semblable des silanols. En revanche, l'échantillon MFI\_T1,5 présente une résonance à -102 ppm plus large indiquant une distribution d'environnements ainsi qu'une composante à -92 ppm. Cette résonance exaltée en polarisation croisée pourrait correspondre à un environnement de type Si(OSi)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>.

En ce qui concerne le rapport Si/Al<sub>f</sub> de charpente, pour MFI\_SA20 et MFI\_T0,1 il est légèrement supérieur au rapport obtenu par analyse chimique, il y a donc peu d'EFAl. En revanche, pour MFI\_T1,5 et MFI\_T15 le rapport de charpente est alors deux fois supérieur au rapport global et signifie par conséquent une quantité plus élevée d'EFAl.

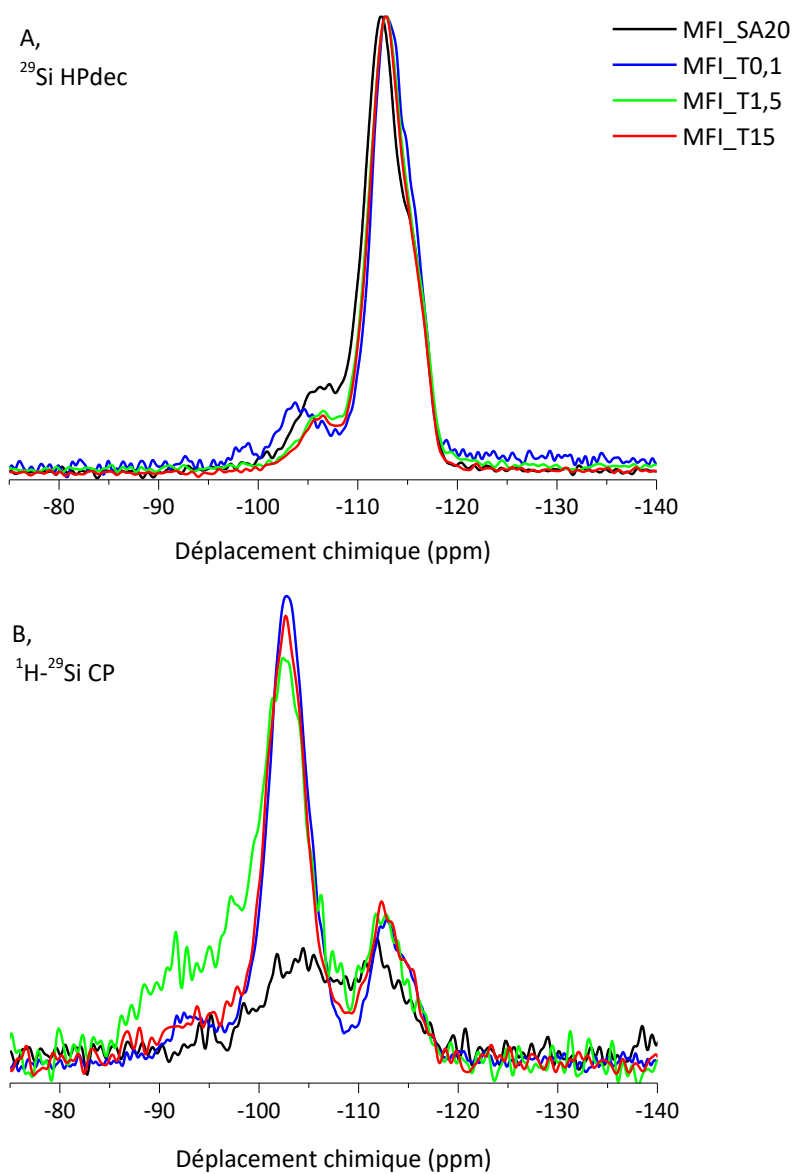


Figure 33 : Spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  (A) et CP MAS  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$  (B).

Tableau 11 : Analyse élémentaire des échantillons avec des tailles de particules contrôlées.

Echantillon	Si/Al <sub>g</sub> (Fluorescence X)	Si/Al <sub>f</sub> ( $^{29}\text{Si}$ RMN)
MFI_SA20	18,9	27
MFI_T0,1	29,5	31
MFI_T1,5	20,2	54
MFI_T15	27,0	46

c) RMN de l'aluminium 27

Sur la figure 34 sont représentés les spectres de RMN de l'aluminium 27 pour les échantillons possédant des tailles de particules différentes. Quelle que soit la taille, la composante majoritaire est détectée à 54 ppm correspondant à l'aluminium de la charpente en coordinence 4. La diminution de la taille des cristaux entraîne un élargissement de ce signal traduisant une distorsion du polyèdre de coordination ou une distribution d'environnement pour l'aluminium. Celle-ci est particulièrement importante pour l'échantillon MFI\_T0,1. De plus, les échantillons MFI\_T0,1 et MFI\_T15 présentent très peu d'EFAl détectés à 0 ppm alors que l'échantillon MFI\_T1,5 en possède environ 5 %.

De plus, il est intéressant de comparer le rapport  $Si/Al_v$  obtenu par RMN de  $^{27}Al$  avec  $Si/Al_f$  obtenu par RMN  $^{29}Si$ . En effet, pour les deux échantillons MFI\_SA20 et MFI\_T0,1 les deux rapports sont similaires alors que pour MFI\_T1,5 et MFI\_T15 le rapport de charpente est nettement plus élevé. Cela signifie que pour ces deux échantillons la concentration en aluminium de coordinence tétraédrique est supérieure à celle de l'aluminium de charpente. Il y aurait donc de l'aluminium tétraédrique hors de la structure.

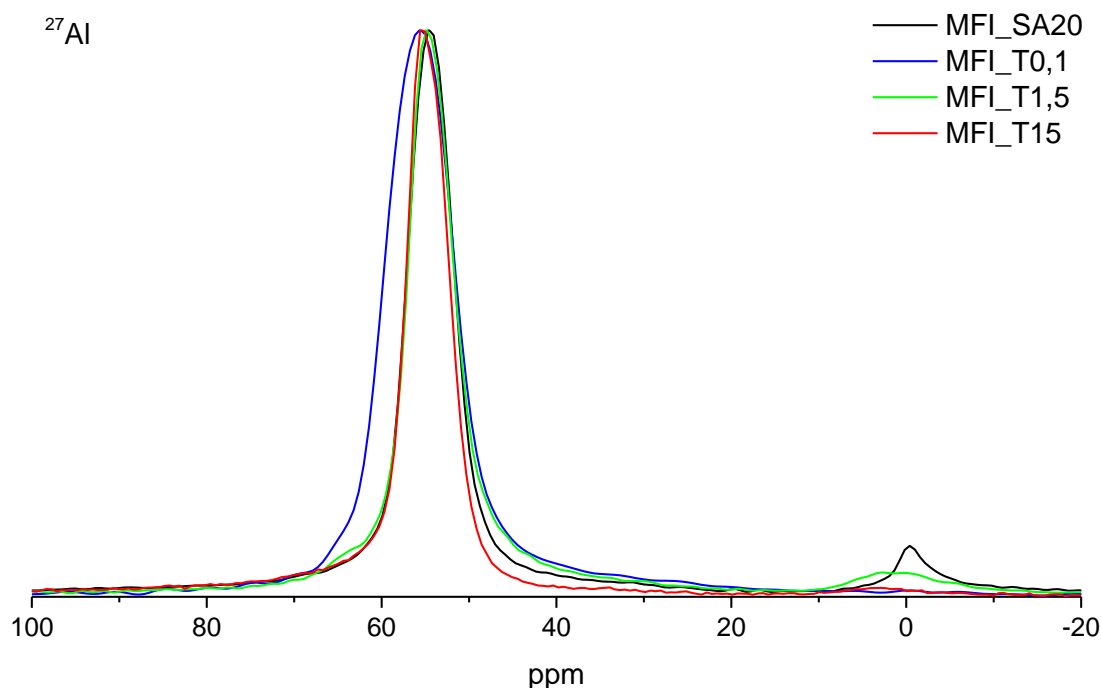


Figure 34 : Spectres  $^{27}Al$  MAS RMN des tailles de particules. Normalisés selon le pic situé à 54 ppm.

### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

Tableau 12 : Analyse élémentaire des échantillons avec des tailles de particules contrôlées.

Echantillon	Si/Al <sub>g</sub> (FX <sup>1</sup> )	% Al <sub>VI</sub> ( <sup>27</sup> Al RMN)	Si/Al <sub>IV</sub> (FX+ <sup>27</sup> Al RMN)	Si/Al <sub>f</sub> ( <sup>29</sup> Si RMN)	Formule de maille
MFI_SA20	18,9	6 %	20,6	27	H <sup>+</sup> <sub>4,5</sub> Si <sub>91,5</sub> Al <sub>4,5</sub> O <sub>192</sub> + 0,3 EFAI
MFI_T0,1	29,5	1 %	29,7	31	H <sup>+</sup> <sub>3,1</sub> Si <sub>92,9</sub> Al <sub>3,1</sub> O <sub>192</sub> + 0,0 EFAI
MFI_T1,5	20,2	5 %	21,4	54	H <sup>+</sup> <sub>4,3</sub> Si <sub>91,7</sub> Al <sub>4,3</sub> O <sub>192</sub> + 0,2 EFAI
MFI_T15	27,0	2 %	27,5	46	H <sup>+</sup> <sub>3,4</sub> Si <sub>92,6</sub> Al <sub>3,4</sub> O <sub>192</sub> + 0,1 EFAI

<sup>1</sup>Fluorescence X

#### 4) Analyse de l'acidité par adsorption/désorption de pyridine suivie par spectrométrie infrarouge

La figure 35 représente la région des hydroxyles pour les trois zéolithes ZSM-5 de tailles de particules contrôlées et la zéolithe parent MFI\_SA20 après prétraitement. Comme précédemment, 4 bandes d'absorption infrarouge sont clairement visibles pour la plupart des échantillons. Les attributions de ces bandes sont identiques à celles faites précédemment. De grandes différences apparaissent entre les échantillons au niveau de l'intensité de la bande correspondant aux Si-OH-Al. La position de cette bande est décalée vers des nombres d'ondes plus faibles pour les échantillons synthétisés avec des tailles de particules contrôlées indiquant une plus grande labilité de l'hydrogène des hydroxyles pontés pour ces échantillons donc des sites acides de Brønsted potentiellement plus forts. De plus, malgré des rapports Si/Al de charpente relativement proches, l'intensité de la bande des hydroxyles pontés varie dans des proportions plus grandes. Par exemple, elle varie d'un facteur 5 entre MFI\_T0,1 et MFI\_T15 alors que le nombre d'atomes d'aluminium de réseau est sensiblement le même pour les deux échantillons. De plus, cette bande est beaucoup moins large dans le cas de l'échantillon MFI\_T1,5 indiquant vraisemblablement une plus grande homogénéité de force acide des hydroxyles pontés. Des différences importantes sont également observées dans la région des silanols. Excepté pour l'échantillon MFI\_T0,1, ce massif a une intensité largement inférieure à celle de la bande relative aux hydroxyles pontés. La contribution des silanols externes pour l'échantillon MFI\_T15 est très faible voire inexistante. Par contre, le spectre de l'échantillon MFI\_T15 met en évidence la présence de silanols internes caractéristiques de la présence de défauts de structure. L'échantillon MFI\_T0,1 possède une bande silanol d'intensité maximale comparable à celle des hydroxyles pontés. Cette bande contient non seulement la contribution des silanols externes très présents dans cet échantillon compte tenu de la taille nanométrique des particules mais aussi une contribution des silanols internes. De plus, une large bande d'interaction des groupements hydroxyles via des liaisons hydrogène est clairement visible



pour cet échantillon. Les spectres IR dans la région des hydroxyles des échantillons MFI\_T1,5 et MFI\_SA20 sont très proches. La présence de silanols internes et externes est mise en évidence pour les deux échantillons. Néanmoins, les hydroxyles de l'échantillon MFI\_SA20 semblent être en légère interaction via des liaisons hydrogène compte tenu de la présence d'une large mais faible contribution entre 3500 et 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes liées à l'aluminium extra-réseau demeurent très faibles pour tous les échantillons. La bande centrée à 3780  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas détectée pour MFI\_T0,1 et MFI\_T15. Les échantillons MFI\_SA20 et MFI\_T1,5 sont ceux qui présentent les bandes EFAL les plus intenses par rapport aux autres. Ce résultat va dans le même sens que les pourcentages d'EFAL calculés à partir des spectres RMN de l'aluminium.

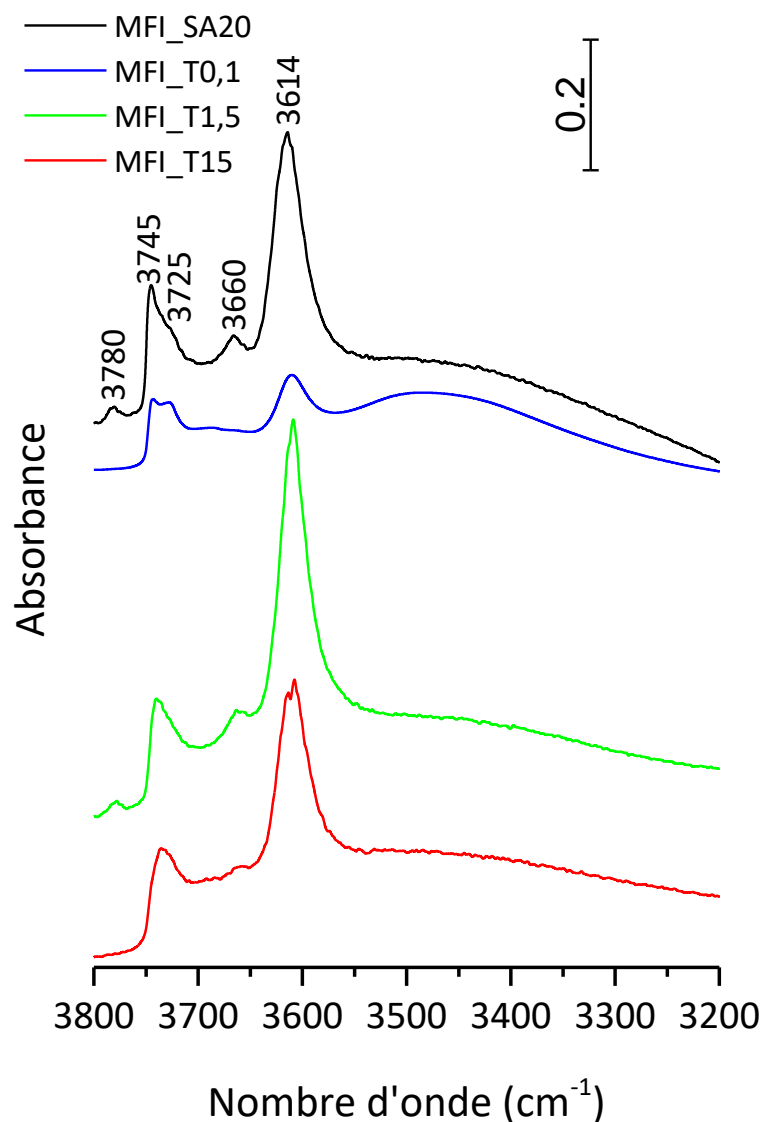


Figure 35 : Spectres FTIR des ZSM-5 de tailles de particules différentes.

### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

Le tableau 14 ci-dessous récapitule les données extraites de la thermo-désorption de la pyridine suivie par FTIR. Dans la première colonne du tableau sont reportées les acidités théoriques calculées à partir des formules de maille déterminées plus haut. Les deux colonnes suivantes comportent les concentrations en sites acides de Brønsted et de Lewis capables de retenir la pyridine à 150 °C. Ces valeurs sont considérées comme étant les acidités totales car la thermo-désorption de la pyridine à 150°C entraîne la disparition totale de la bande associée aux hydroxyles pontés. Les disparités de surface observées pour cette bande se retrouvent également dans les valeurs des concentrations en sites acides de Brønsted. Excepté pour l'échantillon MFI\_SA20, les valeurs d'acidité de Brønsted mesurées sont très inférieures aux acidités théoriques calculées. De plus, l'évolution des intensités des bandes des hydroxyles pontés ne semble pas pour certains échantillons suivre la même tendance que celle de la concentration en sites acides de Brønsted. Par exemple, une très grosse différence d'intensité de la bande des hydroxyles pontés est observée pour les échantillons MFI\_T1,5 et MFI\_T15 alors que les concentrations en sites acides de Brønsted sont comparables. Dans les deux cas, cette bande n'est plus détectée après désorption de pyridine à 150°C indiquant que tous les sites acides de Brønsted sont en interaction avec la pyridine à cette température. Ainsi, les matériaux issus des synthèses visant à contrôler la taille des particules présentent une quantité de sites acides de Brønsted beaucoup plus faible malgré des quantités d'aluminium de charpente très proches. Les quantités de sites acides de Lewis trouvées sont plus faibles pour les échantillons de zéolithes de tailles de particules contrôlées par rapport à l'échantillon MFI\_SA20. Ce résultat va dans le même sens que les résultats de RMN de l'aluminium qui mettaient en évidence une proportion d'aluminium octaédrique plus faible.

Tableau 13 : Acidité des ZSM-5 de tailles de particules différentes, comparaison avec MFI\_SA20.

Echantillon	Brønsted total théorique (μmol/g)	B(150) (μmol/g)	L(150) (μmol/g)	B(350) (μmol/g)	L(350) (μmol/g)	B(350)/B(150)	L(350)/L(150)
MFI_SA20	787	796	65	491	59	0,62	0,91
MFI_T0,1	543	291	50	211	39	0,73	0,78
MFI_T1,5	745	413	62	350	42	0,85	0,68
MFI_T15	585	458	34	397	37	0,87	1,09

En ce qui concerne l'influence de la taille des particules sur les propriétés acides, des tendances ont pu être obtenues en considérant l'évolution de l'acidité de Brønsted en fonction de cette propriété physique. Ainsi la figure 36 ci-dessous montre que l'augmentation de la taille des particules entraîne à la fois l'augmentation de la quantité totale de sites acides de Brønsted et de la quantité de sites acides de Brønsted forts (axe des ordonnées noir), mais aussi celle de la proportion de sites de Brønsted forts (axe des ordonnées vert). L'agrandissement de la taille des particules semble donc bénéfique en tout à l'acidité de Brønsted.

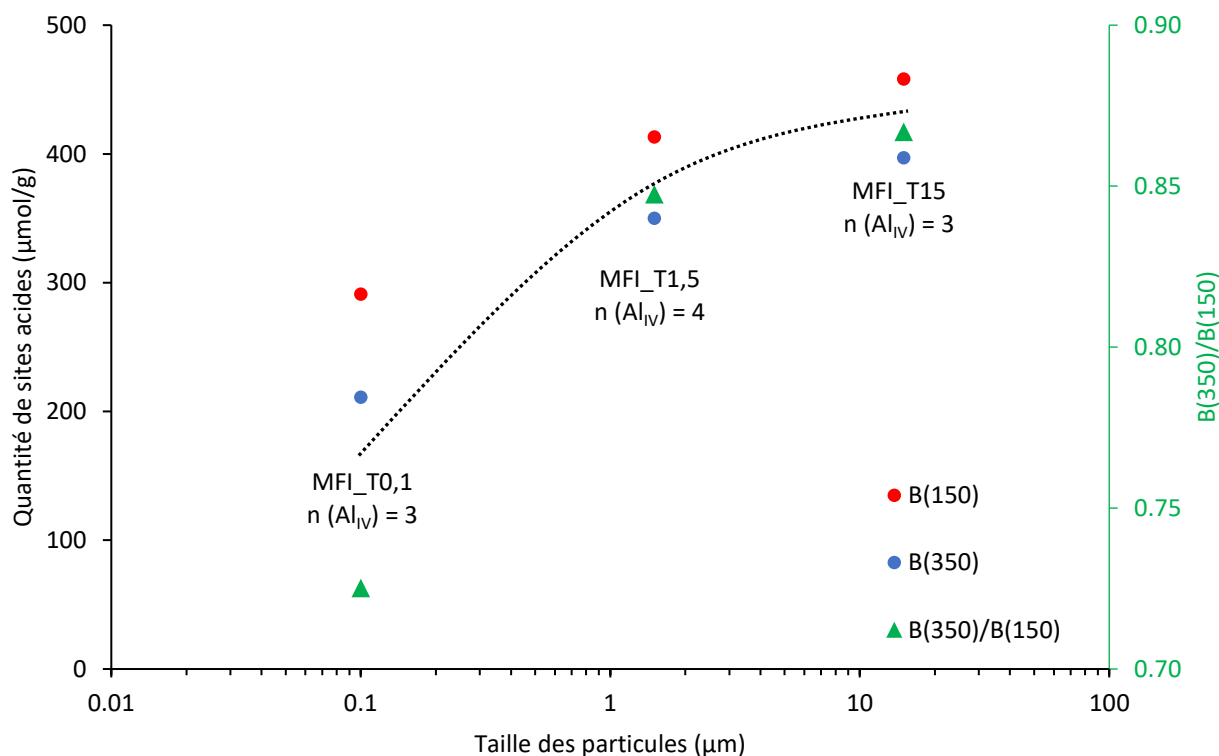


Figure 36 : Evolution des quantités de sites acides de Brønsted (axe des ordonnées noir) et la proportion de sites de Brønsted forts (axe des ordonnées vert) en fonction de la taille des particules.

Enfin, nous avons étudié l'influence de la taille des particules sur la Proportion de Couples Brønsted-Lewis Forts (P(CBLF)). Les spectres normalisés de la figure 37 montrent effectivement que la taille des particules a une influence sur la bande correspondant à l'iminium, et par conséquent sur l'évolution de P(CBLF) (figure 38, axe des abscisses noir). Une tendance apparaît et met en évidence une influence négative de la taille des particules sur la proportion de CBLF. Or, un phénomène physique connu sous le nom d'effet « core-shell » apparaît avec l'augmentation de la taille des particules [39]. Cet effet se traduit par un gradient de concentration en silicium et en aluminium du centre vers la périphérie d'une

### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

particule. Ainsi, plus la taille des particules est élevée, plus la différence de concentration en aluminium et en silicium entre le centre et la périphérie est élevée. Cette tendance décroissante semble donc montrer que plus la concentration en aluminium est homogène, plus il y a de CBLF. De plus, une tendance supplémentaire a été observée en étudiant l'évolution de P(CBLF) en fonction du nombre total de sites acides de Brønsted (figure 38, axe des abscisses rouge). Cette tendance montre que les sites acides de Brønsted sont impliqués dans les CBLF.

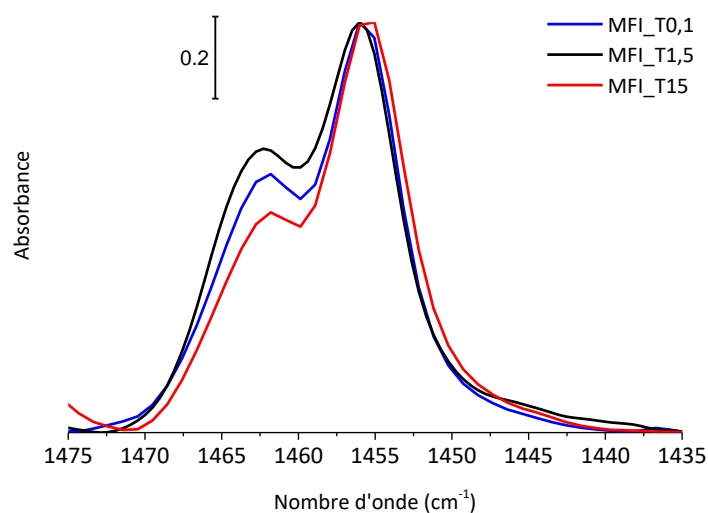


Figure 37 : Spectres IR enregistrés après désorption de la pyridine à 450°C.

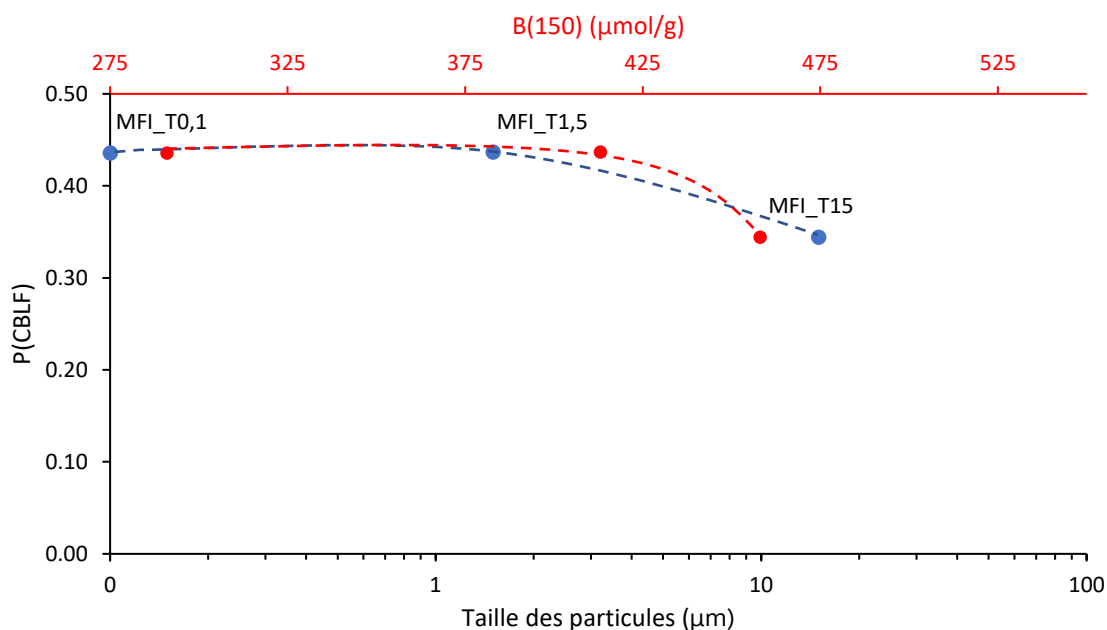


Figure 38 : Evolution de la proportion de CBLF en fonction de la taille des particules (axe des abscisses noir) et de la quantité totale de sites acides de Brønsted (axe des abscisses rouge).

#### 5) Influence de la taille des particules sur les transferts de charges

##### 5.1 Etude par spectroscopie d'absorption UV-vis par réflexion diffuse

L'influence de la taille des particules sur le processus d'ionisation et les transferts d'électrons postérieurs a été étudiée après mise en contact du *t*-stilbène avec les zéolithes HZSM-5 de tailles 0,1, 1,5 et 15  $\mu\text{m}$  caractérisées précédemment. Les spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés dix heures, deux mois puis neuf mois après mélange sont présentés sur la figure 39. Les spectres montrent un comportement très différent lorsque l'adsorption a lieu dans les particules de taille 1,5  $\mu\text{m}$  d'une part et celles de tailles 0,1 et 15  $\mu\text{m}$ , d'autre part. Pour MFI\_T1,5, la bande caractéristique du radical cation à 475 nm est observée aussitôt après contact témoignant de l'ionisation spontanée rapide du *t*-stilbène alors que l'ionisation n'est détectée que très faiblement dans les jours suivant la mise en contact avec MFI\_T15 et MFI\_T0,1. Néanmoins, même si le déclenchement du processus d'ionisation semble plus difficile, les intensités maximales en radical cation sont obtenues plus rapidement pour MFI\_T15 (2 jours) que MFI\_T1,5 (20 jours) et surtout MFI\_T0,1 pour lequel le radical n'est pas observé avant plusieurs semaines. Les évolutions spectrales observées pour les trois échantillons sont analogues et conduisent à la formation du complexe de transfert de charges (CTC) identifié par les absorptions à 565 et 625 nm. Cependant, les contributions spectrales du CTC se développent également très lentement et les maximums d'absorption sont atteints après plus de deux mois dans la zéolithe MFI\_T15 et de neuf mois dans la MFI\_T0,1. Dans la zéolithe MFI\_T1,5, le maximum d'absorption du CTC est obtenu après une douzaine de jours. Ce dernier résultat ne semble pas suivre la tendance observée pour le radical cation et pour les CTC avec MFI\_T15 et MFI\_T0,1 pour laquelle la diminution de la taille des particules semble corrélée à un ralentissement des processus d'ionisation et de transferts d'électrons. De plus, les spectres montrent que ce ralentissement du processus d'ionisation et de transfert d'électrons conduit à la stabilisation d'états de charges séparées en plus grande quantité.

### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

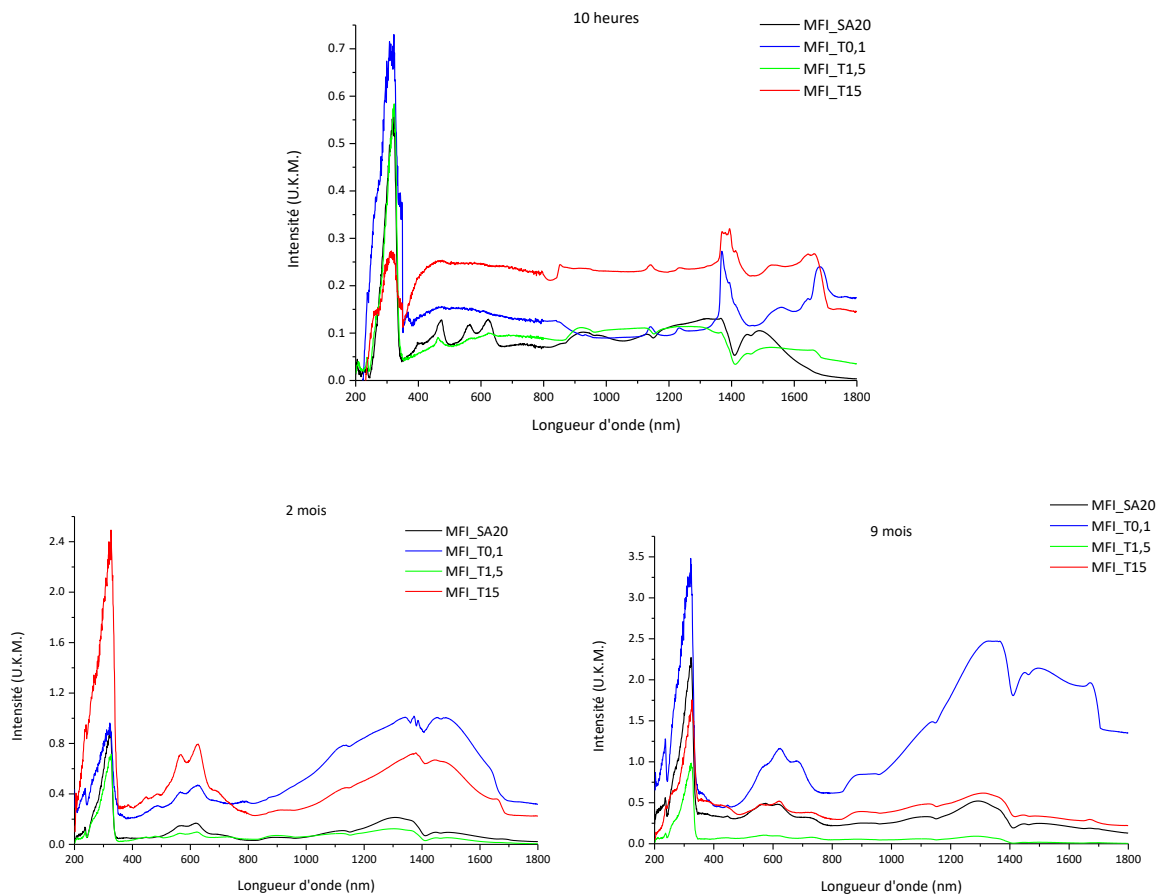


Figure 39 : Spectres d'absorption UV-visible en réflexion diffuse enregistrés 10 heures, 2 mois et 9 mois après la mise en contact de *t*-stilbène avec les zéolithes MFI\_T0,1, MFI\_T1,5 et MFI\_T15.

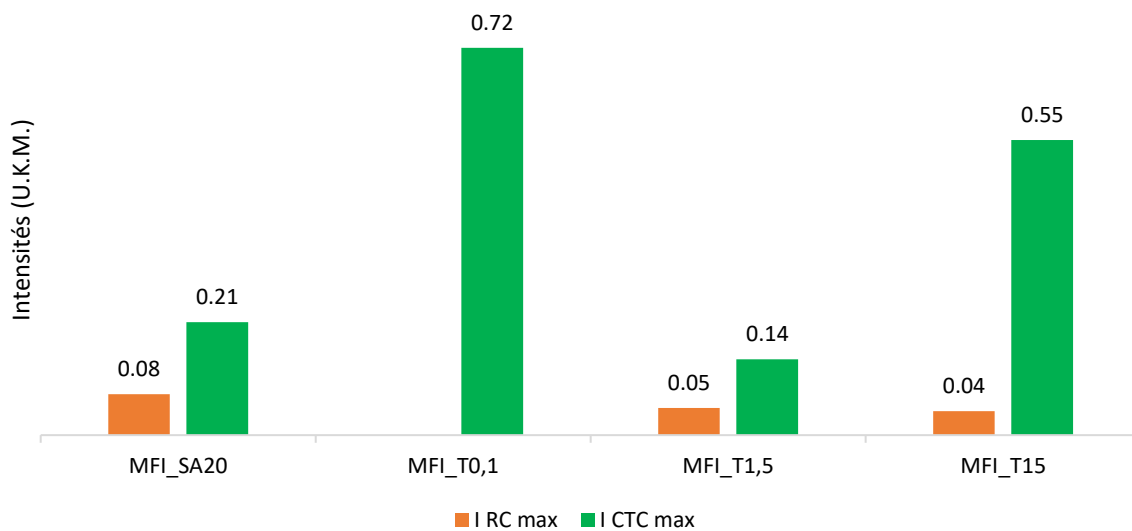


Figure 40 : Histogramme représentant l'intensité maximale du RC et du CTC des échantillons.

Les valeurs des intensités maximales obtenues en radical cation et en CTC pour l'ensemble des échantillons sont présentées sur la figure 40 sous la forme d'histogrammes. En outre, si l'intensité du radical cation semble peu affectée par la taille des particules et demeure similaire pour tous les échantillons, la quantité de CTC stabilisée est fortement augmentée dans MFI\_T15 et surtout MFI\_T0,1. Cette différence est surprenante puisque les rapports Si/Al des trois échantillons sont proches et compris entre 20 et 27 (figure 41).

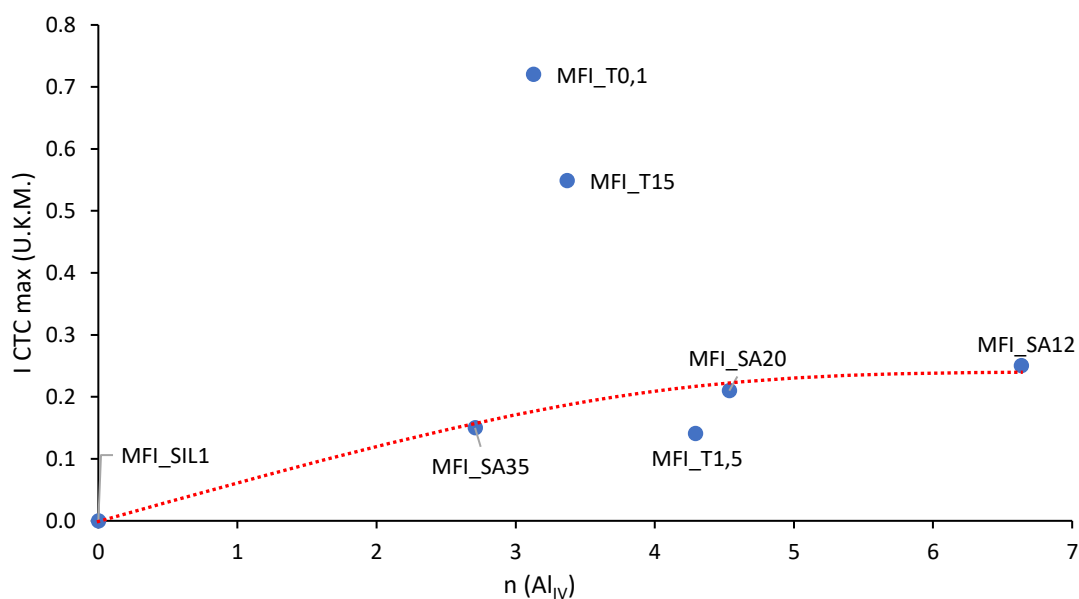


Figure 41 : Evolution de l'intensité maximale du CTC en fonction de la teneur en aluminium dans la structure.

Néanmoins, en raison des tailles très variées des particules (de 0,1 à 15  $\mu\text{m}$ ), de nombreux facteurs peuvent influencer les cinétiques de diffusion intergranulaire et intragranulaire. Au niveau intragranulaire, la diminution de la taille des particules entraîne une diminution du volume microporeux mais réduit la longueur du chemin diffusionnel tout en favorisant l'accès aux canaux droits (canaux dans lesquels le t-stilbène est stabilisé) [36], [40]. Les cinétiques de diffusion doivent donc être envisagées lors de l'adsorption des molécules car elles peuvent engendrer des processus d'ionisation et de transferts de charges très différents. Par conséquent, l'explication doit reposer sur un autre paramètre peut-être en lien avec une différence d'accessibilité et/ou d'acidité. Les résultats obtenus lors de cette étude ne permettent pas d'établir une relation entre la modification des propriétés physico-chimiques, induite par la variation de la taille des particules, et les processus de transferts de charges.

## 5.2 Etude par spectroscopie Raman

Les échantillons ont été également caractérisés par spectroscopie de diffusion Raman en fonction du temps après la mise en contact du *t*-stilbène et des zéolithes composées de cristaux de tailles différentes. Les spectres enregistrés en mode dispersif (figure 42) avec une radiation excitatrice  $\lambda = 515$  nm ou à l'aide du spectromètre FT-Raman ( $\lambda = 1064$  nm) pour MFI\_T1,5 dix mois après le mélange sont similaires et indiquent que le système a évolué intégralement vers le CTC (dans la limite de détection de la technique). Les bandes caractéristiques de la molécule neutre, notamment celle à  $1639$   $\text{cm}^{-1}$ , ne sont plus visibles. Ce comportement est analogue à celui observé précédemment pour l'échantillon MFI\_SA20. En revanche, pour MFI\_T0,1 et MFI\_T15, les spectres enregistrés après cette même période montrent clairement la présence de la forme neutre, aussi bien après excitation hors résonance dans le proche infrarouge qu'après irradiation à  $515$  nm dans la bande d'absorption du CTC, en mode résonance (figure 42). Ceci témoigne d'un très faible taux d'ionisation après plus de 300 jours. Cependant, comme le montrent les spectres FT-Raman présentés sur la figure 43, la forme neutre du *t*-stilbène disparaît totalement après 500 jours et seules les raies caractéristiques du CTC sont observées. Ces spectres sont représentatifs de l'état du système en termes de concentrations spectrales relatives puisque les bandes du CTC ne bénéficient pas d'une exaltation par effet de résonance avec cette longueur d'onde excitatrice. Ce résultat confirme la tendance observée par spectroscopie d'absorption UV-visible qui a montré pour ces deux échantillons qu'en dépit d'un processus très lent d'ionisation et de transferts de charges, le *t*-stilbène adsorbé finit par être totalement impliqué dans le CTC.



### CHAPITRE 3 : INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

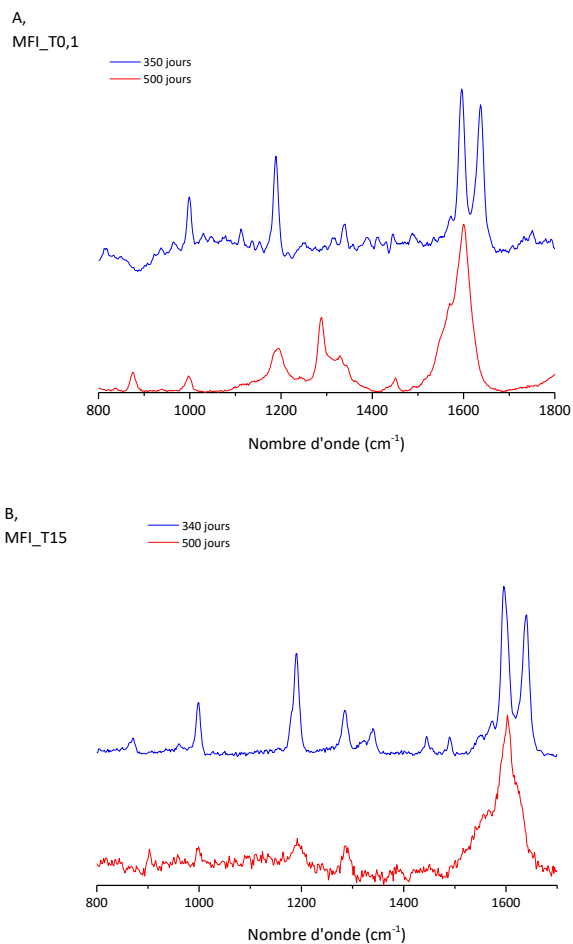


Figure 42 : Evolution du signal FT-Raman de MFI\_T0,1 et MFI\_T15 en fonction du temps.

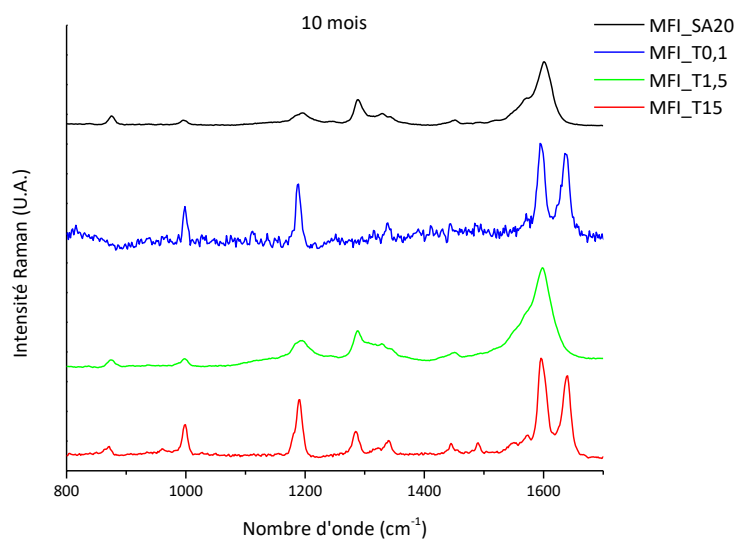


Figure 43 : Spectres Raman enregistrés avec une longueur d'onde excitatrice de 514 nm. Ces spectres ont été enregistrés 10 mois après mise en contact.

### 6) Conclusion

Afin d'étudier l'effet de la taille des particules sur la stabilisation des espèces radicalaires, des zéolithes ZSM-5 de rapports Si/Al similaires mais dont la taille des particules varie ont été synthétisées. Il a ainsi été observé que l'augmentation de la taille des particules engendre une diminution du volume mésoporeux mais une augmentation du volume microporeux. L'augmentation graduelle de la taille des particules a peu d'influence sur la charpente zéolithique mais entraîne une croissance de la concentration en B(150), B(350) et du rapport B(350)/B(150). La taille des particules modifie aussi l'acidité en agissant sur la formation d'iminium. Il a ainsi été observé une relation linéaire entre B(150) et P(CBLF). Cela signifie que les sites de Brønsted jouent un rôle au sein des CBLF.

L'influence de la taille des particules sur les transferts de charges a ensuite été étudiée. Dans les cas de MFI\_T0,1 et MFI\_T15 le processus d'ionisation est fortement ralenti mais les quantités de CTC engendrées sont plus élevées que dans MFI\_T1,5. Ainsi, puisque le rapport Si/Al des échantillons est similaire, la série « taille des particules » a démontré que la teneur en aluminium structural n'est pas le seul paramètre contrôlant la formation du radical cation.

## Conclusion

Dans ce chapitre, l'influence du rapport Si/Al sur les propriétés physico-chimiques des zéolithes a été étudiée dans le but de déterminer l'effet de leur modification sur les transferts de charges ayant lieu après l'adsorption et l'ionisation d'une molécule sonde, le *t*-stilbène. Ainsi, le fait de diminuer le rapport Si/Al a pour effet de modifier légèrement l'environnement du silicium en augmentant la proportion de Si(1Al) mais aussi d'augmenter la teneur en aluminium située dans la structure et hors de la structure. Ceci entraîne une augmentation des quantités de sites acides de Brønsted et de Lewis mais diminue dans le même temps la proportion de sites forts. La quantification des transferts de charges observés par spectroscopie d'absorption UV-vis a montré que l'augmentation des quantités de sites acides favorisait la formation des espèces radicalaires alors que la proportion de sites forts est néfaste.

Nous avons ensuite modifié la taille des particules pour étudier l'effet de ce paramètre sur les propriétés physico-chimiques et sur les transferts de charges. Il a ainsi été observé que malgré la modification de la taille des particules, l'environnement proche du silicium et de l'aluminium est similaire. Par contre, l'augmentation graduelle de leur taille a pour effet d'augmenter la quantité totale de sites acides de Brønsted, la quantité de sites de Brønsted forts, et la proportion de sites acides de Brønsted. La modification de la taille agit aussi sur la formation d'ions iminium. Une corrélation a pu être établie entre la quantité totale de sites acide de Brønsted et la proportion de couples Brønsted-Lewis forts (CBLF). Une fois caractérisés, ces échantillons ont été évalués lors de l'ionisation du *t*-stilbène. Il a ainsi été observé que lorsque la taille des particules est extrême (0,1 et 15  $\mu\text{m}$ ), le processus d'ionisation est fortement ralenti. Peu de corrélations ont malheureusement pu être déduites de ces expériences basées sur la modification de la taille des particules. Cependant, cette série a démontré que la teneur en aluminium ne suffit pas à expliquer les transferts de charges.

Ainsi, il en ressort que les CBLF semblent avoir un rôle important dans la stabilisation des espèces radicalaires et la modification de la taille des particules agit sur leur quantité. Or, on sait qu'il existe dans les zéolithes de taille importante un effet « core-shell » qui induit un gradient de concentration en silicium et en aluminium et que les particules de 15  $\mu\text{m}$  présentent peu de CBLF [39]. Il se pourrait donc que la présence de CBLF exige une concentration en aluminium adéquate. Pour déterminer cette concentration nous allons dans le chapitre 4 enrichir la zéolithe en aluminium en l'appauvrissant en silicium par désilication.

## Bibliographie

- [1] M. Hureau, "Séparation de charges de molécules linéaires insérées dans des zéolithes à canaux," Université de Lille 1, Lille.
- [2] A. Moissette, F. Luchez, C. Brémard, H. Vezin, and M. Hureau, "Spontaneous charge separation induced by phenothiazine sorption within acidic HnZSM-5," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 21, pp. 4286–4297, May 2009.
- [3] S. Marquis, A. Moissette, M. Hureau, H. Vezin, and C. Brémard, "Spontaneous Charge Separation and Recombination Induced by Tetracene Incorporation in Pores of Acidic H<sub>n</sub> ZSM-5 Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 46, pp. 17346–17356, Nov. 2007.
- [4] A. Moissette, H. Vezin, I. Gener, and C. Brémard, "Generation and Migration of Electrons and Holes during Naphthalene Sorption in Acidic Al-ZSM-5 Zeolites," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 34, pp. 8935–8945, Aug. 2003.
- [5] M. Hureau, A. Moissette, J. Gaillard, and C. Brémard, "Photoinduced electron transfers in zeolites: impact of the aluminum content on the activation energies," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 11, no. 10, pp. 1515–1519, Sep. 2012.
- [6] M. Hureau, A. Moissette, L. Tzanis, and T. J. Daou, "Effects of the zeolite particle size on the charge separated states," *Microporous Mesoporous Mater.*, Mar. 2017.
- [7] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, and A. McNaught, Eds., "micropore in catalysis," in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2.1.0., Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009.
- [8] B. H. Ha, J. Guidot, and D. Barthomeuf, "Changes in mordenite upon various pretreatments. Part 1.—Structural rearrangements," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 75, no. 0, pp. 1245–1253, Jan. 1979.
- [9] S. M. T. Almutairi, B. Mezari, E. A. Pidko, P. C. M. M. Magusin, and E. J. M. Hensen, "Influence of steaming on the acidity and the methanol conversion reaction of HZSM-5 zeolite," *J. Catal.*, vol. 307, pp. 194–203, Nov. 2013.
- [10] L. Jin, H. Hu, S. Zhu, and B. Ma, "An improved dealumination method for adjusting acidity of HZSM-5," *Catal. Today*, vol. 149, no. 1, pp. 207–211, Jan. 2010.
- [11] M.-C. Silaghi, "Ab initio Molecular Modelling of the Dealumination and Desilication Mechanisms of Relevant Zeolite Frameworks," phdthesis, Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2014.
- [12] "29Si NMR," *Pergamon Mater. Ser.*, vol. 6, pp. 201–268, Jan. 2002.
- [13] S. Sklenak *et al.*, "Aluminium siting in the ZSM-5 framework by combination of high resolution 27Al NMR and DFT/MM calculations," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 8, pp. 1237–1247, Feb. 2009.
- [14] C. A. Fyfe, J. H. O'Brien, and H. Strobl, "Ultra-high resolution 29Si MAS NMR spectra of highly siliceous zeolites," *Nature*, vol. 326, no. 6110, pp. 281–283, Mar. 1987.
- [15] "27Al NMR," *Pergamon Mater. Ser.*, vol. 6, pp. 271–330, Jan. 2002.
- [16] S. M. T. Almutairi *et al.*, "Influence of Extraframework Aluminum on the Brønsted Acidity and Catalytic Reactivity of Faujasite Zeolite," *ChemCatChem*, vol. 5, no. 2, pp. 452–466, Feb. 2013.
- [17] "Home | dmfit - D.Massiot - NMR@CEMHTI CNRS UPR3079 Orléans France." [Online]. Available: <http://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/dmfit/>. [Accessed: 19-Oct-2017].

- [18] J. P. Marques *et al.*, "Dealumination of HBEA zeolite by steaming and acid leaching: distribution of the various aluminic species and identification of the hydroxyl groups," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 399–410, Mar. 2005.
- [19] M. S. Holm *et al.*, "Assessing the acid properties of desilicated ZSM-5 by FTIR using CO and 2,4,6-trimethylpyridine (collidine) as molecular probes," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 356, no. 1, pp. 23–30, Mar. 2009.
- [20] I. Kiricsi *et al.*, "Progress toward Understanding Zeolite .beta. Acidity: An IR and 27Al NMR Spectroscopic Study," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 17, pp. 4627–4634, Apr. 1994.
- [21] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, "Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 241, no. 1–3, pp. 53–58, juillet 2004.
- [22] A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, and J. C. Lavalley, "Infrared Spectroscopic Study of the Acidobasic Properties of Beta Zeolite," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 2, pp. 286–291, Jan. 2000.
- [23] A. Zecchina *et al.*, "Low-temperature Fourier-transform infrared investigation of the interaction of CO with nanosized ZSM5 and silicalite," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 88, no. 19, pp. 2959–2969, Jan. 1992.
- [24] P. KUHN, "Zéolithes et chimie organique : élaboration de nouvelles voies de synthèses vertes," 17-Jun-2011. [Online]. Available: <http://scd-theses.u-strasbg.fr/2225/>. [Accessed: 02-Mar-2015].
- [25] A. Corma, "Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 559–614, May 1995.
- [26] L. P. Hammett and A. J. Deyrup, "A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 7, pp. 2721–2739, Jul. 1932.
- [27] B. H. Chiche, F. Fajula, and E. Garrone, "Formation of Conjugated Iminium Ions from Pyridine on Dealuminated Mazzite," *J. Catal.*, vol. 146, no. 2, pp. 460–467, Apr. 1994.
- [28] J. P. Marques *et al.*, "Infrared spectroscopic study of the acid properties of dealuminated BEA zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 60, no. 1–3, pp. 251–262, Jun. 2003.
- [29] M. Hureau, A. Moissette, S. Marquis, C. Brémard, and H. Vezin, "Incorporation and electron transfer of anthracene in pores of ZSM-5 zeolites. Effect of Brønsted acid site density," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 29, pp. 6299–6307, Aug. 2009.
- [30] O. Kresnawahjuesa, R. J. Gorte, D. de Oliveira, and L. Y. Lau, "A Simple, Inexpensive, and Reliable Method for Measuring Brønsted-Acid Site Densities in Solid Acids," *Catal. Lett.*, vol. 82, no. 3–4, pp. 155–160, Oct. 2002.
- [31] A. Moissette, R. F. Lobo, H. Vezin, K. A. Al-Majnouni, and C. Brémard, "Long Lived Charge Separated States Induced by trans-Stilbene Incorporation in the Pores of Brønsted Acidic HZSM-5 Zeolites: Effect of Gallium on the Spontaneous Ionization Process," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 22, pp. 10280–10290, Jun. 2010.
- [32] F. Belhadj, A. Moissette, C. Brémard, M. Hureau, and Z. Derriche, "Effects of spatial constraints and Brønsted acid site locations on para-terphenyl ionization and charge transfer in zeolites," *Chemphyschem Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.*, vol. 12, no. 7, pp. 1378–1388, May 2011.
- [33] A. E. Keirstead, N. P. Schepp, and F. L. Cozens, "Influence of the Alkali Metal Cation on the Distance of Electron Migration in Zeolite Y: A Nanosecond Laser Photolysis Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 38, pp. 14247–14252, Sep. 2007.

- [34] A. Moissette, C. Brémard, M. Hureau, and H. Vezin, "Slow Interfacial Electron Hole Transfer of a trans-Stilbene Radical Cation Photoinduced in a Channel of Nonacidic Aluminum Rich ZSM-5 Zeolite," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 5, pp. 2310–2317, Feb. 2007.
- [35] M. Hureau, A. Moissette, H. Vezin, C. Brémard, and M. Orio, "Influence of Confinement Effect on Electron Transfers Induced by t-Stilbene Sorption in Medium Pore Acidic Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 2, pp. 1812–1825, Jan. 2012.
- [36] L. Karwacki *et al.*, "Architecture-Dependent Distribution of Mesopores in Steamed Zeolite Crystals as Visualized by FIB-SEM Tomography," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, no. 6, pp. 1294–1298, Feb. 2011.
- [37] A. Astafan *et al.*, "Particular properties of the coke formed on nano-sponge \*BEA zeolite during ethanol-to-hydrocarbons transformation," *J. Catal.*, vol. 336, pp. 1–10, Apr. 2016.
- [38] R. W. Olsson and L. D. Rollmann, "Crystal chemistry of dealuminized mordenites," *Inorg. Chem.*, vol. 16, no. 3, pp. 651–654, Mar. 1977.
- [39] J. C. Groen, "Mesoporous zeolites obtained by desilication," Technische Universiteit Delft, 2007.
- [40] M. Borel, M. Dodin, T. J. Daou, N. Bats, B. Harbuzaru, and J. Patarin, "SDA-Free Hydrothermal Synthesis of High-Silica Ultra-nanosized Zeolite Y," *Cryst. Growth Des.*, vol. 17, no. 3, pp. 1173–1179, Mar. 2017.

## Chapitre 4

# INFLUENCE DE LA DESILICATION SUR LES ETATS DE CHARGES SEPARÉES DANS LES ZEOLITHES DE TOPOLOGIE MFI

## CHAPITRE 4

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>141</b>
<b>I. MATERIAUX PREPARES ET NOMENCLATURE</b> .....	<b>142</b>
<b>II. CARACTERISATIONS DES ZEOLITHES MODIFIEES PAR TRAITEMENTS ALCALINS</b> .....	<b>143</b>
1) ANALYSE MORPHOLOGIQUE .....	143
1.1 <i>Analyse par microscopie électronique à balayage</i> .....	143
1.2 <i>Analyse par microscopie électronique en transmission</i> .....	144
2) ANALYSE DE LA POROSITE.....	148
3) ANALYSE STRUCTURALE .....	152
3.1 <i>Diffraction des rayons X</i> .....	152
3.2 <i>Analyse élémentaire et analyse par résonance magnétique nucléaire en phase solide (<sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al) ...</i>	153
4) ANALYSE DE L'ACIDITE PAR ADSORPTION/DESORPTION DE PYRIDINE SUIVIE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE .....	157
<b>III. TRANSFERTS DE CHARGES DANS LES ZEOLITHES HIERARCHISEES</b> .....	<b>165</b>
1) ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VIS PAR REFLEXION DIFFUSE .....	165
2) ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN .....	173
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>175</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>179</b>



## Introduction

Le contrôle de la quantité et de la stabilité des radicaux cations formés pendant la réaction catalytique est nécessaire à l'optimisation des performances catalytiques des zéolithes [1]. Dans ce contexte, de nombreuses études ont été publiées pour expliquer la formation et la stabilisation de ces espèces radicalaires [2]–[4]. Bien que nombreuses, ces études ont été menées sur des zéolithes d'origines différentes, avec comme seules informations le rapport Si/Al global ainsi que le nom du fabricant. De plus, la nature des sites responsables du comportement accepteur d'électron de la zéolithe reste encore indéfini même si tous les auteurs s'accordent à dire que l'aluminium joue un rôle majeur dans les processus de formation et de stabilisation des radicaux cations [5]. Néanmoins, la nature précise des espèces aluminiques impliquées (Brønsted, Lewis, EFAl...) est encore source de débat. En outre, la composition chimique seule de la zéolithe ne permet pas d'expliquer la génération de ces radicaux stables dans le volume poreux. Selon quelques études, l'architecture de la structure microporeuse de la zéolithe est aussi responsable de la formation et de la stabilisation des radicaux cations organiques [6], [7].

Depuis ces cinq dernières années, le nombre de publications étudiant les propriétés des zéolithes hiérarchisées augmente. Certains traitements post-synthèse permettent d'obtenir des zéolithes hiérarchisées par extraction du silicium de la structure [8]–[12]. Les matériaux générés par ces traitements montrent une mésoporosité interconnectée qui augmente leurs propriétés catalytiques en améliorant la diffusion des molécules vers les sites actifs [13], [14]. Pour des conditions expérimentales optimales, les traitements de désilication ne modifient pas de manière significative le rapport Si/Al des zéolithes ZSM-5 [15]. Ainsi, l'objectif de ce chapitre est d'étudier l'impact de la hiérarchisation d'une zéolithe de type ZSM-5 sur la formation et la stabilisation d'états de charges séparées ayant lieu lors de l'adsorption d'une molécule sonde, le *trans*-stilbène.

## I. Matériaux préparés et nomenclature

Les traitements alcalins ont été élaborés suivant le mode opératoire mis en place par Abelló et al [16]. Deux types de traitements basiques ont été réalisés. Le premier traitement consistait en l'utilisation d'une solution de soude 0,2 M et le second en l'utilisation d'un mélange de soude et d'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH). Dans ce mélange, les concentrations en TPAOH et en NaOH sont toutes deux fixées à 0,2 M. La stœchiométrie du mélange a été choisie sur la base des données de la littérature [8] pour lesquelles la valeur optimale du rapport  $\frac{n(TPAOH)}{n(TPAOH)+n(NaOH)}$  est égale à 0,4. Les échantillons sont ensuite échangés sous la forme protonée.

De plus, puisque la désilication peut générer des débris inorganiques dans la porosité de la zéolithe, la zéolithe est donc soumise dans un deuxième temps à un lavage acide. Afin d'obtenir différents degrés de hiérarchisation, les conditions expérimentales du traitement alcalin ont été progressivement modifiées et sont décrites dans le tableau 1 :

Tableau 1 : Mode opératoire du post-traitement et nomenclature.

Nom échantillon	Source d'ions hydroxydes	Température de désilication	Lavage acide
MFI_SA20	---	---	---
NaOH_65	NaOH 0,2 M	65°C	---
NaOH_65_AC	NaOH 0,2 M	65°C	HCl 0,5 M
NaOH_85	NaOH 0,2 M	85°C	---
NaOH_85_AC	NaOH 0,2 M	85°C	HCl 0,5 M
TPAOH_65	TPAOH + NaOH 0,2 M	65°C	---
TPAOH_65_AC	TPAOH + NaOH 0,2 M	65°C	HCl 0,5 M
TPAOH_85	TPAOH + NaOH 0,2 M	85°C	---
TPAOH_85_AC	TPAOH + NaOH 0,2 M	85°C	HCl 0,5 M

## II. Caractérisations des zéolithes modifiées par traitements alcalins

Les propriétés physico-chimiques des zéolithes modifiées ont été caractérisées de la même manière que les échantillons de zéolithes parents. Leurs aptitudes à générer des états de charges séparées ont également été évaluées en étudiant l'adsorption du *t*-stilbène dans ces matériaux. A l'issue de cette étude un lien tentera d'être établi entre les propriétés physico-chimiques des échantillons modifiés et les caractéristiques des états de charges séparées observés.

### 1) Analyse morphologique

L'impact du traitement alcalin sur la morphologie externe et interne de la zéolithe a été observé par microscopies électroniques à balayage et en transmission.

#### 1.1 Analyse par microscopie électronique à balayage

Les morphologies des échantillons de zéolithes parent et post traitées sont présentées sur la figure 1. Les microphotographies MEB révèlent l'impact des séquences « désilication + lavage acide » sur la morphologie externe des particules de zéolithe.

D'après ces images, la désilication semble avoir deux actions distinctes sur la morphologie externe. Le traitement a eu pour effet d'éroder la surface des particules dont les différentes facettes apparaissent beaucoup moins saillantes. D'autre part, le traitement semble avoir également diminué la taille des amas en dissociant les particules les unes des autres. Ceci signifie que la contribution du volume intergranulaire à la mésoporosité sera moins importante pour les zéolithes post traitées que pour le matériau initial  $\text{Si/Al} = 20$ . L'usage de base organique, en revanche, ne semble pas avoir d'effet notable sur la surface externe des particules. Comme cette base dirige l'action des ions hydroxydes vers le cœur des particules nous avons donc entrepris des observations par MET.

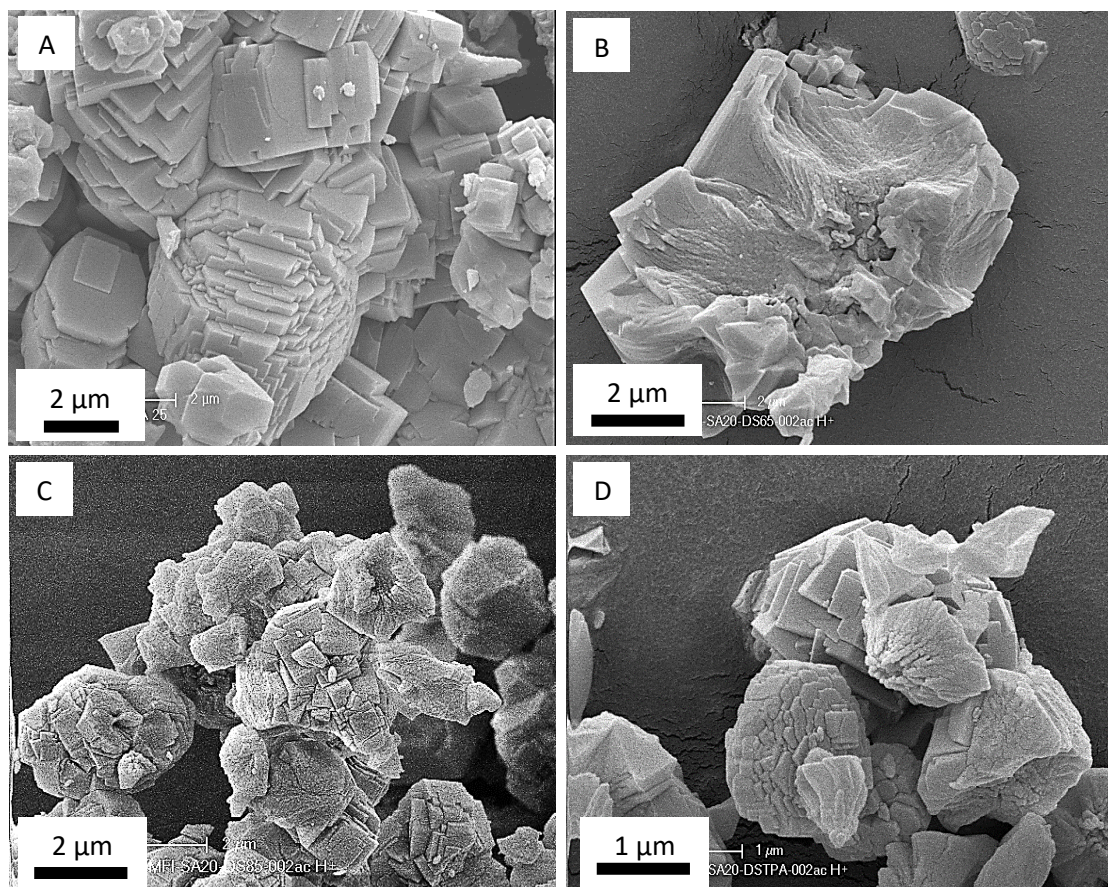


Figure 1 : Micrographies obtenues par MEB de : MFI\_SA20 en A, NaOH\_65\_AC en B, NaOH\_85\_AC en C, TPAOH\_65\_AC en D.

### 1.2 Analyse par microscopie électronique en transmission

La figure 2 montre les microphotographies MET obtenues pour l'échantillon parent Si/Al = 20 qui est constitué d'agrégats de particules de dimension de l'ordre de 1 à 2 µm. Les contours des particules sont bien définis :

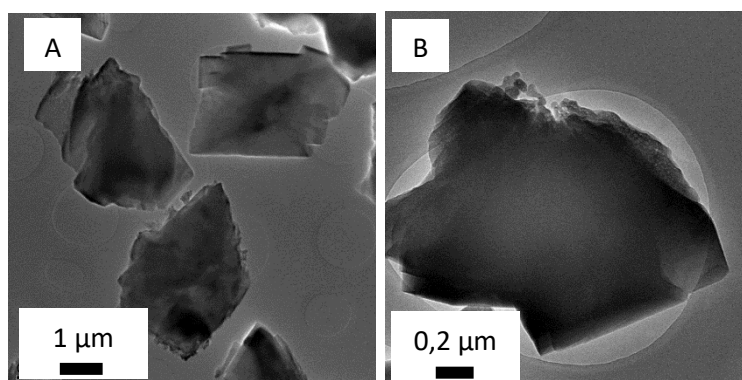


Figure 2 : Micrographies obtenues par MET de MFI\_SA20.



La figure 3 présente les micrographies obtenues après désilication avec NaOH à 65°C suivie d'un lavage acide.

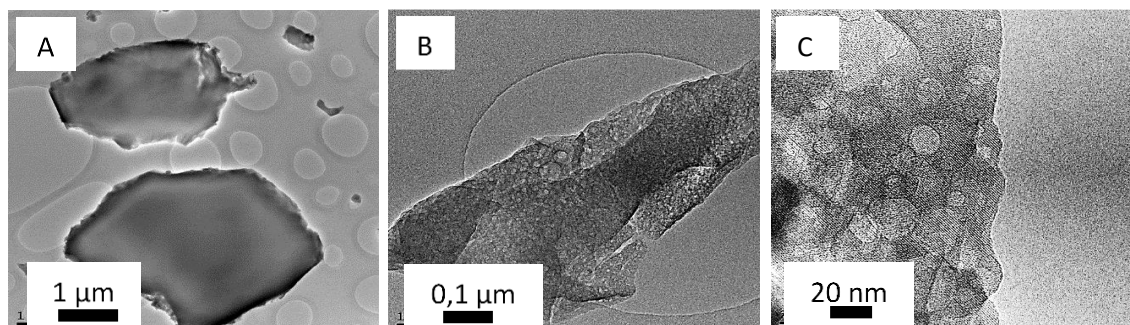


Figure 3 : Micrographies obtenues par MET de NaOH\_65\_AC.

Le traitement ne semble pas avoir modifié la taille des particules mais a créé de la mésoporosité. Deux cas apparaissent :

- Cas des particules micrométriques (image A) : elles semblent avoir été attaquées majoritairement en surface. Cependant, l'amincissement visible des particules au niveau de leur surface pourrait être dû à un effet de bord.
- Cas des particules nanométriques (images B et C) : la création de mésoporosité est clairement visible sur ces images. D'après l'image C, les mésopores créés ont une taille comprise entre 10 et 20 nm et sont interconnectés à la structure microporeuse. L'arrangement des atomes n'a pas été altéré.

La première explication pourrait être liée à la diffusion de NaOH au sein des particules. En effet, la diffusion est supposée bien plus rapide dans le cas des nanoparticules que dans l'autre cas, la désilication agirait donc de manière plus homogène dans les nanoparticules. Cette explication concorde avec les observations. Néanmoins, il est possible que la différence observée soit tout simplement due à un phénomène physique : la transmission. Etant donnée la faible épaisseur des nanoparticules, la transmission des électrons y est donc facilitée à travers le volume, ce qui rend visible la nouvelle porosité contrairement au cas des particules micrométriques. Pour vérifier à la fois cette hypothèse et pour déterminer si effectivement il n'y a pas de porosité créée dans le cœur des microparticules, les particules ont été découpées par microtomie.

La figure 4 représente les micrographies obtenues pour différentes sections de la zéolithe traitée avec NaOH à 65°C puis lavée à l'acide. Ces microphotographies montrent en effet qu'il s'agissait bien d'un

problème de transmission des électrons à travers les particules, les ions hydroxydes ayant bien agi jusqu'au cœur des particules micrométriques. De plus, le fait de couper les particules en tranches met en évidence la morphologie des mésopores créés par la désilication. Ils présentent une morphologie de type carré tronqué.

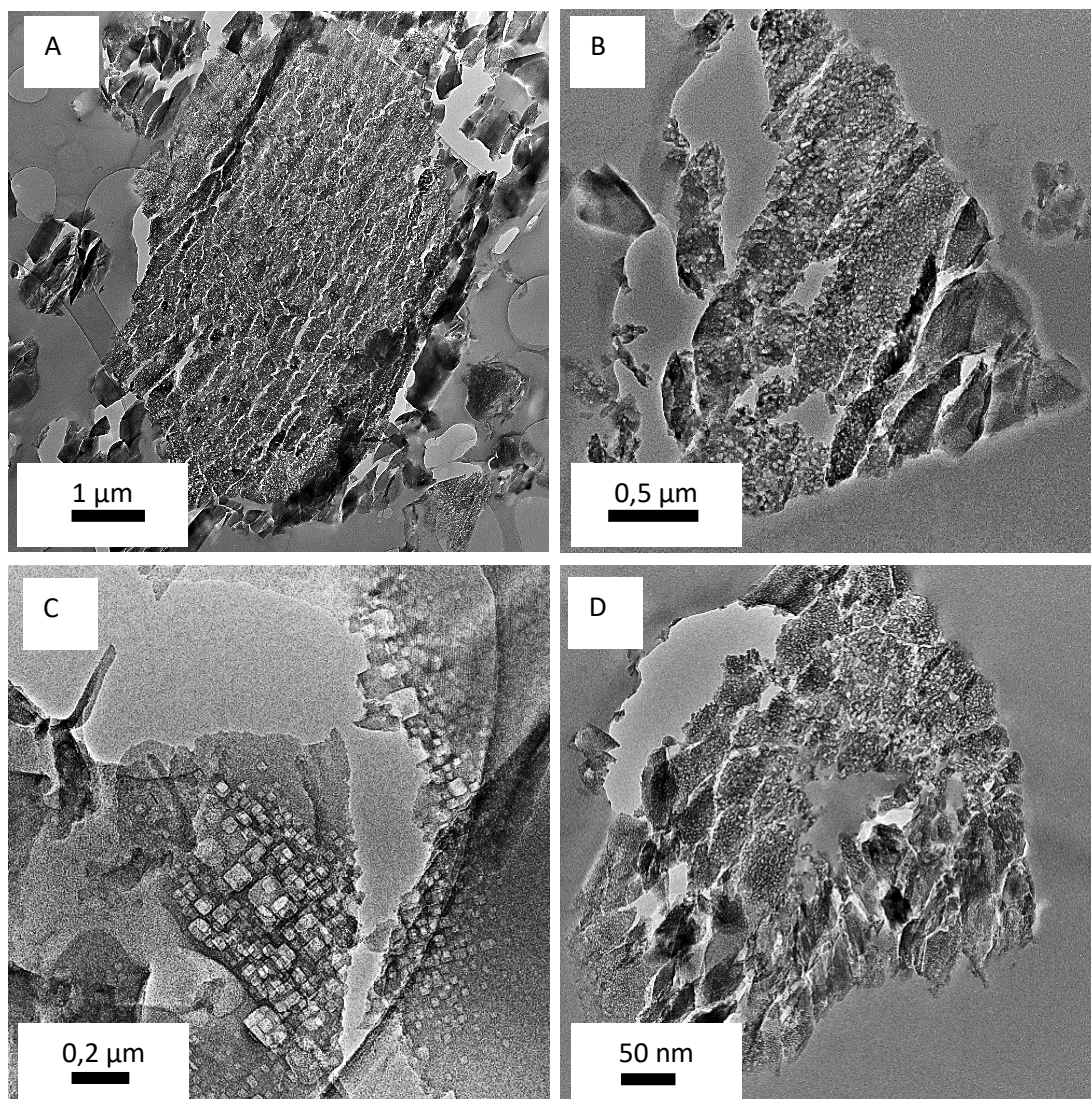


Figure 4 : Micrographies obtenues par MET de l'échantillon coupé NaOH\_65\_AC.

Les mêmes observations ont été effectuées sur l'échantillon issu du traitement utilisant la base organique : TPAOH\_65\_AC (figure 5).



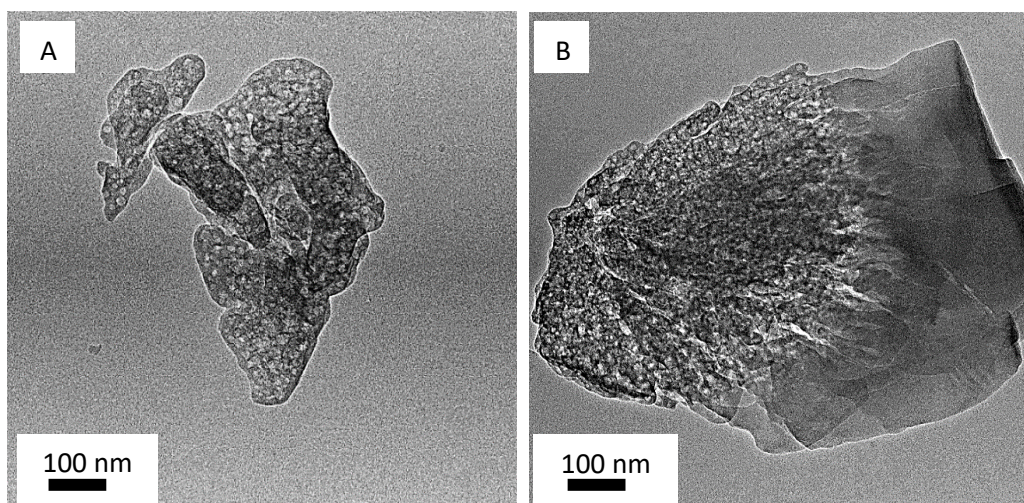


Figure 5 : Micrographies obtenues par MET de TPAOH\_65\_AC.

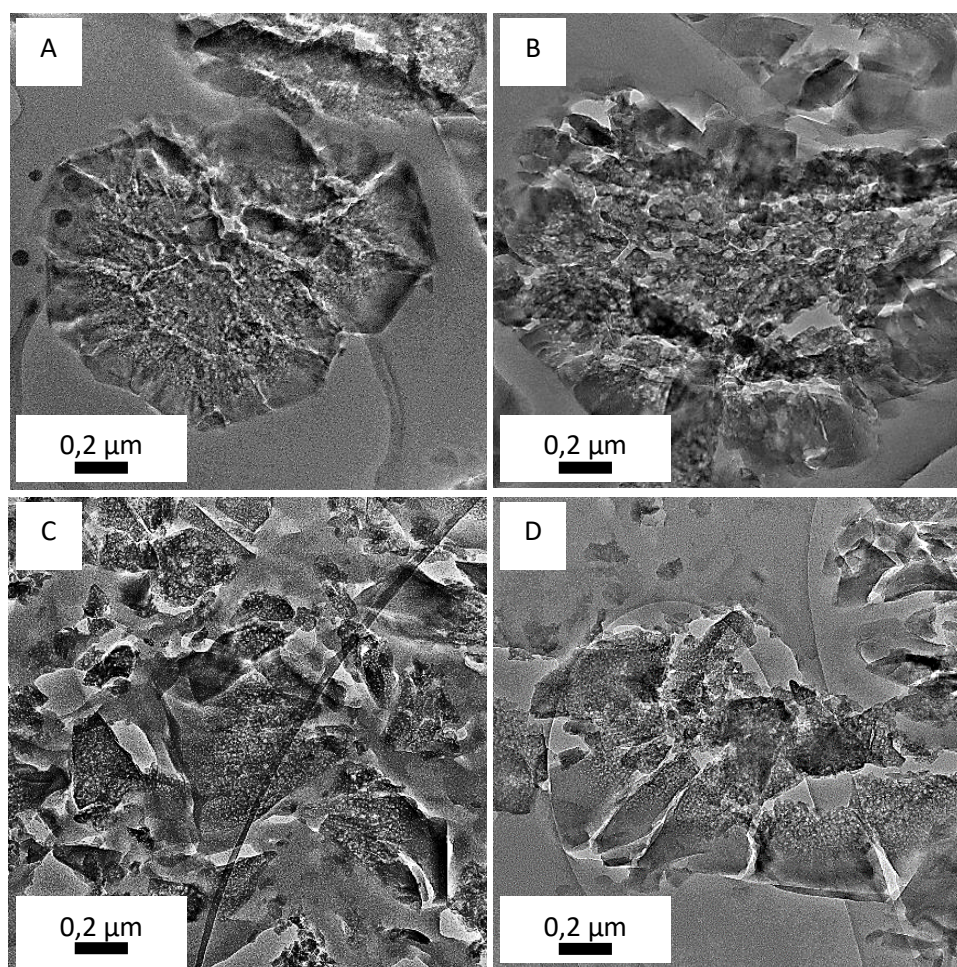


Figure 6 : Micrographies obtenues par MET de l'échantillon coupé TPAOH\_65\_AC.

Deux comportements distincts sont aussi mis en évidence :

- Les nanoparticules de TPAOH\_65\_AC (figure 5.A) sont similaires à celles de NaOH\_65\_AC (figure 3.B). L'effet du TPAOH s'exprime avec l'augmentation de la taille des particules.
- En revanche, lorsqu'il s'agit d'une particule micrométrique (figure 5.B), un comportement atypique apparaît : la désilication semble démarrer à partir d'un point unique de la particule pour ensuite propager son action depuis ce même point.

Ce phénomène est observable sur les images issues des zéolithes coupées en tranches (figure 6).

## 2) Analyse de la porosité

Dans le but de quantifier la création de mésoporosité par la désilication, des mesures par physisorption d'azote à 77 K ont été effectuées et les isothermes de physisorption correspondantes sont présentées sur la figure 7 pour l'ensemble des échantillons :

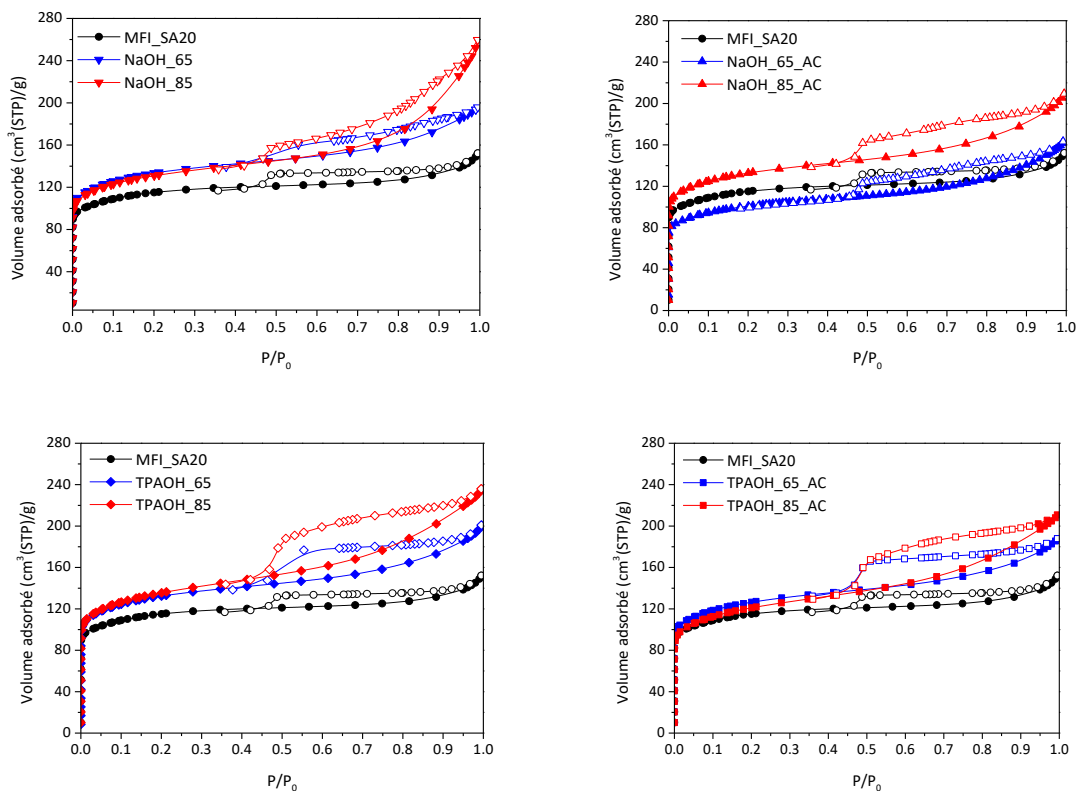


Figure 7 : Isothermes de physisorption d'azote. De gauche à droite : influence du lavage acide. De haut en bas : influence du TPAOH.



## CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA DESILICATION

L'isotherme du matériau initial (MFI\_SA20) est caractéristique d'un matériau microporeux. Son isotherme est de type I et contient une hystérèse étroite de type H4 trahissant la nature intergranulaire du volume mésoporeux [17]. En revanche, les traitements alcalins induisent pour des pressions relatives supérieures à 0,4 une augmentation de la quantité d'azote adsorbée, ce qui traduit la formation de mésopores internes. Cette augmentation est favorisée par celle de la température du traitement alcalin. Les traitements avec seulement NaOH, en particulier à 85°C, donnent lieu à la fois à de très grands mésopores mais aussi à une surface externe importante. Cette surface externe est due à la présence de macropores qui ne se remplissent pas entièrement à pression atmosphérique [18]. En ce qui concerne les échantillons modifiés avec le mélange NaOH/TPAOH, la figure montre que leur isotherme présente une hystérèse large en lien avec la présence de mésopores de type « ink bottle » présentant des constriction.

Les propriétés texturales des zéolithes modifiées, visibles dans le tableau 2 ci-dessous, ont été déterminées à l'aide de la branche d'adsorption de leur isotherme. Afin de déterminer le degré de hiérarchisation des zéolithes, le facteur de hiérarchisation FH a été utilisé. Sa formule a été établie par J. Pérez-Ramirez et *al.* [16]:

$$FH = \frac{V_{micro}}{V_{total}} \times \frac{S_{més0}}{S_{BET}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Tableau 2 : Les volumes micro et mésoporeux déterminé par physisorption de N<sub>2</sub> en fonction du post-traitement.

Echantillon	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>més0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Facteur de hiérarchisation
Si/Al = 20	0,168	0,056	427	0,056
NaOH_65	0,169	0,126	499	0,107
NaOH_65_AC	0,124	0,122	373	0,076
NaOH_85	0,153	0,224	487	0,103
NaOH_85_AC	0,154	0,157	495	0,121
TPAOH_65	0,163	0,136	487	0,114
TPAOH_65_AC	0,157	0,125	468	0,115
TPAOH_85	0,161	0,204	500	0,150
TPAOH_85_AC	0,120	0,197	445	0,134

## CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA DESILICATION

Quelle que soit la température de traitement, en utilisant NaOH pur ou le mélange TPAOH/NaOH, la désilication seule génère une augmentation de la surface spécifique et du volume mésoporeux mais diminue légèrement le volume microporeux. Le lavage acide qui succède à la désilication génère une légère perte de la surface spécifique, du volume mésoporeux, et du volume microporeux. Il engendre une perte de mésoporosité mais sa valeur reste au minimum deux fois supérieure à la valeur de la zéolithe non traitée MFI\_SA20.

La figure 8 représentée ci-dessous décrit l'évolution de la surface mésoporeuse relative en fonction du volume microporeux relatif.

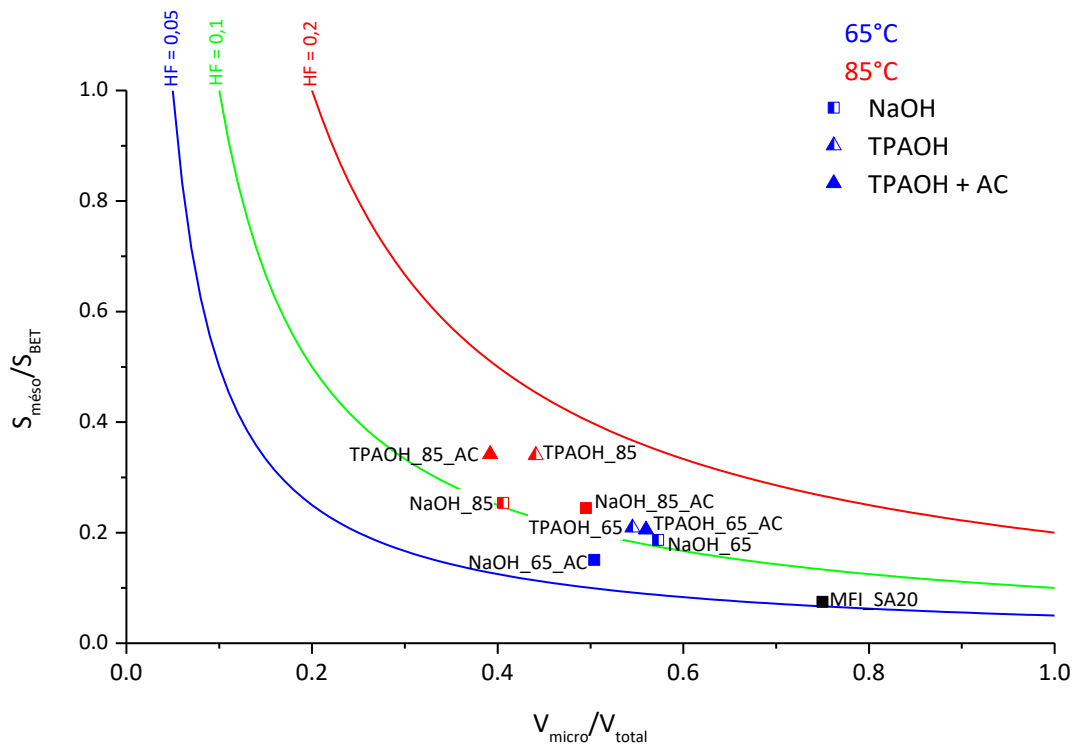


Figure 8 : Facteur de hiérarchisation. Bleu/rouge : 65/ 85°C. Carré/triangle : NaOH/TPAOH. Demi-plein/plein : Sans/avec lavage acide.

Ce graphique montre clairement qu'une augmentation du rapport  $S_{\text{mésoporeux}}/S_{\text{BET}}$  est accompagnée d'une diminution du rapport  $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$ . Le traitement alcalin contribue de manière significative à la formation des mésopores mais la formation de la surface mésoporeuse se fait au détriment du volume microporeux. En ce qui concerne le facteur de hiérarchisation, les différences observées résultent davantage de la variation du rapport  $S_{\text{mésoporeux}}/S_{\text{BET}}$  que de  $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$ . A températures égales avec et sans lavage acide, les échantillons traités avec NaOH seul ont toujours un facteur de hiérarchisation plus faible que celui des échantillons mis en contact avec TPAOH. De plus, à températures égales et avec

lavage acide, les échantillons traités avec NaOH seul ont un rapport  $S_{meso}/S_{BET}$  plus faible que ceux traités avec le mélange TPAOH/NaOH. La faible surface mésoporeuse observée pour les échantillons traités avec NaOH seul est due à la formation de mésopores de grande dimension. Ces mésopores sont clairement visibles sur les micrographies de microscopie électronique en transmission.

La détermination de la distribution de taille des pores a été effectuée en appliquant la méthode BJH sur la branche d'adsorption des isothermes permet d'estimer le diamètre des mésopores formés:

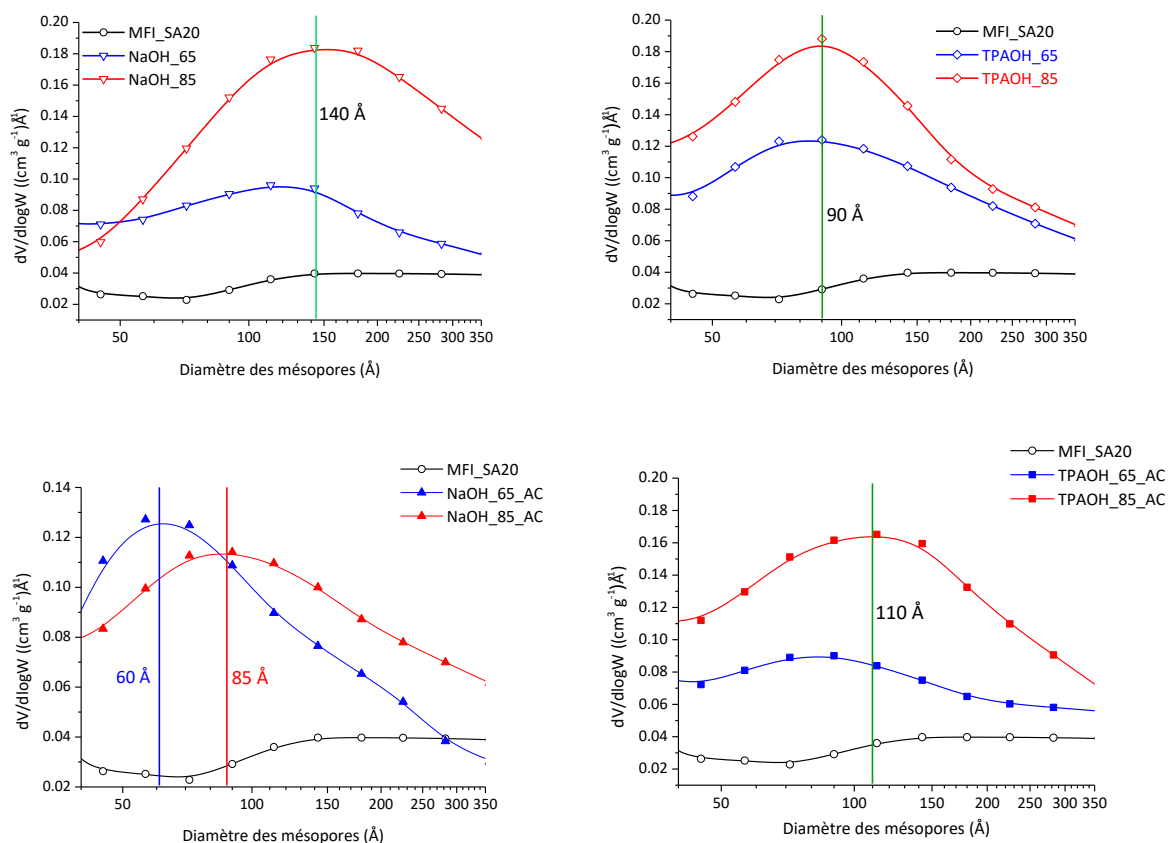


Figure 9 : Distributions de tailles des pores. De gauche à droite : influence du TPAOH. De haut en bas : influence du lavage acide.

Comme prévu, les distributions de mésopores sont très larges, en particulier pour NaOH\_65. Sans lavage acide, avec et sans TPAOH, l'augmentation de la température favorise la formation des mésopores. Quant à leur distribution, elle semble plus nette. De plus, il apparait que le traitement avec le mélange TPAOH/NaOH mène à des mésopores plus étroits dont le diamètre ne dépasse pas la centaine d'Angströms. Cette observation est à relier avec l'action modératrice de l'ion  $\text{TPA}^+$  sur la croissance des pores (Pore Directing Agent). Ce phénomène fut aussi observé par J. Pérez-Ramirez et *al.* [16], [19].

3) Analyse structurale

3.1 Diffraction des rayons X

Comme la création de mésoporosité implique la destruction d'une partie de la structure zéolithique, les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X pour vérifier que l'ordre à longue distance des atomes est préservé et qu'aucune phase amorphe n'est apparue (figure 10).

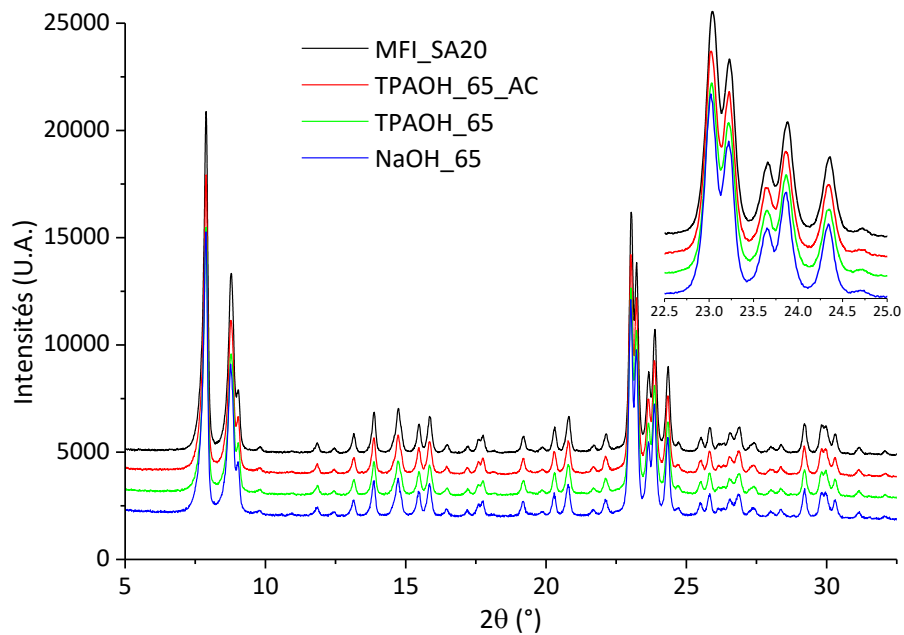


Figure 10 : Diffractogrammes des zéolithes avant et après désilication, avec et sans lavage acide.

L'étude des diffractogrammes de rayons X montre que la structure orthorhombique de symétrie Pnma de la zéolithe mère a été préservée par les différents traitements. En outre, aucune phase amorphe n'est observée indiquant que les matériaux demeurent bien cristallisés. De plus, aucun décalage des pics vers les grands ou les petits angles n'est observé. Par conséquent, il n'y a ni contraction, ni dilatation de la maille cristalline [20]–[22]. La quantité d'aluminium contenue dans la structure est proche de celle du matériau parent MFI\_SA20.

De plus, quelles que soient les conditions expérimentales, les différents traitements n'altèrent pas la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, la taille des cristallites est donc préservée.

3.2 Analyse élémentaire et analyse par résonance magnétique nucléaire en phase solide ( $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$ )

a) Analyse élémentaire

Nous avons tout d'abord utilisé la spectrométrie ICP pour vérifier que le sodium a été échangé en grande partie par l'échange protonique. En effet, comme le montre le tableau 3, les quantités de sodium mesurées sont très faibles après échange protonique (de l'ordre de 1 atome par maille), elles ne seront donc pas prises en compte dans l'écriture des formules de maille.

L'impact de la désilication avec et sans lavage acide sur le rapport Si/Al global de la zéolithe a aussi été déterminé par ICP (tableau 3). Le tableau montre que la désilication a pour effet de diminuer le rapport Si/Al global, qui passe de 19,3 pour le matériau parent Si/Al = 20 à 13,9 pour l'échantillon traité avec NaOH à 85°C. Cela signifie que le traitement a éliminé comme prévu (cf. chapitre 1) davantage de silicium que d'aluminium [23]. Après le lavage acide, en revanche, le rapport Si/Al<sub>g</sub> passe de 13,9 (NaOH\_85) à 20,3 (NaOH\_85 +AC). Comme le rapport Si/Al<sub>g</sub> de NaOH\_85\_AC est similaire à celui du matériau de référence, cela signifie que le lavage acide, en éliminant de l'aluminium, rétablit la proportion d'aluminium par rapport au silicium du matériau de départ.

Tableau 3 : Résultats de l'analyse ICP des échantillons post-traités.

Echantillon	Si/Al <sub>g</sub> (ICP)	Na/Al (ICP)
MFI_SA20	19,3	0,2
NaOH_65	----	---
NaOH_65_AC	16,1	---
NaOH_85	13,9	0,1
NaOH_85_AC	20,3	0,3
TPAOH_65	16,8	0,1
TPAOH_65_AC	17,3	0,1
TPAOH_85	15,5	0,1
TPAOH_85_AC	20,2	---

En ce qui concerne l'action de la base organique sur la désilication, dans le cas de TPAOH\_65, une diminution de  $Si/Al_g$  de 19,3 à 15,5 est visible mais est inférieure à celle observée dans le cas de NaOH\_85. TPAOH\_85 qui présente le même comportement. La dé-métallisation de la zéolithe lors de la désilication semble être moins sélective envers le silicium. Pour reprendre ce qui a été dit dans le chapitre 1, l'action cumulée de plusieurs phénomènes conduit à cette perte de sélectivité [19]. D'une part, la solubilité du cation  $TPA^+$  est inférieure à celle de  $Na^+$  en raison de son plus grand diamètre effectif et de l'hydrophobicité du groupe alkyle. Et d'autre part, puisque la chaîne hydrocarbonée du TPA est hydrophobe et que la surface de la zéolithe l'est aussi, une forte interaction apparaît entre la surface et le groupement propyle. Cette interaction étant plus forte qu'avec le cation  $Na^+$ , la surface de la zéolithe se recouvre de  $TPA^+$  et se retrouve donc protégée contre les ions hydroxydes. Cependant, ce recouvrement empêche aussi la réinsertion de l'aluminium [24] et explique pourquoi le rapport  $Si/Al_g$  est plus élevé que dans le cas de NaOH\_85. De plus, comme TPAOH est moins sélectif que NaOH envers le silicium, il n'y a donc pas d'extraction exagérée du silicium et cela conduit à des pores plus petits. Le TPAOH est défini comme étant un « Pore Directing Agent » (PDA) qui a pour but de contrôler la croissance des pores.

### *b) RMN du silicium 29*

Les spectres  $^{29}Si$  RMN présentés sur la figure 11.A présentent au moins trois composantes à -106, -112 et -115 ppm. La première est attribuée, d'après la littérature [25], à des espèces  $Q_4 Si(OSi)_3(OAl)$  alors que les deux dernières correspondent à des espèces  $Q_4$  de type  $Si(OSi)_4$ . Le rapport  $Si/Al_f$  de charpente peut être déterminé à partir de la décomposition du signal effectuée grâce au logiciel dmfit [26] grâce à la formule donnée dans le chapitre 2. La résonance à -106 ppm représente de l'ordre de 15 % du signal total du spectre RMN MAS  $^{29}Si$  du matériau parent enregistré dans des conditions quantitatives. Le rapport  $Si/Al_f$  correspondant uniquement aux atomes Si et Al constituant la charpente est donc de 27. Les spectres avant et après les différents traitements sont superposables indiquant que l'environnement du silicium après traitement est quasi-identique à celui du matériau parent, et donc le rapport  $Si/Al_f$  est similaire pour tous les échantillons dans la limite de détection de la technique.

Les spectres RMN CPMAS  $^1H-^{29}Si$  des échantillons sont présentés sur la figure 11.B. Cette expérience permet de mettre en évidence la présence d'espèces Si-OH attendues vers -100 ppm. Le matériau parent ainsi que l'ensemble des matériaux traités à 65°C présentent une quantité similaire de Si-OH car les spectres sont superposables. Le rapport signal/bruit des spectres étant faible, cela indique de manière générale une faible quantité de silanols. En revanche, l'échantillon NaOH\_85\_AC présente une résonance à -103 ppm d'intensité supérieure aux autres échantillons suggérant la présence de

## CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA DESILICATION

défauts Si-OH supplémentaires. Néanmoins, la différence entre les échantillons semble marginale puisqu'elle n'est pas reflétée dans les spectres MAS.

En ce qui concerne les rapports Si/Al<sub>f</sub> déterminés par RMN du <sup>29</sup>Si, ils sont affichés dans le tableau 4. Ils sont similaires à ceux déterminés à partir de l'analyse chimique en raison de la présence d'une faible quantité d'EFAL. Ces rapports restant similaires au matériau parent, le traitement de « désilication + lavage acide » n'est pas sélectif envers le silicium mais élimine uniformément le silicium et l'aluminium de la charpente.

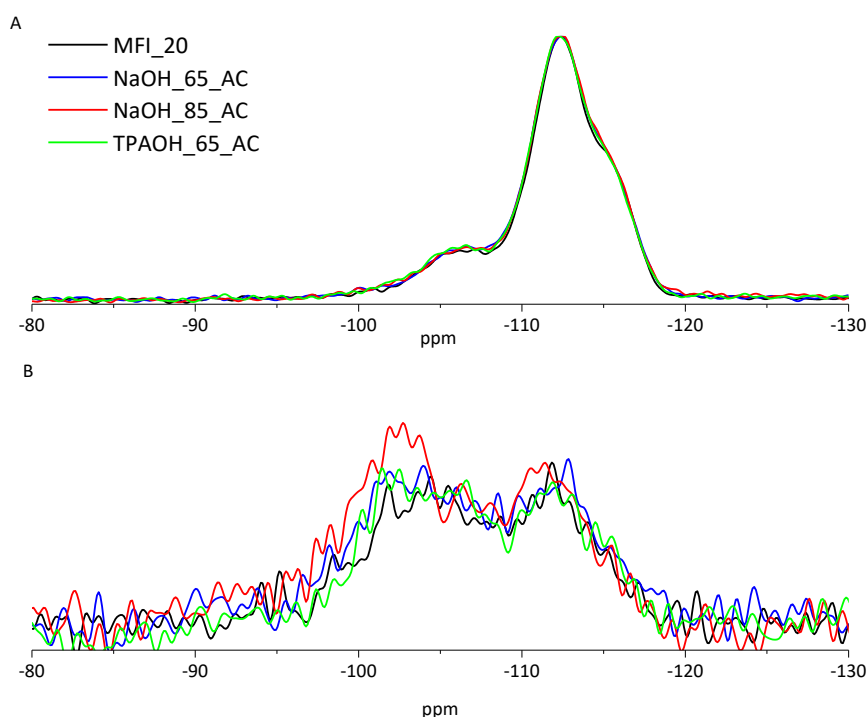


Figure 11 : A : spectres RMN MAS du <sup>29</sup>Si, B : spectres RMN CPMAS <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si.

Tableau 4 : Résultats de la déconvolution des spectres RMN <sup>29</sup>Si pour les différents post-traitements.

Echantillon	Si/Al <sub>g</sub> (ICP)	Si/Al <sub>f</sub> ( <sup>29</sup> Si RMN)
MFI_SA20	19,3	27
NaOH_65_AC	16,1	15
NaOH_85	13,9	---
NaOH_85_AC	20,3	20
TPAOH_65_AC	17,3	18

## CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA DESILICATION

### c) RMN de l'aluminium 27

Les spectres obtenus par RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  (figure 12) montrent deux résonances à 55 et 0 ppm correspondant respectivement à de l'aluminium en coordinence 4 et 6. Afin de déterminer l'action de la désilication sans lavage acide, des analyses RMN ont été effectuées et les spectres sont présentés sur la figure 12.A. Les spectres  $^{27}\text{Al}$  RMN montrent que l'échantillon n'ayant pas subi de lavage acide (NaOH\_85) contient légèrement plus d'atomes d'aluminium en position extra-réseau que l'échantillon ayant été lavé (NaOH\_85\_AC). En effet, la résonance à 0 ppm voit sa proportion augmenter de 6 à 11 % du signal total pendant la désilication, puis diminuer de 11 à 8 % lors du lavage (tableau 5). Le lavage acide semble rétablir partiellement la proportion initiale d'EFAl. De plus, le tableau 5 montre aussi que la désilication augmente de moitié la concentration d'aluminium dans la charpente, qui passe de 4 à 6 atomes par maille. Cette observation met en évidence la réintroduction de l'aluminium au cours de la désilication [23]. Le lavage acide diminue cette concentration, qui retrouve sa valeur initiale. Une fois le lavage acide effectué, l'étude de l'influence de la nature du traitement basique a été étudiée et est représentée en figure 12.B. Cette figure montre que les spectres sont superposables au matériau parent et que les formules de maille sont similaires, les traitements n'ont pas d'effet.

Tableau 5 : Résultats de la déconvolution des spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$  et de la caractérisation par ICP.

Echantillon	Si/Al <sub>g</sub> (ICP)	% Al <sub>VI</sub> ( $^{27}\text{Al}$ RMN)	Si/Al <sub>IV</sub> (ICP+ $^{27}\text{Al}$ RMN)	Formule de maille
MFI_SA20	19,3	6	20,6	$\text{H}^{+}_{4,4}\text{Si}_{91,6}\text{Al}_{4,4}\text{O}_{192} + 0,3 \text{ EFAl}$
NaOH_65_AC	16,1	10	17,8	$\text{H}^{+}_{5,1}\text{Si}_{90,9}\text{Al}_{5,1}\text{O}_{192} + 0,5 \text{ EFAl}$
NaOH_85	13,9	11	15,7	$\text{H}^{+}_{5,8}\text{Si}_{90,2}\text{Al}_{5,8}\text{O}_{192} + 0,7 \text{ EFAl}$
NaOH_85_AC	20,3	8	22,1	$\text{H}^{+}_{4,2}\text{Si}_{91,8}\text{Al}_{4,2}\text{O}_{192} + 0,4 \text{ EFAl}$
TPAOH_65_AC	17,3	8	18,7	$\text{H}^{+}_{4,9}\text{Si}_{91,1}\text{Al}_{4,9}\text{O}_{192} + 0,4 \text{ EFAl}$



## CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA DESILICATION

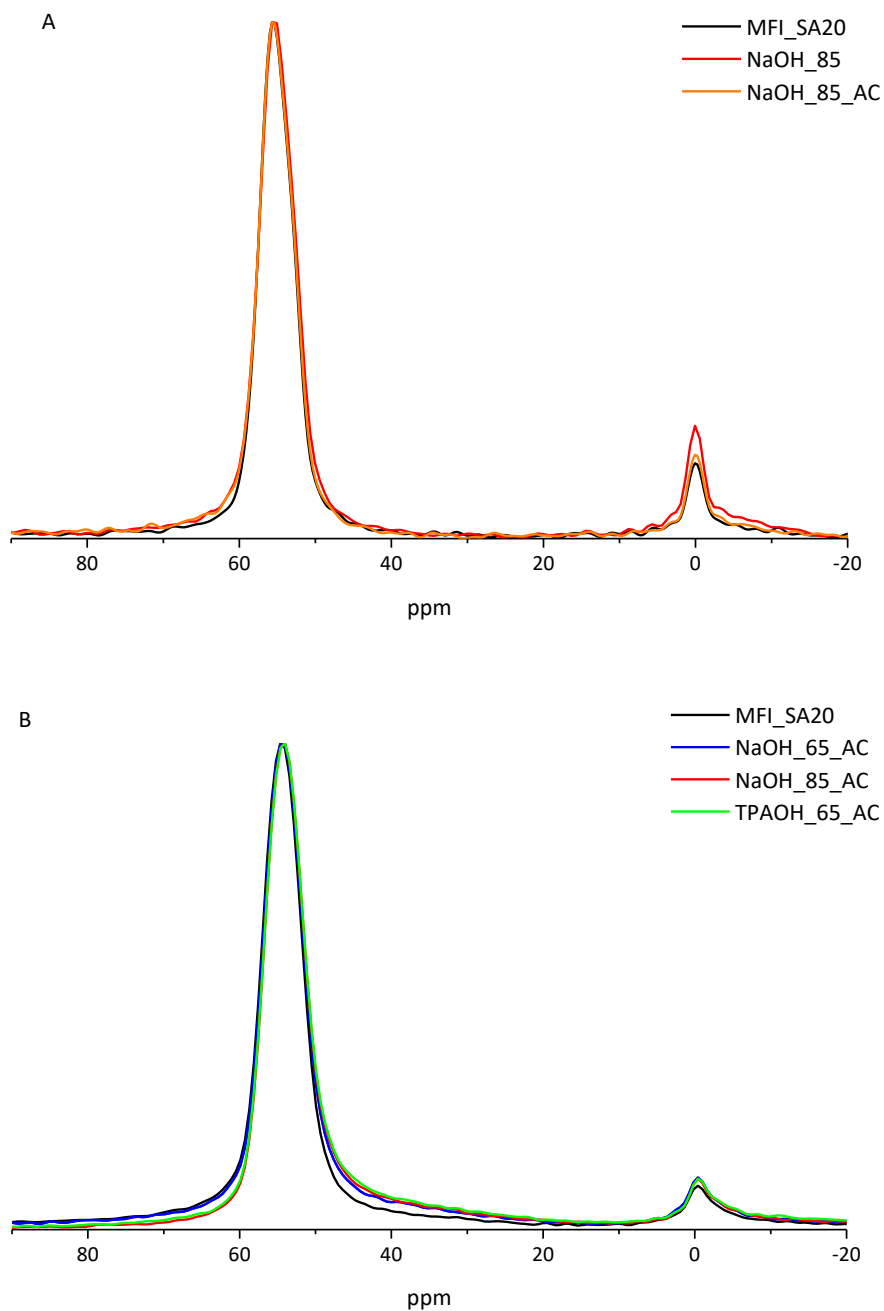


Figure 12 : Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  des échantillons parent et après traitement basique en A, puis avec lavage acide en B.

### 4) Analyse de l'acidité par adsorption/désorption de pyridine suivie par spectrométrie infrarouge

Le suivi de la thermodésorption de la pyridine par spectroscopie FTIR permet d'observer l'effet des différents traitements sur l'acidité des zéolithes.

#### CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA DESILICATION

Afin d'étudier l'influence des traitements sur les différents types de groupements hydroxyles présents dans la structure, l'étude spectrale est d'abord centrée sur la région située entre 3500 et 3800  $\text{cm}^{-1}$  dans laquelle sont observées les elongations Si(O-H). Les spectres FTIR obtenus pour le composé référence (MFI\_SA20) et pour tous les échantillons post traités sont présentés sur la figure 13.

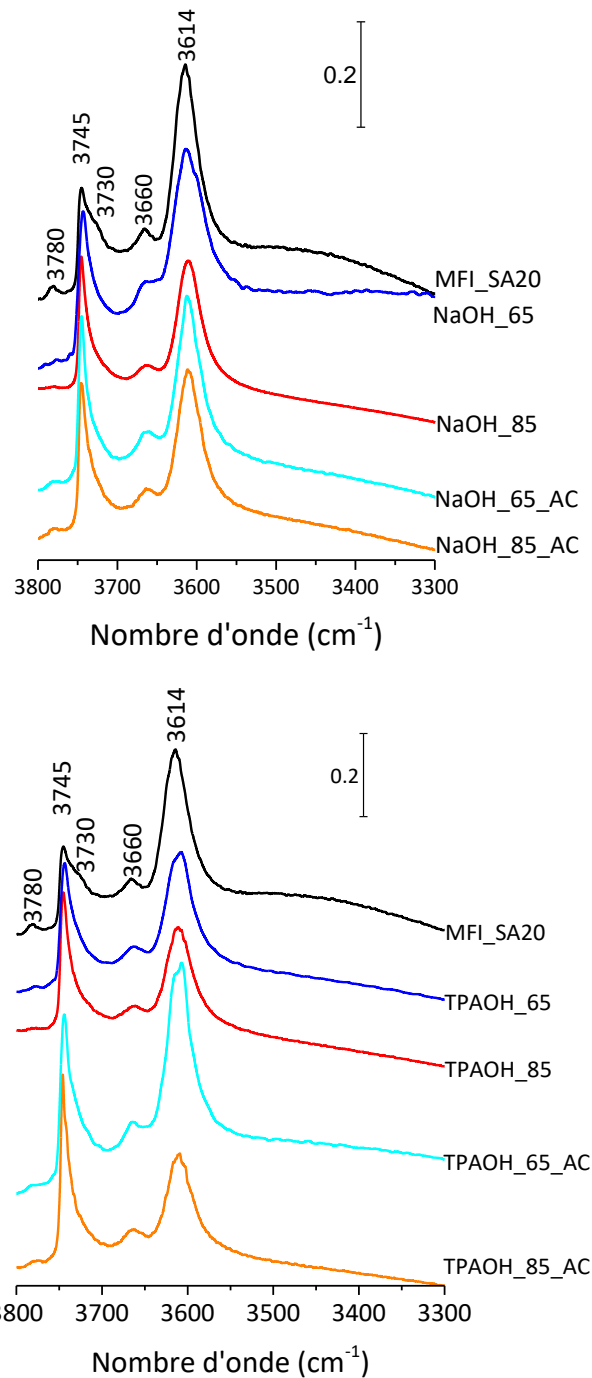


Figure 13 : Spectres IR de la zone des hydroxydes. Désilication avec NaOH seul à gauche, et avec le mélange NaOH/TPAOH à droite.

Avant absorption de pyridine, tous les spectres montrent une bande dans les hautes fréquences pouvant être décomposée en deux contributions centrées à  $3745\text{ cm}^{-1}$  et à  $3730\text{ cm}^{-1}$  correspondant respectivement aux silanols externes isolés et aux silanols internes [27]. Ces bandes sont nettement visibles sur le spectre du composé parent. Les spectres montrent une bande à  $3614\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à l'élongation des hydroxyles pontés responsables de l'acidité de Brønsted. Notons également la présence de deux bandes de plus faibles intensités à  $3780$  et  $3660\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $3660\text{ cm}^{-1}$  est associée aux élongations des hydroxyles situés sur les espèces aluminium extra-réseau [28]. La bande observée à  $3780\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée également aux espèces de type EFAL [29] mais, selon Vimont et al., ce mode correspondrait à l'élongation d'un hydroxyle lié à un atome d'aluminium tricoordiné partiellement relié à la structure par deux liaisons [30].

Les spectres reportés sur la figure 13 montrent que les différents traitements de désilication avec et sans TPAOH entraînent une augmentation de l'intensité de la bande des silanols externes à  $3745\text{ cm}^{-1}$  alors que la contribution des silanols internes diminue ; cela signifie que la désilication génère des silanols résultant de la formation des mésopores intracristallins [24]. Néanmoins, nous n'observons aucune contribution à  $3400\text{ cm}^{-1}$  liée à la possible formation de nids silanols en lien avec l'extraction d'aluminium du réseau. Les silanols internes sont la conséquence de défauts de structure qui sont éliminés par le traitement alcalin comme le montrent tous les spectres par la diminution de leur contribution lors de la désilication.

Cependant, même en utilisant des conditions sévères, les traitements alcalins comme les lavages acides ne parviennent pas à éliminer les EFAL responsables de la bande située à  $3660\text{ cm}^{-1}$  [28] alors que la bande à  $3780\text{ cm}^{-1}$  semble plus impactée par ces traitements [30].

Les spectres montrent que le mode d'élongation du groupe hydroxyle ponté caractéristique de l'acidité de Brønsted n'est que modérément affecté par les différents traitements alcalins comme en témoigne une faible diminution de l'intensité de la bande correspondante ( $3614\text{ cm}^{-1}$ ). Ce résultat indique que l'acidité de Brønsted est préservée. Cependant, il est surprenant que l'intensité de cette bande dans le cas des matériaux modifiés avec NaOH seul est plus grande que celle observée dans les échantillons traités avec le mélange NaOH/TPAOH. Cette observation n'est néanmoins pas suffisante pour comparer les sites de Brønsted restant entre eux. En effet, comme l'ont démontré Verboekend et al., si les atomes d'aluminium ont été extraits de la structure en présence de TPAOH, ils peuvent être réintroduits dans la structure zéolithique sous la forme d'espèces  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , donnant lieu à des sites acides de Brønsted et de Lewis n'ayant pas de signal d'absorption dans la région IR correspondant aux élongations des hydroxyles [19].

## CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA DESILICATION

Les quantités totales de sites acides de Brønsted et de Lewis ont été estimées en intégrant les bandes d'absorption centrées à 1545 et 1454  $\text{cm}^{-1}$  correspondant respectivement aux sites acides de Brønsted et de Lewis capables de retenir la pyridine à 150°C. Les quantités de sites acides forts sont obtenues par intégration de ces mêmes bandes sur les spectres enregistrés à 350°C. Les concentrations ( $\mu\text{mol/g}$ ) de l'ensemble des sites acides (total et forts) sont rassemblées dans le tableau 6.

*Tableau 6 : Résultats issus de la thermo-désorption de la pyridine.*

Echantillon	% Al <sub>pyr</sub>	B(150) ( $\mu\text{mol/g}$ )	L(150) ( $\mu\text{mol/g}$ )	B(350) ( $\mu\text{mol/g}$ )	L(350) ( $\mu\text{mol/g}$ )	B(350) / B(150)	L(350) / L(150)
MFI_SA20	100	796	65	491	59	0,62	0,91
NaOH_65	-	839	106	499	84	0,59	0,79
NaOH_65_AC	76	658	82	443	76	0,67	0,93
NaOH_85	71	691	99	422	100	0,61	1,01
NaOH_85_AC	90	611	89	378	89	0,62	1,00
TPAOH_65	79	635	101	408	90	0,64	0,89
TPAOH_65_AC	80	641	90	394	84	0,61	0,93
TPAOH_85	62	515	108	313	85	0,61	0,79
TPAOH_85_AC	84	572	90	369	82	0,65	0,91

Excepté pour l'échantillon traité avec NaOH à 65°C, tous les traitements induisent une diminution de la quantité de sites acides de Brønsted par rapport au matériau initial. Ceci indique une légère désalumination de la structure par le traitement alcalin. Ce résultat est en opposition avec la diminution du rapport Si/Al<sub>g</sub> observée à la page 98 (chapitre 3) et sera interprété dans la suite de ce chapitre. Cette désalumination est la conséquence d'un rapport Si/Al initial trop faible, situé en dessous du rapport optimal préconisé pour un traitement alcalin : Si/Al = 30 [23], [31].

Néanmoins, l'acidité totale de Brønsted est préservée pour tous les échantillons même si les traitements alcalins à haute température entraînent une désalumination plus importante du réseau liée à la perte de silicium lors de la formation des mésopores. Malgré une diminution d'environ 50 % de la surface de la bande correspondant aux hydroxyles pontant, la quantité totale de sites de Brønsted des matériaux traités avec le couple NaOH/TPAOH ne diminue que de 35 % au maximum. Cela confirme

la thèse selon laquelle tous les sites de Brønsted n'ont pas une signature spectrale située à 3610 cm<sup>-1</sup>, en particulier ceux qui ont été créés lors de la désilication.

Le tableau 6 présente également l'évolution de la proportion de sites acides forts en fonction des différents traitements appliqués. Il apparaît ainsi que tous les traitements maintiennent les proportions initiales de sites acides de Brønsted et de Lewis forts.

Enfin, les traitements conduisant à la hiérarchisation de la structure sont supposés faciliter la diffusion des molécules et rendre les sites acides actifs de la zéolithe plus accessibles. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons calculé la proportion d'atomes d'aluminium sondés par la pyridine par rapport à la quantité totale d'aluminium contenue dans la zéolithe, déterminée à partir de Si/Al<sub>g</sub> :

$$\% Al_{pyr} = \frac{B(150) + L(150)}{Al_{total}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec  $Al_{total} = 10^6 \times \frac{n_{Al}}{M_{zéolithe}}$ ,  $n_{Al} = \frac{96}{1+Si/Al_g}$  et  $M_{zéolithe} = (96 - n_{Al})M_{Si} + n_{Al}M_{Al} + 192M_{Al}$ .

Contrairement à ce qui était attendu, % Al<sub>pyr</sub> diminue lors de la désilication. En effet, % Al<sub>pyr</sub> est maximum dans le cas du matériau initial et baisse d'au moins 20 % après désilication, voire de 40 % dans le cas de TPAOH\_85. Ces résultats supposent soit que le lavage acide ne rétablit que partiellement l'accessibilité, soit que certains sites créés par la désilication ne sont pas suffisamment acides pour fixer la pyridine. Le lavage acide éliminerait une partie de ces sites faiblement acides. Deux raisons peuvent expliquer un tel constat : soit les débris causés par la désilication empêchent la pyridine de venir se fixer sur tous les sites acides, il s'agirait donc d'un problème d'accessibilité, soit les espèces aluminiques formées par la désilication ne sont pas acides ou ne possèdent pas l'acidité minimale requise pour fixer la pyridine.

De la même manière que dans le chapitre 3, lorsque l'on augmente la température de désorption dans le but d'obtenir la proportion de sites acides forts, à partir de 350°C une nouvelle contribution apparaît sous la forme d'un épaulement à 1462 cm<sup>-1</sup> et correspond à l'ion iminium [32], [33], comme le montre la figure 14. Or, la formation d'ion iminium requiert la présence de CBLF. La proportion de CBLF dans les matériaux modifiés a été calculée à partir de l'aire des bandes observées à 1462 et 1455 cm<sup>-1</sup> ( $A_{1462}/(A_{1462}+A_{1455})$ ) sur les spectres obtenus pour une température de désorption de la pyridine égale à 450°C, puis reportée sans le tableau 7. Ainsi, le tableau 7 montre que le traitement alcalin, en particulier avec TPAOH, a pour effet de diminuer la proportion de CBLF et que le lavage acide rétablit partiellement la proportion du matériau initial.

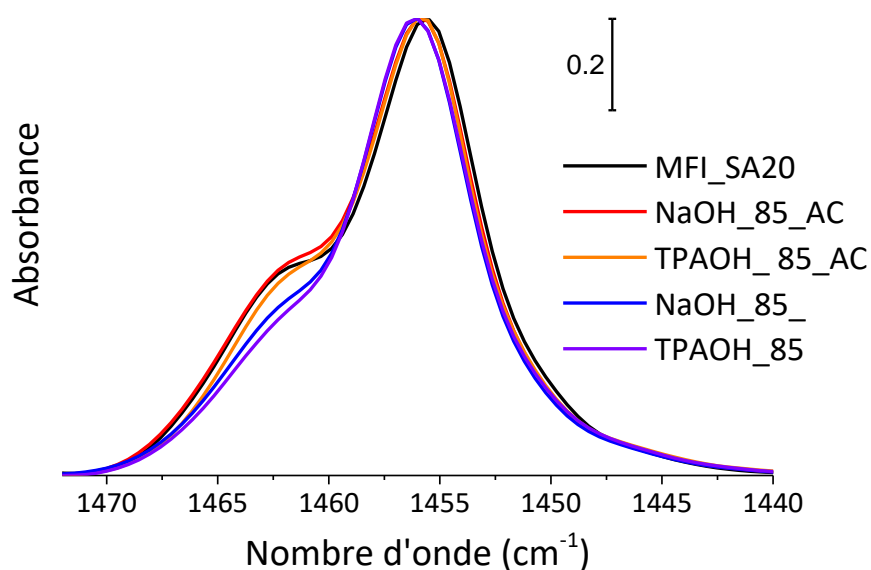


Figure 14 : Spectres normalisés de la bande correspondant à la coordination de la pyridine aux sites de Lewis. Ces spectres ont été enregistrés à 450°C.

Tableau 7 : Proportion de CBLF pour les différents post-traitements.

Echantillon	P(CBLF)
MFI_SA20	48 %
NaOH_65	35 %
NaOH_65_AC	38 %
NaOH_85	39 %
NaOH_85_AC	45 %
TPAOH_65	41 %
TPAOH_65_AC	44 %
TPAOH_85	31 %
TPAOH_85_AC	38 %

Grâce à la physisorption de N<sub>2</sub>, nous avons pu vérifier que la désilication crée des mésopores. Effectuer la désilication permet donc de déterminer la localisation des CBLF parmi les micropores ou les mésopores. Ainsi, bien que la présence importante de CBLF dans le matériau initial possédant une faible mésoporosité en partie due à un volume intergranulaire suggère une localisation plutôt dans le volume microporeux, l'évolution de la proportion de CBLF en fonction du volume microporeux a été

tracée sur la figure 15. Le graphique montre clairement que la diminution du volume microporeux entraîne celle de la proportion de CBLF, confirmant que les CBLF sont principalement situées dans les micropores.

Afin de mettre en évidence la possible présence de CBLF dans les mésopores créés par la désilication, au niveau de leur paroi, la proportion de CBLF a été aussi tracée en fonction du volume mésoporeux (figure 16). Pour tous les échantillons, l'augmentation de la mésoporosité s'accompagne d'une diminution de la proportion de CBLF par rapport au matériau initial. Ainsi, les CBLF ne se situent pas dans les mésopores, ils sont majoritairement localisés dans les micropores. Nous pouvons donc établir un rapport  $R(CBLF)$ , exprimé en  $(\text{cm}^3/\text{g})^{-1}$ , tel que :

$$R(CBLF) = \frac{P(CBLF)}{V_{micro}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Etant donné le calcul de  $R(CBLF)$ , une augmentation de ce rapport signifie une plus forte proportion de CBLF par unité de volume. Puisque la proportion augmente à volume égal, nous pouvons interpréter une augmentation de ce rapport comme une diminution de la distance séparant deux CBLF voisins.

Enfin, comme les échantillons traités avec le mélange NaOH/TPAOH révèlent une proportion de CBLF plus faible que dans le cas des échantillons traités avec NaOH seul, l'action de TPAOH sur ces espèces semble donc plus forte que celle de NaOH. Or, comme le TPAOH focalise l'action de NaOH au centre des particules [8], [34], [35], les CBLF seraient donc situées majoritairement dans le cœur des particules et moins en surface. D'après la littérature, nous pouvons raisonnablement proposer que la surface des grandes particules est riche en aluminium alors que le cœur en est pauvre [23]. Par conséquent, la présence des CBLF nécessiterait un milieu pauvre en aluminium.

Les zéolithes modifiées ayant été caractérisées, l'étape suivante consiste en l'étude des processus de transferts de charges intervenant au sein du réseau poreux après mise en contact avec le *t*-stilbène.

## CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA DESILICATION

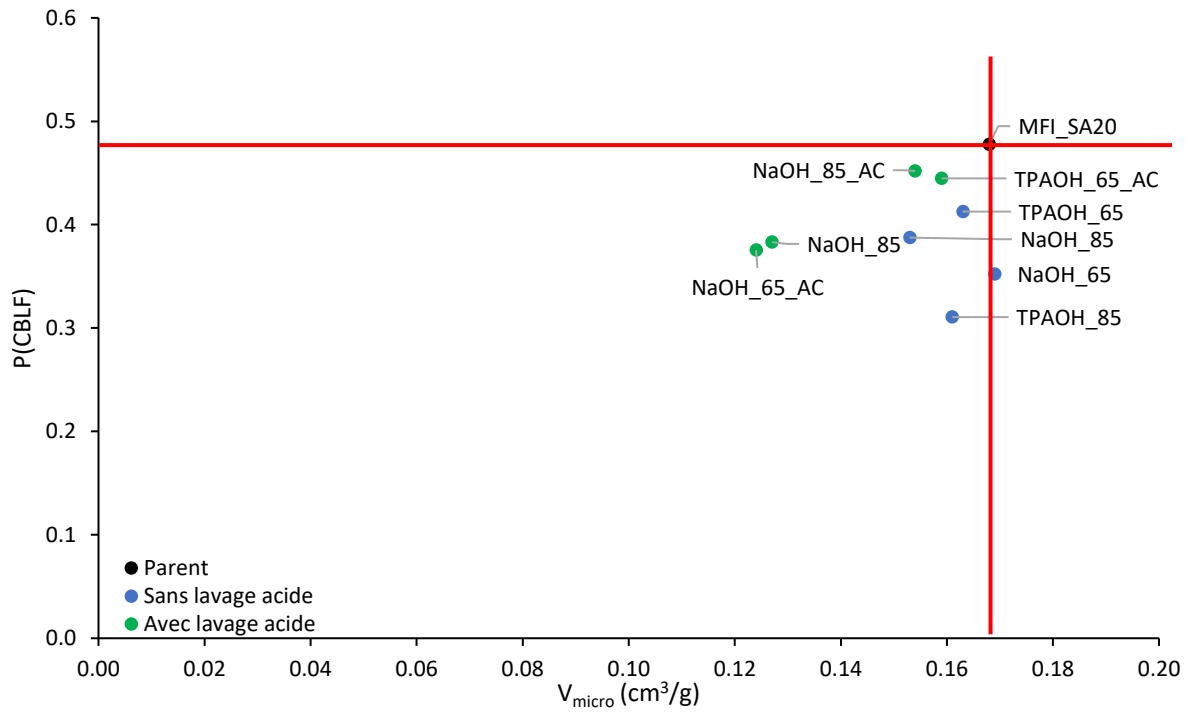


Figure 15 : Evolution de la proportion de CBLF en fonction du volume microporeux.

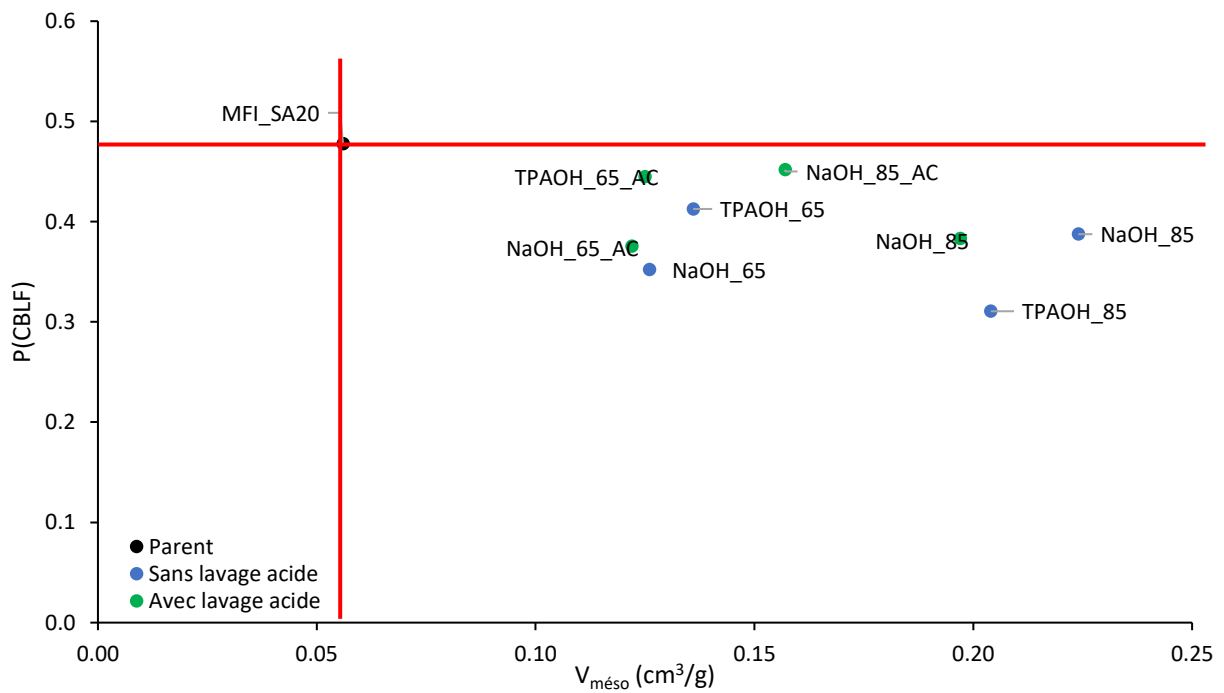


Figure 16 : Evolution de la proportion de CBLF en fonction du volume mésoporeux.



### III. Transferts de charges dans les zéolithes hiérarchisées

#### 1) Etude par spectroscopie d'absorption UV-vis par réflexion diffuse

Afin d'évaluer l'impact des post traitements et en particulier comprendre la nature des sites acides impliqués dans la réactivité, les expériences ont donc été réalisées en incorporant le *t*-stilbène dans la zéolithe parent et dans l'ensemble des zéolithes post traitées. Après mise en contact, les processus d'adsorption, d'ionisation et de transferts d'électrons ont été suivis en fonction du temps pendant plusieurs mois par spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse.

Immédiatement après le mélange, tous les échantillons montrent une évolution similaire avec l'observation de la bande caractéristique du radical cation à 475 nm témoignant de l'ionisation spontanée du *t*-stilbène. Cette bande augmente en parallèle d'une autre bande large située dans le proche infrarouge entre 1450 et 1500 nm. Progressivement, les contributions du complexe de transfert de charges (CTC) observées à 565 et 625 nm dans le domaine spectral du visible apparaissent et se développent. Les spectres enregistrés deux jours, un mois puis un an après la mise en contact du *t*-stilbène avec les zéolithes ayant subi un traitement de désilication avec et sans lavage acide sont présentés sur la figure 17.

Avec les zéolithes désilicées sans lavage acide, l'intensité maximum du radical cation est atteinte après 25 h pour (NaOH\_65), 9 h pour (NaOH\_85), 80 h pour (TPAOH\_65) et 90 h pour (TPAOH\_85). En revanche, lorsque le lavage acide est appliqué, les cinétiques sont beaucoup plus rapides avec une concentration spectrale maximum en radical cation obtenue après 5 h pour (NaOH\_65\_AC), 40 min (NaOH\_85\_AC), 3 h (TPAOH\_65\_AC), 4 h (TPAOH\_85\_AC). Par comparaison, l'intensité maximale du radical cation est obtenue après 3 h pour la zéolithe parent. En ce qui concerne l'évolution du CTC, des évolutions similaires sont observées par rapport à l'absorption du radical cation mais les maxima d'absorption sont atteints pour de plus longues durées. Après un mois, les spectres obtenus pour tous les échantillons préparés avec des zéolithes ayant subi le traitement alcalin sans lavage acide sont analogues en termes d'intensité et montrent une bande intense du CTC comprenant toujours une contribution faible du radical cation (figure 17.C). De nouvelles contributions du CTC sont aussi observées à 375 et 690 nm comme cela a été reporté dans des études antérieures [36]. Les spectres présentent aussi une très intense et large absorption dans le domaine du proche infrarouge comme cela est attendu pour de grandes quantités de CTC. Les spectres des échantillons préparés avec des zéolithes désilicées avec lavage acide montrent des bandes de CTC moins intenses sans aucune contribution du radical cation. Il est intéressant de noter que la disparition de la bande du radical cation à 475 nm s'accompagne du déclin de la contribution à 1500 nm de la bande large observée entre 1100

et 1600 nm. Ces données spectrales confirment le ralentissement notable de la cinétique lorsque le lavage acide n'est pas appliqué. Notons également que l'effet de la température de traitement, 65 ou 85°C, ne semble pas significatif. Après un an, les spectres démontrent la disparition totale du radical cation pour tous les échantillons et témoignent de la recombinaison partielle du système. Cette réorganisation est particulièrement marquée pour les échantillons préparés avec NaOH (65 et 85°C) et TPAOH (65 et 85°C) et avec lavage acide comme l'indique le développement de la bande à 730 nm et la décroissance de la bande à 1300 nm et de celles à 375, 565, 625, et 690 nm correspondant au CTC de première génération. En l'absence de lavage, les quatre échantillons préparés avec NaOH avec et sans TPAOH montrent toujours distinctement les bandes à 375 et 690 nm alors que l'absorption à 730 nm n'est pas encore observée en accord avec une cinétique de transfert de charges fortement ralentie.

Les spectres montrent aussi le développement d'une bande centrée à 325 nm. Cette bande qui correspond à l'absorption de la molécule de t-stilbène voit son intensité augmenter lors de la diffusion de la molécule. Cependant, cette bande inclut aussi des contributions du radical cation et du CTC et en l'absence de données spectrales pour le CTC, nous ne pouvons utiliser son évolution pour caractériser les processus de transfert de charges.

## CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA DESILICATION

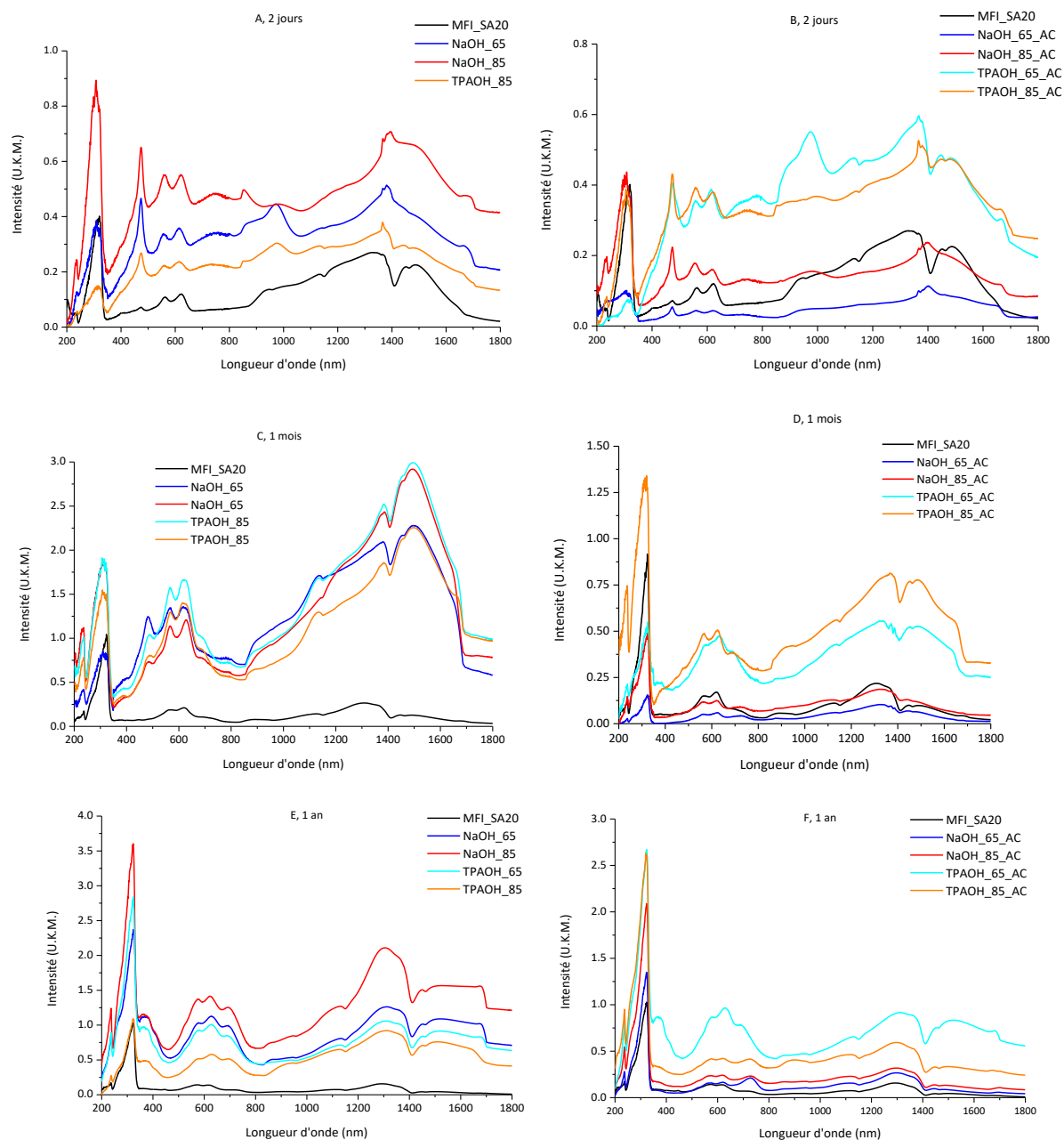


Figure 17 : Spectres UV-vis des matériaux post-traités, sans lavage acide (gauche) et avec lavage acide (droite) enregistrés 2 jours, 1 mois et 1 an après la mise en contact de la zéolithe et du t-stilbène.

De manière identique au chapitre 3, les échantillons traités ont été classés selon l'intensité maximale des bandes correspondant au radical cation et au complexe à transfert de charges car ces données représentent correctement les performances de nos matériaux vis-à-vis des transferts de charges (figure 18). Cette méthode permet surtout d'établir des corrélations entre propriétés physico-chimiques et transferts de charges.

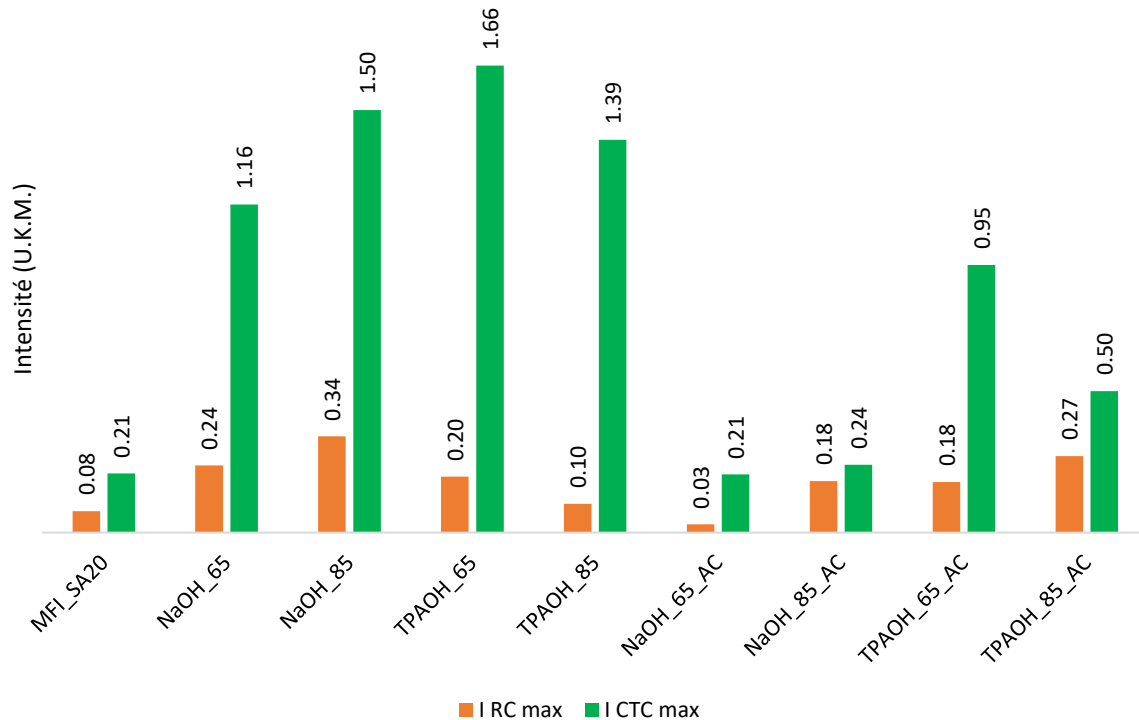


Figure 18 : Histogramme. A gauche : Echantillons n'ayant pas subi de lavage acide. A droite : Echantillons ayant subi un lavage acide.

En l'absence de lavage acide, les traitements alcalins entraînent une très forte augmentation des intensités du CTC alors que le gain d'intensité est beaucoup plus faible pour le radical cation par rapport à la zéolithe de référence (MFI\_SA20). Après lavage acide, la figure montre que les performances des matériaux traités avec NaOH seul s'écroulent et se retrouvent au niveau de celles du matériau initial. En revanche, si le traitement est effectué avec NaOH/TPAOH avant le lavage, les quantités maximales en CTC restent nettement plus importantes que celle observée avec la zéolithe parent. L'effet est moins marqué sur la quantité de radical cation qui ne diminue que faiblement par rapport aux valeurs relevées après traitement mais sans lavage, hormis NaOH\_65\_AC qui diminue fortement.

Ainsi, les traitements alcalins qu'ils soient suivis ou non d'un lavage acide mettent en jeu des mécanismes réactionnels identiques conduisant à la formation des mêmes espèces que lors des études réalisées avec des zéolithes non traitées. Cependant, des différences notables sont observées en fonction de la nature du traitement appliqué :

- En l'absence de lavage acide, la désilication des zéolithes ralentit la cinétique d'ionisation spontanée et permet la formation de radicaux cations en légèrement plus grande quantité par rapport à la zéolithe non traitée. La réaction est surtout ralentie lorsque le traitement alcalin

est réalisé avec le couple NaOH/TPAOH. Comme la recombinaison du radical cation a lieu soit directement soit indirectement par formation du CTC, la stabilité apparente du radical cation peut être due à la stabilité intrinsèque de cet état de charges séparées dans les canaux de la zéolithe post traitée ou à l'ionisation de davantage de molécules de *t*-stilbène. Les transferts d'électrons conduisant à la création du CTC sont également ralentis avec ces zéolithes traitées et entraînent la formation de CTC en très grande quantité aussi bien pour NaOH que pour NaOH/TPAOH par rapport à la zéolithe de référence.

- Avec lavage acide, la cinétique d'ionisation est peu différente de celle observée avec la zéolithe de référence, voire légèrement plus rapide. Le traitement alcalin avec NaOH seul est peu efficace puisque les quantités de radical cation et de CTC formées restent faibles et même inférieures à celles observées avec la référence. Cependant, si le traitement est réalisé avec NaOH et TPAOH, les quantités de CTC formées et stabilisées sont nettement plus importantes que pour la zéolithe parent mais moins qu'en absence de lavage acide.

Les résultats observés mettent notamment en évidence l'action positive de TPAOH qui semble avoir un rôle protecteur vis-à-vis du lavage acide en assurant une meilleure stabilisation des états de charges séparées. Ceci pourrait être mis en relation avec les distributions de tailles de pores. En effet, avec TPAOH, les pores obtenus par la désilication sont plus petits mais semblent plus résistants face au lavage. Par conséquent, il est possible que les meilleures performances observées soient liées à la modification de la structure engendrée par la désilication, donc à la modification de distribution de l'aluminium et aux sites acides.

En outre, selon la littérature, des paramètres tels que la teneur en aluminium, l'acidité de Brønsted et l'effet de confinement peuvent jouer sur le processus d'ionisation et les transferts de charges consécutifs à la formation du radical cation au sein du volume poreux [5], [37]–[39]. La caractérisation de l'ensemble des zéolithes post-traitées a montré que l'acidité de Brønsted et la teneur en aluminium ne changent pas de manière significative et de ce fait, ces paramètres seuls ne peuvent expliquer les différences observées expérimentalement. Le facteur de hiérarchisation, seul, ne permet pas non plus d'expliquer cette réactivité. Cependant, la caractérisation des propriétés physico-chimiques des zéolithes obtenues par les post-traitements a mis en évidence la variation du rapport R(CBLF). C'est pourquoi, afin d'interpréter les comportements observés, les intensités maximales relevées pour le radical cation et pour le CTC ont été tracées en fonction du rapport R(CBLF) dans les figures 19 et 20, ce rapport ayant été obtenu en divisant la proportion de CBLF par le volume microporeux (équation 3).

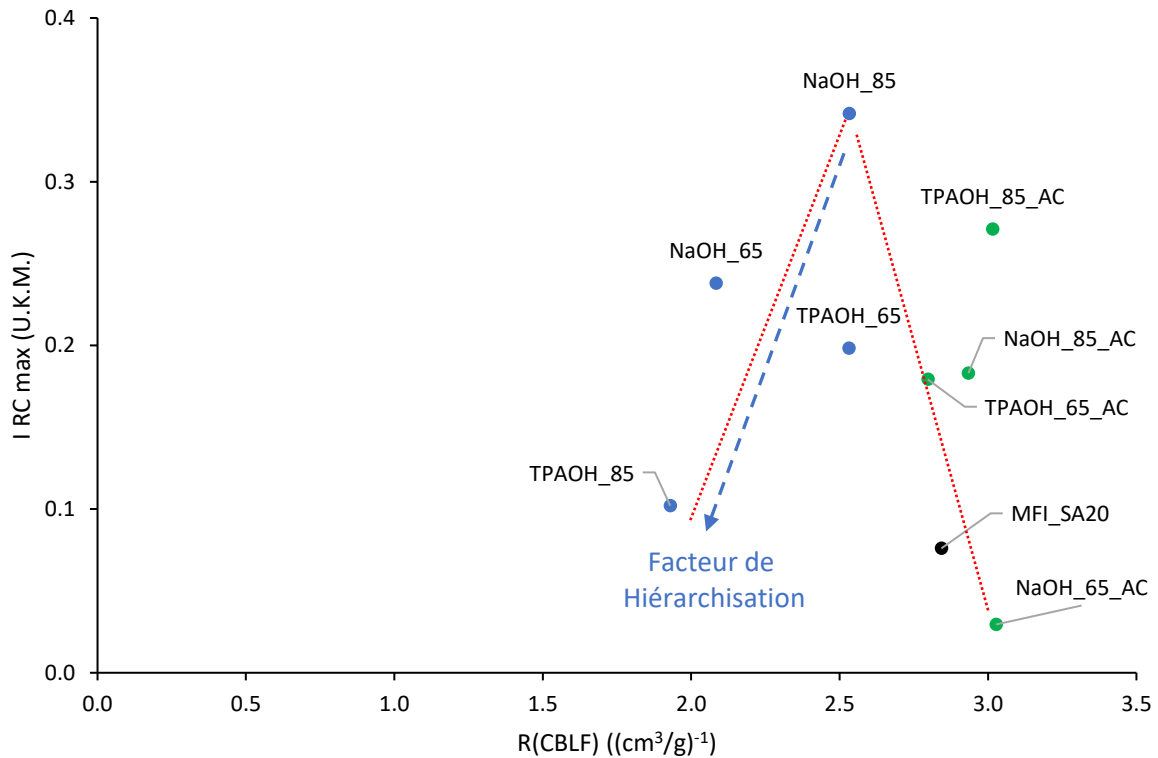


Figure 19 : Evolution de l'intensité radical cation en fonction du rapport de la proportion de CBLF par le volume microporeux R(CBLF).

La figure 19 présente l'évolution de l'intensité du radical cation en fonction de R(CBLF) et met en évidence la présence de deux comportements en lien avec le lavage acide. Pour les zéolithes ayant subi le lavage acide, la quantité maximale de radical cation formée diminue fortement quand R(CBLF) augmente alors que pour les échantillons préparés sans le lavage, cette quantité croît avec R(CBLF). Il apparaît donc que le lavage acide augmente bien la proportion de CBLF mais réduit la quantité de radical cation.

Il est donc intéressant dans un premier temps de séparer l'interprétation en regardant les échantillons non lavés d'un côté et les échantillons lavés de l'autre. La première courbe relie les matériaux ayant subi uniquement la désilication. Pour ces matériaux, l'augmentation de R(CBLF) favorise la formation et stabilisation du radical cation. Puisque l'augmentation de R(CBLF) indique une diminution de la distance séparant deux CBLF, cette plus faible distance semble donc stabiliser et/ou participer à la génération du radical.

La seconde courbe corrèle le matériau référence et tous les échantillons désilicés lavés. On peut noter que l'échantillon préparé avec NaOH\_85 sans lavage semble aussi répondre à cette tendance. Le

coefficient fortement négatif suggère une influence extrêmement négative de la densité de CBLF sur l'intensité maximale du radical. Le lavage acide a donc une influence importante dans ce cas.

En comparant les échantillons lavés et non lavés, il apparaît donc que le lavage acide entraîne une augmentation de R(CBLF) et que l'intensité du radical cation diminue lorsque R(CBLF) devient supérieur à  $2,5 \text{ (cm}^3/\text{g)}^{-1}$ . Par exemple, les échantillons traités avec NaOH sans lavage acide voient leur intensité maximale divisée par deux après lavage. En revanche, pour les échantillons traités avec TPAOH, cette baisse d'intensité après lavage acide est moins marquée voire inexistante.

De plus, la figure 19 montre qu'il semble exister une densité pour laquelle les performances sont maximales. Cet échantillon, NaOH\_85, pour lequel la valeur de R(CBLF) est intermédiaire, semble donc correspondre à une valeur de R(CBLF) optimale.

L'ionisation a lieu à proximité d'un site acide et comme l'ionisation de la molécule engendre la libération d'un électron qui est piégé au sein de la matrice zéolithique, la distance entre les atomes d'aluminium est un facteur clé pour la stabilisation du radical cation [40]. En effet, une distance trop élevée empêcherait l'électron libéré de se délocaliser favorisant ainsi son retour immédiat vers le radical, d'où une diminution de la stabilité. Il apparaît donc à la vue des résultats qu'il existe une distance optimale entre les CBLF. Or, comme cela a été évoqué précédemment, la stabilisation du radical cation repose sur le principe de compartimentalisation des charges, c'est-à-dire la stabilisation de l'électron éjecté loin du site d'ionisation. Cette stabilisation de l'électron se fait par le passage de cet électron d'Al en Al au sein du réseau. Ainsi, pour expliquer l'augmentation de la quantité du radical cation quand R(CBLF) augmente comme cela est observé pour les valeurs de CBLF inférieures à  $2,5 \text{ (cm}^3/\text{g)}^{-1}$ , il est raisonnable d'envisager que les distances entre CBLF peuvent jouer le rôle de « passerelles » pour les électrons.

La deuxième partie des résultats montre que quand cette densité augmente trop, l'effet préalablement positif devient défavorable. Cette faible présence du radical cation peut s'expliquer soit par une ionisation plus faible, soit par une stabilisation diminuée (retour rapide de l'électron éjecté). A ce stade, il n'est possible que d'émettre des hypothèses.

De la même manière, nous avons tracé l'intensité du CTC en fonction de R(CBLF) dans la figure 20.

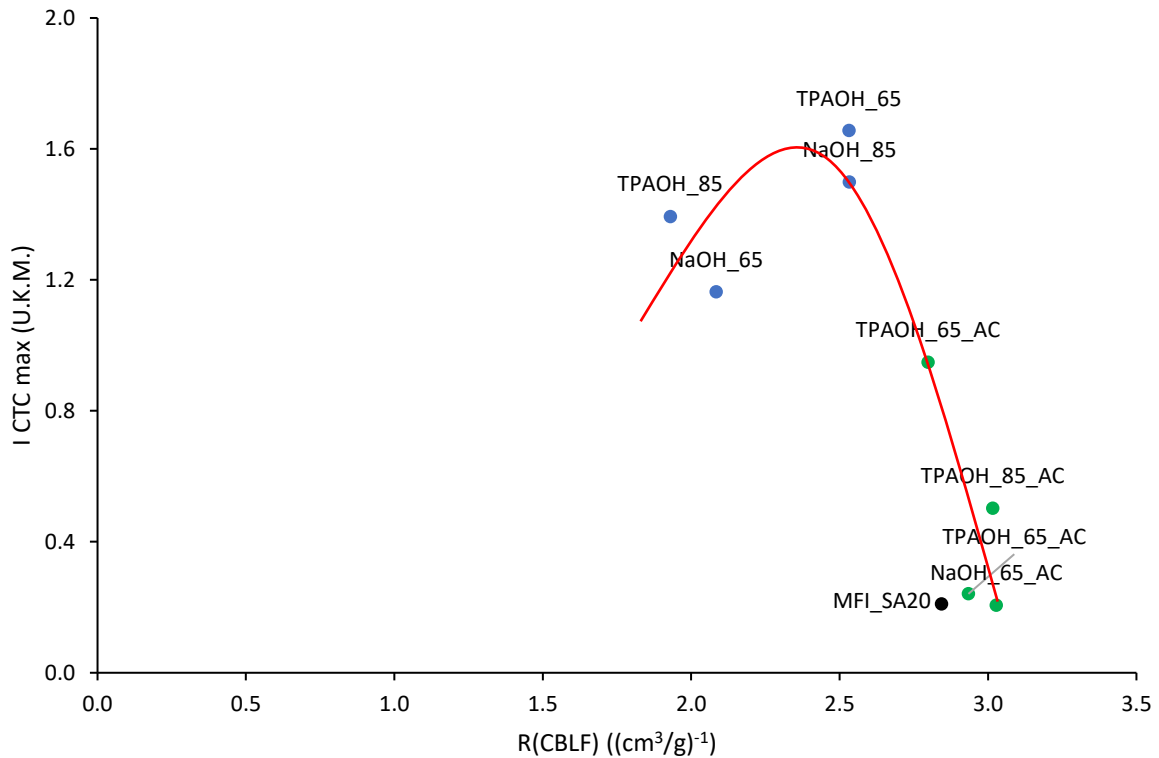


Figure 20 : Evolution de I CTC max en fonction du rapport de la proportion de CBLF par le volume microporeux R(CBLF).

La figure 20 représente l'évolution de l'intensité maximale du CTC en fonction de R(CBLF). Comme en témoigne l'allure générale, la quantité de CTC diminue fortement quand R(CBLF) augmente, surtout pour les échantillons ayant subi le lavage acide. Les zéolithes désilicées sans lavage acide sont toujours les zéolithes présentant les plus grandes intensités en CTC. Cependant, alors que pour le radical cation, la plus grande quantité de RC était obtenue avec NaOH\_85, c'est l'échantillon TPAOH\_65 qui conduit à la plus forte contribution de CTC. De plus, il est intéressant de noter que des échantillons pour lesquels les traitements alcalins sans lavage acide sont très différents, comme NaOH\_85 et TPAOH\_85, présentent des intensités maximales en CTC très proches alors que les valeurs de leur rapport R(CBLF) sont assez éloignées. Ce dernier point indique que R(CBLF) n'est pas le seul facteur pouvant expliquer à lui seul la stabilisation des CTC.

Il faut bien évidemment tenir compte du fait que l'apparition du CTC est dépendante du radical cation. En effet, si très peu de radical cation est créé, il y aura automatiquement moins de CTC. Cet argument est cependant à prendre avec précaution car nous étudions un système dynamique dont les vitesses varient fortement.



### 2) Etude par spectroscopie Raman

Afin d'obtenir des informations structurales sur la nature du système adsorbé dans les canaux, les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie de diffusion Raman (figure 21). Dix mois après adsorption du *t*-stilbène, les spectres FT-Raman des échantillons modifiés par désilication avec et sans lavage acide sont similaires à celui du matériau de référence. Aucune bande correspondant à la molécule de *t*-stilbène neutre n'apparaît à  $1639\text{ cm}^{-1}$  indiquant la conversion totale du *t*-stilbène (dans la limite de détection de la technique). Les bandes observées à 1600, 1585, 1336, 1190, et enfin  $997\text{ cm}^{-1}$  ont été décrites lors d'études précédentes et sont attribuées au complexe à transfert de charge. Les intensités relatives des raies sont similaires pour tous les échantillons et aucune raie associée au radical cation n'est détectée. Le système est donc globalement stabilisé sous la forme de CTC et les raies observées correspondent aux modes de vibration de la molécule de *t*-stilbène dont l'environnement est perturbé par la présence des électrons non appariés. La résolution des spectres ne permet malheureusement pas de différencier les différents stades d'évolution du CTC.

## CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA DESILICATION

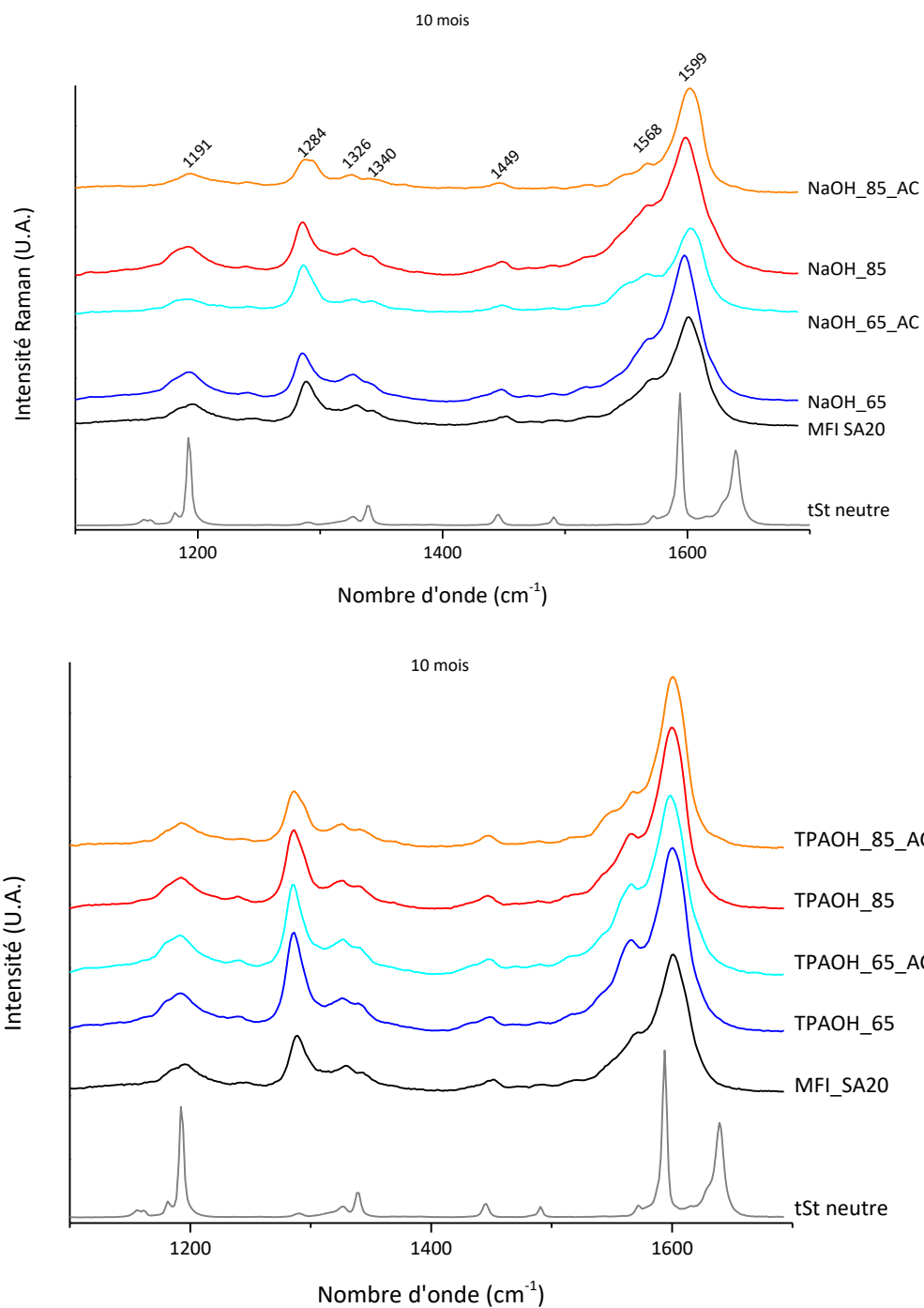


Figure 21 : Spectres FT-Raman des échantillons avec une longueur d'onde excitatrice de 1064 nm des échantillons désilicés avec NaOH seul. Ces spectres ont été enregistrés 10 mois après la mise en contact.

## Conclusion

A l'issue du chapitre 3, nous avons émis l'hypothèse que les CBLF pouvaient jouer un rôle dans les processus de génération et/ou de stabilisation des états de charges séparées. La localisation de ces couples restait cependant à déterminer. C'est pourquoi, l'un des objectifs du chapitre 4 consistait à préciser si ces couples se situaient parmi les régions riches ou pauvres en aluminium. Pour cela, les zéolithes ont été appauvries en silicium en utilisant ou non un agent modérateur de croissance des pores. En effet, puisque cet agent, le TPAOH, agit davantage dans le volume des particules que NaOH, le lieu de l'appauvrissement en silicium a donc pu être choisi : soit en surface de la particule, soit de manière homogène sur tout le volume de la particule. De plus, le processus de désilication, connu pour former un second niveau de porosité dans la zéolithe, est supposé favoriser la diffusion des molécules vers les sites acides des zéolithes. Le processus de désilication générant des débris dans la porosité, un lavage acide peut être effectué afin de les éliminer.

Dans le chapitre 4, il a été observé que la désilication produit des zéolithes présentant une mésoporosité interconnectée aux micropores, sans perte de cristallinité. En présence de TPAOH, les mésopores formés sont plus petits mais aussi plus résistants au lavage acide par rapport aux matériaux traités avec NaOH seul. D'autre part, en ce qui concerne la distribution de l'aluminium dans la structure et hors de la structure des matériaux post-traités, elle est similaire à celle du matériau initial mais la quantité totale de sites acides de Brønsted diminue. De plus, au lieu d'augmenter l'accessibilité aux sites acides, la hiérarchisation diminue le pourcentage d'aluminium sondé par la pyridine, ce qui peut s'expliquer soit par le fait qu'une partie de l'aluminium n'est pas accessible à la molécule sonde, soit que la désilication génère des sites acides qui ne sont pas assez acides pour fixer la pyridine. Parmi les sites acides sondés par la pyridine, certains se situent au sein des couples responsables de la formation de l'ion iminium : les couples Brønsted-Lewis forts. La désilication montre que ces couples seraient majoritairement situés dans les micropores et d'autre part il apparaît la désilication réduit  $R(\text{CBLF})$ , le rapport  $P(\text{CBLF})/\text{volume microporeux}$ .

L'influence de ces changements de porosité et de structure a été étudiée sur les transferts de charges intervenant après l'ionisation spontanée du *t*-stilbène adsorbé dans les canaux de la zéolithe. Cette étude montre que la désilication avec et sans lavage acide ne modifie pas les mécanismes de transferts de charges mais affecte de manière considérable la stabilisation des états de charges séparées. En particulier, le rôle du lavage acide apparaît comme essentiel puisque sans lavage, les états de charges séparées sont davantage stabilisés que lorsque le lavage est appliqué. L'utilisation de TPAOH semble cependant assurer un rôle stabilisant si un lavage acide est réalisé après la désilication.

## CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA DESILICATION

L'étude de l'influence du traitement alcalin sur R(CBLF) et sur l'intensité des états de charges séparées montre que si la désilication permet d'augmenter la stabilisation du radical action et du CTC, le lavage acide a tendance à inhiber le bénéfice du traitement. A travers ces expériences, il apparait que la valeur optimale de R(CBLF) pourrait correspondre à une valeur intermédiaire pour laquelle la distance entre deux CBLF consécutifs permettrait une délocalisation des charges en évitant la recombinaison directe et rapide des électrons non appariés. Notons également que la désilication agit sur les CBLF en modifiant les distances mais aussi en insérant des défauts entre les couples.

De plus, parmi les matériaux issus de la désilication seule, le facteur de hiérarchisation semble avoir une influence négative à la fois sur les intensités du radical cation et du complexe de transfert de charge.

Enfin, afin d'établir une possible corrélation entre R(CBLF) et les quantités de radical cation et de CTC stabilisées, nous avons reporté sur les figures 22 et 23 les intensités maximales relevées pour le radical cation et le CTC pour l'ensemble des échantillons préparés dans le cadre des chapitres 3 et 4, sans tenir compte des autres paramètres structuraux.

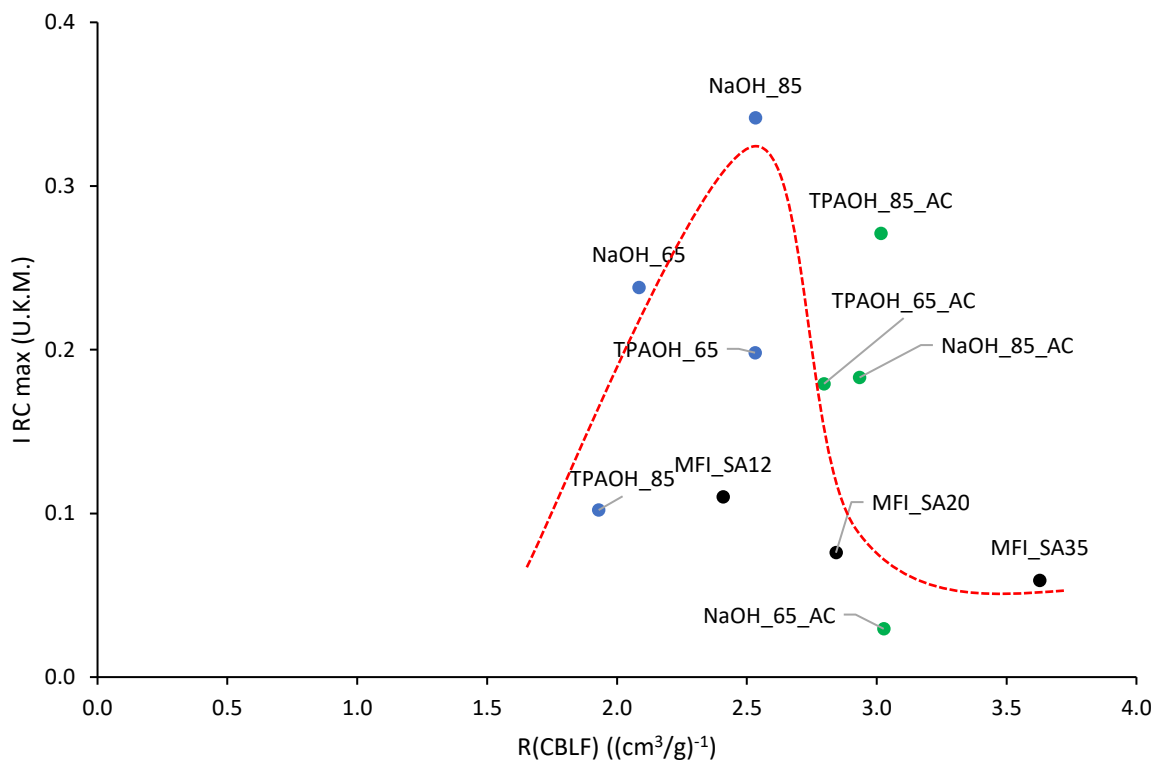


Figure 22 : Evolution de l'intensité maximale du radical cation en fonction du rapport de la proportion de CBLF par le volume microporeux R(CBLF) des échantillons des chapitres 3 et 4.

## CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA DESILICATION

La figure 22 montre clairement l'influence de R(CBLF). Il apparaît que l'ajout des points correspondants au chapitre 3 ne fait que corroborer les pistes proposées dans ce chapitre. Il existerait bien un R(CBLF) optimal pour lequel l'apparition et la stabilisation du radical cation est maximale. L'augmentation progressive de R(CBLF) induit une quantité plus importante de radicaux cations. Une fois passée une valeur limite, la réactivité s'effondre et R(CBLF) devient un facteur handicapant.

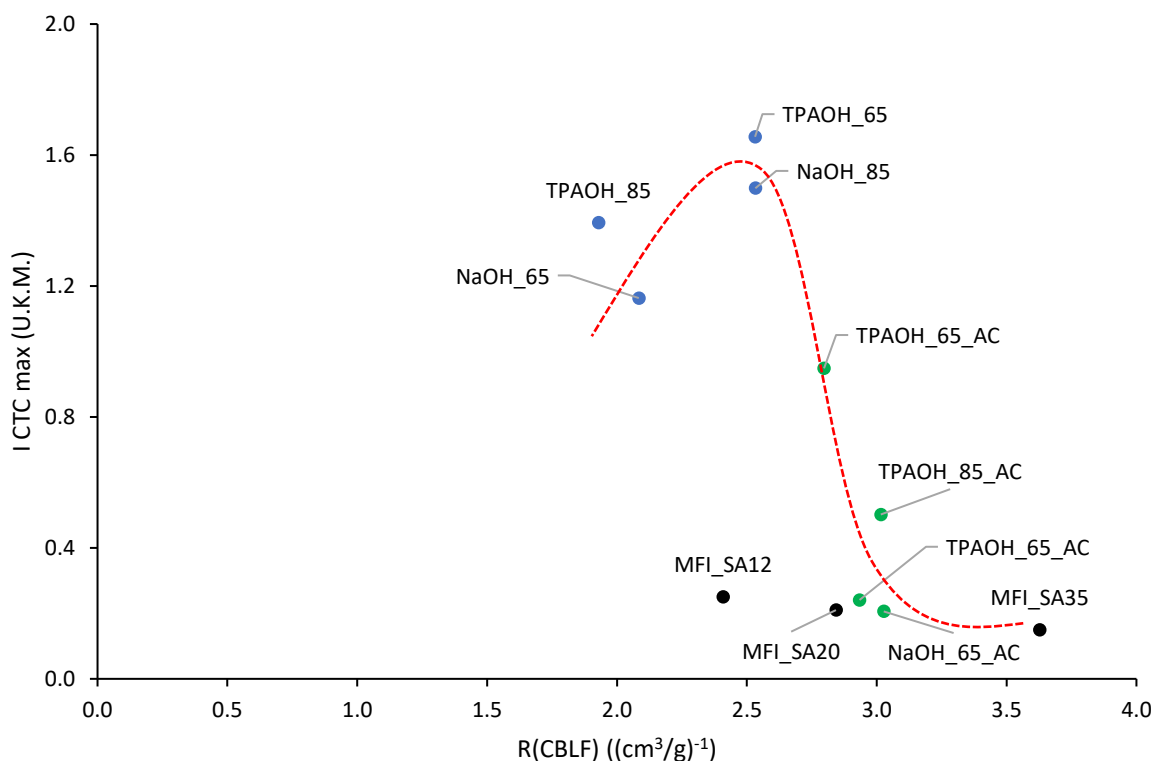


Figure 23 : Influence du rapport de la proportion de CBLF par le volume microporeux R(CBLF) sur l'intensité maximale du CTC dans les échantillons des chapitres 3 et 4.

La figure 23 montre un comportement analogue pour le CTC pour lequel l'influence de R(CBLF) sur la quantité maximale de CTC est évidente. Cependant, il semblerait que la valeur de R(CBLF) optimale soit légèrement moins élevée pour le CTC.

En conclusion, il apparaît clairement que l'augmentation trop forte de R(CBLF) se traduit par une diminution très marquée de l'intensité maximale en CTC. En ce qui concerne le radical cation, les données spectrales montrent que l'influence du type de traitement alcalin appliqué à la zéolithe n'est pas aussi marquée que pour le CTC et que les quantités maximales formées en radical cation sont du

#### CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA DESILICATION

même ordre de grandeur. Ce résultat n'est pas surprenant puisque l'ionisation est supposée avoir lieu à proximité d'un site acide et l'ensemble des échantillons présente un rapport Si/Al peu différent. Compte tenu du taux de chargement, chaque molécule mise en contact avec la zéolithe est supposée diffuser jusqu'à un site acide où interviendra son ionisation. Ainsi, à taux de chargement égal, l'ensemble des échantillons est censé conduire à la même ionisation initiale et donc à des intensités spectrales similaires.

Pour compléter ce travail et confirmer l'influence de R(CBLF) sur les processus de transferts de charges, nous avons étudié dans le chapitre suivant l'effet des traitements de désalumination par steaming afin d'augmenter la distance entre CBLF en évitant la création de défauts.

## Bibliographie

- [1] L. Pinard *et al.*, "On the involvement of radical 'coke' in ethanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5 zeolite," *Catal. Today*, vol. 218–219, pp. 57–64, Dec. 2013.
- [2] R. F. Lobo, A. Moissette, M. Hureau, S. Carré, H. Vezin, and A. Legrand, "Electron Transfers Induced by t-Stilbene Sorption in Acidic Aluminum, Gallium, and Boron Beta (BEA) Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 27, pp. 14480–14490, Jul. 2012.
- [3] A. Moissette, M. Hureau, S. Carré, H. Vezin, and P. Col, "Comparison between Spontaneous and Photoinduced Ionization Mechanisms for *p*-Quaterphenyl in M-ZSM-5 (M = H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 40, pp. 20625–20635, Oct. 2013.
- [4] F. Belhadj, A. Moissette, and C. Brémard, "Long-lived electron–hole pair formation through photoionization of diphenylacetylene occluded in medium pores of aluminum rich M6.6ZSM-5 zeolite (M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>): Influence of the counterbalancing cations on the recombination rate," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 208, no. 2–3, pp. 203–212, Dec. 2009.
- [5] M. Hureau, "Séparation de charges de molécules linéaires insérées dans des zéolithes à canaux," Université de Lille 1, Lille.
- [6] M. Hureau, A. Moissette, A. Legrand, F. Luchez, M. Sliwa, and C. Brémard, "Chemical Control of Photoinduced Charges under Confinement in Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 16, pp. 9092–9105, Apr. 2012.
- [7] H. García and H. D. Roth, "Generation and Reactions of Organic Radical Cations in Zeolites," *Chem. Rev.*, vol. 102, no. 11, pp. 3947–4008, Nov. 2002.
- [8] J. Ahmadpour and M. Taghizadeh, "Selective production of propylene from methanol over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites treated with NaOH and NaOH/tetrapropylammonium hydroxide," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 18, no. 8, pp. 834–847, Aug. 2015.
- [9] S. Abelló and J. Pérez-Ramírez, "Accelerated generation of intracrystalline mesoporosity in zeolites by microwave-mediated desilication," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 16, pp. 2959–2963, Apr. 2009.
- [10] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, "On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 69, no. 1–2, pp. 29–34, Apr. 2004.
- [11] J. C. Groen, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, "Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 22, pp. 2121–2131, May 2006.
- [12] J. Pérez-Ramírez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen, and J. C. Groen, "Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 11, pp. 2530–2542, Nov. 2008.
- [13] S. J. You and E. D. Park, "Effects of dealumination and desilication of H-ZSM-5 on xylose dehydration," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 186, pp. 121–129, Mar. 2014.
- [14] D. Verboekend and J. Pérez-Ramírez, "Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 6, p. 879, 2011.
- [15] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, "Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 241, no. 1–3, pp. 53–58, juillet 2004.

- [16] J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, and S. Abelló, "Zeolite Catalysts with Tunable Hierarchy Factor by Pore-Growth Moderators," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 24, pp. 3972–3979, Dec. 2009.
- [17] "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) : Pure and Applied Chemistry." [Online]. Available: <https://www.degruyter.com/view/j/pac.2015.87.issue-9-10/pac-2014-1117/pac-2014-1117.xml?format=INT>. [Accessed: 15-Aug-2017].
- [18] K. A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, and M. Thommes, "Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 2, pp. 389–414, Jan. 2017.
- [19] D. Verboekend and J. Pérez-Ramírez, "Desilication Mechanism Revisited: Highly Mesoporous All-Silica Zeolites Enabled Through Pore-Directing Agents," *Chem. – Eur. J.*, vol. 17, no. 4, pp. 1137–1147, Jan. 2011.
- [20] B. H. Ha, J. Guidot, and D. Barthomeuf, "Changes in mordenite upon various pretreatments. Part 1.—Structural rearrangements," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 75, no. 0, pp. 1245–1253, Jan. 1979.
- [21] S. M. T. Almutairi, B. Mezari, E. A. Pidko, P. C. M. M. Magusin, and E. J. M. Hensen, "Influence of steaming on the acidity and the methanol conversion reaction of HZSM-5 zeolite," *J. Catal.*, vol. 307, pp. 194–203, Nov. 2013.
- [22] L. Jin, H. Hu, S. Zhu, and B. Ma, "An improved dealumination method for adjusting acidity of HZSM-5," *Catal. Today*, vol. 149, no. 1, pp. 207–211, Jan. 2010.
- [23] J. C. Groen, "Mesoporous zeolites obtained by desilication," Technische Universiteit Delft, 2007.
- [24] S. Abelló, A. Bonilla, and J. Pérez-Ramírez, "Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 364, no. 1–2, pp. 191–198, Jul. 2009.
- [25] "29Si NMR," *Pergamon Mater. Ser.*, vol. 6, pp. 201–268, Jan. 2002.
- [26] "Home | dmfit - D.Massiot - NMR@CEMHTI CNRS UPR3079 Orléans France." [Online]. Available: <http://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/dmfit/>. [Accessed: 19-Oct-2017].
- [27] A. Zecchina *et al.*, "Low-temperature Fourier-transform infrared investigation of the interaction of CO with nanosized ZSM5 and silicalite," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 88, no. 19, pp. 2959–2969, Jan. 1992.
- [28] M. S. Holm *et al.*, "Assessing the acid properties of desilicated ZSM-5 by FTIR using CO and 2,4,6-trimethylpyridine (collidine) as molecular probes," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 356, no. 1, pp. 23–30, Mar. 2009.
- [29] I. Kiricsi *et al.*, "Progress toward Understanding Zeolite .beta. Acidity: An IR and 27Al NMR Spectroscopic Study," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 17, pp. 4627–4634, Apr. 1994.
- [30] A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, and J. C. Lavalley, "Infrared Spectroscopic Study of the Acidobasic Properties of Beta Zeolite," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 2, pp. 286–291, Jan. 2000.
- [31] D. Verboekend, S. Mitchell, M. Milina, J. C. Groen, and J. Pérez-Ramírez, "Full Compositional Flexibility in the Preparation of Mesoporous MFI Zeolites by Desilication," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 29, pp. 14193–14203, Jul. 2011.
- [32] B. H. Chiche, F. Fajula, and E. Garrone, "Formation of Conjugated Iminium Ions from Pyridine on Dealuminated Mazzite," *J. Catal.*, vol. 146, no. 2, pp. 460–467, Apr. 1994.



- [33] J. P. Marques *et al.*, "Infrared spectroscopic study of the acid properties of dealuminated BEA zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 60, no. 1–3, pp. 251–262, Jun. 2003.
- [34] J. Pérez-Ramirez, D. Verboekend, A. Bonilla, and S. Abello, "Zeolite Catalysts with Tunable Hierarchy Factor by Pore-Growth Moderators," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 24, pp. 3972–3979, Dec. 2009.
- [35] J. C. Groen *et al.*, "Direct Demonstration of Enhanced Diffusion in Mesoporous ZSM-5 Zeolite Obtained via Controlled Desilication," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 2, pp. 355–360, Jan. 2007.
- [36] A. Moissette, R. F. Lobo, H. Vezin, K. A. Al-Majnouni, and C. Brémard, "Long Lived Charge Separated States Induced by trans-Stilbene Incorporation in the Pores of Brønsted Acidic HZSM-5 Zeolites: Effect of Gallium on the Spontaneous Ionization Process," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 22, pp. 10280–10290, Jun. 2010.
- [37] A. Moissette, F. Luchez, C. Brémard, H. Vezin, and M. Hureau, "Spontaneous charge separation induced by phenothiazine sorption within acidic HnZSM-5," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 21, pp. 4286–4297, May 2009.
- [38] S. Marquis, A. Moissette, M. Hureau, H. Vezin, and C. Brémard, "Spontaneous Charge Separation and Recombination Induced by Tetracene Incorporation in Pores of Acidic H<sub>n</sub> ZSM-5 Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 46, pp. 17346–17356, Nov. 2007.
- [39] A. Moissette, H. Vezin, I. Gener, and C. Brémard, "Generation and Migration of Electrons and Holes during Naphthalene Sorption in Acidic Al-ZSM-5 Zeolites," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 34, pp. 8935–8945, Aug. 2003.
- [40] M. Hureau, A. Moissette, J. Gaillard, and C. Brémard, "Photoinduced electron transfers in zeolites: impact of the aluminum content on the activation energies," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 11, no. 10, pp. 1515–1519, Sep. 2012.

## Chapitre 5

# INFLUENCE DE LA DESALUMINATION SUR LES ETATS DE CHARGES SEPARÉES DANS LES ZEOLITHES DE TOPOLOGIE MFI

## CHAPITRE 5

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>184</b>
<b>I. MATERIAUX PREPARES ET NOMENCLATURE</b> .....	<b>185</b>
<b>II. CARACTERISATION DES ZEOLITHES MODIFIEES PAR TRAITEMENT VAPEUR</b> .....	<b>187</b>
1) ANALYSE DE LA POROSITE.....	187
2) ANALYSE STRUCTURALE .....	190
2.1 <i>Diffraction des rayons X</i> .....	191
2.2 <i>Analyse élémentaire et analyse par résonance magnétique nucléaire en phase solide (<sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al) ...</i>	193
3) ANALYSE DE L'ACIDITE PAR ADSORPTION-DESORPTION DE PYRIDINE SUIVIE PAR SPECTROMETRIE IR.....	201
<b>III. TRANSFERTS DE CHARGES DANS LES ZEOLITHES DESALUMINEES</b> .....	<b>209</b>
1) ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VIS PAR REFLEXION DIFFUSE .....	209
2.1 <i>Effet de la température de steaming sur les transferts de charges</i> .....	210
2.2 <i>Effet du traitement post-steaming sur les transferts de charges</i> .....	212
2) ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN .....	214
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>216</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>218</b>

## Introduction

La désalumination de la charpente a pour but d'augmenter le rapport Si/Al de la zéolithe en diminuant la quantité d'aluminium dans le matériau. La désalumination peut conduire selon la nature et la sévérité du traitement utilisé soit à l'élimination de l'aluminium de la charpente zéolithique qui peut se retrouver en position extra-réseau ou être éliminé totalement du matériau soit à l'élimination du matériau des espèces aluminiques extra-réseau.

Le traitement avec de la vapeur d'eau (steaming) et le lavage acide sont les techniques de désalumination les plus utilisées. Ces traitements ont pour but de modifier l'acidité de Brønsted et/ou de Lewis mais ils peuvent également engendrer des changements de porosité en bloquant les micropores ou en formant de la mésoporosité, et créer des défauts structuraux tels que des nids silanols. Dans le cas d'une désalumination par steaming, l'action cumulée de la température et de la vapeur d'eau donne au silicium la mobilité nécessaire pour substituer l'aluminium extrait de la charpente zéolithique [1]. Si les conditions expérimentales du traitement vapeur ne sont pas trop sévères, la porosité n'est pas altérée et cette opération permet alors de modifier sélectivement l'acidité de Brønsted en maintenant l'acidité de Lewis à un niveau relativement faible [2]. Puisque l'aluminium extrait demeure dans la porosité en position extra réseau, le rapport Si/Al global reste constant alors que le rapport Si/Al de charpente augmente. Les espèces aluminiques extra-réseau peuvent être éliminées facilement par lavage acide doux. Dans ce cas, la composition de charpente n'est pas impactée (le rapport Si/Al de charpente reste constant) alors que le rapport Si/Al global de la zéolithe augmente [3]. Aussi, nous avons utilisé le traitement de steaming pour faire varier l'acidité de Brønsted tout en maintenant une acidité de Lewis faible et le lavage acide pour faire varier l'acidité de Lewis en maintenant une acidité de Brønsted constante. L'objectif de ce chapitre est de modifier la zéolithe de référence MFI\_SA20 grâce aux modes opératoires cités ci-dessus, pour ensuite étudier l'influence de ces traitements sur les transferts de charges issus de l'ionisation du *t*-stilbène.

## I. Matériaux préparés et nomenclature

Les traitements à la vapeur d'eau ont été élaborés suivant le mode opératoire mis en place par Kubo et al [4]. Ces traitements ont été réalisés dans un réacteur en mettant en contact pendant quatre heures à 500, 550 et 600°C la zéolithe de référence MFI\_SA20 avec un mélange de vapeur d'eau et de diazote, de manière à avoir un rapport molaire H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> égal à 1,83. Le Tableau 1 ci-dessous montre les détails du traitement :

Tableau 1 : Programme de la température du four et du flux. Les débits sont exprimés pour 1 gramme de zéolithe.

Description	N° étape	Rampe °C/min	T °C	Temps		Air mL/min	N <sub>2</sub> mL/min	H <sub>2</sub> O g/h
				min	h			
Préparation	1	1	100	---	---	100	---	---
	2	0	100	120	2	100	---	---
	3	10	500	---	---	---	195	---
Stabilisation T°C	4	0	500	80	1,33	---	195	---
Steaming	5	0	500	240	4	---	195	2,9
Elimination H <sub>2</sub> O	6	0	500	80	1,33	---	195	---
	7	0	500	400	6,67	10	---	---

Tableau 2 : Mode opératoire du post-traitement et nomenclature.

Nomenclature	Température de steaming	Durée de steaming	Lavage acide
MFI_SA20 (Matériau parent)	---	---	---
STEAM_500_AC	500°C	4 h	HCl 0,2 M, 10 min
STEAM_550_AC	550°C	4 h	HCl 0,2 M, 10 min
STEAM_600_AC	600°C	4 h	HCl 0,2 M, 10 min
STEAM_550	550°C	4 h	---
STEAM_550_AHFS	550°C	4h	AHFS 0,06 M, 5 h

## CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA DESALUMINATION

Puisque le traitement vapeur génère des débris inorganiques dans la porosité de la zéolithe, la zéolithe est donc soumise dans un deuxième temps à un lavage acide doux (AC). Ce lavage acide s'effectue à l'aide d'acide chlorhydrique 0,2 M à 30°C pendant 10 mn avec un ratio de 10 mL/g. Afin d'obtenir différents degrés de désalumination, les conditions expérimentales du traitement ont été progressivement modifiées et sont décrites dans le Tableau 2.

De plus, dans le but d'éliminer totalement l'influence des espèces extra-réseau créées par le traitement vapeur, l'échantillon STEAM\_550 a subi, à la suite du steaming, un traitement à l'agent chimique hexafluorosilicate d'ammonium (AHFS). Ce traitement consiste à mettre la zéolithe en contact avec une solution de AHFS 0,06 M pendant 5h à 80°C avec un ratio zéolithe/solution de 1 g pour 40 mL, de manière à avoir quatre molécules de AHFS pour un atome d'aluminium [3].

## II. Caractérisation des zéolithes modifiées par traitement vapeur

Comme dans le cadre des chapitres 3 et 4, les propriétés physico-chimiques des zéolithes modifiées ont été caractérisées par de nombreuses techniques analytiques et leur influence sur les transferts de charges lors de l'adsorption du t-stilbène a été également étudiée.

### 1) Analyse de la porosité

Les isothermes de physisorption d'azote réalisées à 77 K sont représentées sur la Figure 1. Ces isothermes sont de type I et sont caractéristiques des matériaux microporeux, elles présentent une hystérèse de type H4 lors de la désorption résultant de l'agglomération des cristallites de zéolithes [5]. Cette figure montre que la sévérité du steaming mais aussi la nature du traitement post-steaming ne modifient pas la forme de l'hystérèse, ils préservent donc la morphologie des agglomérats. La Figure 1.A montre que la température de steaming n'influence pas la porosité

La Figure 1.B représente l'évolution des isothermes d'adsorption en fonction du traitement post-steaming. Cette figure montre que le lavage acide qui suit le steaming modifie peu la porosité. Cette modification est néanmoins constituée d'une légère baisse de la quantité adsorbée à haute pression, qui signifie une diminution de la contribution du volume intergranulaire au mésoporeux. Par contre, le traitement post-steaming de type AHFS augmente la quantité d'azote adsorbée dans le volume mésoporeux de type intragranulaire de la zéolithe.

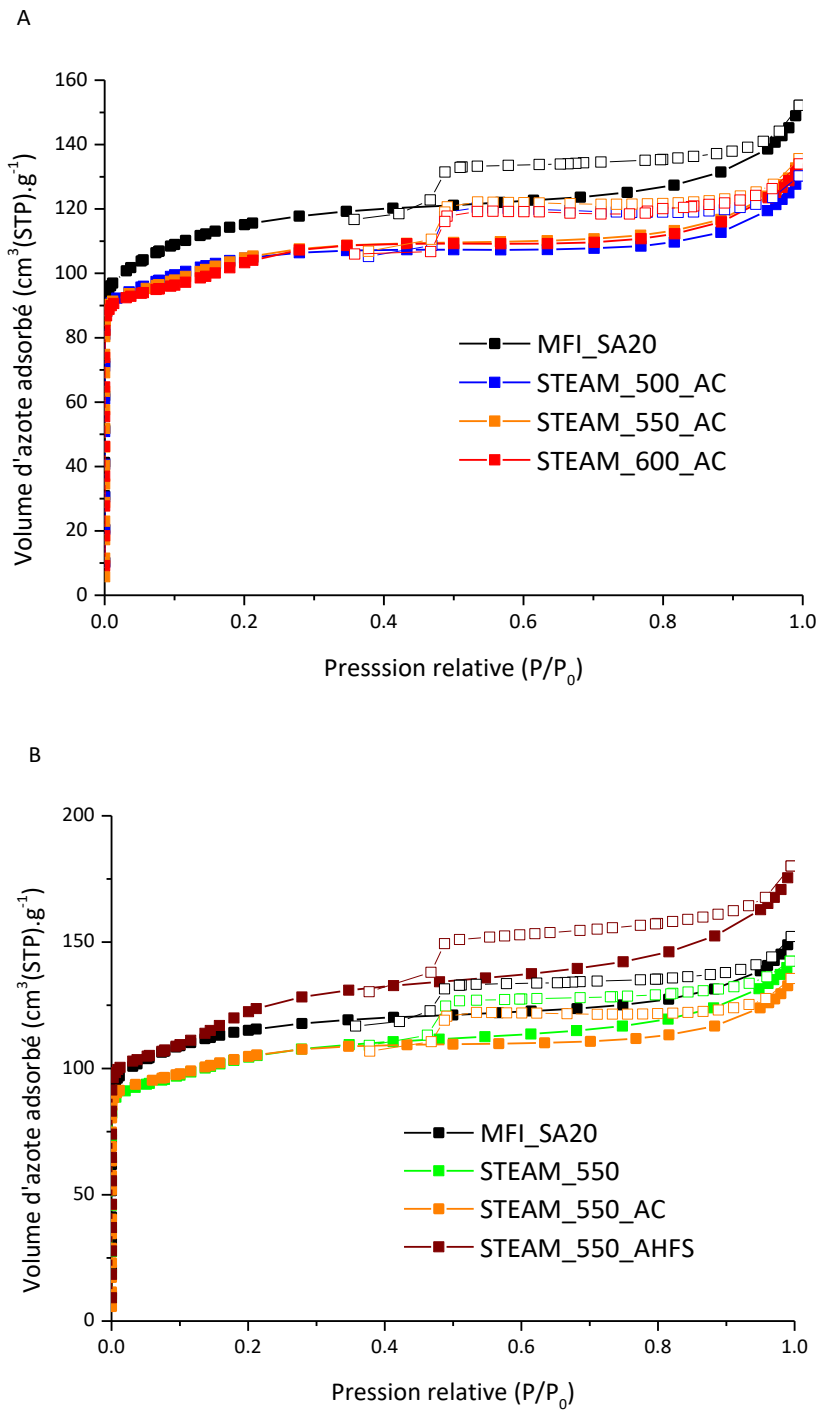


Figure 1 : Isothermes de physiorption d'azote des ZSM-5. A : influence de la sévérité du steaming et B : influence du traitement post-steaming.

Dans le tableau 3 ci-dessous sont répertoriés les résultats issus de l'analyse des isothermes de physiorption d'azote :



## CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA DESALUMINATION

*Tableau 3: Volumes microporeux et mésoporeux obtenus par physisorption de N<sub>2</sub> à 77 K en fonction du post-traitement.*

Echantillon	$V_{\text{micro}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{més0}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{\text{BET}}$ (cm <sup>2</sup> /g)
MFI_SA20	0,168	0,056	427
STEAM_500_AC	0,163	0,027	395
STEAM_550_AC	0,164	0,033	379
STEAM_600_AC	0,163	0,032	389
STEAM_550	0,153	0,056	384
STEAM_550_AC	0,164	0,033	379
STEAM_550_AHFS	0,173	0,086	431

Les résultats présentés dans le tableau 3 montrent que les traitements de steaming suivis de lavage acide ne modifient que très peu la microporosité du matériau zéolithique (légère diminution du volume microporeux). La diminution du volume mésoporeux intergranulaire peut s'expliquer par la diminution de la taille des agrégats après le lavage acide. La comparaison des volumes microporeux et mésoporeux du matériau parent, de STEAM\_550 puis de STEAM\_550\_AC, montre de prime abord que les débris créés par le steaming bloquent l'accès de l'azote aux micropores et mettant ainsi en évidence l'importance du lavage acide post-steaming. La création de mésoporosité par le steaming décrite dans la littérature selon le mécanisme de Marcilly [1], [6] n'est pas observée dans nos conditions opératoires qui ne sont vraisemblablement pas suffisamment sévères. Le fait de traiter l'échantillon STEAM\_550 avec AHFS au lieu de l'acide chlorhydrique provoque l'augmentation simultanée des volumes microporeux et mésoporeux. La légère augmentation du volume microporeux met en évidence la présence d'espèces aluminiques extra réseau encombrant légèrement les micropores. L'augmentation du volume mésoporeux pour l'échantillon STEAM\_550\_AHFS résulte de la création de mésopores intragranulaire comme l'indique le changement d'allure de l'isotherme d'adsorption [6].

La Figure 2 ci-dessous représente l'évolution de la distribution de tailles des mésopores en fonction de la sévérité du traitement vapeur (figure 2.A), puis en fonction de la nature du traitement post-steaming (figure 2.B). Il convient de rappeler que les volumes mésoporeux considérés ici sont très faibles car ils correspondent à des volumes intergranulaires ce qui explique pourquoi leur taille n'est pas impactée par la sévérité du traitement de steaming. D'après les distributions de la figure 2.A, la taille de ces

mésopores est estimée à 180 Å. Le traitement avec AHFS élargit la distribution des mésopores. A la distribution des mésopores intergranulaire se superpose celle des mésopores intragranulaires, plus nombreux, centrée sur 140 Å.

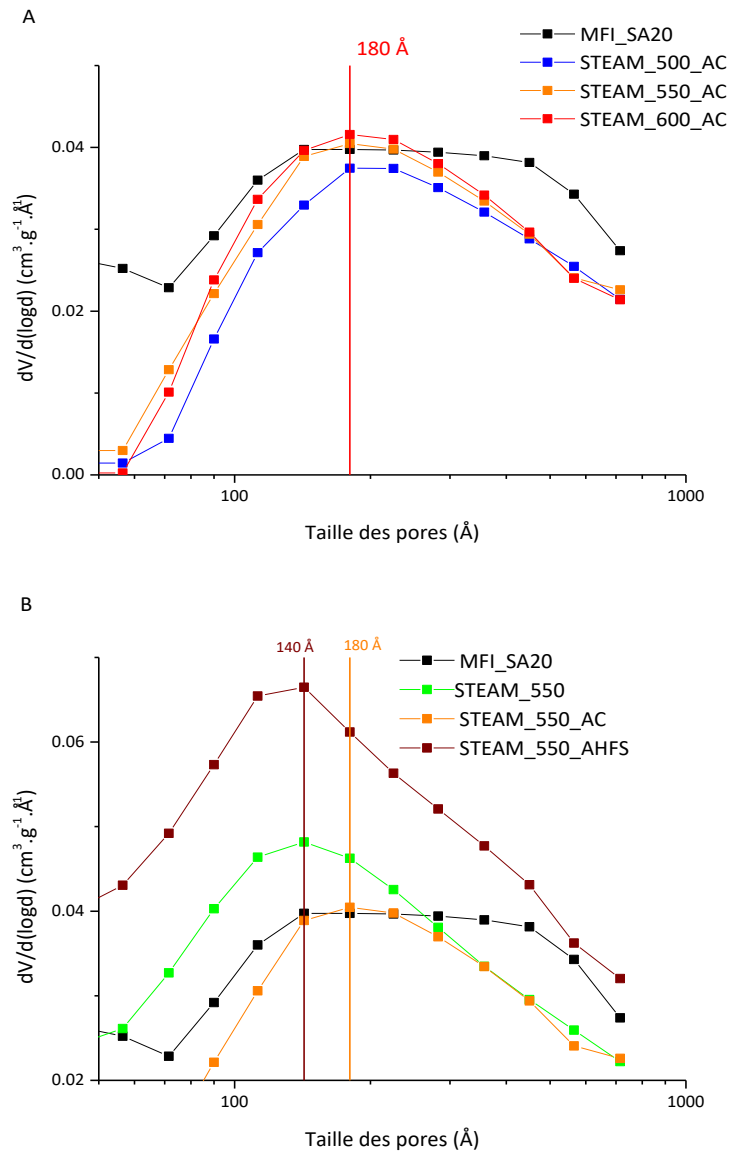


Figure 2 : Distributions de la taille des pores. A : influence de la sévérité du steaming et B : influence du traitement post-steaming.

## 2) Analyse structurale

Nous venons de montrer que le steaming et le post traitement qui lui succède ne modifient pas de manière importante la microporosité du matériau. L'analyse structurale par diffraction des rayons X et par résonance magnétique nucléaire permettront respectivement de s'assurer que la cristallinité des

échantillons ainsi modifiés est conservée et de préciser l'environnement des atomes de Si et Al de charpente et la présence éventuelle d'espèces extra-réseau.

### 2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée pour vérifier la cristallinité des échantillons de zéolithe ZSM-5 modifiée, observer la formation d'une éventuelle phase amorphe, et enfin estimer la variation de la taille des cristallites pour les échantillons modifiés. Les diffractogrammes obtenus sont représentés dans la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** ci-dessous.

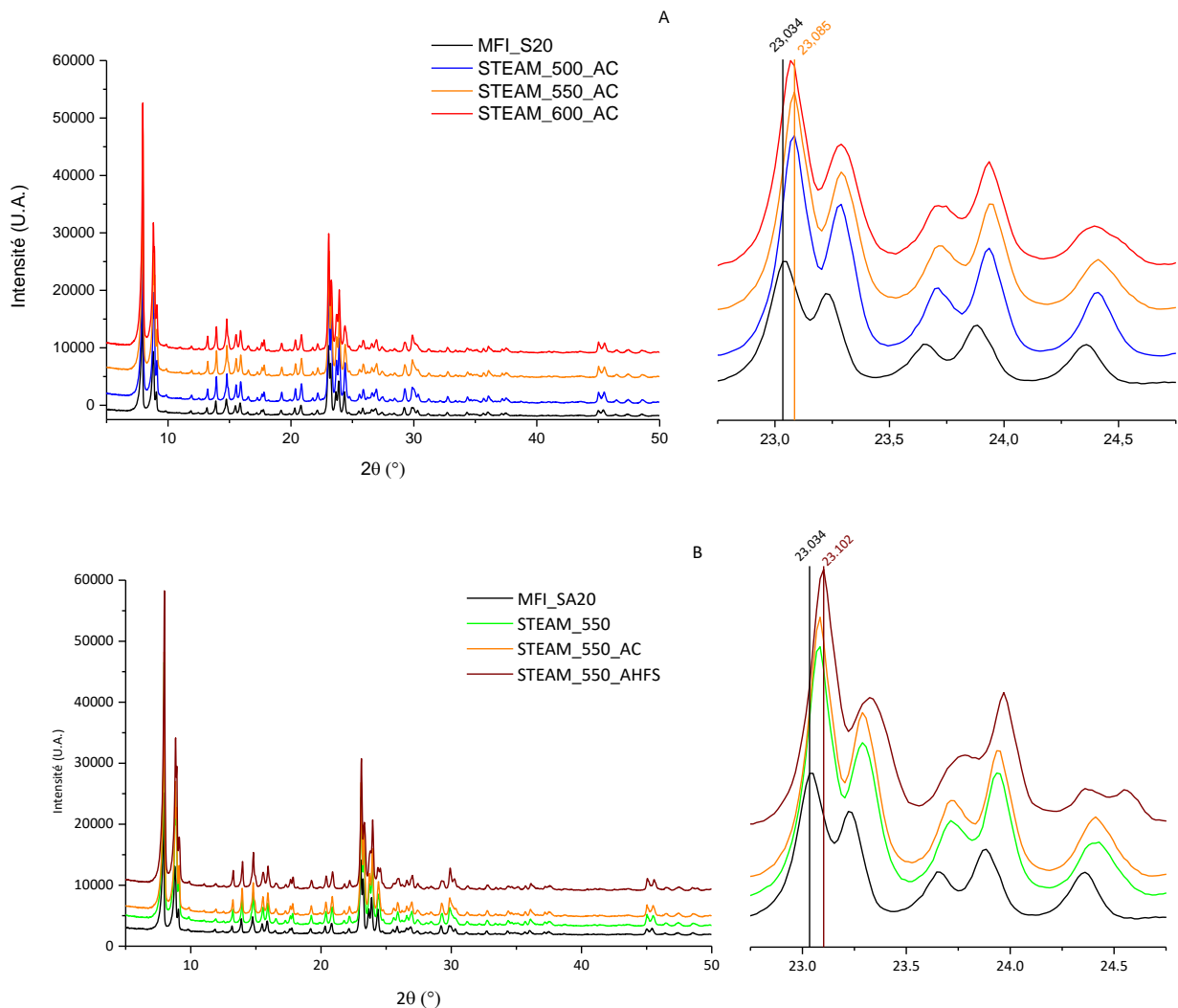


Figure 3 : Diffractogrammes des échantillons. A : influence de la température de steaming et B : du traitement post-steaming en dessous.

Tous les diffractogrammes montrent des pics de diffraction caractéristiques de la structure de la zéolithe ZSM-5 et aucune phase amorphe n'est détectée. Les différences d'intensités des pics sont très faibles et démontrent la préservation de la structure de la zéolithe. Ce résultat concorde avec la littérature [4], [7]–[10]. Par contre, les raies de diffraction sont décalées vers les grands angles avec l'augmentation de la température de steaming. Ce déplacement est corrélé à la contraction de la maille cristalline, due à la diminution de la quantité d'aluminium dans la structure [9], [11], [12]. Ce constat est confirmé par la figure 4, qui donne la variation des paramètres de mailles pour les matériaux post traités. La figure montre que la température de steaming a peu d'influence sur les paramètres  $a$  et  $b$ . Par contre, l'augmentation de la température provoque une diminution du paramètre  $c$ , en particulier à 600°C. La nature du traitement post steaming influence davantage les dimensions de la maille. La maille se contracte après l'action de AC mais surtout par celle de AHFS. Dans le cas du traitement par AHFS, le diffractogramme montre une légère augmentation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction, de l'ordre de 4-5 % par rapport aux autres échantillons. Cette augmentation peut être liée à une élimination beaucoup plus importante d'espèces aluminiques comme le montre l'analyse élémentaire des échantillons (voir la section 2.2 ci-après) d'où une légère diminution apparente de la taille des particules.

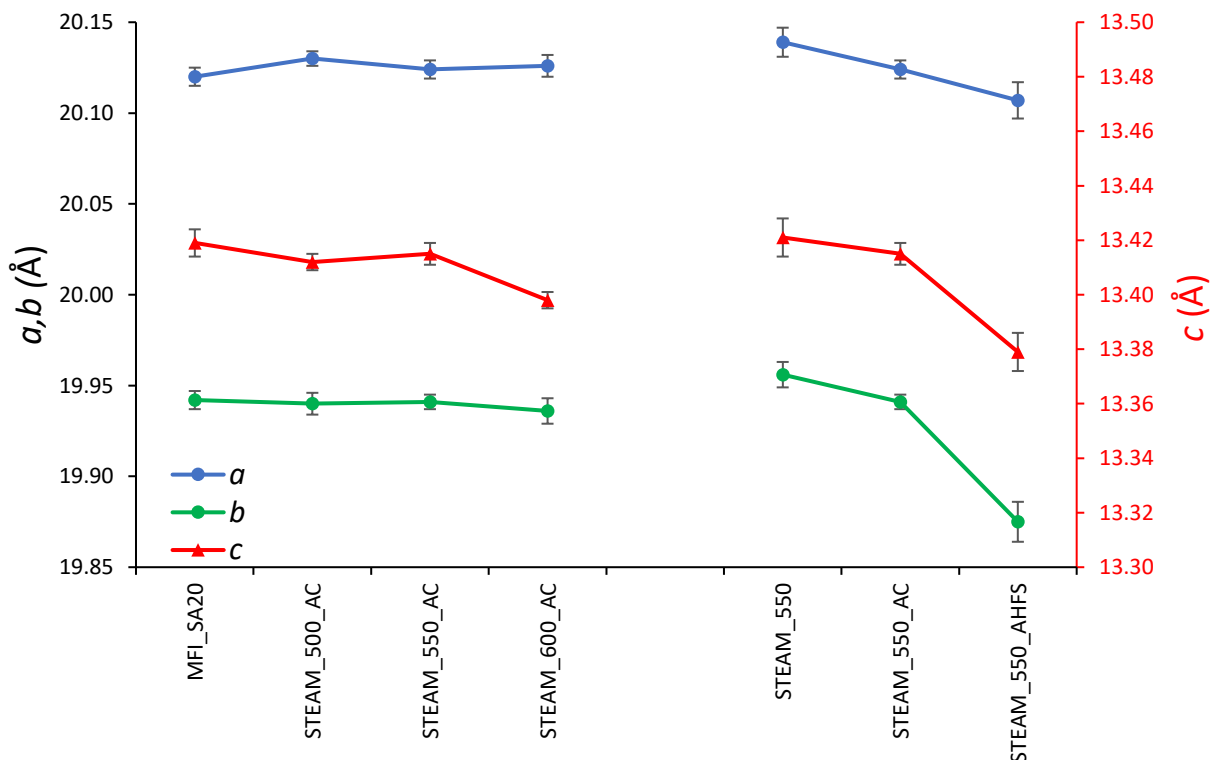


Figure 4 : Paramètres de maille des zéolithes modifiées. Axes des ordonnées noir pour  $a$  et  $b$  et rouge pour  $c$ .

2.2 Analyse élémentaire et analyse par résonance magnétique nucléaire en phase solide ( $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$ )

a) Analyse élémentaire

Nous avons utilisé la spectrométrie ICP pour vérifier l'augmentation du rapport Si/Al global par la désalumination (tableau 4). En réalité, pour les trois échantillons STEAM\_XXX\_AC, le rapport Si/Al global est similaire à celui du matériau parent. Cela signifie que tout l'aluminium qui a subi l'action de la désalumination se trouve encore dans la zéolithe, le lavage paraît ici inutile. En revanche, le traitement avec AHFS parvient à augmenter d'un facteur 3 le rapport Si/Al<sub>g</sub>.

Tableau 4 : Résultats de l'analyse ICP des échantillons post-traités.

Echantillon	Si/Al <sub>g</sub> (ICP)
MFI_SA20	19,3
STEAM_500_AC	18,8
STEAM_550_AC	19,6
STEAM_600_AC	19,5
STEAM_550	18,4
STEAM_550_AC	19,6
STEAM_550_AHFS	67,9

b) RMN du silicium 29

Les spectres issus de la RMN du silicium sans et avec transfert de polarisation du  $^1\text{H}$  vers le  $^{29}\text{Si}$  sont représentés respectivement sur les figures 5.A et 5.B. Puisque le déplacement chimique de  $^{29}\text{Si}$  dépend de sa coordination avec les groupes OSi, OH et OAl, l'observation des spectres permet de déterminer l'environnement du silicium. L'analyse des spectres montre que le fait d'augmenter la température de steaming fait disparaître graduellement la bande attribuée aux Q<sub>3</sub> et aux Si(OSi)<sub>3</sub>(OAl), et décale la bande correspondant aux Si(OSi)<sub>4</sub> vers les déplacements chimiques plus petits. Le transfert de polarisation met en évidence la génération de Q<sub>2</sub> à -96 ppm par le traitement vapeur. Les spectres de STEAM\_550 et STEAM\_550\_AC montrent que le lavage acide ne modifie pas la bande à -106 ppm et ne décale pas celle de Si(OSi)<sub>4</sub>. Ces deux observations indiquent le retrait sélectif et progressif de

l'aluminium des espèces  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$  de la zéolithe par le steaming et témoignent de la sévérité du traitement [2]. En ce qui concerne l'usage de AHFS, son influence sur l'environnement du silicium est mineure.

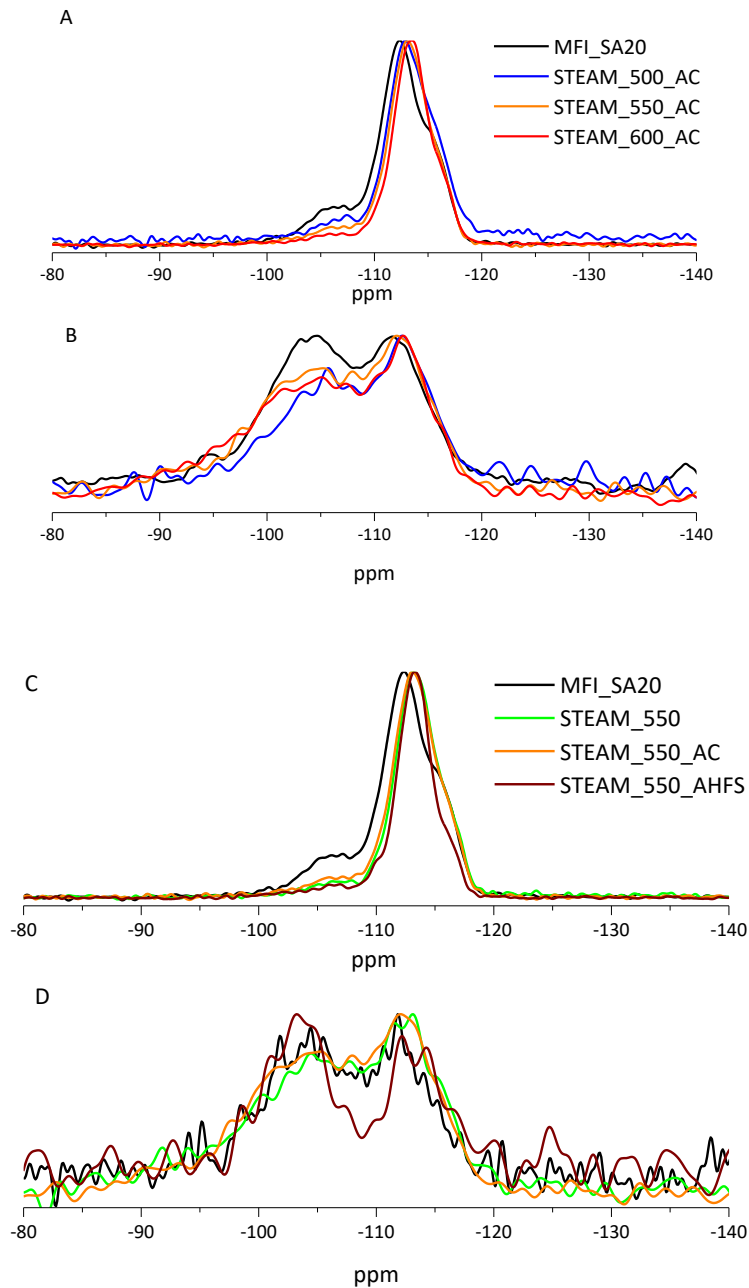


Figure 5 : Spectres RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  RMN en A et C, et RMN CPMAS  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  en B et D. A et B : influence de la température de steaming. C et D : influence du traitement post-steaming.

Les rapports  $\text{Si}/\text{Al}_f$  déterminés par RMN du  $^{29}\text{Si}$  sont présentés dans le tableau 5. Pour le matériau parent et STEAM\_550\_AC, les rapports de structure sont légèrement supérieurs à ceux déterminés par analyse chimique en raison d'une faible quantité d'EFAl. En revanche, pour STEAM\_500\_AC,

## CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA DESALUMINATION

STEAM\_600\_AC et surtout STEAM\_550,  $Si/Al_f$  est largement supérieur à  $Si/Al_g$ . Il y a donc pour ces trois échantillons une grande quantité d'EFAl. Le couple STEAM\_550 et STEAM\_550\_AC montre que le lavage acide semble éliminer une majeure partie des EFAl tout en maintenant constant le rapport  $Si/Al_g$ . Cette observation suggère que le lavage acide réintroduit de l'aluminium extra-réseau dans la charpente. Au contraire, pour STEAM\_550\_AHFS le rapport  $Si/Al_f$  est légèrement inférieur à  $Si/Al_g$ , ce qui signifie que la quantité d'EFAl dans cet échantillon est très faible.

Tableau 5 : Résultats de la déconvolution des spectres RMN  $^{29}Si$  pour les différents post-traitements.

Echantillon	$Si/Al_g$ (ICP)	$Si/Al_f$ ( $^{29}Si$ RMN)
MFI_SA20	19,3	27
STEAM_500_AC	18,8	78
STEAM_550_AC	19,6	24
STEAM_600_AC	19,5	47
STEAM_550	18,4	70
STEAM_550_AC	19,6	24
STEAM_550_AHFS	67,9	55

### c) RMN de l'aluminium 27 et analyse élémentaire

Les spectres enregistrés par RMN de l'aluminium des échantillons sont représentés dans la figure 6.

La figure 6.A montre que le traitement vapeur et son degré de sévérité agissent de trois manières sur les spectres RMN  $^{27}Al$  :

1. Ils décalent progressivement la bande correspondant à l'aluminium tétraédrique vers les petits déplacements chimiques.
2. Ils créent une nouvelle large résonance à 30 ppm. L'intensité de cette résonance augmente graduellement avec la température du traitement vapeur.
3. Ils augmentent progressivement la proportion d'aluminium octaédrique de la zéolithe.

Ces trois observations représentent la chronologie du mécanisme de désalumination. Etant donné la complexité de chacun de ces mécanismes une étude approfondie est nécessaire.

## CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA DESALUMINATION

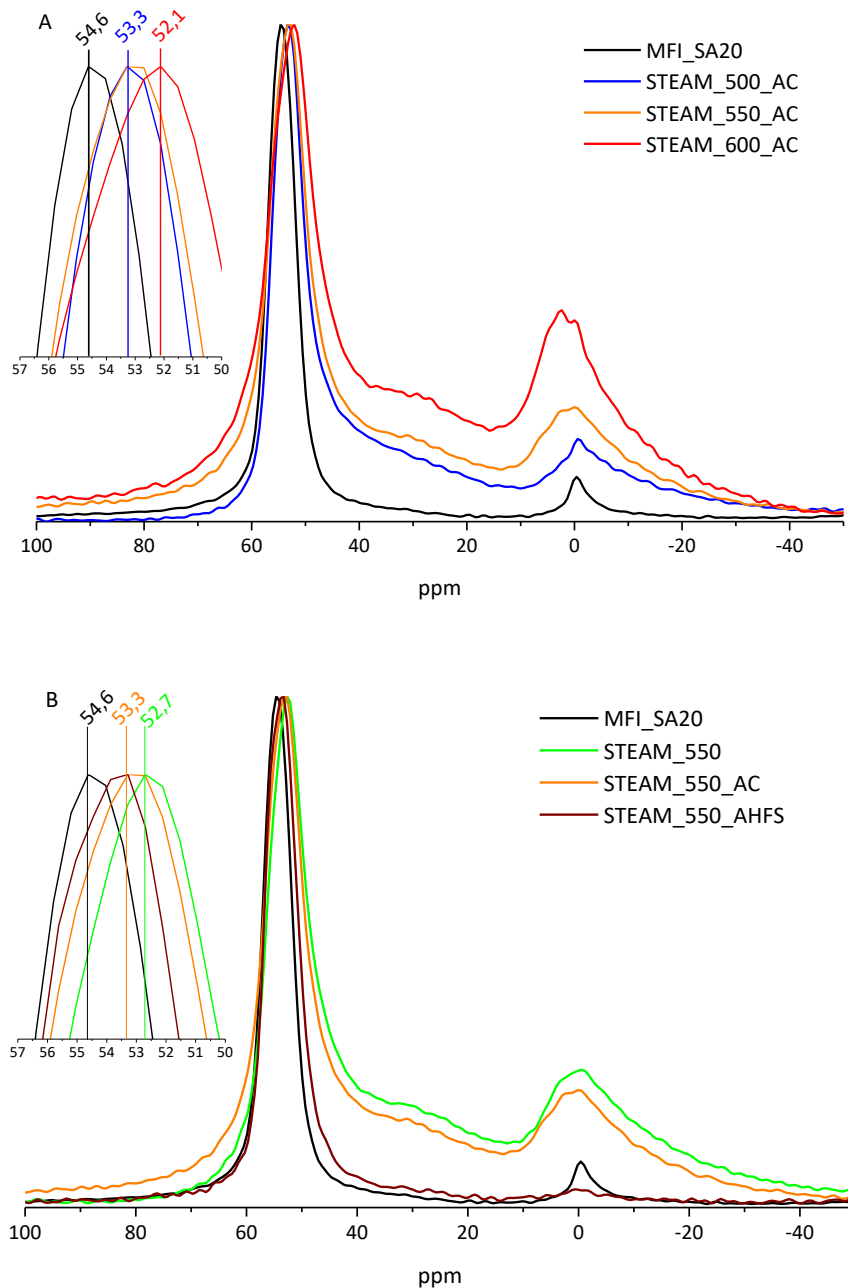


Figure 6 : Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ . A : influence de la température de steaming. B : influence du traitement post-steaming.

Tout d'abord, en observant le tableau 6 ci-dessous, qui est issu de la déconvolution des spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$ , il apparaît que pour les échantillons STEAM\_XXX\_AC, le rapport  $\text{Si}/\text{Al}_{\text{IV}}$  augmente avec la température de steaming. Une partie de l'aluminium structural change de coordinence lors du processus d'hydrolyse qui a lieu pendant le traitement vapeur. Néanmoins, pour STEAM\_500\_AC et STEAM\_600\_AC le rapport  $\text{Si}/\text{Al}_{\text{IV}}$  est inférieur au rapport  $\text{Si}/\text{Al}_{\text{r}}$  de charpente déterminé par RMN du  $^{29}\text{Si}$ . Cela signifie que pour ces deux échantillons une partie des atomes d'aluminium dont la



## CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA DESALUMINATION

coordination est tétraédrique se situe hors de la structure zéolithique. Le cas du couple STEAM\_550 et STEAM\_550\_AC montre que le lavage acide semble réintégrer de l'aluminium à la structure, représenté par une diminution de Si/Al<sub>f</sub> de 70 à 24. Toutes ces modifications s'effectuent à rapport Si/Al global constant. Par contre, après traitement avec AHFS, les trois rapports Si/Al<sub>g</sub>, Si/Al<sub>f</sub>, et Si/Al<sub>IV</sub> sont similaires. Il y a peu d'aluminium extra-réseau et l'aluminium tétraédrique se situe majoritairement dans la charpente.

*Tableau 6 : Résultats de la déconvolution des spectres RMN <sup>27</sup>Al et de la caractérisation par ICP, en considérant DAl comme extra-réseau et Al<sub>IV</sub> comme intra-réseau.*

Echantillon	Si/Al <sub>g</sub> (ICP)	% DAl ( <sup>27</sup> Al RMN)	% Al <sub>VI</sub> ( <sup>27</sup> Al RMN)	Si/Al <sub>IV</sub> (ICP + <sup>27</sup> Al RMN)	Si/Al <sub>f</sub> ( <sup>29</sup> Si RMN)	Formule de maille
MFI_SA20	19,3	0	6	20,6	27	H <sup>+</sup> <sub>4,4</sub> Si <sub>91,6</sub> Al <sub>4,4</sub> O <sub>192</sub> + 0,3 EFAI
STEAM_500_AC	18,8	18	21	30,6	78	H <sup>+</sup> <sub>3,0</sub> Si <sub>93,0</sub> Al <sub>3,0</sub> O <sub>192</sub> + 1,9 EFAI
STEAM_550_AC	19,6	20	21	33,7	24	H <sup>+</sup> <sub>2,8</sub> Si <sub>93,2</sub> Al <sub>2,8</sub> O <sub>192</sub> + 2,0 EFAI
STEAM_600_AC	19,5	24	29	41,4	47	H <sup>+</sup> <sub>2,3</sub> Si <sub>93,7</sub> Al <sub>2,3</sub> O <sub>192</sub> + 2,6 EFAI
STEAM_550	18,4	26	28	40,0	70	H <sup>+</sup> <sub>2,3</sub> Si <sub>93,7</sub> Al <sub>2,3</sub> O <sub>192</sub> + 2,7 EFAI
STEAM_550_AC	19,6	20	21	33,7	24	H <sup>+</sup> <sub>2,8</sub> Si <sub>93,2</sub> Al <sub>2,8</sub> O <sub>192</sub> + 2,0 EFAI
STEAM_550_AHFS	67,9	2	4	71,8	55	H <sup>+</sup> <sub>1,3</sub> Si <sub>94,7</sub> Al <sub>1,3</sub> O <sub>192</sub> + 0,1 EFAI

De plus, nous observons sur la figure 6.A que l'élévation de la température de steaming provoque un décalage de la résonance située à 54,6 vers les plus petits déplacements chimiques. Or, il faut savoir que le déplacement chimique dépend non seulement de la coordination de l'aluminium, mais aussi de l'angle que forme la liaison Si-O-Al selon la relation [13] :

$$\delta^{27}Al = -0,5 \widehat{TOT} + 132 \text{ (Eq. 1)}$$

Cette équation montre qu'une diminution du déplacement chimique est la conséquence d'une augmentation de l'angle de la liaison TOT. Ainsi, déterminer le décalage renseigne sur la manière selon laquelle l'aluminium est extrait de la structure. Ici, puisque le steaming décale la bande de 54,6 vers 52,1 ppm, l'angle de la liaison évolue donc de 154,8 à 159,8°. On en déduit que le steaming extrait de manière préférentielle l'aluminium dont la liaison TOT forme un angle de 154,8°. Ibàñez et Ong et leurs équipes sont eux-aussi parvenus à ce constat [2], [8]. Ce résultat est remarquable sachant qu'un angle

TOT faible est censé apporter une plus haute symétrie et donc stabilité à la liaison. Néanmoins, l'angle aigu a pour effet de réduire la polarisabilité du site correspondant à la liaison, ce qui défavorise la protonation [14]. De plus, d'après les calculs théoriques, les plus grands angles inter-tétraèdres auraient une grande capacité à s'adapter aux distorsions géométriques engendrées par la substitution du silicium par l'aluminium. D'après Ong et al., cette flexibilité expliquerait la plus grande stabilité hydrothermale, mais d'après cette équipe, une raison supplémentaire expliquerait l'étonnante stabilité des structures comportant des grands angles. Suivant la nature des cations de compensation, cette équipe a pu observer une relation entre la bande dont le déplacement chimique est faible, 52,1 ppm dans notre cas, et une forte proximité entre atomes d'aluminium. Les atomes d'aluminium seraient ainsi arrangés par paires, et d'après les calculs théoriques, pour que ces paires soient stables il faut que les deux atomes d'aluminium soient situés à la suite et suivant la séquence Al-O-Si-O-Al (figure 7) [15]. Dans ces conditions, la plus faible liaison Al-O rend les liaisons voisines plus fortes et l'alternance liaison forte-liaison faible fortifie la seconde liaison O-Al, d'où une interaction attractive entre atomes d'aluminium voisins. Cette attraction protégerait ainsi l'aluminium contre la désalumination.

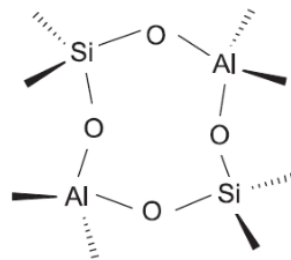


Figure 7 : Représentation des paires Al-O-Si-O-Al situées dans un cycle à 4 tétraèdres [8].

Pour revenir au mécanisme de désalumination, comme le montre la figure 8 ci-dessous, celui-ci s'amorcerait par une rupture de la plus faible liaison Al-O. Lorsque celle-ci est rompue, une molécule d'eau se coordonne à l'aluminium tri-coordiné pour former une liaison Al-OH (Etape 1) et le proton issu de l'hydrolyse de l'eau se lie à un autre groupe Si-OH-Al. Néanmoins, c'est sa disposition finale, au sein d'un groupe hydroxyle Si-OH, qui engendre la rupture rapide de la liaison Al-O-Si (Etape 2). Ce processus forme de nouveaux groupes hydroxyles et se répète jusqu'à aboutir à des nids silanols ainsi qu'à des groupes aluminiques partiellement hydrolysés situés à l'intérieur ou à l'extérieur de la structure. Ces groupes ne possèdent pas d'acidité de Brønsted et les OH sont de nature terminale (Etapes 3 et 4). Il y a ensuite un phénomène de migration d'espèces siliciques hydroxylées vers les sites défectueux en aluminium. Ce phénomène aboutit à une auto guérison de la charpente zéolithique (Etapes 5 et 6).

## CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA DESALUMINATION

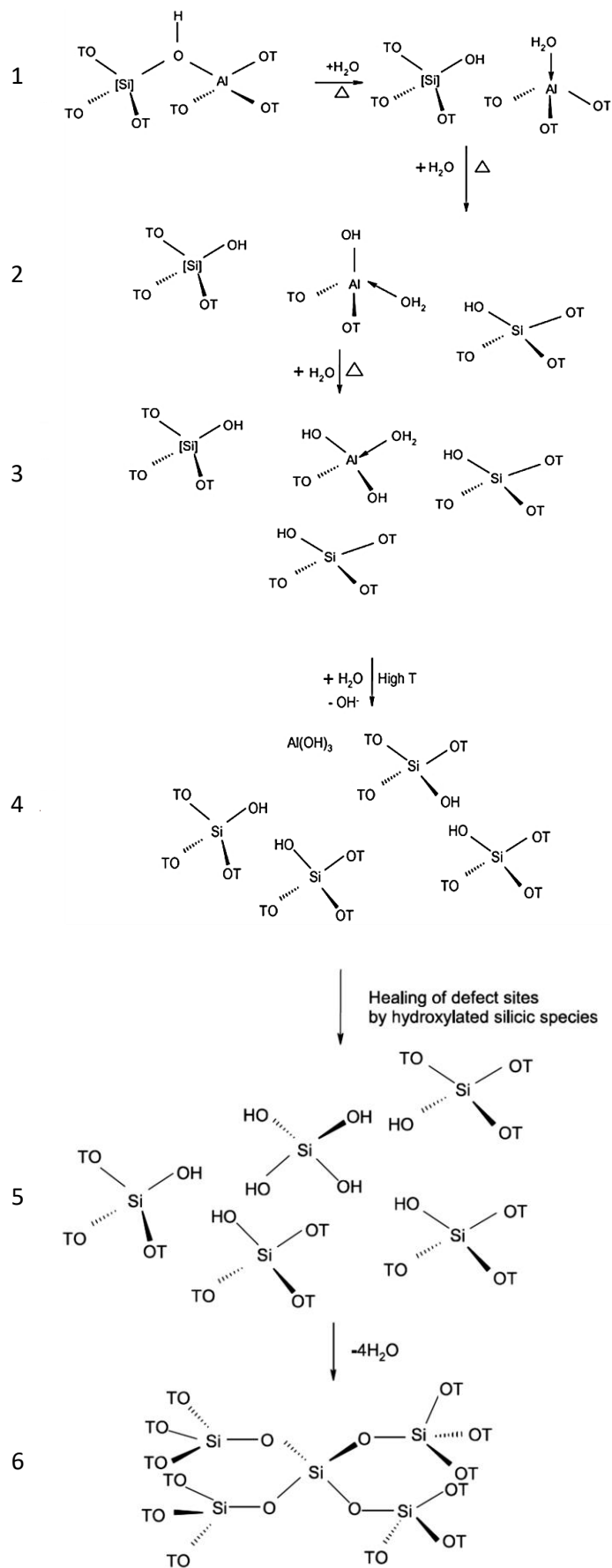


Figure 8 : Mécanisme de la désalumination par steaming [8].

Il existe plusieurs familles d'espèces aluminiques partiellement hydrolysées. Parmi elles, il y a l'aluminium tétraédrique extra-structural de type  $q_3$  ( $Al(OSi)_3(OH)$ ) (noté  $EAl_{IV}$ ) dont la présence est mise en évidence par l'élargissement de la bande correspondant à l'aluminium tétraédrique à 62 ppm [8]. Cette espèce, stable, neutralise la charge portée par un tétraèdre  $AlO_4^-$  situé dans la structure et par conséquent son acidité de Brønsted (figure 9) [8]. La plus grande partie de l'aluminium hydrolysé se présente sous la forme de fragments monomériques dont l'oxygène est chargé positivement. Les spectres RMN de  $^{27}Al$  de la figure 5.A montrent une augmentation de la contribution de cette bande, située à 62 ppm, avec celle de la température de steaming.

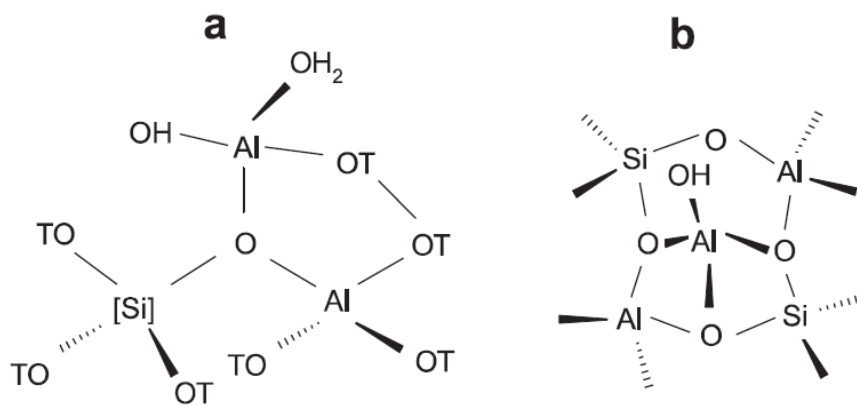


Figure 9 : Représentation des sites Si-OH-Al neutralisés par  $EAl_{IV}$  : neutralisation d'un site de Brønsted isolé en a et de l'aluminium situé dans une poche de haute densité en b [8].

De nombreuses autres espèces apparaissent lors du processus de désalumination, elles se présentent soit sous forme cationique  $Al^{3+}$ ,  $AlO^+$ ,  $Al(OH)_2^+$  et  $Al(OH)^{2+}$ , soit sous forme neutre  $AlO(OH)$ ,  $Al(OH)_3$  et  $Al(OH)_3H_2O$ . La création de certaines de ces espèces se caractérise par l'apparition et l'augmentation graduelle d'une bande située à 30 ppm lorsque la température du traitement vapeur augmente. L'environnement de l'aluminium correspondant à cette bande n'a pas encore été clairement établi. Selon la littérature et d'après les calculs théoriques, cette bande correspondrait à l'aluminium dont la coordination est pentaédrique et distordue [16]–[18], ou tétraédrique distordue [19] et serait constituée par au moins trois contributions [20]. Notons que la localisation de ces espèces, intra ou extra-structurale, n'a pas encore été précisément établie [21]. Etant donné l'imprécision qui règne autour de cette bande, celle-ci est attribuée à DAl : Distorted Aluminium. D'après Ong et al., les DAl seraient des espèces intermédiaires lors de l'extraction de l'aluminium de la structure, quand l'aluminium de coordination tétraédrique distordue devient pentaédrique [8], [22]. Comme le montrait le tableau 5 ci-dessus, alors que le rapport Si/ $Al_{IV}$  s'élève de 20,6 pour le matériau initial à

41,4 lorsque la température de steaming vaut 600°C, le rapport Si/Al<sub>g</sub> ne varie quasiment pas (de 19,3 à 19,5). Cette observation signifie que la très grande majorité de l'aluminium qui a été retiré de la structure demeure dans la porosité sous la forme DAl et Al<sub>VI</sub>. Le lavage acide et en particulier AHFS éliminent ces espèces, d'où la disparition quasi-totale des bandes situées à 30 et 0 ppm (figure 5). D'après la littérature, par désalumination, les atomes d'aluminium situés dans la structure se convertissent en DAl et EFAI<sub>VI</sub> lors du traitement vapeur [9]. La figure 10 représente la conversion de l'aluminium tétraédrique. Le nombre de DAl par maille a été calculé selon l'équation :

$$n(DAl) = n(Al_{VI}) \times \frac{\% 30 \text{ ppm}}{\% 54 \text{ ppm}} \quad (\text{Eq. 2}).$$

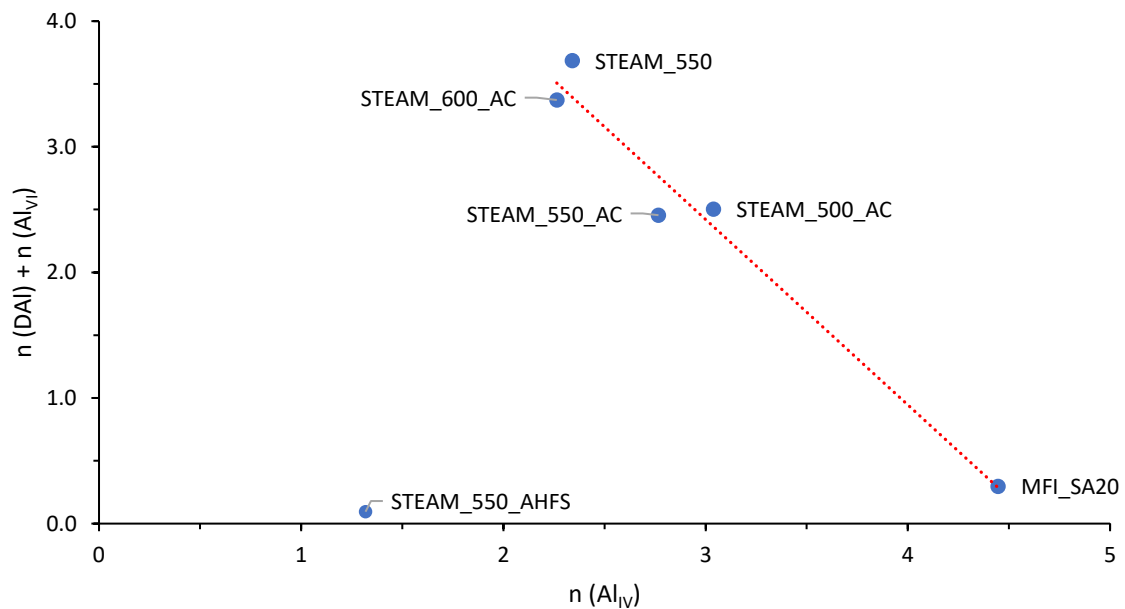


Figure 10 : Evolution de  $n(DAl) + n(Al_{VI})$  en fonction de  $n(Al_{IV})$ .

### 3) Analyse de l'acidité par adsorption-désorption de pyridine suivie par spectrométrie IR

Afin de déterminer l'effet de la modification de la distribution de l'aluminium parmi la structure engendrée par le traitement vapeur sur l'acidité des échantillons, le suivi par spectroscopie infrarouge de la thermo-désorption de la pyridine a été effectué.

La figure 11 montre la région spectrale du spectre infrarouge caractéristique des hydroxydes pour l'ensemble des zéolithes obtenues après steaming avec et sans traitement.

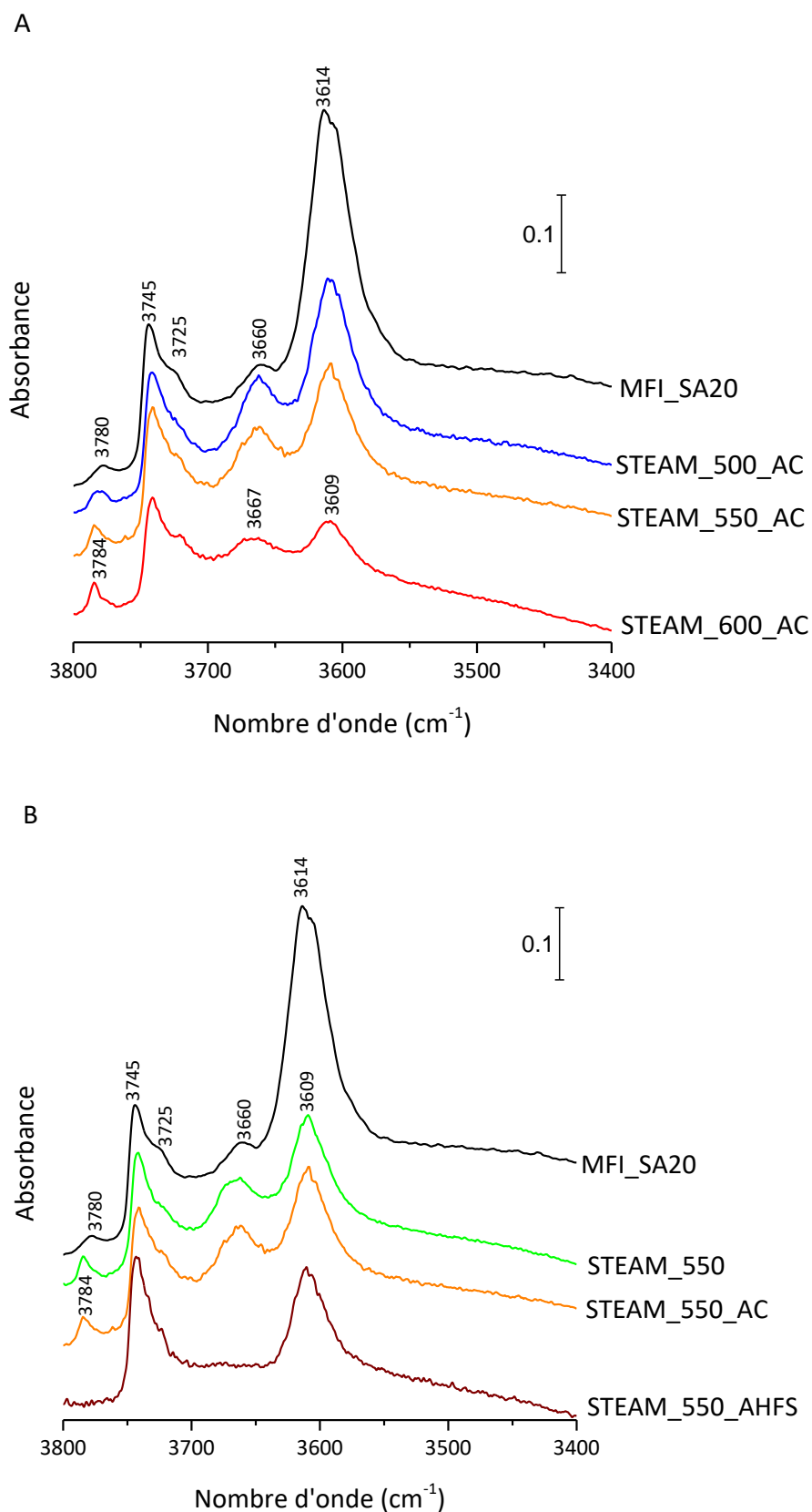


Figure 11 : Spectres FTIR des ZSM-5 modifiées. A : influence de la température de steaming, B : influence du traitement post steaming.

Premièrement, la figure 11 montre que puisque la bande située à  $3745\text{ cm}^{-1}$  avec son épaulement à  $3725\text{ cm}^{-1}$  sont similaires à celles du matériau de référence, elle confirme donc que le traitement vapeur ne génère pas de silanols (figure 7).

Deuxièmement, le steaming a une action sur les aluminols qui est plus marquée en fonction de la sévérité du traitement. Les bandes associées aux hydroxyles pontés ( $3614\text{ cm}^{-1}$ ) et aux EFAL ( $3660\text{ cm}^{-1}$ ) diminuent graduellement alors qu'augmente l'intensité de la bande située à  $3780\text{ cm}^{-1}$ . La baisse d'intensité de la bande correspondant aux groupes Si-OH-Al résulte majoritairement de la désalumination de la charpente zéolithique. Cependant, comme cela a été dit précédemment, cette diminution serait aussi entraînée par la neutralisation de ces sites par les espèces aluminiques tétraédriques externes au réseau et générées lors du steaming (cf. figure 8) [8]. De plus la bande des hydroxyles pontés est également décalée vers les bas nombre d'ondes quand la température de steaming augmente (figure 11). Son maximum varie de  $3614\text{ cm}^{-1}$  pour le parent à  $3609\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon STEAM 600+AC. Ce déplacement en fréquence résulte du renforcement de la force des sites acides de Brønsted. La bande correspondant aux EFALs, située à  $3660\text{ cm}^{-1}$ , diminue avec l'augmentation de la température de steaming alors que la quantité d'aluminium de coordination octaédrique EFAL<sub>VI</sub>, déterminé par RMN de  $^{27}\text{Al}$  augmente simultanément [23]. D'après Marques et al. [23], rendre le steaming plus sévère a pour effet d'augmenter le degré de polymérisation des EFALs. On peut donc en déduire que cette augmentation entrainerait la diminution de la quantité de ces espèces, et donc l'intensité de la bande correspondante. En revanche, en ce qui concerne la bande de plus haute énergie, l'augmentation de son amplitude lorsque la température du steaming s'élève coïncide avec celles des  $q_3$ , des DAl et des Al<sub>VI</sub> [24]. Or, de nombreuses équipes s'accordent sur la nature tétraédrique partiellement hydroxylée, partiellement reliée à la structure ou alors en cours d'extraction, des espèces aluminiques attribuées à cette bande [24]–[26]. Il est donc possible que l'existence de cette bande soit la conséquence de la présence de  $q_3$  et de DAl. Le fait d'effectuer un traitement avec AHFS après le steaming trouve ici tout son intérêt. En effet, par RMN de l'aluminium, il avait été observé pour STEAM\_550\_AHFS une disparition quasi-totale des  $q_3$  et des DAl, or le traitement avec AHFS élimine aussi la bande de haute énergie. De plus, comparer STEAM\_550\_AHFS par rapport à STEAM\_550 est aussi intéressant dans la mesure où, alors que le rapport Si/Al<sub>IV</sub> est quasiment doublé, la bande correspondant aux Si-OH-Al est similaire mais la bande à  $3780\text{ cm}^{-1}$  disparaît. Cette observation peut s'expliquer une fois de plus par la neutralisation des Si-OH-Al par les espèces produites par le steaming, le fait d'effectuer le traitement AHFS diminue certes la quantité d'aluminium tétraédrique de moitié mais dé-neutralise les Si-OH-Al dans le même temps.

## CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA DESALUMINATION

En ce qui concerne l'action du lavage acide, son effet sur les silanols et les aluminols est qualitativement imperceptible. La thermo-désorption de la pyridine permettra de distinguer STEAM\_550\_AC de STEAM\_550.

La chimisorption de pyridine à 150°C entraîne la disparition totale de bandes liées aux hydroxyles pontés, aux EFAL ( $3660\text{ cm}^{-1}$ ) et à la bande centrée sur  $3780\text{ cm}^{-1}$ . Seule une très faible proportion des silanols externes est perturbée. Cette observation également observée dans le cadre de zéolithes \*HBEA, serait due à une perturbation indirecte causée par la coordination d'une molécule de pyridine à un site de Lewis voisin [23], [27]

La quantification de l'acidité a été réalisée par intégration des bandes relatives à la pyridine en interaction avec un site de Brønsted ou de Lewis, qui apparaissent respectivement à  $1545$  et  $1455\text{ cm}^{-1}$  (cf. chapitre 2). Les résultats ont été reportés dans le tableau 7. L'acidité de Brønsted totale a été déterminée en considérant chaque aluminium tétraédrique comme étant un acide de Brønsted (cf. chapitre 3).

*Tableau 7 : Résultats issus de la thermo-désorption de la pyridine.*

Echantillon	Brønsted total théorique ( $\mu\text{mol/g}$ )	B(150) ( $\mu\text{mol/g}$ )	L(150) ( $\mu\text{mol/g}$ )	B(350) ( $\mu\text{mol/g}$ )	L(350) ( $\mu\text{mol/g}$ )	B(350) / B(150)	L(350) / L(150)
MFI_SA20	771	796	65	491	59	0,62	0,91
STEAM_500_AC	527	312	104	237	80	0,76	0,77
STEAM_550_AC	480	219	113	138	88	0,63	0,78
STEAM_600_AC	393	150	93	71	66	0,47	0,71
STEAM_550	406	195	109	123	72	0,63	0,66
STEAM_550_AC	480	219	113	138	88	0,63	0,78
STEAM_550_AHFS	229	136	18	57	13	0,42	0,72

Comme attendu, l'augmentation de la sévérité du traitement vapeur a pour effet de diminuer significativement le nombre de sites acides de Brønsted total et théorique. Néanmoins, la quantité de sites de Brønsted restante est deux fois inférieure à la quantité prévue par la théorie. Ce constat met



en évidence une fois de plus la neutralisation des sites de Brønsted par les espèces produites par le steaming. La figure 12 ci-dessous met en évidence la neutralisation en montrant que la température de steaming éloigne les matériaux du rapport stœchiométrique  $(Al_{IV}/\text{acide de Brønsted}) = 1/1$ . Le lavage acide n'élimine visiblement pas les espèces aluminiques extra réseau neutralisant les sites acides de Brønsted. Par contre, le traitement post-steaming par AHFS permet cette élimination mais malheureusement entraîne également une importante désaluminisation de la charpente. Cependant, il ne faut pas oublier que le calcul du nombre de sites acides de Brønsted théorique s'effectue à partir de la quantité d'aluminium dont la géométrie est tétraédrique, or il a été précisé précédemment que l'aluminium tétraédrique était aussi responsable de la neutralisation des sites acides.

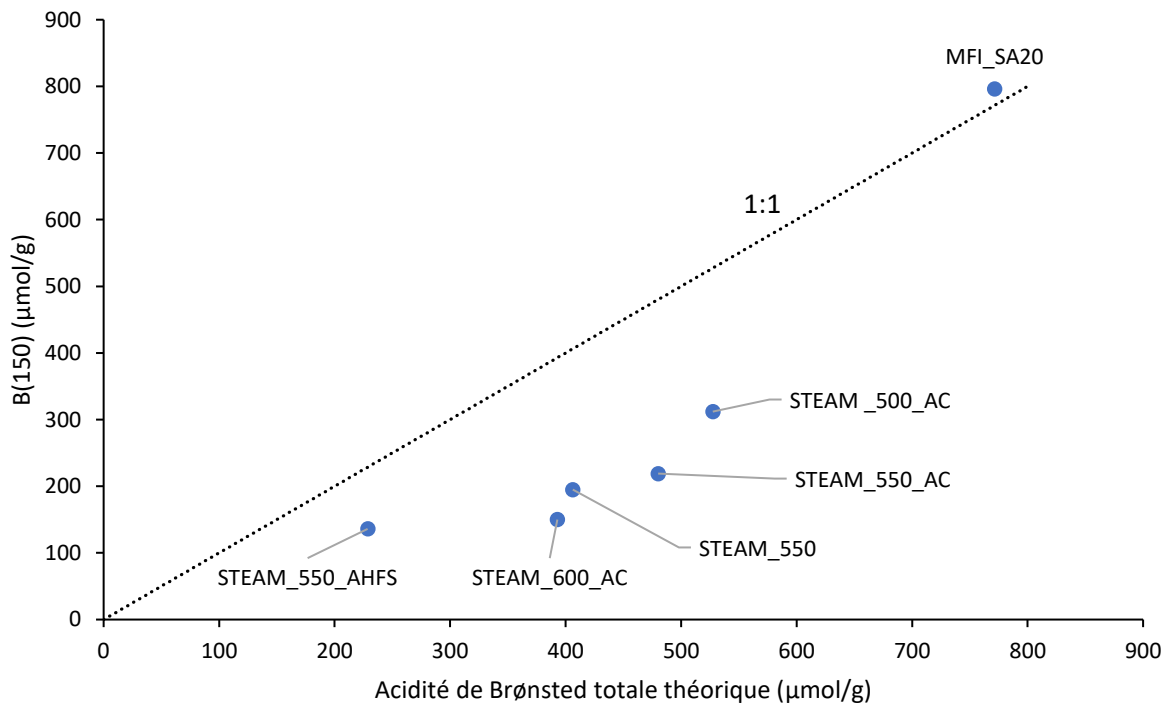


Figure 12 : Evolution de l'acidité de Brønsted en fonction de l'acidité de Brønsted totale théorique.

Aussi, le fait de tracer B(150) en fonction de la quantité d'aluminium distordu (DAI) permet de s'affranchir en partie de ce problème. La figure 13 illustre bien l'effet neutralisant de ces espèces sur les sites acides. Plus il y a de DAI dans la zéolithe, plus il y a de sites qui ne fixent pas la pyridine.

## CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA DESALUMINATION

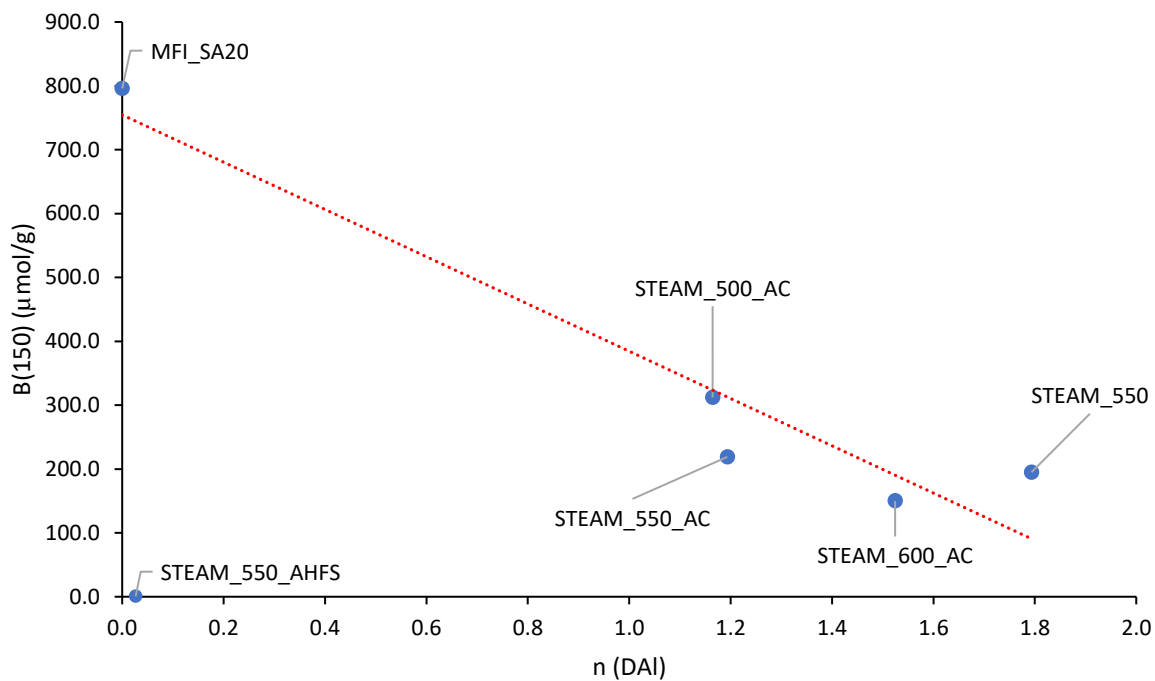


Figure 13 : Evolution de la quantité totale de sites de Brønsted en fonction de  $n$  (DAI).

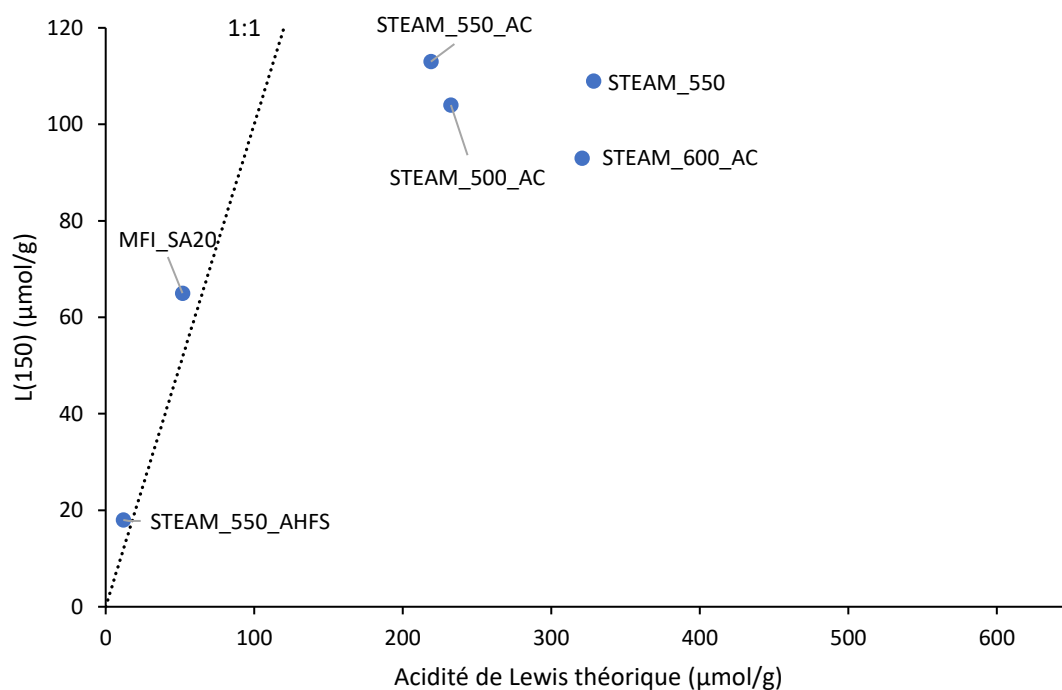


Figure 14 : Evolution de l'acidité de Lewis en fonction de l'acidité de Lewis.

De la même manière, l'évolution de la quantité totale de sites acides de Lewis a été tracée en fonction de la quantité théorique d'acides de Lewis (figure 14). La quantité de sites acides de Lewis théorique a été obtenue en considérant chaque aluminium octaédrique comme étant un acide de Lewis. Le graphique montre que le steaming produit certes des sites de Lewis mais que le gain d'acidité observé est nettement inférieur à la valeur théorique. Une grande partie des espèces produites pendant le traitement vapeur ne semble pas suffisamment acides pour coordonner la pyridine. Le traitement avec AHFS rétablit la stœchiométrie du matériau initial mais l'échantillon a perdu les deux tiers de ses sites acides de Brønsted. Cela signifie que les espèces créées par le steaming et qui ne sont pas capables de coordonner la pyridine ont été largement éliminées.

En ce qui concerne la proportion de sites de Lewis forts (figure 15), contrairement au cas des sites de Brønsted, une tendance linéaire apparaît lorsque l'on étudie son évolution en fonction de la teneur en aluminium octaédrique. Cette tendance décroissante montre que les  $Al_{VI}$  formés par le steaming ne sont pas suffisamment acides pour coordonner la pyridine à 350°C.

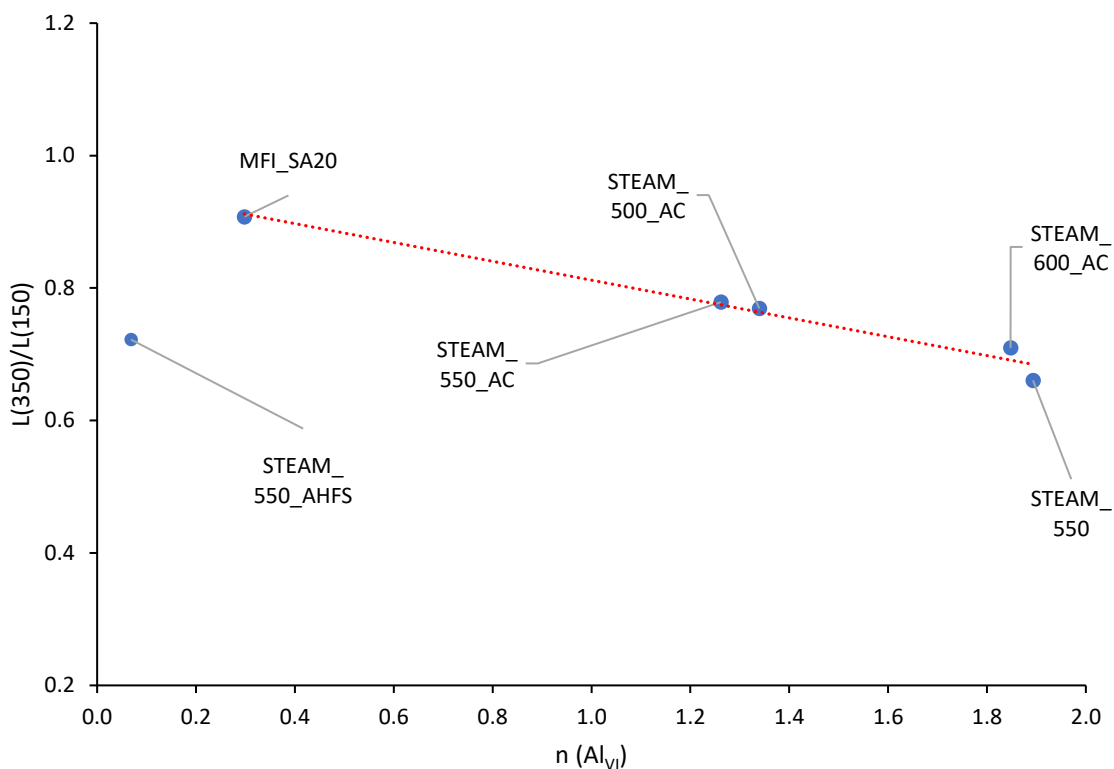


Figure 15 : Evolution de la proportion de sites de Lewis forts en fonction de  $n(Al_{VI})$ .

## CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA DESALUMINATION

Enfin, dans la continuité des chapitres précédents, les spectres IR obtenus après désorption de la pyridine à 450°C présentés sur la figure 16 ont été déconvolués afin d'obtenir la proportion de CBLF. Ces valeurs, comme celles des R(CBLF), sont reportées dans le tableau 8 pour l'ensemble des échantillons. Il apparaît que le traitement vapeur et le fait d'élever sa température ont pour effet de diminuer la proportion de CBLF et par conséquent R(CBLF). En ce qui concerne l'échantillon traité avec AHFS, le rapport signal sur bruit est trop faible pour permettre une déconvolution correcte.

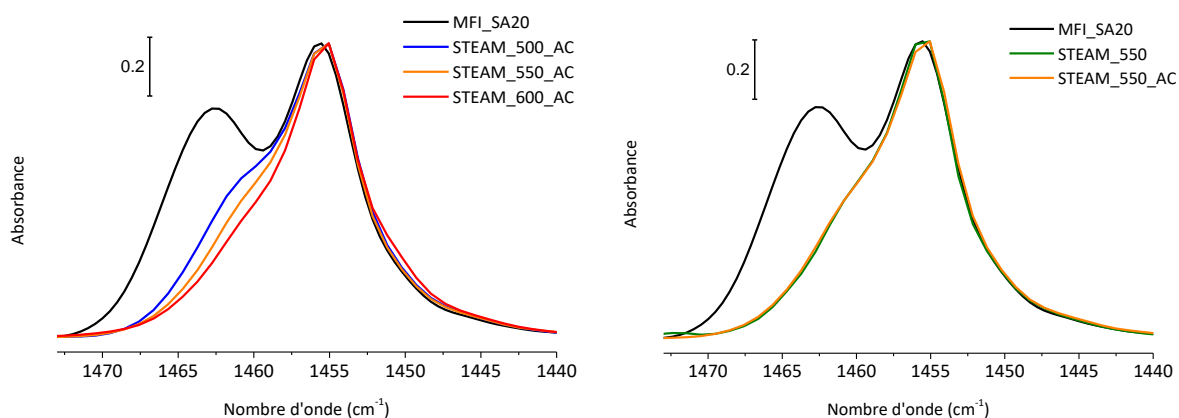


Figure 16 : Spectres IR enregistrés après désorption de la pyridine à 450°C.

Tableau 8 : Evolution de P(CBLF) et de R(CBLF) pour les différents post traitements.

Echantillon	$P(CBLF) = \frac{A(1462)}{A(14462) + A(1455)}$	$R(CBLF) = \frac{P(CBLF)}{V_{micro}}$ ((cm <sup>3</sup> /g) <sup>-1</sup> )
MFI_SA20	48 %	2,8
STEAM_500_AC	27 %	1,7
STEAM_550_AC	25 %	1,5
STEAM_600_AC	14 %	0,8
STEAM_550	23 %	1,5
STEAM_550_AC	25 %	1,5
STEAM_550_AHFS	-	-

Ainsi, comme la désaluminisation agit sur R(CBLF) et que, comme cela a été démontré dans les chapitres précédents, ces CBLF influent sur les mécanismes réactionnels, la réactivité de la molécule sonde de *t*-stilbène a été étudié dans ces matériaux désaluminés.

### III. Transferts de charges dans les zéolithes désaluminées

Afin d'évaluer l'influence de la modification des propriétés physico-chimiques induite par la désalumination sur le comportement des espèces radicalaires, les expériences ont donc été réalisées en incorporant le *t*-stilbène dans la zéolithe de référence et dans les zéolithes modifiées. Après mise en contact, les processus d'adsorption, d'ionisation et de transferts d'électrons ont été suivis en fonction du temps pendant plusieurs mois par spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse.

#### 1) Etude par spectroscopie d'absorption UV-vis par réflexion diffuse

La figure 17, qui représente l'état des espèces radicalaires pour trois durées différentes, montre qu'après adsorption et ionisation du *t*-stilbène dans le matériau désaluminé, les mécanismes de séparation de charges et de transferts d'électrons postérieurs restent identiques à ceux reportés dans les chapitres précédents. Cependant, les différentes expériences réalisées pour caractériser les zéolithes après désalumination ont montré que la modification de la température du traitement vapeur peut affecter de manière différente les propriétés physico-chimiques des échantillons. Ainsi, afin de poursuivre la comparaison des matériaux, les échantillons ont été étudiés en fonction de l'intensité maximale des bandes correspondant au radical cation et au complexe de transfert de charge formés après ionisation. De plus, comme une double approche a été adoptée lors des traitements de désalumination, les échantillons sont étudiés sous forme de deux séries. Dans le premier cas, lorsque le traitement vapeur est suivi par un lavage acide avec HCl, seul l'effet de la température de traitement est évalué. Pour la deuxième série, la température de traitement est constante (550°C) et c'est l'influence des traitements post-steaming qui est testée.

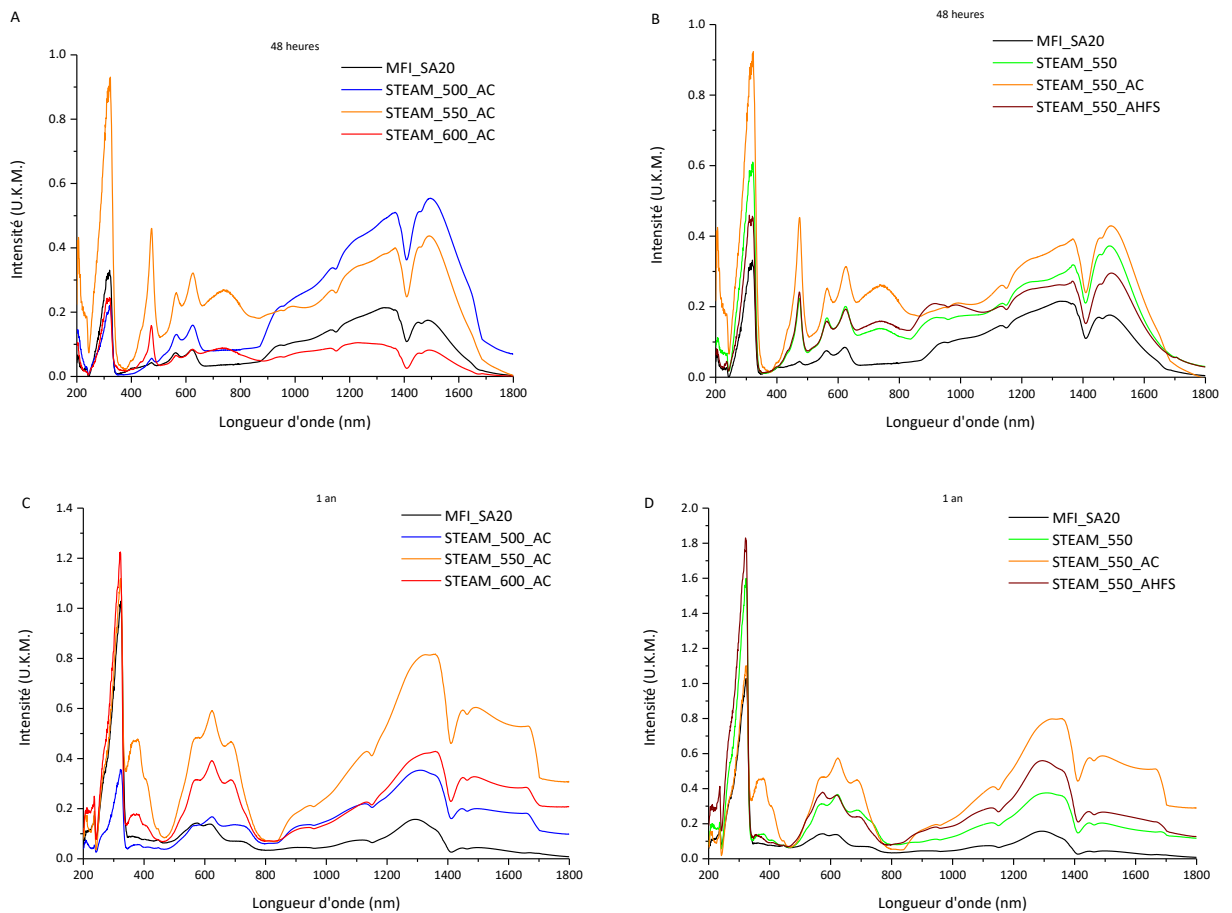


Figure 17 : Spectres d'absorption UV-vis enregistrés par réflexion diffuse 48 heures et 1 an après mise en contact avec les matériaux post-traités : influence de la température de steaming à gauche et du traitement post-steaming à droite.

## 2.1 Effet de la température de steaming sur les transferts de charges

La figure 18 présente les intensités maximales atteintes par le radical cation et par le CTC en fonction de la température du traitement vapeur. Les valeurs reportées sur ces histogrammes montrent que la variation de l'intensité maximale du CTC suit la même évolution que celle du radical cation. Lorsque le traitement est effectué à 500°C, les intensités en radical cation et en CTC sont peu différentes de celles observées avec le composé référence MFI\_SA20. En revanche, l'effet est spectaculaire pour l'échantillon STEAM\_550\_AC puisque les contributions en RC et en CTC sont multipliées par 4 par rapport à STEAM\_500\_AC. Quand le traitement vapeur a lieu à 600°C, le taux d'ionisation et la quantité d'espèces transitoires stabilisées sont toujours plus importants que pour la référence et pour STEAM\_500\_AC mais diminuent nettement par rapport à STEAM\_550\_AC. Enfin, notons que les processus d'ionisation sont fortement ralentis quand la température de traitement augmente de 500

à 550 puis à 600°C, l'intensité maximale du radical cation est obtenue après 20 heures pour STEAM\_550\_AC et après 66 heures pour STEAM\_600\_AC.

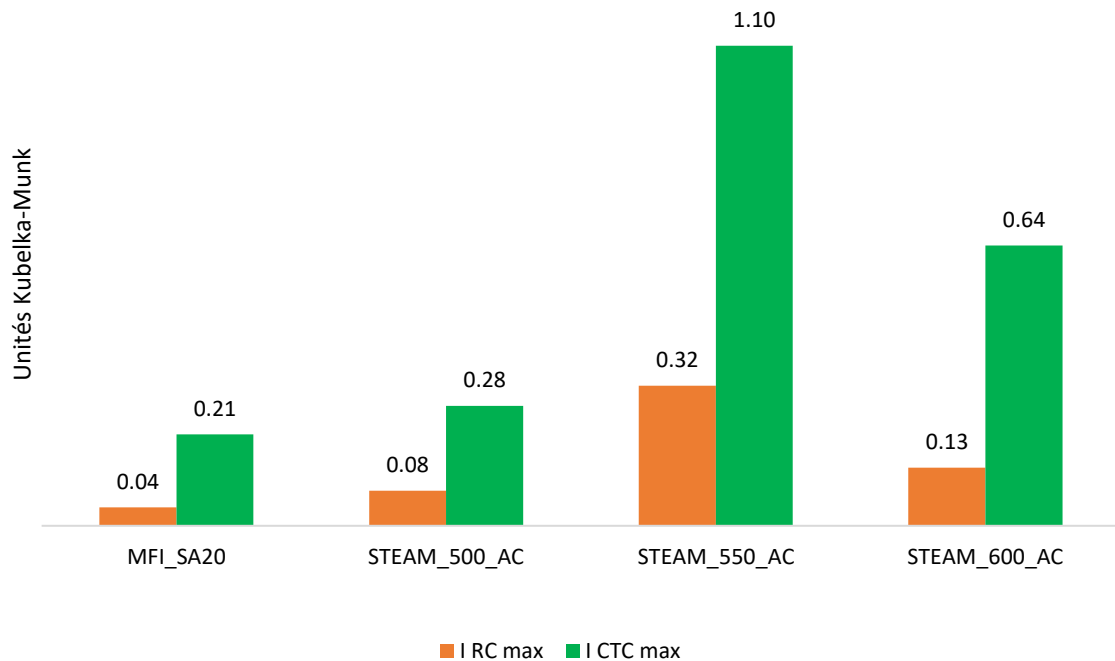


Figure 18 : Evolution de l'intensité des espèces radicalaires en fonction de la température de steaming.

Ces données spectrales montrent que la modification des propriétés physico-chimiques engendrée par le traitement influe sur la réactivité du système. Aussi, afin de corrélérer ces données avec R(CBLF) dont le rôle clé sur les transferts de charge a été mis en lumière lors du chapitre 4, l'évolution des intensités maximales en fonction de R(CBLF) a été tracée sur la figure 19.

La courbe de tendance tracée sur la figure 19 montre la même allure parabolique que celle observée sur le graphe obtenu en conclusion du chapitre précédent en compilant l'ensemble des données issues de la désilication ainsi que des échantillons de Si/Al et de tailles différentes. Le graphe de la figure 19 montre en outre que le R(CBLF) optimal, défini par le sommet de la parabole, pour lequel les quantités de radical cation et de CTC sont maximales est ici proche de 1,5.

En outre, il est intéressant d'observer la superposition des points correspondant au RC et au CTC lorsque deux axes des ordonnées sont utilisés. Cela met parfaitement en évidence le caractère dépendant de la formation du CTC en fonction du RC.

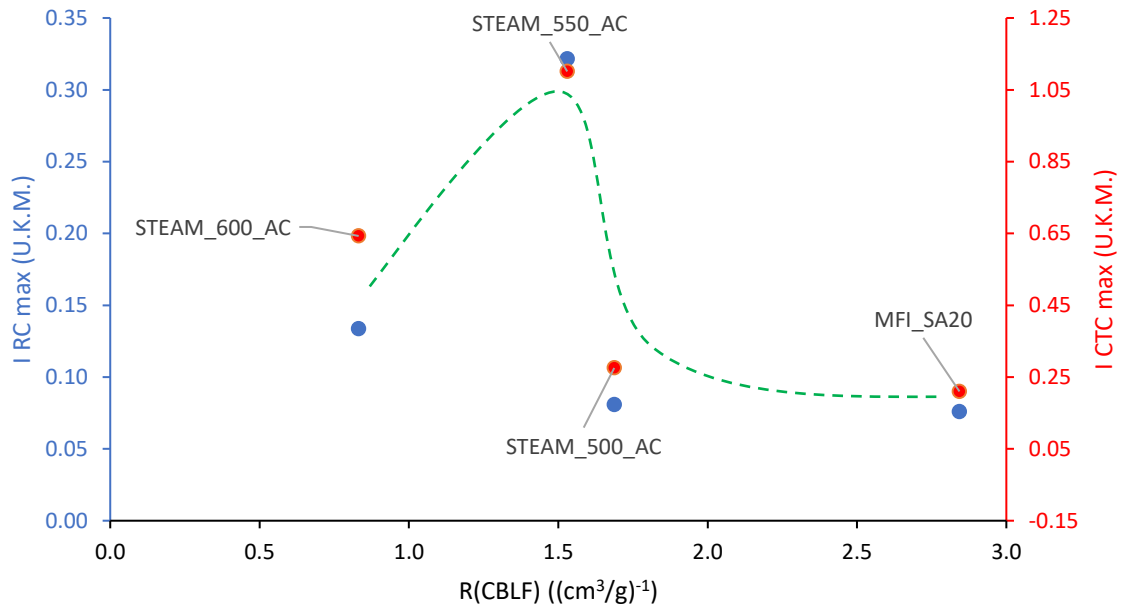


Figure 19 : Evolution de I RC max en bleu et de I CTC max en rouge en fonction du rapport de la proportion de CBLF par le volume microporeux R(CBLF).

## 2.2 Effet du traitement post-steaming sur les transferts de charges

Les intensités maximales observées pour le radical cation et le CTC après traitement vapeur à 550°C avec et sans post traitement sont reportées sur la figure 20. Globalement, l'histogramme montre l'effet bénéfique de la désalumination à 550°C avec ou sans post traitement. Néanmoins, à la lumière de ces données, il apparait un résultat frappant puisque le lavage acide avec HCl (AC), contrairement à ce qui avait été observé après désilication (chapitre 4), entraine ici un gain important des contributions maximales en RC et en CTC.

Par contre, lorsque le post traitement appliqué à STEAM\_550 est réalisé avec AHFS, aucun effet notable n'est observé sur les quantités maximum stabilisées de RC et de CTC. Ce comportement est surprenant puisque d'après les résultats des caractérisations présentées en début de ce chapitre, les propriétés physico-chimiques de ces deux matériaux STEAM\_550 et STEAM\_550\_AHFS sont très différentes.



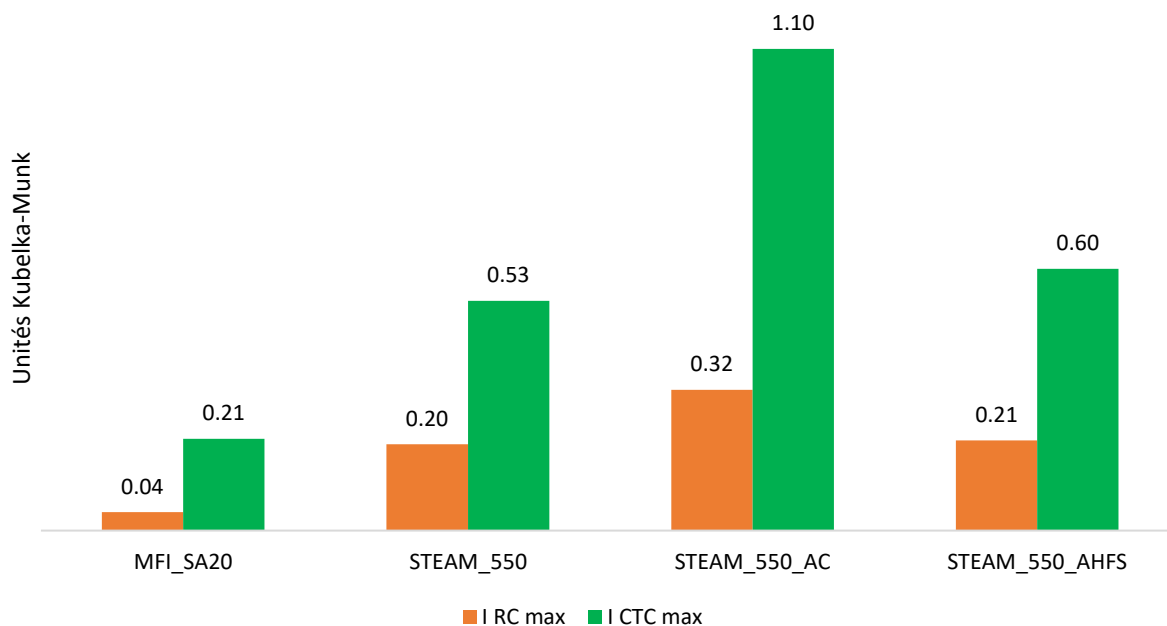


Figure 20 : Evolution de l'intensité des espèces radicalaires en fonction du traitement post-steaming.

De manière identique au paragraphe précédent, l'évolution des intensités maximales du radical cation et du CTC a été tracée en fonction de R(CBLF) pour essayer de mettre en évidence une éventuelle dépendance vis-à-vis de l'effet du post traitement vapeur (figure 21).

Ainsi, le graphique de la figure 21 montre que le traitement acide (AC) par rapport à STEAM\_550 ne modifie pas le paramètre R(CBLF). Ceci se traduit par une transition verticale sur le graphique (flèche verte sur la figure 20) entre les points correspondant STEAM\_550 et STEAM\_550\_AC. Il y a donc une caractéristique supplémentaire à prendre en compte. Le lavage acide ne modifie pas R(CBLF) mais les modifications structurales qu'engendre ce post-traitement stabilisent davantage les charges. Il est possible que les débris produits par le steaming et éliminés par le lavage acide (AC), de nature aluminique, se situeraient entre les CBLF et jouent un rôle dans les transferts d'électrons. Ce résultat est étonnant sachant que la caractérisation avait montré que STEAM\_550 et STEAM\_550\_AC ont des propriétés acides similaires. Néanmoins, l'analyse structurale avait montré que le lavage acide réintroduit de l'aluminium dans la charpente. La réintroduction d'aluminium dans la charpente est ici bénéfique aux états de charges séparées.

En ce qui concerne le traitement chimique avec AHFS, puisque le paramètre R(CBLF) n'a pas pu être obtenu pour STEAM\_550\_AHFS, nous ne pouvons étudier l'influence de ce paramètre sur les transferts de charges.

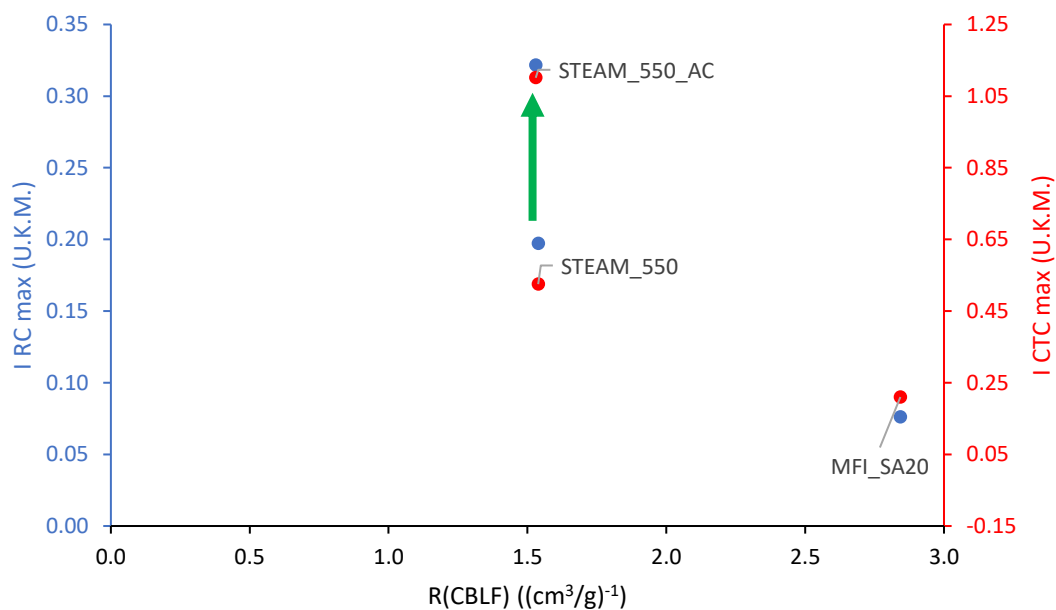


Figure 21 : Evolution de I RC max en bleu et de I CTC max en rouge en fonction du rapport de la proportion de CBLF par le volume microporeux R(CBLF).

## 2) Etude par spectroscopie Raman

Dix mois après adsorption du t-stilbène, les spectres FT-Raman des échantillons ayant subi un traitement vapeur sont similaires à celui du matériau de référence, quels que soient le degré de sévérité et la nature du traitement post-steaming (figure 22). Aucune contribution de la molécule de t-stilbène neutre n'est détectée et seules les bandes caractéristiques de la signature spectrale du CTC sont observées ce qui témoigne d'un taux de conversion quasi-total.

CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA DESALUMINATION

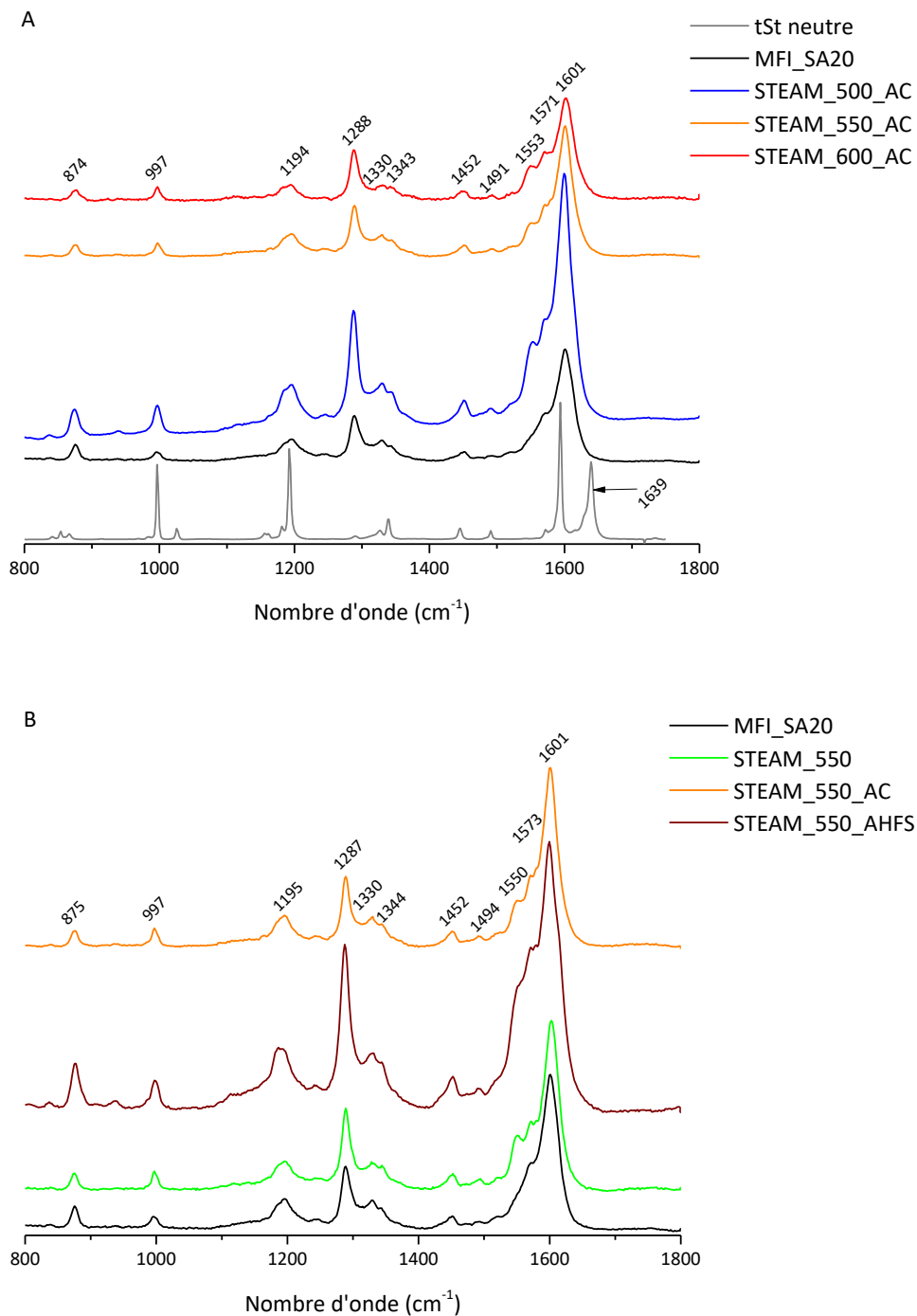


Figure 22 : Spectres de diffusion FT-Raman enregistrés 10 mois après la mise en contact des échantillons avec le t-stilbène. A : influence de la température de steaming, B : influence du traitement post steaming.

## Conclusion

Dans le chapitre 4 consacré à l'étude de l'effet de la désilication sur les zéolithes, nous avons montré que les couples CBLF se situent essentiellement parmi les micropores et mis en évidence une corrélation entre le rapport de la proportion par le volume microporeux et les transferts de charges. Dans ce chapitre 5, au contraire, la structure de la zéolithe est appauvrie en aluminium par traitement vapeur ou steaming. Dans ce contexte, nous avons d'abord testé l'effet de la température de traitement, c'est-à-dire la sévérité de la réaction puis évalué l'influence de la nature du traitement post-steaming. Il apparaît ainsi que le steaming et l'augmentation de la température de traitement ont pour effet de diminuer graduellement la proportion de Si(1Al) et la quantité d'aluminium tétraédrique contenue dans la zéolithe. Or, même si cette quantité diminue, le rapport Si/Al global reste inchangé ce qui signifie que tout l'aluminium extrait de la structure se situe encore dans la zéolithe malgré le lavage acide. En revanche, si le post traitement est effectué avec AHFS, le lavage est efficace. Par conséquent, les modifications entraînées par le steaming et son post-traitement altèrent les propriétés acides de la zéolithe. Ces modifications s'effectuent notamment en diminuant le nombre de sites acides de Brønsted. Ce résultat est la conséquence directe de la diminution du nombre d'atomes d'aluminium de coordination tétraédrique. Néanmoins, la diminution observée de l'acidité est supérieure à la quantité d'aluminium tétraédrique perdue ; ce constat s'explique par la neutralisation des sites acides par les espèces générées lors du traitement vapeur. De plus, comme espéré, la désalumination influence R(CBLF).

Une fois les matériaux entièrement caractérisés, ceux-ci ont été mis en contact avec le *t*-stilbène afin d'étudier les états de charges séparées créés après ionisation spontanée de la molécule. Il a ainsi été mis en évidence que l'augmentation de la température du traitement vapeur ralentit graduellement les cinétiques de transferts d'électrons et accroît les quantités maximales d'espèces radicalaires stabilisées. En outre, les expériences confirment qu'il semble exister une valeur de R(CBLF) optimale pour laquelle les intensités de radical cation et de CTC sont maximales, c'est le cas de l'échantillon STEAM\_550\_AC. Notons cependant que, contrairement à la désilication, le lavage acide est ici indispensable pour obtenir les meilleures performances.

Les résultats issus des deux chapitres précédents ont donc été repris afin de préciser l'influence de R(CBLF) (figure 23). La compilation de l'ensemble des données est présentée sur la figure 23. Ce graphe montre que R(CBLF), et donc la distance entre CBLF voisins semble être le paramètre clé pour expliquer la stabilisation d'états de charges séparées de longues durées de vie comme le CTC, R(CBLF) optimal étant de l'ordre de 2,4.

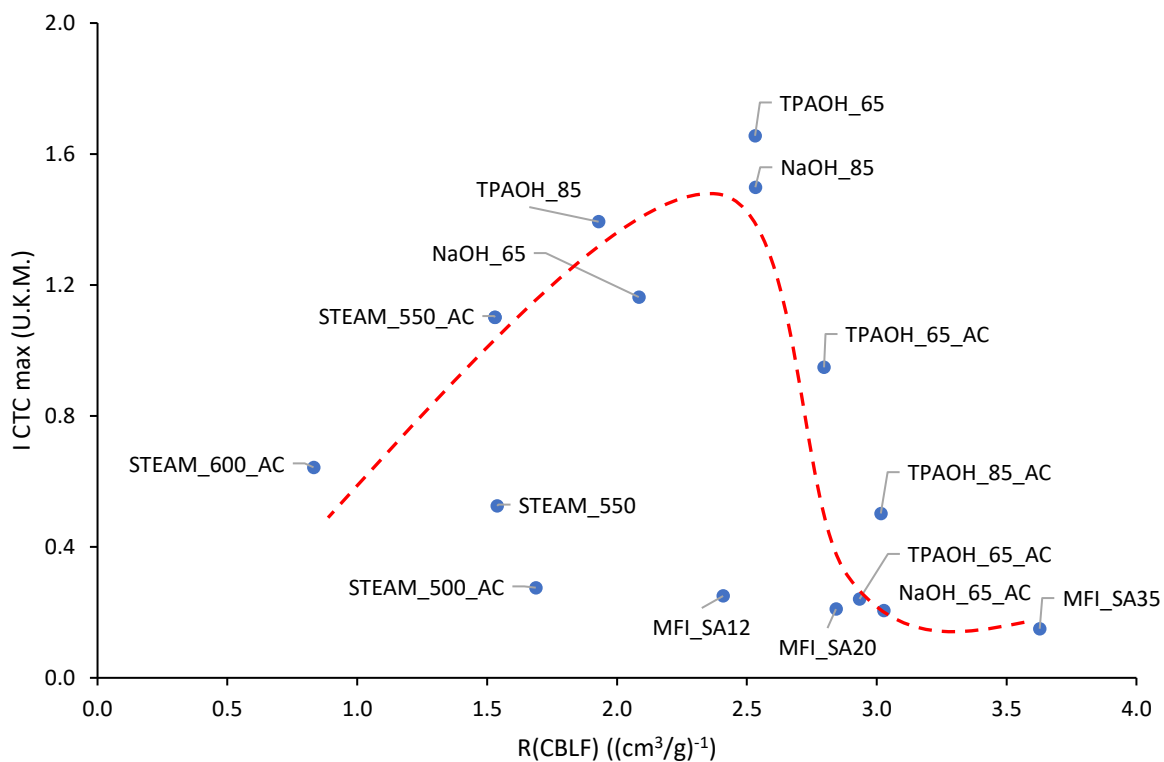


Figure 23 : L'influence du rapport de la proportion de CBLF par le volume microporeux R(CBLF) sur le comportement du CTC.

## Bibliographie

- [1] M.-C. Silaghi, "Ab initio Molecular Modelling of the Dealumination and Desilication Mechanisms of Relevant Zeolite Frameworks," phdthesis, Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2014.
- [2] M. Ibáñez, E. Epelde, A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, J. Bilbao, and P. Castaño, "Selective dealumination of HZSM-5 zeolite boosts propylene by modifying 1-butene cracking pathway," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 543, pp. 1–9, Aug. 2017.
- [3] S. Schallmoser *et al.*, "Impact of the local environment of Brønsted acid sites in ZSM-5 on the catalytic activity in n-pentane cracking," *J. Catal.*, vol. 316, pp. 93–102, Jul. 2014.
- [4] K. Kubo, H. Iida, S. Namba, and A. Igarashi, "Effect of steaming on acidity and catalytic performance of H-ZSM-5 and P/H-ZSM-5 as naphtha to olefin catalysts," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 188, pp. 23–29, Apr. 2014.
- [5] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, and A. McNaught, Eds., "micropore in catalysis," in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2.1.0.*, Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009.
- [6] C. Marcilly, *Acido-Basic Catalysis: Application to Refining and Petrochemistry (2 volumes)*, Technip., 2 vols. 2005.
- [7] Q. Sheng, K. Ling, Z. Li, and L. Zhao, "Effect of steam treatment on catalytic performance of HZSM-5 catalyst for ethanol dehydration to ethylene," *Fuel Process. Technol.*, vol. 110, no. Supplement C, pp. 73–78, Jun. 2013.
- [8] L. H. Ong, M. Dömök, R. Olindo, A. C. van Veen, and J. A. Lercher, "Dealumination of HZSM-5 via steam-treatment," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 164, pp. 9–20, Dec. 2012.
- [9] L. Jin, H. Hu, S. Zhu, and B. Ma, "An improved dealumination method for adjusting acidity of HZSM-5," *Catal. Today*, vol. 149, no. 1, pp. 207–211, Jan. 2010.
- [10] M. Niwa, S. Sota, and N. Katada, "Strong Brønsted acid site in HZSM-5 created by mild steaming," *Catal. Today*, vol. 185, no. 1, pp. 17–24, May 2012.
- [11] B. H. Ha, J. Guidot, and D. Barthomeuf, "Changes in mordenite upon various pretreatments. Part 1.—Structural rearrangements," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 75, no. 0, pp. 1245–1253, Jan. 1979.
- [12] S. M. T. Almutairi, B. Mezari, E. A. Pidko, P. C. M. M. Magusin, and E. J. M. Hensen, "Influence of steaming on the acidity and the methanol conversion reaction of HZSM-5 zeolite," *J. Catal.*, vol. 307, pp. 194–203, Nov. 2013.
- [13] E. Lippmaa, A. Samoson, and M. Magi, "High-resolution aluminum-27 NMR of aluminosilicates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, no. 8, pp. 1730–1735, Apr. 1986.
- [14] T. Demuth, J. Hafner, L. Benco, and H. Toulhoat, "Structural and Acidic Properties of Mordenite. An ab Initio Density-Functional Study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 19, pp. 4593–4607, May 2000.
- [15] D. L. Bhering, A. Ramírez-Solís, and C. J. A. Mota, "A Density Functional Theory Based Approach to Extraframework Aluminum Species in Zeolites," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 18, pp. 4342–4347, May 2003.
- [16] S. M. Cabral de Menezes, Y. L. Lam, K. Damodaran, and M. Pruski, "Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. 1. Identification of aluminum species by <sup>27</sup>Al solid-state NMR and

- characterization of their catalytic properties," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 95, no. 1, pp. 286–295, Oct. 2006.
- [17] J. A. van Bokhoven, A. L. Roest, D. C. Koningsberger, J. T. Miller, G. H. Nachttegaal, and A. P. M. Kentgens, "Changes in Structural and Electronic Properties of the Zeolite Framework Induced by Extraframework Al and La in H-USY and La(x)NaY: A  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR and  $^{27}\text{Al}$  MQ MAS NMR Study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 29, pp. 6743–6754, Jul. 2000.
- [18] M.-C. Silaghi, C. Chizallet, J. Sauer, and P. Raybaud, "Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement," *J. Catal.*, vol. 339, pp. 242–255, Jul. 2016.
- [19] J. Sanz, V. Fornés, and A. Corma, "Extraframework aluminium in steam- and  $\text{SiCl}_4$ -dealuminated Y zeolite. A  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance study," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 84, no. 9, pp. 3113–3119, Jan. 1988.
- [20] " $^{27}\text{Al}$  NMR," *Pergamon Mater. Ser.*, vol. 6, pp. 271–330, Jan. 2002.
- [21] P. Kortunov *et al.*, "The role of mesopores in intracrystalline transport in USY zeolite: PFG NMR diffusion study on various length scales," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 37, pp. 13055–13059, Sep. 2005.
- [22] A. Samoson, E. Lippmaa, G. Engelhardt, U. Lohse, and H.-G. Jerschke, "Quantitative high-resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR: tetrahedral non-framework aluminium in hydrothermally treated zeolites," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 134, no. 6, pp. 589–592, Mar. 1987.
- [23] J. P. Marques *et al.*, "Infrared spectroscopic study of the acid properties of dealuminated BEA zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 60, no. 1–3, pp. 251–262, Jun. 2003.
- [24] A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, and J. C. Lavalley, "Infrared Spectroscopic Study of the Acidobasic Properties of Beta Zeolite," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 2, pp. 286–291, Jan. 2000.
- [25] I. Kiricsi *et al.*, "Progress toward Understanding Zeolite .beta. Acidity: An IR and  $^{27}\text{Al}$  NMR Spectroscopic Study," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 17, pp. 4627–4634, Apr. 1994.
- [26] H. Knözinger and P. Ratnasamy, "Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites," *Catal. Rev.*, vol. 17, no. 1, pp. 31–70, Jan. 1978.
- [27] J. Pérez-Pariente, J. Sanz, V. Fornés, and A. Corma, " $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR study of zeolite  $\beta$  with different Si/Al Ratios," *J. Catal.*, vol. 124, no. 1, pp. 217–223, Jul. 1990.

# CONCLUSION et PERSPECTIVES

Les zéolithes acides sont massivement utilisées en catalyse hétérogène dans le cadre de la pétrochimie et des processus de raffinage. Néanmoins, les mécanismes réactionnels mis en jeu en catalyse hétérogène, qu'ils impliquent des carbocations ou des radicaux cations, restent parfois mal compris compte tenu de la difficulté à identifier la ou les propriétés physico-chimiques de la zéolithe impliquées. Aussi, une meilleure compréhension de ces processus peut non seulement rendre un meilleur contrôle de la réactivité possible et conduire à une plus grande efficacité des catalyseurs. Ainsi, l'objectif de ces travaux de recherches consistait à modifier sélectivement lors de la synthèse ou par traitement post synthèse, une propriété physico-chimique à la fois (rapport Si/Al, taille des particules, porosité, acidité de Brønsted, acidité de Lewis) d'une zéolithe très utilisée en pétrochimie : la ZSM-5. Lors de la désilication, le traitement alcalin avec ou sans base organique permet de créer un second niveau de porosité interconnecté à la microporosité tout en préservant les propriétés acides. La désalumination par steaming et par traitement chimique permet de modifier soit l'acidité de Brønsted, soit l'acidité de Lewis. Puis, nous avons étudié l'effet de la modification de l'une de ces propriétés sur le processus de séparations de charges intervenant dans les zéolithes lors de l'adsorption et de l'ionisation d'une molécule sonde, le *t*-stilbène.

Dans ce contexte, la première étude était dédiée à la modification des propriétés physico-chimiques lors de la synthèse des zéolithes ZSM-5. Augmenter la concentration en aluminium du gel réactionnel produit des zéolithes dont les rapports Si/Al global et de charpente diminuent. Ce traitement induit une augmentation de la quantité de sites acides de Brønsted et de Lewis mais en revanche, diminue la proportion de sites forts. Il a été montré qu'une augmentation des quantités de sites de Brønsted et de Lewis est bénéfique à la formation et la stabilisation des états de charges séparées. L'influence de la taille des particules sur les propriétés physico-chimiques et les transferts de charges a ensuite été étudiée en utilisant des zéolithes de tailles 0,1, 1,5 et 15  $\mu\text{m}$ . L'augmentation de la taille des particules, à rapport Si/Al constant, provoque une augmentation progressive des quantités de sites acides de Brønsted (B(150) et B(350)) et de la proportion de sites acides forts de Brønsted. Toutefois, ces propriétés convergent vers une valeur limite. Aucune corrélation n'a pu être établie entre la modification des propriétés physico-chimiques engendrée par la variation de la taille des particules et les transferts de charges. Cependant, l'étude de la taille des particules nous a permis de démontrer que le rapport Si/Al seul ne suffit pas pour expliquer le comportement des espèces radicalaires.



Nous nous sommes alors intéressés à la modification par post traitement d'une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al égal à 20. La désilication consiste à extraire des atomes de silicium de la charpente zéolithique par traitement alcalin. Il en découle la création d'une mésoporosité interconnectée à la microporosité. La charpente zéolithique appauvrie en silicium reste cependant préservée par le traitement. Dans certains cas, le traitement a été effectué en présence d'un hydroxyde organique qui permet d'homogénéiser l'action du traitement sur une particule. Nos résultats montrent que les mésopores formés en présence de base organique sont moins larges que ceux formés en utilisant uniquement la soude mais plus résistants au lavage acide. Les matériaux modifiés en présence d'hydroxyde organique affichent également un rapport Si/Al global légèrement plus élevé qu'en son absence. Que ce soit avec ou sans base organique, le post traitement induit une diminution de la quantité totale de sites acides de Brønsted alors que la quantité totale de sites acides de Lewis augmente. La hiérarchisation diminue, en outre, le pourcentage d'atomes d'aluminium sondés par la pyridine. Ce résultat pourrait s'expliquer soit par une diminution de l'accessibilité des sites, soit par la création d'espèces aluminiques qui ne sont pas assez acides pour fixer la pyridine. De plus, la désilication diminue la proportion des Couples Brønsted-Lewis Forts (CBLF). Ces couples sont à l'origine de la formation d'ions iminium lorsque l'on quantifie la quantité de sites acides de Lewis forts. La modification par désilication nous a permis de montrer que ces couples se situeraient davantage dans les micropores de la zéolithe. Nous avons donc pu établir un rapport R(CBLF) en divisant leur proportion par le volume microporeux. L'influence du post traitement sur les transferts de charges a ensuite été étudiée. Le traitement alcalin seul semble bénéfique pour l'ionisation et favorise les états de charges séparées. En revanche, après lavage acide, le taux d'ionisation et la quantité d'espèces radicalaires stabilisées sont plus faibles et sont similaires à celui observé avec le matériau initial. Il ressort de ces expériences que R(CBLF) semble être un paramètre important pour la formation et la stabilisation des états de charges séparées. Les transferts de charges sont optimaux pour une valeur de R(CBLF) proche de  $2,5 \text{ (cm}^3/\text{g)}^{-1}$ .

Pour compléter l'étude, la zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al global égal à 20 a été appauvrie en aluminium par traitement vapeur avec ou sans traitement post steaming. Lorsque le traitement vapeur est suivi d'un lavage acide, l'augmentation de la température du traitement induit une désalumination de la charpente et forme de l'aluminium extra réseau. Néanmoins, tout l'aluminium reste dans la zéolithe malgré le lavage. Par contre, le traitement post steaming avec hexafluorosilicate d'ammonium (AHFS) élimine tout l'aluminium extra réseau. Ces observations se retrouvent lors de la mesure de l'acidité par thermo désorption de pyridine. En effet, l'augmentation de la température de steaming engendre une diminution graduelle de la quantité totale de sites acides de Brønsted et diminue R(CBLF). Après adsorption de *t*-stilbène, la modification des propriétés physico-chimiques induite par

la désalumination favorise la formation et la stabilisation des états de charges séparées notamment dans le cas du steaming effectué à 550°C suivi d'un lavage acide. Lorsque l'évolution de l'intensité maximale des espèces radicalaires est tracée en fonction du paramètre R(CBLF), la tendance est identique à celle obtenue après désilication et décrit une courbe en cloche pour laquelle R(CBLF) optimal est proche de  $2,5 \text{ (cm}^3/\text{g)}^{-1}$ . En rassemblant l'ensemble des données issues de tous les post traitements réalisés dans le cadre de ce manuscrit sur un même graphe, les points se disposent sur cette parabole, montrant que R(CBLF) joue vraisemblablement un rôle majeur dans les processus de transferts de charges.

Ces travaux ont démontré que la réactivité spécifique des zéolithes ZSM-5 peut être corrélée à divers paramètres et propriétés physicochimiques et par conséquent, devraient permettre d'ouvrir de nouvelles pistes vers une meilleure compréhension de mécanismes catalytiques. Néanmoins, tous les processus d'ionisation et de transferts d'électrons étudiés dans le cadre de ces expériences sont intimement liés à la dynamique du système reposant sur la diffusion inter et intra granulaire des molécules sondes de *t*-stilbène. En effet, avec la zéolithe acide HZSM-5, l'ionisation, la recombinaison et/ou les transferts des charges interviennent lors de l'incorporation et de la migration des molécules au sein du réseau poreux. C'est pourquoi, la réactivité en termes de séparation de charges ne peut être dissociée du processus d'adsorption. Aussi, afin de s'affranchir du facteur "diffusion", des expériences complémentaires doivent-elles être entreprises avec des zéolithes non acides, par exemple avec des cations compensateurs de charge comme  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Cs}^+$ , dans lesquelles le *t*-stilbène s'adsorbe, en l'état, à proximité de sites cationiques préférentiels. Après atteinte d'un état d'équilibre, souvent après quelques mois, l'ionisation et les transferts de charges seront alors photoinduits.

Pour poursuivre cette étude, dans le cadre de ce projet ANR, il est prévu de tester la réactivité d'autres molécules sondes représentatives du coke vis-à-vis de ces matériaux transformés. Les molécules sélectionnées sont l'anthracène, le phénanthrène et l'hexaméthylbenzène. La molécule d'anthracène est d'autant plus intéressante qu'elle présente un comportement différent du *t*-stilbène après la formation du radical cation en n'évoluant pas vers une paire électron/trou. Le phénanthrène, de par sa structure coudée, ne peut pas pénétrer au sein du réseau de canaux et ne présente qu'une faible ionisation avec des zéolithes ZSM-5 acides non transformées puisque la réactivité est essentiellement intra canaux. Par conséquent, il sera intéressant de suivre son comportement en lien avec la nouvelle porosité. L'hexaméthylbenzène est aussi une des molécules classiques observées à l'issue d'un processus catalytique.

Après avoir étudié les mécanismes réactionnels pour diverses molécules au sein de zéolithes ZSM-5 modifiées, l'étape suivante qui est déjà en cours, a pour objectif de reproduire toute l'étude présentée

dans ce manuscrit sur deux autres topologies zéolithiques afin d'étudier l'influence du confinement : la MOR, et la \*BEA. Une étude similaire et complémentaire pourrait aussi être appliquée à la topologie FAU dont l'utilisation est très répandue en pétrochimie. En effet, même si les grandes cavités que contient cette zéolithe induisent un très faible effet de confinement, la nouvelle porosité créée lors des traitements de désilication et désalumination pourrait induire un comportement intéressant.

Enfin, dans un but plus applicatif, des tests catalytiques sont envisagés à court terme afin de corrélérer les performances catalytiques avec le comportement observé du radical cation et des autres états de charges séparées dans les zéolithes modifiées.