

Université Lille 1 – Sciences et Technologies

Ecole Doctoral : Sciences de La Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Thèse de Doctorat

Présentée par

Mireille MAKHOUL

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'université Lille 1

Spécialité: Molécules et matière Condensée

Identification des sites acides de Lewis des zéolithes Beta et Mordénite par modélisation et spectroscopie d'absorption de rayons X et Infrarouge

Soutenance le 23 janvier 2017

Devant le jury composé de :

Dr. Françoise MAUGE (Directrice de recherche CNRS)	ENSICAEN	Rapporteur
Dr. Monica CALATAYUD (maître de conférences)	Université P.M.Curie	Rapporteur
Prof. Abdenacer IDRISSI	Université de Lille1	Examineur
Dr. Nicolas TRCERA	Soleil-Synchrotron	Examineur
Dr. Asma TOUGERTI (maître de conférences)	Université de Lille1	Membre invité
Prof. Sylvain CRISTOL	Université de Lille	Directeur
Dr. Juliette BLANCHARD (chargé de recherche)	Université P.M.Curie	Co-directrice

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier **Franck Dumeignil**, directeur de l'unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), ainsi que **Jean-François Paul**, directeur de l'équipe modélisation spectroscopique de m'avoir accueillie au sein de l'UCCS pour ces trois années de thèse.

Je remercie naturellement mes directeurs de thèse **Sylvain Cristol** et **Juliette Blanchard**, pour leur soutien, leur expertise, leur disponibilité et leurs encouragements continus au cours de la thèse. C'est leur implication qui m'a permis d'aboutir ce travail, et grâce à laquelle je débute ma vie professionnelle.

Je remercie chaleureusement **Asma Tougerti** l'encadrante de cette thèse. Je la remercie pour ses conseils, ses encouragements et ses qualités humaines. Je la remercie pour sa disponibilité et son support scientifique ainsi que moral tout au long de ce travail. J'en suis très reconnaissante.

J'exprime mes sincères remerciements à **Abdenacer Idrissi**, professeur à l'Université Lille 1, pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'en présider le jury de soutenance de cette thèse. Les rapporteurs qui ont accepté de mettre leurs compétences pour juger ce travail doivent aussi trouver ici l'expression de ma reconnaissance, soit **Françoise Maugé**, directrice de recherche à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen et **Monica Calatayud**, Maitre de conférence à l'Université Pierre et Marie Curie. Merci également aux conseils de Dr. **Nicolas Trcera** du synchrotron-Soleil qui a examiné ce travail de thèse.

J'aimerais également remercier toutes les personnes qui ont contribué scientifiquement à ce travail :

- Monsieur **Jean-Marc Krafft** (Directeur adjoint du Laboratoire de réactivité de surface-UPMC) pour les manip de caractérisations Infrarouge.
- Monsieur **Nicolas Trcera** et Madame **Delphine Vantelon** (Synchrotron-Soleil) pour les caractérisations par spectroscopie d'absorption de rayons X sur la ligne Lucia

C'est bien amicalement que je remercie l'ensemble de l'UCCS pour leur accueil et leur bonne humeur au quotidien. Merci aussi à **Jean Charle Maurin** pour sa disponibilité et sa gentillesse.

*Bien sûr, je n'oublie pas les thésards et les stagiaires, ainsi que mes collègues de bureau qui ont contribué à la bonne ambiance au travail comme à l'extérieur : **Marie, Marine, Dimitri, Eric, Soraya, Houssam, Ayman, Héliorie, Parnian, Charlotte, Lucie***

*Un grand merci à mes amis rencontrés tout au long de ce parcours avec qui j'ai partagé des moments inoubliables. Ma profonde gratitude et mes sincères remerciements vont à **Sergui Mansour** et **Sara Abou Dargham** pour leurs soutiens inconditionnels et encouragements. Je n'oublierai jamais ce que vous avez fait pour moi.*

*Je ne saurais terminer sans souligner le soutien amical et chaleureux de mes amis qui fussent là depuis le début. En particulier, je remercie **Patrick Jreij, Nassim el Achi**.et **Joseph Azar**.*

*Enfin, mes plus grands remerciements vont à ma famille. Un merci particulier à mon père qui m'a encouragé à suivre le chemin d'études, je ne pouvais pas suivre ce long chemin sans sa confiance et son support. Je remercie ma mère pour son support moral et ses encouragements. Merci au petit dernier **Dany** que j'adore et qui ne me laissent jamais douter de son amour, merci pour ta confiance.*

Résumé

Le but de ce travail de thèse est d'identifier les sites acides de Lewis se formant lors de la déshydratation des zéolithes. Pour cela nous avons appliqué une approche combinant la spectroscopie d'absorption de rayons X et infrarouge et la modélisation moléculaire. Le calcul utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité a montré que trois types de sites aluminium sont générés lors du processus de déshydroxylation : les aluminiums tri-coordinés, les aluminiums tétraédriques distordus et les aluminiums tri-coordinés masqués. L'interprétation des spectres d'absorption de rayons X au seuil K de l'aluminium s'est faite via le calcul des densités d'états électroniques vides des sites générés. Nous avons montré que le pic apparaissant avant le seuil principal d'absorption est dû principalement aux sites tétraédriques distordus et aux sites tri-coordinés masqués alors que les sites tri-coordinés sont à l'origine d'un léger décrochement avant le seuil d'absorption. Les spectres infrarouge du monoxyde de carbone adsorbé sur les zéolithes déshydratées à différentes températures ont montré la présence de deux acidités de Lewis. La modélisation des spectres infrarouge montre que l'acidité de Lewis modérée peut être attribuée aux aluminiums tri-coordinés et tri-coordinés masqués. L'acidité de Lewis plus forte pourrait provenir de sites silicium sous coordonnés se formant lors de la déshydroxylation.

Mots clés: Zéolithes, acidité, déshydratation, DFT, absorption X, infrarouge, aluminium

Abstract

The aim of this thesis is to identify the Lewis acid sites formed during the dehydration of zeolites. For this we applied an approach combining X-ray absorption spectroscopy, infrared spectroscopy and molecular modeling. The calculation using density functional theory showed that three types of aluminum sites are generated during the dehydroxylation process: aluminum tri-coordinated, pseudo tri-coordinated aluminum and aluminum in a distorted tetrahedral environment. The interpretation of X-ray absorption spectra at the aluminum-K edge is done via the calculation of the empty density of states of the generated sites. We showed that the peak appearing before the main absorption edge is mainly due to distorted tetrahedral sites and pseudo tri-coordinated sites while the tri-coordinated sites are causing a slight feature before the above-mentioned pre-edge peak. The infrared spectra of carbon monoxide adsorbed on the zeolite treated at different temperatures showed the presence of two Lewis acidities. Modeling Infrared spectra shows that the moderate Lewis acidity can be attributed to tri-coordinated aluminum and pseudo tri-coordinated aluminum. The stronger Lewis acidity may come from silicon sites under-coordinated formed during the dehydroxylation.

Keywords: Zeolites, acidity, dehydration, DFT, X-ray absorption, infrared, aluminium

Sommaire

Introduction	17
Chapitre I : Bibliographie et démarche de la thèse	23
I. Zéolithes : propriétés et structures	25
I.1 Origine du caractère acide des zéolithes	25
I.2 Les zéolithes dans les processus de raffinage:	26
I.3 Facteurs contrôlant l'acidité dans les zéolithes	28
I.3.1 L'acidité intrinsèque des sites de Brønsted des zéolithes	28
I.3.2 Quantification de l'acidité à travers l'énergie de déprotonation liée aux variations d'angles des sites acide de Brønsted.....	29
I.4 Présentation des zéolithes utilisées dans ce travail	30
I.4.1 La zéolithe Mordénite	30
I.4.1.1 Structure	30
I.4.1.2 Domaines d'application.....	31
I.4.2 La zéolithe Beta.....	32
I.4.2.1 Structure	32
I.4.2.2 Domaines d'application.....	33
II. Spectroscopie Infrarouge pour la caractérisation de sites acides	33
II.1 Caractérisation expérimentale des sites acides par spectroscopie IR.....	33
II.1.1 Utilisation de la spectroscopie infrarouge pour l'observation directe des sites acides	34
II.1.2 Utilisation de la spectroscopie infrarouge pour la caractérisation des sites acides par adsorption de molécules sondes	35
II.1.2.1 Le choix de la molécule sonde	35
II.1.2.2 Exemple d'une molécule sonde, le CO	36
II.2 Les méthodes de calcul <i>ab-initio</i> en spectroscopie IR	39
II.2.1 Calcul théorique des fréquences de vibration du CO sur les sites acides de Brønsted.....	40

II.2.2 Calcul des fréquences de vibration du CO sur un site Al-tri coordiné réseau.	42
II.2.3 Calcul des fréquences de vibration du CO sur les autres sites acides.....	43
III. RMN des sites acides	45
III.1 Caractérisation expérimentale des sites acides par RMN	45
III.2 Calcul des paramètres RMN :	48
IV. Spectroscopie XANES pour la caractérisation des alumina-silicates	50
IV.1 Utilisation de la spectroscopie XANES au seuil K de l'Al pour la caractérisation de l'environnement des atomes d'Al	51
IV.1.1 Quelques exemples.....	51
IV.1.2 Avantages et limitations de la spectroscopie XANES	52
IV.2 Théorie XANES et Calculs des DOS (Density Of States).....	53
V. TPD (Temperature Programmed Desorption) de l'ammoniac	57
VI. Démarche de la thèse	58
VII. Références.....	59

Chapitre II : Caractérisation des sites acides de Lewis des zéolithes Beta et mordénite par spectroscopies XANES et FTIR.....

I. Introduction	69
II. Etude du processus de déammoniation et déshydroxylation des zéolithes Mordénite et Beta par spectroscopie XANES <i>in situ</i> au seuil K de l'Al	70
II.1 Acquisition des spectres XANES	70
II.2 Spectres XANES au seuil K de l'Al des composés de référence	72
II.3 Mesures XANES <i>in situ</i> au seuil K de l'Al	73
III. Caractérisation ex situ des zéolithes	75
IV. Caractérisation <i>in situ</i> des zéolithes par spectroscopie IR	77
IV.1 Acquisition des spectres IR.....	77
IV.2 Suivi de la désorption thermique de l'ammoniac par spectroscopie IR.....	78

IV.2.1 Cas de la zéolithe NH ₄ -mordénite	78
IV.2.2 Cas de la zéolithe NH ₄ -beta.....	79
IV.3 Suivi de l'évolution de l'acidité des zéolithes en fonction de la température de traitement thermique	80
IV.3.1 Caractérisation avant adsorption de CO.....	80
IV.3.2 Caractérisation de l'acidité par adsorption de CO en fonction de la température de déshydroxylation	82
IV.3.2.1 Cas de la mordénite	82
IV.3.2.2 Cas de la zéolithe beta.....	85
V. Discussion	87
VI. Conclusion: besoin de la modélisation des signatures spectrales pour l'identification des sites acides de Lewis des zéolithes	92
VII. Références.....	93

Chapitre III: Modèles DFT des zéolithes substituées beta et mordénite, déshydratation et approche thermique.....99

I. Introduction	101
II. Construction de modèles de zéolithes NH₄⁺-beta/H-beta et NH₄⁺-mordénite/H-mordénite.....	102
II.1 Méthodologie	102
II.1.1 Approche périodique pour générer des modèles de zéolithes substituées et échangées	102
II.1.2 Approche quantique : Méthode.....	103
A - Equation de Schrödinger	103
B - Approximation de Born-Oppenheimer	104
C - Méthode de Hartree-Fock	105
D - Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	117
E - Calculs périodiques	110
F - Paramètres de calculs	111
II.2 Résultats.....	111

II.2.1	Zéolithe H-beta	111
II.2.1.1	Positions des groupes Si-OH-Al sur les 9 sites T inéquivalents	111
II.2.1.2	Processus de déshydratation de la zéolithe H-beta.....	116
	A - Déshydroxylation du site T6 : formation de l'Aluminium tétraédrique distordu et trois sites Al tri-coordinés	117
	B - Déshydroxylation du site T1 : formation de l'Al tétraédrique fortement distordu et trois sites Al tri-coordinés	119
	C - Déshydroxylation des sites T3, T7 et T9 : Formation des Al tri-coordiné	122
	D - Déshydroxylation des sites autres sites : T2, T4, T5, T8.....	125
II.2.1.3	Génération de la zéolithe H-beta avec un ratio Si/Al =12.5.....	128
II.2.1.4	Modèle de la zéolithe H-beta : Conclusion	129
II.2.2	Cas de la zéolithe H-mordénite.....	131
II.2.2.5	Processus de déshydratation de la zéolithe H-mordénite	134
II.2.3	Conclusion	138
III.	Approche thermodynamique	139
III.1	Principe du calcul.....	139
III.1.1	Méthode de calcul de l'énergie libre G(T,P)	139
III.1.2	Calcul de l'énergie libre des réactions de déshydratations des zéolithes.....	140
III.2	Exploitation des diagrammes de phase	141
III.2.1	Résultats sur la H-beta	141
III.2.1.1	Cas de deux sites acides de Bronsted/maille (T1,T6), (T3,T6), (T6,T6), (T7,T6) et (T9,T6)	141
III.2.1.2	Extrapolation au cas de la zéolithe H-beta substitué Si/Al= 12.5: (T1, T6 et T7)	145
III.2.2	Résultats sur la H-mordénite.....	147
IV.	Conclusion	147
V.	Références	150

Chapitre IV: Identification des sites acides de Lewis des zéolithes beta et mordénite par modélisation des spectres XANES et de vibration du CO...153

I. Introduction

II. Calcul des densités d'états électroniques locales par DFT pour l'interprétation des spectres XANES : méthodologie de calcul155

II.1	Section efficace d'absorption.....	156
II.2	Calcul des densités d'états électroniques dans un système périodique.....	157
II.3	Relation entre la section efficace d'absorption et la densité d'états électroniques partiels dans le formalisme DFT, PAW	159
II.4	Effet du trou de cœur	160
II.5	LDOS de la 2s de l'oxygène d'une molécule d'eau comme référence, fixée pour toutes autres LDOSp calculées.....	162
II.6	Comparaison des LDOSp entre l'Al tétraédrique et octaédrique pour la validation de la méthodologie de calcul.....	164
II.7	Méthodologie pour le calcul des densités locales par la méthode DFT PAW en vue de l'interprétation des spectres XANES : Conclusion	166

III. Calcul des densités d'états électroniques locales par DFT pour l'interprétation des spectres XANES : RésultatsError! Bookmark not defined.

III.1	Calcul des LDOSp de l'Al des zéolithes NH ₄ -beta et NH ₄ -mordénite et leurs équivalents H-beta et H-mordénite	169
III.1.1	Calcul des LDOSp de l'Al des zéolithes NH ₄ -beta et NH ₄ -mordénite	170
III.1.2	Calcul des LDOSp de l'Al des sites de Brønsted exposés par les zéolithes H-beta et H-mordénite	171
III.2	Calcul des LDOSp de l'Al des sites exposés après déshydroxylation des sites acides de Brønsted.....	173
III.2.1	LDOSp de l'aluminium des sites Al déprotonés	174
III.2.2	LDOSp de l'aluminium des sites Al déshydroxylés.....	175
III.3	Comparaison du calcul des LDOSp de l'Al aux spectres XANES : attribution des signatures spectrales aux sites acides de zéolithes	177
III.3.1	Signature XANES des sites acides de Brønsted (de TA à 300°C)	179
III.3.2	Signature XANES de sites acides de Lewis et de sites acides de Bronsted (de 300 à 500°C).....	180

III.3.3	Signature XANES de sites acides de Lewis (de 500 à 700°C).....	181
III.4	Calcul des densités d'états électroniques locales par DFT pour l'interprétation des spectres XANES : conclusion	183
IV.	Calcul des fréquences vibrationnelles par DFT pour l'interprétation des spectres infrarouge	184
IV.1	Méthodologie de calcul.....	184
IV.1.1	Calcul des fréquences vibrationnelles	184
IV.1.2	Calcul de la fréquence de vibration du CO libre et présentation des valeurs expérimentales en fonction de $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$	184
IV.1.3	Effet des atomes non relaxés sur le calcul des fréquences	185
IV.1.4	Calcul des fréquences de vibration des groupements OH.....	186
IV.1.5	Calcul des énergies d'adsorption.....	187
IV.2	Calcul des fréquences vibrationnelles par DFT pour l'interprétation des spectres IR : Résultats	187
IV.2.1	Fréquences vibrationnelles des sites de Brønsted en interaction avec le CO.....	187
IV.2.2	Cas de la Zéolithe H-Beta	187
IV.2.3	Cas de la zéolithe H-Mordenite	188
V.	Fréquences vibrationnelles du CO en interaction avec les sites déshydratés	190
V.1.1	Cas de l'adsorption du CO sur les sites Al tri-coordinés.....	191
V.1.2	Cas de l'adsorption du CO sur les sites Si tri-coordinés	194
V.2	Fréquences vibrationnelles du CO en interaction avec les sites déshydratés de la zéolithe H-beta (Si/Al=31): Conclusion.....	197
V.3	Extrapolation des résultats au cas d'une zéolithe beta Si/Al=12.5	199
V.3.1	Cas de l'adsorption du CO sur les sites Al tri-coordinés.....	201
V.3.2	Cas de l'adsorption du CO sur le site Al tétraédrique distordu	201
V.3.3	Cas de l'adsorption du CO sur un site Al tétraédrique fortement distordu	202
V.4	Fréquences vibrationnelles du CO en interaction avec les sites déshydratés de la zéolithe Beta : Conclusion.....	202

V.4.1	Corrélation de fréquences de vibration du CO avec les énergies d'adsorption du CO et les distances Si—CO et Al—CO	202
V.4.2	Identification des sites acides De lewis faibles et forts de la zéolithe beta :comparaison des fréquences de vibration du CO calculés à celles mesurées par spectroscopie IR	205
V.5	Fréquences vibrationnelles du CO en interaction avec les sites déshydratés de la zéolithe H-mordénite	207
V.5.1	Cas de l'adsorption du CO sur les sites de Lewis Al dans la zéolithe H-mordénite	208
V.5.2	Cas de l'adsorption de CO sur les sites Si _{tri} de la zéolithe H-mordénite	210
V.6	Fréquences vibrationnelles du CO en interaction avec les sites déshydroxylés de la zéolithe mordénite : Conclusion.....	213
V.6.1	Fréquences vibrationnelles du CO en interaction avec les sites acides de Lewis .	213
V.6.2	Identification des sites acides de Lewis faibles et forts de la zéolithe mordénite .	214
V.7	Calcul des fréquences vibrationnelles par DFT pour l'interprétation des spectres IR : Conclusion.....	216
VI.	Conclusion générale : complémentarité entre la spectroscopie XANES, IR et la modélisation théorique pour l'identification des sites acides de Lewis des zéolithes beta et mordénite	218
VII.	Références.....	221
	Conclusion générale et perspectives.....	224

Introduction

Grâce à leurs grandes surfaces spécifiques et leurs propriétés d'acides de Brønsted et de Lewis, les alumines-silices sont utilisés comme catalyseurs hétérogènes dans de nombreux domaines (pétrochimie, industrie du raffinage, produits de chimie fin, etc)[1]–[3]. Les alumines-silices peuvent être divisés en deux familles : 1) les alumines-silices amorphes (ASA) qui sont mésoporeuses et 2) les zéolithes qui sont cristallines et microporeuses [4]. L'acidité des zéolithes est associée aux sites de Brønsted provenant des ponts Si-OH-Al mais l'origine exacte de l'acidité des ASA demeure encore inconnue et divers types de sites ont été proposés pour rationaliser l'acidité de ces derniers : par exemple des sites de type pont Si-OH-Al (*i.e.* zéolithes), des sites silanols se situant à proximité d'un aluminium de Lewis (*i.e.* paire $\{\equiv\text{Si-OH}; \square\text{Al}\equiv\}$). En parallèle, la nature des sites responsables de l'acidité de Lewis des zéolithes demeure inconnue et fait encore l'objet de débat dans la littérature [5], [6]. Il est pourtant primordial de comprendre l'origine de l'acidité (de Brønsted et de Lewis) de ces deux familles d'alumines-silices afin de rationaliser leurs propriétés catalytiques (réactivité/sélectivité) et comprendre l'origine de leur désactivation. Pour atteindre cet objectif, la modélisation DFT (Density Functional Theory) couplée aux études spectroscopiques peut être une approche judicieuse permettant l'identification des sites acides des silices-alumines à l'échelle moléculaire. Néanmoins, les structures ASA sont des structures amorphes et il sera difficile d'appliquer cette approche sans validation en amont de la méthodologie de travail (choix de la spectroscopie expérimentale, interprétation des signatures spectroscopiques, génération des géométries de sites acides et modélisation des spectres théoriques) sur des systèmes dont la structure est inconnue. Pour cela, la première étape de travail pour la compréhension fine des sites acides de ces deux familles de silices alumines est d'essayer d'établir une méthodologie de travail et de tester sa justesse sur des matériaux dont la structure cristallographique est bien déterminée, ce qui est le cas des zéolithes. Ainsi l'objectif de cette thèse est d'essayer de mettre en place une méthodologie permettant l'étude fine des sites acides des silices alumines. Pour cela nous allons nous intéresser à l'étude des sites acides (acidité de Lewis) des zéolithes. Cette méthodologie, une fois validée, pourra être appliquée dans le cadre d'étude de structures plus complexes telles que les ASA. Les sites acides de Lewis sont formés au cours du traitement thermique des zéolithes et présentent une coordination différente des sites acides de Brønsted. Ainsi pour étudier la formation des sites acides de Lewis, une spectroscopie de choix doit être utilisée en condition *in situ* et caractériser la structure géométrique (coordination, nature des voisins, longueurs de liaisons et distances) du matériau à l'échelle moléculaire, elle doit également nous renseigner sur la force des sites acides (acide faible vs acide fort). Cet ensemble de

critères peut être rempli par la combinaison de différentes techniques. La spectroscopie d'absorption X au seuil K de l'aluminium est une technique de caractérisation efficace de l'environnement local d'un élément spécifique [7]. Cette technique a également l'avantage de pouvoir être utilisée *in situ*. Les observations spectrales XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) au cours d'une rampe en température (qui seront détaillées au cours du chapitre III de ce travail), montrent l'apparition d'un pic avant la raie blanche entre 300°C et 700°C. Ce pic a été interprété dans la littérature comme étant la signature du site de Lewis tri-coordiné [8], [9]. Cependant, l'attribution précise de ces changements nécessite des calculs théoriques avancés pour une meilleure identification de la structure locale de l'aluminium qui sera à l'origine de ces changements spectraux. Le suivi par spectroscopie infrarouge de molécules sondes qui interagissent avec les sites acides dans une zéolithe est une méthode très efficace de caractérisation de l'acidité des zéolithes [10]. Les bandes associées aux fréquences de vibration des molécules sondes confirment la présence de sites acides faibles et forts lors de la déshydratation des zéolithes, sans pour autant fournir des informations concernant la géométrie de ses sites. Nous allons au cours de ce travail, utiliser deux modèles de zéolithes (beta et mordenite), dans le but de rationaliser le lien entre la structure de ces aluminosilicates cristallins, l'évolution de la géométrie des sites acides au cours de la déshydratation et leurs propriétés acides. Nous utiliserons des calculs quantiques, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dont nous comparerons étroitement les résultats avec des données expérimentales XANES et infrarouge.

Le premier chapitre de ce manuscrit est une étude bibliographique se rapportant à la structure et au comportement en température des zéolithes. Les différentes études expérimentales (XANES, RMN, TPD et infrarouge) utilisés pour la caractérisation de la nature et la force des sites acides des zéolithes à température ambiante et lors du processus de déshydratation ainsi que les différents modèles de structures des sites acides proposés dans la littérature sont détaillées. La conclusion de ce chapitre, est qu'il demeure très difficile de proposer directement à l'aide des techniques d'analyse habituelles, la coordinence des sites aluminium obtenus par déshydratation à haute température. Dans le chapitre II, nous allons utiliser la spectroscopie XANES au seuil K de l'Al en mode *in situ* et la spectroscopie IR (adsorption de molécule sonde CO) pour caractériser les sites acides exposés pour deux types de zéolithes industrielles (NH₄-beta et NH₄-mordenite). Nous allons montrer lors du processus de déshydroxylation que les zéolithes subissent des modifications majeures de leurs structures. Les signatures IR seront interprétées en se basant sur les données issues de la littérature expérimentale et des calculs théoriques des paramètres IR, révélant que le processus de

déshydratation se déroule en deux étapes : la formation des sites de Brønsted suivie par la déshydroxylation de ces derniers. Cette déshydroxylation a abouti à la formation de deux types d'acides de Lewis d'acidité forte et modérée. L'interprétation de l'évolution des signatures XANES au cours du processus de déshydroxylation n'a pas pu se faire de manière précise par manque de données dans la littérature d'où la nécessité d'utiliser une approche théorique afin de mieux interpréter les spectres expérimentaux. La modélisation est l'objet du chapitre III de cette thèse où on s'est intéressé, en utilisant la DFT, au processus de déshydratation des différents sites inéquivalents (sites Si ou Al: sites T) des zéolithes beta et mordénite. Cette partie de l'étude permet de définir la structure des sites formés aux différentes étapes de la déshydratation. Les sites générés dans le chapitre III sont repris dans le dernier chapitre dans le but de calculer leur densité d'état p vide projetée sur l'aluminium qui est proportionnelle au spectre XANES et de les confronter avec les données expérimentales présentées dans le chapitre III. Ces calculs sur les différents sites formés dans les zéolithes beta et mordénite permettra d'interpréter les spectres XANES et d'attribuer les différentes structures spectrales aux différents sites. Le travail se poursuit par la modélisation de l'adsorption de monoxyde de carbone sur les différents sites acides des différentes zéolithes et le calcul des fréquences de vibration associées qui permet d'attribuer les différents signaux enregistrés en infra-rouge. Le chapitre se conclut par une discussion générale qui permet d'attribuer les différents signaux spectroscopiques observés au cours de la déshydratation des deux zéolithes étudiées.

- [1] A. Corma, "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis," *Chemical reviews*, pp. 2373–2420, 1997.
- [2] W. Vermeiren and J.-P. Gilson, "Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry," *Top. Catal.*, vol. 52, no. 9, pp. 1131–1161, 2009.
- [3] D. Barthomeuf, "Zeolite acidity dependence on structure and chemical environment. Correlations with catalysis," *Materials Chemistry and Physics*, pp. 49–71, 1987.
- [4] C. Baerlocher, L. B. McCusker, and D. H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier, 2007.
- [5] J. A. van Bokhoven, A. M. Van der Eerden, and D. C. Koningsberger, "Three-coordinate aluminum in zeolites observed with in situ X-ray absorption near-edge spectroscopy at the Al K-edge: flexibility of aluminum coordinations in zeolites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 24, pp. 7435–7442, 2003.
- [6] G. Crépeau, V. Montouillout, A. Vimont, L. Marley, T. Cseri, and F. Maugé, "Nature, structure and strength of the acidic sites of amorphous silica alumina: an IR and NMR study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 31, pp. 15172–15185, 2006.
- [7] G. Waychunas and G. Brown Jr, *EXAFS and Near Edge Structures III; Hodgts, KA; Hedman, B.; Penner-Hahn, JE, Eds.* Springer-Verlag: Berlin, 1984.

- [8] Y. Kato *et al.*, “Quantification of aluminium coordinations in alumina and silica–alumina by Al K-edge XANES,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 10, pp. 1925–1929, 2001.
- [9] J. Van Bokhoven, H. Sambe, D. Ramaker, and D. Koningsberger, “Al K-edge near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) study on the coordination structure of aluminum in minerals and Y zeolites,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 36, pp. 7557–7564, 1999.
- [10] A. Travert *et al.*, “Parallel between infrared characterisation and ab initio calculations of CO adsorption on sulphided Mo catalysts,” *Catal. Today*, vol. 70, no. 1, pp. 255–269, 2001.

Chapitre I : Bibliographie et démarche de la thèse

I. Zéolithes : propriétés et structures

I.1 Origine du caractère acide des zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux cristallins, naturels ou de synthèse, de formule générale $M_{x/m}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].zH_2O$, avec M un cation compensateur de charge +m [1]-[2].

Les zéolithes sont constituées par un arrangement régulier tridimensionnel de tétraèdres TO_4 ($TO_4=SiO_4$ ou AlO_4^-) liés par des sommets oxygène menant à la formation de différentes structures cristallines [3], [4]. La présence d'atomes aluminium, introduit ainsi une charge négative dans la structure aluminosilicate qui sera compensée par des cations le plus souvent alcalins ou alcalino-terreux (Na^+ , Mg^{2+} , K^+), ou, dans le cas de certaines zéolithes de synthèse par des cations organiques tels que des tétraalkylammonium [5]-[7]. La charge négative de la structure peut également être compensée par des cations H^+ qui rendent la zéolithe acide par le biais des sites de Brønsted Si-OH-Al. La substitution des cations alcalins par des protons se fait suivant deux méthodes:

- 1- Un échange direct dans une solution acide aqueuse si la structure de la zéolithe le permet.
- 2- Par un échange indirect à l'aide d'une solution d'ammonium suivi par une décomposition thermique jusqu'à 400°C de l'ammonium en molécules d'ammoniac et ions H^+ [8], [9].

Ainsi, la teneur en ions H^+ dépend de la quantité d'atomes Al. C'est pour cette raison que le caractère acide d'une zéolithe est défini, en premier lieu, par son rapport Si/Al [10]. Le réseau tridimensionnel formé par l'arrangement des tétraèdres TO_4 conduit à des structures cristallines complexes qui peuvent néanmoins être décrites à partir de 23 unités de constructions secondaires (SBU, secondary building units) [11]. L'enchaînement de ces SBU donne naissance à des cages et des canaux nanométriques (classiquement de 0.6 à 1 nm) qui rendent accessible la structure tridimensionnelle de ces solides aux molécules et conduisent ainsi à une autre propriété particulière aux zéolithes : l'existence d'une microporosité élevée et par conséquent d'une surface spécifique importante [12].

En plus de l'acidité de Brønsted produite par les ponts Si-OH-Al, des sites acides de Lewis peuvent également se former dans la zéolithe, ce qui entraîne un changement de

l'acidité de cette dernière. A la différence des sites acides de Brønsted qui sont des sites structuraux (inhérents à la structure cristalline de la zéolithe), les sites acides de Lewis correspondent à des défauts de structure. Ils sont le plus souvent formés lorsque la zéolithe est soumise à des contraintes physiques ou chimiques comme, par exemple, les traitements thermiques durant lesquels la zéolithe est exposée à la présence de vapeur d'eau ou d'autres produits chimiques, ce qui crée des défauts dans le réseau cristallin. Ces mêmes traitements thermiques peuvent également conduire à une migration des atomes d'Al en dehors du réseau pour former des sites Al appelés sites Al extra-réseau (EFAL). Les atomes d'aluminium de ces sites sont généralement en coordinence octaédrique dans les échantillons hydratés de zéolithe [1,10]. Notons que, quand la teneur en aluminium dans la zéolithe est élevée (ratio Si/Al faible), la probabilité de migration de ces atomes dans les cages de la zéolithe augmente [13].

I.2 Les zéolithes dans les processus de raffinage:

Grâce aux innovations et au haut niveau de maturité atteint dans le domaine de la recherche sur le raffinage du pétrole et la pétrochimie, le pétrole est de nos jours la source principale d'énergie.

Pour cela le pétrole brut doit être transformé selon un processus de raffinage qui comporte plusieurs étapes. Les zéolithes sont des catalyseurs solides possédant un caractère acide, grâce à leurs propriétés acides ces matériaux ont prouvé une grande efficacité dans différents processus de raffinage [13]–[16].

Les sites acides intervenants dans ces réactions sont les sites acides de Brønsted mais des études ont prouvé que l'acidité de ces sites était renforcées par la présence des sites de Lewis vicinaux [18], [19].

Les étapes du raffinage, dans lesquelles les zéolithes interviennent, sont représentées sur la Figure 1. On peut citer en particulier :

- 1- L'isomérisation des paraffines : la qualité de l'essence est mesurée par l'indice d'octane; plus cet indice est élevé plus la capacité de l'essence à supporter les hautes pressions et températures est grande. L'isomérisation des paraffines (sur des zéolithes ou des silice-alumines) d'une coupe pétrolière permet d'augmenter l'indice d'octane en transformant les alcanes linéaires (paraffines) en alcanes ramifiés (isoparaffines).

- 2- Le craquage du pétrole (fluid catalytic cracking): les distillats sous vide contiennent les fractions les plus lourdes du pétrole. Ils sont valorisés via la réaction de craquage catalytique qui permet leur conversion en molécules ramifiées et insaturées de plus petite taille qui permettent d'augmenter l'indice d'octane de l'essence. Les zéolithes jouent un rôle clé dans ce procédé catalytique qui nécessite une acidité de Brønsted forte.
- 3- L'hydrocraquage du pétrole: l'hydrocraquage est la réaction de craquage des distillats sous vide en essence sous une forte pression d'hydrogène. Ce procédé permet la conversion des fractions les plus lourdes en une fraction légère d'indice d'octane plus faible que lors d'un craquage simple et qui peut être utilisée comme carburants dans les transports, lubrifiant ou pour des réactions d'alkylation. Les catalyseurs utilisés dans ce processus sont bi-fonctionnels et le plus souvent constitués de nanoparticules métalliques (pour la fonction hydrogénante) supportées sur des zéolithes (qui apportent l'acidité de Brønsted)

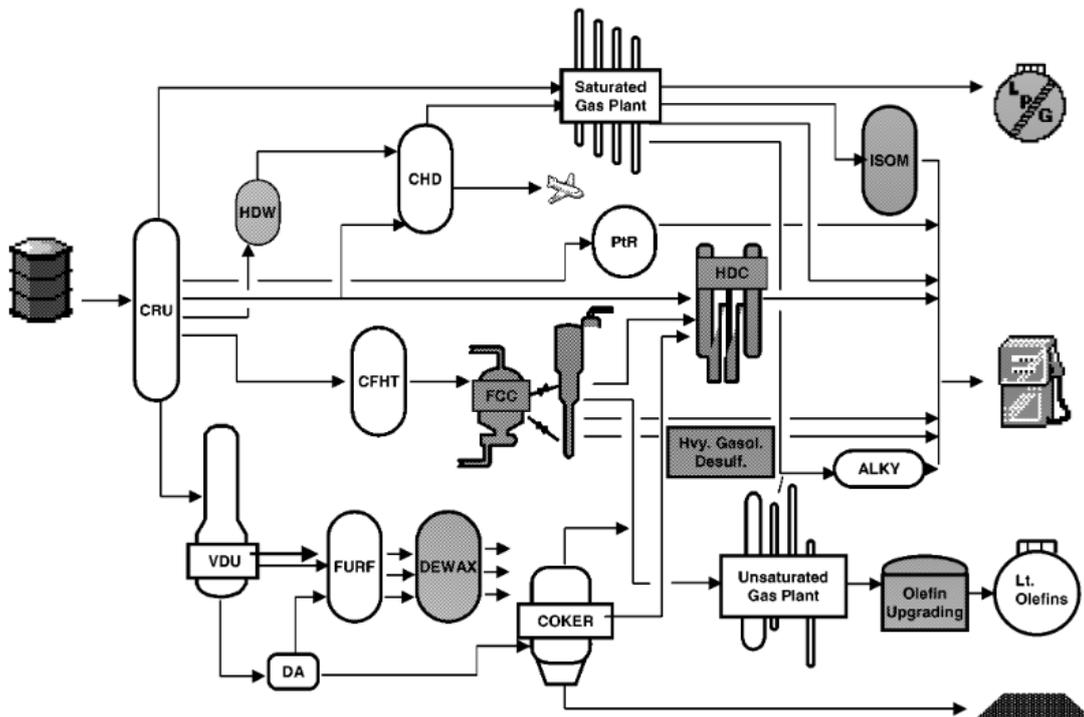


Figure 1 : Processus de raffinage : les étapes qui font appel à des zéolithes sont grisées (CRU – crude distillation unit, HDW – hydrodewaxing, CHD – catalytic hydrodesulfurization, PtR – reforming, ISOM – isomerization, CFHT – catalytic feed hydrotreating, FCC – fluid catalytic cracking, HDC – hydrocracking, ALKY – alkylation, VDU – vacuum distillation unit, FURF – furfural extraction, DEWAX – lube hydrodewaxing, DA – deasphalting) ; extrait de Degnan et al. [16]

Par ailleurs, depuis quelques années l'industrie pétrolière s'intéresse au développement de procédés permettant le traitement des biocarburants. Les zéolithes auront également un rôle à jouer dans ces nouveaux procédés mais cela nécessitera une optimisation de leurs propriétés en particulier en termes de diffusion (et donc de porosité secondaire) et de stabilité en présence d'eau pour étendre leur domaine d'application à la conversion de molécules de grandes tailles et riches en fonctions oxygénées.

Ainsi, vu le large domaine d'applications des zéolithes, un intérêt particulier doit être porté sur la caractérisation, la quantification et l'étude de la force des sites acides, aussi bien Lewis que Brønsted. Connaître la géométrie, la quantité et la force des sites acides de Lewis dans une zéolithe permettrait de faciliter l'attribution du caractère acide ou superacide à une zéolithe ce qui représente une grande importance dans les procédés de raffinage. Cependant il n'y a actuellement pas de consensus général sur la structure et la force de ces différents sites.

I.3 Facteurs contrôlant l'acidité dans les zéolithes

L'acidité d'une zéolithe est induite, pour ce qui est des sites de Brønsted, par les protons compensateurs de charge des ponts Si-O-Al. En ce qui concerne les sites de Lewis, elle est liée à la présence d'atomes d'aluminium en sous-coordination (et donc accepteurs d'électrons) dans les conditions de la réaction. Cependant d'autres facteurs entrent en jeu tels que la dimension des cavités (qui intervient à la fois dans l'accessibilité et dans les effets de confinement) et la structure géométrique des sites, qui en modifiant l'acidité, change la performance catalytique des zéolithes [20]–[23].

I.3.1 L'acidité intrinsèque des sites de Brønsted des zéolithes

La Figure 2 montre la structure d'un site acide de Brønsted d'une zéolithe, l'oxygène de ce site s'associe à trois atomes : H, Al et Si, ce qui n'est pas en conformité avec son caractère bivalent. En conséquence, la structure tri-coordonnée de l'oxygène, similaire à celle dans l'acide fort H_3O^+ , permet d'attribuer la forte acidité des ponts hydroxyles à l'atome oxygène tri-coordonné dans les sites de Brønsted et aux restrictions géométriques imposées par la structure cristallographique [21].

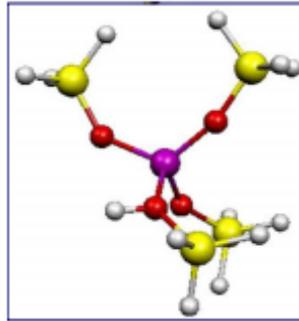
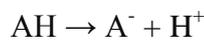


Figure 2: Exemple de la structure d'un site acide de Brønsted dans une zéolithe. Al(violet), O(rouge), H(blanc), Si (jaune) [Extrait de[21]].

I.3.2 Quantification de l'acidité à travers l'énergie de déprotonation liée aux variations d'angles des sites acide de Brønsted

La réaction de déprotonation est la suivante:



L'énergie de déprotonation (DPE) est l'énergie nécessaire pour séparer un proton d'un point Si-OH-Al de la structure d'une zéolithe. Plus l'acidité est forte, plus il est simple de déprotoner un site acide de Brønsted et plus l'énergie de cette réaction (déprotonation) sera faible. Cette énergie dépend fortement de la géométrie des sites acides de Brønsted qui varie d'une zéolithe à l'autre. Pour mettre en évidence cette influence, Nous pouvons par exemple comparer les angles et les DPE de deux zéolithes : la mordénite et la Y toutes deux sous leur forme H (Figure 3). Nous remarquons que les angles des sites Si-O⁻-Al de la mordénite sont, en moyenne, plus grands que ceux de la H-Y et que cela correspond, à une DPE plus petite. En effet la structure de la mordénite permet une plus grande flexibilité ce qui rend possible la formation d'un angle plus large suite à la déprotonation. Cela nous permet de conclure que l'acidité de la H-Y est inférieure à celle de la mordénite. De la même manière les calculs DFT des DPE ont permis d'établir l'ordre d'acidité suivant: *HZSM-5* > *H-mordénite* > *H-faujasite* > *H-silicatée* [25], [26].

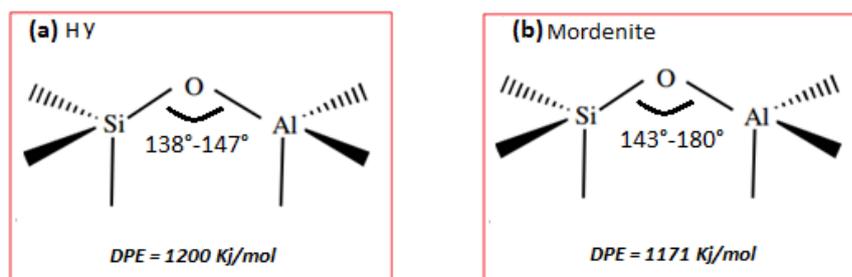


Figure 3: Angles Si-O-Al de la zéolithe H-Y et la mordénite après la déprotonation (Extrait de [21]).

I.4 Présentation des zéolithes utilisées dans ce travail

I.4.1 La zéolithe Mordénite

I.4.1.1 Structure

La mordénite est une zéolithe naturelle que l'on peut trouver sous différentes formes. Par exemple, la forme sodium qui est décrite par la formule: $\text{Na}_5 \text{Al}_5 \text{Si}_{43} \text{O}_{96} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [27]. La porosité de la mordénite est caractérisée par des canaux de section ovale représentés sur la Figure 4(a) (cycles à 12 atomes désignés par la lettre A sur la Figure 4(b), de dimensions $7.0 \times 6.7 \text{ \AA}$) qui ne sont pas interconnectés entre eux (pour la plupart des réactifs, les poches latérales (« side pockets »), désignées par la lettre B et constituées de cycles à 8 atomes, ne permettent pas la diffusion entre eux [28]). La cellule unitaire de la mordénite est orthorhombique et contient 144 atomes de Si ou d'Al dans quatre sites cristallographiques tétraédriques différents notés T1, T2, T3 et T4 (figures 4(c)).

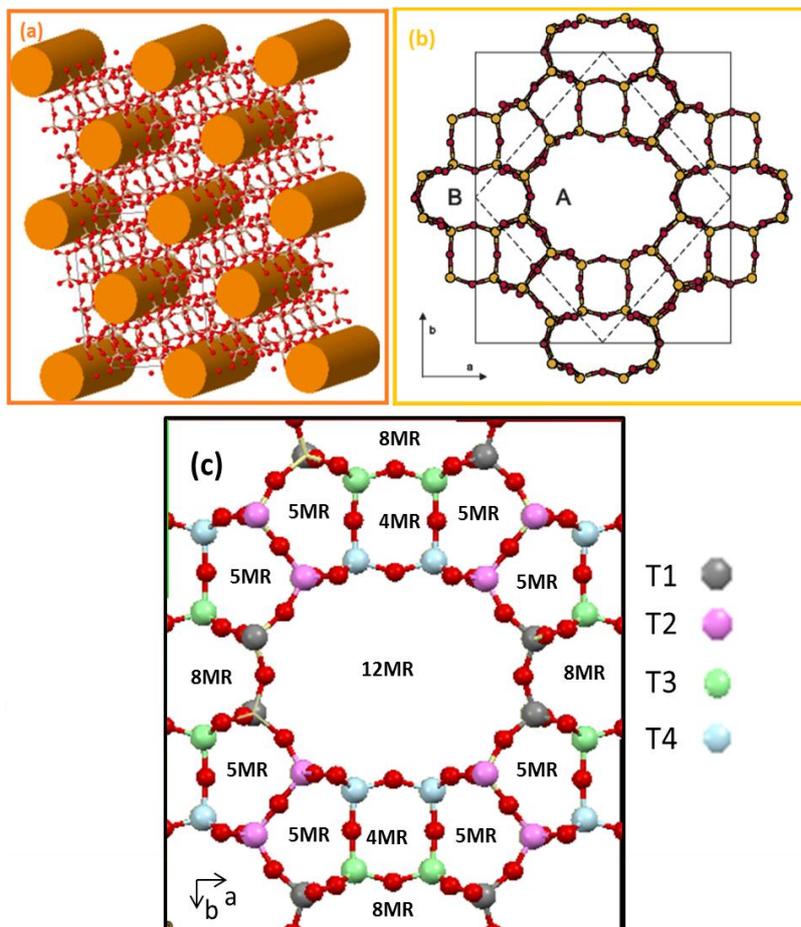


Figure 4: (a) Représentation 3D des cages solides et cavités de la mordénite (extrait de [29]), (b) la géométrie orthorhombique de la mordénite avec la localisation des différents sites T (extrait de [30]) et (c) un exemple de la mordénite avec les positions des quatre sites T (extrait de [31])

La mordénite se présente selon 3 structures cristallographiques différentes selon la composition: (i) la zéolithe purement silicique ainsi que la forme H de la zéolithe silicoaluminique (où les charges positives sont des protons H^+ des ponts Si-OH-Al) ont la symétrie la plus élevée (groupe de symétrie C_{mcm}) ; (ii) la forme aluminosilicatée et contenant des contre-ions Na^+ , c'est une forme qui s'approche de la zéolithe naturelle Na^+ -mordénite, la présence des cations Na^+ en position extra-réseau abaisse la symétrie de la structure ($P2_1/m$ ou $Cmc2_1$) (iii) la forme deshydratée pour laquelle la symétrie est encore abaissée ($Pbcn$). Par ailleurs, sur la base de calculs DFT, Demuth et al. ont montré que la substitution d'atomes de silicium par des atomes d'aluminium conduit à une déformation locale du réseau tétraédrique. Cette déformation est due au fait que les liaisons Al-O sont légèrement plus longues que les liaisons Si-O. Cela provoque des distorsions dans l'environnement local de ces atomes, sans que ces distorsions n'atteignent les seconds proches voisins et le reste de la structure. Dans la forme sodium, cette déformation reste localisée, alors que, pour la forme acide, les distorsions sont beaucoup plus importantes et donc moins localisées. Ceci est dû au fait que les longueurs de liaisons formées Al-OH (zéolithe H-mordénite) sont plus longues que les liaisons Al-O- Na^+ (zéolithe Na^+ -mordénite). Cela est accompagné de distorsions angulaires plus importantes qui se propagent donc sur des distances beaucoup plus larges[32].

La Figure 4(c) montre les positions T des sites acides de Brønsted. Certaines positions sont préférentielles. Il s'agit des sites T3 et T4 (partagés par les cages 8MR, 4MR et 5MR pour les sites T3 et par les cages 12MR, 4MR et 5MR pour les sites T4) et des sites T1, localisés dans les canaux et partagés par les cage 12MR, 8MR et 5MR [33] [34].

La zéolithe mordénite utilisée dans la suite de ce travail est une zéolithe industrielle de ratio Si/Al=10.

I.4.1.2 Domaines d'application

Dans le processus d'hydrocraquage, un métal doit être supporté sur un catalyseur acide pour assurer la réaction d'hydrogénation/déshydrogénation des hydrocarbures (la fonction acide assurant les réactions d'isomérisation et de craquage). Par rapport aux silice-alumines amorphes, la mordénite, comme toutes les zéolithes, possède des sites acides beaucoup plus forts et nécessite une température plus faible pour agir en tant que catalyseur. Elle a aussi l'avantage de se désactiver moins facilement que les ASA au cours de cette réaction. Ainsi, le catalyseur Pt^0 /mordénite est le catalyseur acide commercial qui permet l'obtention du meilleur rendement pour les réactions d'isomérisation (procédés HYSOMER et Cepsa HYSOPAR [35]).

I.4.2 La zéolithe Beta

I.4.2.1 Structure

L'étude et la synthèse de la zéolithe beta a débuté en 1967 avec les travaux de Wadlinger et al. [36]. A la différence d'autres zéolithes, elle a été synthétisée avant la découverte de son analogue naturel, la Tschernichite ($(Ca,Mg,Na_{0.5})(H_2O)_8 [Al_2Si_6O_{16}]$) [37]. Quant à la structure de la zéolithe, les premières informations sur ce sujet ont été publiées en 1988 [38]. Ce délai s'explique par la cristallisation imbriquée de deux polymorphes. La zéolithe beta cristallise selon une symétrie tétragonale d'atomes Si et O (group de symétrie $P4_122$) [39]. La Figure 5 montre la structure de la zéolithe en ne représentant que l'atome T du tétraèdre TO_4 . La particularité de la zéolithe beta est la présence de deux types de canaux : le long des axes y (Figure 5(a)) les canaux 12MR de dimensions $(6.6 \times 6.7 \text{ \AA})$ prennent place, alors que des canaux en zigzag (Figure 5(b)) de dimension plus faibles (canaux 12MR $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$) sont situés le long de l'axe des z .

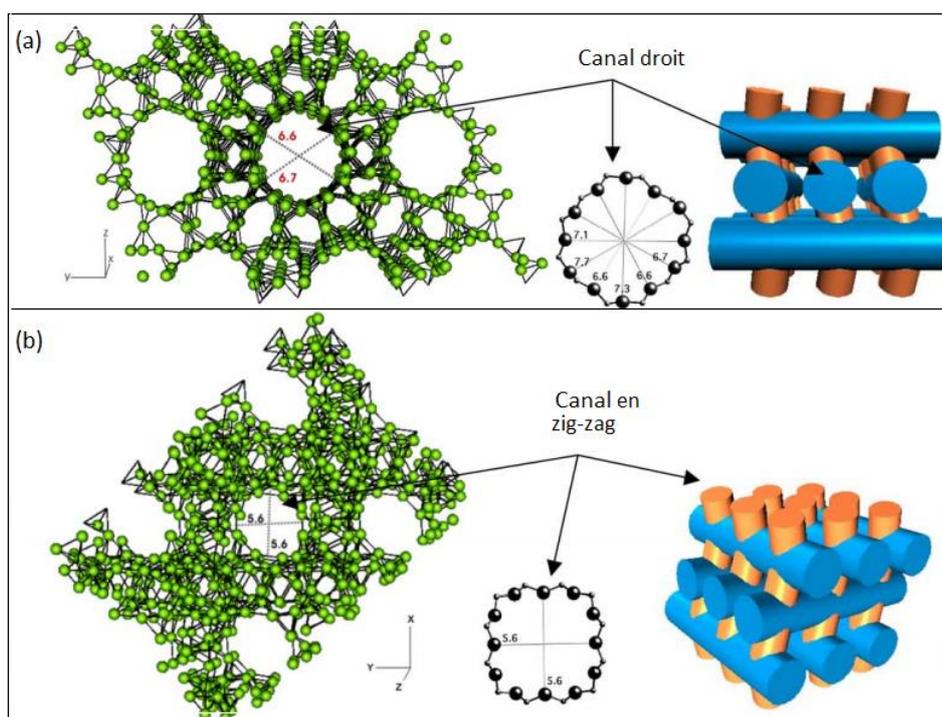


Figure 5: Vues de la zéolithe beta suivant les directions (a) (1 0 0) et (b) (0 0 1). (Extrait de [40])

Comme dans le cas de la zéolithe mordénite, des atomes de Si sur des positions T connues peuvent être substitués par Al, la Figure 6 montre les neuf positions cristallographiques T de la beta [31].

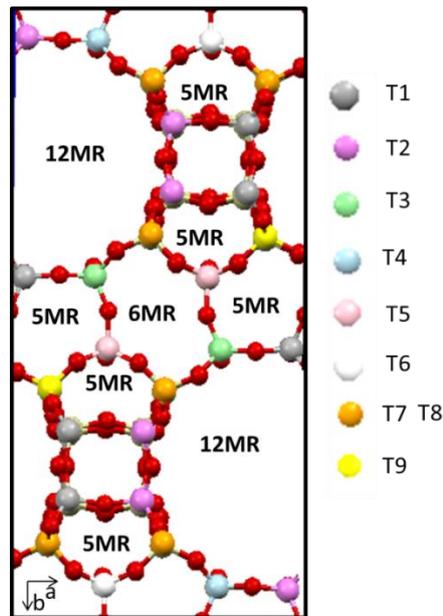


Figure 6 : positions cristallographiques des atomes T de la zéolithe beta

I.4.2.2 Domaines d'application

La séparation des isomères de l'hexane a pour but d'améliorer la qualité du gasoil. Huddersman and Klimczyk [40], [41], ont prouvé que la zéolithe H-beta avait, parmi plusieurs structures zéolithiques, la meilleure efficacité pour cette séparation. Les catalyseurs H-beta sont également utilisés industriellement pour l'alkylation des aromatiques[42].

II. Spectroscopie Infrarouge pour la caractérisation de sites acides:

II.1 Caractérisation expérimentale des sites acides par spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique de caractérisation adaptée à la description des changements structuraux des catalyseurs hétérogènes en conditions *in situ*. Cette technique peut être associée à l'adsorption de molécules sondes. L'avantage de cette association est de caractériser sélectivement les sites de surface (via la perturbation des bandes caractéristiques de ces sites par la molécule sonde) et plus spécifiquement d'identifier sélectivement les sites interagissant avec la sonde en question. Si l'on prend l'exemple de sondes *basiques* (pyridine, NH_3 , CO), leur adsorption sur les différents sites *acides*, induisent des perturbations à la fois sur les liaisons de la molécule sonde adsorbée et sur les liaisons O-H (sites acides de Brønsted) des sites acides du matériau caractérisé.

Ainsi, selon la nature et la force du site acide, différentes liaisons chimiques sont créées et/ou modifiées ce qui a un impact direct sur les fréquences de vibrations du spectre IR [43].

II.1.1 Utilisation de la spectroscopie infrarouge pour l'observation directe des sites acides

La position des vibrations $\nu(\text{OH})$ d'une zéolithe est caractéristique de ses sites acides.

La Figure 7 montre différents types de terminaisons OH susceptibles d'être observées dans une zéolithe [44]:

Les ponts Si-OH-Al qui sont la signature de l'acidité de Brønsted dans les zéolithes.

Les groupes silanol SiOH issus des défauts dans la structure des zéolithes (on les retrouve en particulier à la surface des particules ou sur des échantillons désaluminés)

Les sites Al-OH extra-réseaux

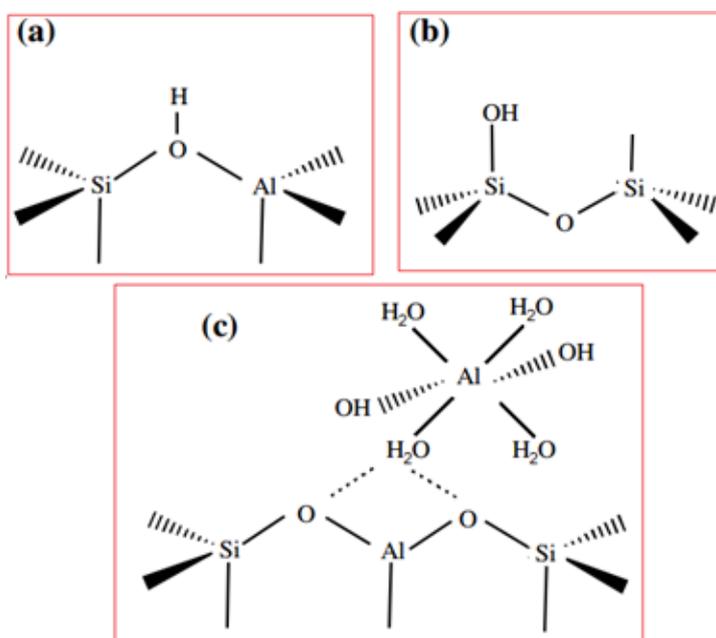


Figure 7: (a) Structure des sites acides de Brønsted, (b) le groupement silanol (c) un exemple de structure hydratée d'un site extra-réseau $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (extrait de [45]).

La fréquence de vibration de la liaison O-H est liée à la force du site acide : plus la liaison OH est faible, plus la fréquence de vibration diminue ce qui indique une augmentation de la force du site acide [21].

La Figure 8 montre le spectre IR d'une zéolithe H-mordénite . On distingue quatre bandes dans la zone des bandes $\nu(\text{OH})$ [46]: à 3745 cm^{-1} une bande caractéristique de la présence de silanols Si-OH; à 3610 cm^{-1} une bande caractéristique de la liaison O-H des ponts Si-(OH)-Al présents dans les canaux de 12 MR, alors que les deux épaulements à basse

fréquence (3589 cm^{-1} et 3582 cm^{-1}) sont les signatures de deux sites acide de Brønsted situés dans les cages 8MR et dont les positions sont proches [23], [47], [48]. Ce spectre ne présente pas de bandes OH de l'aluminium extra-réseau généralement associé dans la littérature à la présence d'une bande vers 3665 cm^{-1} [28], [49]–[53].

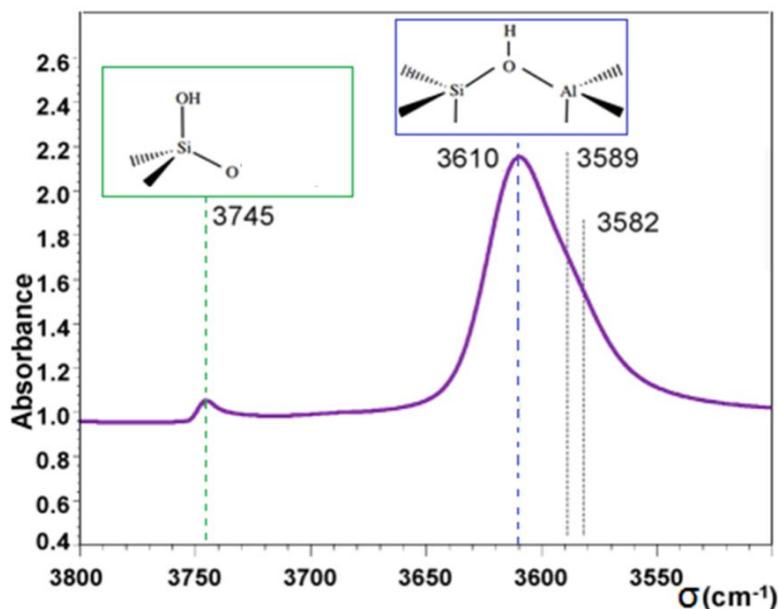


Figure 8 : Spectre IR des bandes de vibration $\nu(\text{O-H})$ d'une zéolithe H-mordénite (extrait de [46]).

D'une manière plus générale, pour la majorité des zéolithes sous leur forme H, les spectres IR dans la zone de vibration d'élongation O–H des hydroxyles présentent essentiellement deux bandes: Une bande vers 3747 cm^{-1} qui est caractéristique de la présence des groupes silanols (Si-OH) [54] et une bande vers 3610 cm^{-1} attribuée au mode de vibration OH des ponts Si-OH-Al de la zéolithe [55], [56]. Dans certains cas, cette dernière bande est subdivisée en plusieurs bandes de faible et haute fréquences caractéristiques de sites acides localisés à différents endroits de la structure de la zéolithe.

II.1.2 Utilisation de la spectroscopie infrarouge pour la caractérisation des sites acides par adsorption de molécules sondes

II.1.2.1 Le choix de la molécule sonde :

Le choix des molécules sondes est important et se fait suivant plusieurs critères tels que :

- La géométrie de ces molécules : par exemple dans le cas des zéolithes les molécules de grandes tailles ne pourront pas se diffuser facilement dans les petites cages [57].

- la capacité des molécules sondes à créer des perturbations pouvant être distinguées par spectroscopie est un facteur primordial dans le choix des molécules sondes. Ainsi, un déplacement de signaux ou un 'Shift' dans les spectres IR doit être bien éloigné et visible par rapport à la position de référence pour pouvoir l'interpréter et le coefficient d'extinction de la vibration doit être suffisamment élevé pour permettre une bonne détection [57].

- la molécule sonde ne doit pas réagir avec les sites de surface (elle ne doit pas se décomposer)

La pyridine, l'ammoniac et le monoxyde de carbone sont des molécules sondes souvent utilisées pour étudier l'acidité des zéolithes par spectroscopie infrarouge.

II.1.2.2 Exemple d'une molécule sonde, le CO

Le monoxyde de carbone est une sonde importante pour la caractérisation des sites acides. En effet c'est une base faible incapable d'arracher un proton mais dont interaction avec les groupes hydroxyles par le biais de l'atome carbone affecte le proton. Cette molécule interagit avec tous les types de sites acides (Lewis ou Brønsted, fort ou faible) et, du fait de sa petite taille, elle diffuse aisément dans la porosité des zéolithes et peut accéder à des sites acides qui sont inaccessibles à des sondes basiques de plus grande taille telle que la pyridine. Par exemple, la taille des molécules de pyridine ne leur permet pas d'accéder aux protons localisés dans les « side pockets » de la mordenite alors que les molécules de CO peuvent y accéder [28]. Du fait de la faible interaction entre cette molécule et les sites acides, les expériences d'adsorption de CO sont réalisées à basse température (environ 100K).

La Figure 9 montre les modes d'adsorption du CO sur les différents sites acides d'une zéolithe.

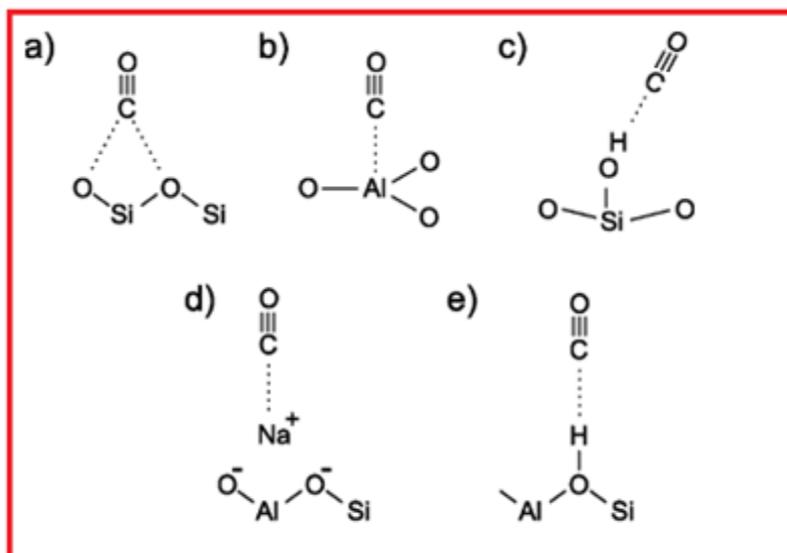


Figure 9: Différents modes d'adsorption du CO sur les sites acides dans une zéolithe : (a) adsorption non spécifique (interaction électrostatique à longue distance, CO physisorbé), (b) sur un site Al tri coordonné, (c) sur des sites silanol Si-OH, (d) sur un cation extra réseau et (e) sur un site de Brønsted (extrait de [30])

Des déplacements importants dans les bandes de vibrations IR à la suite de l'adsorption du CO peuvent être observés. Par exemple, entre la fréquence de vibration de départ du CO (pseudo-liquid) physisorbé à 2138 cm^{-1} , un déplacement de $32\text{-}42\text{ cm}^{-1}$ est observé lors de l'adsorption du CO sur les sites acides de Bronsted ($2170\text{-}2180\text{ cm}^{-1}$). Les déplacements de la bande de vibration du CO adsorbé peuvent aller jusqu'à 2240 cm^{-1} pour des interactions avec les sites acides forts de Lewis [58], [59].

Les spectres infrarouge du CO adsorbé sur une zéolithe H-Y prétraitée à différentes températures (jusqu'à 873K) puis réhydratée sont représentés sur la Figure 10 [60].

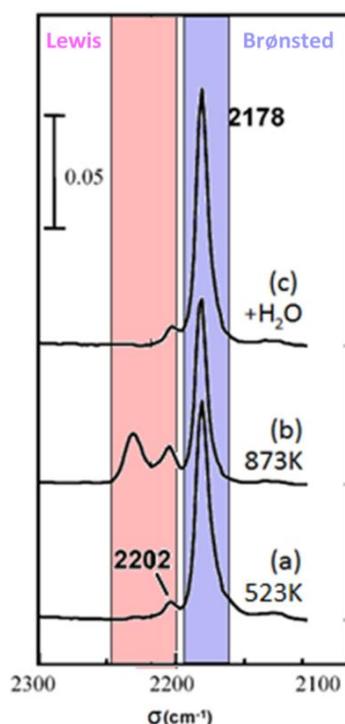


Figure 10: Spectres IR du CO adsorbé sur la zéolithe H-Y. (a) Avant formation des sites acides de Lewis (traitement thermique à température modérée) (b) formation des sites acide de Lewis à 873K et (c) après ré-adsorption des molécules d'eau (Extrait de[60])

Après prétraitement à température modérée (523 K) les sites acides observés sont des sites acides de Brønsted (bande à $\approx 2178 \text{ cm}^{-1}$) et des sites acides de Lewis faibles (bande à 2002 cm^{-1}). Quand la température de prétraitement est augmentée à 873K, la bande associée aux sites de Brønsted décroît en intensité, celle associée aux sites de Lewis faibles augmente légèrement et une nouvelle bande est observée, associée à la formation de sites acides de Lewis forts. L'augmentation des sites acides de Lewis et la diminution des sites acides de Brønsted avec la température de prétraitement est attribuée à la déshydroxylation de la zéolithe avec la température. Cette déshydroxylation semble cependant présenter une certaine réversibilité puisque l'intensité de la bande associée au CO sur les sites acides de Brønsted augmente quand l'échantillon est exposé à de la vapeur d'eau alors que les bandes associées au CO sur les sites acides de Lewis (fort et faible) diminuent, voire disparaissent.

Concernant l'existence de deux types d'acide de Lewis de force différente, mise en évidence lors d'expériences d'adsorption de CO (bandes à $2030\text{-}2040 \text{ cm}^{-1}$ (Lewis forts) et $2180\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$ (Lewis faibles)), deux structures différentes ont été proposées (voir Figure 11) : les sites acides de Lewis forts seraient associés à des atomes d'aluminium strictement tri-coordonnés, alors que les sites acides de Lewis faibles seraient associés à des atomes

d'aluminium en coordination intermédiaire et formés par interaction entre un atome d'aluminium tri-coordonné et un atome d'oxygène du réseau[61]. Il pourrait également s'agir d'atomes d'aluminium pentacoordinnés localisés en position extra réseau [30].

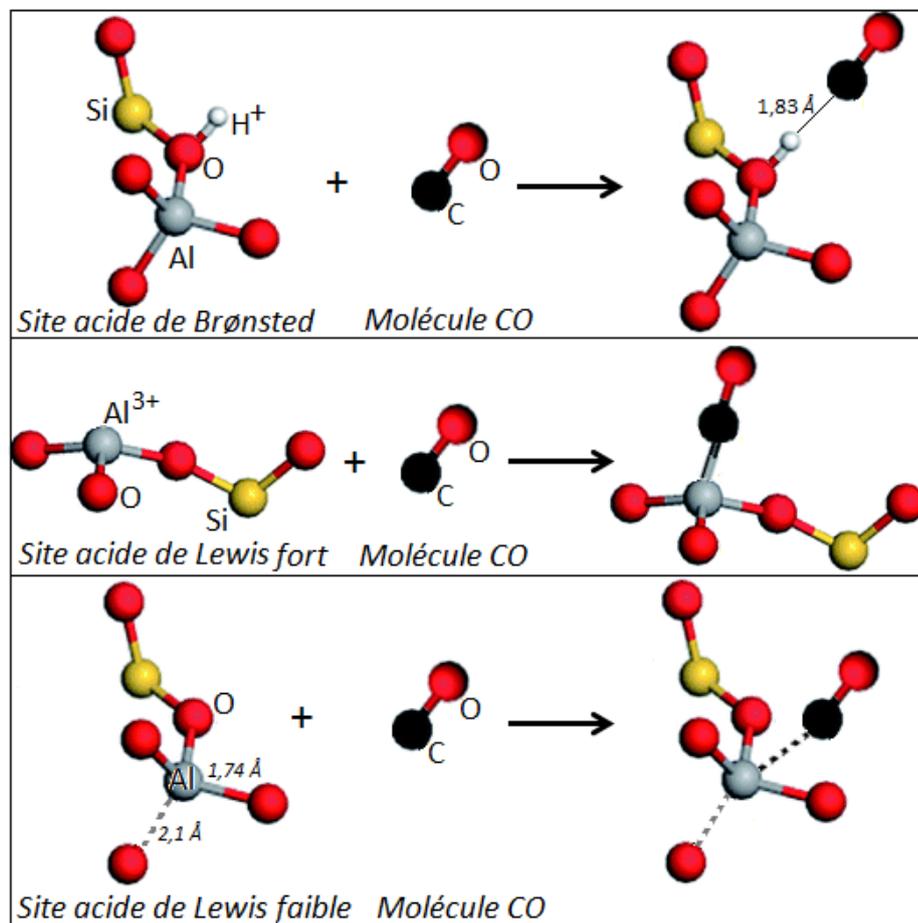


Figure 11 : Adsorption du CO sur les sites acides de Brønsted (a), de Lewis fort (b) et de Lewis faible (c) (d'après [61])

II.2 Les méthodes de calcul *ab-initio* en spectroscopie IR

Les études théoriques ont l'avantage de fournir des explications et des vérifications aux résultats expérimentaux à l'aide du calcul d'un certain nombre de paramètres comme la position la plus stable des atomes et la fréquence de vibrations de liaisons entre les atomes. Il est ainsi possible de calculer les énergies d'adsorption ainsi que les fréquences de vibrations des molécules sondes sur les ponts OH (sites acides Brønsted), les groupes silanols (Si-OH) ainsi que les sites de Lewis Al tri-coordinés [62].

II.2.1 Calcul théorique des fréquences de vibration du CO sur les sites acides de Brønsted

Le code VASP qui permet des calculs DFT périodiques, a beaucoup été utilisé pour l'étude des propriétés des vibrations du CO sur les sites acides des zéolites [30], [62]–[65].

Pour effectuer de tels calculs, la première étape consiste à trouver la structure idéale afin d'imiter une zéolithe. Il peut s'agir du site actif seul (modèle cluster), d'un modèle avec une périodicité monodimensionnelle (modèle « chaîne »), bidimensionnelle (modèle « slab ») ou tridimensionnelle (modèle « bulk »). Bucko et al. ont testé l'influence du choix du modèle dans l'étude de l'adsorption du CO dans une mordenite. Le calcul des énergies d'adsorption du CO selon ces différents modèles est reporté dans Tableau 1. On peut remarquer que l'énergie d'adsorption calculée avec le modèle cluster est éloignée de celle obtenue avec le modèle bulk (écart de 7.9 kJ.mol^{-1}) et que les modèles intermédiaires (mono et bi-dimensionnels) n'apportent qu'une légère amélioration. Ces écarts importants entre les modèles simplifiés et le modèle Bulk sont attribués d'une part au fait que dans les modèles simplifiés les atomes voisins du site acide sont remplacés par des H et à l'absence des contraintes géométriques dans les formes clusters par rapport à celles présentes dans le cas des modèles Bulk [62].

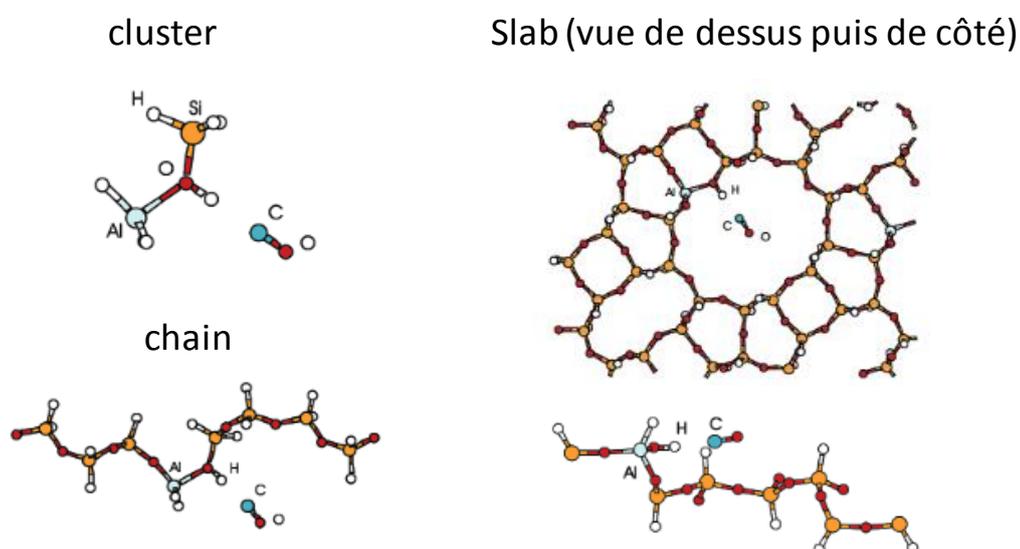


Figure 12 : les différents modèles utilisés pour le calcul de l'énergie d'adsorption de CO dans la mordenite (Extrait de[62])

model	ΔE_{ads} (kJ/mol)	ν_{CO} (cm ⁻¹)
cluster	16.5	2183
chaîne	13.3	2173
slab	17.8	2172
bulk (<i>Grande cage</i>)	24.4	2178

Tableau 1: Energies d'adsorption du CO sur les sites acides de Brønsted représentées par différents modèles ainsi que les fréquences de vibration du CO (d'après[62]).

En plus des interactions du CO avec les sites acides de Brønsted dans les canaux principaux (cycles à 12T), il est possible de modéliser l'interaction du CO avec les sites acides de Brønsted localisés dans les petites cages (8 MR). Les différents sites d'adsorption sont représentés sur la Figure 13, accompagnés dans le Tableau 2 des énergies d'adsorption et des fréquences de vibrations correspondantes.

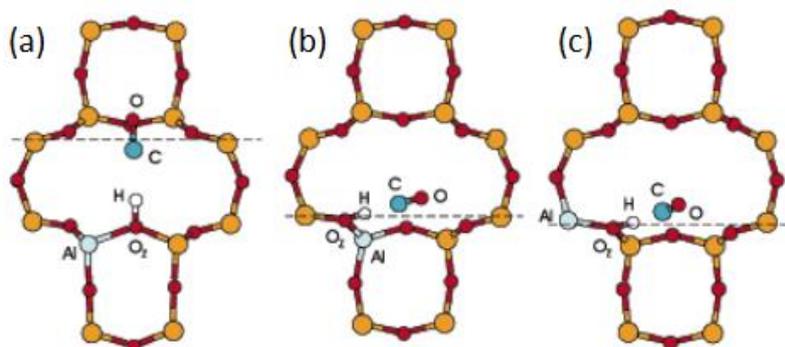


Figure 13: Différents modes d'adsorption du CO sur les sites acides de Brønsted dans les cages à 8 atomes T d'une zéolithe mordénite (Extrait de[62])

	ΔE_{ads} (kJ/mol)	Distance CO (Å)	Distance OH (Å)	$\tilde{\nu}_{CO}$ (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}_{OH}$ (cm ⁻¹)
Grande cage	24.4	1.906	1.000	2178	3205
Petite cage					
(a)	18.9	1.926	1.000	2179	3070
Petite cage (b)	7.9	1.773	1.012	2199	2991
Petite cage (c)	12.8	1.791	1.001	2186	3025

Tableau 2: Comparaison entre les énergies d'adsorption du CO sur les sites acides de Brønsted de la grande cage (12MR) et la petite cage (8MR) (d'après [62])

Il est évident, à partir du Tableau 2, que les fréquences de vibrations des OH localisées dans les petites cages sont inférieures que celles calculées pour les OH localisés dans les grandes cages. Cette tendance n'est pas retrouvée lors de l'adsorption du CO sur ces sites, puisque d'après le tableau 2, les fréquences de vibrations du CO en interactions avec le groupe OH dans les petites cages sont beaucoup plus élevées que celle calculées pour ces interactions dans les cages 12MR. D'après les travaux expérimentaux, seuls les OH localisés dans les poches latérales (les poches qui connectent les grands canaux à 12 atomes T aux petits canaux à 8 atomes T) sont accessibles aux sondes suffisamment petites (et donc en particulier à CO). Cela correspond à la position (a) de la figure 13. Les deux autres positions ((b) et (c)) étant inaccessibles au CO, les $\nu(\text{CO})$ calculées pour ces positions ne peuvent pas être comparées à des résultats expérimentaux. Les fréquences de vibration (déterminées expérimentalement) du CO sur les sites acides de Brønsted de la mordenite sont : 2177 cm^{-1} pour les sites acides situés dans les canaux et 2169 cm^{-1} pour les sites situés dans les poches [28].

II.2.2 Calcul des fréquences de vibration du CO sur un site Al-tri coordiné réseau.

Le calcul de la fréquence de vibration du CO adsorbé sur un Al_{tri} réseau de la mordenite a été effectué par Bucko et al. [59]. Un décalage d'environ 62 cm^{-1} par rapport à la fréquence de vibration du CO dans le vide a été obtenu. En outre, une forte adsorption a lieu lors de cette interaction et se traduit par une énergie de 52 kJ/mol . Cette valeur est, en particulier, nettement plus élevée que celle calculée pour le CO adsorbé sur les sites acides de Brønsted (de l'ordre de 24 kJ/mol). Les valeurs des $\nu(\text{CO})$ du CO sur les sites acides Lewis (2193 cm^{-1}) et les Brønsted (2179 cm^{-1}) sont cohérentes avec les valeurs de $\nu(\text{CO})$ observées expérimentalement ($2180\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$ pour les sites de Lewis modérés et 2175 cm^{-1} pour les sites de Brønsted. A noter que ces calculs ne permettent pas de proposer une attribution pour la bande localisé à plus haut nombre d'onde et associée aux sites de Lewis les plus forts (ca. $2230\text{-}2240 \text{ cm}^{-1}$).

Bolis et al. ont également calculé l'énergie de liaison lors de l'adsorption de CO sur deux modèles d' Al_{tri} réseau et ont comparé ces valeurs à celles obtenues pour l'adsorption de CO sur des ponts Si-OH-Al. Les énergies de liaisons (BE, binding energy) de CO sur les Al_{tri} (BE=64 ou $84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), c'est-à-dire sur les sites de Lewis sont nettement plus élevées que celle du CO sur les ponts Si-OH-Al (BE= $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) c'est-à-dire sur les sites acides de Brønsted [66]. Dans des travaux ultérieurs, la même équipe a étudié l'adsorption de CO sur un autre type de site acide de Lewis réseau, les Al_{tri} « masqués » formés par l'interaction d'un

Al_{tri} avec un oxygène du réseau) [61]. La valeur de l'énergie de liaison de CO sur ce type de site est intermédiaire entre les deux précédentes (30 kJ.mol⁻¹).

II.2.3 Calcul des fréquences de vibration du CO sur les autres sites acides

En plus de l'aluminium de Lewis réseau (décrit dans la partie précédente), d'autres sites de Lewis 'extra-réseau' peuvent exister dans les zéolites et avoir une influence importante sur l'acidité des zéolites [18],[19],[67]. Ces sites peuvent apparaître au cours de la calcination, la désalumination et dès la synthèse de la zéolithe [68]–[70]. Les différents sites possibles (Al³⁺, AlO⁺, Al(OH)₂⁺, AlOOH, Al(OH)₃, Al(OH)₂⁺) sont représentés sur la Figure 14.

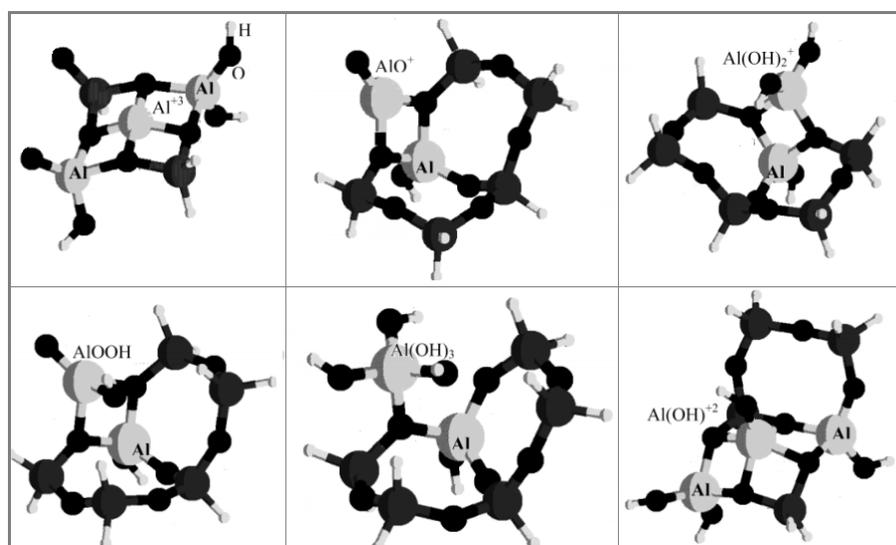


Figure 14: Géométries optimisées par DFT des différents types d'Al extra-réseau susceptibles d'être formés dans une zéolithe Y (Extrait de [70]).

Benco et al. [72] ont étudié, à partir des calculs périodiques DFT, le comportement du cation Al³⁺ extra réseau déposé dans les cages à 8, 6 et 5 atomes T de la mordénite. La Figure 15 montre les géométries optimisées du réarrangement établi dans les petites cages dans lesquelles on a ajouté un Al³⁺.

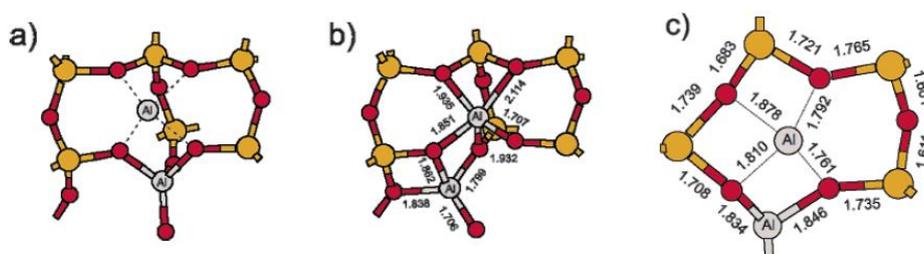


Figure 15 : (a) & (b) Géométries un cycle à 6 atomes T en présence d'un Al³⁺ extra-réseau : (a) avant réarrangement ;(b) après ; (c) géométrie après réarrangement pour un cycle à 5 atomes T en présence d'un Al³⁺ en position extra-réseau (Extrait de [72])

La cage à 6 atomes T subit, grâce à sa grande flexibilité, une reconstruction importante après l'incorporation d'un Al^{3+} et quatre à cinq nouvelles liaisons Al-O sont construites entre l'aluminium extra réseau et des atomes d'oxygène du réseau. Ceci conduit à 4 liaisons Al-O dont les longueurs sont proches (entre 1.70 et 1.93 Å) des liaisons Al-O conventionnelles (entre 1.7 et 1.85 Å) auxquelles s'ajoutent une liaison plus longue (2.1 Å). L'aluminium extra réseau sous coordonné conserve donc une acidité de Lewis. Dans le cas d'un Al extra-réseau au centre d'une cage à 5 atomes T, le calcul indique uniquement une relaxation mineure de la structure, l'aluminium reste hors du plan du cycle à 5 atomes T et est situé des distances comprises entre 1.74 et 1.87 Å des quatre atomes d'oxygène dans une géométrie quasi-plane (ce qui laisse la position axiale complètement libre pour une interaction avec des molécules basiques). Ces distances légèrement supérieures aux valeurs classiquement observées pour un aluminium en coordinence tétraédrique sont attribuées à la rigidité du cycle à 5T. L'absence de reconstruction signifie que le cation Al^{3+} n'est pas stabilisé dans cette position ce qui se traduit par des énergies beaucoup plus élevées que dans le cas de la localisation de l' Al^{3+} dans les cycles à 6.

Le calcul des énergies d'adsorption du CO sur les divers sites extra-réseau indique une énergie de l'ordre de 140 kJ.mol^{-1} pour les sites de Lewis les plus forts (Al^{3+} localisé dans les cycles à 5T) et de 50 kJ.mol^{-1} pour les sites de Lewis les plus faibles (Al^{3+} localisé dans les cycles à 6T), soit une valeur similaire à celle reportée par la même équipe pour l'énergie d'adsorption du CO sur un aluminium tri-coordonné du réseau [62]. Les fréquences de vibration calculées ($\nu(\text{CO})$) du CO en interaction avec les sites Al tri-coordinés réseau et l' Al^{3+} extra réseau localisé dans les cycles à 6T en sont cohérente avec les valeurs expérimentales de position de la bande $\nu(\text{CO})$ adsorbé sur les sites acides de Lewis faibles ($2180\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$). L'énergie d'adsorption de CO sur les sites de Lewis les plus forts (ca. 2250 cm^{-1}) correspond cependant à une valeur de $\nu(\text{CO})$ supérieure à celle observée expérimentalement ($2220\text{-}2240 \text{ cm}^{-1}$). Pour arriver à une énergie d'adsorption plus en cohérence avec les valeurs expérimentales, ces auteurs ont proposé l'adsorption de deux molécules de CO sur les sites de Lewis les plus forts.

Le diagramme de la Figure 16 présente toutes les bandes de vibration du CO sur les différents sites acides proposés précédemment par rapport à la bande de fréquence de vibration du CO seul en phase gaz et compare les valeurs calculées aux valeurs mesurées expérimentalement. Les valeurs calculées attribuées à des sites acides de Lewis forts correspondent à des Al^{3+} extra-réseau localisés dans les cycles à 5 alors que les valeurs

calculées attribuées aux sites acides de Lewis faibles correspondent à des Al^{3+} extra-réseau localisés sur les cycles à 6 et aux atomes d'Al_{tri} réseau.

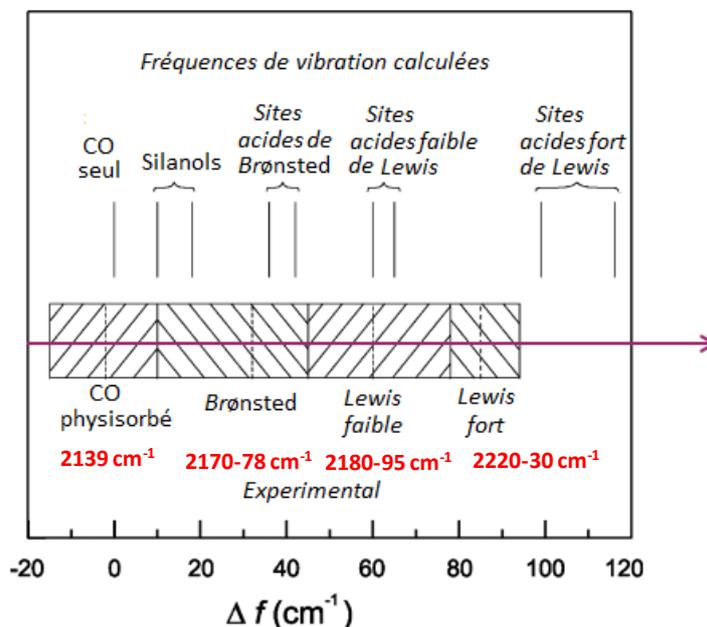


Figure 16: Comparaison entre les fréquences de vibration (calculées et expérimentales) du CO adsorbé dans la mordénite par rapport à sa fréquence en phase gaz (d'après[72]). Les valeurs expérimentales(en rouge) sont celles de la référence[73].

III. RMN des sites acides

III.1 Caractérisation expérimentale des sites acides par RMN

L'environnement local des atomes Al dans les zéolithes est très souvent étudié par la spectroscopie RMN ^{27}Al MAS (RMN: Résonance Magnétique Nucléaire, MAS: Magic Angle Spinning). Le spectre RMN d'un atome d'aluminium est le résultat de la combinaison de trois paramètres : Le déplacement isotrope (δ_{iso}), qui dépend principalement du nombre de premiers voisins oxygènes, la constante de couplage quadripolaire (C_q) et le paramètre d'asymétrie (η). Ces deux derniers paramètres sont les paramètres du tenseur du gradient de champ électrique et dépendent donc de la distribution de charges autour de l'aluminium (et donc de la géométrie de son environnement). Les valeurs de ces trois paramètres renseignent sur la coordinence et l'environnement des atomes aluminium [69], [71]. Les atomes d'aluminium en environnement tétraédrique et octaédrique bien symétriques sont facilement détectables en RMN ^{27}Al MAS car ils ont une constante quadripolaire et un paramètre d'asymétrie suffisamment faibles pour être moyennés par une rotation à une vitesse raisonnable à un champ magnétique courant. Par exemple, pour un aimant de 19.6 T (833

MHz) et une vitesse de rotation de 25 kHz (ce qui correspond actuellement à un spectromètre très performant que l'on trouve encore rarement dans les laboratoires), il est possible d'observer en RMN MAS des sites aluminium ayant des constantes quadrupolaires inférieures à 18 MHz (pour $\eta=1$). Pour un champ plus classique (9.4T soit 400 MHz), la valeur maximale possible de C_q est de 9 MHz (toujours pour $\eta=1$). Au-delà de ces valeurs, les interactions quadrupolaires ne peuvent plus être moyennées par rotation à l'angle magique. Les sites Al concernés donnent alors lieu à des pics tellement larges qu'ils ne sont plus détectables dans les conditions classiques et sont pour cela souvent qualifiés d'atomes d'aluminium invisible par RMN[74].

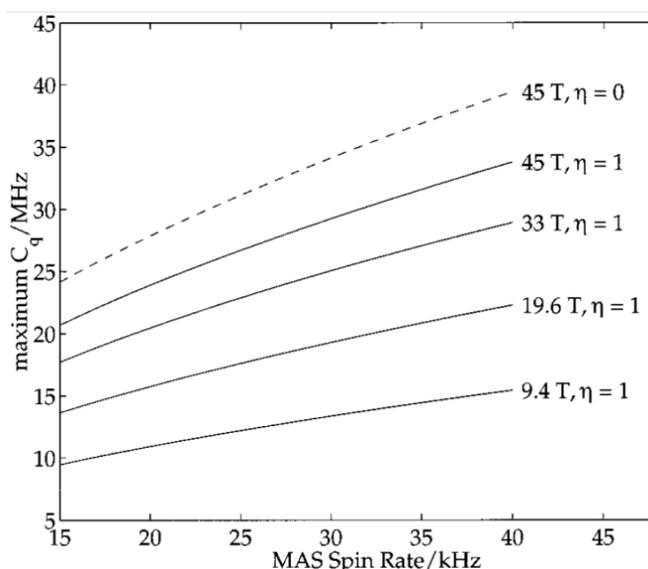


Figure 17 : valeurs maximales de C_q pour lesquelles il est possible d'obtenir un spectre RMN ^{27}Al MAS moyenné par la rotation en fonction du champ magnétique, du paramètre d'asymétrie et de la vitesse de rotation (extrait de [75])

Quand la zéolithe est hydratée ou sous la forme ammonium (cations NH_4^+ en compensation de charge) les atomes d'aluminium réseau sont dans une symétrie tétraédrique presque parfaite et présentent donc des valeurs de C_q assez faibles (de l'ordre de 3.8 MHz)[76]. Lorsque l'ammoniac ou l'eau est désorbé, ce qui correspond à la forme H des zéolithes, la formation des ponts Si-OH-Al, induit une perte de symétrie tétraédrique et une distorsion est créée, ce qui introduit des valeurs de constante quadrupolaire élevées (de l'ordre de 16 kHz[76]) qui ont des effets directs sur l'élargissement et parfois la disparition totale des signaux RMN pour les raisons décrites plus haut. C'est pour cela qu'il est conseillé de réhydrater les échantillons de zéolithe avant la mesure d'un spectre RMN MAS : la réhydratation va en particulier permettre de transformer le pont $\equiv\text{Al-OH-Si}$ en une paire $\{\text{Al}(\text{OSi})_4^-, \text{H}_3\text{O}^+\}$ dans laquelle l'atome d'aluminium est en symétrie tétraédrique régulière. De la même façon, suite à la réhydratation, certains des atomes aluminium sous-coordinés

vont pouvoir augmenter leur coordinence à 6 (par interaction avec des molécules d'eau) et, par conséquent, gagner en symétrie et être plus facilement visible par RMN ^{27}Al MAS. L'inconvénient de cette réhydratation est qu'elle correspond à une modification importante de l'environnement des atomes d'aluminium et que les informations obtenues concernant la coordination des atomes d'Al dans l'échantillon réhydraté ne sont pas forcément transposables à l'échantillon en conditions de réaction, c'est à dire déshydraté.

La Figure 18 montre l'évolution du spectre RMN ^{27}Al d'une zéolithe H-beta en fonction de son degré d'hydratation (travaux de Zhao et al. [71]) : l'échantillon ayant subi une calcination suivie d'une réhydratation partielle contient 21 molécules d'eau par maille (spectre a), deux pics apparaissent, l'un aux alentours de 0 ppm et l'autre de 55ppm. Le signal à 55ppm est attribué à la présence des sites Al tétraédriques (les atomes d'aluminium en substitution tétraédrique dans le réseau de la zéolithe), il apparait sur ce spectre comme assez distordu, du fait que l'hydratation de l'échantillon n'est que partielle. Le pic à environ 0ppm correspond à des atomes d'aluminium en coordinence octaédrique il a été attribué dans la bibliographie à des atomes d'aluminium soit partiellement connectés au réseau soit totalement déconnectés[77], [78]. Sur la base des travaux récents de Zhao et al., ce pic fin (donc caractéristique d'un atome d'aluminium dans un environnement octaédrique symétrique) pourrait correspondre à un Al^{3+} extra-réseau ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$).

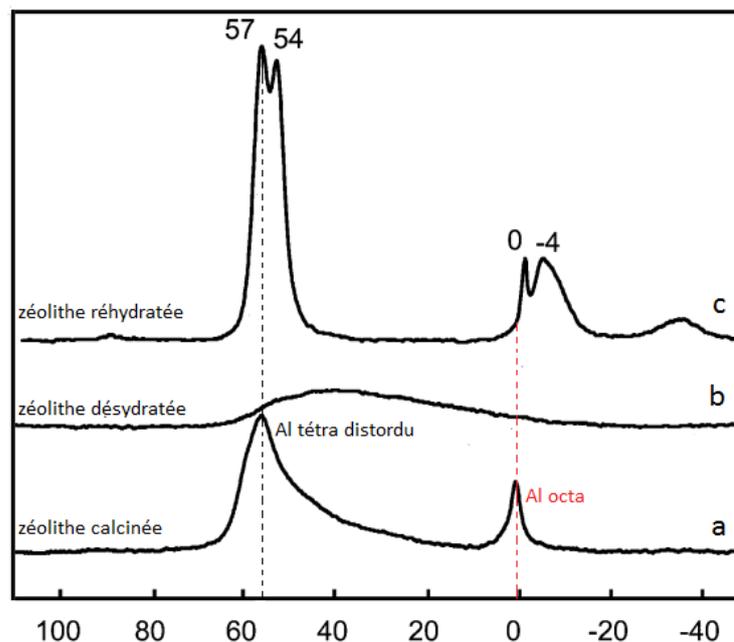


Figure 18: spectres RMN de la zéolithe H-beta (Si/Al =19) pour différentes proportions d'eau présente par cellule unitaire : (a) calcination simple (21 H_2O /cellule unitaire), (b) déshydratation sans ajout d' H_2O complète (c) saturation en H_2O de (a) (Extrait de [71])

Si on procède à une réhydratation complète de l'échantillon (courbe c) on observe un affinement général des pics ce qui se traduit par l'observation de deux pics distincts dans la zone des Al tétraédriques (57 et 54 ppm) et deux autres dans la zone des Al octaédriques (0 et -4 ppm). Le dédoublement des pics est attribué à la position des sites Al dans la zéolithe [71].

Si l'échantillon précédent est au contraire totalement déshydraté on observe un élargissement remarquable du spectre RMN ainsi que la disparition totale du pic à 0 ppm de la zéolithe H-beta (spectre b). En effet, la déshydratation entraîne la formation de nouveaux sites sous coordonnés qui perdent ainsi la symétrie initialement présente dans les sites octaédriques, alors que, pour les sites tétraédriques, la formation des ponts Si-OH-Al diminue la symétrie autour de l'atome d'aluminium, ce qui se traduit par une augmentation importante de la constante quadripolaire (des expériences ^{27}Al MQ MAS réalisées par Zhao et al. indiquent des valeurs de $C_q = 6.5$ et 17.6 MHz pour les deux sites Al tétraédriques au lieu de 2.7 et 3.8 MHz dans l'échantillon complètement hydraté) [79]–[81]. Par ailleurs, cet élargissement conduit à une diminution de l'aluminium détectable (70 % contre 97 % dans l'échantillon calciné et 100% dans l'échantillon complètement hydraté) et l'analyse ^{27}Al MQ RMN MAS de la zéolithe H-beta déshydratée ou partiellement hydratée met également en évidence la présence d'aluminium en coordination 5.

III.2 Calcul des paramètres RMN

Dans le but d'obtenir de plus amples informations sur la structure des sites du réseau dans des échantillons déshydratés Brus et al. ont récemment étudié les spectres RMN ^{27}Al MAS de la forme H de la zéolithe ferrierite après traitement thermique à 300 et 450°C sous vide. Faisant appel à la DFT, ils ont pu analyser les changements structuraux et notamment la formation des sites acides de Lewis réseau dans l'H-Ferrierite au cours de la déshydroxylation.

Sur des zéolithes commerciales (Chabazite et Ferrierite sous leur forme hydratée), Brus et al. ont mis en évidence (voir Figure 19), au moyen de la RMN ^{27}Al , la présence de deux signaux dans la zone des Al tétraédriques, le premier fin et symétrique a été attribué aux atomes d'aluminium de réseau ((SiO)₄Al), alors que le second, plus large ($\delta_{\text{iso}} = 58.9$ ppm, $C_q = 5.3$ MHz, $\eta = 0.38$) donc caractéristique d'un atome d'Al dans un environnement moins symétrique et en interaction dipolaire forte avec les protons voisins (expériences de ^{27}Al { ^1H } REDOR et ^{27}Al { ^1H } CP 3Q MAS) est attribué à des sites Al-OH partiellement connectés à la structure [82]. Sur la base des mesures RMN réalisées sur des échantillons deshydratés à 300 et 450°C et des calculs DFT, ces auteurs proposent que les Al-OH partiellement connectés au

réseau zéolitique soient à l'origine d'atomes d'aluminium tri-coordonnés (sites acides de Lewis) après déshydroxylation à 450°C. Il faut cependant mentionner que la valeur de la constante de couplage quadripolaire que Brus et al. associent à de l'aluminium tricoordonné ($C_Q=20$ MHz) est très proche de celle proposée précédemment par plusieurs équipes pour les atomes d'aluminium engagés dans les ponts Si-OH-Al (Jiao et al [83] et références citées). En outre la mesure des spectres RMN et le calcul des paramètres RMN d'aluminium tri-coordonnés (alkylaluminium) conduit à des valeurs de constantes quadripolaires nettement plus élevées (valeurs expérimentales : $C_Q=37$ MHz et $\eta=0.0$; valeurs calculées : $C_Q=39.95$ MHz et $\eta=0.01$ pour $(\text{MeAl})(\text{N}(2,6\text{-i-PrC}_6\text{H}_3))$ [75]. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs obtenues par calcul DFT par Brus et al. pour un atome d'aluminium tri-coordonné. Il n'est donc pas possible d'affirmer que ces auteurs ont effectivement réussi à mettre en évidence la présence d'atomes d'aluminium tricoordonnés au moyen de la RMN ^{27}Al [82].

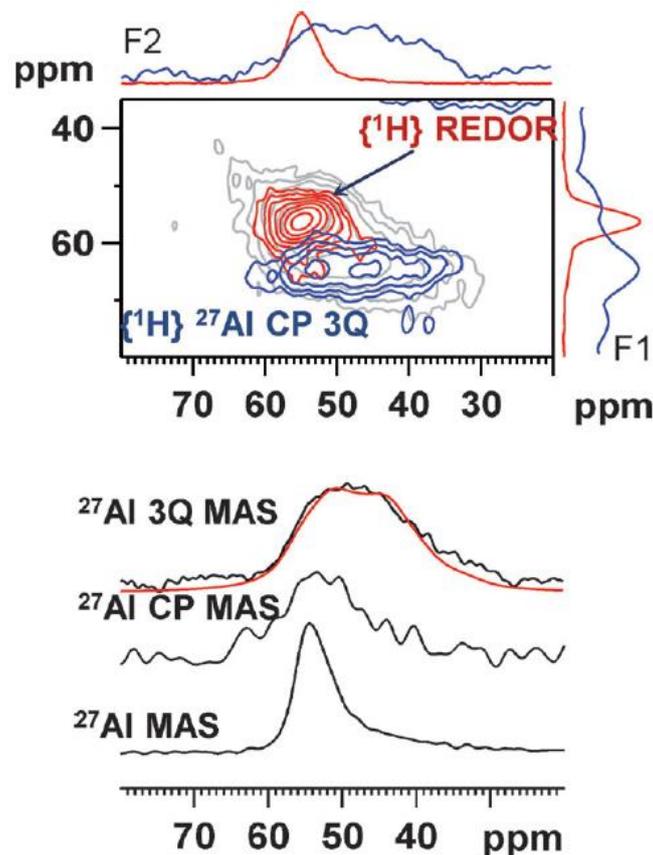


Figure 19 : en haut :spectres RMN ^{27}Al 3Q (noir), $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ REDOR 3Q (rouge), and $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ CP 3Q MAS NMR (bleu) et leurs projections sur les axes F1 and F2 pour la zéolithe Na-FER hydratée; en bas: spectres RMN ^{27}Al MAS and ^{27}Al CP MAS de la zéolithe Na-FER hydratée ainsi qu'une coupe du spectre ^{27}Al 3Q MAS NMR à F1=68 ppm ; la courbe rouge représente la simulation de ce spectre.

Par ailleurs, malgré les potentialités de la RMN dans la caractérisation de l'environnement locale des atomes, un problème majeur que rencontre cette technique est la caractérisation d'échantillons déshydratés. En effet, pour caractériser les échantillons dans ces conditions, il faut prétraiter les échantillons *ex-situ* puis les transférer dans les rotos en évitant toute trace d'eau, l'idéal étant de sceller l'échantillon mais cela limite les mesures RMN à des mesures en conditions statiques ou de le transférer dans une boîte à gants à très faible niveau d'eau [84], [85].

IV. Spectroscopie XANES pour la caractérisation des alumina-silicates

La spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) est une technique de caractérisation de la nature chimique et l'environnement des atomes dans un solide ou dans des solutions liquides [86]. Cette technique consiste à mesurer les transitions des électrons à partir des niveaux électroniques du cœur vers les états électroniques excités et le continuum (Figure 20). Ainsi des informations sur la structure électronique et la symétrie de l'atome sondé peuvent être obtenues.

Dans notre étude nous nous focalisons sur le seuil K de l'aluminium qui correspond à une transition entre l'état profond 1s vers les états vides np [86].

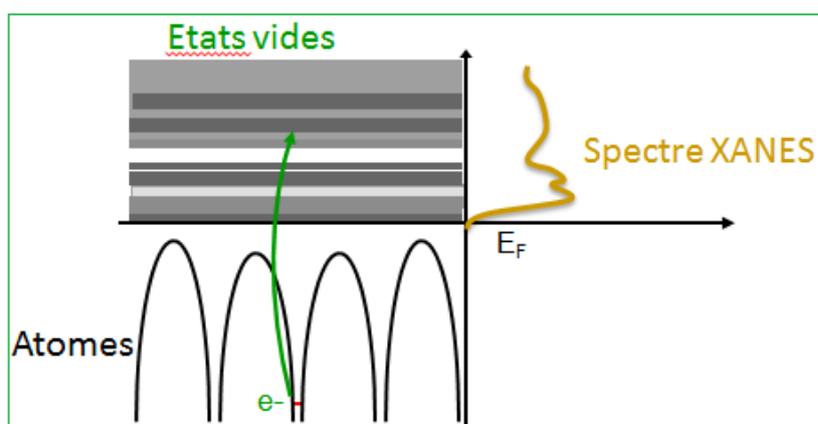


Figure 20: Ejection d'un électron vers les états non occupés suite à l'absorption d'un rayon X. Cet électron crée un trou dans l'orbitale électronique de cœur (dans notre cas la 1s) à partir de laquelle il a été éjecté et cette transition se traduit par un spectre XANES.

IV.1 Utilisation de la spectroscopie XANES au seuil K de l'Al pour la caractérisation de l'environnement des atomes d'Al

IV.1.1 Quelques exemples

A partir de quelques exemples nous démontrons l'efficacité de cette spectroscopie dans la détermination de l'environnement local de l'atome Al dans différents minéraux ainsi que dans des zéolithes.

La Figure 21(a) représente les spectres XANES au seuil K de l'Al de différents composés dans lesquels l'atome Al occupe des sites octaédriques ; la Figure 21(b) ceux de composés dans lesquels l'Al occupe des sites tétraédriques.

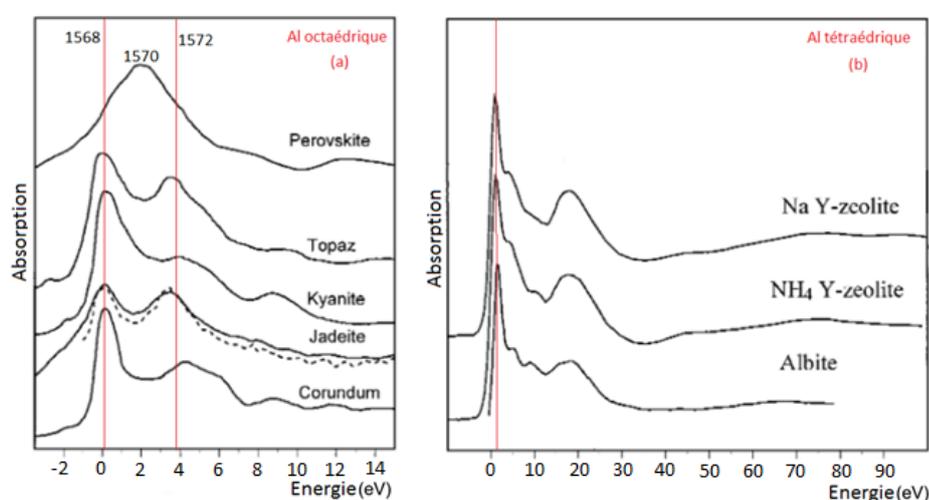


Figure 21 : Spectres XANES au seuil K de l'Al (a) de composés minéraux dans lesquels l'Al est en coordination octaédrique, (b) de zéolithes constituées de sites Al tétraédriques (d'après [87])

Tous les spectres présentent, en plus du pic principal (seuil) une série de pics moins intenses plus ou moins bien définis. Pour l'aluminium en coordination tétraédrique, le pic de seuil apparaît vers 1566 eV et est nettement plus intense que les pics suivants. Il correspond à la transition 1s-3p et son intensité dépend de l'écrantage du trou formé dans le niveau 1s par le départ de l'électron de cœur. Les pics suivants sont attribués, selon les auteurs à de la diffusion multiple ou à la transition 1s-3d [93]. Pour l'aluminium en symétrie octaédrique, le pic du seuil est observé à plus haute énergie que dans le cas de l'aluminium en symétrie tétraédrique (1568 au lieu de 1566 eV). Ceci est dû au fait que le trou de cœur est écranté plus efficacement en symétrie octaédrique qu'en symétrie tétraédrique [88]. En outre, on observe généralement, en plus du pic de seuil (transition 1s-3p) vers 1568 eV un deuxième pic à 1572 eV ; ce deuxième pic est attribué, soit à des transitions 1s-3d soit aux distorsions des sites octaédriques [89]–[91]. Ainsi la raie blanche unique observée dans le cas de la pérovskite

(Figure 21a) à 1570 eV serait la signature d'un Al octaédrique. Les autres pics sont généralement attribués à de la diffusion multiple. Bien que la symétrie (tétraédrique vs octaédrique) joue un rôle important dans l'allure générale du spectre XANES, on observe, pour un même environnement, des différences dues au fait que les intensités et les positions dépendent également des angles des liaisons, de la distance et de la nature des atomes voisins. Cette variabilité dans le spectre XANES est plus visible pour les atomes aluminium en symétrie octaédrique du fait de la plus grande variabilité d'environnement chimique pour cette symétrie.

Cette forte dépendance du seuil d'absorption, vis-à-vis de l'environnement chimique des atomes d'aluminium, justifie l'hypothèse faite sur la possibilité d'accéder à l'environnement local d'un élément chimique à partir de la région XANES.

IV.1.2 Avantages et limitations de la spectroscopie XANES

Les avantages de la spectroscopie d'absorption X sont les suivants :

- i. L'absorption X est une technique chimiquement sélective, nous pouvons ainsi, par l'intermédiaire de cette technique, étudier l'environnement d'un élément spécifique.
- ii. Les échantillons utilisés en spectroscopie d'absorption X peuvent être sous n'importe quel état : solide, poudre, solution liquide et congelé.
- iii. Un faible flux des rayons X est émis en spectroscopie d'absorption X. Cela évite les dégâts causés par des fortes radiations.
- iv. La spectroscopie d'absorption X présente aussi l'avantage de pouvoir être relativement facilement utilisée dans les conditions de la réaction (haute température).

Les limitations :

- i. Dans la région du XANES, la difficulté majeure réside dans l'analyse des données. Bien que le spectre XANES soit le reflet de l'environnement chimique de l'atome central, il reste très difficile de déduire d'un spectre XANES des informations structurales en raisonnant par de simples analogies. Le calcul *ab initio* de spectres XANES à partir de structures supposées reste la meilleure solution pour analyser ces spectres.
- ii. Dans le cas des atomes légers, leur seuil K est à relativement faible énergie, ce qui impose de réaliser les expériences sous vide (la présence d'une phase gaz conduirait à une absorption trop importante du faisceau incident).

IV.2 Théorie XANES et Calculs des DOS (Density Of States)

Le calcul des densités d'états vides p locales (Local Density of State, LDOS p) permet l'interprétation des spectres XANES, et l'attribution des différents pics, pré-pics et épaulements. Les DOS sont calculés par la DFT (Density functional theory) sur une base d'ondes planes.

Sur certains des spectres de la Figure 21, on observe un pic peu intense avant le seuil. L'origine de ce pic ou pré-seuil est longtemps restée mal comprise et c'est seulement sur la base de calculs DFT que ce pré-seuil a pu être correctement interprété. Cabaret et al. ont calculés les DOS des états vides s , p et d de l'aluminium excité qui présente un trou dans son état profond $1s$ (suite à l'éjection de l'électron de l'orbital $1s$ vers les états vides p). Les DOS s , p et d des premiers voisins oxygènes ainsi que les DOS s , p et d des second voisins Al sont également représentés sur la Figure 22 [93].

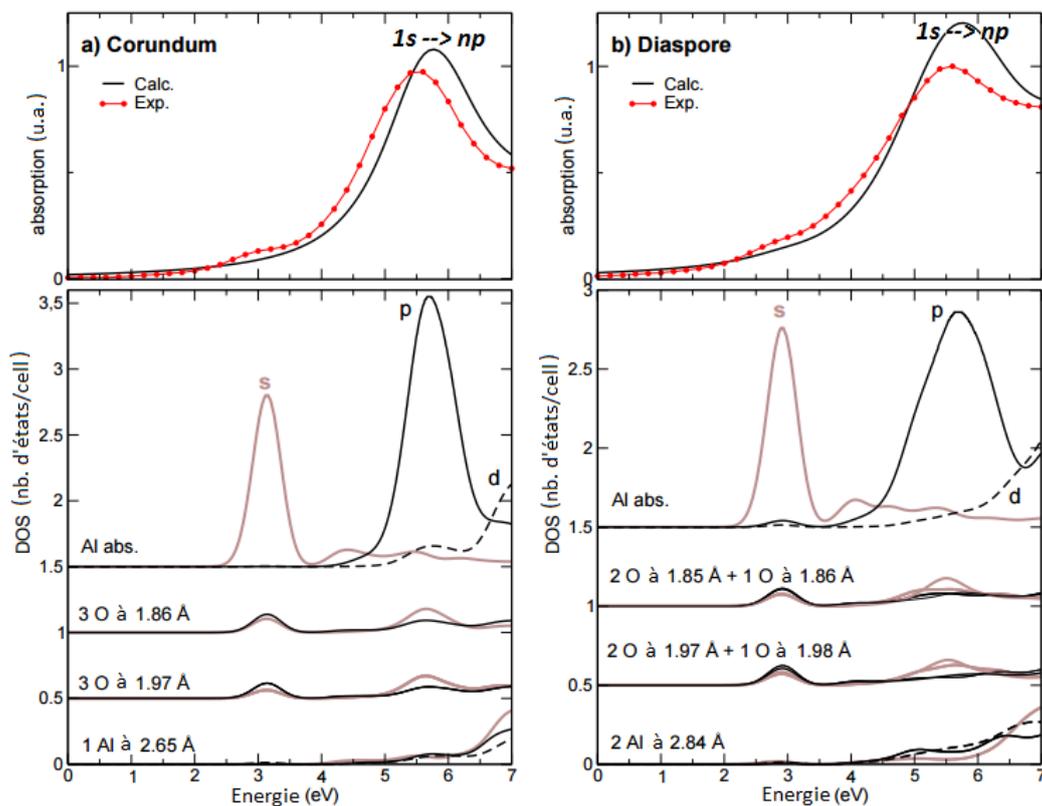


Figure 22: En haut de la figure, les spectres XANES expérimentaux au seuil K de l'aluminium du corindon (à gauche (a), en rouge) et de la diaspore (à droite (b), en rouge) ainsi que les spectres XANES calculés à l'aide du code Quantum-espresso (en noir). En bas de la figure, les DOS des états vides s , p et d sont calculées pour l'Al, ses premiers voisins oxygènes et son second voisin Al dans les deux cas (à gauche, le corindon, à droite la diaspore). (Extrait de[93]).

La comparaison des spectres expérimentaux et des spectres théoriques (calculés en utilisant le code Quantum-Espresso [94]) montre que le pré-seuil observé sur les spectres expérimentaux est totalement absent (corindum) ou très faible (diaspore) sur le spectre théorique. Cabaret et al. ont calculé les DOS partiels pour interpréter la présence du pré-pic. Comme attendu, la DOS p coïncide bien, dans les deux cas, avec le seuil K de l'Al, par contre au niveau du pré-pic, seule une petite contribution des DOS p peut être observée dans le cas de la diaspore. Par contre, la DOS s de l'Al coïncide bien, dans les deux cas, avec le pré-pic expérimental. Cependant, une transition $1s \rightarrow 3s$ est non autorisée par la règle de sélection dipolaire. De ce fait, seule une hybridation entre les DOS s et p peut être à l'origine de ce pré-pic. Une condition pour qu'une telle hybridation ait lieu est que l'atome absorbeur ne soit pas centrosymétrique, ce qui est le cas pour les deux structures considérées mais l'anisotropie de densité de charge est nettement plus prononcée pour la diaspore que pour le corindon. C'est ce qui explique que le pré-pic soit reproduit (bien que faiblement) par le calcul dans le cas de la diaspore mais pas dans celui du corindon.

Pour expliquer l'observation expérimentale d'un pré-pic (bien visible) pour ces deux échantillons, Cabaret et al. ont pris en compte dans leurs calculs, les vibrations atomiques. Celles-ci peuvent en effet augmenter l'écart à la centrosymétrie de l'Al ce qui peut entraîner des changements dans les positions des DOS et notamment une hybridation beaucoup plus prononcée s-p [93].

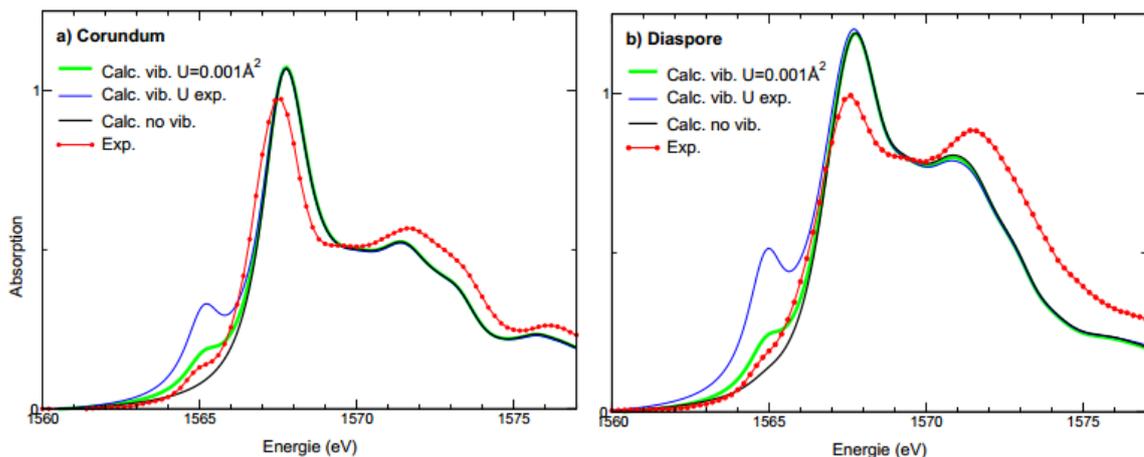


Figure 23: Les spectres XANES expérimentaux pour le corindum (à gauche) et la diaspore (à droite (courbes rouges)). Trois autres couleurs représentent des spectres XANES calculés: le spectre XANES en noir obtenu avec les positions d'équilibre des atomes dans les deux composés, en bleu et en vert les spectres XANES calculés avec deux valeurs différentes du paramètre thermique (paramètre qui permet le déplacement des atomes pour créer des vibrations dans le cristal) (Extrait de [93]).

La Figure 23 montre les effets des vibrations atomiques sur les spectres XANES calculés. Seule la région du pré-pic est modifiée par les effets de vibration puisque le pré-pic devient visible, avec une intensité (*spectre en vert*) en accord avec celle du pré-pic expérimental. L'origine d'un pré-seuil est attribuée à une transition dipolaire électrique 1s-3p rendu visible par un mélange des états 3p-3s suite aux vibrations atomiques qui diminuent la symétrie du système. En effet, avec l'augmentation de la température, les vibrations atomiques s'amplifient, ce qui entraîne une hausse de l'intensité du pré-seuil (Figure 24)[95]. Cette évolution est, bien sûr, réversible (diminution de l'intensité du pré-seuil et obtention de la même forme générale du spectre XANES lors du retour à basses températures).

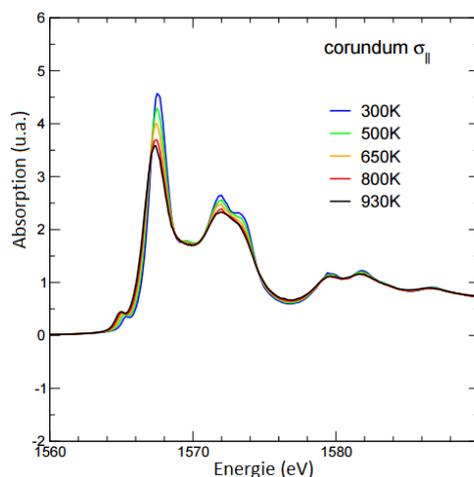


Figure 24: spectres d'absorption X expérimentaux polarisés du corindon au seuil K enregistrés à différentes températures (300-930K) (Extrait de [95])

J. Van Bokhoven et al. [96] ont étudié la modification des spectres XANES de zéolithe avec la température. Les spectres XANES de la H-mordénite au seuil K de l'aluminium (Figure 25) montrent différents changements au cours du traitement thermique. En particulier, un pré-pic apparaît à partir de 675K et devient de plus en plus intense avec l'augmentation de la température.

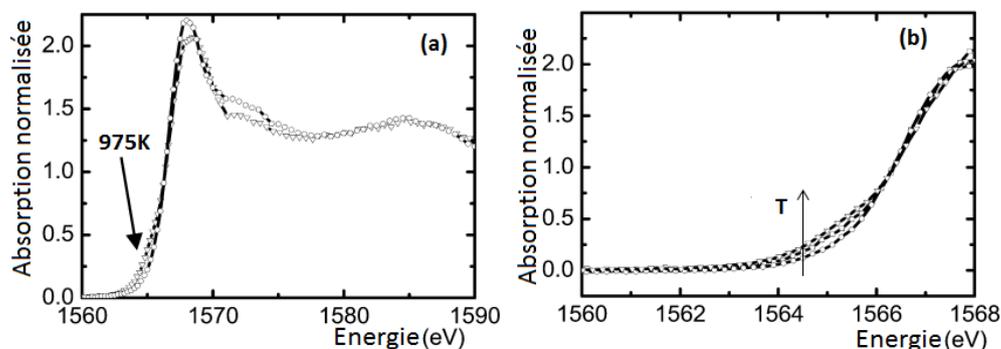


Figure 25: Evolution des spectres XANES d'une mordénite en fonction de la température : à gauche les spectres complets à température ambiante et à 975 K ; à droite un zoom dans la zone du pré-pic qui montre les spectres à température ambiante, 675 et 975 K. Le pré-pic est détecté dès 675 K et bien visible à 975 K (Extrait de [97])

D'après ces auteurs, ce pré-pic indique la présence d'une orbitale p non liante et doit donc être associé à la présence d'aluminium tri-coordiné formé par déshydroxylation [97]. En partant de cette hypothèse un cluster de zéolite Y de formule $(\text{HAlSi}_{28}\text{O}_{78})$ a été utilisé dans lequel plusieurs distorsions du site Al (initialement tétraédrique) ont été testées afin de reproduire les éventuelles coordinences de l'Al formé au cours de la déshydroxylation. Ainsi, différentes formes d'aluminium sous-coordiné ont été testées, notamment un Al trigonal plan et un aluminium trigonal pyramidal formé en supprimant une liaison oxygène du site Al tétraédrique AlO_4 . Le calcul du spectre XANES de ces espèces a été effectué au moyen du code Feff8 [98], [99], basé sur la théorie de la diffusion multiple et qui permet le calcul des spectres XANES [97]. Il faut signaler qu'aucune optimisation de géométrie dans le but de trouver les coordinences les plus stables des atomes Al lors de la déshydratation n'a été faite dans ces travaux.

La Figure 26 montre la comparaison entre le calcul par FEFF du spectre XANES d'un aluminium tétraédrique parfait (pas de distorsion) et les spectres calculés pour différents types d'aluminium sous-coordinés. Sur les trois spectres calculés (courbes en pointillés), un pré-pic est effectivement visible. Sur cette base, les auteurs ont attribué le pré-pic expérimental à la formation de l'aluminium tri-coordiné lors de la déshydratation. Cependant, une simple comparaison entre les spectres calculés (à gauche) et les spectres expérimentaux (à droite) montre un décalage de 5eV entre le pré-pic et le seuil dans le cas des spectres calculés (de 1563 eV à 1568 eV), tandis que la différence est d'à peine 3eV sur les spectres expérimentaux (de 1562.5 eV à 1564 eV). Une telle différence de plus de 2 eV dans la position du pré-pic entre le spectre expérimental et la valeur calculée soulève des questions quant à cette attribution du pré-pic expérimental.

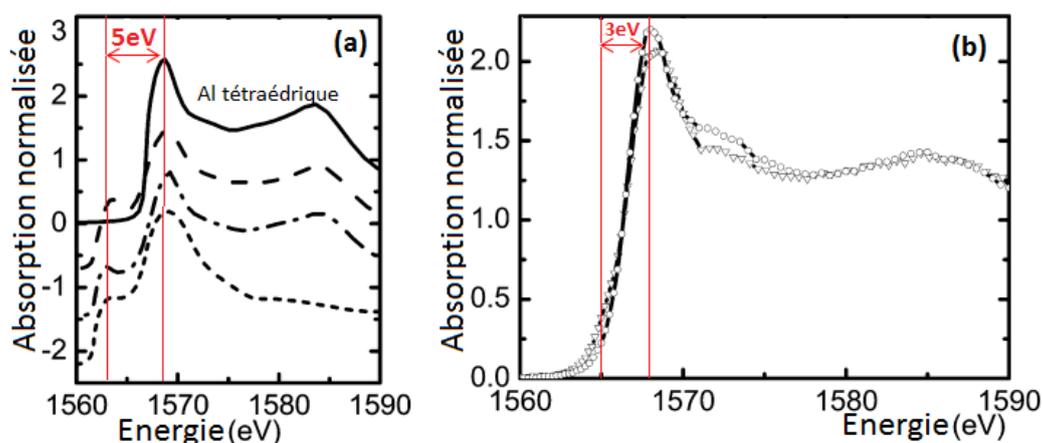


Figure 26: (a) Spectre XANES calculés avec le code FEFF de l'aluminium tétraédrique (ligne noir), en pointillés les spectre XANES calculés pour différentes géométries possible de l'aluminium tri. (b) Spectres XANES expérimentaux (Extrait de [97])

V. TPD (Temperature Programmed Desorption) de l'ammoniac

En plus des techniques citées dans les parties précédentes, la TPD de l'ammoniac (Temperature Programmed Desorption) peut être utilisée pour caractériser les sites acides [100], [101]. Elle permet une caractérisation quantitative du nombre de sites acides ainsi que de leurs forces.

Cette technique est basée sur une saturation totale en ammoniac de l'échantillon analysé, suivie d'une augmentation de la température, appliquée dans un flux de gaz inerte qui conduit à la désorption du NH_3 . La quantité d'ammoniac désorbée sera égale à la quantité de sites acides présents dans la zéolithe [23], [47], [48], [102], [103]. Par ailleurs, la position en température du (des) maximum de désorption donne une information sur la force des sites acides. La Figure 27 montre la TPD de NH_3 pour différents ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zéolithe beta, les courbes de désorption montrent, pour tous les ratios, que le maximum du pic de désorption est autour de 600K .

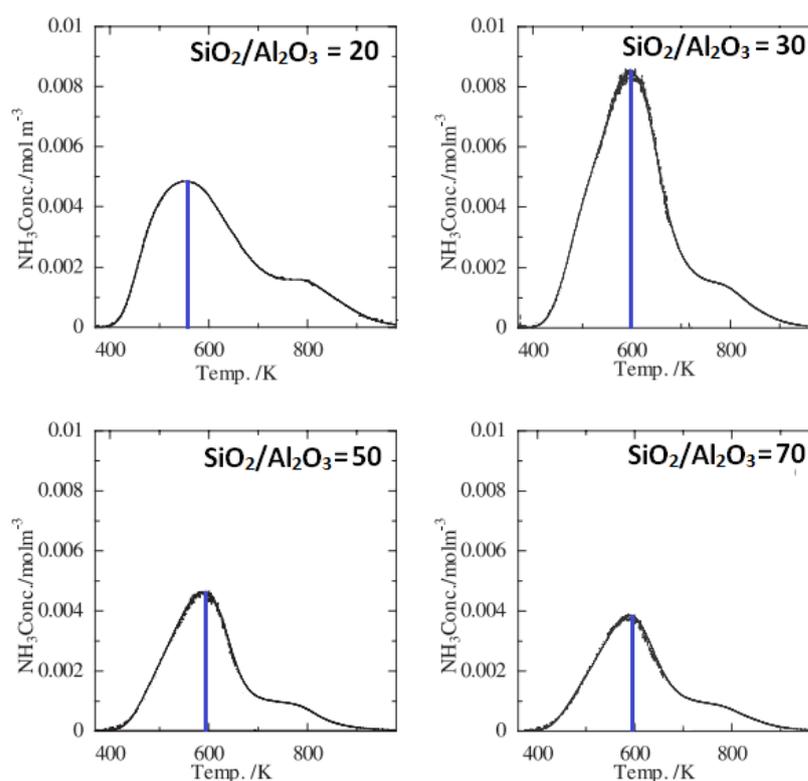


Figure 27: TPD de NH_3 sur 3 zéolithes beta de rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ différents. Sur les quatre courbes (Extrait de [104])

Des informations sur la forces de ces sites acides peuvent être obtenues par le calcul de l'enthalpie de désorption du NH_3 , en effet ΔH représente l'énergie nécessaire pour rompre la liaison $\text{NH}_3\text{-H}^+$ (site de Brønsted), ainsi plus ΔH est élevée, plus la désorption du NH_3 nécessite de l'énergie et plus l'acidité du site en question est forte.

Pour les 4 cas ci-dessus, la Tableau montre la concentration des sites acides A_0 ainsi que ΔH dans la zéolithe H-beta calculée par cette méthode.

Sample	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	A_0 (mol kg ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
BEA20	22	0.80	–
BEA30	37	0.81	124
BEA50	56	0.56	127
BEA70	68	0.42	127
BEA100	92	0.20	–
BEA + MTW100	91	0.30	133
BEA (PQ)	25	0.61	124

Tableau 3: L'enthalpie et la concentration des sites acides A_0 , en fonction du ratio Si/Al de la zéolithe beta.

En revanche cette technique ne fournit pas d'information concernant la nature (Brønsted vs Lewis des sites acides). Elle est donc complémentaires aux expériences d'adsorption de CO suivie par FTIR qui permettent de caractériser la force et la nature des sites acides mais ne donne pas un accès simple à leur quantité.

VI. Démarche de la thèse

Vue leur importance en tant que catalyseurs utilisées dans le processus de raffinage (comme développé dans la partie I.2 de ce chapitre), les zéolithes seront au cœur de cette thèse. Nous nous focaliserons particulièrement sur leurs comportements lors des traitements thermiques (auxquels elles sont soumises lors des processus de raffinage). Ces matériaux cristallins sont connus pour leur acidité provenant des sites acides de Bronsted (ponts Si-OH-Al) avant leurs expositions à de hautes températures. L'acidité de ces sites de Brønsted, pouvant être renforcée par la formation de sites acides de Lewis faibles ou forts (dans le réseau ou extra-réseau), il est donc primordial de comprendre l'origine de l'acidité de Lewis et de connaître les sites responsables de cette acidité. Pour cela, dans un premier temps nous nous intéresserons à la nature chimique et à la structure géométrique de ces sites dans deux zéolithes : la mordenite et la beta. La caractérisation expérimentale de ces matériaux sera présentée dans le chapitre II de ce manuscrit et reposera sur des mesures de spectres XANES au seuil K de l'aluminium au cours de la déshydroxylation et sur une analyse des sites acides par suivi FTIR de l'adsorption du CO (molécule sonde des sites acides).

L'étude FTIR apportera des informations concernant la nature des sites acides de ces zéolithes, notamment la présence de bandes signatures des sites acides de Lewis en infrarouge et l'évolution de leur intensité en fonction de la température de déshydroxylation.

Les spectres XANES et leurs évolutions en fonction des températures (à 570K, 770K et 970K) permettront de mettre en évidence des changements dans l'environnement local de l'aluminium.

Comme mentionné plus haut, les spectres XANES restent complexes à interpréter et leur modification en fonction des conditions de traitement thermique sera difficile à relier à des modifications de l'environnement de l'atome d'aluminium. Pour cela, nous utilisons une approche par modélisation *ab-initio*, qui nous permettra de proposer de modèles géométriques des sites acides des deux zéolithes beta et mordenite. Ainsi, à partir des formes H-mordenite et H-beta, nous procéderons, dans le chapitre III, à la déshydroxylation des sites acides de nos modèles, le but étant d'identifier les géométries possibles de l'aluminium (et aussi du silicium) après l'élimination d'une molécule d'eau de la structure.

A partir de ces géométries, nous procéderons, dans le chapitre IV, aux calculs des densités d'états électroniques vides p projetés sur l'atome absorbeur (ou LDOS p de l'aluminium). Notre choix s'est porté sur cette méthode (calcul des LDOS p) pour son efficacité dans l'interprétation des spectres XANES. Chacune des DOS nous permettra de lier une géométrie des atomes d'aluminium à un ou plusieurs changements dans le spectre XANES. Le calcul de l'adsorption de molécules de CO sur ces sites sera mené afin de compléter cette étude par l'évaluation de la force de chacun des sites acides (Al ou Si). Le calcul de variations $\Delta\nu(CO)$ entre le CO libre et le CO adsorbé sur les différents sites permettra finalement de comparer les résultats du calcul aux spectres infrarouge expérimentaux.

VII. Références

- [1] R. W. Tschernich, "Zeolites of the World," *geosciene press*, pp. 1–563, 1992.
- [2] W. M. Meier, C. Baerlocher, and D. H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier, 2007.
- [3] O. V. Yakubovich, W. Massa, P. G. Gavrilenko, and I. V. Pekov, "Crystal structure of chabazite K," *Crystallography Reports*, pp. 544–553, 2005.
- [4] A. Alberti, P. Davoli, and G. Vezzalini, "The crystal structure refinement of a natural mordenite," *Z. Kristallogr.*, pp. 249–256, 1986.
- [5] L. Shirazi, E. Jamshidi, and M. R. Ghasemi, "The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size," *Cryst. Res. Technol.*, pp. 1300–1306, 2008.
- [6] S. L. Brock, M. Sanabria, J. Nair, S. L. Suib, and T. Ressler, "Tetraalkylammonium manganese oxide gels: Preparation, structure, and ion-exchange properties," *The Journal of Physical Chemistry B*, pp. 5404–5410, 2001.

- [7] B. Szyja, P. Vassilev, T. T. Trinh, R. A. van Santen, and E. J. M. Hensen, "The relative stability of zeolite precursor tetraalkylammonium–silicate oligomer complexes.," *Microporous and Mesoporous Materials*, pp. 82–87, 2011.
- [8] Y. F. Wang, F. Lin, and W. Q. Pang, "Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite," *Journal of Hazardous Materials*, pp. 160–164, 2007.
- [9] M. J. Stephenson, S. M. Holmes, and R. A. Dryfe, "Electrochemically controlled ion exchange: proton exchange with sodium zeolite Y," *Angewandte Chemie*, pp. 3135–3138, 2005.
- [10] D. Barthomeuf, "Zeolite acidity dependence on structure and chemical environment. Correlations with catalysis," *Materials Chemistry and Physics*, pp. 49–71, 1987.
- [11] C. Baerlocher, L. B. McCusker, and D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier Science, 2007.
- [12] A. Corma, "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis," *Chemical reviews*, pp. 2373–2420, 1997.
- [13] C. Liu, G. Li, E. J. Hensen, and E. A. Pidko, "Nature and catalytic role of extraframework aluminum in faujasite zeolite: a theoretical perspective," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 11, pp. 7024–7033, 2015.
- [14] A. Primo and H. Garcia, "Zeolites as catalysts in oil refining," *Chemical Society Reviews*, pp. 7548–7561, 2014.
- [15] B. Yilmaz and U. Müller, "Catalytic applications of zeolites in chemical industry," *Topics in Catalysis*, pp. 888–895, 2009.
- [16] T. F. Degnan, "The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries," *Journal of Catalysis*, pp. 32–46, 2003.
- [17] C. R. Marcilly, "Where and how shape selectivity of molecular sieves operates in refining and petrochemistry catalytic processes," *Topics in Catalysis*, pp. 357–366, 2000.
- [18] 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.
- [19] C. Liu, G. Li, E. J. M. Hensen, and E. A. Pidko, "Nature and Catalytic Role of Extraframework Aluminum in Faujasite Zeolite: A Theoretical Perspective," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 11, pp. 7024–7033, Nov. 2015.
- [20] J. Cejka, H. Van Bekkum, A. Corma, and F. Schueth, "Introduction to Zeolite Molecular Sieves," *Elsevier*, 2007.
- [21] M. Boronat and A. Corma, "Factors Controlling the Acidity of Zeolites," *Catalysis Letters*, pp. 162–172, 2015.
- [22] R. A. Van Santen and G. J. Kramer, "Reactivity theory of zeolitic broensted acidic sites. Chemical Reviews, 95(3), 637-660.," *Chemical Reviews*, pp. 637–660, 1995.
- [23] W. E. Farneth and R. J. Gorte, "Methods for characterizing zeolite acidity," *Chemical reviews*, pp. 615–635, 1995.
- [24] E. Kassab, K. Seiti, and M. Allavena, "Determination of structure and acidity scales in zeolite systems by ab initio and pseudopotential calculations," *J. Phys. Chem.*, vol. 92, no. 23, pp. 6705–6709, 1988.
- [25] J. Sauer, K. P. Schröder, and V. Termath, "Comparing the acidities of microporous aluminosilicate and silico-aluminophosphate catalysts: A combined quantum mechanics-interatomic potential function study," *Collection of Czechoslovak chemical communications*, pp. 1394–1408, 1998.

- [26] J. Sauer and M. Sierka, "Combining quantum mechanics and interatomic potential functions in ab initio studies of extended systems," *Journal of Computational Chemistry*, pp. 1470–1493, 2000.
- [27] R. M. Barrer, "Syntheses and reactions of mordenite," *Journal of the Chemical Society*, pp. 2158–2163, 1948.
- [28] M. Maache, A. Janin, J. Lavalley, and E. Benazzi, "FT infrared study of Brønsted acidity of H-mordenite: Heterogeneity and effect of dealumination," *Zeolites*, vol. 15, no. 6, pp. 507–516, 1995.
- [29] E. L. First, C. E. Gounaris, J. Wei, and C. A. Floudas, "Computational characterization of zeolite porous networks: an automated approach," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 38, pp. 17339–17358, 2011.
- [30] L. Benco, T. Bucko, J. Hafner, and H. Toulhoat, "Ab initio simulation of Lewis sites in mordenite and comparative study of the strength of active sites via CO adsorption," *The Journal of Physical Chemistry B*, pp. 13656–13666, 2004.
- [31] C. Baerlocher and L. B. McCusker, "IZA-SC Database of Zeolite Structures."
- [32] T. Demuth, J. Hafner, L. Benco, and H. Toulhoat, "Structural and acidic properties of mordenite. An ab initio density-functional study," *The Journal of Physical Chemistry B*, pp. 4593–4607, 2000.
- [33] A. Alberti, P. Davoli, and G. Vezzalini, "The crystal structure refinement of a natural mordenite," *Z. Für Krist.-Cryst. Mater.*, vol. 175, no. 1–4, pp. 249–256, 1986.
- [34] M. Boronat, C. Martínez-Sánchez, D. Law, and A. Corma, "Enzyme-like specificity in zeolites: a unique site position in mordenite for selective carbonylation of methanol and dimethyl ether with CO," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 48, pp. 16316–16323, 2008.
- [35] S. V. Luis and E. Garcia-Verdugo, "Chemical reactions and processes under flow conditions," *Royal Society of Chemistry*, 2010.
- [36] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, and E. J. Rosinski, "Catalytic composition of a crystalline zeolite," *U.S. Patent and Trademark Office*, 1967.
- [37] J. V. Smith, J. J. Pluth, R. C. Boggs, and D. G. Howard, "Tschernichite, the mineral analogue of zeolite Beta," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, no. 6, pp. 363–364, Jan. 1991.
- [38] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, and C. B. De Gruyter, "Structural characterization of zeolite beta," *In Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, pp. 375–405, 1988.
- [39] M. A. Camblor, A. Mifsud, and J. Pérez-Pariente, "Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite Beta," *Zeolites*, pp. 792–797, 1991.
- [40] P. S. Bárcia, J. A. Silva, and A. E. Rodrigues, "Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 79, no. 1, pp. 145–163, 2005.
- [41] K. Huddersman and M. Klimczyk, "Separation of branched hexane isomers using zeolite molecular sieves," *AIChE J.*, vol. 42, no. 2, pp. 405–408, Feb. 1996.
- [42] C. Perego and P. Ingallina, "Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes," *Catal. Today*, vol. 73, no. 1–2, pp. 3–22, Apr. 2002.
- [43] R. W. Joyner and R. A. Van Santen, "Elementary reaction steps in heterogeneous catalysis," *NATO ASI SERIES C MATHEMATICAL AND PHYSICAL SCIENCES*, pp. 1–1, 1993.
- [44] G. P. Heitmann, G. Dahlhoff, and W. F. Hölderich, "Modified Beta zeolites as catalysts for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime," *Applied Catalysis A: General*, pp. 99–108, 1999.

- [45] S. Li *et al.*, “Extra-framework aluminium species in hydrated faujasite zeolite as investigated by two-dimensional solid-state NMR spectroscopy and theoretical calculations,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, pp. 3895–3903, 2010.
- [46] D. B. Lukyanov, T. Vazhnova, N. Cherkasov, J. L. Casci, and J. J. Birtill, “Insights into Brønsted Acid Sites in the Zeolite Mordenite,” *The Journal of Physical Chemistry C*, pp. 23918–23929, 2014.
- [47] E. Derouane *et al.*, “The acidity of zeolites: Concepts, measurements and relation to catalysis: A review on experimental and theoretical methods for the study of zeolite acidity,” *Catal. Rev.*, vol. 55, no. 4, pp. 454–515, 2013.
- [48] A. Corma, “Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 559–614, 1995.
- [49] M. A. Makarova, A. E. Wilson, B. J. Van Liemt, C. M. A. M. Mesters, A. W. De Winter, and C. Williams, “Quantification of Brønsted acidity in mordenite s,” *Journal of Catalysis*, pp. 170–177, 1997.
- [50] V. A. Veeffkind, M. L. Smidt, and J. A. Lercher, “On the role of strength and location of Brønsted acid sites for ethylamine synthesis on mordenite catalysts,” *Applied Catalysis A: General*, pp. 319–332, 2000.
- [51] K. Góra-Marek and J. Datka, “IR studies of OH groups in mesoporous aluminosilicates,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 302, no. 1, pp. 104–109, 2006.
- [52] V. L. Zholobenko, M. A. Makarova, and J. Dwyer, “Inhomogeneity of Brønsted acid sites in H-mordenite,” *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 22, pp. 5962–5964, 1993.
- [53] F. Wakabayashi, J. Kondo, A. Wada, K. Domen, and C. Hirose, “FT-IR studies of the interaction between zeolitic hydroxyl groups and small molecules. 1. Adsorption of nitrogen on H-mordenite at low temperature,” *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 41, pp. 10761–10768, 1993.
- [54] B. Morrow and A. McFarlan, “Surface vibrational modes of silanol groups on silica,” *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 3, pp. 1395–1400, 1992.
- [55] K. Góra-Marek, M. Derewiński, P. Sarv, and J. Datka, “IR and NMR studies of mesoporous alumina and related aluminosilicates,” *Catal. Today*, vol. 101, no. 2, pp. 131–138, 2005.
- [56] A. Corma, V. Fornes, M. Navarro, and J. Perezpariente, “Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates,” *J. Catal.*, vol. 148, no. 2, pp. 569–574, 1994.
- [57] F. LEYDIER, “Etude de la nature et de la réactivité des sites acides de surface de silice-alumine amorphe par modélisation moléculaire ab initio.” 2012.
- [58] M. Che and J. C. Védrine, *Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts: From structure to surface reactivity*. John Wiley & Sons, 2012.
- [59] F. Thibault-Starzyk and F. Maugé, “Infrared spectroscopy,” *Charact. Solid Mater. Heterog. Catal. Struct. Surf. React. Vol. 12*, pp. 1–48, 2012.
- [60] J. N. Kondo, R. Nishitani, E. Yoda, T. Yokoi, T. Tatsumi, and K. Domen, “A comparative IR characterization of acidic sites on HY zeolite by pyridine and CO probes with silica–alumina and γ -alumina references,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 37, pp. 11576–11586, 2010.
- [61] C. Busco, V. Bolis, and P. Ugliengo, “Masked Lewis Sites in Proton-Exchanged Zeolites: A Computational and Microcalorimetric Investigation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 15, pp. 5561–5567, Apr. 2007.
- [62] T. Bucko, J. Hafner, and L. Benco, “Adsorption and vibrational spectroscopy of CO on mordenite: ab initio density-functional study,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 15, pp. 7345–7357, 2005.
- [63] P. Nachtigall, O. Bludský, L. Grajciar, D. Nachtigallova, M. Delgado, and C. O. Arean, “Computational and FTIR spectroscopic studies on carbon monoxide and

- dinitrogen adsorption on a high-silica H-FER zeolite,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 5, pp. 791–802, 2009.
- [64] D. Nachtigallová, O. Bludský, C. O. Areán, R. Bulánek, and P. Nachtigall, “The vibrational dynamics of carbon monoxide in a confined space—CO in zeolites,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 42, pp. 4849–4852, 2006.
- [65] P. Nachtigall *et al.*, “Periodic density functional and FTIR spectroscopic studies on CO adsorption on the zeolite Na-FER,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 106, no. 1, pp. 162–173, 2007.
- [66] V. Bolis, M. Broyer, A. Barbaglia, C. Busco, G. M. Foddanu, and P. Ugliengo, “Van der Waals interactions on acidic centres localized in zeolites nanocavities: a calorimetric and computer modeling study,” *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 204–205, pp. 561–569, Sep. 2003.
- [67] Z. Wang, L. Wang, Y. Jiang, M. Hunger, and J. Huang, “Cooperativity of Brønsted and Lewis Acid Sites on Zeolite for Glycerol Dehydration,” *ACS Catal.*, vol. 4, no. 4, pp. 1144–1147, Apr. 2014.
- [68] L. Benco, T. Demuth, J. Hafner, F. Hutschka, and H. Toulhoat, “Extraframework aluminum species in zeolites: Ab initio molecular dynamics simulation of gmelinite,” *J. Catal.*, vol. 209, no. 2, pp. 480–488, 2002.
- [69] Z. Yu *et al.*, “Insights into the Dealumination of Zeolite HY Revealed by Sensitivity-Enhanced ^{27}Al DQ-MAS NMR Spectroscopy at High Field,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no. 46, pp. 8657–8661, 2010.
- [70] D. L. Bhering, A. Ramírez-Solís, and C. J. Mota, “A density functional theory based approach to extraframework aluminum species in zeolites,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 18, pp. 4342–4347, 2003.
- [71] Z. Zhao, S. Xu, M. Y. Hu, X. Bao, C. H. Peden, and J. Hu, “Investigation of Aluminum Site Changes of Dehydrated Zeolite H-Beta during a Rehydration Process by High-Field Solid-State NMR,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 3, pp. 1410–1417, 2014.
- [72] L. Benco, T. Bucko, J. Hafner, and H. Toulhoat, “Ab initio simulation of Lewis sites in mordenite and comparative study of the strength of active sites via CO adsorption,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 36, pp. 13656–13666, 2004.
- [73] J. Dědeček, Z. Sobalik, and B. Wichterlová, “Siting and distribution of framework aluminium atoms in silicon-rich zeolites and impact on catalysis,” *Catal. Rev.*, vol. 54, no. 2, pp. 135–223, 2012.
- [74] J. A. Tang, J. D. Masuda, T. J. Boyle, and R. W. Schurko, “Ultra-wideline ^{27}Al NMR Investigation of Three- and Five-Coordinate Aluminum Environments,” *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 1, pp. 117–130, Jan. 2006.
- [75] P. L. Bryant *et al.*, “Structural Characterization of MAO and Related Aluminum Complexes. 1. Solid-State ^{27}Al NMR with Comparison to EFG Tensors from ab Initio Molecular Orbital Calculations,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 48, pp. 12009–12017, Dec. 2001.
- [76] L. Mafra, J. A. Vidal-Moya, and T. Blasco, “Structural Characterization of Zeolites by Advanced Solid State NMR Spectroscopic Methods-Chapter Four,” in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, vol. 77, pp. 259–351.
- [77] S. M. Maier, A. Jentys, and J. A. Lercher, “Steaming of zeolite BEA and its effect on acidity: a comparative NMR and IR spectroscopic study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 16, pp. 8005–8013, 2011.
- [78] J. Van Bokhoven, D. Koningsberger, P. Kunkeler, H. Van Bekkum, and A. Kentgens, “Stepwise dealumination of zeolite β at specific T-sites observed with ^{27}Al MAS

- and ^{27}Al MQ MAS NMR,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 51, pp. 12842–12847, 2000.
- [79] H. Koller, E. L. Meijer, and R. A. van Santen, “ ^{27}Al quadrupole interaction in zeolites loaded with probe molecules—a quantum-chemical study of trends in electric field gradients and chemical bonds in clusters,” *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 9, no. 2, pp. 165–175, 1997.
- [80] J. Jiao *et al.*, “Characterization of framework and extra-framework aluminum species in non-hydrated zeolites Y by ^{27}Al spin-echo, high-speed MAS, and MQMAS NMR spectroscopy at $B_0 = 9.4$ to 17.6 T,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 17, pp. 3221–3226, 2005.
- [81] E. Bourgeat-Lami, P. Massiani, F. Di Renzo, P. Espiau, F. Fajula, and T. Des Courières, “Study of the state of aluminium in zeolite- β ,” *Appl. Catal.*, vol. 72, no. 1, pp. 139–152, 1991.
- [82] J. Brus *et al.*, “Structure of Framework Aluminum Lewis Sites and Perturbed Aluminum Atoms in Zeolites as Determined by ^{27}Al REDOR (3Q) MAS NMR Spectroscopy and DFT/Molecular Mechanics,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, no. 2, pp. 541–545, 2015.
- [83] J. Jiao *et al.*, “Effects of Adsorbate Molecules on the Quadrupolar Interaction of Framework Aluminum Atoms in Dehydrated Zeolite H,Na-Y,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 28, pp. 13812–13818, Jul. 2006.
- [84] V. Montouillout, S. Aiello, F. Fayon, and C. Fernandez, “Characterization of acid sites in dehydrated H-Beta zeolite by solid state NMR,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 142, pp. 383–390, 2002.
- [85] A. P. Kentgens, D. Iuga, M. Kalwei, and H. Koller, “Direct observation of Brønsted acidic sites in dehydrated zeolite H-ZSM5 using DFS-enhanced ^{27}Al MQMAS NMR spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 12, pp. 2925–2926, 2001.
- [86] J. Yano and V. K. Yachandra, “X-ray absorption spectroscopy,” *Photosynth. Res.*, vol. 102, no. 2–3, pp. 241–254, 2009.
- [87] J. Van Bokhoven, H. Sambe, D. Ramaker, and D. Koningsberger, “Al K-edge near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) study on the coordination structure of aluminum in minerals and Y zeolites,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 36, pp. 7557–7564, 1999.
- [88] J. Van Bokhoven, T. Nabi, H. Sambe, D. Ramaker, and D. Koningsberger, “Interpretation of the Al K- and LII/III-edges of aluminium oxides: differences between tetrahedral and octahedral Al explained by different local symmetries,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, no. 45, p. 10247, 2001.
- [89] P. Ildefonse, D. Cabaret, P. Sainctavit, G. Calas, A.-M. Flank, and P. Lagarde, “Aluminium X-ray absorption near edge structure in model compounds and Earth’s surface minerals,” *Phys. Chem. Miner.*, vol. 25, no. 2, pp. 112–121, 1998.
- [90] L. Bugaev, P. Ildefonse, A. Flank, A. Sokolenko, and H. Dmitrienko, “Aluminum K-XANES spectra in minerals as a source of information on their local atomic structure,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, no. 24, p. 5463, 1998.
- [91] C. Landron *et al.*, “Evidence of Tetrahedral and Octahedral Aluminum Coordination in Rare-Earth Aluminates,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 167, no. 2, pp. 429–440, 1991.
- [92] Koningsberger, DC and Prins, Roelof “X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES,” *John Wiley and Sons, New York, NY*, 1988.
- [93] D. Cabaret and C. Brouder, “Origin of the pre-edge structure at the Al K-edge: The role of atomic vibrations,” in *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, vol. 190, p. 12003.

- [94] P. Giannozzi *et al.*, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.
- [95] D. Manuel, D. Cabaret, C. Brouder, P. Sainctavit, A. Bordage, and N. Trcera, “Experimental evidence of thermal fluctuations on the x-ray absorption near-edge structure at the aluminum K edge,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 22, p. 224108, 2012.
- [96] J. A. van Bokhoven, A. M. Van der Eerden, and D. C. Koningsberger, “Three-coordinate aluminum in zeolites observed with in situ X-ray absorption near-edge spectroscopy at the Al K-edge: flexibility of aluminum coordinations in zeolites,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 24, pp. 7435–7442, 2003.
- [97] J. A. van Bokhoven, A. M. Van der Eerden, and D. C. Koningsberger, “Three-coordinate aluminum in zeolites observed with in situ X-ray absorption near-edge spectroscopy at the Al K-edge: flexibility of aluminum coordinations in zeolites,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 24, pp. 7435–7442, 2003.
- [98] J. M. de Leon, J. Rehr, S. Zabinsky, and R. Albers, “Ab initio curved-wave x-ray-absorption fine structure,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 9, p. 4146, 1991.
- [99] A. Ankudinov, B. Ravel, J. Rehr, and S. Conradson, “Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 12, p. 7565, 1998.
- [100] M. Niwa and N. Katada, “Measurements of acidic property of zeolites by temperature programmed desorption of ammonia,” *Catal. Surv. Asia*, vol. 1, no. 2, pp. 215–226, 1997.
- [101] M. Niwa, N. Katada, M. Sawa, and Y. Murakami, “Temperature-programmed desorption of ammonia with readsorption based on the derived theoretical equation,” *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 21, pp. 8812–8816, 1995.
- [102] M. Niwa and N. Katada, “New Method for the Temperature-Programmed Desorption (TPD) of Ammonia Experiment for Characterization of Zeolite Acidity: A Review,” *Chem. Rec.*, vol. 13, no. 5, pp. 432–455, 2013.
- [103] L. Rodríguez-González, F. Hermes, M. Bertmer, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, and U. Simon, “The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH₃-TPD and 27 Al-MAS-NMR spectroscopy,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 328, no. 2, pp. 174–182, 2007.
- [104] Y. Miyamoto, N. Katada, and M. Niwa, “Acidity of β zeolite with different Si/Al 2 ratio as measured by temperature programmed desorption of ammonia,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 40, no. 1, pp. 271–281, 2000.

**Chapitre II : Caractérisation des sites acides de Lewis des
zéolithes Beta et mordenite par spectroscopies XANES et FTIR**

I. Introduction

Nous avons présentés, au cours du chapitre I, les zéolithes qui, grâce à leurs grandes surfaces spécifiques et à leurs propriétés acides sont utilisées dans plusieurs domaines de la catalyse hétérogène comme la pétrochimie, le raffinage et la chimie fine [1]. L'acidité des zéolithes est attribuée aux sites acides de *Brønsted* (ponts Si-OH-Al) ainsi qu'aux sites de Lewis formés par l'hydrolyse ou la déshydroxylation de ces sites. La géométrie et la nature exacte de ces sites demeurent à ce jour un sujet de débat dans la littérature [2–4]. La formation de sites aluminiums tri-coordinés réseau (Al_{tri}) au cours de la déshydroxylation thermique des zéolithes a été souvent proposée dans la littérature. Cependant, comme montré dans le chapitre I, il demeure très difficile de confirmer cette hypothèse via l'application des techniques d'analyse habituellement utilisées pour la caractérisation de tels systèmes. En effet la spectroscopie RMN, qui est une technique de choix pour la détermination de la coordinence des sites Al, paraît difficile à appliquer du fait que la perte de symétrie lors du passage d'un site tétraédrique à un site tri-coordiné va engendrer une constante quadripolaire élevée rendant la détection du signal très difficile [5,6]. Au cours de ce chapitre, et dans le but d'étudier la nature des sites de Lewis formés au cours du processus de déshydroxylation ; nous allons caractériser expérimentalement et en mode *in-situ* deux zéolithes commerciales (Fournisseur Alfa-Aesar) se trouvant au départ sous leurs formes NH_4^+ avec un ratio Si/Al=10 pour la NH_4 -mordénite et Si/Al=12.5 pour la NH_4 -beta. Pour cela nous allons utiliser la spectroscopie d'absorption de rayons X (XANES) au seuil K de l'Al en mode *in situ* et la spectroscopie IR (adsorption de molécule sonde CO). La spectroscopie XANES est connue pour être très sensible à la symétrie et l'environnement local de l'atome absorbeur alors que l'utilisation de la spectroscopie IR par adsorption de molécule sonde va nous permettre de discriminer les différentes acidités, i.e. acidité modérée ou forte des différents sites acides (de Lewis ou de *Brønsted*) présents dans la zéolithe aux différentes températures de traitement thermique. Ainsi le double objectif de ce chapitre sera de corréler les informations obtenues par l'analyse des spectres XANES (coordinence des sites Al) avec les résultats obtenus par infrarouge (force et nature de l'acidité des sites). Les résultats expérimentaux obtenus dans ce chapitre seront comparés aux résultats théoriques présentés au chapitre IV et V de ce manuscrit.

II. Etude du processus de déammoniation et déshydroxylation des zéolithes Mordénite et Beta par spectroscopie XANES *in situ* au seuil K de l'Al

II.1 Acquisition des spectres XANES

La spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) est une technique spectroscopique spécifique d'un élément chimique donné, appelé *atome absorbeur* (dans notre cas l'aluminium). L'excitation des électrons de cœur par l'absorption de photons X induit la création de trou de cœur et la transition des électrons excités vers les états vides ou le continuum. Une telle spectroscopie sonde ainsi les états vides de l'atome absorbeur en présence de trou de cœur ce qui permet de remonter à des informations sur la structure électronique et géométrique du matériau. Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé la spectroscopie XANES en mode *in situ* pour caractériser les sites formés au cours du traitement thermique des zéolithes beta et mordénite. L'acquisition des spectres expérimentaux s'est faite au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière Lucia [7]. Les spectres ont été enregistrés sur une gamme d'énergie allant de 1530 à 1700 eV couvrant le domaine du pré-seuil, la région XANES et le début de la région EXAFS. La sélection de l'énergie est faite par la combinaison d'un onduleur de type HU52 'Apple II' et d'un monochromateur à doubles cristaux KTP (011). Le signal est détecté par fluorescence. Afin de minimiser les effets de l'autoabsorption qui peuvent être observés pour des échantillons à forte teneur en aluminium, la surface des échantillons a été orientée perpendiculairement à l'axe du faisceau de rayons X incident. Dans le but d'avoir un ratio signal/bruit maximal, chaque point du spectre a été obtenu après un temps de comptage de 6s et 3 à 4 spectres sont enregistrés à la suite puis sommés. La calibration du monochromateur a été faite à l'aide d'une feuille d'aluminium en fixant le premier point d'inflexion à 1559 eV.

Les spectres XANES des zéolithes beta et mordénite sont enregistrés à différentes températures au seuil K de l'aluminium (1530 à 1700 eV) et sous vide secondaire (10^{-7} bar). Ces conditions (vide secondaire) ont été choisies pour assurer l'élimination des molécules désorbées (H_2O et NH_3) et limiter ainsi les réactions d'hydrolyse par la vapeur d'eau lors des traitements thermiques ainsi que la réadsorption de molécules d'eau lors de l'étape de refroidissement sous vide. La Figure 1 schématise la rampe en température de $10^{\circ}C.min^{-1}$ utilisée et les cinq températures pour lesquelles les spectres XANES ont été enregistrés (température ambiante, 300, 500 et $700^{\circ}C$, retour à température ambiante). En effet, il aurait été plus pertinent de choisir des montées en températures inférieure de $10^{\circ}C.min^{-1}$ et identiques

pour les différentes techniques utilisées au cours de ce chapitre (et dont la montée varie entre 1 et 10°C.min⁻¹) or cela n'est techniquement pas possible. Ainsi, le choix des rampes s'est fait pour garder une durée globale du traitement thermique similaire pour toutes les manip effectuées. Cinq spectres XANES ont été mesurés aux différents plateaux et les 4 derniers sont identiques (et le premier seulement légèrement différent). Il n'y a donc pas vraiment d'effet de la durée du plateau à une température donnée sur l'avancement de la déshydroxylation.

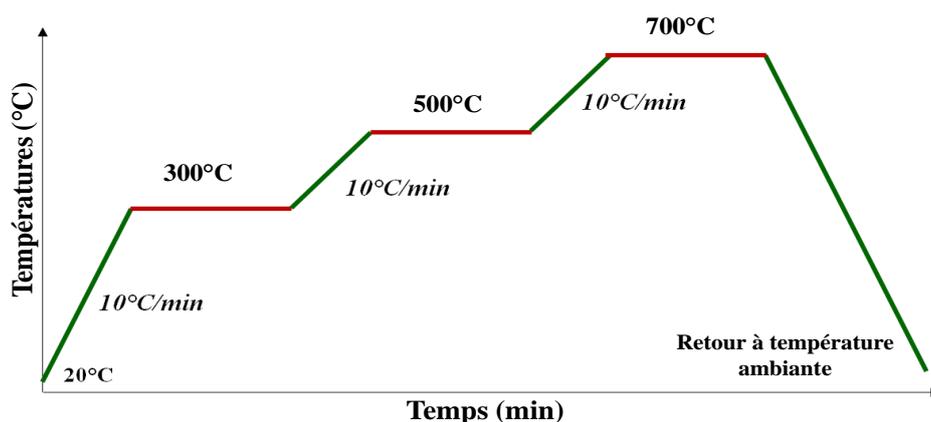


Figure 1: Protocole expérimental de montée en température de 10°C/minute utilisée pour l'acquisition in-situ des spectres XANES

Les spectres « retours » (enregistrés également sous vide secondaires) ont été utilisés pour vérifier que les changements dans les spectres XANES observés lors du traitement thermique sont bien dus à des changements électroniques et structuraux du matériau et non à des effets de température comme ce qui a été reporté pour la structure du corindon. En effet, comme montré par Cabaret et al., l'augmentation de l'intensité du prépic en fonction de la température était due aux vibrations atomiques rompant la symétrie centrosymétrique des aluminiums octaédriques et créant un mélange des états 3s et 3p[8,9].

Parallèlement à notre étude *in situ*, nous avons également enregistré, *ex situ*, les spectres XANES de composés de référence afin d'identifier les différentes signatures spectrales du cation aluminium dans ses différentes coordinations (Al tétraédrique, Al octaédrique...). Les composés de référence (minéraux : alumine alpha, boehmite, kaolinite, iolite, Na faujasite et sillimanite) sont utilisés sous leur forme de poudre sauf la sillimanite utilisé sous forme monocristal. Les mesures sur ces échantillons sont faites à température ambiante (TA) sous vide primaire. Ces mêmes conditions ont été utilisées pour enregistrer les spectres XANES des échantillons après déshydroxylation *in situ* suivie d'une réhydroxylation à température ambiante pendant 12h.

II.2 Spectres XANES au seuil K de l'Al des composés de référence

Dans la Figure 2 nous avons reporté les spectres XANES au seuil K de l'aluminium de différents composés de référence. La Figure 2(a) montre les spectres de trois aluminosilicates (faujasite, albite et iolite) contenant uniquement de l'aluminium en coordinence tétraédrique. La Figure 2(b) représente les spectres XANES du corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), de la boehmite (AlOOH) et de la kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), trois composés de référence contenant uniquement de l'aluminium en coordinence octaédrique. La Figure 2 (c) représente le spectre de la sillimanite (Al_2SiO_5), un aluminosilicate dans lequel le cation aluminium est dans deux sites cristallographiques distincts avec, pour l'un des sites une coordinence tétraédrique et pour l'autre une coordinence octaédrique ; sur cette figure, et pour faciliter la comparaison, nous avons également reportés les spectres XANES de l'albite (Al tétraédrique) et de la kaolinite (Al octaédrique).

En examinant les figures 2 (a) et (b), il apparaît clairement que i) la forme globale du spectre XANES, ii) la position du seuil d'absorption et iii) la présence ou non d'un prépic dépendent de la symétrie locale de l'atome absorbeur (octaédrique vs tétraédrique). Le seuil K de l'aluminium correspond à la transition dipolaire électrique $1s \rightarrow 3p$. En symétrie tétraédrique le seuil d'absorption se situe à 1566 eV, alors qu'il est observé à plus haute énergie (autour de 1568 eV) pour l'aluminium octaédrique. Un tel décalage en énergie entre les deux coordinences est expliqué dans la littérature par un écrantage plus efficace du trou de cœur dans la symétrie octaédrique que dans la symétrie tétraédrique [10]. Dans les spectres XANES des composés de faible numéro atomique Z, et plus particulièrement lorsque que l'atome central est en symétrie octaédrique, un prépic est souvent présent environ 3 eV avant la raie blanche [60]. Sur la Figure 2 (b), ce prépic est visible dans le cas du corindon et est attribué à une transition dipolaire électrique $1s-3p$ de plus basse énergie. Cette transition est rendu visible par un mélange des états $3p-3s$ (mélange rendu possible par les vibrations atomiques [9]).

Les caractéristiques bien distinctes des spectres XANES des coordinences 4 et 6 de l'aluminium permettent de distinguer facilement ces deux contributions, même quand elles coexistent au sein d'un même minéral comme dans le cas de la sillimanite, dont le spectre XANES est montré sur la Figure 2 (c).

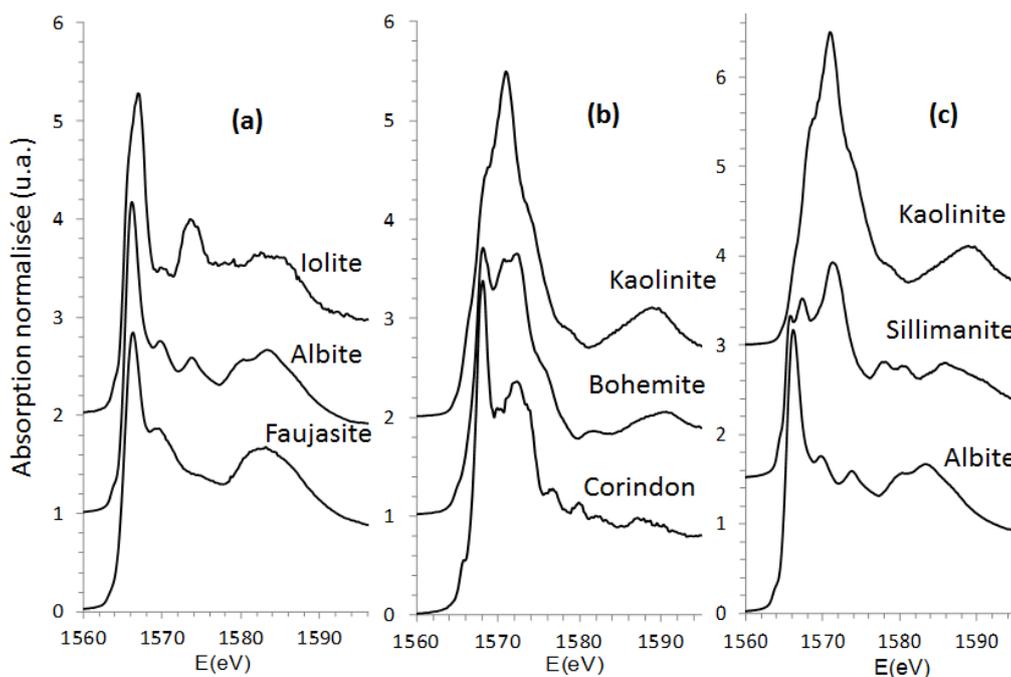


Figure 2: Spectres XANES au seuil K de l'Al d'une série de composés de références: (a) minéraux pour lesquels la coordinence de l'Al est tétraédrique: faujasite, albite et iolite; (b) minéraux pour lesquels la coordinence de l'Al est octaédrique; (c) spectre XANES de l'albite (Al tétraédrique), la sillimanite (deux Al dans deux sites cristallographiques, l'un tétraédrique et l'autre octaédrique) et la kaolinite (Al octaédrique).

II.3 Mesures XANES in situ au seuil K de l'Al

Nous avons choisi, pour cette étude XANES, des zéolithes sous forme ammonium plutôt que sous forme H. Les raisons qui ont conduit à ce choix est, qu'en partant de cette forme on évite une étape de calcination (requisse pour transformer la forme NH_4^+ en forme H+ par élimination de NH_3). En effet, cette étape de calcination, quand elle est effectuée dans les conditions conventionnelles (four à moufle) peut conduire à l'élimination d'une partie des atomes d'aluminium du réseau du fait de la présence de molécules d'eau et donc à la formation d'aluminium extra-réseau. C'est en particulier le cas pour l'échantillon de mordénite. La mordénite est formée sans ajout de structurant organique et ne requiert donc pas une étape de calcination pour l'élimination du structurant (la forme ammonium commerciale est obtenue par échange ionique des cations Na^+ par des cations NH_4^+). Ainsi les spectres XANES sont enregistrés pour les zéolithes beta et mordénite se trouvant à température ambiante sous leurs formes NH_4^+ (NH_4 -beta et NH_4 -mordénite). Cela signifie, que la désorption de l'ammoniac des zéolithes se fera durant l'acquisition des spectres XANES en mode *in situ*.

Les figures 3(a) et (b) représentent les spectres XANES au seuil K de l'aluminium des zéolithes beta et mordénite à TA (Température Ambiante), 300°C, 500°C et 700°C. Les

figures 3 (c) et (d) montrent les spectres XANES enregistrés après retour à la température ambiante.

A température ambiante, les deux spectres XANES des zéolithes beta et mordénite sont similaires et typiques d'un aluminium en coordinence tétraédrique. En effet, comme discuté plus haut, le seuil d'absorption d'un Al tétraédrique se situe à une énergie de 1566 eV alors que, pour les atomes d'aluminium en coordinence octaédrique, il est localisé à 1568 eV [11–18]. Comme il n'y a pas, ou très peu de signal dans cette zone, on peut donc conclure que, dans ces deux échantillons, il n'y a pas, ou très peu d'aluminium octaédrique dans ces échantillons.

Les changements observés dans les spectres XANES en fonction de la température sont similaires pour les deux zéolithes. On note, dans les deux cas, l'apparition, à 300°C, d'un pic vers une énergie de 1563.7 eV (à environ 2.6 eV avant la raie blanche). L'intensité de ce pic augmente à mesure que la température augmente. On observe également une diminution de l'intensité de la raie de blanche à mesure que la température augmente, vers 700°C nous observons l'apparition d'un épaulement à 1565.5 eV dans la région du seuil accompagnée d'un élargissement de la raie blanche.

L'apparition du pic à (1563.7 eV) au cours du traitement thermique peut être attribuée, sur la base de la bibliographie, soit à la formation de l'Al tri-coordiné (l'origine du pré-pic serait alors due à une transition des électrons 1s vers les orbitales p non liantes) [19,20], soit à la transition $1s \rightarrow 3p$ de plus basse énergie rendue visible à cause de l'hybridation 3p-3s des orbitales de l'aluminium [8,21].

Pour déterminer si les changements dans le spectre XANES en fonction de la température lors du traitement thermique sont dû à un simple effet thermique, les spectres XANES des deux zéolithes ont également été enregistrés après retour à TA.

Les figures 3 (c) et (d) représentent les spectres XANES au seuil K de l'aluminium des zéolithes beta et mordénite après traitement thermique à 700°C suivi d'un retour à température ambiante. Ce retour est réalisé, comme le reste des expériences, sous vide secondaire, afin d'éviter la réhydratation de la zéolithe. Les changements observés dans les spectres XANES à des températures élevées sont conservés après retour à température ambiante et notamment le pré-pic à 1563.7 eV. Ceci montre que les changements observés au cours de la rampe en température sont bien dû à des changements structuraux de la zéolithe et non à des effets de température comme observé dans le cas du corindon [9].

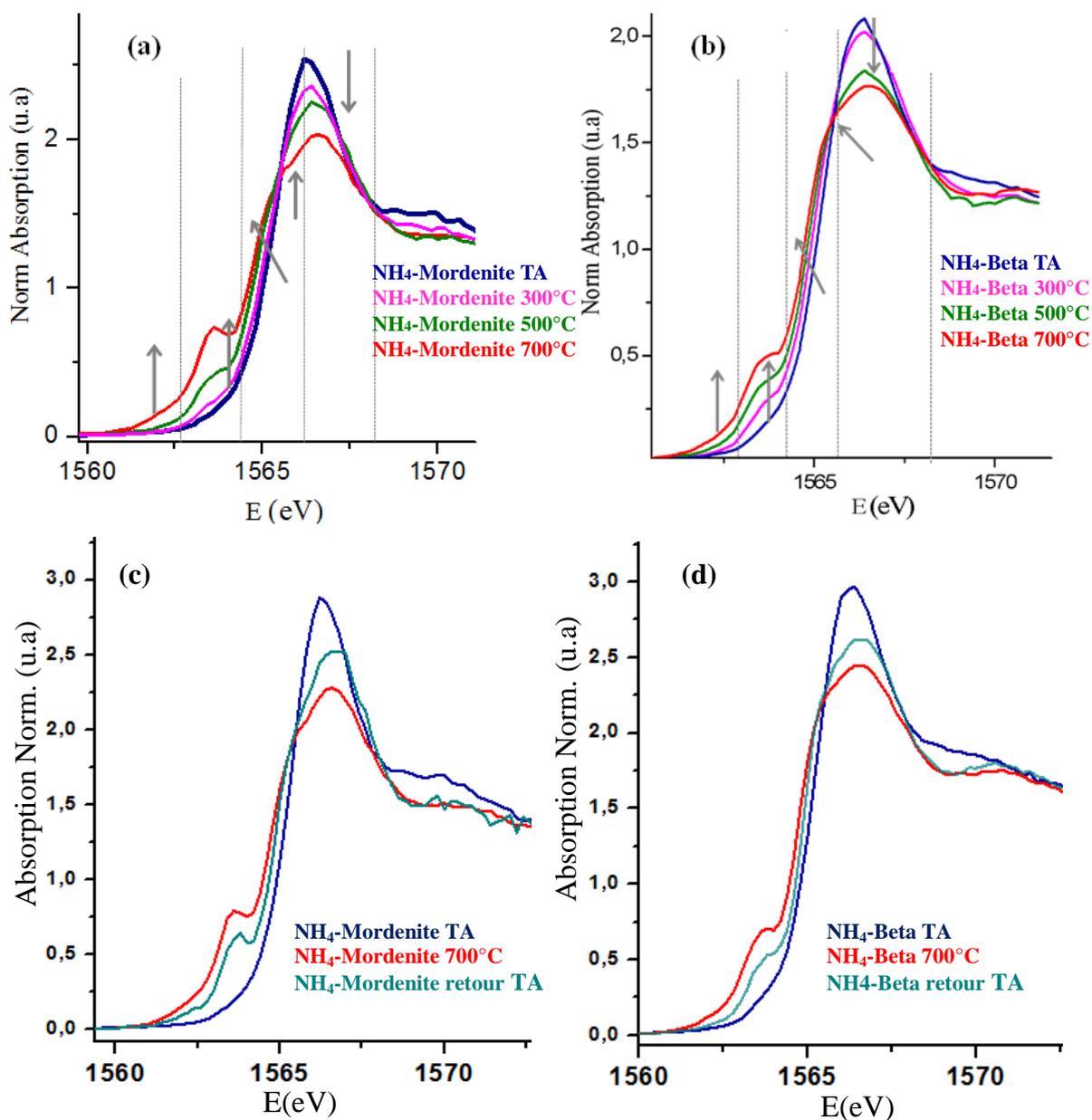


Figure 3 : Spectres XANES au seuil K de l'aluminium de la zéolithe mordenite (a) à température ambiante, à 300°C, à 500°C, à 700°C et (c) après retour à température ambiante (en comparaison avec les spectres XANES à TA et 700°C). En (b) spectres XANES au seuil K de l'aluminium de la zéolithe beta à température ambiante, à 300°C, à 500°C, à 700°C et (d) après retour à température ambiante (en comparaison avec les spectres XANES à TA et 700°C)

III. Caractérisation ex situ des zéolithes

Pour mieux comprendre les phénomènes qui peuvent conduire aux évolutions observées dans les spectres XANES en fonction de la température de traitement, les échantillons ont également été caractérisés par physisorption de N₂ pour mettre en évidence d'éventuelles

modifications texturales et par thermodésorption de NH₃ pour mettre en évidence des modifications dans les propriétés acides des matériaux.

Le suivi en température programmée de la désorption du NH₃ (NH₃-TPD, Temperature Programmed Desorption) a été effectué en utilisant l'instrument AutoChem 2910. La détection de l'ammoniac désorbé est effectuée par un détecteur de conductivité thermique (TCD) et un spectromètre de masse. Préalablement à l'adsorption de NH₃, les échantillons ont été chauffés sous Hélium de TA jusqu'à 500 ou 700°C avec une montée en température de 1°C.min⁻¹, suivi d'un plateau d'une heure à la température finale. A l'issue de ce plateau, la température est redescendue à 150°C et l'échantillon est balayé par un flux gazeux de 5% de NH₃ dans l'He pendant 30 minutes, puis par un flux d'hélium pendant une heure afin d'évacuer l'ammoniac physisorbé. Finalement la température est progressivement augmentée (7°C.min⁻¹) jusqu'à 700°C et la quantité d'ammoniac désorbée est mesurée à l'aide du spectromètre de masse et de la détection TCD.

Les propriétés de texture et de l'acidité totale (par désorption de l'ammoniac NH₃) des zéolithes NH₄-beta et NH₄-mordénite, après un traitement thermique à 500 et 700°C, sont rassemblées dans le Tableau 1. Lors du traitement à 700°C, les surfaces exposées par les deux zéolithes diminuent très modérément par rapport aux surfaces obtenues lors d'un traitement thermique à 500°C.

	Si/Al	Al (mmol.g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)		Sites acides (mmol.g ⁻¹)	
			500°C	700°C	500°C	700°C
NH ₄ -mordénite	10.4	1.48	550	470	1.11 (0.17+0.94) ^a	1.04 (0.30+0.74)
NH ₄ -beta	12.4	1.25	601	588	0.84	0.52

^a Les valeurs entre parenthèses correspondent à la concentration des sites acides faibles ($T_{\text{NH}_3\text{désorption}}=230^\circ\text{C}$) et forts ($T_{\text{NH}_3\text{désorption}}=570^\circ\text{C}$).

Tableau 1: Composition, surface et acidité totale (obtenus par NH₃-TPD) des zéolithes NH₄-beta et NH₄-mordenite. La surface et l'acidité totale sont mesurées pour le traitement thermique à 500 ou à 700°C.

L'acidité totale des zéolithes calcinées à 500°C représente 70 à 75% de la concentration totale en aluminium. Ainsi, nous pouvons relier l'acidité des zéolithes à la quantité de sites Al tétraédriques présents dans le réseau. A 500°C, les 20 à 25% d'Al restants n'interviendront pas dans le caractère acide des zéolithes. Entre 500 et 700°C, 40 à 50% de la quantité de sites acides de la zéolithe beta est perdue, tandis qu'une perte plus modérée (30%) des sites acides de la mordénite est observée. Dans le cas de la mordénite et malgré la diminution modérée de la quantité des sites acides entre 500 et 700°C, l'allure de la courbe de désorption est modifiée et présente une augmentation de l'intensité du pic de désorption à basse température (230°C),

accompagnée de la diminution de l'intensité du pic de désorption à haute température (570°C). Comme le pic de désorption observé à basse température est attribué dans la littérature aux sites acides faibles de Lewis [22], il semble qu'un certain nombre de sites de Brønsted aient été convertis en sites acides de Lewis lors du traitement thermique à 700°C.

IV. Caractérisation in situ des zéolithes par spectroscopie Infrarouge (IR)

IV.1 Acquisition des spectres IR

Les spectres IR sont enregistrés à l'aide du spectromètre Bruker Vertex 70 en utilisant le détecteur MCT (de résolution 2 cm^{-1} avec 64 scans/spectre). La cellule utilisée pour ces mesures est similaire à celle décrite par Thibault-Starzyk et Maugé [23]. La partie supérieure de la cellule est utilisée pour le traitement thermique des échantillons qui sont déplacés ensuite vers le compartiment inférieur pour la mesure de leur spectre infrarouge (le déplacement se faisant à l'aide d'un aimant attaché au porte échantillon). Ce montage a été utilisé pour deux types de mesures : d'une part pour suivre la désorption de l'ammoniac en fonction de la température de traitement thermique et d'autre part pour la caractérisation des sites acides par adsorption d'une molécule sonde basique, le CO.

Pour le suivi de la thermodésorption de NH_3 par spectroscopie infrarouge, le protocole est le suivant : l'échantillon est soumis à un vide secondaire (8.10^{-6} mbar) pendant 30 minutes puis la température est augmentée ($3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu'aux valeurs souhaitées de 150, 300 et 450°C (avec un plateau de 30 min à chaque température). Entre chaque rampe de température, l'échantillon est déplacé vers la partie inférieure du « setup » expérimental et les spectres sont enregistrés à température ambiante.

Pour la caractérisation de sites acides par adsorption de CO, le protocole est le suivant : la pastille autosupportée ($15\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) est traitée *in situ* sous flux de O_2 ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à 500°C ou 700°C puis sous vide secondaire ($6.6\ 10^{-6}$ mbar) pendant 1h avec une montée en température de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La pastille est ensuite descendue (sans refroidissement de manière à éviter l'adsorption des traces d'eau présentes dans le système [24]) de la partie supérieure (à 500°C ou 700°C) vers la partie inférieure de la cellule (préalablement refroidie jusqu'à -170°C par de l'azote liquide). Dans le cas de la zéolithe NH_4 -beta, les spectres IR sont aussi enregistrés après un traitement thermique à 700°C suivi d'une exposition à la vapeur d'eau (dans le but d'étudier l'acidité des échantillons après réhydratation). L'exposition à la vapeur d'eau se fait via l'injection d'une quantité d'eau (ca. $1.5\ \mu\text{mol}$) à TA pendant 30 minutes.

Cette étape d'hydratation est suivie d'une évacuation sous vide secondaire pendant 30min à 150°C. Dans la totalité des expériences une petite quantité d'He (environ 0.7 μmol) est ajoutée afin d'accélérer l'établissement de l'équilibre thermique [25]. Les spectres sont enregistrés après ajout de doses de CO (6Torr, 0.45 μmol CO) et durant les phases de désorption à une pression de 5.10^{-5} mbar. Les spectres montrés par la suite sont des spectres différence, c'est-à-dire qu'ils sont obtenus en soustrayant le spectre avant addition du CO aux spectres enregistrés après adsorption de CO ou évacuation.

IV.2 Suivi de la désorption thermique de l'ammoniac par spectroscopie IR

La désorption du NH_3 est associée à la formation des ponts Si-OH-Al selon l'équation $\{\text{Si-O}^- \text{-Al}; \text{NH}_4^+\} \rightarrow \text{Si-OH-Al} + \text{NH}_3$. Cette désorption a pour conséquence la modification de la géométrie des sites Al (formation des ponts Si-OH-Al). Ainsi les aluminiums réseaux présents dans la forme NH_4 -Zéolithe qui ont une géométrie tétraédrique assez régulière vont présenter une géométrie tétraédrique plus distordue dans la forme H-zéolithe: trois liaisons Al-O courtes plus d'une liaison Al-OH, plus longue [26–28].

Il est important de déterminer les températures auxquelles le NH_3 est désorbé des zéolithes dans les conditions de pression et de température que celles utilisées pour l'enregistrement des spectres XANES. Pour cela nous allons étudier la désorption de l'ammoniac des zéolithes NH_4 -mordénite et NH_4 -beta par spectroscopie IR. Les spectres IR enregistrés à TA, 150°C, 300°C et 450°C sous vide secondaire sont présentés sur la figure 4.

IV.2.1 Cas de la zéolithe NH_4 -mordénite

A température ambiante et à 150°C, la bande caractéristique des ponts Si-OH-Al (3610 cm^{-1}) est absente (figure 4 (a)) alors qu'on note une bande intense à 1445 cm^{-1} , associée aux vibrations des déformations (bending) des NH_4^+ . Après traitement thermique à 300°C, la bande associée aux vibrations d'allongement des groupements OH des ponts Si-OH-Al (3610 cm^{-1}) devient visible et on note une forte diminution de l'intensité de la bande à 1445 cm^{-1} (de l'ordre des deux tiers).

Entre 300°C et 450°C, l'ammoniac résiduel est désorbé des sites acides de Brønsted. Sa désorption semble être corrélée à l'apparition d'un épaulement dans la bande caractéristique des modes d'élongations du OH appartenant aux ponts Si-OH-Al (figure 4(a)). Un tel épaulement est généralement observé dans la zone des $\nu(\text{OH})$ des silanols de la mordénite et attribués aux ponts Si-OH-Al localisés dans les canaux secondaires de la mordénite (cycles à 8 atomes T) [29]. A partir de cette analyse, nous pouvons conclure que le départ du NH_3 de la

majorité des sites acides accessibles, aura lieu à 300°C (ou avant 300°C). Cependant, la désorption de l'ammoniac des sites acides moins accessibles se fera jusqu'à une température de 450°C. Ces valeurs sont en accord avec les résultats de Niwa *et al.*, où la désorption progressive du NH₃ (par thermodésorption de NH₃ sous vide primaire) de la mordénite se fait entre 300 et 400°C [30]. Ainsi, sous vide la désorption de l'ammoniac nécessite des températures inférieures à celles observées à pression atmosphérique (500°C et plus pour les sites acides de Brønsted fort) [31].

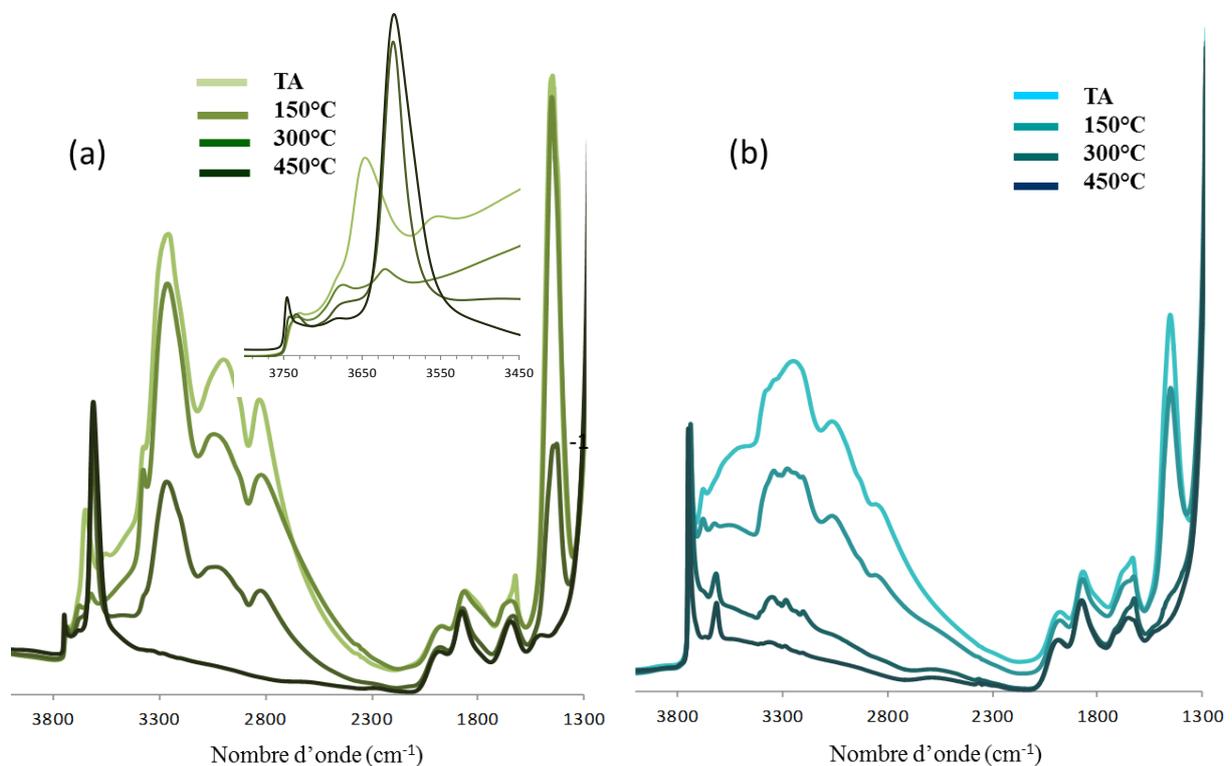


Figure 4: Spectres FTIR des zéolithes (a) NH₄-mordénite et (b) NH₄-beta enregistré sous vide secondaire à température ambiante (TA) et après traitement thermique à 150°C, 300°C et 450°C. L'insert sur le graphe (a) montre un zoom dans la région des $\nu(\text{OH})$.

IV.2.2 Cas de la zéolithe NH₄-beta

Pour la zéolithe NH₄-beta, les spectres infrarouges sont représentés sur la figure 4 (b). Dans le cas de cette zéolithe, la bande caractéristique du NH₄⁺, observée à 1445 cm⁻¹ a déjà disparu à 300°C indiquant l'élimination complète du NH₃ de la zéolithe beta à cette température. Cette température de désorption du NH₃, relativement faible est compatible avec

le résultat présenté par Skarlis *et al.* [32] où le départ de la quantité totale d'ammonium de la zéolithe beta s'effectue après un traitement thermique à 350°C (sous flux d'hélium).

IV.3 Suivi de l'évolution de l'acidité des zéolithes en fonction de la température de traitement thermique

IV.3.1 Caractérisation avant adsorption de CO

La Figure 5 montre les spectres IR des zéolithes NH₄-beta et NH₄-mordénite après un traitement thermique à 500°C et 700°C (et à 300°C pour la zéolithe NH₄-mordénite).

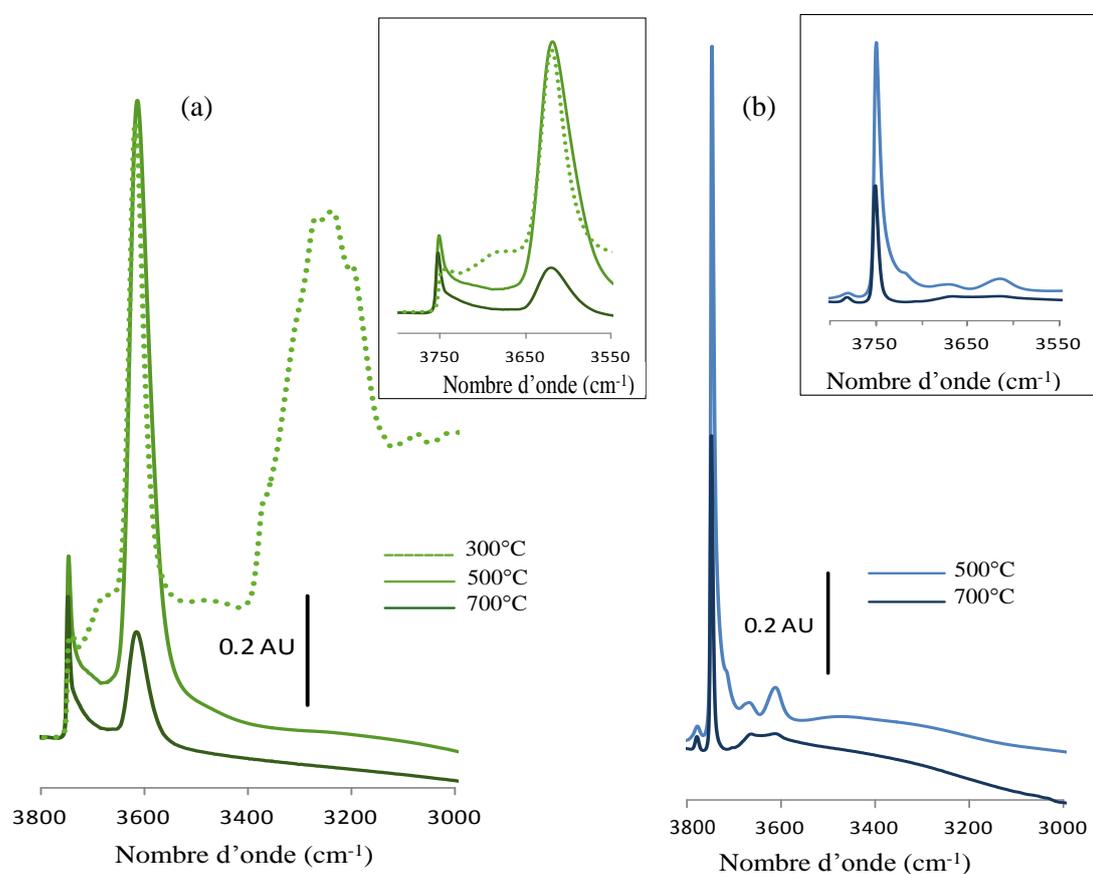


Figure 5 : Comparaison entre les spectres FTIR de la (a) NH₄-mordénite et (b) NH₄-beta après un traitement thermique à 300°C (vert claire pointillé) pour la zéolithe NH₄-mordénite à 500°C (vert claire, bleu claire) et à 700°C (vert foncé, bleu foncé). Ces spectres sont enregistrés à ca. -170°C

Le spectre infrarouge de la zéolithe NH₄-mordénite après traitement thermique à 300°C est représenté sur la Figure 5(a). Ce spectre IR est similaire à celui présenté dans la figure 4

(a) : on observe, en plus de deux bandes associés aux sites acides de Brønsted (3610 cm^{-1}) et aux sites silanols (3750 cm^{-1}), une bande localisée vers 3241 cm^{-1} , associée au mode de vibration d'élongation de la liaison N-H de l'ammonium qui est encore adsorbé à cette température sur les sites acides de Brønsted.

Après traitement thermique à 500°C , le spectre infrarouge de la zéolithe NH_4 -mordénite (Figure 5(a)), est caractéristique d'une zéolithe sous sa forme H avec très peu de défauts (bande intense à 3610 cm^{-1} caractéristique du mode d'élongation des ponts Si-OH-Al et un pic beaucoup moins intense à 3750 cm^{-1} correspondant aux vibrations OH des silanols externes). Après traitement thermique à 700°C , la bande caractéristique des ponts Si-OH-Al perd 80% de son intensité, tandis que l'intensité de la bande associée aux silanols externes ne change quasiment pas. Ceci indique que cette zéolithe subit, entre 500 et 700°C , une déshydroxylation par élimination d'une molécule d'eau entre deux ponts Si-OH-Al).

Après traitement thermique à 500°C , le spectre IR de la NH_4 -beta (Figure 5 (b)) montre quatre bandes à 3782 , 3752 cm^{-1} (avec un épaulement à 3730 cm^{-1}), 3671 et 3617 cm^{-1} . Les bandes à 3752 cm^{-1} et 3620 cm^{-1} sont, comme dans le cas de la mordénite, attribuées respectivement aux groupes silanols Si-OH externes et aux ponts Si-OH-Al. Cependant, dans ce cas et contrairement à ce que nous avons observé pour la zéolithe mordénite, la bande ayant la plus forte intensité est celle associée aux groupements silanols externes (défauts) et non aux sites de Brønsted (sites de réseau de la zéolithe). Ainsi une quantité plus importante de groupe silanols est présente dans la zéolithe beta par comparaison à la zéolithe mordénite. Ceci est lié à la faible taille de cristallites (de l'ordre de 50 nm) de la zéolithe beta et à sa grande surface spécifique externe. d'une taille de cristallites assez petite (de l'ordre de 50 nm obtenue par l'analyse de la largeur des pics de diffraction) et une surface « externe » de $100\text{-}200\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (obtenue via l'analyse de l'isotherme d'adsorption de N_2). Les deux autres bandes ainsi que l'épaulement à 3730 cm^{-1} (figure 5 (b)) sont attribuées à la présence d'autres types de défauts, *e.g.* groupes hydroxyles (bande 3782 cm^{-1}) en interaction avec des sites Al tri-coordiné partiellement connecté au réseau de la zéolithe (groupement $(\text{SiO})_2\text{-Al-OH}$) [33]. Toujours sur la base de la bibliographie, nous pouvons attribuer l'épaulement à 3730 cm^{-1} aux groupes silanols internes [34] et la bande à 3671 cm^{-1} aux sites aluminiums extra-réseau [35]. La proportion importante de défauts dans la zéolithe beta est reliée au fait que la croissance de la zéolithe beta se fait selon deux phases cristallographiques différentes mais très proches ce qui résulte en une quantité très élevée de défauts cristallographiques [36]. En effet, la zéolithe beta cristallise selon deux polymorphes et leur intercroissance conduit à une quantité importante de défauts.

Après le traitement thermique à 700°C, les intensités de toutes les bandes, diminuent fortement et la bande à 3730 cm⁻¹ disparaît complètement. Ceci indique, qu'une forte déshydroxylation des sites comportant des groupes hydroxyles a lieu durant le traitement thermique à 700°C.

IV.3.2 Caractérisation de l'acidité par adsorption de CO en fonction de la température de déshydroxylation

Dans ce paragraphe nous allons caractériser les sites acides de deux zéolithes (beta et mordénite) par adsorption de CO à basse température. Le CO fait partie des molécules basiques utilisées pour sonder les sites acides dans un solide. Cette molécule est caractérisée par sa petite taille, sa faible basicité et ses propriétés de gaz inerte (à faible température). Les différents spectres IR dans les régions de vibration des groupes OH lors de l'adsorption du CO (région allant de 3000 à 3800 cm⁻¹) et de molécule CO adsorbé sur les sites acides des zéolithes (zone de vibrations entre 2100 et 2250 cm⁻¹) sont présentés sur la Figure 6. L'adsorption du CO sur les zéolithes beta et mordénite se fait après traitement thermique *in-situ* sous vide secondaire à 500 et 700°C (et aussi à 300°C pour la zéolithe mordénite). Les échantillons sont saturés en CO à -170°C puis évacués à 3.10⁻⁵ bar afin d'éliminer le CO physisorbé (2139 cm⁻¹) et le CO adsorbé sur les sites acide faibles, i.e. les silanols ($\nu(\text{CO})=2156 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{Si-OH}\cdot\text{CO})=3660 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Si-OH})=3750 \text{ cm}^{-1}$ bande négative).

IV.3.2.1 Cas de la mordénite

Le spectre de la zéolithe NH₄-mordénite après traitement à 300°C est représenté en pointillés sur la Figure 6(a) (zone des $\nu(\text{OH})$) et Figure 6(c) (zone des $\nu(\text{CO})$). La présence des bandes $\nu(\text{CO})=2177 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 6(c)), $\nu(\text{OH}\cdot\text{CO})=3300 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu(\text{OH})=3618 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 6(a)) confirme que les sites acides de Brønsted (ponts Si-OH-Al) sont présent après un prétraitement à 300°C. Les deux autres bandes observées à 2158 cm⁻¹ et à 2139 cm⁻¹ correspondent respectivement à l'interaction du CO avec les silanols et au CO physisorbé. On peut également noter l'absence de bandes caractéristiques de sites acides de Lewis faible ($\nu(\text{CO}) \approx 2190\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$) ou fort ($\nu(\text{CO}) \approx 2225\text{-}2235 \text{ cm}^{-1}$), indiquant que des températures de traitement plus élevés (> 300°C) sont nécessaires pour déshydroxyler les sites acides de Brønsted et former les sites acides de Lewis.

Le spectre infrarouge de la mordénite suite au traitement thermique à 500°C (Figure 6(a) et (c), courbe vert clair) confirme la présence des sites acides de Brønsted ($\nu(\text{CO})=2177 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{OH}\cdots\text{CO})=3300 \text{ cm}^{-1}$ et la bande négative $\nu(\text{OH})=3618 \text{ cm}^{-1}$). De plus, dans la région des fréquences de vibration du CO (Figure 6(c)), deux autres bandes sont observées, en plus de celles de la vibration du CO en interaction avec les sites acides de Brønsted ($\nu(\text{CO})=2177 \text{ cm}^{-1}$) ou du CO physisorbé ($\nu(\text{CO})=2139 \text{ cm}^{-1}$). Ces deux bandes sont attribuées aux sites acides de Lewis fort ($\nu(\text{CO})=2225 \text{ cm}^{-1}$) et modéré ($\nu(\text{CO})=2200 \text{ cm}^{-1}$). Pour ce dernier, la force de l'acidité est similaire à celle des sites acides de Lewis d'une alumine légèrement déshydroxylée [37].

La présence des bandes $\nu(\text{CO})=2225 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu(\text{CO})=2200 \text{ cm}^{-1}$ sur le spectre de la mordénite traitée à 500°C (et leur absence sur le spectre de la mordénite traitée à 300°C) indique que la formation des sites acides de Lewis a lieu entre 300°C et 500°C. Cependant l'intensité de la bande associée aux ponts Si-OH-Al (à 2177 cm^{-1} Figure 6(c)) n'a pas beaucoup diminué d'intensité entre 300°C et 500°C. Cela peut s'expliquer par le fait qu'entre 300°C et 500°C, la désorption de l'ammoniac continue donnant lieu à la formation de nouveaux sites acides Brønsted tandis que les sites acides de Brønsted déjà présent dans cette gamme de température subissent la déshydroxylation.

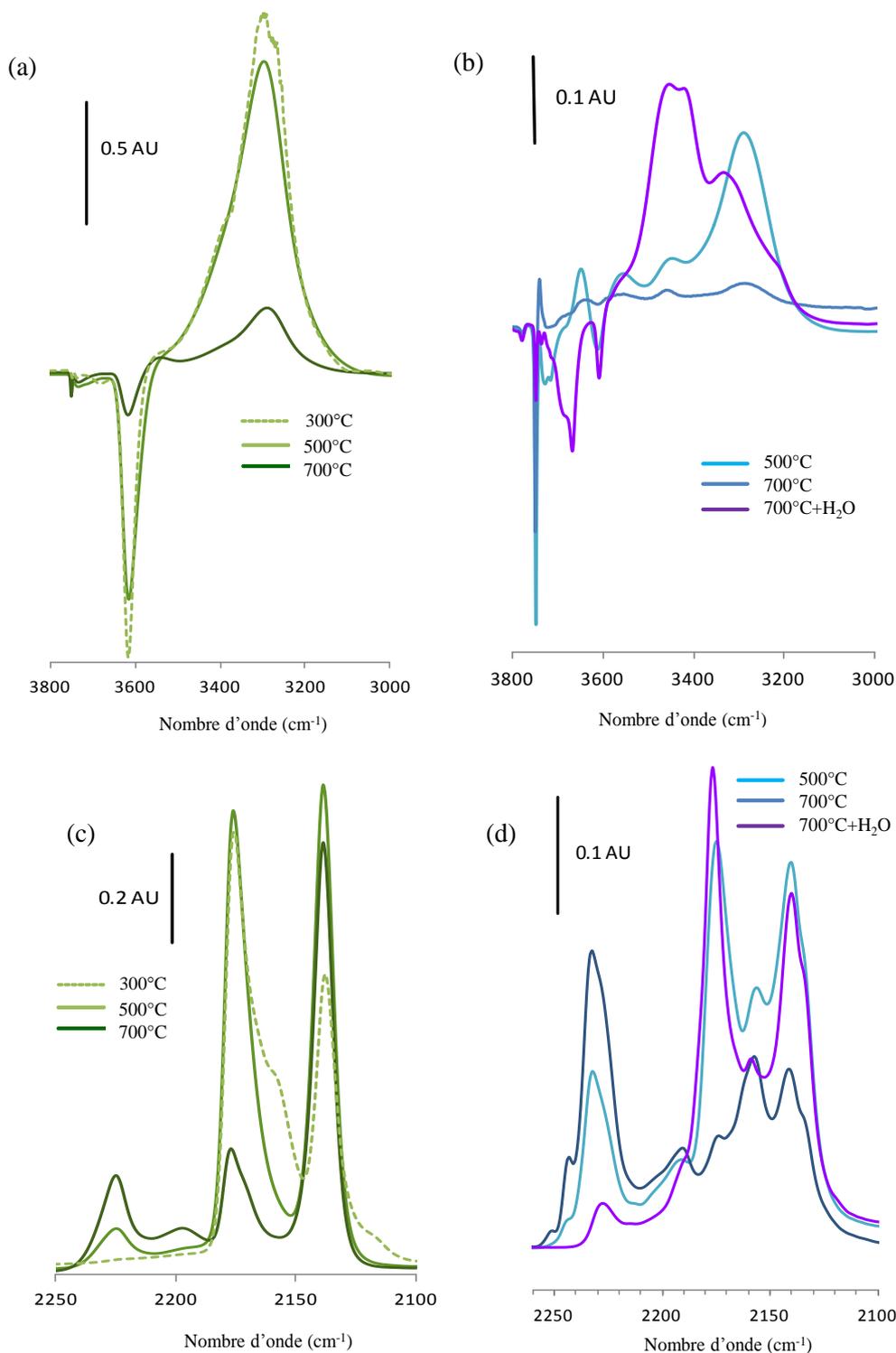


Figure 6 : Comparaison des spectres FTIR après saturation des échantillons en CO, suivi d'une évacuation sous vide à 3.10^{-5} mbar (afin d'éliminer la plupart des CO physisorbé et le CO adsorbé sur les silanols) de : la NH₄-mordénite ((a) zone de vibration des OH et (c) zone de vibration du CO); NH₄-beta ((b) zone de vibration des OH et (d) zone de vibration du CO). Les spectres obtenus après traitement thermique à 500°C sont représentés par les couleurs claires, et ceux obtenus après traitement thermique à 700°C par les couleurs foncés. Le spectre en mauve représente un échantillon exposé à la vapeur d'eau après traitement à 700°C. Le spectre enregistré après traitement thermique de la zéolithe NH₄-mordénite à 300°C est représenté en pointillés.

Le spectre d'absorption du CO sur la mordénite traitée thermiquement à 700°C (courbes vert foncé, Figure 6) montre une diminution importante (d'un facteur 3 à 4) de l'intensité de toutes les bandes IR caractéristiques de sites acides de Brønsted. De plus, un signal à 2169 cm⁻¹ devient visible à droite de la bande associée aux fréquences de vibration $\nu(\text{CO})$ des sites acides de Brønsted (2177 cm⁻¹, Figure 6). D'après, Maache *et al.*[29], cette bande est due aux sites acides de Brønsted localisés dans les petites cages et donc associée à la bande $\nu(\text{OH})$ localisée à 3585 cm⁻¹, tandis que la bande $\nu(\text{OH})$ à 3618 cm⁻¹ est associée à la bande $\nu(\text{CO})$ à 2177cm⁻¹ et correspond aux sites acides présents dans les canaux principaux (12MR). La diminution de la quantité des sites acides de Brønsted est accompagnée de l'augmentation de l'intensité des bandes caractéristiques des sites acides faibles et forts de Lewis (à 2225 et 2200 cm⁻¹) d'un facteur 2. Il n'est pas possible de relier de manière quantitative l'augmentation de la bande du CO adsorbé sur les sites acides de Lewis à la diminution de celle du CO adsorbé sur les sites acides de Brønsted, parce que les coefficients d'absorption de toutes les bandes ne sont pas connus. En effet, Wakabayashi *et al.* ont déterminé expérimentalement, pour la zéolithe H-ZSM-5, une valeur de 8 pour le coefficient d'absorption du CO adsorbé sur un site acide de Brønsted et de 2.6 pour le coefficient d'absorption du CO en interaction avec un site acide fort de Lewis mais n'ont pas rapporté la valeur du coefficient d'absorption du CO adsorbé sur les sites acides de Lewis faibles [38].

IV.3.2.2 Cas de la zéolithe beta

Le spectre IR de la zéolithe beta après traitement thermique à 500°C (courbes bleu clair des figures 6(b) pour la zone de $\nu(\text{OH})$ et 6 (d) pour la zone des $\nu(\text{CO})$), est plus complexe que celui de la mordénite traitée dans les mêmes conditions. Cela est dû à la plus grande variété de groupes hydroxyls acides présents dans cet échantillon comme en témoigne le spectre enregistré avant l'adsorption du CO (Figure 5(b)). Dans la zone de $\nu(\text{OH})$, les bandes les plus intenses correspondent aux ponts Si-OH-Al (avec la bande négative à 3619 cm⁻¹ qui est caractéristique de ces sites avant adsorption de CO et celle positive à 3290 cm⁻¹ qui est caractéristique de ces sites après adsorption du CO) et aux silanols externes (bande négative à 3752 cm⁻¹ et bande positive à 3653 cm⁻¹). Les deux bandes négatives restantes sont probablement dues à la présence des silanols internes (3733 et 3720 cm⁻¹) et se trouvent déplacées à 3567 et 3454 cm⁻¹ après adsorption du CO (Figure 6(d)). Dans la zone de vibration du CO, en plus de la bande associée au CO physisorbé (2139 cm⁻¹), de la bande de vibration du CO sur les silanols (2156 cm⁻¹) et de la bande associée à la vibration du CO sur les

sites acide de Brønsted à 2175 cm^{-1} , deux bandes sont observées à 2192 cm^{-1} et 2232 cm^{-1} et correspondent aux vibrations du CO sur les sites acides faible et fort de Lewis respectivement.

Les spectres obtenus après adsorption de CO sur la zéolithe beta traitée thermiquement à 700°C sont présentées en bleu foncé sur les figures 6 (b) (zone de $\nu(\text{OH})$) et (d) (zone des $\nu(\text{CO})$). Dans la zone des $\nu(\text{OH})$, les bandes associées aux ponts Si-OH-Al ont perdu près de 90% de leurs intensités alors que les autres bandes deviennent à peine détectables. Dans la zone des $\nu(\text{CO})$, l'intensité de la bande associée aux sites acides forts de Brønsted a diminué fortement, alors que les intensités des deux bandes associées au CO adsorbé sur les sites acides de Lewis augmentent. Cela est particulièrement visible sur la bande associée aux sites acides de Lewis fort (2232 cm^{-1}) dont l'intensité double. En outre, une bande associée à des sites acides de Lewis encore plus forts devient clairement visible à 2245 cm^{-1} .

Afin de mieux comprendre ces changements, l'échantillon traité à 700°C a été exposé à de la vapeur d'eau pour imiter la réhydratation de l'échantillon lors de son exposition à l'humidité atmosphérique. Le spectre ainsi obtenu est représenté sur la Figure 6(d) (courbe mauve). La réhydratation conduit à un réarrangement des sites acides dans la zéolithe, puisqu'on observe une forte diminution de la bande associée aux sites acides faibles et forts de Lewis et que cette diminution est accompagnée par l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques de sites acides de Brønsted. Cette expérience indique que, bien que la réhydratation des sites acide de Lewis (formés par déshydroxylation des sites acides de Brønsted) permette une reconstitution de la majorité des sites acides de Brønsted (comme en témoigne la bande à 2177 cm^{-1}), les sites acides de Brønsted qui sont ainsi formés ne sont pas identiques à ceux qui étaient présents initialement la position de la $\nu(\text{CO})$ est décalée d'environ $+2\text{ cm}^{-1}$ et, dans le domaine des $\nu(\text{OH})$ toute une série de bande. En particulier les bandes négatives à 3694 and 3613 cm^{-1} et les bandes positives à 3460 et 3420 cm^{-1} peuvent être attribuées, sur la base de la bibliographie à de l'eau adsorbée sur les sites acides de Lewis[37], alors que les autres bandes $\nu(\text{OH})$ (bande négative à 3673 cm^{-1} et bande positive à 3332 cm^{-1}) sont probablement dues aux groupements Al-OH partiellement connectés à la charpente[39]. La plupart des sites acides de Brønsted observés suite à la réhydroxylation sont donc différents des sites initialement présents, ce qui indique que la déshydroxylation n'est pas réversible.

V. Discussion

Plusieurs études ont utilisé la spectroscopie XANES au seuil K de l'aluminium afin de caractériser les zéolithes. On peut notamment mentionner les différents travaux réalisés sur l'évolution de la structure local de l'atome Al au cours du traitement thermique sous vide ou en présence de vapeur d'eau [40–42].

Van Bokhoven et Bugaev [41,43] ont ainsi mis en évidence, pour des zéolithes beta et mordénite, l'apparition, à partir d'une température de 400°C, d'un pic avant la raie blanche dont l'intensité augmente avec l'augmentation de la température. Les résultats présentés dans ce chapitre sont en accord avec les études précédentes de Bokhoven et Bugaev concernant l'apparition de ce signal avant la raie blanche. Cependant, à la différence de ces travaux, et grâce à une meilleure résolution spectrale, nous avons observé ce signal sous la forme d'un pic et non un épaulement, ce qui nous permet de déterminer sa position de manière plus précise. Cela est particulièrement clair sur le spectre de la NH₄-mordénite à 700°C (Figure 3(c)) où ce pic est positionné à 1563.7 eV, c'est-à-dire 2.6 eV avant la raie blanche caractéristique des Al tétraédriques (1566.2 eV). L'écart énergétique entre la raie blanche et le pic à 1563.7 eV est plus petit que celui estimé par Van Bokhoven où l'écart entre les deux signaux avait été estimé à 3.4 eV [44].

En outre, ces auteurs ont attribué la présence de ce pic à la formation de l'Al tri-coordiné en géométrie plane par déshydroxylation des ponts Si-OH-Al des acides de Brønsted. Cette attribution avait été faite en se basant sur les calculs des spectres XANES de différents sites possibles en partant d'un cluster de zéolithe Y (programme FEFF) [41]. Cependant, le décalage calculé par les auteurs entre le pic des Al tétraédriques et le pré-pic était d'environ 5 eV, soit une valeur nettement plus élevée que la différence déterminée expérimentalement au cours de nos travaux (et également plus élevée que celle déterminée par Bokhoven et al. sur la base de leurs spectres expérimentaux).

Dans les spectres présentés dans ce chapitre, ce pré-pic est observé pour les deux zéolithes, ce qui montre la similarité de comportement de ces deux zéolithes au cours de la déshydroxylation. Un décrochement avant ce pré-pic (vers 1562.4 eV soit 3.8 eV avant le seuil de l'Al tétraédrique) est visible dans le cas de zéolithe mordénite surtout après retour à température ambiante sous vide (Figure 3). Le décalage en énergie de ce pic par rapport au seuil reste nettement plus faible que l'écart de 5 eV calculé par Van Bokhoven et al. [41].

Sur les spectres XANES des zéolithes traitées à 300°C, on observe, en plus de l'apparition du signal avant seuil, un élargissement de la raie blanche. Cet élargissement peut

avoir deux origines, soit la formation des ponts Si-OH-Al, soit la formation des sites Al distordus par déshydratation/déshydroxylation. La première hypothèse repose sur le fait que les Al du réseau perdent leur symétrie tétraédrique après désorption de l'ammoniac (formation de trois liaisons Al-O courte et une liaison plus longue Al-OH plus longue). Cette perte de symétrie conduit dans les spectres RMN des zéolithes sous forme H (après désorption de l'ammoniac) à un élargissement très important du signal RMN [45,46]. Cette perte de symétrie a été confirmée par Bugaev et al. et Joyner et al. [47,48], sur la base de l'analyse des spectres EXAFS au seuil K de l'Al de zéolithe sous forme H. Elle a également été confirmée par des calculs théoriques [49,50]. Cependant, jusqu'à présent ce changement de symétrie des atomes d'aluminium n'a jamais été mis en évidence sur la base de résultats XANES et les modifications des spectres XANES après traitement thermique à 300°C avaient été attribuées à la formation d'Al tri-coordiné (par déshydratation ou déshydroxylation).

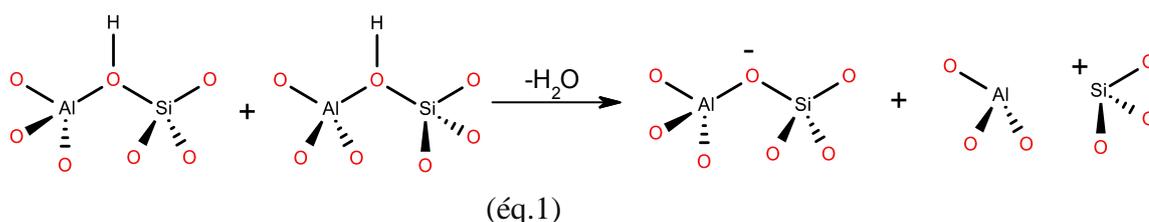
Pour choisir entre ces deux attributions possibles des modifications observées dans les spectres XANES après traitement thermique à 300°C, il est donc important de connaître la nature des sites acides présents dans les zéolithes traitées à 300°C. La caractérisation de l'acidité de la mordénite traitée à 300°C (spectre vert pointillé des figures 6(a) et (c)) montre que seuls les sites acides de Brønsted sont présents dans ces conditions. Ceci tend à indiquer que les changements observés en XANES à 300°C sont dus aux seuls sites de Brønsted. Pour confirmer cette hypothèse des calculs théoriques modélisant le XANES des sites de Brønsted et des sites acides de Lewis sont nécessaires et feront l'objet du chapitre IV de ce manuscrit.

Après traitement thermique à 500°C, la caractérisation infrarouge de l'acidité de la mordénite par adsorption de CO montre l'apparition d'un faible signal vers 2200 cm^{-1} et d'un signal de plus forte intensité vers 2225 cm^{-1} . L'apparition des bandes caractéristiques du CO adsorbé sur les sites acides de Lewis signifie que des réactions de déshydroxylation ont lieu dans cette zéolithe, et donc qu'un passage vers les sites acides de Lewis à partir de la déshydroxylation des ponts Si-OH-Al s'est probablement produit. Le fait que la bande $\nu(\text{CO})$ caractéristique des sites acides de Brønsted garde la même intensité que pour la mordénite traitée à 300°C peut paraître en contradiction avec cette interprétation mais peut s'expliquer par le fait que, entre 300 et 500°C de nouveaux ponts Si-OH-Al sont également formés par désorption d'ammoniac.

La caractérisation infrarouge de l'acidité des deux zéolithes entre 500°C et 700°C (Figure 6, courbes bleu foncé pour la zéolithe beta et vert foncé pour la mordénite) met en évidence la conversion d'une forte proportion des sites acides de Brønsted en sites acides de Lewis. En effet, la perte d'un nombre important des sites acides de Brønsted est confirmée par

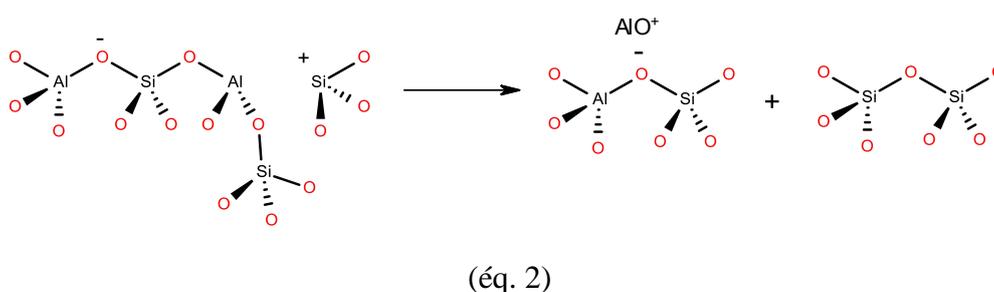
la baisse importante de l'intensité de la bande à 2175 cm^{-1} entre les spectres des zéolithes calcinées à 500°C et ceux des zéolithes calcinées à 700°C (perte d'intensité de 60-70% pour la mordenite et de 90% pour la beta). En conséquence, l'élargissement du pic d'absorption (la raie blanche) entre 500 et 700°C sur les spectres XANES des deux zéolithes est probablement relié à la déshydroxylation.

La déshydroxylation se fait dans les zéolithes par l'élimination d'un proton H^+ (d'un site acide de Brønsted) accompagné de la déshydroxylation d'un groupe OH (d'un autre site acide de Brønsted) [51] (voir éq.1) :



La zéolithe NH_4 -beta est connue pour être riche en défauts et cela est confirmé dans l'échantillon que nous avons étudié par l'intensité importante de la bande $\nu(\text{OH})$ des silanols (Figure 5). Des réactions de déshydroxylation peuvent ainsi également avoir lieu entre les silanols et les ponts Si-OH-Al [52].

Une réaction peut aussi avoir lieu aboutissant à un réarrangement à la suite de l'élimination d'un Al du réseau [56], cette réaction est représentée sur le schéma suivant (éq.2):



Il est difficile, en se basant sur nos données, d'affirmer que les atomes d'aluminium restent dans le réseau après la réaction de déshydroxylation. Cependant, la réaction décrite par l'éq.2 est surtout identifiée dans la bibliographie pour des zéolithe de faible ratio Si/Al, comme par exemple la zéolithe Y [57,58]. Cette réaction nécessite la présence de deux atomes Al proches dans le réseau, ce qui est par conséquent peu probable pour des zéolithes de ratio supérieur ou proche de 10 comme celles utilisées dans cette étude [53,55]. En se basant sur ces hypothèses, nous pouvons déduire que les sites acides de Lewis formés entre 500 et 700°C sont majoritairement des sites acides du réseau.

Une comparaison des spectres après adsorption de CO suite à un traitement à 500°C et à 700°C (Figure 6) montre que les quantités des deux types de sites acides de Lewis (forts et faibles) augmentent. Cela indique que la déshydroxylation produit au moins deux types de sites de Lewis avec des acidités différentes. Une des hypothèses possible pouvant expliquer l'existence de ces deux sites acides de Lewis est la formation de sites « acides de Lewis masqués » et de sites Al-tri coordonnés. En effet, Busco *et al.* en utilisant la modélisation moléculaire *ab initio* sur l'edingtonite, ont montré que, en plus des sites Al-tri-coordiné, d'autres sites acides de Lewis pouvaient être formés suite à l'interaction des sites Al tri-coordiné avec des atomes d'oxygène du réseau de la zéolithe [59]. Ils ont également conclu que ces sites Al tétraédriques distordus ont une acidité plus faible que celles des sites Al tri-coordinés.

L'analyse des spectres XANES et infrarouge présentés dans cette étude, nous ne permettent pas de conclure quant à l'existence de sites Al-tri masqués et de sites Al-tri. Il est donc difficile d'attribuer les sites acides réseau les plus forts aux sites l'Al tri-coordinés, et les sites acides les plus faibles aux sites Al tétraédriques distordus comme proposé par Busco *et al.* Pour aller plus loin, l'attribution des signatures spectroscopiques (IR et XANES) à une nature de site donnée (Brønsted, acide de Lewis faible et fort) nécessiterait l'utilisation des calculs *ab initio* modélisant les différents sites géométriques proposés dans ce chapitre. Ceci fera l'objet du chapitre III et IV de ce manuscrit.

Il est également intéressant de remarquer que les spectres XANES des zéolithes beta et mordénite suite au traitement thermique à 700°C sont assez similaires (Figure 2 (a) et (b)). Ces deux zéolithes ont des ratios Si/Al similaires mais sont différentes cristallographiquement. La zéolithe NH₄-beta est connue pour ses défauts et son abondance en silanols, alors que la zéolithe NH₄-mordénite contient des quantités beaucoup plus faibles de défauts et de groupes silanols. Ces différences, qui ne sont pas visibles sur les spectres XANES peuvent être à l'origine des différences observées entre les spectres infrarouge des deux zéolithes (adsorption du CO) (Figure 6). En effet, bien que les deux zéolithes aient quasiment les même quantités de sites acides de Lewis fort et faible, une comparaison entre les positions des bandes IR attribuées aux sites acides forts de Lewis de la beta et la mordénite, met en évidence un décalage d'environ 9 cm⁻¹ vers les hauts nombre d'ondes sur la position de la bande du CO adsorbé sur les sites acides de Lewis forts. De même un décalage de 5cm⁻¹ vers les bas nombre d'ondes est observé entre la position des bandes caractéristiques des sites acides faible de Lewis de la zéolithe beta par rapport à ceux de la mordénite. En outre, sur les spectres infrarouge de la beta à 700°C, deux pics de plus faibles intensité sont

observés a des fréquences plus élevées (et donc correspondent aux sites acides de Lewis forts).

Un autre point qu'il conviendrait d'étudier est l'étendue de la déshydroxylation. En effet, par comparaison des spectres IR CO après traitement à 500 et 700°C pour chaque zéolithe (Figure 6), nous pouvons constater qu'une majorité des sites acides de Brønsted de la H-mordénite et la quasi-totalité des sites acides de Brønsted de la H-beta ont été consommés au cours du traitement thermique. L'éq. 1 illustre la réaction de déshydroxylation de deux sites de Brønsted aboutissant à la formation d'un Al tri-coordiné (ou un Al tétraédrique fortement distordu) et d'un site Al tétraédrique régulier formé suite à la déprotonation du pont Si-OH-Al. Nous pouvons ainsi nous attendre à ce que, après le traitement thermique à 700°C, presque la moitié des atomes Al des zéolithes sont des Al tétraédriques parfaits (sites de Brønsted déprotonés) tandis que l'autre moitié se trouve en coordinence tri-coordonnée et/ou tétraédrique distordu. En effet, une déshydratation nécessite une déshydroxylation d'un pont Si-OH-Al accompagnée d'une déprotonation d'un autre pont Si-OH-Al. Cela mène suite à chaque déshydratation à la formation d'un site Al tétraédrique ($\text{AlO}_4\text{-O}^-\text{-SiO}_4$ (éq. 1)) et d'un site acide tri-coordonnée et/ou tétraédrique distordu. Il est pourtant difficile de quantifier ces modifications (distorsions et/ou défauts) sur la base de simples observations des spectres XANES.

Pour essayer de mieux comprendre l'évolution des spectres XANES entre 300°C et 700°C (i.e. pendant l'étape de la déshydroxylation), nous avons procédé à la soustraction de fractions croissantes (de 0,2 à 0,8) du spectre enregistré à 300°C (pour la zéolithe NH_4 -Beta) au spectre enregistré à 700°C de cette même zéolithe. Les spectres différences ainsi obtenus sont représentés sur la Figure 7. Le ratio exact qu'il faut soustraire au spectre enregistré à 700°C demeure incertain mais un ratio compris entre 0.4 et 0.6 conduit à un spectre différence raisonnable et serait cohérent avec le ratio attendu entre sites déshydroxylés et sites déprotonés de l'éq. 1. Par ailleurs, cette soustraction révèle des caractéristiques spectrales intéressantes et, en particulier, un pic à 1565.4 eV qui confirme la présence de l'épaule observé à cette position sur le spectre à 700°C qui est probablement lié aux sites acides déshydroxylés.

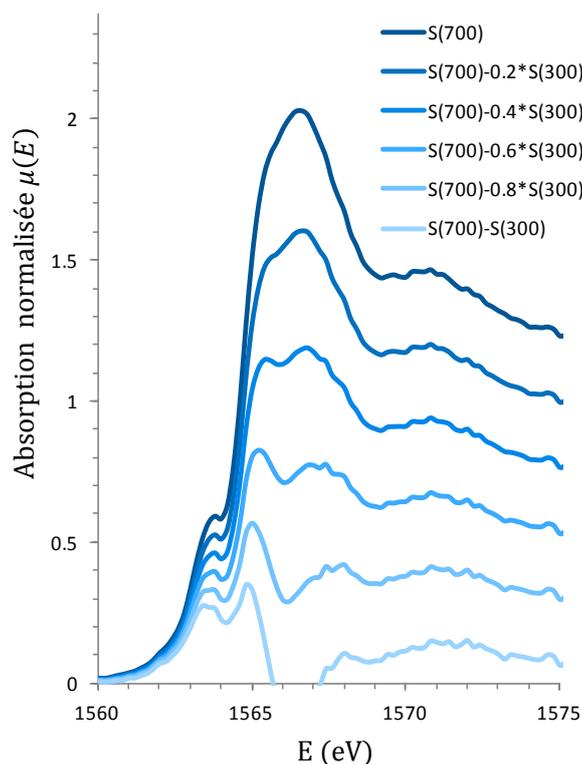


Figure 7 : Spectres XANES de différence obtenus après soustraction de fraction croissantes de spectre de la zéolithe NH₄-beta enregistré à 300°C (S(300)) au spectre de la même zéolithe enregistré à 700°C, S(700).

VI. Conclusion : besoin de la modélisation des signatures spectrales pour l'identification des sites acides de Lewis des zéolithes

Les spectroscopies XANES *in situ* et infrarouge par adsorption de molécule sonde (CO) ont été utilisées au cours de ce chapitre afin d'étudier les sites aluminium formés suite à la déshydroxylation de deux zéolithes (beta et la mordénite) et de caractériser leur acidité (Lewis ou Brønsted). Ces deux techniques se sont révélées très adaptées pour cette étude puisque nous avons observé lors de la rampe en température (TA à 700°C), et aussi bien avec la spectroscopie XANES qu'avec la spectroscopie IR, des changements très importants montrant que les deux zéolithes subissent des modifications majeures de structure lors du processus du déshydroxylation. Un changement de la symétrie des sites Al est révélé par la spectroscopie XANES et la formation de sites acides de Lewis de forces différentes (faibles et forts) est mise en évidence par la spectroscopie IR.

Néanmoins il n'a pas été possible de répondre aux questions posées dans la littérature et qui demeurent un sujet de débat concernant (i) l'origine exacte des changements des spectres XANES lors du traitement thermique des zéolithes beta et mordénite (structure et

environnement de l'Al) et (ii) la nature exacte des sites acides de Lewis (faible et fort) générés au cours de la déshydroxylation. Pour atteindre cet objectif, nous allons adopter au cours des chapitres suivants de cette thèse, une approche mixte (spectroscopie et calcul) : premièrement des modèles théoriques de sites acides de Lewis seront générés par calcul DFT de la déshydroxylation des zéolithes beta et mordénite. Ensuite ces géométries seront utilisées pour la modélisation des spectres XANES (Calcul de Densité des états vides ρ). Finalement la comparaison des spectres XANES théoriques aux spectres XANES expérimentaux (obtenus dans ce chapitre) nous permettra de relier les changements structuraux (structure et environnement de l'Al) aux changements observés dans les spectres XANES lors du traitement thermique des zéolithes beta et mordénite). Nous calculerons également les fréquences de vibration du CO adsorbé sur les modèles de sites acides de Lewis que nous comparerons ensuite aux fréquences de vibration observées expérimentalement afin d'identifier la nature des sites acides forts et faibles de Lewis.

VII. Références

- [1] A. Primo, H. Garcia, Zeolites as catalysts in oil refining, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7548–7561.
- [2] M. Trombetta, G. Busca, M. Lenarda, L. Storaro, M. Pavan, An investigation of the surface acidity of mesoporous Al-containing MCM-41 and of the external surface of ferrierite through pivalonitrile adsorption, *Appl. Catal. Gen.* 182 (1999) 225–235.
- [3] K. Gora-Marek, J. Datka, IR studies of OH groups in mesoporous aluminosilicates, *Appl. Catal. Gen.* 302 (2006) 104–109.
- [4] G. Crépeau, V. Montouillout, A. Vimont, L. Maréchal, T. Cseri, F. Maugé, Nature, structure and strength of the acidic sites of amorphous silica alumina: an IR and NMR study, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 15172–15185.
- [5] T. Chen, A. Men, P. Sun, J. Zhou, Z. Yuan, Z. Guo, J. Wang, D. Ding, H. Li, Lewis acid sites on dehydroxylated zeolite HZSM-5 studied by NMR and EPR, *Catal. Today.* 30 (1996) 189–192.
- [6] J.A. Tang, J.D. Masuda, T.J. Boyle, R.W. Schurko, Ultra-wideline ^{27}Al NMR Investigation of Three- and Five-Coordinate Aluminum Environments, *ChemPhysChem.* 7 (2006) 117–130.
- [7] A.-M. Flank, G. Cauchon, P. Lagarde, S. Bac, M. Janousch, R. Wetter, J.-M. Dubuisson, M. Idir, F. Langlois, T. Moreno, others, LUCIA, a microfocus soft XAS beamline, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 246 (2006) 269–274.
- [8] D. Manuel, D. Cabaret, C. Brouder, P. Sainctavit, A. Bordage, N. Trcera, Experimental evidence of thermal fluctuations on the X-ray absorption near-edge structure at the aluminum K edge, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 224108.
- [9] D. Cabaret, C. Brouder, Origin of the pre-edge structure at the Al K-edge: the role of atomic vibrations, in: *J. Phys. Conf. Ser.*, IOP Publishing, 2009: p. 012003.

- [10] J. Van Bokhoven, T. Nabi, H. Sambe, D. Ramaker, D. Koningsberger, Interpretation of the Al K- and LII/III-edges of aluminium oxides: differences between tetrahedral and octahedral Al explained by different local symmetries, *J. Phys. Condens. Matter*. 13 (2001) 10247.
- [11] B. Wouters, T.-H. Chen, P. Grobet, Reversible tetrahedral-octahedral framework aluminum transformation in zeolite Y, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11419–11425.
- [12] I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzuconi, W.J. Parker, R. Millini, C. Perego, G. Bellussi, Progress toward Understanding Zeolite. beta. Acidity: An IR and ²⁷Al NMR Spectroscopic Study, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4627–4634.
- [13] G. Woolery, G. Kuehl, H. Timken, A. Chester, J. Vartuli, On the nature of framework Brønsted and Lewis acid sites in ZSM-5, *Zeolites*. 19 (1997) 288–296.
- [14] J.A. van Bokhoven, A.M. Van der Eerden, D.C. Koningsberger, Three-coordinate aluminum in zeolites observed with in situ X-ray absorption near-edge spectroscopy at the Al K-edge: flexibility of aluminum coordinations in zeolites, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7435–7442.
- [15] J. Van Bokhoven, A. van der Eerden, D. Koningsberger, Flexible aluminium coordination of zeolites as function of temperature and water content, an in-situ method to determine aluminium coordinations, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142 (2002) 1885–1890.
- [16] E. Bourgeat-Lami, P. Massiani, F. Di Renzo, P. Espiau, F. Fajula, T. Des Courières, Study of the state of aluminium in zeolite-β, *Appl. Catal.* 72 (1991) 139–152.
- [17] C. Jia, P. Massiani, D. Barthomeuf, Characterization by infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopies of calcined beta zeolite, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 3659–3665.
- [18] L. De Ménorval, W. Buckermann, F. Figueras, F. Fajula, Influence of adsorbed molecules on the configuration of framework aluminum atoms in acidic zeolite-β. A ²⁷Al MAS NMR study, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 465–467.
- [19] J.A. van Bokhoven, A.M. Van der Eerden, D.C. Koningsberger, Three-coordinate aluminum in zeolites observed with in situ X-ray absorption near-edge spectroscopy at the Al K-edge: flexibility of aluminum coordinations in zeolites, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7435–7442.
- [20] J.A. van Bokhoven, In-situ Al K-edge spectroscopy on zeolites: instrumentation, data-interpretation and catalytic consequences, *Phys. Scr.* 2005 (2005) 76.
- [21] D. Cabaret, C. Brouder, Origin of the pre-edge structure at the Al K-edge: the role of atomic vibrations, in: *J. Phys. Conf. Ser.*, IOP Publishing, 2009: p. 012003.
- [22] F. Lónyi, J. Valyon, A TPD and IR study of the surface species formed from ammonia on zeolite H-ZSM-5, H-mordenite and H-beta, *Thermochim. Acta.* 373 (2001) 53–57.
- [23] F. Thibault-Starzyk, F. Maugé, Infrared Spectroscopy, in: M. Che, J.C. Védrine (Eds.), *Charact. Solid Mater. Heterog. Catal.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012: pp. 1–48. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527645329.ch1/summary> (accessed November 19, 2016).
- [24] J. Blanchard, J.-M. Krafft, C. Dupont, C. Sayag, T. Takahashi, H. Yasuda, On the influence of water traces on the acidity measurement of amorphous aluminosilicates, *Catal. Today*. 226 (2014) 89–96.
- [25] S. Handjani, S. Dzwigaj, J. Blanchard, E. Marceau, J.-M. Krafft, M. Che, Comparing Al-SBA-15 Support and Pt/Al-SBA-15 Catalyst: Changes in Al Speciation and Acidic Properties Induced by the Introduction of Pt via Aqueous Medium, *Top. Catal.* 52 (2009) 334–343.
- [26] T. Demuth, J. Hafner, L. Benco, H. Toulhoat, Structural and acidic properties of mordenite. An ab initio density-functional study, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 4593–4607.

- [27] L. Díaz, A. Sierraalta, M.A.C. Nascimento, R. Añez, Evaluation of Brønsted sites inside the H-MOR employing NH₃: A theoretical study, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 5112–5117.
- [28] J.O. Ehresmann, W. Wang, B. Herreros, D.-P. Luigi, T. Venkatraman, W. Song, J.B. Nicholas, J.F. Haw, Theoretical and Experimental Investigation of the Effect of Proton Transfer on the ²⁷Al MAS NMR Line Shapes of Zeolite-Adsorbate Complexes: An Independent Measure of Solid Acid Strength, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 10868–10874.
- [29] M. Maache, A. Janin, J. Lavalley, E. Benazzi, FT infrared study of Brønsted acidity of H-mordenites: Heterogeneity and effect of dealumination, *Zeolites*. 15 (1995) 507–516.
- [30] D. Cabaret, P. Saintavit, P. Ildefonse, A.-M. Flank, Full multiple-scattering calculations on silicates and oxides at the Al K edge, *J. Phys. Condens. Matter*. 8 (1996) 3691.
- [31] B. Hunger, M. Heuchel, L.A. Clark, R.Q. Snurr, Characterization of acidic OH groups in zeolites of different types: An interpretation of NH₃-TPD results in the light of confinement effects, *J. Phys. Chem. B*. 106 (2002) 3882–3889.
- [32] S.A. Skarlis, D. Berthout, A. Nicolle, C. Dujardin, P. Granger, IR spectroscopy analysis and kinetic modeling study for NH₃ adsorption and desorption on H- and Fe-BEA catalysts, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 7154–7169.
- [33] A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, J. Lavalley, Infrared spectroscopic study of the acidobasic properties of beta zeolite, *J. Phys. Chem. B*. 104 (2000) 286–291.
- [34] A. Janin, M. Maache, J. Lavalley, J. Joly, F. Raatz, N. Szydlowski, FT ir study of the silanol groups in dealuminated HY zeolites: Nature of the extraframework debris, *Zeolites*. 11 (1991) 391–396.
- [35] M. Maache, A. Janin, J. Lavalley, E. Benazzi, FT infrared study of Brønsted acidity of H-mordenites: Heterogeneity and effect of dealumination, *Zeolites*. 15 (1995) 507–516.
- [36] J.C. Jansen, E.J. Creighton, S.L. Njo, H. van Koningsveld, H. van Bekkum, On the remarkable behaviour of zeolite Beta in acid catalysis, *Catal. Today*. 38 (1997) 205–212.
- [37] J. Blanchard, J.-M. Krafft, C. Dupont, C. Sayag, T. Takahashi, H. Yasuda, On the influence of water traces on the acidity measurement of amorphous aluminosilicates, *Catal. Today*. 226 (2014) 89–96.
- [38] F. Wakabayashi, J.N. Kondo, K. Domen, C. Hirose, Direct Comparison of N₂ and CO as IR-Spectroscopic Probes of Acid Sites in H-ZSM-5 Zeolite, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10573–10580.
- [39] A.A. Gabrienko, I.G. Danilova, S.S. Arzumanov, A.V. Toktarev, D. Freude, A.G. Stepanov, Strong acidity of silanol groups of zeolite beta: Evidence from the studies by IR spectroscopy of adsorbed CO and ¹H MAS NMR, *Microporous Mesoporous Mater.* 131 (2010) 210–216. doi:10.1016/j.micromeso.2009.12.025.
- [40] R.W. Joyner, A.D. Smith, M. Stockenhuber, M.W. van den Berg, The local structure of aluminium sites in zeolites, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 5435–5439.
- [41] J.A. van Bokhoven, A.M. Van der Eerden, D.C. Koningsberger, Three-coordinate aluminum in zeolites observed with in situ X-ray absorption near-edge spectroscopy at the Al K-edge: flexibility of aluminum coordinations in zeolites, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7435–7442.
- [42] I.J. Drake, Y. Zhang, M.K. Gilles, C. Teris Liu, P. Nachimuthu, R.C. Perera, H. Wakita, A.T. Bell, An in situ Al K-edge XAS investigation of the local environment of H⁺- and Cu⁺-exchanged USY and ZSM-5 zeolites, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 11665–11676.

- [43] L.A. Bugaev, J.A. van Bokhoven, A.P. Sokolenko, Y.V. Latokha, L.A. Avakyan, Local structure of aluminum in zeolite mordenite as affected by temperature, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 10771–10778.
- [44] J.A. van Bokhoven, In-situ Al K-edge spectroscopy on zeolites: instrumentation, data-interpretation and catalytic consequences, *Phys. Scr.* 2005 (2005) 76.
- [45] Z. Zhao, S. Xu, M.Y. Hu, X. Bao, C.H. Peden, J. Hu, Investigation of Aluminum Site Changes of Dehydrated Zeolite H-Beta during a Rehydration Process by High-Field Solid-State NMR, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2014) 1410–1417.
- [46] A.P. Kentgens, D. Iuga, M. Kalwei, H. Koller, Direct observation of Brønsted acidic sites in dehydrated zeolite H-ZSM5 using DFS-enhanced ^{27}Al MQMAS NMR spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 2925–2926.
- [47] L.A. Bugaev, J.A. van Bokhoven, A.P. Sokolenko, Y.V. Latokha, L.A. Avakyan, Local structure of aluminum in zeolite mordenite as affected by temperature, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 10771–10778.
- [48] R.W. Joyner, O. Sonntag, A.D. Smith, M. Stockenhuber, A soft X-ray EXAFS study of the variation of the local aluminium structure on adsorption of bases in various zeolite types, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 170 (2007) 756–761.
- [49] T. Demuth, J. Hafner, L. Benco, H. Toulhoat, Structural and acidic properties of mordenite. An ab initio density-functional study, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 4593–4607.
- [50] L. Díaz, A. Sierraalta, M.A.C. Nascimento, R. Añez, Evaluation of Brønsted sites inside the H-MOR employing NH_3 : A theoretical study, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 5112–5117.
- [51] J.B. Uytterhoeven, L. Christner, W.K. Hall, Studies of the hydrogen held by solids. VIII. The decationated zeolites, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 2117–2126.
- [52] M. Elanany, M. Koyama, M. Kubo, E. Broclawik, A. Miyamoto, Periodic density functional investigation of Lewis acid sites in zeolites: relative strength order as revealed from NH_3 adsorption, *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 96–101.
- [53] V. Kazansky, On the nature of Lewis acidic sites in high silica zeolites and the mechanism of their dehydroxylation, *Catal. Today.* 3 (1988) 367–372.
- [54] J.A. van Bokhoven, A.M. Van der Eerden, D.C. Koningsberger, Three-coordinate aluminum in zeolites observed with in situ X-ray absorption near-edge spectroscopy at the Al K-edge: flexibility of aluminum coordinations in zeolites, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7435–7442.
- [55] T. Chen, A. Men, P. Sun, J. Zhou, Z. Yuan, Z. Guo, J. Wang, D. Ding, H. Li, Lewis acid sites on dehydroxylated zeolite HZSM-5 studied by NMR and EPR, *Catal. Today.* 30 (1996) 189–192.
- [56] G. Kühn, The coordination of aluminum and silicon in zeolites as studied by x-ray spectrometry, *J. Phys. Chem. Solids.* 38 (1977) 1259–1263.
- [57] W.T. Lim, S.M. Seo, O.S. Lee, L. Wang, G.Q. Lu, Synthesis and crystal structure of dehydrated, deaminated, and dealuminated zeolite Y (FAU): single-crystal structure of $\text{Na}_{33}\text{H}_{26}(\text{Al}_{50}\text{O}_4)[\text{Si}_{126}\text{Al}_{66}\text{O}_{384}]$ -FAU, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 67 (2010) 261–269.
- [58] W.T. Lim, S.M. Seo, G.H. Kim, H.S. Lee, K. Seff, Six single-crystal structures showing the dehydration, deamination, dealumination, and decomposition of NH_4^+ -exchanged zeolite Y (FAU) with increasing evacuation temperature. Identification of a Lewis acid site, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 18294–18306.
- [59] C. Busco, V. Bolis, P. Ugliengo, Masked Lewis sites in proton-exchanged zeolites: a computational and microcalorimetric investigation, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 5561–5567.

- [60] Ildfonse, P., Cabaret, D., Saintavit, P., Calas, G., Flank, A. M., & Lagarde, P. (1998). Aluminium X-ray absorption near edge structure in model compounds and Earth's surface minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25(2), 112-121.

Chapitre III: Modèles DFT des zéolithes substituées beta et Mordénite, déshydratation et approche thermodynamique

I. Introduction

Les zéolithes sont largement utilisées en catalyse hétérogène notamment dans différentes étapes du raffinage du pétrole (isomérisation des paraffines, craquage, hydrocraquage) mais aussi pour le traitement des biocarburants [1]–[4]. De nombreuses techniques d'analyse peuvent être utilisées en vue de leur caractérisation comme la spectroscopie Infra-Rouge par adsorption de molécule sonde, la résonance magnétique nucléaire, la spectroscopie d'absorption X, la diffraction des rayons X et la TPD (Temperature Programmed Desorption) de l'ammoniac [5]–[14]. Au cours du chapitre précédent, les changements observés dans les spectres XANES au seuil K de l'aluminium expérimentaux, comme l'apparition d'un pic à partir de 300°C (1563.7 eV) et d'un épaulement à partir de 500°C (1565.5 eV), ont été attribué aux changements des environnements locaux de l'aluminium au cours de la déshydratation. Ces changements ne sont pas réversibles au cours d'une redescente en température si de l'eau n'est pas réintroduite dans le système ce qui permet d'exclure un effet en relation avec les variations de températures. La nature exacte des sites formés au cours du processus de déshydrations demeure un sujet de débat dans la littérature et aucun consensus n'est atteint à ce jour notamment quant à la formation et la structure de sites Al tri-coordiné. Au cours de ce chapitre nous allons déterminer la structure de ces sites acides de Lewis apparaissant dans les zéolithes beta et mordénite en utilisant une approche théorique. Pour la modélisation des structures zéolitiques nous allons utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory : DFT) dans une approche périodique. Après une rapide présentation de la méthode de calcul, nous présentons les différentes localisations possibles de l'aluminium et des sites de Brønsted associés dans les deux zéolithes. Nous montrerons alors que la déshydroxylation des sites de Brønsted exposés par les deux zéolithes conduit à trois types de sites que l'on nommera : site de Lewis aluminium tri-coordonné, site aluminium tétraédrique fortement distordu et site d'aluminium tétraédrique distordu. Un modèle thermodynamique sera également employée pour étudier la stabilité des différents sites en fonction de la pression en vapeur d'eau et de la température.

II. Construction de modèles de zéolithes NH_4^+ -beta/H-beta et NH_4^+ -mordénite/H-mordénite

II.1 Méthodologie

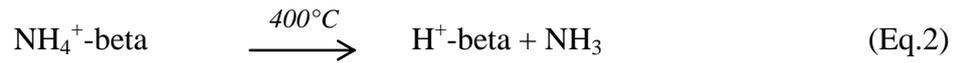
II.1.1 Approche périodique pour générer des modèles de zéolithes substituées et échangées

Les structures cristallographiques des deux zéolithes beta et mordénite utilisées ici sont celles obtenus par Ch. Baerlocher et L.B. McCusker [11].¹ La diffraction des rayons X a montré que le réseau de la zéolithe beta est tétragonal et les paramètres de la maille élémentaire sont $a = 12.64 \text{ \AA}$, $b = 12.63 \text{ \AA}$ et $c = 26.18 \text{ \AA}$ [12]. Pour la mordénite, le réseau est orthorhombique, une cellule de 432 atomes d'oxygènes et de silicium est choisie dans cette étude avec des paramètres de mailles qui sont: $a = 18.13 \text{ \AA}$, $b = 20.49 \text{ \AA}$, and $c = 22.56 \text{ \AA}$ [13]. Ces deux mailles élémentaires vont être utilisées tout au long de nos calculs.

Les atomes d'aluminiums et de siliciums ont un numéro atomique très proche ($Z = 13$ pour Al, $Z = 14$ pour Si), si bien qu'il n'est pas possible de distinguer par la diffraction des rayons X la position des aluminiums de celles des siliciums dans les structures. Pour pouvoir remonter aux positions des sites aluminium, nous allons utiliser la modélisation afin de générer des structures zéolithes substituées. La présence d'atomes d'aluminium dans la zéolithe va générer une charge au sein de la structure. En effet, l'aluminium ayant un degré d'oxydation +III, sa substitution à des atomes de silicium (degré d'oxydation +IV) crée un déficit de charges. Ce déficit de charges positives est à l'origine de la présence de cations de compensation dans la zéolithe : ions métalliques ou dans le cas de certaines zéolithes de synthèse par des cations organiques tels que des tétraalkylammoniums [14] [15] [16]. Il est possible d'échanger ces cations compensateurs de charges par des protons via des solutions acides aqueuses ou par solution d'ammonium suivie un traitement thermique (400°C) induisant la désorption ammoniac (NH_3) et la libération d'ions H^+ au sein du réseau [17], [18]. Les zéolithes étudiés

¹ La synthèse des zéolithes dont les structures cristallographiques ont été utilisées au cours de ce travail s'est faite par voie hydrothermale à partir d'un mélange amorphe, contenant les éléments chimiques (Si, Al...). La dissolution de ce mélange par des agents minéralisants (ce sont les agents qui augmentent la solubilité des espèces siliciques) (OH^- ou F^-) aboutit à la formation des unités de construction secondaires (SBU) qui sont des petits agrégats de Si ou Al qui ont les formes cubiques, hexagonales ,etc). La dernière étape de la synthèse étant la nucléation qui grâce aux agents structurants (cations Na^+) permet la croissance cristalline des SBU afin d'aboutir aux cristaux de zéolithes.

dans le cadre de ce travail sont obtenues par échange ammonium, les réactions de décomposition thermique (Eq.1 et Eq.2) vont aboutir aux formes dites H des zéolithes dans lesquelles les protons sont les cations de compensation.



Nous allons en effet nous intéresser principalement aux formes H des zéolithes puisque ce sont ces dernières qui présentent les propriétés catalytiques et nous utiliserons les notations H-mordénite et H-beta par référence aux zéolithes échangés et ayant subis la décomposition thermique de l'ammoniac. Les zéolithes échangées mais n'ayant pas subis le traitement thermique, que nous appellerons les formes NH_4^+ -mordénite et NH_4^+ -beta, seront uniquement modélisées pour l'interprétation des spectres enregistrés à la température ambiante. En effet à température ambiante, la zéolithe ne présente pas les ponts de type Si-OH-Al mais uniquement les ponts Si-O-Al, la charge excédentaire étant contrebalancé par les ammonium (ou des hydroniums si la zéolithe a déjà subi un traitement thermique et a été remise à l'air) [19], [20].

II.1.2 Approche quantique : Méthode

A - Equation de Schrödinger

L'énergie d'un système polyélectronique est obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{Eq.3})$$

Où, H est l'opérateur Hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde du système et E son énergie totale. Pour un système de n électrons et N noyaux, l'opérateur Hamiltonien peut se décomposer en une somme d'opérateurs:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} \quad (\text{Eq.4})$$

$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2$ est l'opérateur qui désigne l'énergie cinétique des n électrons i de masse m_e

$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \sum_i^N \nabla_i^2$ est l'opérateur qui désigne l'énergie cinétique des N noyaux I de masse

M_A du système

$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ représente le potentiel d'interaction électron-électron

$\hat{V}_{NN} = \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J \cdot e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$ représente le potentiel d'interaction électrostatique noyau-noyau

$\hat{V}_{Ne} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I \cdot e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$ représente le potentiel d'interaction électrostatique électron-noyau

La fonction d'onde contient alors les coordonnées de tous les électrons et de tous les noyaux. Tel quel, le problème est impossible à résoudre, et il faut introduire un certain nombre d'approximations.

B - Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer repose sur le fait que les noyaux sont au moins 1800 fois plus lourds que les électrons. En conséquence leur vitesse de déplacement est beaucoup plus faible que celle des électrons et les deux mouvements peuvent être découplés. L'approximation de Born-Oppenheimer consiste alors à considérer les noyaux comme immobiles lorsque l'on traite le problème électronique. Le terme d'énergie cinétique des noyaux est alors nul et le terme de répulsion noyau-noyau \hat{V}_{NN} se réduit à une constante. Le potentiel d'interaction électron-noyaux ne varie pas au cours de la résolution de l'équation de Schrödinger. Ceci amène à un opérateur Hamiltonien électronique:

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + cste \quad (\text{Eq.5})$$

Cet Hamiltonien décrit uniquement le mouvement des n électrons dans un potentiel externe fixe dont la solution est la fonction d'onde électronique: Ψ_{elec} . Ainsi, l'énergie totale du système sera égale à la somme de l'énergie électronique E_{elec} qui est la valeur propre associée à \hat{H}_{elec} et l'énergie de répulsion internucléaire nucléaire constante E_{NN} .

C - Méthode de Hartree-Fock

Malgré cette première approximation, on ne connaît pas de solution analytique à l'équation de Schrödinger électronique. La principale difficulté vient du terme d'interaction coulombienne électron-électron qui couple les équations relatives aux différents électrons. Il faut donc recourir à des méthodes de résolution approximatives de cette équation. La plus connue et la plus ancienne est la méthode de Hartree-Fock.

Si on néglige le terme de répulsion entre les électrons, la solution de l'équation de Schrödinger peut s'écrire comme un produit (antisymétrisé pour prendre en compte l'indiscernabilité des électrons) de fonction d'ondes monoélectroniques. La formulation la plus simple d'une telle fonction d'onde est un déterminant de Slater.

$$\psi(1,2\dots n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} X_1(1) & X_2(1) & \dots & X_n(1) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ X_1(n) & X_2(n) & \dots & X_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{Eq.6})$$

Le principe de la méthode de Hartree-Fock est d'utiliser un déterminant de Slater comme approximation de la solution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne du système peut alors se calculer en prenant en compte toutes les interactions :

$$\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \underbrace{\sum_i \langle X_i(1) | h | X_i(1) \rangle}_{\text{Energie mono électronique}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \left\langle X_i(1) X_j(2) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| X_i(1) X_j(2) \right\rangle}_{\text{Energie de Hartree}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \left\langle X_i(1) X_j(2) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| X_j(1) X_i(2) \right\rangle}_{\text{Energie d'échange}} \quad (\text{Eq.7})$$

Cette énergie totale est une somme de différents termes : un terme d'énergie monoélectronique qui contient l'énergie cinétique de chacun des électrons et l'attraction entre les électrons et les noyaux ; un terme de répulsion entre les électrons qui décrit la partie classique de l'interaction entre les électrons : répulsion coulombienne et un terme d'échange qui contient la partie non classique (quantique) de l'interaction entre les électrons. Ce dernier terme provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde et conduit à une stabilisation du système. Le théorème des variations montre qu'en minimisant cette valeur de l'énergie par rapport aux fonctions d'ondes monoélectroniques, on obtient la valeur la meilleure approximation possible de l'énergie réelle du système. Cette minimisation conduit à un système d'équations monoélectroniques appelées équations de Hartree-Fock :

$$\hat{F}(r_i)|\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^{N_e} \varepsilon_{ij} |\psi_j\rangle, \quad i=1,2,\dots,N_e \quad (\text{Eq.8})$$

L'opérateur de Fock, \hat{F} , est un opérateur monoélectronique qui décrit le mouvement d'un électron dans le champ moyen créé par les noyaux et l'ensemble des autres électrons.

$$\hat{F}(r_i) = \hat{t}_i - \sum_{n=1}^{N_n} \frac{Z_n}{|r_i - R_n|} + \sum_{j=1}^{N_e} \int \psi_j^*(r') \frac{1}{|r_i - r'|} \psi_j(r') dr' + V_x(r_i) \quad (\text{Eq.9})$$

La difficulté vient du fait que l'opérateur de Fock relatif à un électron i dépend des solutions des fonctions d'ondes de tous les autres électrons j . La résolution de ces équations se fait par un processus auto-cohérent : à partir d'une fonction d'essais, on calcule l'ensemble des opérateurs de Fock, on peut alors résoudre les n équations monoélectroniques qui permettent de trouver les n fonctions d'onde monoélectroniques avec lesquelles on pourra calculer un nouvel ensemble d'opérateurs de Fock etc ... Le processus auto-cohérent est stoppé quand la convergence est atteinte : l'énergie ne change pas d'un cycle à l'autre. On obtient alors la meilleure solution possible de la méthode de Hartree-Fock.

Un des problèmes majeurs de la solution de Hartree-Fock est que l'énergie de Hartree-Fock est toujours supérieure à l'énergie du système réel. Cette différence est due à l'absence de prise en compte d'une partie de la corrélation entre les électrons dans l'approximation du champ moyen (en particulier pour des électrons de spin opposés). Cette différence est appelée

énergie de corrélation. La prise en compte de cette énergie de corrélation fait l'objet de toutes les méthodes dites Post-Hartree-Fock telles que l'interaction de configuration sous ses différentes formes ou les méthodes perturbatives de type Möller-Plesset. Le problème de ces méthodes qui sont très précises est le temps de calcul qu'elles demandent : en pratique, elles sont inapplicables à des systèmes étendus contenant un très grand nombre d'électrons tels que ceux qui nous intéressent.

D - Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La complexité des méthodes précédemment décrites pour approcher la fonction d'onde réside, en grande partie, du fait que cette dernière est une fonction de $3n$ variables (n étant le nombre d'électrons du système). Afin d'éviter ce problème une nouvelle approche, la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory : DFT) a été proposée dans les années soixante par Hohenberg et Kohn [21]–[23].

Les trois théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont démontré trois théorèmes majeurs dans l'article fondateur de la théorie [23].

Le premier théorème montre que la densité électronique est totalement fixée par le potentiel extérieur (fixé par les noyaux) et le nombre d'électrons. Comme le potentiel extérieur et le nombre d'électrons définissent totalement l'opérateur hamiltonien du système, il y a une correspondance univoque entre l'énergie de l'état d'un système à n électrons et sa densité électronique.

Le deuxième théorème montre qu'il existe une fonctionnelle universelle reliant la densité électronique et l'énergie du système. L'énergie totale du système peut s'exprimer uniquement en fonction de la densité :

$$E[\rho] = F_{univ}[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{Eq.10})$$

v_{ext} est le potentiel extérieur de l'interaction noyau-électron $F_{univ}[\rho]$ la fonctionnelle universelle, indépendante des positions des noyaux et de leurs charges. Elle contient l'énergie cinétique des électrons et le terme d'interaction électron-électron.

$$F_{univ}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{Eq.11})$$

La valeur exacte de l'énergie de l'état fondamental peut être calculée, si $F_{univ}[\rho]$ est connue.

Le troisième théorème montre que l'énergie est une quantité variationnelle vis-à-vis de la densité électronique. C'est à dire que si $\rho(r)$ est la densité de l'état fondamental et que $\rho'(r)$ est une densité approchée alors l'énergie calculée avec la densité électronique approchée sera toujours supérieure à l'énergie exacte (calculée avec la valeur exacte de la densité électronique):

$$E[\rho(r)] < E[\rho'(r)] \quad (\text{Eq.12})$$

Ce dernier théorème est important car il donne la clef d'application de la méthode de la fonctionnelle de la densité : il faut minimiser l'énergie en faisant varier la densité électronique. L'énergie la plus basse obtenue sera la meilleure approximation de l'énergie réelle et la densité électronique minimisant sera la meilleure approximation possible de la densité électronique exacte.

Formalisme de Kohn-Sham : DFT-KS

Malgré leurs théorèmes qui mettent en évidence la possibilité théorique de déterminer l'énergie de l'état fondamental d'un système ainsi que les autres propriétés électroniques de cet état à l'aide de la densité électronique, Hohenberg et Kohn n'ont pas formulé de méthode pratique pour mettre en œuvre la méthode.

Kohn et Sham [22] introduisent des orbitales monoélectroniques (orbitales de Kohn-Sham) $\psi_i (i = 1, 2, \dots, n)$ et expriment la fonction d'onde du système comme un déterminant de Slater construit avec ces orbitales. La densité électronique s'exprime en fonction des orbitales Kohn-Sham occupées, les orbitales plus basses en énergie :

$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i|^2$. L'énergie peut alors

s'exprimer en fonction la densité électronique la façon suivante:

$$E[\rho] = V_{ne}(\rho) + T_{ni}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (\text{Eq.13})$$

$V_{ne}(\rho)$ est la fonctionnelle décrivant l'interaction des électrons et des noyaux

$T_{ni}(\rho)$ est la fonctionnelle décrivant l'énergie cinétique

$J(\rho)$ est la fonctionnelle décrivant le potentiel de Hartree (partie classique de l'interaction entre les électrons)

$E_{xc}(\rho)$ est la fonctionnelle d'échange-corrélation qui contient le terme d'échange apparaissant dans les équations de Hartree-Fock et la corrélation électronique.

Il faut alors, comme dans la méthode de Hartree-Fock minimiser cette énergie en fonction des orbitales de Kohn-Sham. On obtient un ensemble d'équations monoélectroniques similaire aux équations de Hartree-Fock mais qui contiennent formellement le terme de corrélation électronique. Comme les équations de Hartree-Fock, ces équations dépendent de leurs propres et doivent être résolues de manière auto-cohérente.

Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le problème de la DFT est que, si l'existence la fonctionnelle universelle reliant l'énergie à la densité électronique est établis, sa forme analytique n'est pas connue. On sait calculer l'ensemble des termes présentés plus haut, sauf la fonctionnelle d'échange-corrélation. Plusieurs formulation existent pour cette fonctionnelle qu'on peut regrouper par famille.

- Local Density Approximation (LDA) :

Dans l'approximation LDA, la fonctionnelle d'échange et de corrélation est donnée par:

$$E_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{Eq.14})$$

L'énergie en un point ne dépend que de la densité électronique en ce point. C'est-à-dire qu'on suppose qu'on peut calculer en chaque point l'énergie comme si on avait un gaz homogène d'électrons [24]. Cette approximation a tendance à surestimer les valeurs des énergies de liaisons et à sous-estimer les longueurs de liaison.

- Generalized Gradient Approximation (GGA):

Afin de prendre en compte l'inhomogénéité de la densité électronique des systèmes étudiés, une nouvelle génération de fonctionnelle a été introduite qui prend en compte la dérivée de la densité électronique en plus de sa valeur. Cette classe de fonctionnelle est nommée Generalized Gradient Approximation (GGA). Elle permet de corriger les principaux défauts de la LDA et de calculer les longueurs de liaisons avec une précision de l'ordre de 0.1 Å et des énergies avec une précision de 10 kJ/mol. De nombreuses formulations des fonctionnelles GGA ont été proposées dans la littérature [25]. Dans notre travail, nous utilisons la fonctionnelle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [26] qui est connue pour être très robuste et transférable. Un des principaux problèmes des méthodes de type LDA ou GGA est le fait qu'elles ne prennent pas en compte des forces de dispersion.

E - Calculs périodiques

Nous nous intéressons à des systèmes solides. La meilleure façon pour traiter de tels systèmes est de considérer le système comme un solide infini constitué d'une répétition de maille élémentaire. Dans ces conditions, la fonction d'onde doit adopter la périodicité du réseau. Les orbitales de Kohn-Sham sont alors exprimées comme des combinaisons linéaires d'ondes planes. Un paramètre fondamental dans tout calcul quantique est la taille de la base utilisée pour développer les orbitales, c'est-à-dire le nombre d'ondes planes qui vont être utilisées dans les combinaisons linéaires. Plus le nombre d'onde plane est grand, plus le calcul est précis, mais plus il est long. En pratique, on limite le nombre de fonction de base en ne prenant que les ondes planes ayant une énergie inférieure à une énergie donnée appelée énergie de coupure. Un autre paramètre de précision important est l'échantillonnage de la première zone Brillouin de l'espace réciproque. Plus la cellule élémentaire dans l'espace réel est grande, plus la première zone de Brillouin sera petite et donc, moins de points k seront nécessaires pour l'échantillonner correctement. Les deux zéolithes étudiées présentent une maille élémentaire de grande taille et un seul point k est suffisant pour échantillonner correctement la première zone de Brillouin. Enfin, les électrons du cœur ont une fonction d'onde qui varie très rapidement aux alentours des noyaux. Il faudrait des ondes planes épousant ces variations (c'est-à-dire des ondes planes de très haute énergie) pour exprimer correctement cette partie de la fonction d'onde. De plus la contribution des électrons du cœur aux liaisons chimiques est assez faible, ces liaisons ont lieu essentiellement avec les électrons de valence des atomes. Il est alors préférable de remplacer le noyau et les électrons de cœur par un pseudopotentiel qui contient le noyau et les électrons de cœur gelés [27].

F - Paramètres de calculs

L'ensemble des calculs rapportés dans cette première partie du chapitre sont réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité périodique présentée ci-dessus avec le logiciel VASP [28], [29]. Pour chaque atome, les électrons de cœur et leur interaction avec les électrons de valence sont modélisés par des pseudopotentiels générés par la méthode PAW [30]. Les électrons de valence sont décrits par des ondes planes avec une énergie de coupure égale à 500 eV. Les structures obtenues sont ensuite optimisées de manière à minimiser les forces agissant sur les différents atomes et à obtenir la géométrie d'équilibre. Le critère de convergence des cycles électroniques sont fixés à 10^{-4} eV entre deux cycles auto-cohérents. Les optimisations de géométries sont effectués à partir des forces agissant sur les atomes à l'aide d'un algorithme de type gradient conjugué. L'optimisation est considérée comme complète quand les forces agissant sur tous les atomes sont inférieures à 0.03 eV/Å.

II.2 Résultats

II.2.1 Zéolithe H-beta

II.2.1.1 Positions des groupes Si-OH-Al sur les 9 sites T inéquivalents

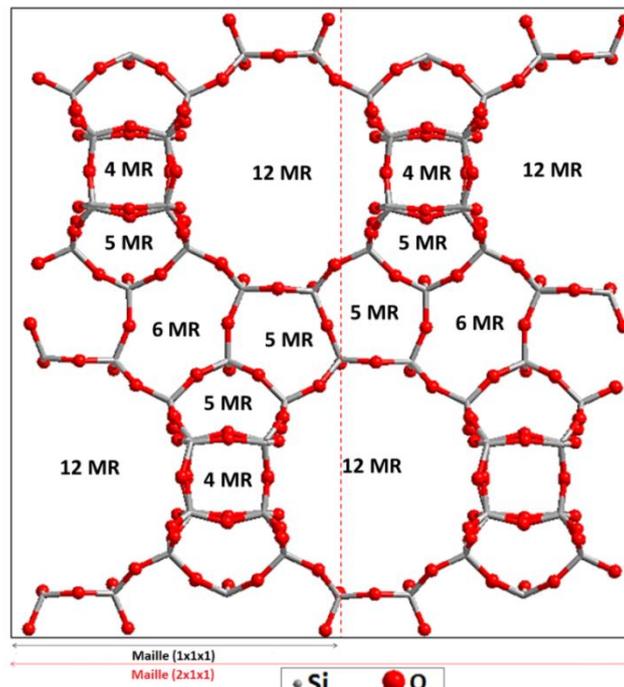


Figure 1 : Structure de la zéolithe beta

La Figure 1 montre la structure de la zéolithe Beta projeté selon l'axe a (une supercellule double est présentée pour une meilleure visibilité, mais les calculs sont effectués sur la maille simple). La structure est formée par un enchainement régulier de tétraèdres SiO_4 qui sont à l'origine d'une microporosité ordonnée et régulière engendrant des canaux et des cages réparties de manière périodique au sein du solide. Ces canaux sont tridimensionnels et ont la particularité d'être reliés entre eux. Pour décrire la nature des canaux nous utiliserons comme convention le nombre d'éléments Si (ou Al dans le cas d'une zéolithe qui n'est pas purement silicique) qui les composent. Par exemple, la notation 12MR signifie que l'on est en présence de cycles à 12 tétraèdres de Si (ou 12-member ring). L'organisation tridimensionnelle de la zéolithe beta, engendre des cycles 12MR, 6MR, 5MR et 4MR. La zéolithe beta peut être décrite par 9 sites tétraédriques inéquivalents (sites T) qu'on peut substituer par des atomes d'aluminiums [31], [32]. Le Tableau 1 représente la position de chacun de ces sites T partagé par trois cages selon les directions (001) et (0 0). Comme le montrent la figure 2 et le tableau 1, les 8 sites T labélisés de 1 à 8 peuvent être regroupés par deux en examinant leur localisation dans la zéolithe. Par exemple les sites T1 et T2 connectent les mêmes cages 5MR, 5MR et 12 MR selon l'orientation (001) et les cages 4MR, 5MR et 12MR selon la direction (100).

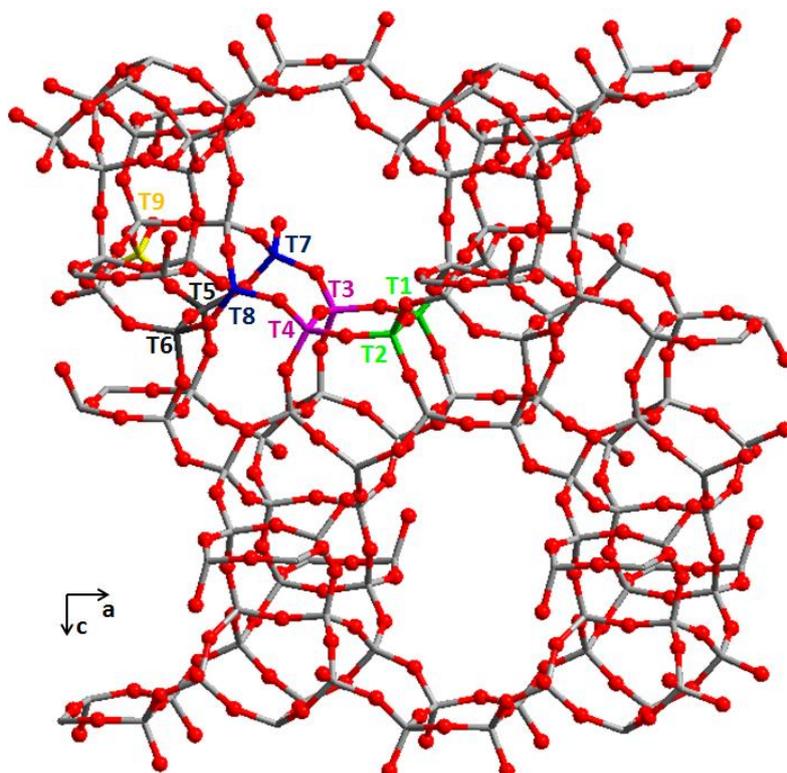


Figure 2: Sites inéquivalents de la zéolithe beta : T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7, T8, T9.

	Appartenance aux cages suivant la direction (001)	Appartenance aux cages suivant la direction (100)
Sites T1 et T2	5MR, 5MR, 12MR	4MR, 5MR, 12MR
Sites T3 et T4	5MR, 6MR, 12MR	4MR, 5MR, 12MR
Sites T5 et T6	5MR, 5MR, 6MR	4MR, 5MR, 12MR
Sites T7	5MR, 6MR, 12MR	5MR, 5MR, 12MR
Sites T8	5MR, 6MR, 12MR	5MR, 6MR, 12MR
Site T9	5MR, 5MR, 12MR	5MR, 5MR, 12MR

Tableau 1: comparaison entre les 9 sites inéquivalents de la zéolithe Beta selon leurs positions dans les différentes cages

Le ratio Si/Al expérimental de la zéolithe H-beta étudiée au chapitre précédent est de 12.5. Afin de reproduire ce ratio et tenant compte du nombre total de siliciums présents dans la maille élémentaire, 5 atomes de silicium doivent être remplacés par 5 atomes d'Aluminium et 5 protons dans la maille élémentaire afin de générer la forme H-beta de la zéolithe. Il ne sera donc pas possible de substituer tous les sites inéquivalents de la zéolithe tout en respectant le ratio expérimental. Il est possible de substituer les différents sites non équivalents afin de déterminer le site d'échange le plus stable puis de substituer les cinq atomes d'aluminium à cette position. Si cette approche nous donnerais la structure substituée la plus stable thermodynamiquement, elle amènerait à ne pas tenir compte des huit sites non équivalents restants dans notre modélisation. Pour tenir compte de l'ensemble des sites inéquivalents et de déterminer les géométries qu'ils adoptent lors du processus de déshydratation et donc prédire leurs signatures spectrales en vue d'expliquer les spectres présentés au chapitre précédent, nous avons pris le parti d'étudier chaque site non équivalent séparément : dans une zéolithe un seul site T est substitué par un seul Al. Puis afin de respecter le ratio expérimental les sites modélisés individuellement et présentant des tendances similaires lors du processus de déshydratation seront regroupés. Autrement dit si des sites inéquivalents présentent des géométries similaires lors de la déshydratation, un seul de ces sites sera pris en considération pour générer le modèle de la zéolithe respectant le ratio expérimental. Une telle démarche va nous permettre d'obtenir un modèle de zéolithe qui respecte le ratio expérimental tout en présentant toute la diversité des sites potentiellement présents dans la zéolithe H-beta.

Les géométries, obtenues par le calcul DFT, relatives aux 9 sites T substitués par des aluminiums sont représentées sur la Figure 3. Dans le Tableau 2 nous avons reportés les énergies relatives des géométries. Par énergie relative, nous entendons que les énergies des

différentes géométries sont présentées par rapport à l'énergie d'une géométrie de référence possédant l'énergie la plus favorable (T6).

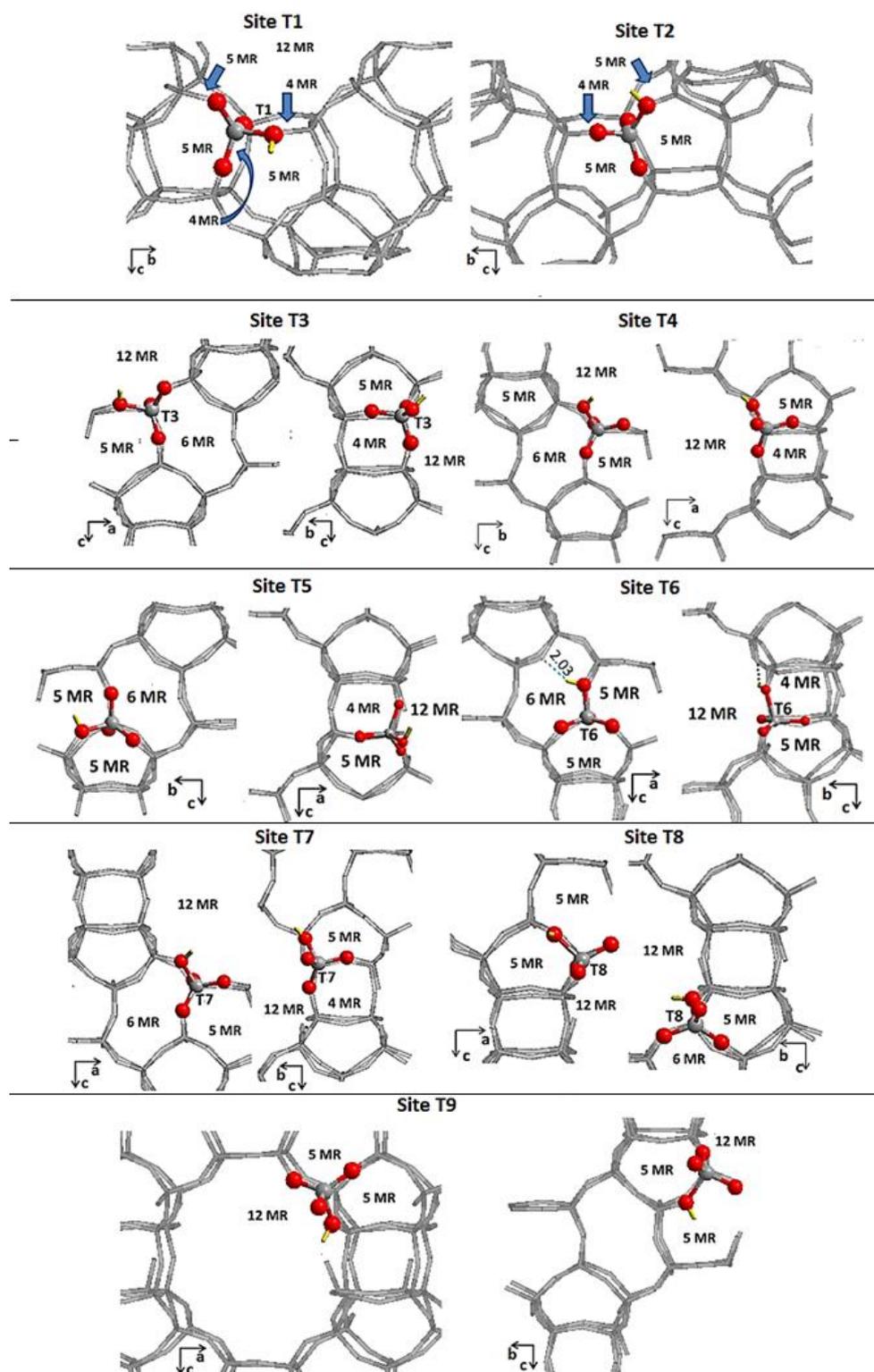


Figure 3 : Position T1 à T9 de l'Al substitué dans la zéolithe beta selon les directions (010) et (001)

Sites (Zéolithe beta)	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Energies relatives (kJ/mol)	19.3	27.0	9.6	17.3	5.8	0	15.1	22.2	21.8

Tableau 2: Energies relatives des géométries des zéolithes après substitution du Si par Al-H en position T

Le tableau 2 montre que les énergies relatives des différents sites restent assez proches en énergie, la différence d'énergie entre le site le plus stable (T6) et le moins stable (T2) est inférieure à 27 kJ/mol, ce qui a tendance à suggérer que pour des faibles taux de substitutions les 9 sites inéquivalents peuvent être substitués par un atome d'aluminium. Les sites T6 et T5 sont les sites les plus stables, un petit écart entre les énergies de ces deux sites peut être due à la liaison hydrogène que fait le proton lié à l'oxygène du site T6 avec un oxygène de la cage 6MR (Figure 3 (site T6)). Nous avons comparé ces deux sites ensemble puisque, comme il est présenté dans le Tableau 1, ces sites sont partagés par les cages 5MR, 5MR et 6MR selon la direction (001) et les cages 4MR, 5MR et 12MR suivant la (010). Les sites T2 et T1 sont partagés par les mêmes cages selon la direction (100) pour le site T1 et (-100) pour le site T2. Dans ce cas aussi les géométries dans lesquelles l'Al occupe les sites T2 et T1 ont des énergies proches, mais toujours supérieures aux énergies observées des sites T6. La raison peut provenir des faibles distorsions observées au niveau des angles (répertoriés dans le Tableau 3) par rapport au site T6, mais surtout de la liaison Al-OH (1.95 Å (site T2)) supérieur à celle du site T1 (1.9 Å) et T6 (1.89 Å). Nous poursuivons par les deux sites T7 et T8, ces deux sites sont partagés par différentes cages (T7 : 5MR, 5MR, 12MR et T8 : 5MR, 6MR, 12MR) selon la direction (010) contrairement aux autres sites qui sont partagés par les mêmes cages, ces deux derniers ne partagent les mêmes cages que suivant une direction ((100) : 5MR, 6MR, 12MR). Les angles de ces sites sont très proches, la faible variation en énergie peut provenir de la faible variation des longueurs Al-OH présentée dans le Tableau 3. La Figure 3 montre le site T3 partagé entre les cages 12MR, 6MR, 5MR et 4MR selon deux directions (010) et (100). Ce site présente une énergie de 9.64 kJ/mol faiblement supérieure à celle des sites T6. Ici encore, l'énergie du site T4 est proche de celle du site T3 comme attendu sur la base de considérations géométriques.

L'énergie du site T9 se situe dans la même gamme que les autres. Le site T9 se caractérise par une liaison Al-OH relativement plus longue que dans le cas du site T6. Au final, les sites que

nous avons regroupés deux à deux sur le plan géométriques se caractérisent par des écarts énergétiques inférieurs à 10 kJ/mol. Le regroupement deux à deux semble donc pertinent.

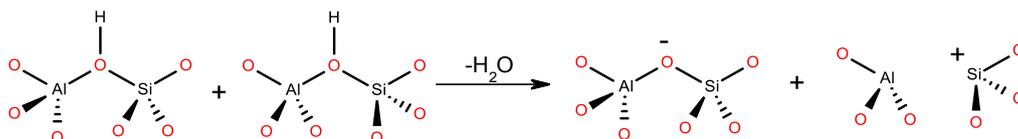
	Distances (Å)	Angles
Sites T1 et T2	Al-OH (T1) 1.9 Al-OH (T2) 1.95	96° 105° 108° 99° 87° 107°
Sites T3 et T4	Al-OH (T3) 1.9 Al-OH (T4) 1.94	95° 100° 108° 87° 106° 109°
Sites T5 et T6	Al-OH (T6) 1.89 Al-OH (T5) 1.90	102° 97° 105° 106° 101° 101°
Sites T7 et T8	Al-OH (T7) 1.9 Al-OH (T8) 1.93	100° 105° 104° 104° 102° 101°
Site T9	Al-OH 1.94	99° 79° 101°

Tableau 3: Les longueurs de liaison Al-OH des 9 sites substitués inéquivalents de la zéolithe beta. Les angles du tétraèdre AlO_4 sont aussi représentés

A la lumière de ces résultats il apparaît qu'une substitution des aluminiums en position T6 est la plus favorable. Puisque les sites de T1 à T8 sont équivalents deux à deux de par leurs positions dans la zéolithe alors que le site T9 ne présente pas d'atome Al équivalent nous allons dans un premier temps restreindre notre étude ici du processus de déshydratation aux sites T1, T3, T6, T7 et T9. Les sites générant à la suite de leur déshydroxylation des géométries similaires seront groupés ensemble et un seul de ces sites sera considéré pour le modèle de la zéolithe substituée. Ici le nombre de sites à substituer est de cinq (T1, T3, T6, T7 et T9), si chacun de ces sites testés au cours de la déshydratation donne lieu à une géométrie unique nous pourrions modéliser notre zéolithe par les sites T1, T3, T6, T7 et T9 puisqu'il nous faut substituer cinq atomes d'aluminium à cinq siliciums par maille élémentaire pour respecter le ratio expérimental. Si deux de ces sites donnent des géométries similaires lors de la déshydratation nous prendrons un seul de ces deux sites pour modéliser la zéolithe substituée, le second site sera remplacé par le site T6 qui a la géométrie la plus stable.

II.2.1.2 Processus de déshydratation de la zéolithe H-beta

La modélisation de la déshydratation des zéolithes nécessite deux sites acides de Brønsted. En effet, un premier site acide de Brønsted est déshydroxylé alors qu'un second site de Brønsted est déprotoné pour former une molécule d'eau.



Pour modéliser la déshydroxylation de nos cinq sites choisis T1, T3, T6, T7 et T9, nous plaçons dans une maille élémentaire un site qui sera déshydroxylé. Le site à déprotoner sera fixé (site T6) de manière à pouvoir comparer les énergies de déshydratation des différentes structures. Ainsi, par exemple notre première structure à déshydrater contiendra le site T1 et le site T6, la deuxième T3 et T6, etc. De plus un aluminium étant lié à quatre oxygènes, il y a pour chaque site quatre possibilités de déshydroxylation en fonction de la position du proton (ce qui représente 4 positions des sites acides de Brønsted possibles pour un site Al).

A - Déshydroxylation du site T6 : formation de l'Aluminium tétraédrique distordu et trois sites Al tri-coordinés

La déshydratation du site T6 représentée sur la (Figure 4 (a), (b), (c), (d)) et consiste à déshydroxyler l'aluminium en T6 et déprotoner un autre site de Brønsted T6' (un site équivalent au site T6 dans cette zéolithe).

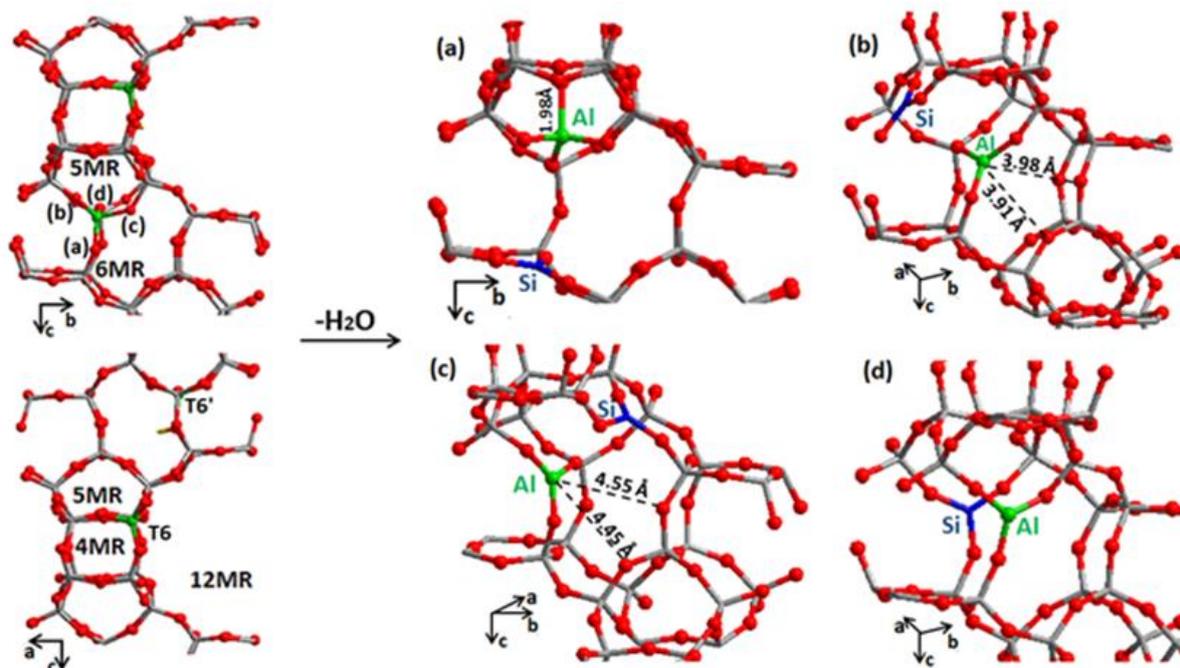


Figure 4: Déshydroxylation du site Al (T6) de la zéolithe H-beta selon la direction (100)

Le site T6 est représenté en couleur verte sur la Figure 4, nous représentons sa position avant déshydroxylation dans les différentes cages (4MR, 5MR, 6MR et 12MR) selon les directions (100) et (010). Nous numérotons (a), (b), (c) et (d) les différentes positions du groupes OH à déshydroxyler, les géométries des sites après déshydroxylation sont également représentées sur la même figure (par un zoom sur les géométries de l'Al et Si après déshydroxylation). Le Tableau 4 compile les coordinences de l'aluminium et du silicium après chaque déshydroxylation, les énergies de réactions ainsi que les énergies relatives des différentes structures (formes H) utilisées. Le but de cette dernière colonne est de déterminer les positions préférentielles des OH dans une zéolithe de forme H (sur le site T6 dans ce cas particulier).

Suite à la déshydratation du site de Brønsted en T6, l'optimisation de la géométrie montre que l'aluminium garde sa géométrie tétraédrique. En effet, ce dernier a pu rétablir une quatrième liaison Al-O avec un atome oxygène du réseau située à une distance de 3.92 Å du site T6 avant déshydratation, la longueur de la nouvelle liaison Al-O est de 1.98 Å (Figure 4 (a)). Nous appelons ce nouveau site issu de la déshydroxylation du site T6, Al tétraédrique distordu puisque la liaison établie avec l'oxygène du réseau (1,98 Å) est nettement plus longue qu'une liaison Al-O classique (1.7Å). Le site de Brønsted déprotoné (Al T6') adopte lui une structure tétraédrique sans aucune distorsion notable des angles ou des longueurs de liaisons Al-O (les longueurs de liaisons varient entre 1.72 et 1.76 Å). Notons également qu'au cours de cette déshydroxylation (Figure 4 (a)) on observe la formation d'un site silicium tri-coordiné, en effet la rigidité du réseau fait qu'il n'y pas d'atome d'oxygène suffisamment proche pour reformer une liaison Si-O.

La déshydroxylation des trois autres sites acides de Brønsted aboutit à la formation des aluminiums tri-coordiné, ces différents cas sont présentés sur la Figure 4 (b), (c) et (d). Dans le cas de la Figure 4 (b) l'aluminium s'éloigne du Si dès le départ du groupement hydroxyle du pont Al-OH-Si. La distance entre l'atome d'aluminium et les atomes oxygènes voisins situés dans la cage 6MR diminue, mais la distance Al-O reste de 3.91 Å et 3.98 Å après déshydroxylation (contre 4.24 Å et 4.37 Å avant déshydroxylation), trop longue pour reformer une liaison Al-O. Le même phénomène est observé sur les Figure 4 (c et d) avec des distances toujours très importante de 4.45 Å et 4.54 Å entre l'aluminium tri-coordiné et les oxygènes de la cage 6MR.

A partir de ce premier exemple, nous pouvons constater l'importance de la position des groupements OH et des atomes d'oxygènes voisins de l'aluminium dans la géométrie finale obtenue de l'aluminium et du silicium après déshydratation : en fonction de la position de la

lacune en oxygène, l'aluminium peut soit garder une coordination de trois, soit retrouver une coordination tétraédrique. Le Tableau 4 montre cependant que les énergies calculées pour les quatre positions du proton autour du site T6 de la structure H-beta sont très proches (différences maximales de 9.6 kJ/mol entre la position la plus stable et la moins stable). Cela signifie que nous ne pouvons pas exclure (et/ou adopter) une position du OH. En conséquence, nous ne pouvons pas prédire à partir de ces énergies la géométrie finale (tétraédrique distordu ou tri-coordiné) de l'aluminium formé au cours de la déshydratation. On note également que les énergies de déshydratation sont de l'ordre de 400 kJ/mol. Cette valeur très importante est en accord avec les résultats expérimentaux XANES et IR qui montrent qu'une très haute température et des pressions très basses sont nécessaires pour arriver à déshydroxyler la zéolithe H-beta. En effet, les spectres expérimentaux IR du chapitre II montrent qu'à 300°C et 500°C une bande intense caractéristique des sites acides de Brønsted est présente. Cela nous a permis de conclure que des températures supérieures à 500°C sont nécessaires pour déshydroxyler ces sites, ce qui correspond à des énergies de déshydratations importantes. Nous verrons plus loin dans ce chapitre comment ces valeurs énergétiques peuvent être converties en température de réaction.

Site T6	Energie relative (avant déshydratation)	Energie de déshydratation	Géométrie Al et Si (après déshydroxylation)
Figure 4 (a)	2.89	376.0	Al tétraédrique Si tri-coordiné
Figure 4 (b)	0	399.4	Al tri-coordiné Si tri-coordiné
Figure 4 (c)	9.64	380.2	Al tri-coordiné Si tri-coordiné
Figure 4 (d)	5.78	401.3	Al tri-coordiné Si tri-coordiné

Tableau 4: *Energies (en kJ/mol) relatives des structures par rapport à chacune des positions des OH, énergies (en kJ/mol) de déshydratation et géométries des sites obtenus après déshydroxylation.*

B - Déshydroxylation du site T1 : formation de l'Al tétraédrique fortement distordu et trois sites Al tri-coordinés

Comme observé dans le cas de la déshydroxylation du site T6, la déshydroxylation du site T1 résulte après optimisation en une géométrie tétraédrique du cation aluminium, on note toutefois que la longueur de la liaison Al-O (que le site T1 établit avec un oxygène du réseau)

est plus longue (2.1 Å, Figure 5 (a)) que celle du cas de l'Al tétraédrique distordu formée (1.98 Å, site T6 Figure 4 (a)). Nous attribuons le nom de site Al tétra-coordiné fortement distordu à ce type de site formé au cours des réactions de déshydratation.

L'inspection de la géométrie du site Si-OH-Al (avant déshydroxylation) montre qu'un oxygène de la cage 5MR se trouve à 3.3 Å de l'aluminium T1 du côté opposé au groupement hydroxyle. Suite à sa déshydroxylation, l'aluminium perd sa liaison Al-OH d'un côté et se rapproche de l'oxygène jusqu'à établir une longue liaison Al-O de l'autre côté. La distance entre l'oxygène et l'aluminium est certes importante mais permet une certaine stabilisation du système. Plusieurs facteurs influencent la géométrie finale de l'aluminium en particulier la position du groupe OH partant et l'environnement (5MR) de l'aluminium : le groupement partant doit créer une lacune dans une orientation telle que l'oxygène du réseau le plus proche puisse la combler. C'est le cas dans le cas la Figure 4 (a). Cette réorganisation n'est pas possible dans les autres géométries. Le site de Brønsted déprotoné montre une structure tétraédrique sans aucune distorsion notable des angles ou des longueurs de liaisons Al-O, comme déjà présenté dans la partie précédente (les longueurs de liaisons varient entre 1.72 et 1.76 Å). Le silicium dans ce cas devient tri-coordiné. En effet, le site Si tri-coordiné se rapproche de la cage 6MR (il appartient à la 6MR, 12MR et 5MR, Figure 5 (a) coté Si) après déshydroxylation mais la distance avec l'oxygène de la 6MR (distance Si-O 3.8 Å Figure 5(a)) reste trop longue même si on peut observer de fortes distorsions dans cette cage après la déshydratation.

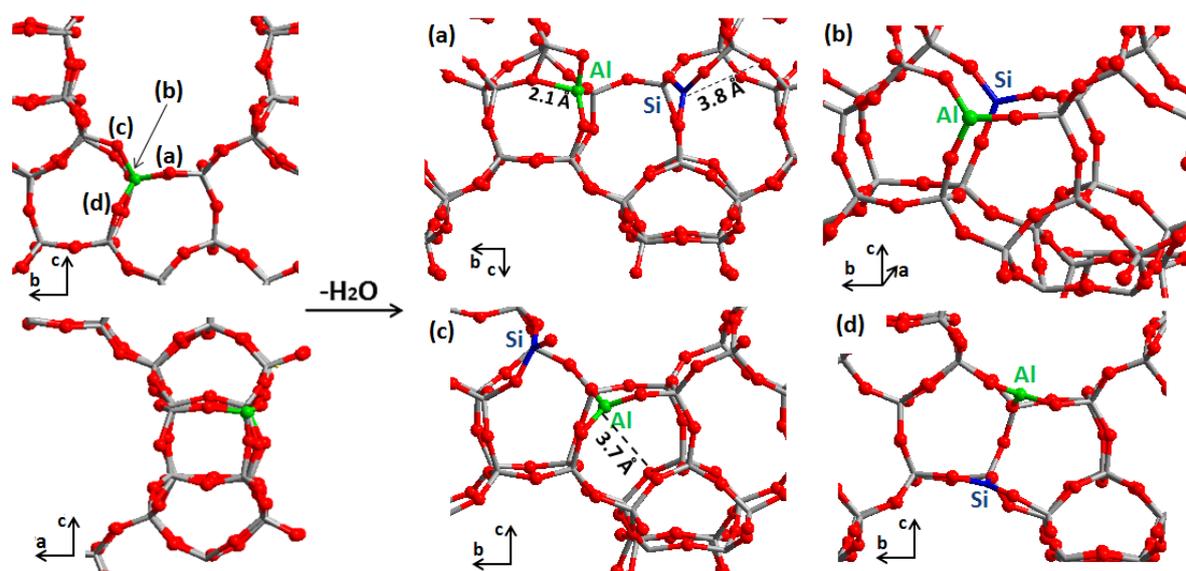


Figure 5 : Déshydroxylation du site Al (T1) de la zéolithe H-beta

Site T1	Energie relative (avant déshydratation)	Energie de déshydratation	Géométrie Al et Si (après déshydratation)
Figure 5 (a)	3.8	398.4	Al tétraédrique Si tri-coordiné
Figure 5 (b)	16.4	405.1	Al tri-coordiné Si tri-coordiné
Figure 5 (c)	0	462.7	Al tri-coordiné Si tri-coordiné
Figure 5 (d)	8.7	432.0	Al tri-coordiné Si tri-coordiné

Tableau 5 : Energies (en kJ/mol) relatives des structures par rapport à chacune des positions des OH, énergies (en kJ/mol) de déshydratation et géométries des sites obtenus après déshydroxylation.

Trois autres possibilités de déshydroxylation peuvent avoir lieu sur le site T1, dans le Tableau 5 nous regroupons les différentes énergies de chacune des structures et les géométries obtenues après déshydroxylation de l'Al et Si. Sur la Figure 5 (c), l'aluminium devient tri-coordiné après sa déshydroxylation. Etant initialement partagé entre les cages (5MR, 5MR et 12MR) à une distance de 4.04 Å de l'oxygène (cage 5MR), l'aluminium s'écarte de sa position et se rapproche de l'oxygène. La distance de 3.07 Å (dans la 5MR, Figure 5 (c)) reste trop longue pour pouvoir établir une quatrième liaison Al-O. Nous observons dans les cas de la Figure 5 (b) et (d) des coordinations similaires de l'aluminium et le silicium après déshydroxylation. En effet suite à la déshydroxylation les deux sites des deux figures (Figure 5(b) et (d)) adoptent une structure plane dans les cages 12MR, il est ainsi impossible de faire des liaisons avec les oxygènes du réseau.

Comme dans le cas du site T6, il est impossible de déterminer la nature et la quantité des sites qui seront formés au cours de la déshydrations. En effet, les énergies des sites 5 (a), 5 (c) et 5(d) protonés, sont comprises dans un intervalle de moins de 10 kJ/mol. On peut donc difficilement favoriser un site par rapport à l'autre. Les énergies de déshydratation sont certes élevées, mais peu différentes entre elles si on prend en compte les valeurs absolues et les températures nécessaires à la réaction. On peut simplement noter que, comme dans le cas du site T6, la formation d'un site aluminium tétraédrique est légèrement plus favorable que la formation des aluminiums tri-coordinés.

C - Déshydroxylation des sites T3, T7 et T9 : Formation des Al tri-coordiné

Les trois sites étudiés dans cette partie sont les sites T3, T7 et T9 de la zéolithe H-beta. Nous regroupons ces trois sites ensemble puisqu'après la déshydratation, on observe uniquement formation de sites Al tri-coordiné.

Nous présentons dans le Tableau 6 les énergies relatives de ces structures des quatre positions du groupement OH sur chacun des sites T3, T7 et T9. Les énergies relatives des différentes positions (OH) varient entre 0 et 23.1 kJ/mol (maximum pour le site T7), 0 et 7.6 kJ/mol (site T3) et 0 et 7.9 kJ/mol (site T9). Ces faibles variations énergétiques proviennent de petites distorsions créées au cours de l'optimisation de géométrie de sites protonés Si-OH-Al. Les deux structures qui représentent le plus gros écart en énergie proviennent de deux positions du proton sur le site T7. La Figure 6 représente une comparaison entre ces deux cas afin de donner une explication à ces différences d'énergie entre deux structures.

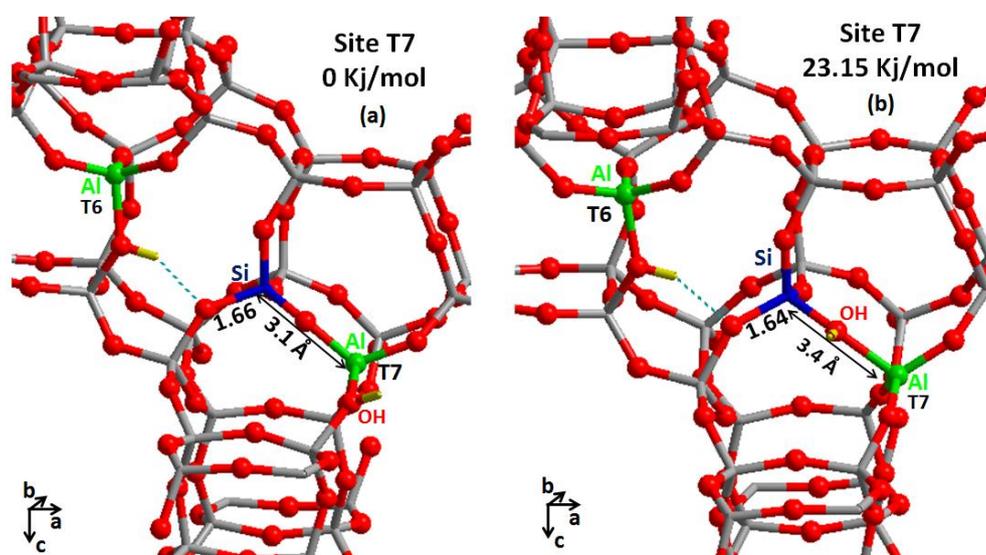


Figure 6: Comparaison des distorsions entre la structure stable de la zéolithe H-beta contenant un site T7 et la moins stable obtenue pour ce même site

Le silicium de la Figure 6(a) ne forme pas un pont Si-OH-Al avec l'aluminium, la distorsion obtenue au niveau d'une de ces liaisons (1.66 Å au lieu de 1.60 Å (liaison Si-O classique)) provient de la liaison H formé avec l'Al (T6 à déprotomer) de la cage 6MR. Dans la Figure 6(b), des distorsions plus fortes apparaissent au niveau de l'atome Si qui a en plus de la distorsion (1.64 Å) provenant de la liaison H, une distorsion provenant du pont Si-OH-Al auquel il participe. Ainsi deux de ses liaisons avec des oxygènes sont allongées, i) une liaison Si-O de 1.64 Å et ii) une liaison Si-OH 1.7 Å. Enfin, la protonation induit également un changement de la distance Si-O(ou OH)-Al (3.1 et 3.4 Å). Il est possible de résumer la

situation en remarquant que dans la figure 6 (a), le silicium représenté en bleu subit une perturbation (la liaison hydrogène avec le site T6) alors que dans la figure 6 (b), il subit deux perturbations (la liaison hydrogène avec le site T6 et la protonation d'un de ses oxygènes). Cette différence structurale suffit à induire une différence énergétique de 23 kJ/mol. Une modification de la position du proton du site T6 devrait, en modifiant les interactions avec le silicium induire une nouvelle variation de l'énergie relative des différents sites. Il est par conséquent extrêmement difficile de prévoir la nature précise des sites acides de Brønsted présent dans la zéolithe avant déshydratation.

	Energie relative (avant déshydratation)	Energie de déshydratation	Géométrie Al et Si (après déshydratation)
Site T3 Figure 7 (a)	1.9	477.1	Al tri-coordiné Si tri-coordiné
Site T3 Figure 7 (b)	1.9	329.3	Al tri-coordiné Si tétraédrique
Site T3 Figure 7 (c)	0	464.6	Al tri-coordiné Si tri-coordiné
Site T3 Figure 7 (d)	7.6	408.9	Al tri-coordiné Si tri-coordiné
Site T7 Figure 7 (a)	23.1	201.6	Al tri-coordiné Si tétraédrique
Site T7 Figure 7 (b)	13.5	396.5	Al tri-coordiné Si tri-coordiné
Site T7 Figure 7 (c)	0	499.2	Al tri-coordiné Si tri-coordiné
Site T7 Figure 7 (d)	22.2	418.7	Al tri-coordiné Si tri-coordiné
Site T9 Figure 7 (a)	12.5	388.8	Al tri-coordiné Si tri-coordiné
Site T9 Figure 7 (b)	5.8	452.2	Al tri-coordiné Si tri-coordiné
Site T9 Figure 7 (c)	0	480.0	Al tri-coordiné Si tri-coordiné
Site T9 Figure 7 (d)	10.6	402.2	Al tri-coordiné Si tri-coordiné

Tableau 6: Energies (en kJ/mol) relatives des structures par rapport à chacune des positions des OH, énergies (en kJ/mol) de déshydratation et géométries des sites obtenus après déshydroxylation.

Après déshydratation des zéolithes, la totalité des sites Al deviennent tri-coordinés comme présenté sur la Figure 7 et dans le Tableau 6. On peut observer dans le tableau deux cas particuliers : figure 7 (b) T3 et figure 7 (a) T7. Dans ces deux cas l'énergie est nettement en dessous des valeurs calculées habituellement : 330 et 200 kJ/mol à comparer à des valeurs de

l'ordre de 400 kJ/mol pour les autres géométries. Cette différence provient de la formation de site silicium tétracoordinés. En effet, dans ces deux cas, un réarrangement du réseau permet au silicium ayant subi la déshydroxylation de se lier avec un oxygène du réseau pour rétablir sa coordinence.

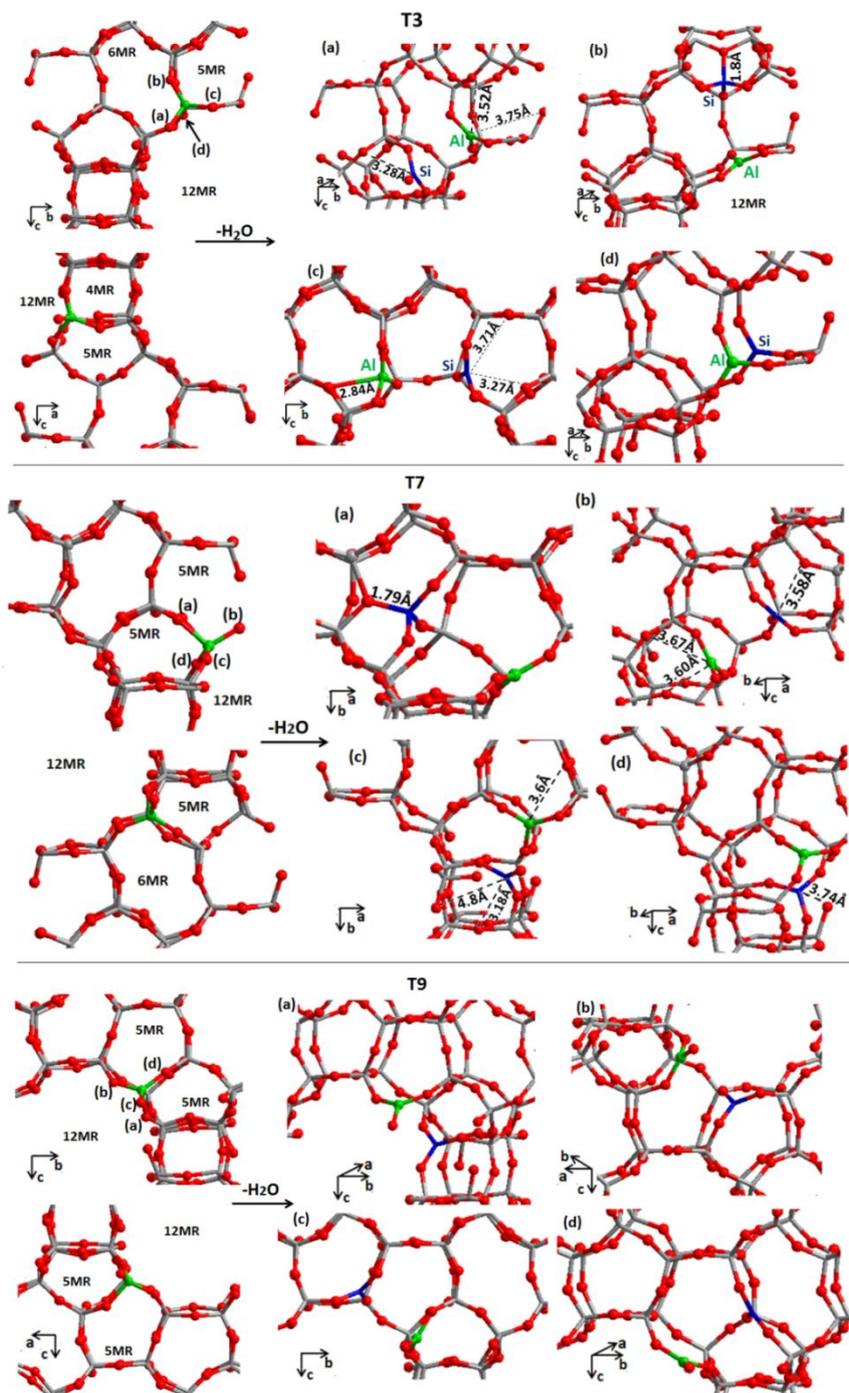


Figure 7: Site T3, T7, T9 avant et après déshydroxylation suivant les directions (100) et (010). La position de sites OH avant déshydroxylation est représentée par (a), (b), (c) et (d). Un Zoom sur ces sites (a), (b), (c) et (d) montre les géométries finales de l'Al et le Si après déshydratation.

D - Déshydroxylation des autres sites : T2, T4, T5, T8

Sur la base de nos observations géométrique dans la zéolithe beta, nous avons regroupé les sites T deux à deux suite à des similarités géométriques. Pourtant le tableau 2, représente des petites différences entre les énergies des sites supposés similaires T1 et T2, T3 et T4, T5 et T6, T7 et T8. Ces différences restent faibles : de l'ordre de 10 kJ/mol au maximum. Cette différence en énergie nous incite à faire une étude complète et détailler de la déshydratation de chacun des sites T2, T4 et T5 et T8 dans le but de confirmer la similarité des géométries finales entre les différents sites. La Figure 8, présente les différentes possibilités de déshydroxylation du site T8. Les figures ressemblent à celle déjà présenté sur la figure 7 des trois sites T3, T7 et T9. Les aluminiums adoptent une géométrie tri-coordinés après déshydratation tout comme les atomes de silicium. Ainsi, même si le site T8 n'a pas exactement le même environnement (appartenance aux cages 5MR, 6MR et 12MR selon la direction (100)) que le site T7 (qui est partagé selon la direction (100) par les cages 5MR, 5MR et 12MR), son comportement lors des réactions de déshydratation, notamment les géométries obtenues des sites Al est similaire à celui du site T7. Seul le site (site T7, Figure 7 (a)) présentant un silicium tétraédrique n'apparaît pas lors de la déshydroxylation du site T8 de la zéolithe beta (figure 8)

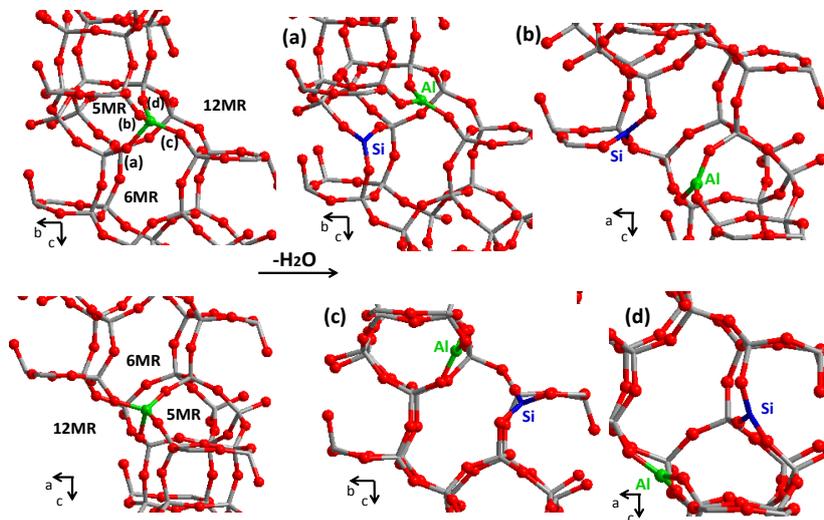


Figure 8: Site T8 avant et après déshydroxylation suivant les directions (100) et (010). La position de sites OH avant déshydroxylation est représentée par (a), (b), (c) et (d). Un Zoom sur ces sites (a), (b), (c) et (d) montre les géométries finales de l'Al et le Si après déshydratation

Sur la Figure 9 la structure des sites T2, T4 et T5 substitués suivant les directions (100) et (010) est représentée, la position des sites OH avant et après déshydroxylation suivant les directions (100) et (010) sont signalé par (a), (b), (c) et (d). Un Zoom sur ces sites (a), (b), (c) et (d) montre les géométries finales de l'aluminium et du silicium après déshydratation.

Le site T5 est similaire au site T6 ayant formé suite à sa déshydroxylation trois sites Al tri-coordiné et un site Al tétraédrique distordu (figure 4 (a)). Cela est également le cas du site T5 de la Figure 9 où en plus des trois sites Al tri-coordinés, on peut remarquer la formation d'un site Al tétraédrique distordu de liaison Al-O = 1.97 Å (Figure 9(a) site T5) identique au site T6 (Al-O = 1.98 Å) de la figure 4(a). De même la déshydroxylation du site T2 mène à la formation d'un Al tétraédrique fortement distordu de liaison (liaison Al-O de 2.2 Å) similaire au site observé sur la figure 5(a) où l'aluminium en position T1 devient fortement distordu après la déshydratation. Enfin, le site T4 est également identique au site T3 puisqu'en plus des trois sites Al tri-coordiné formés, un site Al faisant une très longue liaison avec l'oxygène est observé dans les deux cas. Les liaisons Al-O sont pour le site T3 d'environ 2.8Å (figure 7 (T3) (c)) et pour le site T4 de 2.5 Å sur la Figure 9. Ces liaisons sont très longues par rapport au cas des sites Al tétraédriques, tétraédriques distordus et fortement distordus, de plus les angles qu'effectuent ces Al avec les oxygènes sont assez proches de celle d'un AlO₃ plan. Egalement, nous observons dans les deux cas des sites T3 et T4 la formation dans chaque cas de site silicium tétraédriques avec des liaisons Si-O d'environ 1.8 Å.

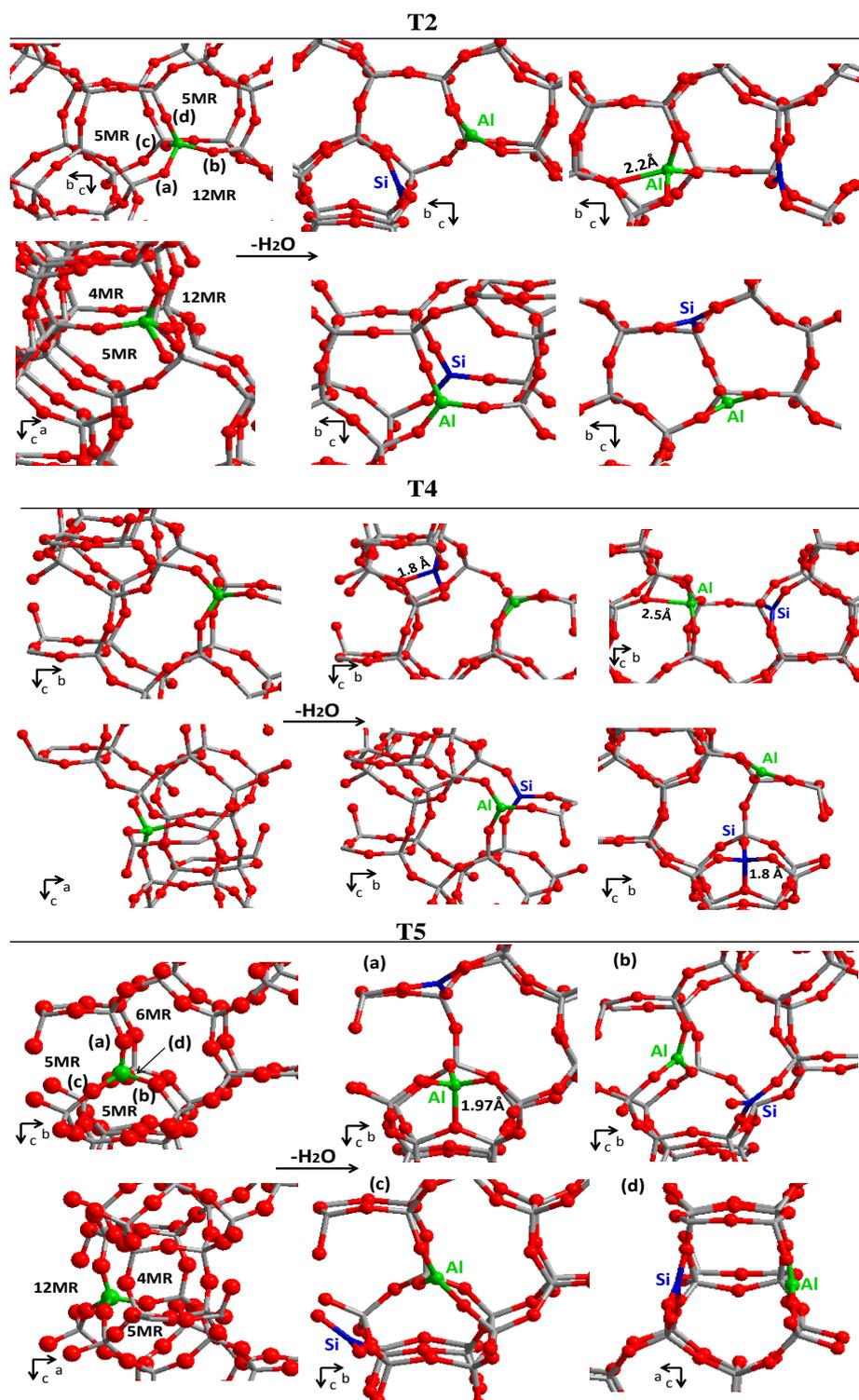


Figure 9: Sites T2, T4 et T5 avant et après déshydroxylation suivant les directions (100) et (010). La position de sites OH avant déshydroxylation est représentée par (a), (b), (c) et (d). Un Zoom sur ces sites (a), (b), (c) et (d) montre les géométries finales de l'Al et le Si après déshydratation

II.2.1.3 Génération de la zéolithe H-beta avec un ratio Si/Al =12.5

Nous souhaitons dans cette partie vérifier que les géométries des sites déshydratés dans une zéolithe ne comportant que deux sites acides de Brønsted et dont nous avons déshydraté jusqu'à présent, se rapprochent des géométries réelles des sites aluminium formés lors de la déshydratation d'une zéolithe présentant plus de sites acides. Il nous faudra ainsi extrapoler ce résultat au cas d'une zéolithe contenant un plus grand nombre de sites acides de Brønsted et ayant un ratio Si/Al plus proche du ratio expérimental de 12.5. En effet, nous pensons que la distorsion créée par un plus grand nombre de sites acides de Brønsted initialement présent dans la structure peut avoir des effets sur la géométrie des sites Al après déshydratation, favorisant ainsi certaines géométries plus que d'autres.

Jusqu'à présent nous avons démontré que l'étude du processus de déshydratation des sites aluminiums inéquivalents qui peuvent être exposés par la zéolithe H-beta donne lieu à trois types de sites aluminiums : aluminium tri-coordonné (généré par la déshydroxylation de tous les sites), aluminium tétraédrique distordu (généré par la déshydroxylation en T6) et aluminium tétraédrique fortement distordu (généré par la déshydroxylation en T1).

Pour modéliser la zéolithe H-beta avec le bon ratio expérimental (cinq atomes d'aluminium par maille élémentaire) nous allons substituer un aluminium à un silicium en T7 afin de prendre en considération la formation des aluminiums tri au cours du processus de la déshydratation. Nous allons également substituer deux atomes de siliciums en positions T6 et T1 par des aluminiums afin de tenir compte respectivement des aluminiums tétraédriques distordus et fortement distordus. Les deux derniers aluminiums restants à substituer aux siliciums pour atteindre le ratio Si/Al expérimental seront substitués en positions T6 (nommés sites T6' et T6'' dans ce qui suit). Nous avons choisi le site T6 puisque ce dernier montre l'énergie de substitution la plus favorable (voir Tableau 2). La Figure 10 représente le modèle de la zéolithe H-beta utilisée pour étendre nos résultats à des ratios Si/Al plus proches des ratios expérimentaux.

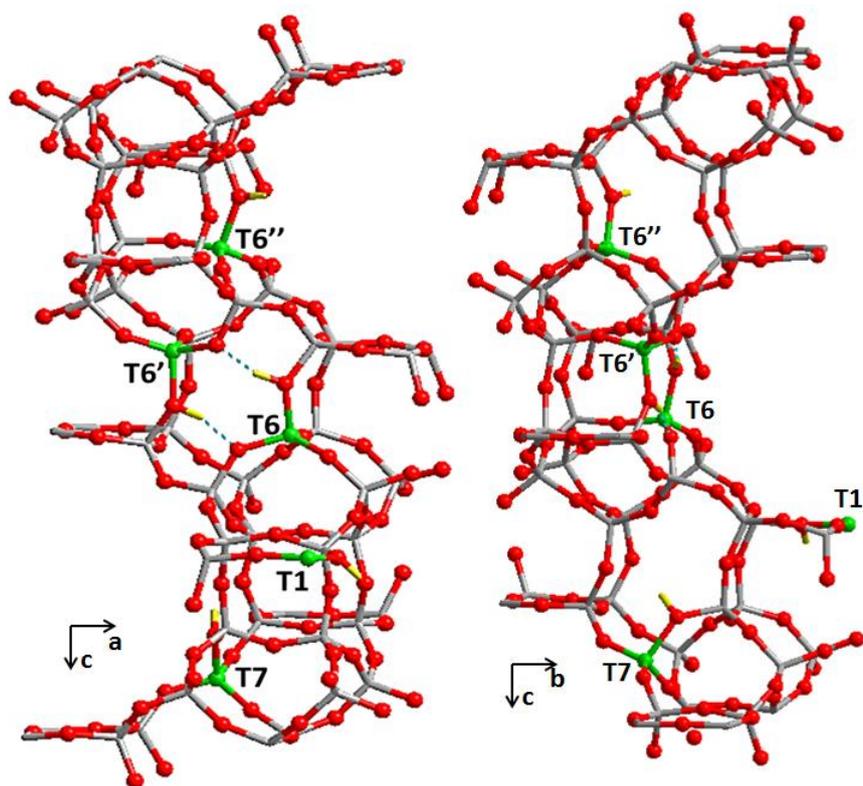


Figure 10: Géométrie de la zéolithe H-beta ayant un ratio Si/Al=12.5. Les aluminiums sont en positions T6, T6', T6'', T7 et T1

II.2.1.4 Modèle de la zéolithe H-beta : Conclusion

Neuf sites T inéquivalents constituent la charpente de la zéolithe beta, nous avons étudié par DFT les énergies relatives de la substitution de ces différents sites par des cations aluminiums et des protons et nous avons observés que les valeurs des énergies sont très proches (la différence d'énergie entre le site le plus stable (T6) et le moins stable (T2) est inférieure à 30 kJ/mol) suggérant que pour des faibles taux de substitution, les neuf sites inéquivalents peuvent être substitués par un atome d'aluminium et un proton.

L'étude du processus de déshydroxylation des sites inéquivalents par DFT a montré que la perte du groupement OH crée des sites sous coordonnés, qui après optimisation de géométrie peut rétablir sa coordinence de départ (Al tétraédrique) ou demeurer sous-coordiné (coordinence tri). Sur le Schéma 1 nous représentons les réactions de déshydratations qui ont abouti à la formation de ces sites. La géométrie finale dépend de la position du cation Al dans la zéolithe, plus précisément de sa proximité par rapport aux oxygènes du réseau et de la position de l'hydroxyde partant. En effet, quand l'aluminium se situe sur les positions (T6, Figure 4 (a) et T1, Figure 5 (a)), il est à une distance de 3.92 Å et 3.3 Å respectivement (avant déshydroxylation) de l'oxygène le plus proche. Après déshydroxylation deux liaisons sont

formées de longueurs Al-O (T6) 1.98 Å et Al-O (T1) 2.1 Å. Cet oxygène appartient dans les deux cas aux cages 5MR. Les sites T3, T7 et T9 de la Figure 7 optent pour des géométries Al tri-coordiné après déshydratation, les même cas se reproduisent ici où les distance Al-O varient entre 3.2 et 4.8 Å ne permettant pas l'obtention des géométries tétraédrique de l'Al.

Les cas permettant la formation d'aluminium tétraédriques après la déshydratation sont rares, en effet plusieurs facteurs déjà discutés dans ce paragraphe sont à l'origine de la formation d'une majorité de sites Al tri-coordinés. Premièrement, l'aluminium doit être situé sur un site T partagé par une cage 5MR puisque dans ce cas, les oxygènes sont suffisamment proches dans le réseau de cette zéolithe (3 Å environ avant déshydroxylation qui peut devenir 2 Å environ après déshydroxylation). Dans toutes les autres cages l'aluminium se situe à des distances supérieures à 3.5 Å de l'oxygène ce qui rend l'interaction avec le site tri-coordiné qui se forme quasi impossible. Deuxièmement le groupe OH partant doit être situé à l'opposé de l'oxygène des cages 5MR par rapport à l'aluminium pour qu'après déshydroxylation l'aluminium s'écarte de sa position en allant vers l'oxygène (idéalement, il faut une géométrie quasi linéaire O(5MR)-Al-OH). Ces configurations sont relativement peu fréquentes. Ainsi, on observe majoritairement des sites Al tri-coordinés suite à la réaction de déshydratation de la zéolithe H-beta de cette étude. Les sites de Brønsted déprotonés au cours du processus de déshydratation montrent une structure tétraédrique régulière (les longueurs de liaisons varient entre 1.72 et 1.76 Å). Globalement, les énergies de formation des différents sites sont de l'ordre de 400kJ/mol avec des variations comprises dans une fourchette de l'ordre de 50kJ/mol.

Le départ du groupement OH du pont Si-OH-Al a pour conséquence la formation de sites Si tri-coordinés. Dans notre étude nous pouvons aussi observés, dans certains cas (Figure 7 (site T7 (a)) et Figure 7 (siteT3 (b))) le rétablissement d'une quatrième liaison Si-O après optimisation de la géométrie. En effet, la même configuration que celle de l'Al de la Figure 4(a) permet une liaison entre le Si et l'oxygène 5MR de la Figure 7 (site T3(b)). Le Si s'associe à un oxygène de la cage 6MR (1.79 Å). C'est un cas particulier puisque cette oxygène appartient au site Al (T6) déprotoné et qui durant l'optimisation de géométrie se distord pour former cette liaison Si-O. Ces cas très particuliers et statistiquement peu probables sont beaucoup plus stable que les autres cas (c.a. 200 à 300 kJ/mol). La formation de silicium tri-coordinés est énergétiquement très défavorable.

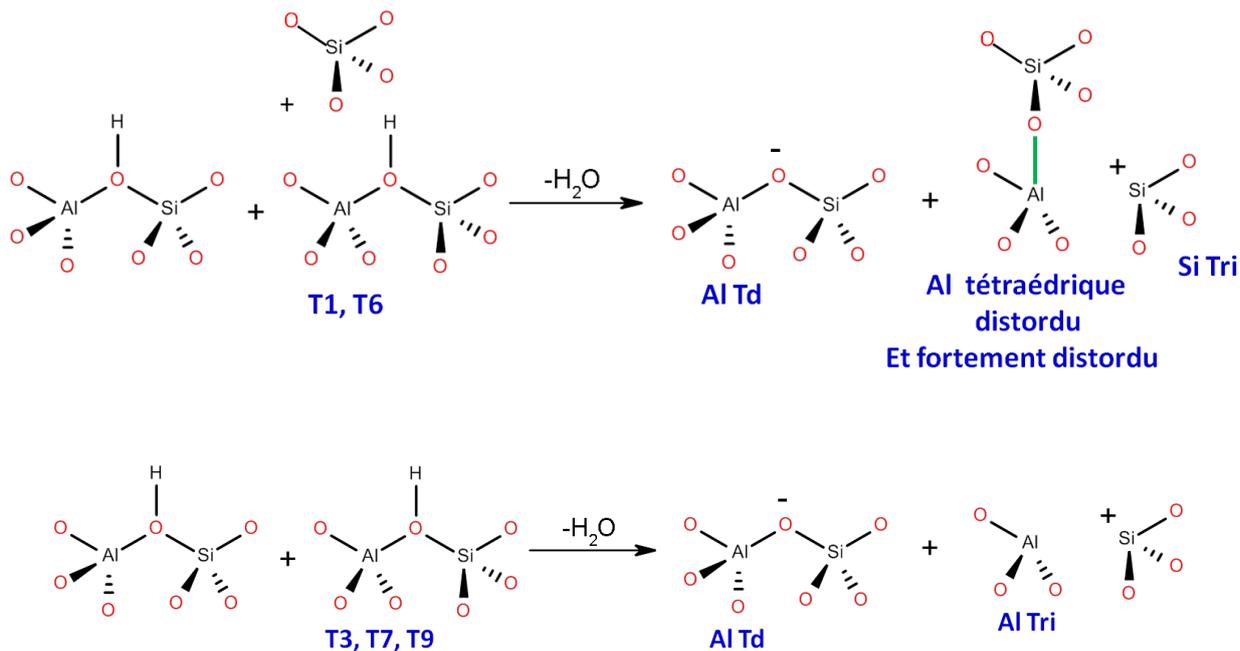


Schéma 1: Récapitulatif des réactions de déshydratations de tous les sites inéquivalents de la zéolithe H-beta aboutissant à la formation des sites Al tétraédriques distordus et fortement distordus (schéma haut) et des sites Al tri-coordinés (schéma bas).

II.2.2 Cas de la zéolithe H-mordénite

La Figure 11 montre la structure de la zéolithe mordénite formée par un arrangement de tétraèdres interconnectés (SiO₄ et AlO₄) formant des ouvertures de canaux 12MR, 8MR, 5MR et 4MR selon la direction (001).

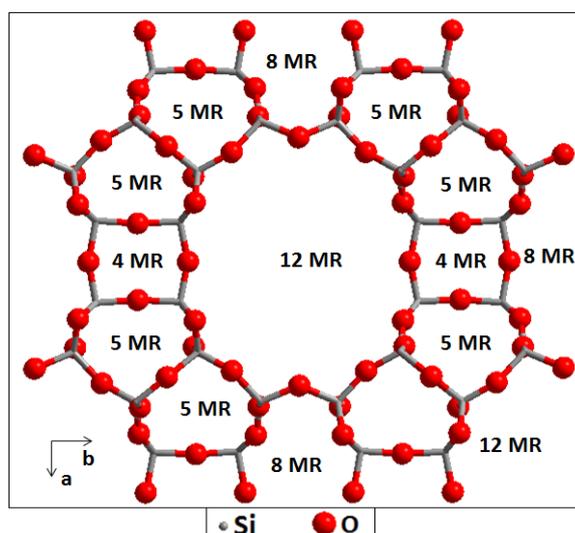


Figure 11: Géométries de la maille élémentaire (1x1x1) la zéolithe mordénite. Les canaux 12 MR sont les plus grandes cages, les autres petites cages sont les 8MR, 5MR et 4MR.

La mordénite présente quatre sites T inéquivalents reportés sur la Figure 12. Les sites T3 et T4 constituent les cages 4MR qui séparent les cages 12MR des 8MR selon la direction (001). Les sites T1 sont partagés entre les cages 12MR, 8MR et 5MR. Les sites T2 connectent les cages 12MR, 4MR et 5MR selon la même direction.

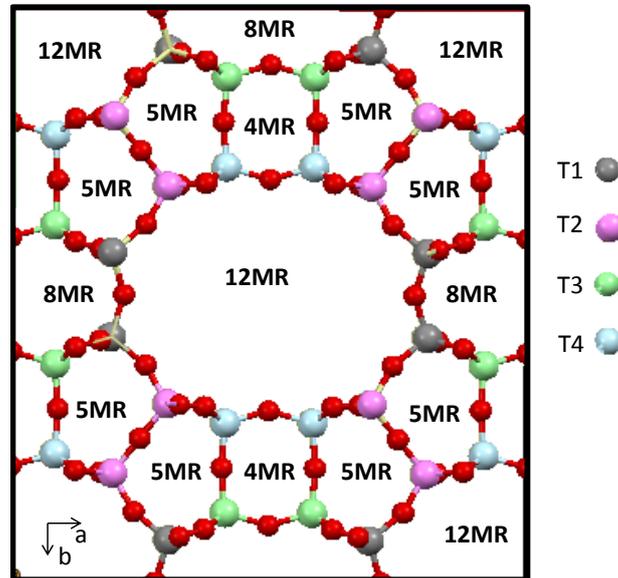


Figure 12 : Sites inéquivalents de la zéolithe Mordénite : T1, T2, T3, T4.

Le ratio Si/Al expérimental est égal à dix (13 atomes de siliciums sont substitués par 13 atomes Al et 13 protons dans la maille élémentaire), il est possible de tenir compte de l'ensemble des sites non équivalents pour générer le modèle de la zéolithe mordénite, cependant, plusieurs études ont proposés des positions des sites de substitution du Si par Al et H [33], [34]. Ces études utilisent des résultats basés sur la diffraction des rayons X dans la mordénite, afin de proposer une probabilité d'occupation de l'Al sur les différents sites T (Figure 12) [35]–[37]. La probabilité de présence de l'Al est la suivante : Al sur T3 > Al sur T4 > Al sur T1 > Al sur T2. A cause de la faible probabilité de présence de l'Al sur les sites T2, toutes les études de la littérature, ne présentent pas de modèles de zéolithes avec des positions de l'Al sur T2.

Nous choisissons d'adopter ici le modèle de la zéolithe mordénite proposé par Maurin et al. [33], où les sites Al sont substitués aux siliciums dans les positions non équivalentes T1, T3 et T4 (voir Figure 13). Pour ce modèle le ratio est Si/Al=11, proche du ratio expérimental qu'on souhaite reproduire (Si/Al=10, treize atome d'aluminium par maille élémentaire). La Figure 14 représente la zéolithe H-mordénite générée au cours de ce travail en suivant le modèle Maurin et al. (Figure 13), les treize atomes Al sont en position T1, T3 et T4, au lieu

des cations Na^+ , la compensation de la charge s'est faite via les protons afin d'obtenir la forme H de la zéolithe.

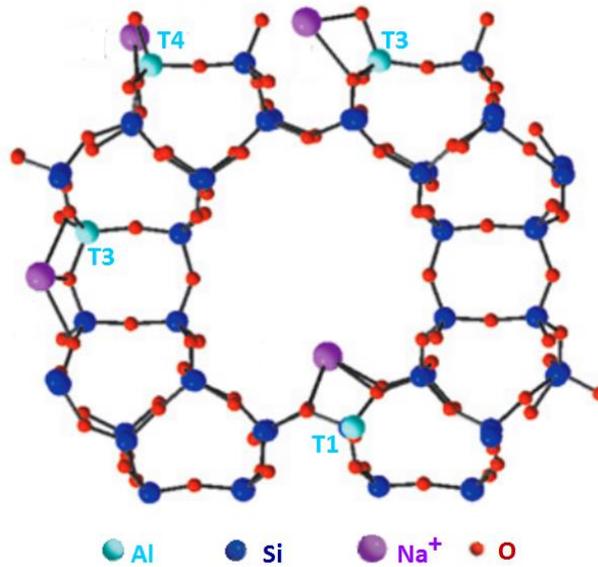


Figure 13: Modèle d'une zéolithe mordenite échangée avec des cations Na^+ qui illustre les sites T de substitution de l'Al (Extrait de [33])

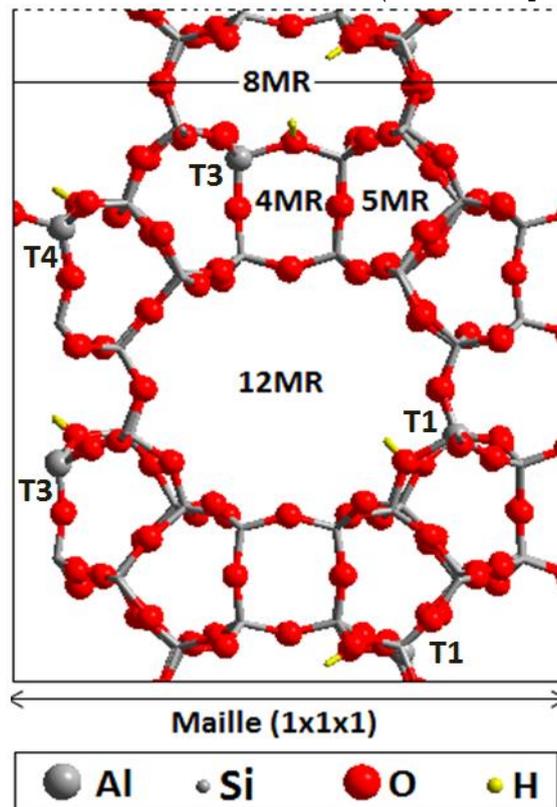


Figure 14: Géométries optimisées de la maille élémentaire (1x1x1) la zéolithe H-mordenite. Les canaux 12 MR sont les plus grandes cages, d'autres plus petits sont aussi représentés. Les sites acides de Brønsted Al-OH-Si sont localisés dans les grandes et les petites cages avec les atomes aluminium en gris, les oxygènes en rouge, les siliciums en gris et les hydrogènes en jaune

II.2.2.1 Processus de déshydratation de la zéolithe H-mordénite

Nous allons utiliser la zéolithe substituée et donc sous forme H de la figure 14 présentant le bon ratio expérimental pour étudier le processus de déshydratation. Nous avons effectué la déshydratation des treize sites de Brønsted présents dans les positions inéquivalentes T1, T3 et T4. Sur la base de nos observations, seuls les sites acides de Brønsted en position T3 deviennent tétraédrique après le processus de déshydroxylation via l'établissement d'une liaison Al-O avec un oxygène du réseau. Toutes les autres déshydroxylation des sites T1 et T4 mènent à la formation des sites Al tri-coordinés. La Figure 15 représente les trois géométries de l'aluminium obtenues suite à la déshydratation de la zéolithe H-mordénite.

Trois types de sites aluminium sont observés après déshydratation dans le cas de cette zéolithe, nous retrouvons ainsi un Al tri-coordiné (Figure 15 (a)), un Al tétraédrique fortement distordu (Figure 15 (b)) et un Al tétraédrique distordu (Figure 15 (c)). La figure 16C montre un zoom sur la distance entre l'Al (T4) déshydroxylé de la figure 15(a) et son premier voisin oxygène. L'oxygène dans ce cas se trouve à une distance de 7.5 Å (figure 17C) ce qui empêche l'établissement de la quatrième liaison Al-O. Les Al (T3) des figures 15 (a) et 15(b) s'écartent de leurs positions initiales en s'éloignant des Si vers les cages 5MR, où ils deviennent suffisamment proche d'un atome oxygène pour rétablir leur quatrième liaison Al-O. Dans le cas de cette zéolithe également, l'attribution de la géométrie tétraédrique fortement distordu à l'Al (T3 de la Figure 15 (b)) est faite sur la base de la longue distance Al-O de 2.1 Å par rapport à 1.98 Å pour l'Al tétraédrique distordu. Après déshydroxylation les longueurs de liaison du site Al (T4) devenu tri-coordiné sont de l'ordre de 1.67 Å, tandis que les deux sites Al tétraédriques et tétraédriques distordus forment 3 liaisons avec leurs oxygènes de départ d'environ 1.7 Å en plus d'une quatrième longue liaison établie lors de la déshydratation (formant ainsi deux sites oxygènes tri-coordinés).

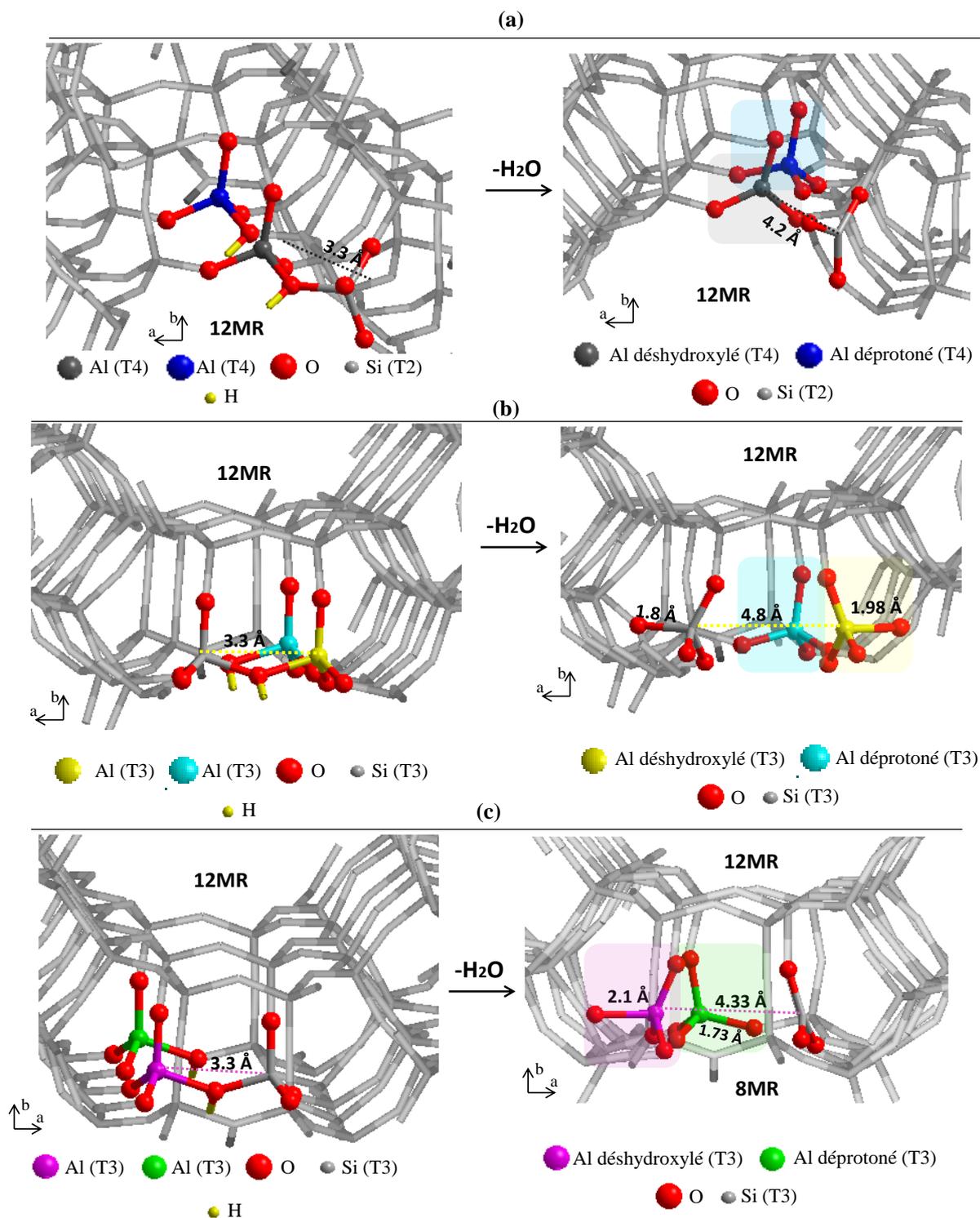


Figure 15 : A gauche nous représentons les positions des deux sites de Brønsted en couleurs qui subiront la déshydroxylation ou la déprotonation de la zéolithe H-mordénite. En (a) la déshydratation mené à la formation d'un site Al tri-coordiné et Si –tri-coordiné, en (b) nous obtenons un site Al tétraédrique et Si tétraédrique et en (c) site Al tétraédrique et site Si tri-coordiné.

Nous remarquons sur la Figure 16 que suite à la déshydroxylation des deux sites Al(T3) (figure 16(b) et (c)) nous formons deux sites Si(T3) de coordination complètement différentes après déshydroxylation même si les positions et géométries de départ (longueurs de liaison Si-O et distance entre le Si et l'Al du pont Si-OH-Al) sont a priori équivalentes. Le site Si tétraédrique est obtenu suite à la déshydroxylation de l'aluminium de la figure 16 (b) devenu tétraédrique fortement distordu alors que celui de la figure 16(c) est resté tri-coordiné suite à la formation d'un site Al tétraédrique. Nous allons inspecter en détails ces deux cas sur la Figure 16 afin de trouver les facteurs permettant d'obtenir deux géométries différentes d'un même site Si après déshydroxylation.

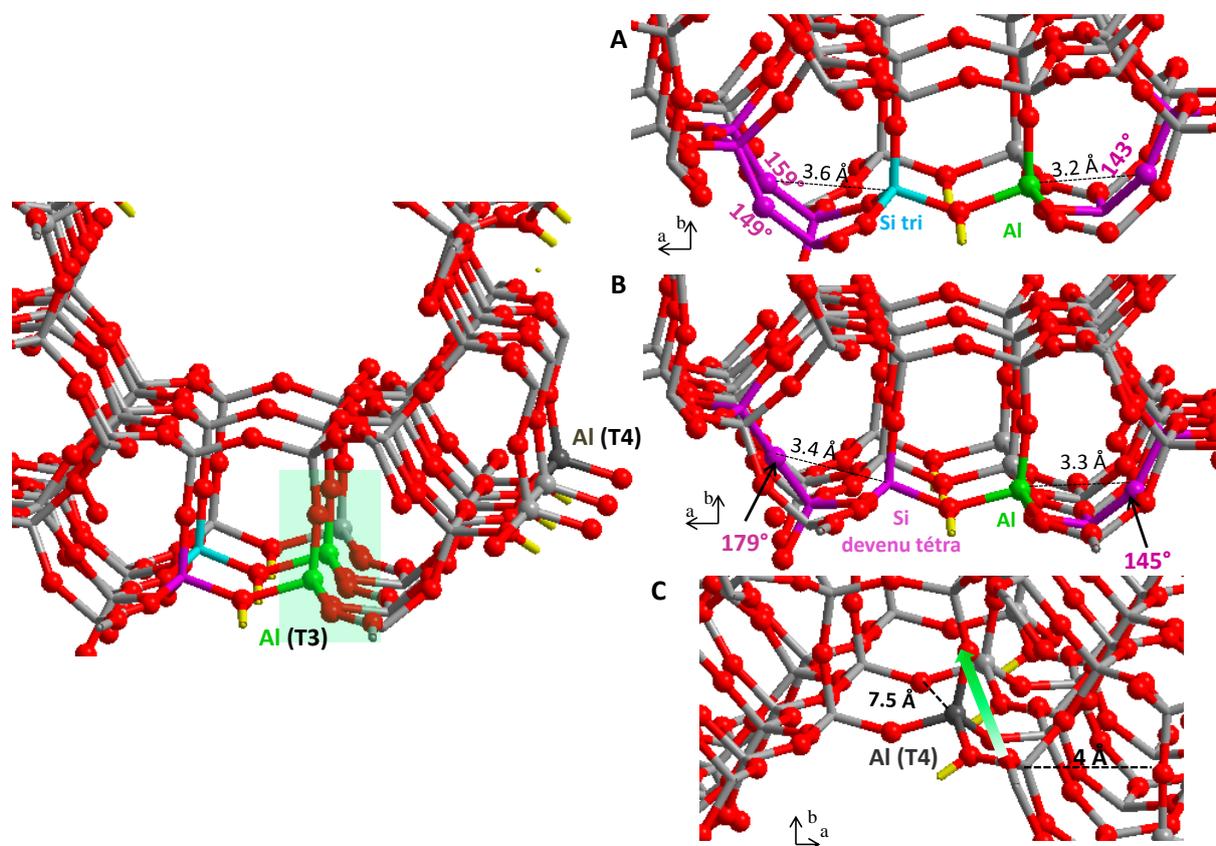


Figure 16: A droite la géométrie de la zéolithe H-mordénite montrant les géométries initiales des ponts Si-OH-Al des trois sites formés après déshydroxylation (Al tétraédrique fortement distordu, tétraédrique distordu et tri-coordiné de la Figure 15). Les figures A, B, C constituent un zoom sur ces trois ponts Si-OH-Al donnant respectivement (après déshydroxylation) le site Al tétraédriques distordu (plus un site Si tri-coordiné), Al tétraédrique fortement distordu (plus un site Si tétraédrique) et le site Al tri-coordiné (plus un Si-tri-coordiné).

Un zoom sur les trois ponts Si-OH-Al donnant les géométries tétraédriques distordu, fortement distordu et tri-coordiné est présenté sur les figures 16 A, B et C. Le but étant de comprendre la raison pour laquelle dans cette zéolithe certains sites aluminium et silicium

restent tri-coordinés après déshydroxylation tandis que d'autres sites redeviennent tétraédriques par une liaison Al-O ou Si-O. Sur la figure 16 A, nous représentons la géométrie de départ du pont Si-OH-Al qui a donné la configuration de la Figure 15 (b) où l'Al a pu rétablir sa quatrième liaison avec son oxygène voisin et le Si a gardé sa géométrie tri-coordiné. La distance entre l'aluminium et l'oxygène (responsable de la quatrième liaison (Al-O)) est de 3.2 Å tandis que le silicium est plus éloigné des atomes oxygènes avec une distance minimale de 3.6 Å. Cette différence entre les distances peut être à l'origine des géométries finales différentes Al et Si puisque le Si en raison de sa longue distance avec l'oxygène (3.6 Å par rapport à 3.2 Å pour l'aluminium) n'a pas pu rétablir sa quatrième liaison Si-O.

Afin d'avoir d'éventuelles informations supplémentaires sur l'environnement de ces sites nous inspectons aussi la géométrie des ponts Si-O-Si (représentés en violet sur les Figure 16 A, B, et C. Les angles de ses ponts sont 143° du côté de l'Al et 159° du côté du silicium (Figure 16 A), cette petite différence de 16° observée entre ces deux ponts ne permet pas d'expliquer la formation d'une quatrième liaison Al-O ou Si-O. De plus un autre facteur détaillé dans le cas de la zéolithe beta, joue un rôle dans l'obtention des géométries finales des sites Al et Si : la position des groupes hydroxyle OH. La relaxation permet dans ce cas le déplacement du site Al dans la direction de l'atome oxygène diminuant la longueur de liaison Al-O de 3.2 Å (avant déshydroxylation) à 1.98 Å (après déshydroxylation).

Le second cas est celui de la Figure 16 B qui montre la géométrie du pont Si-OH-Al qui a mené, après déshydroxylation, à la formation de l'Al tétraédrique fortement distordu et le silicium tétraédrique. La géométrie du site Al dans ce cas est proche de celui de la Figure 16 A, les deux Al ont quasiment la même distance de l'oxygène et les angles Si-O-Si sont proches (143° Figure 16 A et 145° Figure 16 B). Cependant, la géométrie finale du Si dans ce cas (tétraédrique Figure 15 (b)) est différentes de celle obtenue (Si tri-coordiné : Figure 15 (c)) après déshydroxylation du pont Si-OH-Al de la Figure 16 A, puisque dans ce cas le Si rétabli sa quatrième liaison avec l'oxygène. En comparant les deux géométries des ponts Si-O-Si des Figure 16A et B nous remarquons une grosse différence entre les angles de ces deux site. En effet, l'angle du pont Si-O-Si de 179° est supérieur à celui de la Figure 16 A, ce pont prend ainsi une forme linéaire et devient facilement accessible par le silicium qui se trouve dans son proche environnement. Cette distorsion présente dans certains ponts Si-O-Si de la zéolithe mordénite a pour conséquence de faciliter l'établissement de la quatrième liaison Si-O.

La Figure 16 C représente la géométrie d'un pont Si-OH-Al qui a abouti à la formation d'un Al tri-coordiné après déshydroxylation (Figure 15 (a)). Comme nous l'avons déjà discuté dans

le cas de la zéolithe H-beta, nous savons que la position de l'aluminium dans la zéolithe (distances des oxygènes voisins, appartenance aux cages) est certes un facteur important qui détermine sa géométrie finale après déshydroxylation, mais aussi la position des groupes OH qui permet (après déshydroxylation) l'orientation du site Al vers des directions qui peuvent favoriser ses interactions avec ses oxygènes environnants. La flèche sur la Figure 16 C montre la direction dans laquelle l'Al va s'orienter après la perte de sa liaison OH. Nous remarquons que le premier oxygène auquel cette Al peut se lier dans cette configuration est à 7.5 Å, ce qui empêche toutes interactions entre cet Al et un atome d'oxygène.

II.2.3 Conclusion

A partir de ce que nous avons observé sur les deux zéolithes H-beta et H-mordénite, nous pouvons conclure que les sites acides de ces deux zéolithes représentent plusieurs points communs. Les sites acides de Brønsted sont formés par des ponts Si-OH-Al dont les liaisons Al-OH sont de l'ordre de 1.9 Å quel que soit leur position dans les cages. Cette longueur présente une faible distorsion par rapport à la longueur des liaisons Al-O d'environ 1.7 Å des tétraèdres AlO_4^- et SiO_4 . Lors de la déshydratation de ces matériaux nous avons procédé à la déshydroxylation d'un site acide T accompagnée d'une déprotonation d'un autre site de la même structure. Nous remarquons les mêmes changements structuraux dans les deux zéolithes, notamment la formation des sites acides Al tri-coordinés, Al tétraédriques distordus et les sites tétraédriques fortement distordus. La géométrie de chacun de ses sites est principalement en lien avec les atomes oxygènes proches voisins de l'Al. Une proximité de ces atomes (entre 3 Å et 4 Å avant déshydroxylation et 2 Å environ après déshydroxylation) est nécessaire pour établir une nouvelle liaison Al-O après déshydroxylation. L'énergie nécessaire à la formation des différents sites est toujours très élevée. Par ailleurs, le site sous-coordiné obtenu après déshydroxylation est très dépendant de la position du groupement OH partant et donc de la position du proton. La première partie de l'étude a montré que les différences d'énergies entre les différentes positions sont très faibles. Il est ainsi impossible de déterminer la quantité de chacun de ces sites. La conclusion qu'on peut tirer de cette partie est que dans les deux zéolithes étudiées et pour la plupart des sites T, on peut obtenir trois configurations pour les sites aluminiums (tétraédrique distordu, tétraédrique fortement distordu ou tri-coordiné) et deux sites silicium (tri-coordiné ou fortement distordu).

III. Approche thermodynamique

III.1 Principe du calcul

Les réactions de déshydratation des deux zéolithes ont lieu à des températures élevées allant jusqu'à 700°C et sous vide secondaire (pression est de 10^{-7} bar) comme nous l'avons discuté au paragraphe I.1 du chapitre II consacré à l'étude XANES *in-situ* des processus de déshydratation des zéolithes beta et mordenite. Pour valider nos modèles théoriques de sites exposés par les zéolithes suite à la déshydratation, il est nécessaire de se rapprocher des conditions expérimentales de température et de pression. Ceci peut se faire via une approche thermodynamique. Cette approche nous permettra de valider nos modèles en vérifiant que nos gammes de températures et de pression expérimentales, pendant lesquelles le processus de déshydratation se produit, correspondent bien à celles des formations des sites des zéolithes déshydratés obtenus par le calcul DFT.

III.1.1 Méthode de calcul de l'énergie libre $G(T,P)$

La totalité des calculs DFT, sont effectués à 0 kelvin et sans pression de gaz. Les effets de température et de pression, essentiels dans la simulation des réactions *In Situ*, ne peuvent pas être approchés directement par le calcul DFT et doivent être introduite à postériori à l'aide de la thermodynamique statistique. L'enthalpie libre $G(T,P)$ dépendante de la température et de la pression s'écrit $G = H - TS$ (H étant l'enthalpie du et S l'entropie du système).

L'enthalpie d'une molécule ($H = U + RT$) peut s'exprimer facilement en prenant en compte les différentes contributions à l'énergie interne : l'énergie électronique, énergie de translation, énergie de rotation et énergie de vibration. Cette dernière contient un terme dépendant de la température et un terme indépendant de la température, l'énergie de point zéro de vibration (ZPE).

$$H = U_{elec} + U_{trans} + U_{rot} + U_{vib} + ZPE + RT \quad (\text{Eq.15})$$

Chacun des termes énergétiques dans l'expression de l'enthalpie peut être calculé indépendamment à l'aide des formules standards de la thermodynamique statistique. On peut alors calculer l'enthalpie libre (ou le potentiel chimique) de n'importe quelle molécule pour une température et une pression donnée. La principale approximation de la méthode consiste à

considérer la variation de la différence d'énergie libre en fonction de la température est négligeable pour les phases condensées [38],[39]. Autrement dit, on peut approximer la différence d'énergie libre entre les deux formes de la zéolithe à la différence entre les énergies électroniques corrigée de la vibration du point 0 (ZPE). Les molécules d'eau en phase gaz sont traitées dans l'approximation du gaz parfait. Ainsi l'enthalpie libre de la réaction de déshydroxylation prend la forme :

$$\Delta_r G = \Delta E^\circ + \Delta E_{ZPE} - n\mu(T, p) \quad (\text{Eq.16})$$

avec $\Delta E^\circ = E_{elec(surf+H_2O)} - E_{elec(surf)} - E_{elec(H_2O)}$ constitue l'énergie de déshydratation calculée avec VASP.

ΔE_{ZPE} est la différence au point zéro de l'énergie interne vibrationnelle entre la molécule d'eau en phase gaz et après adsorption. Le terme $\mu(T, P)$ est le potentiel chimique d'une molécule d'eau qui dépend de la température et de la pression:

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \quad (\text{Eq.17})$$

Les vibrations, rotations et translation des molécules d'eau en phase gaz sont représentées par le terme de potentiel chimique standard $\mu^\circ(T)$. La dépendance en température de ces termes se calcule facilement connaissant les fonctions de partition associées dans l'approximation des gaz parfaits. On obtient ainsi la forme finale de l'expression de l'enthalpie libre de la réaction:

$$\Delta_r G = \Delta E^\circ + \Delta E_{ZPE} - n \left(\mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \right) \quad (\text{Eq.18})$$

qui donne la dépendance de l'enthalpie de la réaction de désorption de n molécules d'eau en fonction de la température et de la pression.

III.1.2 Calcul de l'énergie libre des réactions de déshydratations des zéolithes

La stabilité des zéolithes déshydratées a été déterminée en fonction de la pression et de la température en utilisant le formalisme développé dans la littérature pour l'alumine et le titane [40] présentée ci-dessus. L'équation suivante correspond à l'équilibre de la réaction de déshydratation établi entre une H-zéolithe et n H₂O molécules d'eau désorbées:



L'énergie libre de cette réaction, qui traduit la formation d'une zéolithe déshydroxylée à partir d'une H-zéolithe en conditions d'équilibre peut être écrite sous la forme :

$$\Delta G_{désHy} = G(zéolite)_{après-désHy} + G(H_2O) - G(zéolite)_{avant-désHy} \quad (\text{Eq.20})$$

Avec, $G(zéolite)_{avant-désHy}$ l'énergie libre de la zéolithe hydratée, $G(zéolite)_{après-désHy}$ l'énergie libre de la zéolithe déshydratée et $G(H_2O)$ l'énergie libre des molécules d'eau.

Comme montré au paragraphe précédent, cette équation se réduit à l'équation dont les termes ont été explicités :

$$\Delta_r G = \Delta E^\circ + \Delta E_{ZPE} - n \left(\mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \right) \quad (\text{Eq.21})$$

On voit donc que l'enthalpie libre de la réaction dépend explicitement de la température et de la pression. On peut tracer, pour une pression donnée, l'enthalpie en fonction de la température ou pour une température donnée, l'enthalpie en fonction de la pression.

III.2 Exploitation des diagrammes de phase

III.2.1 Résultats sur la H-beta

III.2.1.1 Cas de deux sites acides de Brønsted/maille (T1,T6), (T3,T6), (T6,T6), (T7,T6) et (T9,T6)

Pour établir les diagrammes de phase nous avons fait varier les températures entre 130°C et 730°C, la pression en vapeur d'eau étant fixée à 10^{-7} bar représentative du vide secondaire représentatif de la pression auxquelles les expériences ont été effectuées. Une réaction de déshydratation est favorable si $\Delta_r G < 0$. Ainsi les températures à partir desquelles un site T est formé selon cette approche, correspond au croisement des différentes courbes avec l'axe $y=0$.

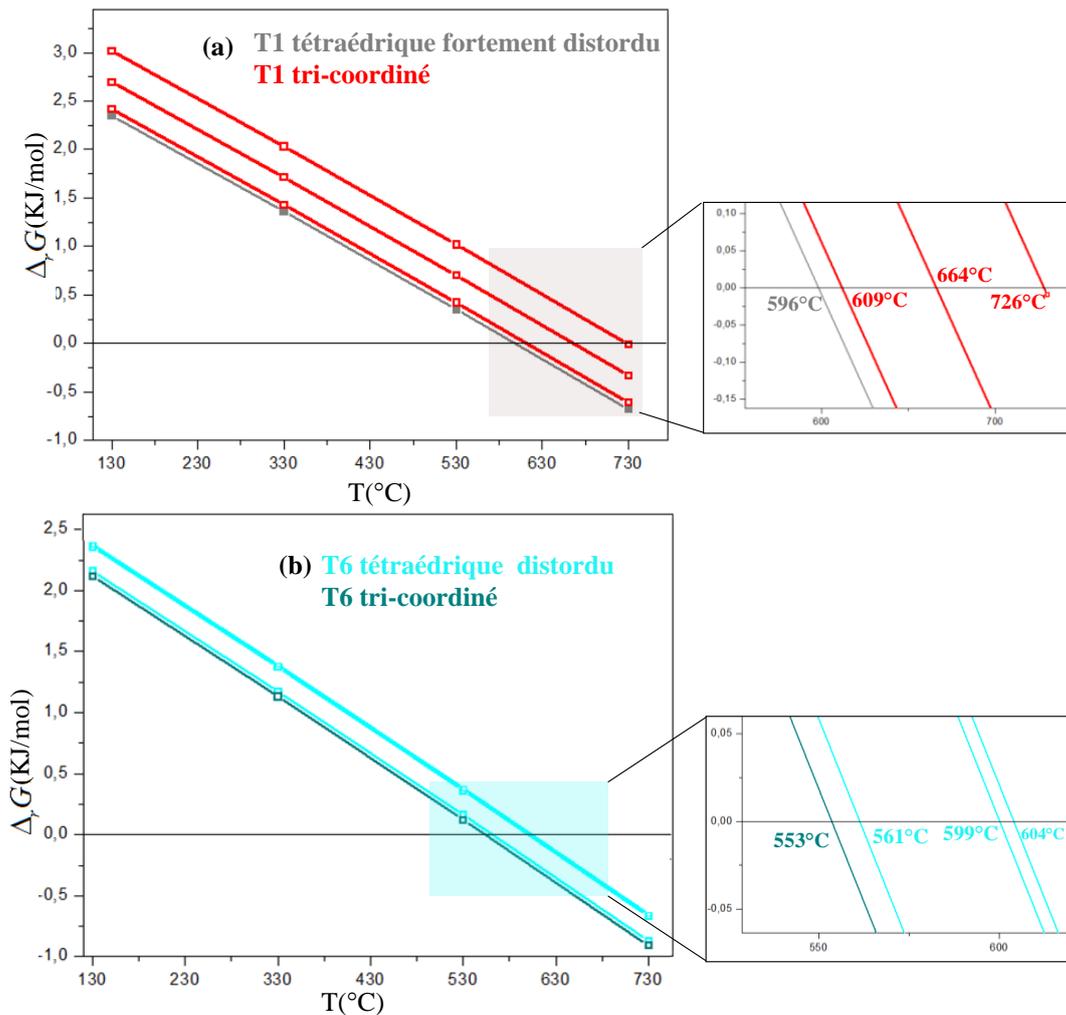


Figure 17 : Variation de l'énergie libre de la réaction de la déshydratation des sites T1, T6 de la zéolithe H-beta (a) ne comportant que deux sites (T1,T6) et (b) ne comportant que deux sites (T6,T6) en fonction de la température à une pression en vapeur d'eau égale à 10^{-7} Bar.

La Figure 17 représente les variations des énergies libres des réactions de déshydratation des sites (T1, T6) et (T6, T6) de la zéolithe H-beta en fonction de la température pour une pression en vapeur d'eau égale à 10^{-7} bars. Le site déprotoné dans tous les cas est le site T6. Le ratio de la zéolithe H-beta utilisé dans chacun de ces cas est de Si/Al=31, et donc la zéolithe H-beta ne comporte que deux sites acides. Rappelons que pour chacun des sites, quatre réactions de déshydroxylation sont possibles selon la position du groupe hydroxyle sur le site T, ainsi quatre droites $\Delta_r G = f(T)$ dans chaque cas sont représentées sur la Figure 17. Les sites T1 et T6 sont les seuls à pouvoir reformer une quatrième liaison Al-O après déshydroxylation, pour cela nous interprétons leurs résultats ensemble. En examinant ces différentes droites, on constate que la formation des sites Al tétraédrique fortement distordu et

distordu est favorable à partir de 596°C (Figure 17(a)) et 553°C (Figure 17 (b)) respectivement, puisqu'à partir de ces températures, l'enthalpie libre de la réaction $\Delta_r G$ devient négative. Les sites Al tri-coordinés de la Figure 17(a) peuvent être formés à partir de 609°C, cette température est proche de la température de formation des sites Al tétraédriques fortement distordu. Il en est de même sur la Figure 17 (b) où des écarts également faibles séparent les températures de formations des sites Al tétraédriques distordus et tri-coordinés. Par ailleurs, les écarts sont du même (43°C écart entre la température de formation des sites Al tétraédriques distordu et fortement distordu) entre les températures de formation des sites Al déshydroxylés des différents sites T d'une zéolithe H-beta (T1, T6) et (T6, T6). Cette différence entre les températures de déshydroxylation provient des écarts énergétiques calculés entre ces différentes structures. Ainsi, sur la base des faibles écarts entre les températures de formation des sites Al tétraédriques fortement distordu et Al tri-coordinés (Figure 17 (a)), et celles de formation des sites Al tétraédriques distordu et Al tri-coordinés (Figure 17 (b)) nous ne pouvons pas considérer (dans ces cas) la formation d'une géométrie plus favorable qu'une autre après déshydratation. Dans tous les cas, les températures de déshydroxylation s'échelonnent entre 550 et 700°C ce qui est dans l'ordre de grandeur de ce qui est trouvé expérimentalement.

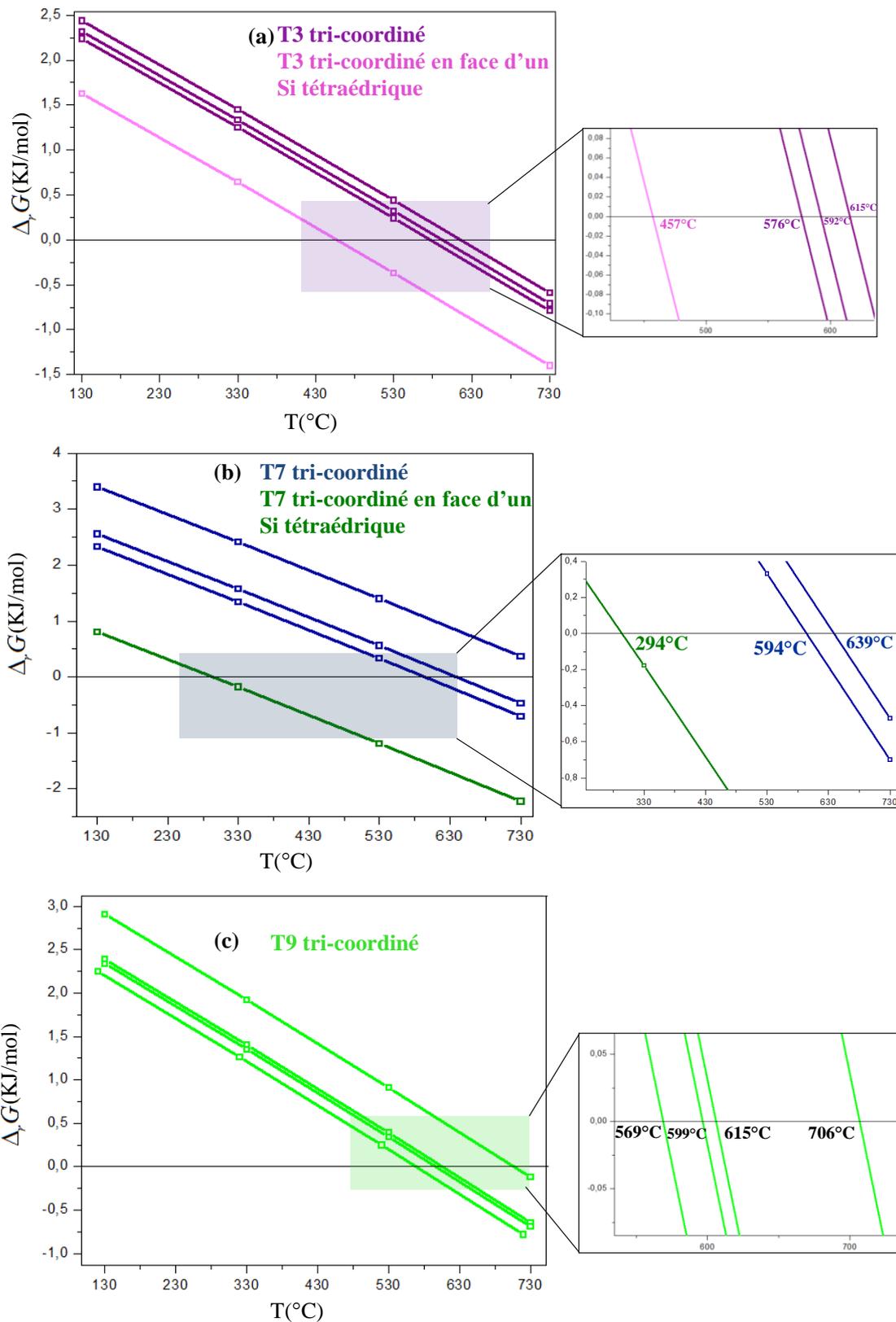


Figure 18: Variation de l'énergie libre de la réaction de la déshydratation de la zéolithe H-beta en fonction de la température à une pression en vapeur d'eau égale à 10^7 Bar. En (a) zéolithe H-beta (T3,T6), en (b) zéolithe H-beta (T7,T6) et en (c) zéolithe H-beta (T9,T6).

La Figure 18 représente les diagrammes $\Delta_r G = f(T)$ de la formation des sites Al tri-coordiné suite à la déshydroxylation des sites T3, T7 et T9 dans trois zéolithe beta comportant respectivement les sites T3 et T6, T7 et T6, et T9 et T6. Selon nos calculs, entre 569°C et 594°C, les premiers sites Al tri-coordinés T3, T7 et T9 peuvent être formés. Ces températures sont proches des températures de formation des sites T1 et T6 tri-coordinés de la Figure 17. En conséquences, les sites Al tri-coordinés peuvent être formés dans la zéolithe beta de ratio Si/Al=31 à partir de 550 à 570°C.

Dans les deux cas de la Figure 18(a) et(b), la déshydroxylation des sites T3 et T7 (devenus tri-coordinés) est accompagné de la formation de deux Si tétraédriques. Ces configurations mènent à des structure susceptibles d'apparaître à de plus basse températures (457°C et 294°C Figure 18 (a) et (b)) par rapport à tout autre site déjà formé (après la déshydroxylation). La formation des sites Si tétraédriques est beaucoup plus favorable énergétiquement dans une zéolithe que la formation de sites Si tri-coordinés même si d'après l'ensemble de nos résultats la proportion de tels sites devrait être faible pour un simple problème de statistique.

III.2.1.2 Extrapolation au cas de la zéolithe H-beta substitué Si/Al= 12.5: (T1, T6 et T7)

L'extrapolation de ces résultats au cas de notre modèle de zéolithe beta dont la structure élémentaire contient 5 sites Al (selon le ratio expérimental Si/Al=12.5) est représenté sur la Figure 19. Les droites bleues, rouges et noires de la Figure 19: correspondent respectivement à la formation des sites Al tétraédrique distordu, Al tétraédrique fortement distordu et l'Al tri-coordiné. Les températures à partir desquelles les sites aluminiums déshydratés sont formés (dans ce cas) varient entre 483 et 530°C. En examinant ces différentes droites, nous remarquons que les sites Al tétraédriques distordus peuvent être formés à partir de 483°C, les sites Al tétraédriques fortement distordu à partir de 530°C et les Al tri-coordinés à partir de 522°C. Sur une zéolithe substituée cette première observation, nous indique qu'à environ 483°C les réactions de déshydratations mènent à l'apparition d'Al tétraédriques distordu.

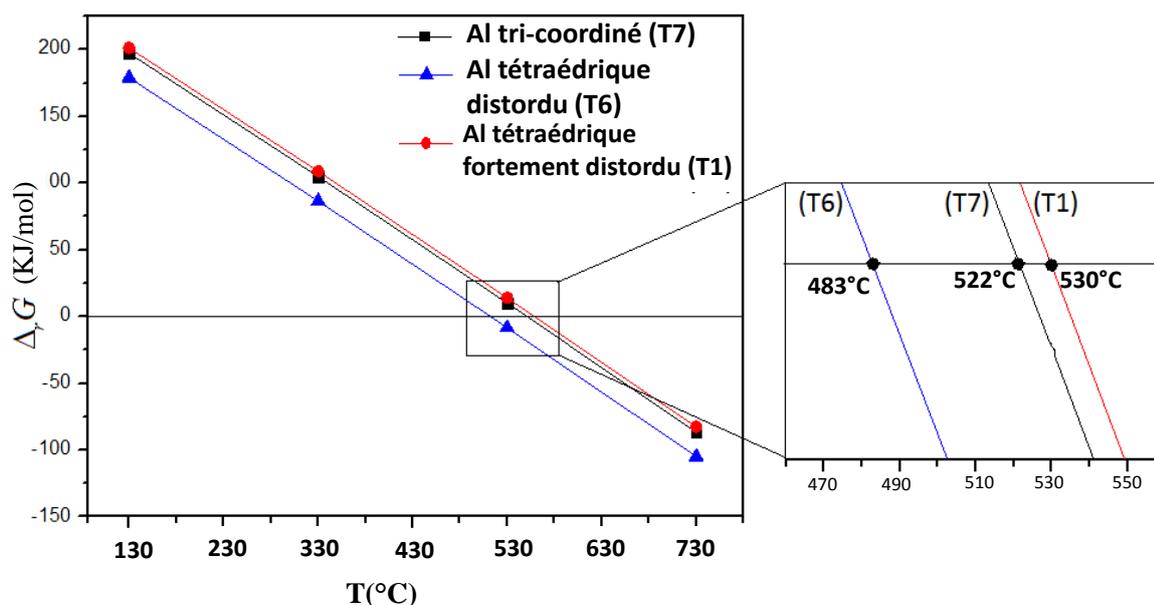


Figure 19: Variation de l'énergie libre de la réaction de la déshydratation de la H-beta en fonction de la température à une pression en vapeur d'eau égale à 10^7 Bar

Les températures de formation des sites Al tétraédriques distordus sont inférieures aux températures calculées dans le paragraphe III.2.1.1 de ce chapitre (Figure 17 (a) et (b) ; $T=553^{\circ}\text{C}$; écart= 70°C) à partir desquelles les sites Al tétraédriques distordus sont formés. L'écart minimum entre la température de formation des Al tri-coordinés d'une zéolithe beta de ratio Si/Al =31(561°C) et Si/Al=12.5 (530°C) est de 31°C . Ces différences de température de déshydroxylation montrent que les énergies et les températures de déshydroxylation sont également sensibles au rapport Si/Al. L'augmentation de la quantité d'aluminium semble favoriser une flexibilité du réseau qui facilite un peu la création de défauts. On peut noter toutefois que ces écarts sont inférieurs à ceux trouvés pour la déshydratation d'un même site T d'une zéolithe beta (par exemple cas de la Figure 17 (a)), où les écarts entre les températures de formation de deux Al tri-coordinés peuvent aller jusqu'à 137°C . Le ratio Si/Al est un élément supplémentaire de variabilité des énergies de réaction (et donc des températures) avec la localisation de l'aluminium dans les différentes cages, la position du proton sur les oxygènes et la flexibilité intrinsèque du réseau zéolitique.

III.1.2 Résultats sur la H-mordénite

Sur la figure 20, nous avons représenté les variations des énergies libres des réactions de déshydratation de la zéolithe H-mordénite (de ratio Si/Al=10) en fonction de la température pour une pression en vapeur d'eau égale à 10^{-7} bar. Pour la H-mordénite, nous retrouvons des températures allant de 345°C jusqu'à 551°C pour la déshydroxylation. Il faut noter que la température relativement faible de 345°C est due à la formation d'un atome de silicium tétraédrique. A partir de 522°C, les sites Al tétraédriques distordus peuvent être formés dans la zéolithe mordénite, suivis de près par les aluminiums tri-coordinés (551°C).

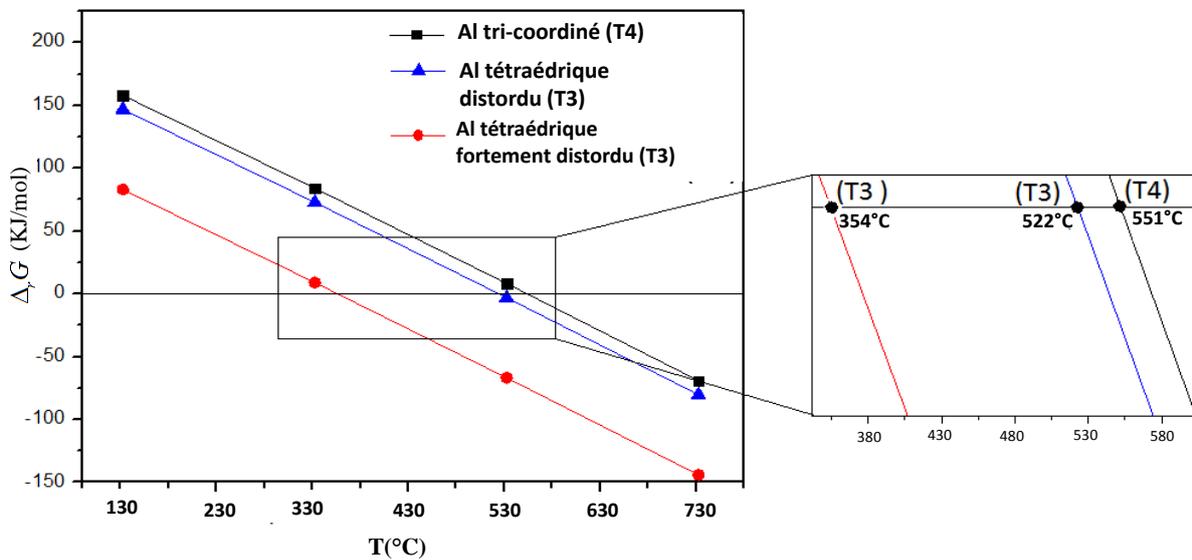


Figure 21: Variation de l'énergie libre de la réaction de la déshydratation de la H-mordénite en fonction de la température à une pression en vapeur d'eau égale à 10^{-7} Bar

IV. Conclusion

Nous avons pu au cours de ce chapitre, grâce à des calculs DFT, procéder à l'étude détaillée de l'évolution de la géométrie des zéolithes beta et mordénite au cours des réactions de déshydratations.

Nous avons d'abord présenté la structure de chacune de ces zéolithes ainsi que les sites T inéquivalents, dont chacun peut être substitué par un Al et un proton compensateur de charge. Le modèle de la zéolithe mordénite choisi est celui utilisé dans la littérature et dans lequel

l'occupation des sites T par les Al est définie, cependant pour la zéolithe beta (rarement étudiée dans la littérature) nous avons présenté toutes les substitutions possibles des 9 sites T par l'aluminium et le proton. Compte tenu des faibles différences énergétiques entre différentes substitutions, il n'est pas possible d'exclure un site T pour la substitution d'un silicium par un aluminium et nous avons étudié chacun des 9 sites T de la zéolithe beta séparément. La déshydratation de chacun des 9 sites T de la zéolithe H-beta a montré la formations de trois types de sites Al différents : sites Al tétraédriques distordu formés par trois liaisons Al-O (1.7 Å) et une liaison longue (1.98 Å), sites Al tétraédriques fortement distordu avec une liaison Al-O de 2.1 Å et les sites Al tri-coordinés de géométrie trigonale plane (trois liaisons Al-O de 1.7 Å). La position des protons et la position du site T dans les cages sont les facteurs déterminants pour la géométrie finale des aluminiums et des siliciums déshydroxylés dans la zéolithe beta. En effet, nous avons montré que la distance entre l'aluminium et le silicium augmente après le départ du groupement hydroxyle ce qui permet dans certain cas une diminution de la distance entre les sites insaturés et des oxygènes du réseau. En fonction de la localisation de la lacune et de la position des oxygènes du réseau, il est parfois possible de rétablir une liaison Al(Si)-O. Comme la distribution des aluminiums dans les sites T et la position des protons sur chacun des oxygènes liés à l'aluminium sont quasiment impossibles à déterminer expérimentalement et que des considérations énergétiques ne permettent pas de favoriser un site de Brønsted plutôt qu'un autre, toute quantification des différents sites déshydroxylés est impossible sur la base des résultats de cette partie. Les trois sites devront être pris en compte dans la suite et pour la corrélation avec les données expérimentales (XANES et IR).

Les longueurs des nouvelles liaisons Al-O des sites Al tétraédriques distordu et fortement distordu après déshydroxylation sont de l'ordre de 1.9 à 2.1Å. Ce type de sites que nous observons, sont attribués à des sites acides de Lewis masqué selon une étude publiée par Busco et al. [41], qui retrouvent les même écarts entre Al—O = 3.3 Å (avant déshydroxylation) et Al-O = 2.0 Å sur des calculs DFT de l'edingtonite. Ces auteurs étudient également l'interaction de ces sites avec des molécules sondes et concluent que la liaison Al-O est rompue lors de l'interaction avec une base forte (d'où l'appellation site de Lewis masqué). La présence de l'aluminium tri-coordiné au cours de la déshydratation a également été l'objet de plusieurs études qui combinent une approche spectroscopique et théorique. A l'aide de calculs FEFF [42], Van Bokhoven et al. [43] attribuent le pré-pic observé sur les spectres d'absorption X (à 300°C) à l'Al tri-coordiné. Ces auteurs utilisent des clusters contenant un aluminium tri-coordinés dont la géométrie n'est pas optimisée ce qui rend les

résultats discutables. De plus, notre approche thermodynamique ainsi que les résultats infrarouge, indique que la déshydroxylation des sites acides de Brønsted n'est pas significative à 300°C. En effet, notre approche thermodynamique montre que la formation de sites Al tétraédriques distordus nécessite des températures de l'ordre de 480°C, tandis que la formation des Al tri-coordiné n'aura probablement pas lieu avant 520°C. Nous verrons dans le chapitre suivant comment les modèles générés dans ce chapitre permettent d'interpréter les différents résultats expérimentaux.

V. Références

- [1] A. Primo and H. Garcia, “Zeolites as catalysts in oil refining,” *Chemical Society Reviews*, pp. 7548–7561, 2014.
- [2] B. Yilmaz and U. Müller, “Catalytic applications of zeolites in chemical industry,” *Topics in Catalysis*, pp. 888–895, 2009.
- [3] T. F. Degnan, “The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries,” *Journal of Catalysis*, pp. 32–46, 2003.
- [4] C. R. Marcilly, “Where and how shape selectivity of molecular sieves operates in refining and petrochemistry catalytic processes,” *Topics in Catalysis*, pp. 357–366, 2000.
- [5] R. W. Joyner and R. A. Van Santen, “Elementary reaction steps in heterogeneous catalysis,” *NATO ASI SERIES C MATHEMATICAL AND PHYSICAL SCIENCES*, pp. 1–1, 1993.
- [6] W. E. Farneth and R. J. Gorte, “Methods for characterizing zeolite acidity,” *Chemical reviews*, pp. 615–635, 1995.
- [7] A. Corma, “Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 559–614, 1995.
- [8] E. Derouane *et al.*, “The acidity of zeolites: Concepts, measurements and relation to catalysis: A review on experimental and theoretical methods for the study of zeolite acidity,” *Catal. Rev.*, vol. 55, no. 4, pp. 454–515, 2013.
- [9] M. Niwa and N. Katada, “New Method for the Temperature-Programmed Desorption (TPD) of Ammonia Experiment for Characterization of Zeolite Acidity: A Review,” *Chem. Rec.*, vol. 13, no. 5, pp. 432–455, 2013.
- [10] L. Rodríguez-González, F. Hermes, M. Bertmer, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, and U. Simon, “The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH₃-TPD and 27 Al-MAS-NMR spectroscopy,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 328, no. 2, pp. 174–182, 2007.
- [11] L. B. McCusker and C. Baerlocher, “Zeolite structures,” *Stud. Surf. Sci. Catal. 2nd Edn Elsevier*, pp. 13–37, 2007.
- [12] C. Baerlocher, L. B. McCusker, and D. H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier, 2007.
- [13] O. Terasaki *et al.*, “Isolating individual chains of selenium by incorporation into the channels of a zeolite,” *Nature*, vol. 330, no. 6143, pp. 58–60, 1987.
- [14] L. Shirazi, E. Jamshidi, and M. R. Ghasemi, “The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size,” *Cryst. Res. Technol.*, pp. 1300–1306, 2008.
- [15] S. L. Brock, M. Sanabria, J. Nair, S. L. Suib, and T. Ressler, “Tetraalkylammonium manganese oxide gels: Preparation, structure, and ion-exchange properties,” *The Journal of Physical Chemistry B*, pp. 5404–5410, 2001.
- [16] B. Szyja, P. Vassilev, T. T. Trinh, R. A. van Santen, and E. J. M. Hensen, “The relative stability of zeolite precursor tetraalkylammonium–silicate oligomer complexes,” *Microporous and Mesoporous Materials*, pp. 82–87, 2011.

- [17] Y. F. Wang, F. Lin, and W. Q. Pang, "Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite," *Journal of Hazardous Materials*, pp. 160–164, 2007.
- [18] M. J. Stephenson, S. M. Holmes, and R. A. Dryfe, "Electrochemically controlled ion exchange: proton exchange with sodium zeolite Y," *Angewandte Chemie*, pp. 3135–3138, 2005.
- [19] L. Zhu, K. Seff, D. H. Olson, B. J. Cohen, and R. B. Von Dreele, "Hydronium ions in zeolites. 1. Structures of partially and fully dehydrated Na, H₃O-X by X-ray and neutron diffraction," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 47, pp. 10365–10372, 1999.
- [20] L. Benco, T. Demuth, J. Hafner, and F. Hutschka, "Spontaneous proton transfer between O-sites in zeolites," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 324, no. 5, pp. 373–380, 2000.
- [21] R. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press: New York, 1989.
- [22] L. Sham and W. Kohn, "One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas," *Phys. Rev.*, vol. 145, no. 2, p. 561, 1966.
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [24] J. Kitchin, "Modeling materials using density functional theory," 2012.
- [25] J. P. Perdew and Y. Wang, "High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals," *Phys Rev B*, vol. 45, no. 23, p. 13, 1992.
- [26] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [27] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 3, p. 1993, 1991.
- [28] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, p. 11169, 1996.
- [29] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
- [30] J. P. Perdew *et al.*, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 11, p. 6671, 1992.
- [31] J. Higgins *et al.*, "The framework topology of zeolite beta," *Zeolites*, vol. 8, no. 6, pp. 446–452, 1988.
- [32] J. Newsam, M. M. J. Treacy, W. Koetsier, and C. De Gruyter, "Structural characterization of zeolite beta," in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1988, vol. 420, pp. 375–405.
- [33] G. Maurin, R. Bell, S. Devautour, F. Henn, and J. Giuntini, "Theoretical prediction of low-frequency vibrations of extra-framework cations in mordenite zeolites," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, no. 1, pp. 182–187, 2004.
- [34] V. Dominguez-Soria, P. Calaminici, and A. Goursot, "Theoretical study of the structure and properties of Na-MOR and H-MOR zeolite models," *J. Chem. Phys.*, vol. 127, no. 15, p. 154710, 2007.
- [35] A. Alberti, P. Davoli, and G. Vezzalini, "The crystal structure refinement of a natural mordenite," *Z. Für Krist.-Cryst. Mater.*, vol. 175, no. 1–4, pp. 249–256, 1986.
- [36] A. Alberti, "Location of Brønsted sites in mordenite," *Zeolites*, vol. 19, no. 5, pp. 411–415, 1997.

- [37] L. Yang, K. Trafford, O. Kresnawahjuesa, J. Šepa, R. Gorte, and D. White, “An examination of confinement effects in high-silica zeolites,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 10, pp. 1935–1942, 2001.
- [38] A. Farkas, G. C. Mellau, and H. Over, “Novel Insight in the CO Oxidation on RuO₂ (110) by in Situ Reflection- Absorption Infrared Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 32, pp. 14341–14355, 2009.
- [39] K. Reuter and M. Scheffler, “First-principles atomistic thermodynamics for oxidation catalysis: surface phase diagrams and catalytically interesting regions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 4, p. 46103, 2003.
- [40] A. Hémerlyck, A. Motta, J. Swiatowska, C. Pereira-Nabais, P. Marcus, and D. Costa, “Diaminoethane adsorption and water substitution on hydrated TiO₂: a thermochemical study based on first-principles calculations,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 26, pp. 10824–10834, 2013.
- [41] C. Busco, V. Bolis, and P. Ugliengo, “Masked Lewis Sites in Proton-Exchanged Zeolites: A Computational and Microcalorimetric Investigation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 15, pp. 5561–5567, Apr. 2007.
- [42] S. Zabinsky, J. Rehr, A. Ankudinov, R. Albers, and M. Eller, “Multiple-scattering calculations of X-ray-absorption spectra,” *Phys. Rev. B*, vol. 52, no. 4, p. 2995, 1995.
- [43] J. A. van Bokhoven, A. M. Van der Eerden, and D. C. Koningsberger, “Three-coordinate aluminum in zeolites observed with in situ X-ray absorption near-edge spectroscopy at the Al K-edge: flexibility of aluminum coordinations in zeolites,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 24, pp. 7435–7442, 2003.

**Chapitre IV : Identification des sites acides de Lewis des zéolithes
beta et mordenite par modélisation des spectres XANES et de
vibration du CO**

I. Introduction

Les caractérisations *in-situ* des zéolithes beta et mordénite par les spectroscopies XANES au seuil K de l'aluminium et vibrationnelles (spectroscopie IR par adsorption de molécule sonde) ont montré que les structures de ces deux zéolithes subissent des modifications majeures lors du traitement thermique. Au cours du chapitre II, les signatures IR ont été interprétées en se basant sur les données issues de la littérature expérimentale et théorique, révélant que le processus se déroule en deux étapes : la formation des ponts Si-OH-Al (par élimination d'une molécule de NH₃) et la déshydroxylation de ces derniers. Cette déshydroxylation a abouti à la formation de deux types de sites de Lewis d'acidité forte et modérée. Pour ce qui est de la spectroscopie XANES, l'interprétation des différentes signatures spectrales (pic avant le seuil d'absorption, apparition d'un épaulement dans la région de la raie blanche, déplacement du spectre vers les hautes énergies lors du traitement thermique) n'a pas pu se faire de manière précise par manque de données dans la littérature. Cependant, la présence du pic avant le seuil d'absorption à des hautes températures de traitement thermique a été discuté dans la littérature et interprété comme la signature d'un site de Lewis tri-coordiné [1]. Les calculs DFT menés au cours du chapitre III de cette thèse ont montré que le processus de déshydroxylation des zéolithes beta et mordénite aboutit à la formation de trois types de sites : les sites tétraédriques distordus, les sites tri-masqués et les sites tri-coordinés. L'objectif de ce présent chapitre est d'utiliser les modèles de structures obtenus par la modélisation DFT pour calculer les spectres (XANES et IR) et ceci dans le but de proposer une interprétation fine des signatures spectroscopiques observées au cours du processus de déshydroxylation et d'identifier les sites acides de Lewis formés dans les zéolithes beta et mordénite.

II. Calcul des densités d'états électroniques locales par DFT pour l'interprétation des spectres XANES : méthodologie de calcul

Nous avons déjà discuté au cours du Chapitre I (paragraphe III.2 et III.2.1) du principe de la spectroscopie d'absorption X et des informations structurales et électroniques auxquelles on peut accéder par son application à la caractérisation des matériaux. Nous avons également présenté l'avantage de la spectroscopie XANES en comparaison à d'autres techniques d'analyse telles que la résonance magnétique nucléaire ou la diffraction des rayons X : utilisation en mode *in-situ*, ordre à longue distance non nécessaire, spectroscopie sélective à

un élément, caractérisation des matériaux sous différents états, faisant du XANES une spectroscopie de choix pour l'étude de la déshydroxylation des structures aluminosiliciques. Dans cette partie du chapitre nous allons nous focaliser sur l'approche théorique utilisée au cours de cette thèse pour la modélisation de nos spectres XANES et qui consiste dans le calcul des densités d'états électroniques (Density Of States, DOS) projetées sur l'atome absorbeur (ici l'aluminium) en présence d'un trou de cœur.

II.1 Section efficace d'absorption

Un spectre XANES est très dépendant des facteurs électroniques (degré d'oxydation, interaction spin-orbite, hybridation des orbitales, ...) et son interprétation nécessite le plus souvent la simulation des spectres expérimentaux. En effet, la règle d'or de Fermi donnant la probabilité d'une transition entre un état initial et un état final (voir équation 1) nous montre que, dans l'approximation dipolaire électrique, une transition électronique a lieu en respectant la règle de sélection $\Delta\ell = \pm 1$. Ainsi dans un spectre d'absorption X au seuil K d'un élément, ce sont les électrons 1s qui sont excités. La transition pourra donc avoir lieu vers les états p vides au-delà du niveau de Fermi. De plus, pour que la transition ait lieu, il doit y avoir recouvrement entre l'état initial (1s) qui est très localisé et l'état final. L'amplitude du spectre d'absorption (la section efficace d'absorption $\sigma(\omega)$) est donc proportionnelle à la densité des états p non occupés localisés sur l'atome absorbeur en présence d'un trou de cœur. Pour interpréter les spectres XANES, il semble alors judicieux de comparer les spectres expérimentaux aux calculs des densités d'états électroniques vides projetés sur l'élément absorbeur (Local Density Of States, LDOS, ou Projected Density Of states, PDOS).

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f \left| \langle \psi_f | \varepsilon \cdot r | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (\mathbf{Eq.1})$$

α est la constante de structure fine

$\hbar\omega$ est l'énergie des photons incidents

$\varepsilon \cdot r$ est l'opérateur de transition couplant l'état initial $|\psi_i\rangle$ d'énergie E_i et les états finals $|\psi_f\rangle$ d'énergie E_f .

ψ_i et ψ_f sont les fonctions d'ondes monoélectroniques.

II.2 Calcul des densités d'états électroniques dans un système périodique

La densité des états électroniques est définie comme le nombre d'états électroniques présents dans un intervalle d'énergie $(E, E+dE)$ et est directement reliée à la structure de bande d'un matériau donné.

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre III (partie méthodologie théorique), le théorème de Bloch montre que tout état propre d'un système périodique peut s'écrire sous la forme d'une fonction périodique ayant la périodicité du système multipliée par une fonction d'onde plane. Les fonctions propres $\psi_k(r)$ de l'hamiltonien peuvent être développées sous la forme suivante :

$$\psi_k(r) = e^{ikr} u_k(r) \quad (\text{Eq.2})$$

avec e^{ikr} l'onde plane et $u_k(r)$ la périodicité du système.

Ainsi les états propres de l'hamiltonien peuvent être déterminés pour chaque valeur k de la cellule primitive du réseau réciproque (zone de Brillouin). On montre que pour chaque valeur de k , il existe un ensemble d'états propres discrets, qu'on peut labélisés par l'indice i . Ceci va donner « des bandes » de valeurs propres $\epsilon_{i,k}$ ainsi que « des gaps d'énergies » si aucun état propre n'existe pour aucune des valeurs de k de la cellule primitive. La densité d'états électronique totale du système est directement reliée à cette « structure de bande et de gap en énergie » et pour remonter donc à la densité d'états électroniques totale du système il suffit d'intégrer cette structure de bande sur l'espace des k limité à la première zone de Brillouin (voir Eq.3).

$$\rho(E) = \frac{1}{N_k} \sum_{i,k} \delta(\epsilon_{i,k} - E) \quad (\text{Eq.3})$$

Pour obtenir la densité d'état électronique partielle sur une orbitale donnée d'un atome, il suffit de projeter la densité d'états électroniques totale (DOS) sur l'orbitale de l'atome. Ainsi la densité d'états électroniques projetée sur une orbital μ prend la forme :

$$\rho_\mu(E) = \frac{1}{N_k} \sum_{i,k} c_{\mu}^* c_{\mu} \delta(\epsilon_{i,k} - E) \quad (\text{Eq.4})$$

avec c_{μ} le coefficient du vecteur propre ψ_i de valeur propre E_i

La densité d'états électroniques projetée représente une dépendance de la densité d'états électroniques totale selon la relation:

$$\rho(E) = \sum_{\mu} \rho_\mu(E) \quad (\text{Eq.5})$$

En conséquence nous pouvons décomposer la densité d'états électroniques totale en une somme de densités projetées sur les orbitales caractérisées par les nombres quantiques n , ℓ , et m . L'atome absorbeur dans cet état est l'aluminium, les densités d'états ciblées sont celles des orbitales p correspondant à $\ell = 1$.

Les paramètres de calcul utilisés auparavant pour l'optimisation des systèmes sont conservés pour le calcul des DOS, seul le nombre de bandes calculées a été augmenté afin d'accéder aux DOS des états non occupés nécessaires pour l'interprétation des spectres XANES. La Figure 1 présente un calcul de la DOS totale du corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) dans une maille $3 \times 3 \times 3$ contenant 108 Al et 162 O avec un nombre de bandes fixé à 1500. La DOS totale calculée est divisée en deux parties : les états occupés jusqu'au niveau de Fermi et les états non occupés. La projection de cette DOS totale (Figure 2) sur les orbitales p des atomes de l'aluminium nous permet de déterminer la contribution de chaque orbitale p atomique de l'aluminium à la densité totale d'états du système pour chaque énergie donnée. Nous remarquons que les LDOSp projetées constituent une partie de la DOS totale qui contient également des contributions des états électroniques s et d de l'aluminium et les états électroniques provenant des atomes d'oxygène.

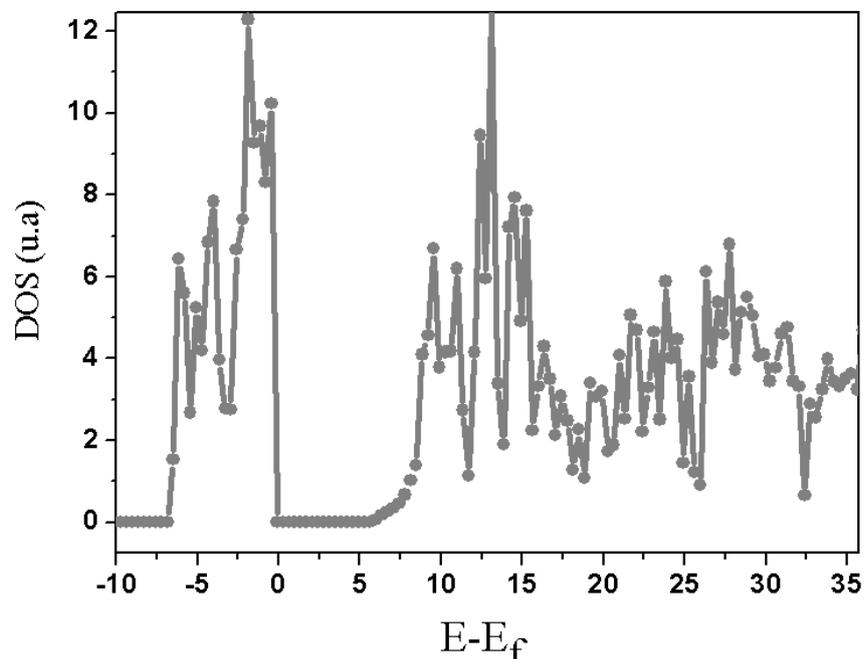


Figure 1: DOS globale du Corindon, les bandes avant le niveau de Fermi constituant les DOS des états occupés, et après le niveau les DOS des états non occupés (1500 bandes).

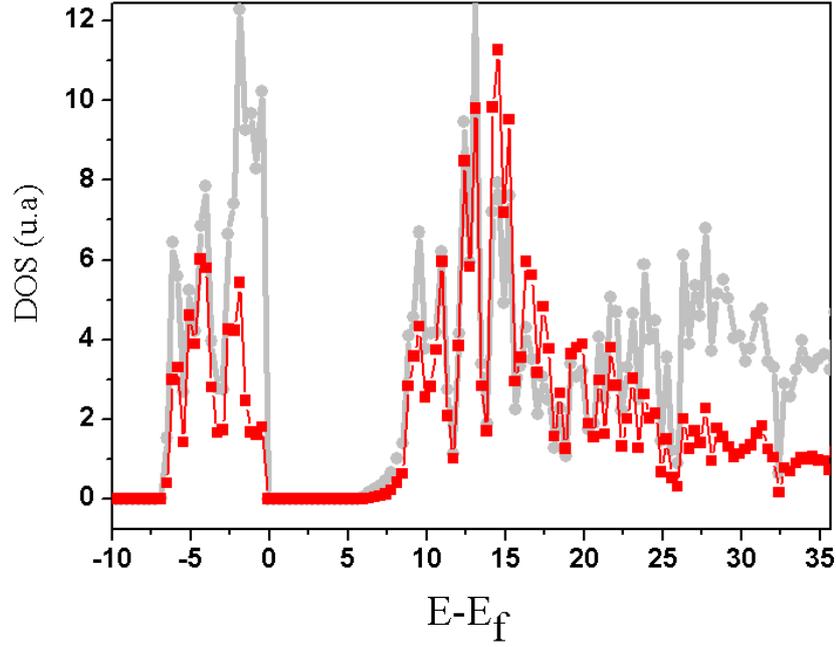


Figure 2 : DOS globale du corindon et LDOS projetée sur un atome aluminium (en rouge). Cette DOS a été multiplié 13 fois afin de pouvoir la comparer à la DOS globale(en gris)

II.3 Relation entre la section efficace d'absorption et la densité d'états électroniques partiels dans le formalisme DFT, PAW

Cabaret et al. ont développé le formalisme permettant de relier le calcul DFT des densités d'états projetées en utilisant la méthode des pseudopotentiels (Plane Augmented Wave, voir chapitre III) à la section efficace d'absorption du spectre XANES dans le cas d'une transition dipolaire électrique [2]. Cette partie du manuscrit en est largement inspirée et nous allons nous baser sur ce formalisme, sans pour autant le développer, pour montrer le lien entre les LDOS calculés par DFT dans la méthode PAW et la section efficace d'absorption du spectre XANES.

L'utilisation des fonctions de Bloch (**Eq.2**) dans les équations de Kohn et Sham (voir chapitre III) va nous permettre d'obtenir pour chaque bande d'indice i un système d'équations aux valeurs propres $\epsilon_{i,k}$. On peut donc réécrire l'expression de la section efficace d'absorption (**Eq.1**) comme une somme sur le nombre de bandes i et de points k localisés dans la zone de Brillouin (**Eq. 6**) :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{i,k} \left| \langle \psi_{i,k} | \epsilon \cdot r | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_i - \epsilon_{i,k}) \quad \text{Eq.6}$$

Le logiciel de calcul VASP utilisé au cours de cette thèse, effectue le développement des orbitales de Kohn et Sham sur une base d'ondes planes et de pseudopotentiels (voir chapitre III méthodologie théorique) autrement dit dans notre code de calcul on ne calcule pas une fonction d'onde finale *tout-électron* telle qu'elle présentée dans l'équation 4 mais une pseudo-fonction d'onde. Ces pseudo-fonctions et les fonctions *tout-électron* coïncident en dehors de la région centrée sur le site atomique, l'opérateur utilisé dans la méthode PAW convertissant la pseudo-fonction en une fonction *tout-électron* ne va agir que sur les fonctions d'ondes partielles centrées sur un petit rayon du site atomique. Ces fonctions d'ondes partielles sont les solutions de Schrödinger radiales. Lors de la réécriture de la matrice de transition de l'équation 6 en utilisant le formalisme PAW, nous allons donc faire apparaître un terme de matrice radiale. L'équation 4 va donc se trouver sous la forme d'un terme atomique et d'un terme de structure électronique, autrement dit, sous la forme de la densité des états p projetée sur le site de l'atome absorbeur multipliée par les éléments de la matrice radiale. Ainsi la comparaison des calculs DOS projetés en présence d'un trou de cœur par DFT PAW aux spectres XANES expérimentaux revient à négliger la dépendance en énergie du terme atomique. Dans la méthode PAW, les fonctions d'ondes de la matrice radiale ne sont définies qu'en région du cœur de l'atome et ne vont donc pas trop dépendre de l'indice i de la bande et donc de l'énergie. Ce qui valide le calcul des DOS projetées par DFT périodique dans l'approche PAW pour l'interprétation des spectres XANES.

II.4 Effet du trou de cœur

Comme discuté plus haut, pour comparer un calcul des densités d'états électroniques à un spectre XANES, il faut procéder au calcul des DOS en présence d'un trou de cœur. La Figure 3 montre une première comparaison entre la LDOS p de l'Aluminium dans la structure corindon en absence de trou de cœur au spectre XANES expérimental. La LDOS p calculée ne reproduit pas correctement le spectre expérimental et on note notamment l'absence de la raie blanche. En effet, il a été montré que les effets de relaxation dus à la présence du trou de cœur sont très importants au seuil K de l'aluminium [3].

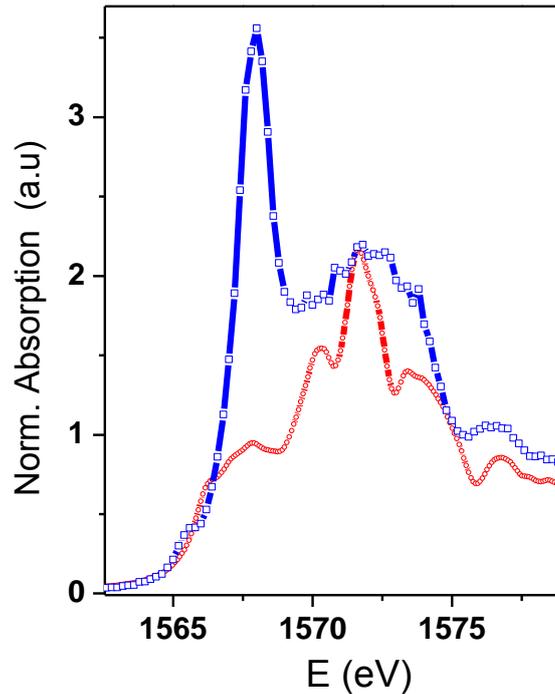


Figure 3: structure corindon : LDOSp de l'aluminium (rouge) (nombre de bandes 1500) comparée au spectre XANES (bleu).

Pour tenir compte de l'effet du trou de cœur dans notre calcul nous allons créer un trou explicite dans l'orbitale 1s d'un des atomes d'aluminium de la maille cristalline. Le nouveau potentiel du système en présence du trou de cœur sera calculé de façon autocohérente au cours du cycle SCF (Self Consistent Field, résolution des équations de Kohn et Sham, voir chapitre III). Les orbitales ayant des niveaux d'énergie supérieurs du fait de la présence du trou de cœur seront relaxées de manière autocohérente et la neutralité du système (présence d'une charge positive suite à la création du trou de cœur) est maintenue par une charge négative du background délocalisée sur tout le système [4]. Notons que cette méthode de calcul nécessite l'utilisation de supercellules de grande taille de manière à isoler les défauts les uns des autres. Autrement dit les atomes d'une cellule ne doivent pas ressentir les effets du trou du cœur présent dans la cellule voisine.

Nous recommençons donc le calcul des LDOSp du corindon en tenant compte du trou de cœur (Figure 4) en adaptant la méthodologie de calcul décrite plus haut. Les LDOSp calculés sont convolués par la largeur du trou de cœur 1s de l'aluminium 0.42eV [6].

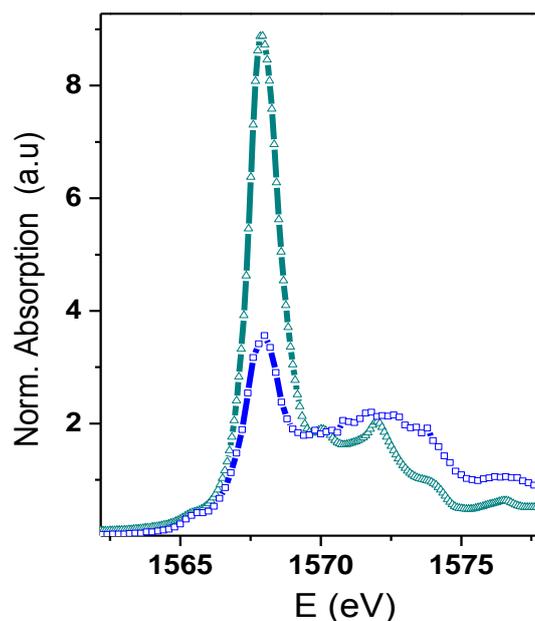


Figure 4: corindon : LDOSp de l'aluminium (vert)(nombre de bandes 1500) comparée au spectre XANES expérimental (bleu)

Nous remarquons cette fois-ci l'apparition d'une raie blanche sur la courbe LDOSp. L'allure globale du spectre XANES expérimental peut être reproduite par le calcul des LDOSp, sauf la présence du prépic, ce qui est en accord avec la littérature. En effet Cabaret *et al.* ont montré, sur la base de calculs théoriques (DOS) que, dans la structure du corindon, le préseuil est attribué à une transition dipolaire électrique 1s-3p rendu visible par un mélange des états 3p-3s suite aux vibrations atomiques qui diminuent la symétrie du système [2]. Le calcul des spectres XANES sans tenir compte des vibrations atomiques (ce qui est notre cas) ne peut donc pas reproduire le prépic dans la structure corindon. On peut également observer que la raie blanche calculée présente une intensité nettement plus importante que celle de la raie blanche expérimentale. Ce n'est pas un problème pour l'étude qui suit puisque nous chercherons à modéliser une tendance dans les spectres XANES et non à les reproduire parfaitement.

II.5 LDOS de la 2s de l'oxygène d'une molécule d'eau comme référence, fixée pour toutes autres LDOSp calculées

Les positions en énergie des densités d'états calculées sont référencées par rapport au niveau de Fermi dont la valeur est décalée à zéro par convention. En revanche les énergies d'absorption X expérimentales sont des énergies absolues : elles correspondent à l'énergie du photon envoyé pour exciter un électron 1s (le seuil d'absorption K de l'aluminium est de l'ordre de 1560 eV). Il est donc nécessaire d'effectuer un décalage en énergie de manière à

faire correspondre les spectres calculés et les spectres expérimentaux. La difficulté vient du fait que le niveau de Fermi de différentes structures peut varier de manière significative. Par conséquent, le décalage à effectuer pour deux spectres calculés pour différentes structures peut varier également.

Le décalage en énergie des spectres d'absorption expérimentaux peut cependant être une donnée significative dans l'interprétation des résultats (voir chapitre II). Ainsi l'énergie du seuil d'absorption peut nous renseigner sur la coordinence de l'Aluminium : Al en environnement tétraédrique a un seuil à 1566 eV, alors que l'Al en environnement octaédrique a un seuil à 1568 eV. Il est donc nécessaire de pouvoir « caler » les spectres calculés entre eux. Pour cela, nous allons utiliser une référence absolue indépendante de la structure.

Notre démarche consiste à introduire une molécule d'eau dans tous nos modèles de structures utilisés pour le calcul des LDOSp de l'Al. L'hypothèse de départ étant que l'orbitale 2s d'une molécule d'eau a toujours la même énergie quel que soit son environnement surtout si on prend la précaution d'isoler au maximum la molécule pour l'éloigner de toute interaction : au milieu des grandes cages des zéolites (Figure 5(a)), ou, dans le cas des composés de référence, comme le corindon, à environ 5 Å d'une surface (Figure 5(b)).

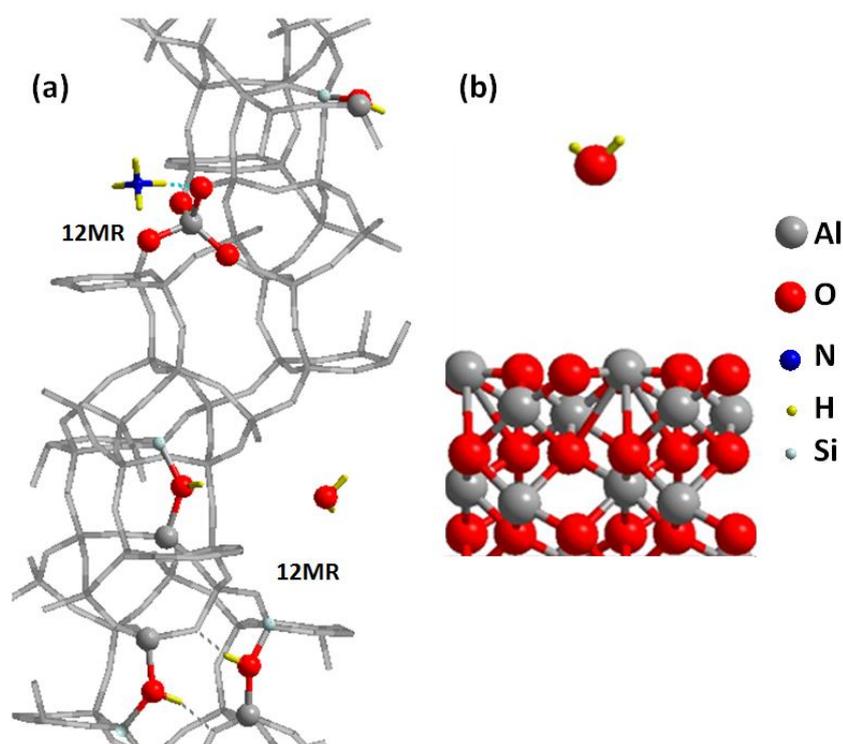


Figure 5: Molécule d'eau de référence localisée : a) au milieu de la cage 12MR de la zéolithe beta, b) à 5 Å de la surface de corindon

Pour illustrer notre démarche nous procédons aux quatre exemples de calculs des LDOS des 2s de l'oxygène appartenant à la molécule d'eau dans les cages 12MR d'une zéolithe beta sous ses deux formes (sous forme NH₄-beta exposant des sites AlO₄ non protonés et sous forme H-beta déshydratée exposant des sites i) tétraédriques distordus, ii) des sites tri-masqués et iii) des sites tri). La Figure 6 (a), montre les LDOS de l'état 2s de l'oxygène de la molécule d'eau calculées dans ces différentes structures. On observe que les niveaux 2s de l'oxygène de la molécule d'eau ne sont pas tout à fait à la même énergie. Ceci est un artefact dû à une variation du niveau de Fermi dans les différentes structures. Il faut alors décaler toutes ces LDOSs de manière à ce que les orbitales 2s de l'oxygène de la molécule d'eau dans les différentes structures coïncident (Figure 6 (b)). Ce même décalage est appliqué sur les LDOSp de l'Al dans chacune des structures correspondantes. De cette manière, les différents spectres calculés ont tous la même référence. On peut alors comparer la position relative des différentes signatures spectrales pour des structures différentes. Un décalage global (sans modifier les positions relatives des spectres calculés entre eux) pourra également être effectué de manière à faire correspondre les spectres calculés et les spectres expérimentaux.

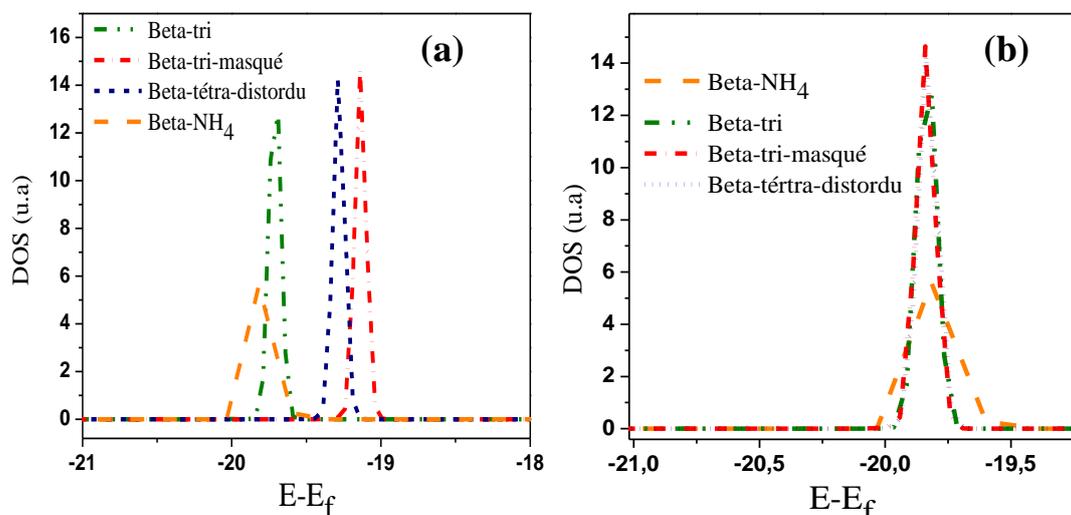


Figure 6 : (a) DOS des 2s de l'atome oxygène de la molécule d'eau a) avant décalage, b) après décalage en énergie (5000 bandes pour chaque calcul)

II.6 Comparaison des LDOSp entre l'Al tétraédrique et octaédrique pour la validation de la méthodologie de calcul

Nous présentons, dans cette partie, un calcul des DOS des états p non occupés projetées sur l'atome aluminium pour la zéolithe NH₄-beta avant déshydratation que nous comparerons au LDOSp de l'Al du corindon. Le but de ce calcul est de voir s'il est possible de reproduire, par le calcul, le décalage expérimental observé entre un Al en environnement tétraédrique

(zéolithe) et dont le seuil est à 1566 eV et un Al en environnement octaédrique (corindon) et dont le seuil à 1568 eV [7]. La possibilité ou non de reproduire un tel décalage par le calcul constitue donc un test robuste pour la méthodologie présentée précédemment (utilisation de la molécule d'eau comme référence interne pour décaler les LDOSp entre eux).

La molécule d'eau de référence est placée à une distance de 5Å de la surface du corindon et au milieu de la cage 12MR de la zéolithe beta (figure 5). La Figure 7 représente les LDOSp de l'Al octaédrique du corindon comparée à la LDOSp de l'Al tétraédrique de la zéolithe, les dérivées des deux LDOSp sont également représentées afin de repérer les maximums des LDOSp. Suite au réalignement de toutes les LDOSp de l'Al par rapport à l'atome oxygène de la molécule d'eau, le décalage en énergie entre les LDOSp de l'Al octaédrique et l'Al tétraédrique est de 1.6 eV. Ce décalage obtenu théoriquement est proche de celui observé expérimentalement (2eV) montrant que notre méthodologie de décalage des spectres théoriques reproduit les tendances observées expérimentalement. Il faudra cependant prendre en compte l'imprécision de nos calculs (1.6 eV selon le calcul théorique vs 2 eV expérimentalement) lors de la discussion de nos résultats. Là encore, comme pour l'intensité de la raie blanche discutée précédemment, il faudra s'attacher à discuter des tendances plutôt que les valeurs absolues.

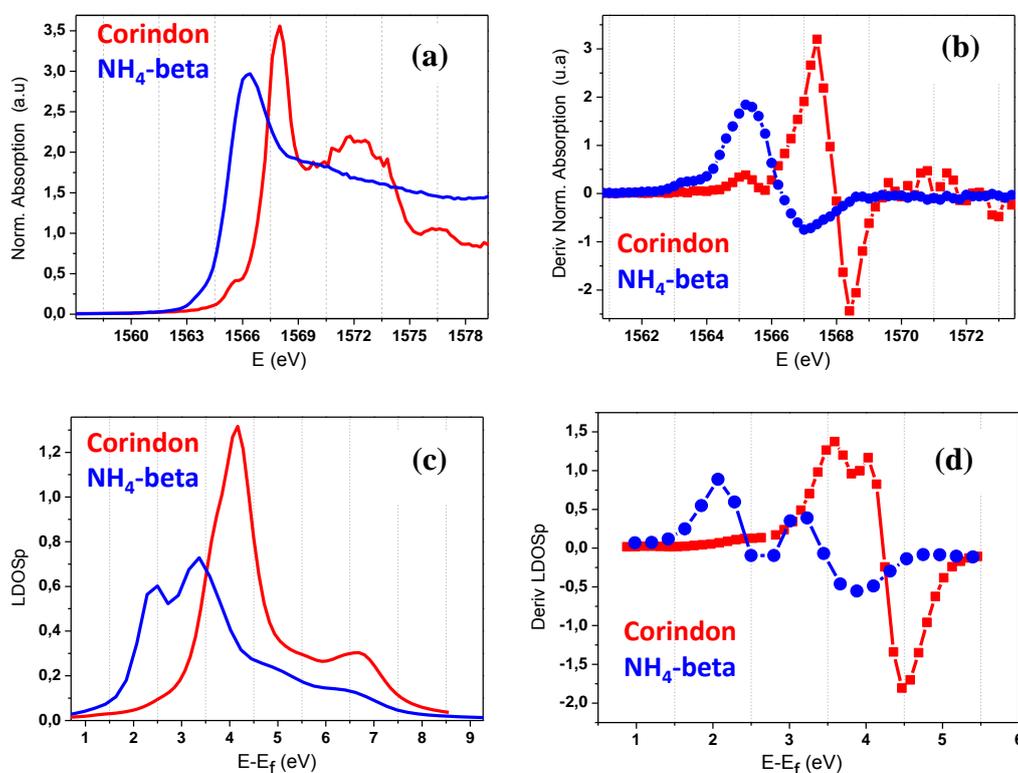


Figure 7: (a) Spectres XANES de la zéolithe NH_4 -beta (en bleu) et du corindon (en rouge) et leurs dérivées premières (b); (c) LDOSp de Al octaédrique (240 bandes) dans le corindon et de l'Al tétraédriques (5000 bandes) dans la H-beta et leurs dérivées premières (d)

II.7 Méthodologie pour le calcul des densités locales par la méthode DFT PAW en vue de l'interprétation des spectres XANES : Conclusion

Nous avons présenté au cours de cette partie la méthodologie théorique adoptée pour l'interprétation des spectres XANES au seuil K de l'aluminium. La règle d'or de Fermi dans l'approximation dipolaire électrique nous montre qu'au seuil K, la section efficace d'absorption est directement reliée aux densités d'états p vides projetées sur l'atome absorbeur en présence d'un trou de cœur. Partant de ce constat nous avons choisi au cours de cette thèse d'interpréter les spectres XANES expérimentaux par un calcul des LDOS p de l'atome de l'aluminium.

Après avoir présenté les bases théoriques d'un calcul de densités d'états électroniques dans un système périodique utilisant le formalisme de Bloch, nous avons expliqué, en nous basant sur le formalisme développé par D. Cabaret, la relation qui existe entre la section efficace d'absorption et le calcul des DOS par DFT dans l'approche PAW : la comparaison des calculs DOS projetés en présence d'un trou de cœur par DFT PAW aux spectres XANES expérimentaux revient à négliger la dépendance en énergie du terme atomique. Dans la méthode PAW les fonctions d'ondes de la matrice radiale ne sont définies qu'en région du cœur de l'atome, c'est-à-dire là où ils ne vont pas trop dépendre de l'énergie. Ceci a validé l'utilisation du calcul des DOS projetées par DFT périodique dans l'approche PAW pour l'interprétation de nos spectres XANES expérimentaux.

Nous avons ensuite étudié l'effet du trou de cœur sur le calcul des DOS et nous avons observé que la prise en compte de ce dernier est primordiale pour reproduire l'allure globale du spectre XANES du corindon et notamment la raie blanche. Pour tenir compte de l'effet du trou de cœur nous avons créé un trou explicite dans l'orbitale $1s$ d'un des atomes d'aluminium de la maille cristalline et le nouveau potentiel du système a été calculé de façon autocohérente. La neutralité du système a été maintenue par une charge négative du background délocalisée sur tout le système. Néanmoins et bien que la prise en compte du trou de cœur arrive à reproduire la raie blanche, nous avons observé que l'intensité de cette dernière est nettement plus importante que celle de la raie blanche expérimentale. En conclusion pour ce qui est de la modélisation de nos spectres expérimentaux nous devons chercher à modéliser des tendances plutôt qu'à les reproduire parfaitement.

La dernière partie de la présentation de notre méthodologie de calcul des DOS fut consacrée à reproduire, par le calcul, les décalages expérimentaux en énergies que peuvent présenter les spectres XANES de deux structures différentes. Pour cela nous avons utilisé l'énergie de l'orbitale 2s d'une molécule d'eau sans interaction avec son environnement comme référence interne dans nos calculs et nous avons décalés les DOS calculées pour différentes structures de sorte que l'énergie de l'orbitale 2s de la molécule d'eau soit toujours à la même valeur. Cette approche a été ensuite validée sur deux structures montrant une coordinence octaédrique (corindon) et tétraédrique (zéolithe beta).

III. Calcul des densités d'états électroniques locales par DFT pour l'interprétation des spectres XANES : Résultats

Au cours de cette partie nous allons appliquer la méthodologie théorique présentée au paragraphe II de ce chapitre pour le calcul des DOS des sites aluminiums exposés par les zéolithes beta et mordénite à température ambiante et au cours du processus de traitement thermique aboutissant à la formation des sites de Brønsted et à leur déshydroxylation. Les modèles de structure utilisés pour le calcul des DOS ont été déjà présentés au chapitre III (paragraphe II.2.1.2 A, B et C pour la beta et II.2.2.1 pour la mordénite) de ce manuscrit et ont été obtenus par calcul DFT (optimisation de géométrie). Les DOS calculées seront ensuite comparés aux spectres XANES au seuil K de l'aluminium enregistrés *in-situ* sur la ligne de lumière LUCIA (voir chapitre II).

Avant de présenter le calcul des LDOSp nous allons rappeler les spectres XANES obtenus au cours du processus du traitement thermique des zéolithes beta et mordénite. Pour faciliter la comparaison des calculs LDOSp/spectres XANES, nous avons divisé la région XANES du spectre d'absorption en quatre domaines d'énergie (Figure 8) :

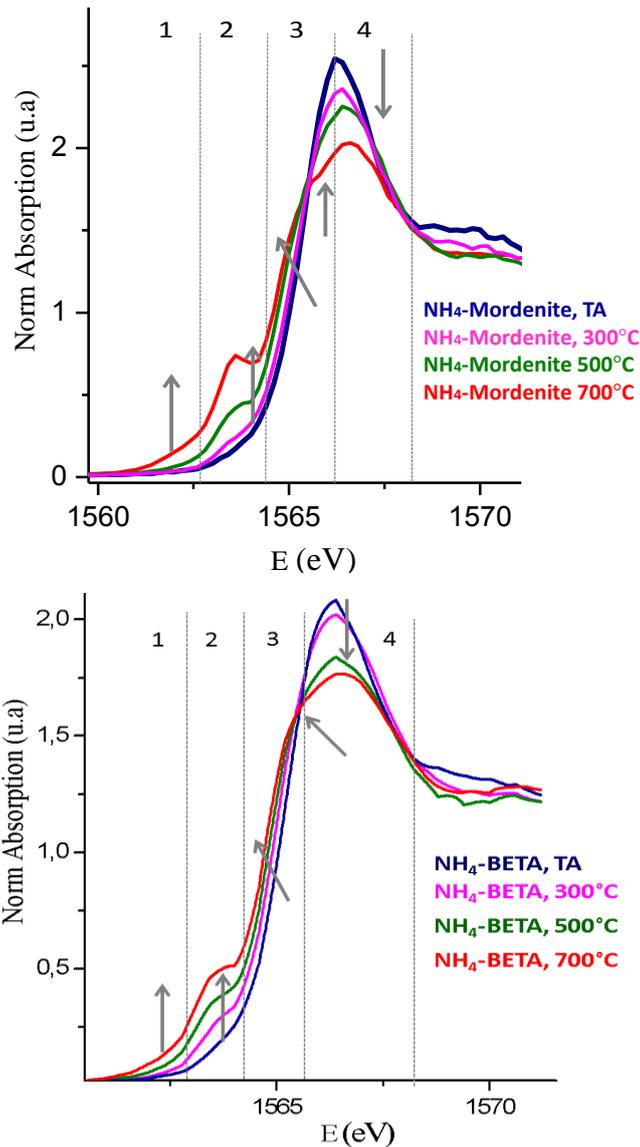


Figure 8 : Spectres XANES au seuil K de l'Al enregistrés sous vide secondaire pour des gammes de températures allant de température ambiante (TA) à 700°C. En haut : zéolithe NH_4 -mordénite, les régions sont établies comme suit : région 1 : avant 1562.6 eV, région 2 entre 1562.6 et 1564.2 eV, région 3 entre 1564.2 et 1566.2 eV et la région 4 de 1566.2 et 1568 eV. En bas : zéolithe NH_4 -beta, les régions sont établies comme suit: région 1 avant 1562.7 eV, région 2: entre 1562.7 et 1564.3, région 3 entre 1564.3 et 1566.2, et région 4 entre 1565.6 et 1568.5

- Domaine d'énergie 1 : Il s'étend de 1561.5 à 1563 eV ; pour les spectres XANES obtenus à basse température (température ambiante et 300°C) le signal d'absorption est nul dans ce domaine ; un traitement à des températures plus élevées (500°C et 700°C) résulte en un léger décrochement du préseuil d'absorption (absorbance non nulle dans ce domaine).

- Domaine d'énergie 2 : Il s'étend de 1563 et 1564.2 eV, dans cette région on observe un pic d'absorption dont l'intensité évolue à mesure que la température augmente. Remarquons qu'à température ambiante, on n'observe pas de pic pour cette zone d'énergie
- Domaine d'énergie 3 : Il s'étend de 1564.2 à 1566.2 eV et correspond à la région du seuil d'absorption, on observe un déplacement de ce seuil vers les basses énergies à mesure que la température du traitement thermique augmente ; toujours dans ce domaine d'énergie, on observe un épaulement à 1565.5 eV détecté à partir de 500°C
- Domaine d'énergie 4 : Il s'étend de 1566.2 à 1568 eV et correspond au pic principal d'absorption (la raie blanche). La largeur de la raie blanche augmente pour des températures de 500°C et 700°C.

Nous allons expliquer ces évolutions spectrales via le calcul des LDOSp. Pour faciliter la présentation de nos résultats, nous allons d'abord comparer chaque calcul LDOSp effectué pour un site donné, avec le spectre enregistré à température ambiante et ceci afin de déterminer les évolutions spectrales attendues pour la formation d'un site donné au cours du traitement thermique. Nous comparerons ensuite l'ensemble de nos calculs LDOSp avec les spectres XANES enregistrés à différentes températures. Finalement, en nous basant sur : (i) une approche thermodynamique, qui nous donne accès aux températures de déshydroxylation des différents sites de Brønsted (chapitre III paragraphe III.2) ; (ii) le calcul des LDOSp de l'Al ; et (iii) les expériences, nous attribuerons pour chaque site exposé, la signature XANES correspondante expérimentalement.

III.1 Calcul des LDOSp de l'Al des zéolithes NH₄-beta et NH₄-mordénite et leurs équivalents H-beta et H-mordénite

Comme discuté au cours du chapitre II, paragraphe III.4, à température ambiante les sites acides de Brønsted ne sont pas encore formés et la charge supplémentaire introduite par la substitution des aluminiums aux siliciums est neutralisée par des contre-ions ammonium. La désorption de l'ammoniac va libérer les protons aboutissant à la formation des sites de Brønsted. Dans cette partie nous allons modéliser les LDOSp des sites aluminiums avant le processus de déshydroxylation des zéolithes, *i.e* les sites aluminium tétraédriques en interaction avec les contreions ammoniums et les aluminiums engagés dans les ponts Si-OH-Al.

III.1.1 Calcul des LDOSp de l'Al des zéolithes NH₄-beta et NH₄-mordénite

La Figure 9 montre les géométries adoptées par les sites aluminium en interaction avec les ions ammonium pour l'atome T4 de la zéolithe NH₄-beta (Figure 9 a) et pour l'atome T6 de la zéolithe NH₄-mordénite (Figure 9 b). Les autres atomes T de ces structures ont donné des résultats similaires. Il est intéressant de noter ici que toutes les liaisons Al-O ne sont pas identiques et que donc l'aluminium n'adopte pas une coordinence tétraédrique parfaite. Cette légère distorsion de la géométrie tétraédrique est due aux liaisons H établies entre les atomes d'hydrogène des cations NH₄⁺ et certains des atomes d'oxygène du site AlO₄, ce qui aboutit à une très légère augmentation de la liaison Al-O (la longueur de liaison Al-O dans laquelle l'oxygène établit une liaison H avec le cation NH₄⁺ est égale à 1.80 Å pour la NH₄-beta et 1.78 Å pour la NH₄-mordénite par rapport à 1.70 Å pour une liaison Al-O dans un site tétraédrique parfait). Nous avons ensuite effectué le calcul des LDOSp des sites tétraédriques des deux zéolithes. Nous comparons sur la Figure 9 les LDOSp calculés pour les sites T4 (NH₄-beta) et T6 (NH₄-mordénite) aux spectres XANES expérimentaux des zéolithes beta et mordénite enregistrés à température ambiante. Pour la comparaison des spectres expérimentaux avec les LDOSp calculés nous avons décalés la position de ces derniers de +1563.1 eV par rapport à leurs positions théoriques de sorte à faire coïncider la raie blanche avec le maximum de la LDOSp (Figure 9). Ce même décalage en énergie (+1563.1 eV) est appliqué pour l'ensemble des DOS calculées (et « calées » sur la LDOSs de l'eau) au cours de ce chapitre.

Les Figure 9 a et b montrent que les LDOSp des atomes T4 (NH₄-Mordénite) et T6 (NH₄-Beta) reproduisent la tendance générale du spectre expérimental et notamment la raie blanche (encore une fois cette intensité est surestimée par rapport au spectre expérimental). Des courbes LDOSp similaires ont été obtenues pour les autres atomes T de ces deux structures. Il faut également souligner que le retour des DOS à zéro vers 1571.5 eV ne reflète pas que la densité des états p non occupés est nulle à partir de cette énergie : il est simplement dû au fait que nous avons uniquement utilisés le nombre de bandes nécessaire pour reproduire les 10 premiers eV du spectre expérimental.

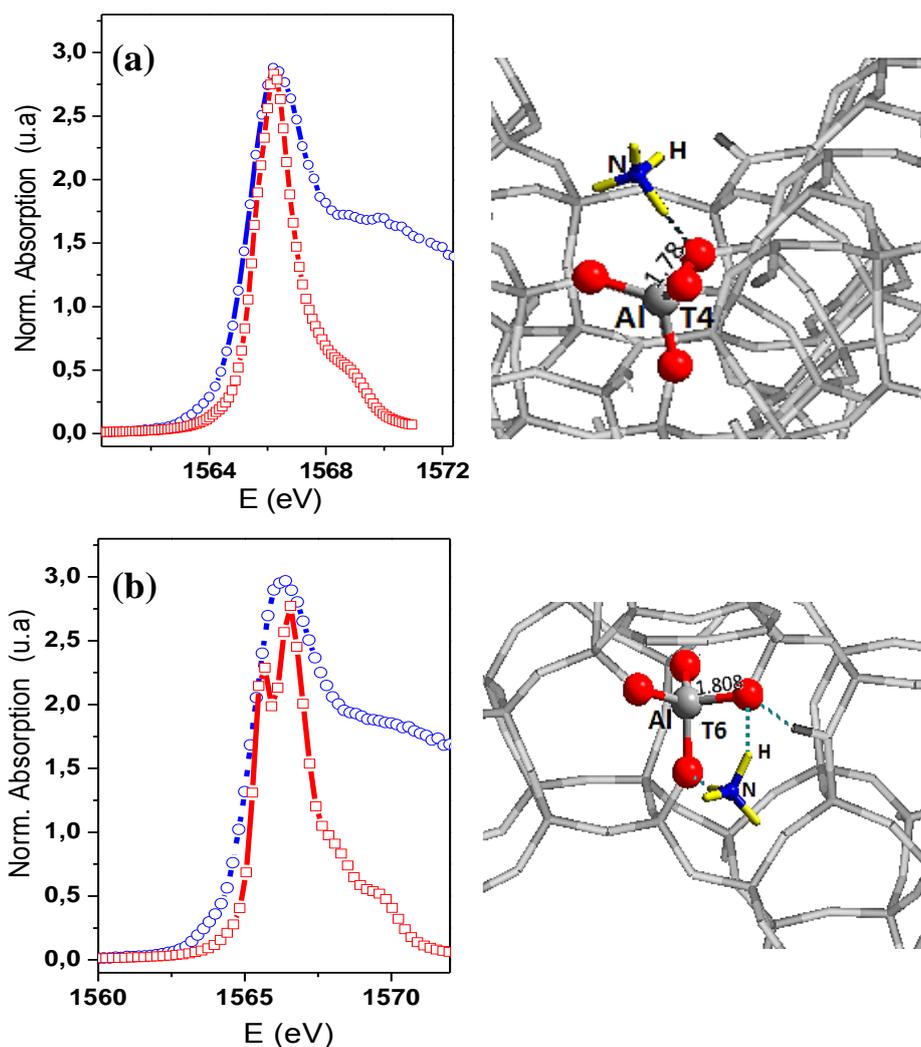


Figure 9 : Comparaison entre les LDOSp de l'aluminium (rouge) et les spectres XANES expérimentaux (bleu) à température ambiante (pointillé) dans le cas de la NH_4 -mordénite (a)(nombre de bandes 1392) et la NH_4 -beta(b), (nombre de bandes 1500).

III.1.2 Calcul des LDOSp de l'Al des sites de Brønsted exposés par les zéolithes H-beta et H-mordénite

Le calcul DFT montre que les sites acides de Brønsted exposés par les zéolithes H-beta et H-mordénite présentent des coordinences tétraédriques distordues à cause de l'élongation de la liaison Al-O suite à la protonation des sites Si-O-Al. En effet, les longueurs de liaison Al-OH des sites acides de Brønsted sont de l'ordre de 1.9 Å alors que les distances Al-O dans un site AlO_4 sont de l'ordre de 1.7 Å. Cette distorsion des sites tétraédriques va induire des modifications majeures sur la structure de la LDOSp de l'aluminium. La Figure 10 montre les LDOSp calculées pour des atomes d'aluminium localisés à des positions cristallographiques représentatives (T1, T6, T7). Tout d'abord on note que la densité des états p se trouve délocalisée et n'est pas uniquement restreinte à la zone de la raie blanche du spectre XANES. Ceci se traduit, en particulier, par la présence d'une certaine densité d'états électroniques p à

1563.7 eV (zéolithe H-beta, Figure 10) et on s'attend donc à ce que le spectre XANES expérimental d'un site de Brønsted présente un pic avant le seuil d'absorption. Ce prépic serait bien dû à une transition dipolaire $s \rightarrow p$ et non à une transition interdite comme celle observée pour les spectres du corindon où les atomes d'aluminium sont en coordinence octaédrique. De plus le maximum de l'intensité des LDOSp présente une structure double assez marquée alors qu'il présentait une structure simple dans les formes NH_4 -zéolithe. Dans le spectre XANES expérimental de la forme H, on s'attend alors à un élargissement de la raie blanche. En effet, nous n'allons pas observer une structure en doublet pour les spectres XANES de la H-Zéolithe puisque le spectre expérimental est la superposition de spectres individuels des ponts Si-OH-Al.

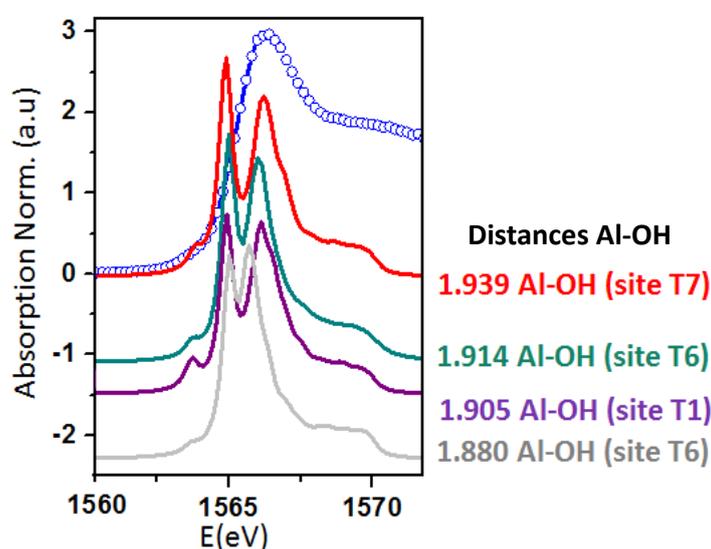


Figure 10: Comparaison de l'évolution des DOS de l'Al des sites de Brønsted dans la H-beta. La courbe grise présente le cas où l'atome d'aluminium est localisé en position T6 et le proton du pont Si-OH-Al forme une liaison H avec un oxygène voisin.

Comme le montre la Figure 10, selon la position cristallographique de l'atome d'aluminium et selon que le site soit, ou pas, en liaisons H avec un voisin oxygène des déformations légèrement différentes des liaisons Al-O sont observées, qui conduisent à des spectres individuels différents. Par exemple, dans le cas de la formation d'une liaison hydrogène entre le pont Si-OH-Al et un oxygène du réseau (longueur de la liaison H : 1.64 Å, Figure 10, courbe grise) les deux pics sont beaucoup plus proches qu'en absence de liaison hydrogène. Ainsi la somme globale de ces contributions individuelles va résulter en une large enveloppe ayant pour conséquence l'élargissement de la raie blanche. Finalement soulignons que la comparaison de la position LDOSp des H-zéolithes à celles des NH_4 -zéolithes montre que la LDOSp des H-zéolithes est plus décalée vers les basses énergies que celle de la forme NH_4 -zéolithes. On observe les mêmes évolutions dans le cas de la mordénite (Figure 11 b). En

résumé et sur la base de calcul des LDOSp de l'aluminium engagé dans les ponts Si-OH-Al, on s'attend aux trois modifications suivantes dans notre spectre expérimental lors du passage de la forme ammonium à la forme H de la zéolithe: apparition d'un prépic de faible intensité, décalage du seuil d'absorption vers les basses énergies et élargissement de la raie blanche.

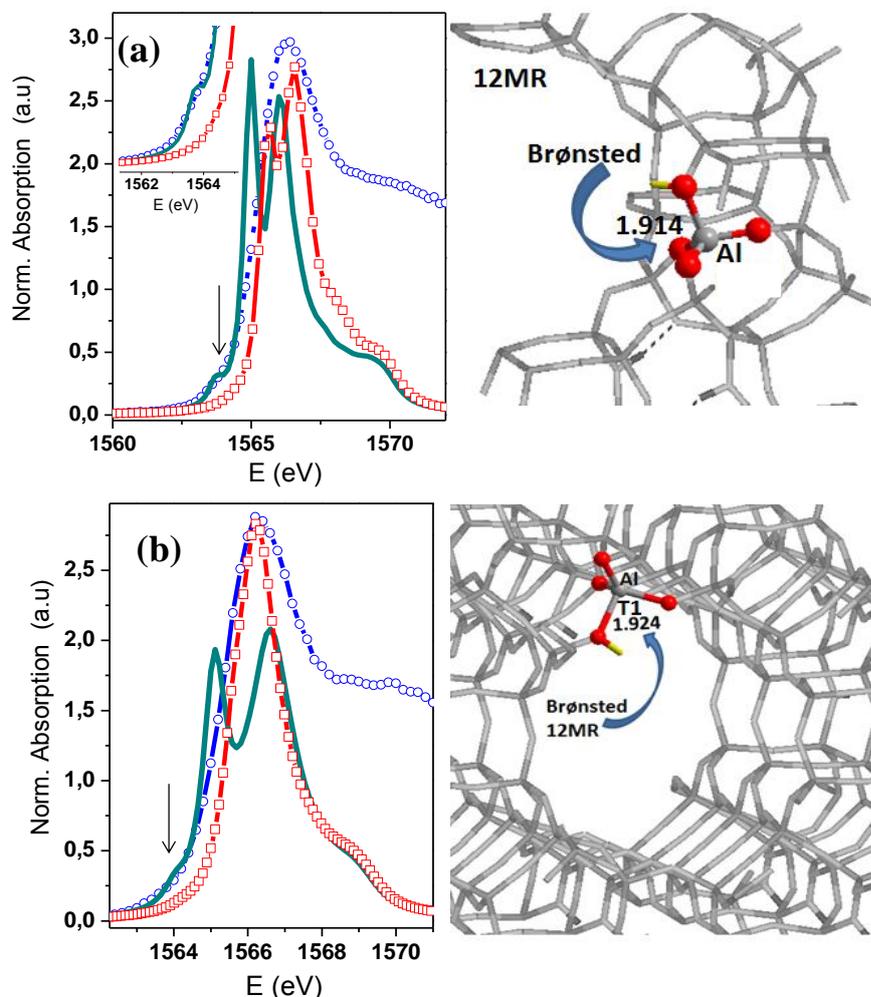


Figure 11: (a) gauche. Comparaison entre le spectre XANES de la beta à TA et les LDOSp de l'Al dans la NH_4 -beta (rouge) et le site de Brønsted (cyan). Droite site acide de Brønsted dans la zéolithe H-beta pour laquelle la LDOSp est calculée. (b) gauche. Comparaison entre le spectre XANES de la beta à TA et les LDOSp de l'Al dans la NH_4 -Mordénite (rouge) et le site de Brønsted (cyan). Droite site acide de Brønsted dans la zéolithe H-mordénite pour laquelle la LDOSp est calculée

III.2 Calcul des LDOSp de l'Al des sites exposés après déshydroxylation des sites acides de Brønsted

Dans cette partie nous allons nous intéresser aux calculs des DOS des différents types de sites générés lors du processus de déshydroxylation des sites acides de Brønsted. Nous avons montré (chapitre III), qu'une telle déshydroxylation va générer trois types de sites : Al

tétraédrique distordu, Al tri-masqué et Al tri-coordiné. En plus de ces trois sites produits par le départ du groupement OH, nous allons également former des sites Al tétraédriques parfaits issus de la déprotonation des ponts Si-OH-Al (Figure 12).

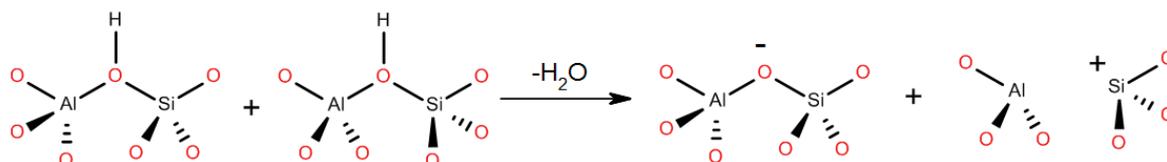


Figure 12 : représentation schématique de la déshydroxylation des sites acides de Brønsted des zéolithes conduisant, d'une part aux sites déprotonés (AlO_4^-) et d'autre part aux sites déshydroxylés (Altri et structures dérivées formées par l'interaction de cet aluminium tri avec les atomes d'oxygène du réseau).

III.2.1 LDOSp de l'aluminium des sites Al déprotonés

Contrairement aux sites acides de Brønsted, les sites Al déprotonés formés lors de la déshydroxylation des zéolithes adoptent une géométrie tétraédrique parfaite (longueur Al-O = 1.7 Å).

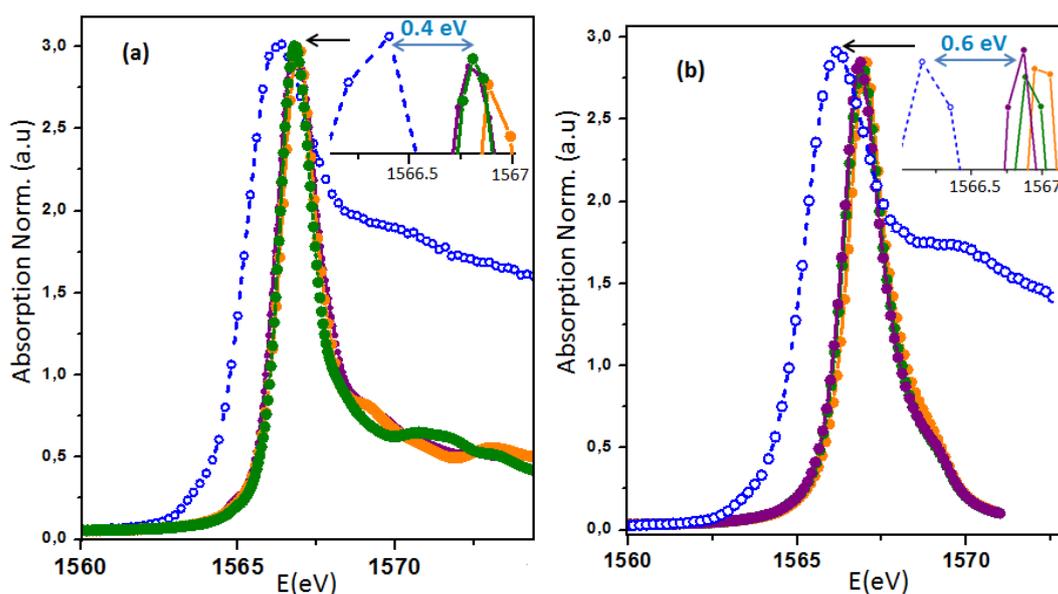


Figure 13 : Comparaison entre les spectres XANES au seuil K de l'aluminium à température ambiante (bleu pointillé) et les LDOSp (vert, orange et violet) de différents sites Al tétraédriques déprotonés: (a) beta (vert : Al(T2) déprotoné accompagné de la déshydroxylation du Al(T7) devenu tri-coordiné ; orange : Al(T6) déprotoné accompagné de la déshydroxylation du Al(T6) devenu tétraédrique distordu ; et violet : Al(T7) déprotoné accompagné de la déshydroxylation du Al(T1) devenu tétraédrique fortement distordu) (nombre de bandes 1500) et (b) mordenite (vert : Al(T3) déprotoné accompagné de la déshydroxylation d'un site Al(T3) devenu tétraédrique distordu, orange (Al(T3) déprotoné accompagné de la déshydroxylation d'un site Al(T3) devenu tétraédrique fortement distordu et violet : Al(T4)) déprotoné accompagné de la déshydroxylation d'un site Al(T4) tri-coordiné) (nombre de bandes 1392)

Le calcul des LDOSp pour des Al localisés à certaines positions cristallographiques sont reportés sur la Figure 13. Nous notons que, pour les deux zéolithes, les trois LDOSp calculés sont quasi identiques et montrent des structures qui se rapprochent de celles des LDOSp des zéolithes sous la forme ammonium. Ceci est attendu puisque, dans les deux cas, l'aluminium est dans une coordinence tétraédrique peu (forme ammonium) ou pas (forme AlO_4) distordue. On note également un décalage en énergie (+0.4 eV pour la beta Figure 13 (a) et +0.6 eV pour la mordénite Figure 13 (b)) entre les LDOSp des AlO_4^- et le maximum de la raie blanche des spectres expérimentaux acquis à température ambiante (il est importante de rappeler ici que les LDOSp de la zéolithe sous forme ammonium ont été alignées sur la position de la raie blanche du spectre à température ambiante et que les LDOSp des autres sites ont été calés sur eux à partir de la position de la LDOSs de la molécule d'eau). L'ordre de grandeur de ce décalage est du même ordre que la résolution des spectres expérimentaux. En effet, la durée de vie du trou de cœur de l'aluminium au seuil K est de 0.42 eV. Le décalage en énergie des DOS observés par le calcul va donc correspondre à un élargissement de la raie blanche vers les valeurs de hautes énergies.

III.2.2 LDOSp de l'aluminium des sites Al déshydroxylés

Les calculs DFT (voir Chapitre III) ont montré que la déshydroxylation des sites acides de Brønsted va générer trois types de sites : Al tétraédrique distordu, Al tri-masqué et Al tri-coordonné. Les LDOSp de l'Al de ces trois sites pour les zéolithes beta et mordénite sont reportés dans la Figure 14. On note que, pour ces trois géométries, la structure de LDOSp est multiple et très différente de celle des LDOSp calculées précédemment.

Pour les sites tétraédriques distordus (LDOSp en vert dans la Figure 14) la LDOSp de l'Al présente une structure triplet pour les deux zéolithes : dans la zéolithe mordénite, elle présente deux pics intenses à 1563.2 et 1566 eV et un pic de plus faible intensité à 1564 eV. Pour la zéolithe beta, la structure de la LDOSp du site tétraédrique distordu montre deux pics intenses à 1564.3 eV (légèrement dédoublé) et 1565.6 eV et un pic moins intense à 1563 eV.

Les sites tri et tri-masqués montrent quant à eux une structure doublet de la LDOSp de l'Al: pour les sites tri-masqués deux pics à 1563 eV et 1565.5 sont observés pour la mordénite, alors que, pour la beta, la courbe est un peu plus complexe puisque les deux pics sont dédoublés, le premier à 1562.7 et 1563.2 eV et le second à 1565.2 et 1565.5 eV; pour les sites tri, deux pics sont observés à 1561.4 et 1565.6 eV pour la mordénite et à 1561.7 et 1565.7 eV pour la beta.

Cette structure multiple de DOS a été déjà observée pour les sites de Brønsted (Figure 11) alors que la DOS présente une structure « singulet » pour les aluminiums en coordinences tétraédriques parfaites (AlO_4^-) ou très légèrement distordus (AlO_4^- en interaction avec les ions ammonium). Ainsi, plus le système présente une structure distordue, moins les densités d'états électroniques des états p sont localisées dans le même domaine d'énergie et on obtient une LDOSp de structure multiple (« doublet » ou « triplet »). Il est intéressant de noter que les structures des LDOSp des sites aluminiums tri-masqués et tri présentent toutes les deux une structure doublet. Ceci montre que la structure électronique et géométrique d'un tri-masqué se rapproche plus de celle d'un site tri que d'un site tétraédrique distordu. En effet, la quatrième liaison Al-O établie dans le site tri-masqué est longue (2.1Å) et sa seule influence sur la structure du DOS est une diminution de l'écart énergétique entre les deux pics du doublet. Ainsi (voir Figure 14) l'écart entre les deux pics est de 4.2 eV (mordénite) et de 4 eV (beta) pour Al tri-coordonné, alors qu'il est de 2.5 eV (mordénite) et de 2.4 eV (beta) entre les deux pics des Al tri-masqués.

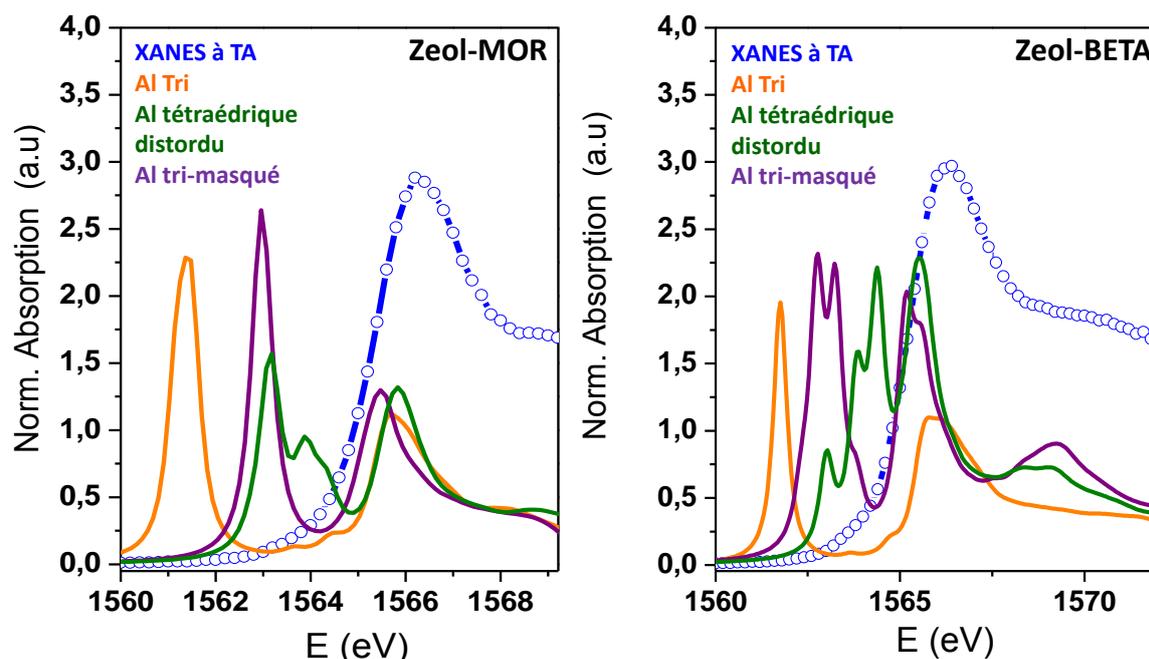


Figure 14 : LDOSp de l'Al calculés pour les trois sites formés après déshydroxylation de la H-beta et de la H-mordénite avec les spectre XANES expérimentaux à basse température. En orange LDOSp de l'Al tri-coordonné, en violet LDOS p de l'Al tétraédrique fortement distordu en vert LDOSp de l'Al tétraédrique distordu

En résumé, la déshydroxylation des sites acides de Brønsted va profondément modifier l'allure globale des spectres XANES. Sur la base des calculs des LDOSp on s'attend à l'apparition de nouveaux pics à plus basse énergie dus aux contributions des sites tri, tri-

masqué et tétraédrique distordu alors que les sites déprotonés vont apparaître vers les hautes valeurs d'énergies et auront pour effet l'élargissement de la raie blanche.

III.3 Comparaison du calcul des LDOSp de l'Al aux spectres XANES : attribution des signatures spectrales aux sites acides de zéolithes

Les figures 15 et 16 permettent de comparer l'ensemble des LDOSp calculées pour les différents sites Al avec les spectres XANES de l'Al au seuil K enregistrés à différentes températures de traitement thermique pour les deux zéolithes beta et mordenite.

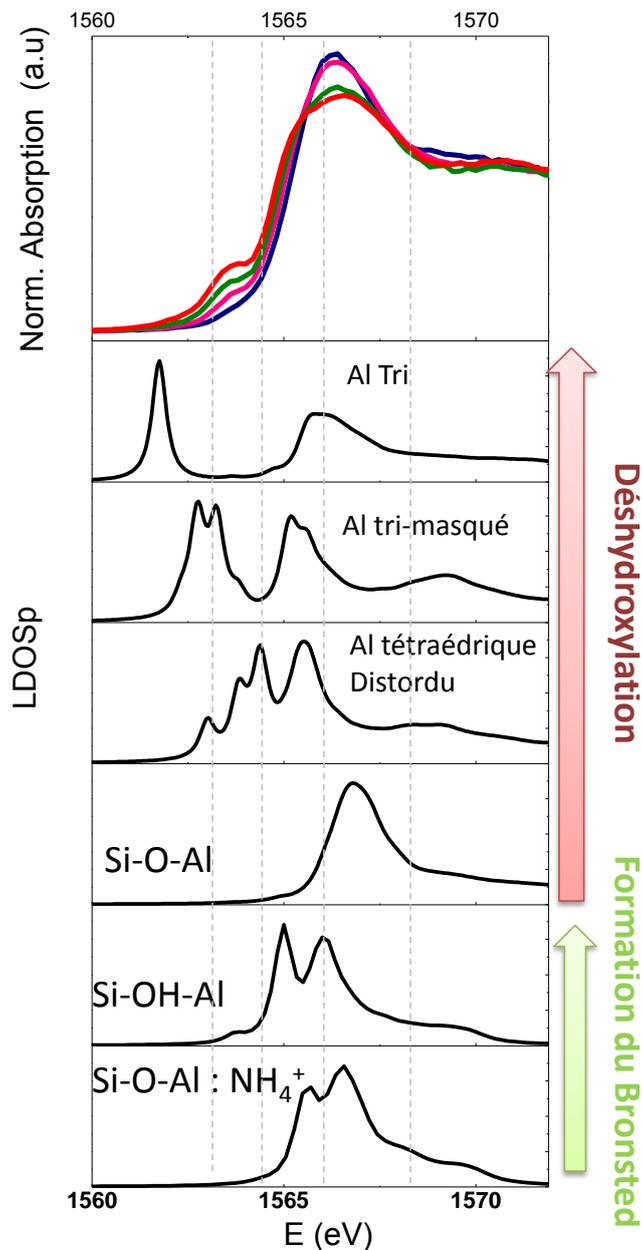


Figure 15: Spectres XANES expérimentaux au seuil K de l'Al de la zéolithe beta comparés au LDOSp de l'Al des différents sites formés au cours du processus de désammoniation et déshydroxylation (5000 bandes d'énergies ont été calculés).

En se basant sur nos calculs des LDOSp de l'Al, les expériences IR (voir chapitre II) et l'approche thermodynamique (voir chapitre III) nous allons proposer dans cette partie du chapitre une explication des évolutions des signatures spectrales XANES au cours du traitement thermique des deux zéolithes beta et mordenite.

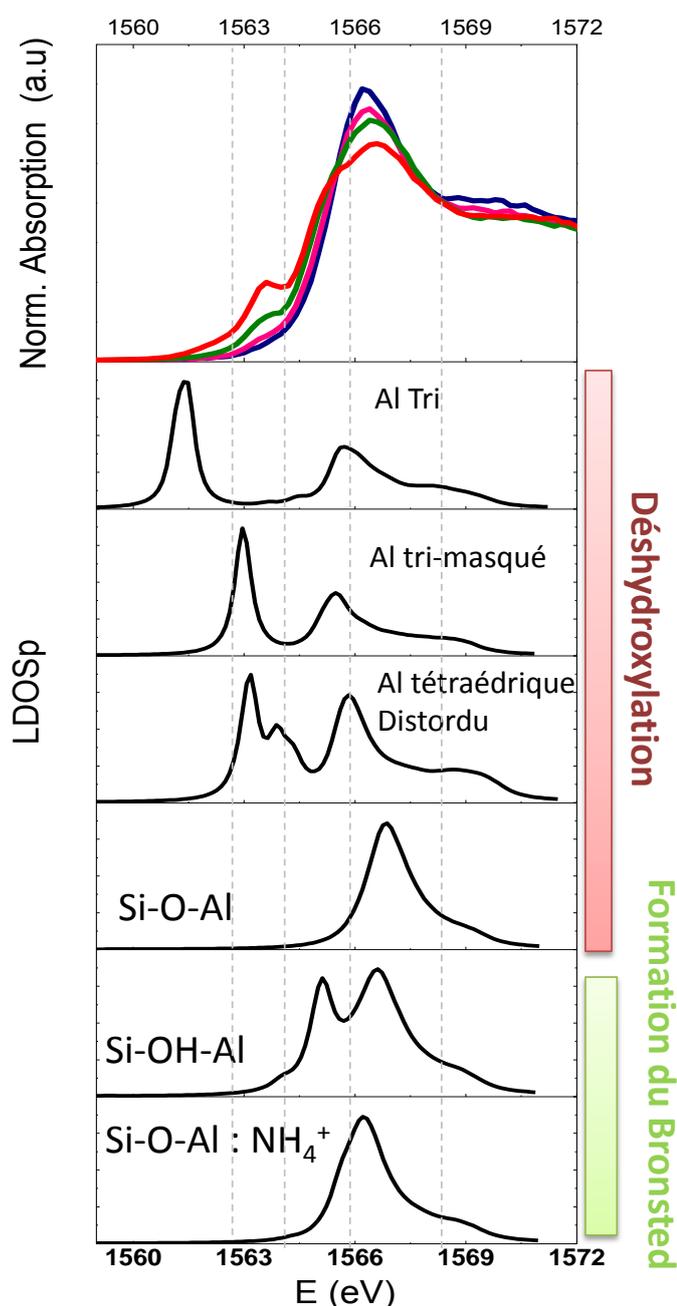


Figure 16: Spectres XANES expérimentaux au seuil K de l'Al de la zéolithe mordenite comparés au LDOSp de l'Al des différents sites formés au cours du processus de désammoniation déshydroxylation (5000 bandes d'énergies ont été calculés).

III.3.1 Signature XANES des sites acides de Brønsted (de TA à 300°C)

La caractérisation IR des zéolithes (voir chapitre II, paragraphe III.5) sous vide secondaire et pour différentes température de traitement thermique a montré qu'après le plateau à 300°C, la bande associée aux vibrations des déformations (bending) des NH_4^+ située à 1445 cm^{-1} diminue d'intensité alors que la bande associée aux vibrations d'allongement des groupements OH des ponts Si-OH-Al (3610 cm^{-1}) devient visible. Pour la zéolithe Beta on a observé que la bande à 1445 cm^{-1} est quasiment absente après un traitement thermique à cette température et que l'intensité de la bande à 3610 cm^{-1} ne diminue pas dans la gamme de température allant de 300°C à 500°C. Pour la mordénite on a observé que seulement les deux tiers de la bande relative aux modes de déformation des ammoniums sont consommés à 300°C, et que cette bande ne disparaît complètement qu'à 450°C, montrant que, pour cette zéolithe, la libération des sites acides de Brønsted de cette zéolithe continue au delà de 300°C. Nous avons également observé pour cette zéolithe qu'un traitement thermique sous vide secondaire à 300°C suivi de l'adsorption du CO à basse température, montre la présence exclusive de sites acides de Brønsted alors que les sites acides de Lewis ne sont pas détectés. Cela nous permet de conclure que *le spectre XANES de la mordénite enregistré à 300°C ne contient pas de sites acides de Lewis mais uniquement des sites acides de Brønsted et une certaine proportion de sites sous forme ammonium (un tiers d'après les expériences IR)*. Ainsi le spectre XANES de la mordénite enregistré à 300°C doit présenter les caractéristiques des LDOSp de sites acides de Brønsted, c'est à dire: apparition d'un prépic de très faible intensité dans la région 2 du spectre XANES, décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies et élargissement de la raie blanche (paragraphe III.1.1). Ces trois caractéristiques sont bien observées expérimentalement pour nos deux zéolithes à 300°C. Notons aussi que l'intensité du pic ($1563,7\text{ eV}$, prépic) du spectre XANES à 300°C dans la région 2 est faible. Ceci est en accord avec une contribution de faible intensité des états p dans cette région pour la LDOSp de l'Al des sites de Brønsted comme discuté au paragraphe III.1.1 (Figure 10 et Figure 11).

Ainsi l'apparition d'un signal dans la région 2 du spectre XANES (à $1563,7\text{ eV}$) à 300°C est due à la formation de sites acides de Brønsted. Ce résultat est très important puisque c'est la première fois que la signature XANES des sites acides de Brønsted est identifiée. En effet la symétrie des atomes d'aluminium engagés dans les ponts Si-OH-Al (trois distances Al-O courtes et une distance Al-OH plus longue) a été mise en évidence expérimentalement par RMN ^{27}Al MAS[8], [9]. L'affinement des spectres EXAFS au seuil K

de l'Al proposé par Bugaev *et al.* et Joyner *et al* [10], [11] tend également à confirmer cette géométrie, mais elle n'a, jusqu'à présent jamais été mise en évidence par spectroscopie XANES. De ce fait, il a été conclu jusqu'à présent que les modifications structurales lors de la formation de sites acides de Brønsted étaient trop faibles pour être détectées par XANES et que l'apparition du pic dans la région 2 du spectre XANES était due à la formation de sites Al-tricoordinés[1].

III.3.2 Signature XANES de sites acides de Lewis et de sites acides de Brønsted (de 300 à 500°C)

L'approche thermodynamique appliquée à nos calculs DFT (chapitre III) a montré que la température de déshydroxylation des sites de Brønsted s'étend dans une gamme de température allant de 500°C à 700°C. Nous avons également observé des températures de déshydroxylation basses (300°C et 450°C) pour deux géométries qui peuvent s'expliquer par la formation de sites Si tétraédriques (par opposition à la formation de sites Si tricoordinés observés pour les autres modèles). Parallèlement, la caractérisation IR par adsorption de CO a montré que la décomposition des sites acides de Brønsted avait lieu entre 500°C et 700°C pour les deux zéolithes ce qui est en accord avec notre approche thermodynamique.

Notons néanmoins que, pour les deux zéolithes, même si la déshydroxylation des sites acides de Brønsted semble avoir majoritairement lieu entre 500°C et 700°C, on note la présence de site de Lewis dès 500°C. Il s'agit uniquement de sites de Lewis forts pour le cas de la mordénite (bande à 2225cm^{-1}), alors que, pour la zéolithe beta on détecte la présence de sites acides de Lewis forts et faibles à 500°C.

La présence des sites acides de Lewis à 500°C peut paraître en contradiction avec le fait que, sur les spectres infra-rouge de la mordénite, l'intensité de la bande à 3610 cm^{-1} (Brønsted) ne diminue pas dans la gamme de température allant de 300°C à 500°C. Cela peut s'expliquer par le fait que, pour la mordénite, la disparition des hydroxyles par déshydroxylation entre 300°C et 500°C serait compensée par la libération des sites acides de Brønsted (par désorption de NH_3).

Ainsi sur la base de l'analyse IR, on s'attend à ce que les spectres XANES enregistrés à 500°C montrent une signature mixte relative aux sites de Brønsted (majoritaire) et aux sites déshydroxylés et déprotonés (minoritaire). Les spectres XANES à 500°C pour les deux zéolithes (spectres verts des figures 15 et 16) montrent une augmentation de l'intensité du pic d'absorption situé dans la région 2 et un décalage du seuil d'absorption vers les basses énergies ainsi que l'élargissement de la raie blanche. Ces trois tendances peuvent s'expliquer

par les LDOSp des sites de Brønsted mais également par ceux des sites aluminiums déshydroxylés (paragraphe III.1.2) : sites aluminiums tétraédriques distordus ou tri-masqués. On ne peut par contre exclure la présence de sites aluminiums tri, pour lesquels un signal est attendu dans la région 1 (et non dans la région 2). Notons aussi que, bien que l'évolution de l'intensité du pic dans la région 2 entre 300°C à 500°C semble importante, cela n'indique pas que le processus de déshydroxylation est très avancé. En effet, les aluminiums distordus et aluminiums tri-masqués contribuent via leur pic principal d'absorption (leur raie blanche) alors que la contribution des sites acides de Brønsted dans ce domaine d'énergie se fait via un prépic dont l'intensité est très faible par rapport à celle de leur raie blanche. Par ailleurs, puisque ces deux sites peuvent contribuer à ce signal, il n'est pas possible de déterminer la proportion des sites acides de Brønsted qui ont été consommés lors du processus de déshydroxylation (ou formés par désorption de NH₃) ni celles des sites aluminiums distordus et aluminiums tri-masqués qui se sont formés. Dans la région 3, nous observons également, pour les spectres enregistrés à 500°C, le déplacement du seuil vers les basses énergies qui sont en accord avec le début d'une déshydroxylation (la raie blanche contient la contribution de sites déshydroxylés, de sites de Brønsted et de sites déprotonés).

III.3.3 Signature XANES de sites acides de Lewis (de 500 à 700°C)

Sur la base de l'approche thermodynamique et des expériences IR, nous avons montré que, pour des températures avoisinant les 700°C, la déshydroxylation est bien avancée et une grande proportion des sites de Brønsted a été consommée. On observe (figures 15 et 16, spectres rouges) que l'intensité du pic situé dans la région 2 continue à augmenter de 500°C à 700°C et que le seuil d'absorption (région 3) se déplace vers les basses énergies. Ceci est cohérent avec la formation des sites déshydroxylés puisque les LDOSp de ces sites se situent à des plus basses énergies que celles des LDOSp des sites de Brønsted (voir paragraphe III. 1.2.b et figures 15 et 16). Les autres différences notables entre les spectres enregistrés à 500°C et 700°C sont l'apparition de l'épaule en région 3 et le décrochement avant seuil d'absorption en région 1.

La position en énergie de l'épaule dans la région 3 (1566-1565 eV) correspond à celles des pics des LDOSp des différents sites déshydroxylés (voir figures 15 et 16 sites déshydroxylés). Cet épaule n'était pas clairement visible pour une température de 500°C probablement parce que son intensité était faible (à 500°C, la déshydroxylation n'est encore que très partielle) et qu'il était masqué par la raie blanche des sites acides de Brønsted. La situation est très différente à 700°C puisque, à cette température et d'après les analyses FTIR,

la déshydroxylation est très avancée. La raie blanche contient donc majoritairement les contributions des sites déshydroxylés et déprotonés, alors que la contribution de sites de Brønsted est minoritaire. Les LDOSp des sites déprotonés (qui adoptent une géométrie tétraédrique parfaite) se situent à plus haute énergie que celles des sites de Brønsted (voir paragraphe III.1.2 et figures 15 et 16). C'est donc probablement l'écart énergétique important entre les LDOSp des sites déprotonés qui peut expliquer que le pic LDOSp des sites déshydroxylés donne lieu à un épaulement bien visible dans la région 3 sur les spectres enregistrés à 700°C.

Pour le décrochement du pré-seuil dans le domaine d'énergie 1, il est surtout visible pour la mordénite. Les calculs des LDOSp montrent que, pour cette zéolithe, seuls les sites tri présentent une densité d'états ρ dans ce domaine d'énergie (voir figures 15 et 16, LDOSp de l'Al des sites tri et tri-masqués). Le décrochement du seuil semble donc pouvoir être, pour cette zéolithe, associée à la formation d'aluminiums tri-coordinés.

Ainsi, même s'il demeure très difficile de quantifier la contribution de chaque site dans le spectre global, notre étude montre que le processus de déshydroxylation conduit majoritairement des sites tétraédriques distordus et des sites tri-masqués et à une très faible proportion de sites tri. Le ratio sites tétraédriques distordus/ sites tri-masqués ne peut pas être déterminé puisque les LDOSp de l'Al pour ces deux sites se trouvent dans une gamme d'énergie similaire. Ces calculs des LDOSp montrent que le pic d'absorption dans la région 2 n'est très probablement pas dû au aluminiums tri-coordiné comme suggéré dans la littérature [1] mais aux sites acides de Brønsted (pour des températures entre 300°C et 500°C) et aux aluminiums tétraédriques distordus et tri-masqués (pour une gamme de températures entre 500°C et 700°C). La signature des sites tri est, quant à elle, attendue dans la région 1 du spectre XANES. L'attribution, par Bokhoven et al., du pic d'absorption dans la région 2 aux Al tricoordinés avait été faite sur la base d'un modèle de cluster d'une zéolite Y de formule $\text{HAlSi}_{28}\text{O}_{78}$ pour laquelle plusieurs distorsions du site Al avait été testées pour mimer une désyhydroxylation des sites acides de Brønsted. Les distorsions n'avaient cependant pas été optimisées en géométrie et la densité totale du système n'avait pas été calculée de façon auto-cohérente, ce qui peut expliquer la mauvaise attribution de pic d'absorption dans ces travaux[1].

III.4 Calcul des densités d'états électroniques locales par DFT pour l'interprétation des spectres XANES : conclusion

Sur la base des calculs des LDOSp de l'aluminium nous avons pu attribuer les changements des spectres XANES observés lors du traitement thermique aux différents sites exposés par les zéolithes beta et mordénite. Nous avons ainsi observé que, plus les sites aluminium présentaient une structure distordue, plus les densités d'états électroniques p se trouvent délocalisées sur une large gamme d'énergie. Nous avons également montré que la structure des LDOSp de l'Al des sites distordus se présente sous la forme d'un « triplet » pour l'aluminium tétraédrique distordu alors que, pour les sites tri-masqués et tri, la LDOSp de l'Al est sous forme d'un « doublet ». L'écart d'énergie des deux pics de ce doublet est d'autant plus important que la structure est distordue (l'écart maximum, qui est observé pour les sites tri-coordiné, est de 4.2 eV). Les gammes de températures pour lesquelles on observe, par spectroscopie XANES, la formation des sites de Brønsted et des sites déshydroxylés sont bien en accord avec celles observées par spectroscopie IR et celles attendues par le calcul DFT (approche thermodynamique). Ceci confirme que notre attribution des signatures XANES est robuste et que la méthodologie utilisée pour le calcul des LDOSp et leur « calage » en énergie en utilisant la molécule d'eau comme référence interne, est pertinente pour l'interprétation des signatures XANES des structures zéolithiques au seuil K de l'aluminium.

Le pic d'absorption situé dans la région 2 du spectre expérimental, et dont l'intensité augmente avec la température de traitement thermique, a été attribué, d'une part à un prépic des LDOSp des sites acides de Brønsted et, d'autre part à la raie blanche des sites tétraédriques distordus et tri-masqués. Ce résultat remet en cause l'attribution proposée dans la littérature, ou le préseuil serait dû aux aluminiums tri coordinés. La signature spectrale de ces derniers est, d'après les calculs que nous avons réalisés, attendu à plus basse énergie et pourrait correspondre au signal peu intense observé dans la région 1 sur le spectre de la mordénite à 700°C. Compte tenu de la faible intensité de ce signal, il n'est pas possible de confirmer ou d'exclure définitivement la présence de sites tri lors de la déshydroxylation de zéolithes. Il est néanmoins possible d'affirmer que la désydroxylation des zéolithes aboutit très majoritairement à la formation de sites distordus qui peuvent présenter des coordinences tétraédrique ou tri-masqués. Bien que ces deux sites présentent des signatures différentes, ils restent cependant impossible à différencier sur la base des spectres XANES.

L'évolution des signatures XANES en fonction de la température et leur analyse à partir des calculs de LDOSp et des mesures IR nous a donc permis de confirmer la présence de sites

Al distordu, tri masqué et aussi probablement de sites Al tricoordinés en petite quantité (mordénite traitée à 700°C). Par ailleurs, la spectroscopie IR a permis d'établir qu'il existait deux types de sites acides (forts et faibles). Sur la base des données XANES et des calculs des LDOSp, il n'est possible de conclure quant à la force des différents sites de Lewis formés lors de la déshydroxylation. Pour cela, il faut calculer les fréquences de vibration du CO adsorbé sur les différentes géométries de l'Al identifiées par spectroscopie XANES au cours de déshydroxylation. Ceci fera l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

IV. Calcul des fréquences vibrationnelles par DFT pour l'interprétation des spectres infrarouge

IV.1 Méthodologie de calcul

IV.1.1 Calcul des fréquences vibrationnelles

Les fréquences harmoniques ($\tilde{\nu}$) sont calculées en calculant la matrice des dérivées secondes de l'énergie par rapport aux positions atomiques (matrice hessienne). Cette matrice est ensuite diagonalisée pour obtenir ses valeurs propres et ses vecteurs propres. Les valeurs propres de la matrice hessienne sont les fréquences de vibration et les vecteurs propres sont associés aux modes propres de vibration correspondants. En inspectant les modes propres de vibration, il est possible d'attribuer chaque fréquence de vibration calculée au mouvement caractéristique d'un groupement moléculaire.

IV.1.2 Calcul de la fréquence de vibration du CO libre et présentation des valeurs expérimentales en fonction de $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$

Le nombre d'onde de la vibration du CO libre est calculé à 2125 cm^{-1} contre une valeur expérimentale de 2140 cm^{-1} . Cet écart entre la modélisation et l'expérience est intrinsèque à la méthode de la fonctionnelle de la densité et a été reporté dans de nombreuses études [12], [13]. Pour rendre plus claire les comparaisons entre les résultats expérimentaux et les résultats de calcul, nous utiliserons, dans ce qui suit, les écarts de fréquence ($\Delta\tilde{\nu}_{CO}$) entre le CO libre et le CO adsorbé sur les différents sites. Ainsi, les résultats expérimentaux peuvent être résumés par le Tableau 1.

Zéolithe	Site	$\tilde{\nu}_{CO}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ (cm ⁻¹)
Beta	Brønsted	2175	+35
	Lewis faible	2192	+52
	Lewis fort(1)	2232	+92
	Lewis fort (2)	2245	+105
Mordénite	Brønsted	2177	+37
	Lewis faible	2200	+60
	Lewis fort	2225	+85

Tableau 1: Rappel des nombres d'onde des vibrations observées pour le CO adsorbé sur les différents sites des deux zéolites ainsi que de l'écart, $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ expérimental, par rapport à la vibration du CO libre.

IV.1.3 Effet des atomes non relaxés sur le calcul des fréquences

Le calcul des fréquences de vibration du monoxyde de carbone adsorbé nécessite de prendre en compte l'ensemble de la structure pour décrire finement l'effet de la structure sur les mouvements de la molécule adsorbée. Toutefois, pour économiser du temps de calcul, nous avons fait le choix de geler certaines positions atomiques: seuls les atomes dans le voisinage direct de la molécule adsorbée sont pris en compte lors du calcul de fréquence.

La Figure 17 représente trois exemples de tests effectués sur l'adsorption du CO sur un site Si en position T4 dans la zéolithe H-beta. Cette figure montre en bleu « les atomes gelés » au cours du calcul alors que les atomes « non gelés » sont représentés en rouge.

Nous cherchons à déterminer l'effet du nombre d'atomes non gelés sur les fréquences de vibrations calculées, en augmentant progressivement le nombre d'atomes non gelés (de 18 sur la Figure 17(a) à 34 sur la Figure 17(b) puis 103 sur la Figure 17(c)). Les trois fréquences de vibrations calculées montrent que le nombre d'atomes non gelés autour du CO ne modifie pas les fréquences calculées, puisque, dans les trois cas, le $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ est égal à 61 cm⁻¹.

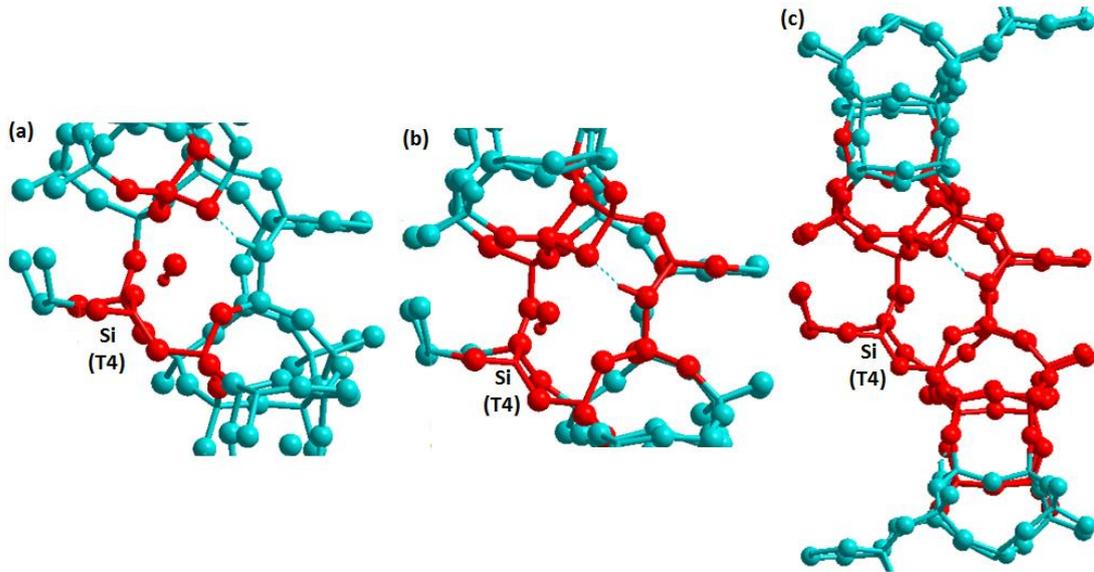


Figure 17 : Zéolithe H-beta lors de l'adsorption du CO sur un site Si (T4), les atomes représentés en rouges sont pris en compte lors du calcul des fréquences de vibration : (a) 18 atomes non gelés ($\Delta\tilde{\nu}_{CO}=61\text{cm}^{-1}$), (b) 34 atomes non gelés ($\Delta\tilde{\nu}_{CO}=61\text{cm}^{-1}$) et (c) 103 atomes non gelés ($\Delta\tilde{\nu}_{CO}=61\text{cm}^{-1}$).

IV.1.4 Calcul des fréquences de vibration des groupements OH

La région des vibrations des groupements hydroxyles est très riche en information. Toutefois la modélisation des fréquences de vibration des groupements hydroxyles est délicate et doit prendre en compte de manière très fine les effets anharmoniques [14]. Une telle étude serait sans aucun doute intéressante, mais va bien au-delà de ce qui a pu être entrepris dans le cadre de ce travail.

IV.1.5 Calcul des énergies d'adsorption

Les énergies d'adsorption ΔE_{ads} obtenues suite à l'adsorption du CO sur les différents sites des deux zéolithes sont calculées à partir de l'équation (Eq.7) :

$$\Delta E_{ads} = E_{Zéolithe+CO} - E_{Zéolithe} - E_{CO} \quad (\text{Eq.7})$$

Avec $E_{Zéolithe+CO}$ l'énergie du système CO plus zéolithe, $E_{Zéolithe}$ l'énergie de la zéolithe, et E_{CO} l'énergie de la molécule CO. Ces énergies sont fournies par les calculs VASP. Ainsi, une valeur négative correspond à une réaction exothermique et à une adsorption stable.

IV.2 Calcul des fréquences vibrationnelles par DFT pour l'interprétation des spectres IR : Résultats

IV.2.1 Fréquences vibrationnelles des sites de Brønsted en interaction avec le CO

IV.2.2 Cas de la Zéolithe H-Beta

La géométrie de la zéolithe Beta utilisée dans ce paragraphe, contient 5 sites acides de Brønsted dans sa maille élémentaire, pour reproduire le rapport Si/Al de la zéolithe beta utilisée dans les parties expérimentales. Ces sites sont répartis entre les grandes cages 12 MR et les petites cages 6MR. La localisation des sites a été choisie de telle sorte que les différents sites qui peuvent se former lors de la deshydroxylation sont représentés. Dans cette partie nous nous intéressons à l'adsorption de CO sur les sites acides de Brønsted. Toutes les géométries obtenues après adsorption du CO sur les sites Si-OH-Al sont représentées sur la Figure 18. Le Tableau 2 regroupe les données structurales et énergétiques ainsi que les $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ calculées.

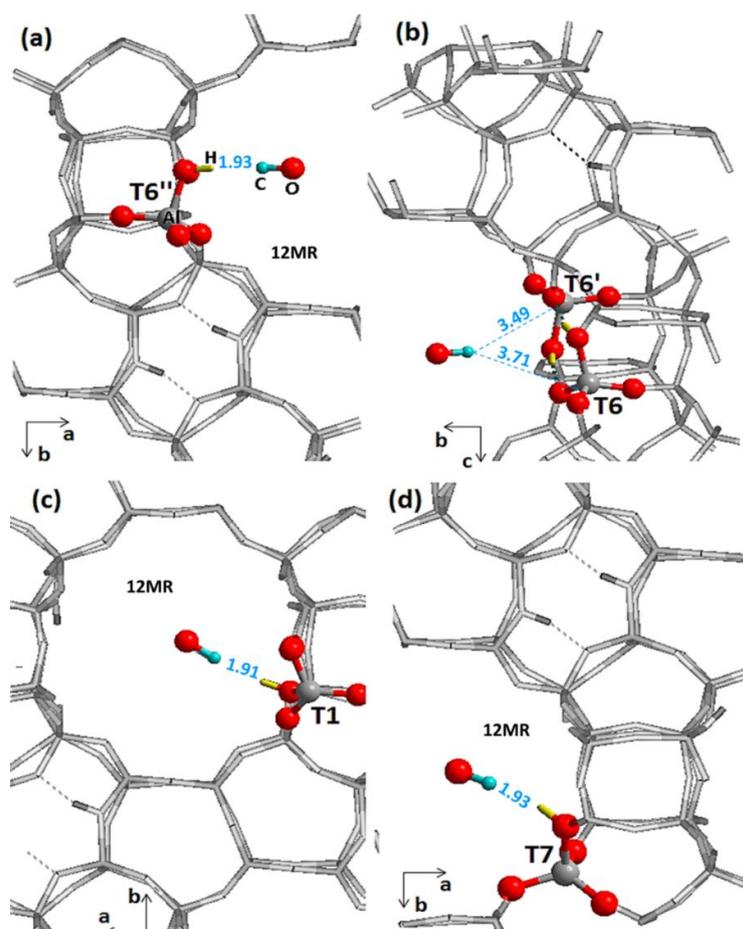


Figure 18 : Géométries des interactions entre le CO et les sites acides de Brønsted (T6, T6', T6'', T1 et T7) dans le modèle de zéolithe H-beta.

Les deux sites acides de Brønsted de la cage 6MR (T6 et T6', Figure 18) présentent un cas intéressant puisque l'adsorption de CO n'est, d'après les calculs, pas possible sur ces sites. En effet, les groupements hydroxyles présents dans cette cage forment des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène voisins qui sont plus fortes que les interactions qui pourraient se faire avec le CO. La présence de ces liaisons est clairement mise en évidence par les valeurs des longueurs de liaison OH avant l'adsorption du CO (Tableau 2) : 1.027 Å et 1.043 Å contre 0.98 Å pour les OH libres. Ainsi, même positionné initialement en interaction avec l'un ou l'autre des sites de Brønsted, le CO s'éloigne lors de l'optimisation de la géométrie et les liaisons hydrogène se reforment. La distance entre le CO et ces deux sites (3.49 Å et 3.71 Å) est suffisamment longue pour pouvoir conclure que le CO n'interagit pas avec ces sites acides. Cette conclusion est confirmée par la valeur de la longueur de la liaison CO qui est quasiment égale à celle du CO libre (1.144 Å). La très faible énergie d'adsorption et le très faible $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ sont dus à l'effet de la cage 6MR sur les propriétés de la molécule.

Pour les trois autres sites, on observe une augmentation de la longueur de la liaison OH et une diminution de la distance CO qui sont caractéristiques de l'interaction du monoxyde de carbone avec les sites de Brønsted. Pour ces trois sites, les énergies d'adsorption sont similaires (-15 à -20 kJ.mol⁻¹). Il en va de même pour la variation de la fréquence de vibration (+46 à +49 cm⁻¹). Les différents sites de Brønsted de la cage 12MR ne semblent pas différenciables sur la base de nos calculs.

Localisation du site*	Longueur OH avant CO (Å)	Longueur OH avec CO (Å)	Longueur CO (Å)	Distance OH...CO (Å)	ΔE_{ads} (kJ/mol)	$\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ (cm ⁻¹)
T6''(12MR)**	0.978	1.000	1.138	1.93	-17.46	49
T6 (6MR)**	1.027	1.024	1.143	3.71	-2.89	7
T6'(6MR)**	1.043	1.049	1.143	3.49	-2.89	7
T1(12MR)**	0.981	1.003	1.138	1.91	-15.53	49
T7(12MR)**	0.986	1.000	1.138	1.93	-19.39	46

* pour la localisation des sites, voir Figure 18, ** orientation du proton selon la cage indiquée dans le tableau

Tableau 2 : Variation des fréquences de vibration calculées $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ en interaction avec les sites acides de Brønsted. Les énergies d'adsorption ΔE_{ads} , les longueurs des liaisons OH, CO, ainsi que les distances séparant le groupement OH et la molécule CO en fonction de leur localisation dans les cages de la zéolithe beta sont également reportées dans ce tableau

IV.2.3 Cas de la zéolithe H-Mordénite

Bien que treize sites acides de Brønsted soient présents dans la mordénite, nous avons choisi d'étudier l'interaction d'une molécule de CO avec un seul des sites acides de Brønsted dans les cages 12MR. En effet, nous avons, dans le cas de la zéolithe beta, observé que les

différents sites d'une même cage ont des acidités très proches. Nous avons, de la même façon considéré un seul des sites acides de Brønsted de la cage 8MR. Les géométries d'adsorption du CO sur ces deux sites sont représentées sur la Figure 19. Les longueurs des liaisons OH-CO, les élongations du groupe hydroxyl des sites acides de Brønsted, les énergies d'adsorption du CO sur ces sites ainsi que les variations de fréquences de vibrations du CO ($\Delta\tilde{\nu}_{CO}$) sont rassemblées dans le Tableau 3.

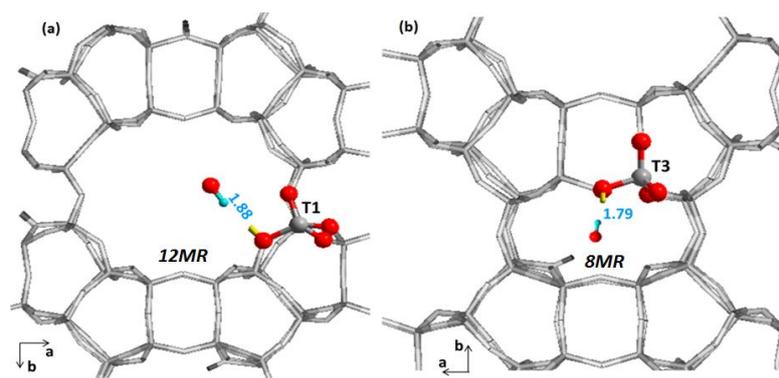


Figure 19 : Géométries de deux interactions entre le CO et les sites acides de Brønsted dans une zéolithe H-Mordénite : (a) CO-OH (dans la 12MR), (b) CO-OH (dans la 8MR)

Localisation du site*	Longueur OH avant CO (Å)	Longueur OH avec CO (Å)	Longueur CO (Å)	Distance OH...CO (Å)	ΔE_{ads} (kJ/mol)	$\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ calculée (cm^{-1})
T1 (12MR)	0.98	1.00	1.138	1.88	-32.20	41
T3(8MR)	0.99	1.01	1.135	1.79	-13.41	53

* pour la localisation des sites, voir la Figure 19

Tableau 3 : longueurs des liaisons OH, CO, distances OH -CO, énergies d'adsorption (ΔE_{ads}) et fréquences de vibration calculées $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ de la zéolithe H-mordénite.

A partir du Tableau 3, nous observons que la longueur de la liaison CO (1.138 Å) en interaction avec le site acide Brønsted T1, qui est localisé dans une cage 12MR, est identique à celle du CO dans les 12MR de la zéolithe beta. L'élongation de la liaison du groupe OH ainsi que la fréquence de vibration dans ces deux cas sont très similaires. Par contre, l'énergie d'adsorption du CO sur ce site est nettement supérieure à celle obtenue sur la zéolithe beta (-32.20 kJ/mol contre -19.39 kJ/mol).

L'adsorption du CO dans les cages 8MR de la mordénite est énergétiquement moins favorable (-13.41 kJ/mol) mais reste exothermique contrairement au cas de la H-beta où le CO n'interagissait pas avec les sites acides de Brønsted des cages 6MR. Nous remarquons que la distance entre le carbone du CO et le proton du pont Si-OH-Al est plus faible que dans le cas

de la 12MR. On observe également des fréquences qui sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans le cas de la zéolithe beta. Lukyanov et al. [15] et Maache et al. [18] considèrent que les bandes du CO adsorbé sur les sites acides de Brønsted dans les petites cages sont situées à plus faible nombre d'onde que celles du CO adsorbé sur les sites acides des canaux principaux (autrement dit, les sites acides des grands canaux sont plus forts). Les résultats infrarouges (discutés au chapitre II) confirment la présence de deux sites acides de force différentes avec la présence d'un faible épaulement à 2169 cm^{-1} en plus de la bande principale à 2177 cm^{-1} (sur le spectre de la mordénite traité à 700°C) que nous avons attribués respectivement au CO adsorbé sur les sites acides des petites cages et des canaux principaux. Ceci correspond à un $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 34 \cdot \text{cm}^{-1}$ pour les sites acides de Brønsted dans les 12MR contre $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 26 \cdot \text{cm}^{-1}$ pour les sites acides des 8MR.

Les $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ calculés sur les sites acides de Brønsted dans les 12MR ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 41 \cdot \text{cm}^{-1}$) et dans la cage 8MR ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 53 \cdot \text{cm}^{-1}$) sont donc en contradiction avec les résultats expérimentaux.

Ils sont, par contre, cohérents avec une étude précédente réalisée par Bucko et al. [16] qui reporte un $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ calculé de 46 cm^{-1} dans les cages 12MR contre $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 60\text{ cm}^{-1}$ dans les cages 8MR de la mordénite. Ces auteurs proposent une explication pour cette contradiction entre valeurs calculées et valeurs expérimentales. En effet, d'après eux, en plus de l'interaction avec le proton du site acide de Brønsted, le CO est soumis aux interactions répulsives issues des proches atomes d'oxygène réseaux dans ces petites cages. Ces effets répulsifs seraient à l'origine de la surestimation des fréquences de vibration des molécules de CO adsorbées sur les sites acides de Brønsted des petites cages.

V. Fréquences vibrationnelles du CO en interaction avec les sites déshydratés

Nous allons étudier dans ce paragraphe l'interaction du monoxyde de carbone avec les sites acides de Lewis formés suite à la déshydroxylation des sites acides de Brønsted dans les zéolithes mordénite et beta. Rappelons que, expérimentalement, deux types de sites acides de Lewis (faibles et forts, voir Tableau 1) sont observés dans le cas de la mordénite tandis que trois types sont signalés dans le cas de la beta. Comme nous l'avons déjà montré au cours du chapitre III, trois types distincts de sites Al sont formés par la déshydroxylation: les sites Al tétraédriques distordus, Al tétraédriques fortement distordus (ou tri-masqués) et les Al tri-

coordinés. En plus de ces sites Al, nous nous intéresserons également au cours de ce chapitre à l'interaction du CO avec les sites Si tri-coordinés qui sont formés simultanément. En effet, suite à la déshydroxylation des sites acides de Brønsted (Si-OH-Al) on observe la formation de sites Si (voir Figure 12, p174) sous coordinés qui peuvent être considérés comme des sites acides de Lewis quand ils n'arrivent pas à rétablir leur coordinance tétraédrique.

Au cours du chapitre III, nous avons étudié la déshydroxylation de chacun des sites T1, T2, ..., T9 dans une zéolithe beta présentant un rapport Si/Al= 31 (deux Si ont été substitués par deux Al et deux H). Nous utiliserons dans un premier temps ces modèles géométriques pour calculer les fréquences de vibration du CO adsorbé sur différents types de sites déshydratés. Nous extrapolerons ensuite les résultats ainsi obtenus pour une zéolithe beta ayant un rapport Si/Al= 31 au modèle de zéolithe beta présentant ratio Si/Al similaire à celui de la zéolithe beta utilisée dans la partie expérimentale (Si/Al=12.5).

V.1.1 Cas de l'adsorption du CO sur les sites Al tri-coordinés

Nous rappelons dans la Figure 20, les positions des différents sites T dans la zéolithe beta, vus selon les directions (100) et (010) avant déshydroxylation. La Figure 21 représente les géométries obtenues suite à l'adsorption du CO sur trois sites Al tri-coordiné positionnés en T9, T3 et T4.

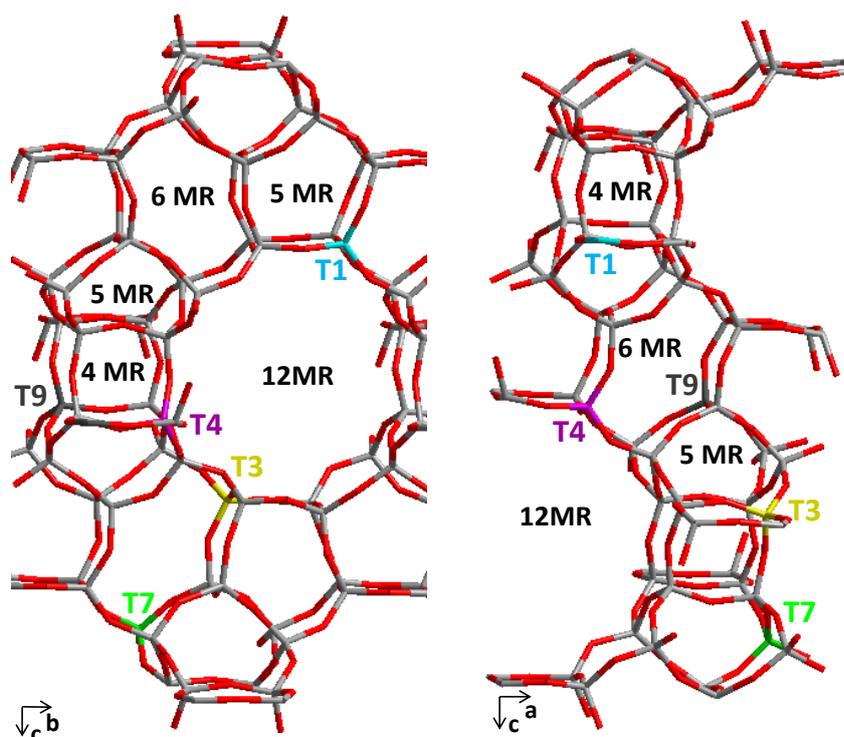


Figure 20: Zéolithe beta vue suivant les deux directions (100) et (010), avant déshydroxylation. Les sites T1, T3, T4, T7 et T9 qui sont impliqués dans la déshydroxylation sont représentés.

Pour chacune des trois géométries représentées dans la Figure 21, nous rapportons, dans le Tableau 4 les fréquences de vibration calculées ($\Delta\tilde{\nu}_{CO}$: différence entre la fréquence de vibration du CO en interaction avec les sites Al tri-coordinés et la fréquence de vibration du CO libre). Les données énergétiques (énergies d'adsorption du CO) ainsi que les données structurales (distance CO...Al et longueur de liaison CO) relatives aux trois géométries.

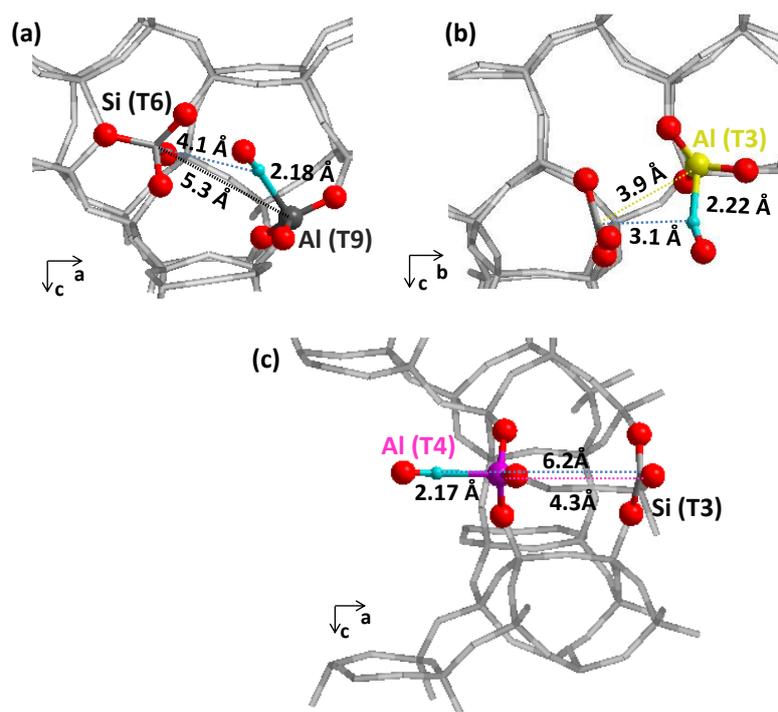


Figure 21: Géométries de l'interaction du CO avec trois sites Al tri-coordinés de la zéolithe beta déshydroxylée (Si/Al=31): (a) Al tri-coordiné en position T9, (b) Al tri-coordiné en position T3 et (c) Al tri-coordiné en position T4.

Localisation du site*	Longueur de la liaison CO (Å)	Distance de la liaison CO-Al (Å)	ΔE_{ads} (kJ/mol)	$\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ calculées (cm ⁻¹)	Distance Si-CO (Å)	Distance Si-Al (Å)
T9	1.137	2.18	-41.34	52	4.1	5.3
T3	1.138	2.21	-47.86	39	3.1	3.9
T4	1.135	2.17	-63.68	68	6.2	4.3

*pour la localisation des sites, voir la Figure 21

Tableau 4: $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ calculées pour le CO en interaction avec les sites Al tri-coordinés de la zéolithe beta (Si/Al = 31). Les énergies d'adsorption (ΔE_{ads}), les longueurs des liaisons CO, les distances séparant le CO de l'aluminium, le CO du Si et les distances Si-Al sont aussi répertoriées dans le tableau.

Pour la géométrie représentée dans la Figure 21 (a), l'adsorption du CO se fait sur un site Al tri-coordiné localisé en T9 qui se trouve en face d'un site silicium (localisé en T6) en

coordinnence tétraédrique. L'énergie d'adsorption du CO est de -41.34 kJ/mol et la distance CO-Al est de 2.18 Å montrant une adsorption favorable du CO. La fréquence de vibration du CO adsorbée est déplacée de 52 cm⁻¹ par rapport à la fréquence de vibration du CO libre.

Pour la géométrie représentée dans la Figure 21 (b), l'adsorption du CO se fait sur un site Al tri-coordiné localisé en T3 qui se trouve en face d'un site Si tri-coordiné (site T7). La distance Si...CO est égal à 3.1 Å. La longueur de la liaison entre le CO et Al tri est de 2.21 Å, soit une valeur légèrement supérieure à celle obtenue pour la géométrie précédente. On note une énergie d'adsorption favorable ($\Delta E_{ads} = -47.86$ kJ/mol) et une variation de fréquence de vibration $\Delta \tilde{\nu}_{CO}$ de 39 cm⁻¹ plus faible que celle observé dans la géométrie décrite plus haut. Ceci est dû à une distance de liaison Al-CO et une liaison CO plus longues.

Pour expliquer la différence entre fréquences de vibration du CO observées pour les deux géométries présentées plus haut, on peut, dans un premier temps, considéré qu'elle est due à la différence dans l'environnement des sites Al tri-coordinés. En effet, dans un cas, l'Al est en face d'un site Si tri-coordiné (Figure 21 (b)) alors que, dans l'autre cas, l'Al est en face d'un site Si tétraédrique (Figure 21 (a)). Dans le premier cas, le site Si tri-coordiné se trouve à une distance de 3.1 Å de la molécule CO. D'après ce que nous avons observé dans le chapitre III, des distances de cet ordre de grandeur entre un Si tri et un oxygène du réseau de la zéolithe sont suffisamment faibles, à conditions que les contraintes géométriques ne soient pas trop importantes, pour conduire à une réorganisation de la structure et l'établissement d'une quatrième liaison Si-O covalente.

Pour confirmer un possible effet du site Si tri voisin sur la fréquence de vibration des CO adsorbés sur les sites Al-Tri, nous avons considéré le cas de l'adsorption du CO sur un Al-tri localisé en T4. Sur ce site, le Si-tri est très éloigné du CO et aucune interaction Si-CO n'est possible (Figure 21(c)). Nous obtenons pour cette nouvelle configuration une énergie d'adsorption du CO favorable (-63.68 kJ/mol) et le $\Delta \tilde{\nu}_{CO}$ est de 68 cm⁻¹, soit une valeur nettement plus élevée que la valeur de 39 cm⁻¹, obtenue pour le cas où le CO se trouve à proximité du site Si-tri (Figure 21(b)). Ceci confirme l'effet « perturbateur » d'un Si-tri sur la fréquence de vibration de CO adsorbé sur un Al tri-coordiné. Ainsi l'environnement local du site Al tri-coordiné peut avoir une influence majeure sur la fréquence de vibration du CO.

En comparant les différentes énergies d'adsorption et les fréquences de vibration calculées, nous remarquons que nous ne pouvons pas relier les énergies ΔE_{ads} du CO aux $\Delta \tilde{\nu}_{CO}$. Cependant nous pouvons noter que, comme attendu, la fréquence de vibration est bien

sensible aux longueurs de liaisons CO et aux distances Al-CO: la fréquence de vibration est d'autant plus élevée que la longueur CO et la distance Al-CO sont courtes.

Expérimentalement, la bande de fréquence IR correspondante au CO adsorbé sur les sites de Lewis faible est assez large et l'écart calculé ici entre le CO adsorbé et le CO libre est compris entre 44 et 65 cm^{-1} . On peut donc considérer, sur la base des calculs que nous avons effectués, que le site aluminium tri-coordiné est un site acide de Lewis faible.

V.1.2 Cas de l'adsorption du CO sur les sites Si tri-coordinés

Dans cette partie nous allons étudier l'adsorption du CO sur les sites Si tri-coordinés. La Figure 22 représente les géométries optimisées obtenues suite à l'adsorption du CO sur trois sites Si tri-coordiné en position T9, T3 et T4. Les données énergétiques, vibrationnelles et structurales pour ces deux géométries sont regroupés dans tableau 6.

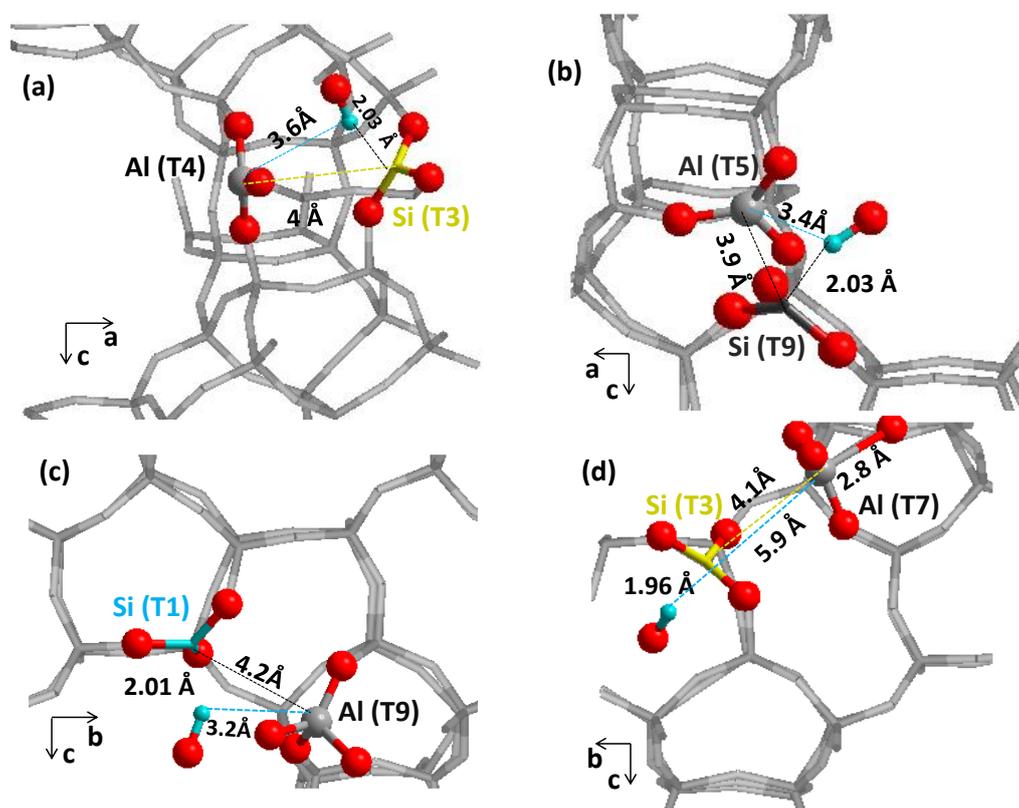


Figure 22: Géométries de l'interaction entre le CO et les sites Si tri-coordinés: (a) Si en position T3, (b) Si en position T9 (c) Si en position T4 et (d) Si en position T3 et le CO dans une cage 5MR.

Les figures 22(a) et (b) représentent respectivement les géométries obtenues suite à l'adsorption du CO sur les sites Si tri-coordinés T3 et T9. Ces sites Si se trouvent à proximité de sites Al tri-coordinés. L'adsorption du CO sur les sites T3 et T9 est favorable (-54 kJ/mol et -79.11 kJ/mol respectivement). La longueur de liaison CO est similaire pour les deux

géométries (2.03 Å). Le CO est éloignée de l'Al de 3.36 Å (Figure 22 (a)) et 3.4 Å (Figure 22 (b)). Ces deux géométries bien que très similaires montrent un décalage de fréquences de vibration ($\Delta\tilde{\nu}_{CO} = 59 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 22 (a)) et $\Delta\tilde{\nu}_{CO} = 69 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 22 (b))).

Le cas de la figure 22 (c) est celui de l'adsorption du CO sur un site Si tri-coordiné en face d'un Al ayant rétabli sa quatrième liaison Al-O (Al tétraédrique distordu). L'énergie d'adsorption dans ce cas est de -98.29 kJ/mol, soit une valeur nettement plus élevée que les énergies d'adsorption obtenues pour les structures présentées sur les figures 22(a) et (b). Une possible explication est que la coordinence de l'aluminium étant saturée, la molécule CO n'est pas « perturbée » par la présence, dans son voisinage direct, de sites insaturés qui peuvent diminuer son énergie d'adsorption sur le site Si tri-coordiné. Néanmoins cette forte énergie d'adsorption n'est pas corrélée à une fréquence de vibration particulièrement élevée ($\Delta\tilde{\nu}_{CO} = 64 \text{ cm}^{-1}$).

La Figure 22 (d) montre l'adsorption du CO sur un site Si tri-coordiné en position T3 dans la petite cage 5MR en face d'un site Al tri. La longueur de liaison entre le CO et le Si tri-coordiné est de 1.96 Å. L'énergie d'adsorption obtenue pour cette configuration est positive (+55.15 kJ/mol) ce qui exclut ce mode d'adsorption. Notons que le site Si T3 a déjà été testé dans le modèle de la Figure 22 (a) et correspondait alors à une énergie d'adsorption calculée favorable (-54.0 KJ/mol). La différence entre ces deux géométries est la localisation de la molécule CO qui est localisée dans le grand canal pour l'interaction représentée sur la Figure 22 (a) et dans la petite cage pour l'interaction représentée sur la Figure 22 (d). Ceci montre que c'est la localisation de la molécule CO et non le site sondé (site T3 dans les deux cas) qui est responsable d'une énergie d'adsorption positive la configuration représentée sur la Figure 22 (d).

Localisation du site*	Longueur CO (Å)	Distance Si-CO (Å)	ΔE_{ads} (kJ/mol)	$\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ Calculées (cm ⁻¹)	Distance Al-CO (Å)	Distance Si-Al (Å)
T3(Si)-T4(Al)	1.135	2.03	-54.0	59	3.6	4
T9(Si)-T5(Al)	1.134	2.03	-79.11	69	3.4	3.9
T1(Si)-T9(Al)	1.135	2.01	-98.29	64	3.2	4.2
T3(Si)-T7(Al)	-	-	55.15	-	5.9	4.1
T9(Si)-T5(Al)	1.134	2.01	-112.89	80	6.3	4.4

* pour la localisation des sites, voir les Figures 22 et 23

Tableau 5: Fréquences de vibration $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ en interaction avec les sites déshydratés calculés pour la zéolite beta. Les longueurs des liaisons CO, les énergies d'adsorption (ΔE_{ads}) ainsi que les distances séparant CO de l'aluminium, CO du Si et Si-Al dans chacun des cas de la figure 22 et 23(a) sont listées

Pour les trois configurations pour lesquelles l'adsorption de CO a effectivement lieu (figures 22(a),(b) et (c)), la molécule de CO est localisée entre un site Al (de coordinence tri ou tétraédrique) et un site Si tri. Pour ces trois géométries on observe un $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ de l'ordre du $64 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. La géométrie d'adsorption du CO représentée sur la Figure 23 (a) est différente puisque le CO est adsorbé sur le site Si tri-coordiné (T9), mais contrairement à la Figure 22(b), la molécule CO est placée du côté opposé au site Al tri-coordiné (T5). On peut rapprocher cette configuration de celle représentée sur la Figure 21(c) (cas de l'adsorption d'une molécule de CO en configuration « isolée », la figure est reproduite en (b) de la Figure 23 pour faciliter la comparaison). Pour ces deux sites, on s'attend à ce que la fréquence de vibration de CO soit due uniquement à la nature du site sur lequel il s'est adsorbé (sans contribution d'un voisin). Pour ces deux géométries, l'énergie d'adsorption est plus favorable que pour les sites pour lesquels un voisin sous-coordiné est présent (énergie d'adsorption de -63.68 kJ/mol pour l'adsorption du CO sur le site Si tri et -112.89 kJ/mol pour l'adsorption du CO sur le site Al tri). On observe également que ces deux géométries montrent les $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ les plus élevés : 68 cm^{-1} contre des valeurs allant de 39 à 52 cm^{-1} pour les $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ relatives à l'adsorption du CO sur les sites Al tri (Figure 21) et 80 cm^{-1} pour une moyenne de 65 cm^{-1} pour les $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ relatives à l'adsorption du CO sur les sites Si-tri (Figure 22). Ainsi la fréquence de vibration du CO est d'autant plus élevée que la molécule du CO ne « voit » dans son entourage immédiat que le site adsorbant (Al-tri ou Si-tri). La présence d'autres sites non saturés dans le voisinage immédiat de la molécule CO semble induire « des perturbations » dans l'adsorption de la molécule CO et un déplacement vers des fréquences de vibration plus faibles.

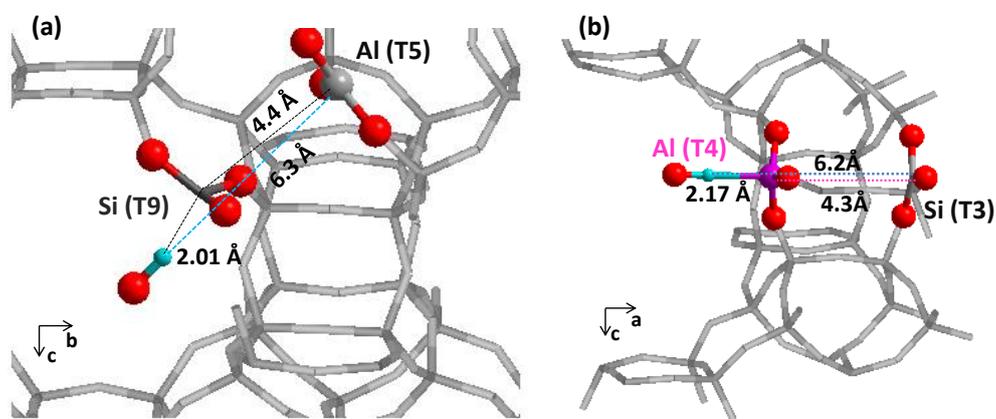


Figure 23: Géométries de l'interaction entre le CO avec le site Si (T9) en (a) et le site Al (T4) en (b).

V.2 Fréquences vibrationnelles du CO en interaction avec les sites déshydratés de la zéolithe H-beta (Si/Al=31) : Conclusion

Au cours de cette partie, nous avons étudié l'adsorption du CO sur les sites acides de Lewis Si-tri et Al-tri formés au cours de la déshydroxylation d'une zéolithe beta de ratio Si/Al=31. En comparant les différentes fréquences de vibration calculées avec les énergies d'adsorption du CO correspondantes, nous n'avons pas pu établir un lien direct entre énergies d'adsorption et fréquences de vibration. Nous rappelons que l'énergie d'adsorption mesure la force de liaison entre la molécule CO et le site adsorbant et par conséquent le caractère acide de ce dernier (le CO étant une base faible). De ce fait, on attendrait que la fréquence de vibration du CO adsorbé augmente avec l'énergie d'adsorption. Cette corrélation n'est pas observée dans nos calculs ce qui a tendance à montrer que d'autres facteurs, autre que la force de l'acidité du site adsorbant, peuvent déterminer la fréquence de vibration du CO. Dans notre étude, nous avons observé que l'environnement du site de Lewis sondé ainsi que la localisation de la molécule CO peuvent entraîner des changements dans la valeur de la fréquence de vibration du CO calculée.

Sur la base de ces premiers résultats il ne semble pas possible d'utiliser le CO comme molécule sonde pour discriminer les différentes acidités de Lewis de la zéolithe H-beta. En effet, la localisation de la molécule CO peut influencer la valeur de la fréquence de CO. Prenons par exemple le cas des géométries des figures 22 (b) ($\Delta\tilde{\nu}_{CO}=69\text{ cm}^{-1}$) et 23 (a) ($\Delta\tilde{\nu}_{CO}=80\text{ cm}^{-1}$), qui ont été reproduite sur la Figure 24 pour faciliter leur comparaison. Pour ces deux géométries, le même site est sondé (Si tri (T9)), dans le même environnement et seule la position du CO change : dans un cas le CO est localisé du côté du site T9 alors que dans la deuxième configuration le CO se trouve localisé entre les sites T5 et T9.

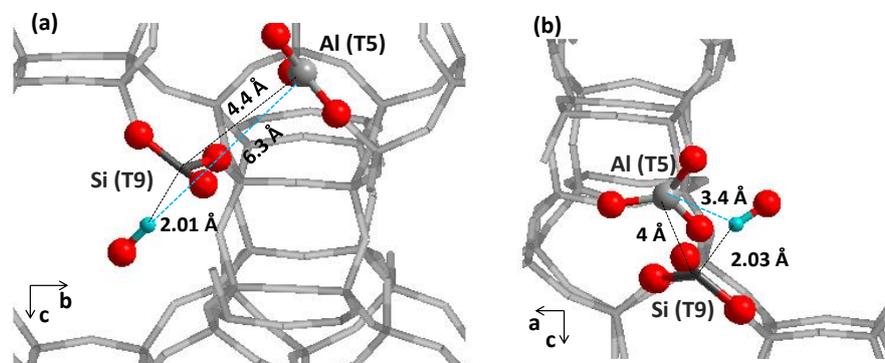


Figure 24: Adsorption du CO suivant deux positions différentes : (a) CO s'adsorbe sur Si(T9) du côté opposé à l'Al(T5) et (b) CO s'adsorbe sur Si(T9) en face d'un Al(T5). Les distances Si-CO, Al-CO et Si-Al ainsi que les distances entre les sites Si et Al sont indiquées dans chacun des cas.

Le calcul de fréquence de vibration montre un écart de 11 cm^{-1} entre les deux configurations. Ainsi pour ces deux géométries où le CO sonde un même site de Lewis, la fréquence de vibration du CO est différente. De plus, nos calculs montrent des écarts qui peuvent aller jusqu'à 10 cm^{-1} pour deux sites Si_{tri} assez similaires (figures 22 (a) et (b)) et de 20 cm^{-1} pour un même site mais une localisation différente de la molécule de CO (figures 23 (a) et (b)).

La question de la pertinence de l'utilisation de la molécule CO comme une sonde de l'acidité des zéolithes a déjà été discutée par Leydier et al. dans le cas des sites acides de Brønsted de la silice alumine[17]. Ces auteurs concluent également qu'il n'est pas possible de corréler l'énergie d'adsorption de la molécule de CO à sa fréquence de vibration et ont mis en évidence une corrélation linéaire entre la fréquence de vibration et le champ électrostatique local (champ électrostatique calculé à la position CO). En effet le CO possède un moment dipolaire qui peut interagir avec un champ électrostatique : selon l'environnement du site acide sondé, ce champ électrostatique peut être plus ou moins homogène: quand le CO se trouve entre deux sites de Lewis (un Al tri et un Si tri) le champ électrostatique est plus homogène que quand le CO se trouve en interaction avec un seul site insaturé. Dans nos calculs sur l'adsorption de CO sur les sites acides de Lewis, nous avons systématiquement observé que, quand le CO est adsorbé sur un site de manière à avoir d'autres sites insaturés dans son voisinage, la fréquence de vibration et l'énergie d'adsorption sont plus faibles que quand il est adsorbé dans une configuration isolée ce qui a tendance à montrer que l'homogénéité du champ électrostatique diminue la fréquence de vibration ce qui est en accord avec les résultats de Leydier et al [17].

Pour une adsorption sur un site de Lewis Al_{tri} ou Si_{tri} , les énergies d'adsorption lorsque le CO est adsorbé en configuration « isolée » sont toujours les plus élevées. On peut donc conclure que le CO va uniquement s'adsorber en configuration « isolée » puisque c'est la configuration la plus favorable énergétiquement. Néanmoins dans nos calculs nous n'avons pas testé l'ensemble des sites formés suite à la déshydroxylation de la zéolithe et il est possible que, dans certains cas et à cause des contraintes géométriques de la zéolithe, il ne soit pas possible d'adsorber le CO dans la configuration « isolée » et qu'on obtienne, par conséquent, des fréquences de vibration basses correspondant à la localisation du CO entre deux sites insaturés.

Expérimentalement, la bande de fréquence IR correspondant au CO adsorbé sur les sites de Lewis faibles (voir Figure 25) est assez large et l'écart calculé ici entre le CO adsorbé sur les différents sites Al_{tri} et le CO libre est compris entre 39 et 65 cm^{-1} . On peut alors considérer que les sites aluminiums tricoordinés sont des sites acides de Lewis faibles.

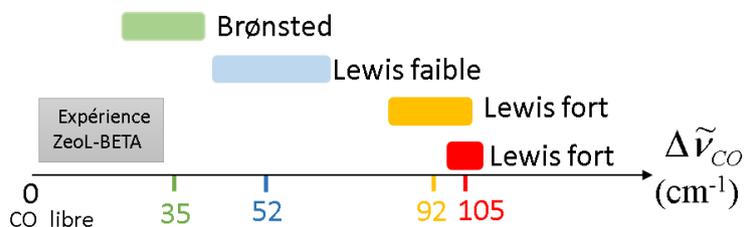


Figure 25 : $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ expérimentaux obtenus d'après chapitre II, paragraphe IV.4.

L'écart calculé entre le CO adsorbé sur les sites Si_{tri} et le CO libre est compris entre 59 et 80 cm^{-1} , cette gamme de fréquences est plus élevée que celle observée pour les Al tricoordinés et se rapproche pour ses valeurs les plus hautes (lorsque le CO est adsorbé en configuration « isolée ») de la gamme de fréquences observées pour les sites acides de Lewis forts (entre $\Delta\tilde{\nu}_{CO} = 80cm^{-1}$ et $\Delta\tilde{\nu}_{CO} = 107cm^{-1}$, voir Figure 25) ce qui laisse penser que certains sites acides de Lewis forts de la zéolithe beta pourraient être des sites Si tricoordinés formés lors de la déshydroxylation des sites de Brønsted.

Ces résultats ont été obtenus pour des zéolithes beta présentant des ratios Si/Al=31, ce qui nous a permis d'étudier individuellement une plus grande diversité de sites de Lewis (de coordinence tri) ce qui n'aurait pas pu être possible dans notre modèle de zéolithe choisie. Dans le paragraphe suivant nous allons présenter les fréquences de vibration du CO obtenues pour un ratio Si/Al=12.5, qui est le ratio expérimental.

V.3 Extrapolation des résultats au cas d'une zéolithe beta Si/Al=12.5

Nous allons étudier ici l'adsorption du CO sur les sites acides exposés par la zéolithe beta ayant un ratio Si/Al = 12.5.

Les Figure 26(a), (c) et (e) représentent trois structures ayant pour géométries initiales (avant optimisation de géométries) le CO adsorbé sur les site Al tri-coordiné (T7), site Al tétraédrique distordu (T6) et site Al tétraédrique fortement distordu (tri-masqué, T1). Les figures 26 (b) et (d) montrent des structures géométriques ou le CO est adsorbé dans une configuration « isolé » sur les sites Si Al (T6) et Al(T7). Les données énergétiques, vibrationnelles et structurales pour ces deux géométries sont regroupées dans Tableau 6.

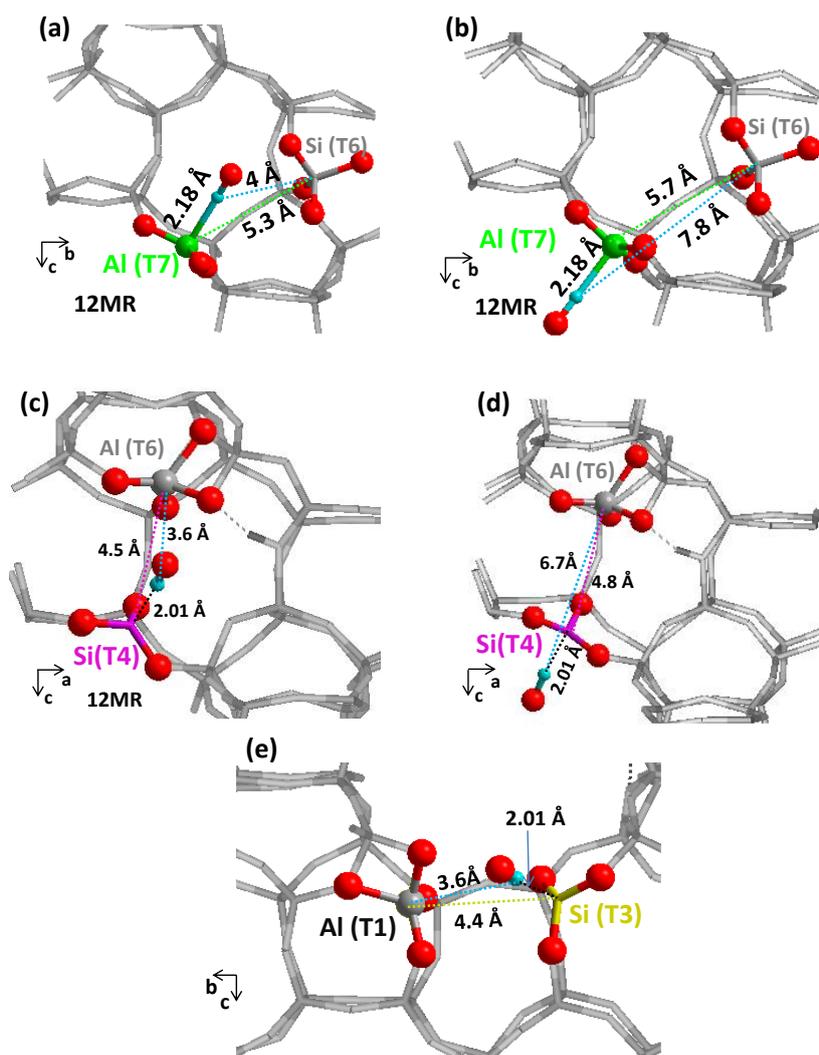


Figure 26: Cinq modèles géométriques modélisant l'interaction entre la molécule CO et les trois types de sites Al réseaux obtenus après déshydroxylation de la zéolithe beta : (a) CO adsorbé initialement sur un Al tri-coordiné en position T7 et en face du Si (T6), (b) CO adsorbé initialement sur le site Al(T7) en configuration « isolé », (c) CO adsorbé initialement sur un site Al(T6) tétraédrique distordu , (d) CO adsorbé sur le le Si (T4) en configuration « isolée et (e) CO adsorbé initialement adsorbé sur un site Al tétraédrique fortement distordu en position T1.

Localisation du site*	Longueur CO (Å)	Distance (Å)	ΔE_{ads} (kJ/mol)	$\Delta \tilde{\nu}_{CO}$ calculées (cm ⁻¹)	Distance Al-CO(Å)	Distance Si-Al(Å)
(a)Al _{tri} (T7)	1.136	2.18	-43.79	55	3.6	4.0
(b)Al _{tri} (T7)	1.136	2.18	-56.43	61	3.4	3.9
(c)Si _{tri} (T4)	1.135	2.01	-78.6	61	3.2	4.2
(d)Si _{tri} (T4)	1.134	2.01	-90.25	78	5.9	4.1
(e)Si _{tri} (T3)	1.132	2.01	-95.07	87	6.3	4.4

* pour la localisation des sites, voir la Figure 26

Tableau 6: Fréquences de vibration $\Delta \tilde{\nu}_{CO}$ en interaction avec les sites déshydroxylés calculés pour la zéolithe beta (Si/Al= 12.5). Les longueurs des liaisons CO, les énergies d'adsorption (ΔE_{ads}); les distances séparant CO de ses voisins aluminium et silicium sont également listées.

V.3.1 Cas de l'adsorption du CO sur les sites Al tri-coordinés

La fréquence de vibration du CO adsorbé sur le site Al tri-coordiné est déplacée de 55 cm^{-1} par rapport au CO libre. Cette adsorption est favorable énergétiquement ($\Delta E_{ads} = -43.79 \text{ KJ/mol}$) avec une longueur de liaison CO de 2.18 \AA . Ce calcul peut être comparé à celui obtenu suite à l'adsorption du CO sur l'Al tri-coordiné (T9) de la Figure 21(a) (p192). En effet pour ces deux structures, les environnements chimiques des sites aluminiums tri-coordinés sont similaires: le Si (en face de l'Al) est de symétrie tétraédrique dans les deux cas. On remarque également que la fréquence de vibration dans cette nouvelle structure est très proche à celle présentée dans la Figure 21 (a) (52 cm^{-1}). Comme nous l'avons discuté précédemment il est difficile de relier cette différence de fréquence de vibration à l'énergie d'adsorption, cependant la fréquence de vibration du CO nous permet de situer ce site Al de Lewis dans la zone des sites acides faibles. Sur la Figure 26(b), nous avons placé le CO dans une cage 12MR, du côté de l'aluminium et éloigné de 7.8 \AA du Si. Comme observé pour le cas des zéolithes de ratio Si/Al=31 (Figure 21(c) p192), la fréquence de vibration calculée ainsi que l'énergie d'adsorption sont plus élevées que celles obtenues dans le cas de l'adsorption du CO sur un Al tri-coordiné en face d'un Si tri-coordiné.

V.3.2 Cas de l'adsorption du CO sur le site Al tétraédrique distordu

Le site Al T6 présente une géométrie tétraédrique distordue (voir Figure 26(c)). Comme nous l'avons déjà discuté, au cours du processus de déshydroxylation, l'aluminium T6 va rétablir sa coordinence tétraédrique en se liant à un oxygène du réseau de la zéolithe. Cette nouvelle liaison Al-O est longue (1.98 \AA) en comparaison aux trois autres liaisons Al-O du tétraèdre (1.70 \AA). En positionnant initialement le CO de manière à ce que l'atome de carbone pointe vers l'atome aluminium, après optimisation de géométrie on observe le retournement de la molécule de CO et son déplacement vers le silicium tri-coordiné (Figure 26(c)). Ainsi, une liaison Si-CO de longueur 2.01 \AA est formée. Cette structure est énergétiquement favorable ($\Delta E_{ads} = -78.6 \text{ kJ/mol}$). Notons que cette valeur d'énergie d'adsorption est plus importante que celle du CO sur Al tri-coordiné ($\Delta E_{ads} = -43.79 \text{ kJ/mol}$). Notons également que, pour cette configuration, l'adsorption du CO sur le Si_{tri} est beaucoup plus favorable énergétiquement pour la configuration Figure 26(d) ($\Delta E_{ads} = -90.25 \text{ kJ/mol}$) pour laquelle le CO s'adsorbe sans avoir une interaction avec l'aluminium tétraédrique distordu. La fréquence

de vibration du CO de la géométrie de la Figure 26(d) ($\Delta\tilde{\nu}_{CO}=78\text{ cm}^{-1}$) est également plus élevée que celle de la Figure 26(c) ($\Delta\tilde{\nu}_{CO}=61\text{ cm}^{-1}$).

V.3.3 Cas de l'adsorption du CO sur un site Al tétraédrique fortement distordu

Le site acide T1 formé de la H-beta est un site tétraédrique fortement distordu. En effet, à la suite de sa déshydroxylation, ce site forme une longue liaison avec un des atomes d'oxygène du réseau. On observe, pour ce site, une forte distorsion au niveau des angles et un écart significatif par rapport à la symétrie tétraédrique. En positionnant initialement le CO de manière à ce que l'atome de carbone pointe vers l'atome aluminium, on observe, après l'étape d'optimisation de géométrie, que la molécule de CO s'est retournée et déplacée vers le silicium tri-coordiné : l'adsorption du CO se fait donc sur le silicium et non l'aluminium (Figure 26(e)). Ainsi, une liaison Si-CO de 2.01 Å est formée avec une forte énergie d'adsorption du CO pour ce site (-95.07 kJ/mol). Dans ce cas une variation de 87 cm^{-1} par rapport à la fréquence du CO libre est observée. Cette variation de fréquence est très importante, bien que le CO ne soit pas adsorbé de manière « isolé ». On note que la distance Al-CO est déjà très élevée pour cette configuration. Il est donc possible que l'influence de l'Al soit trop faible pour perturber la fréquence de vibration du CO.

V.4 Fréquences vibrationnelles du CO en interaction avec les sites déshydratés de la zéolithe Beta : Conclusion

V.4.1 Corrélations de fréquences de vibration du CO avec les énergies d'adsorption du CO et les distances Si—CO et Al—CO

Le calcul des fréquences de vibration du CO adsorbé sur les sites de Lewis des zéolithes beta présentant deux ratios Si/Al différents montre, dans les deux cas, qu'il n'est pas possible de corréler la fréquence de vibration du CO à son énergie d'adsorption. Néanmoins nous avons observé que l'environnement du site de Lewis sondé ainsi que la localisation de la molécule CO peut influencer sur la valeur calculée de la fréquence de vibration du CO. Sur la base de la littérature cet effet serait dû à la polarisation de la molécule CO induit par un champ électrostatique local[17]. Pour confirmer cet effet, nous avons représenté sur la Figure 27, pour l'ensemble des structures calculées, l'évolution de l'énergie d'adsorption du CO en fonction la variation de fréquence de vibration (Figure 27A pour le CO adsorbé sur le Si_{tri}, Figure 27C pour le CO adsorbé sur le Al_{tri}). Les deux figures confirment qu'il n'existe pas de

corrélation entre l'énergie d'adsorption et la fréquence de vibration du CO comme déjà commenté tout au long de cette partie du chapitre.

Les figures 27B et D montrent qu'il existe, par contre, une corrélation entre les distances CO—Al (CO adsorbé sur le Si_{tri}) et CO—Si (CO adsorbé sur le Al_{tri}) et les fréquences de vibration correspondantes. Sur la Figure 27B, nous avons représenté, pour un CO adsorbé sur un Si_{tri}, les valeurs des distances CO—Al en fonction de la variation de la fréquence de vibration (l'Al correspond, soit à un site Al insaturé en coordinence tri, soit à un site Al saturé en coordinence tétraédrique distordue, soit à un site Al tétraédrique non distordu, se trouvant à proximité de la molécule de CO). Sur cette figure, on distingue deux zones : une première zone correspondant à des distances CO—Al courtes (3-4Å) et des fréquences de vibration faibles (59-70 cm⁻¹) et seconde zone correspondant à des distances CO—Al longues (5.5-6Å) et des fréquences de vibrations élevées (78-87 cm⁻¹). De la même façon nous avons présenté, pour un CO adsorbé sur un Al_{tri} (Figure 27D), les valeurs des distances CO—Si en fonction de la fréquence de vibration (le Si correspond, soit à un site insaturé Si_{tri}, soit à un site saturé Si_{Td} se trouvant à proximité de la molécule de CO). On retrouve, sur cette figure, la même tendance que sur la Figure 27B, avec, en plus des deux zones correspondant aux fortes vibrations (associées aux distances CO—Si longues) et aux faibles vibrations du CO (associées aux distances CO—Si courtes), une troisième zone, intermédiaire, correspondant donc à des distances CO—Si moyennes et des fréquences de vibration se situant entre 50 et 60 cm⁻¹. Ceci démontre que l'environnement du site insaturé sondé va influencer sur la fréquence de vibration de la molécule CO. La molécule de CO ne sonde donc pas uniquement l'acidité du site adsorbant mais également son environnement (effet du champ électrostatique local). Ainsi plus le second site (soit insaturé, soit saturé si il a réussi à rétablir une coordinence tétraédrique après déshydroxylation) est proche de la molécule CO se trouvant en interaction avec le site sondé, plus son champ électrostatique va « perturber » la molécule de CO adsorbée et plus la fréquence de vibration de cette dernière va être faible.

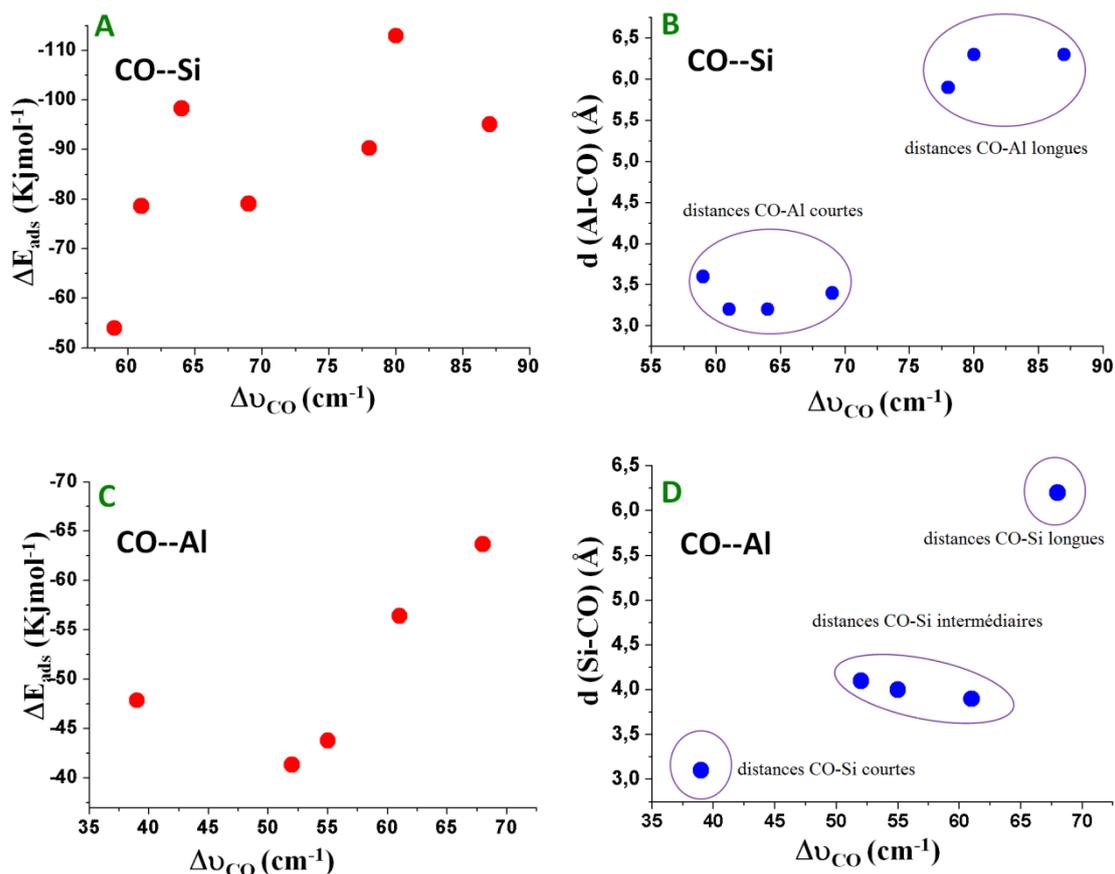


Figure 27 : à gauche : évolution de l'énergie d'adsorption du CO en fonction la variation de fréquence de vibration (A) : pour le CO adsorbé sur le Si-tri, (C) : pour le CO adsorbé sur le Al-tri ; à droite : distances CO—Al (B) et CO—Si (D) en fonction de la variation de la fréquence de vibration de CO

Sur la Figure 28A, nous avons regroupé les données des deux graphes B et D de la Figure 27, alors que, sur la Figure 28B nous avons regroupé les deux graphes A et C de la Figure 27.

Bien qu'il n'y ait pas de corrélation entre l'énergie d'adsorption du CO et les fréquences de vibration, la Figure 28B montre bien que l'adsorption du CO sur les sites Si_{tri} est plus favorable que celle du CO sur les Al_{tri} puisque les points (en noir) correspondants à l'énergie d'adsorption du CO sur les Si_{tri} sont presque tous situés au-dessus des points correspondants à l'énergie d'adsorption du CO sur les Al_{tri} (le trait rouge sépare ces deux zones). Les figures 28A et B montrent également que les fréquences de vibration du CO adsorbé sur les sites Si_{tri} sont plus élevées que celles calculées lorsque le CO est adsorbée sur les sites Al_{tri}. Sur les figures 28A et B, un trait violet matérialise ces deux zones.

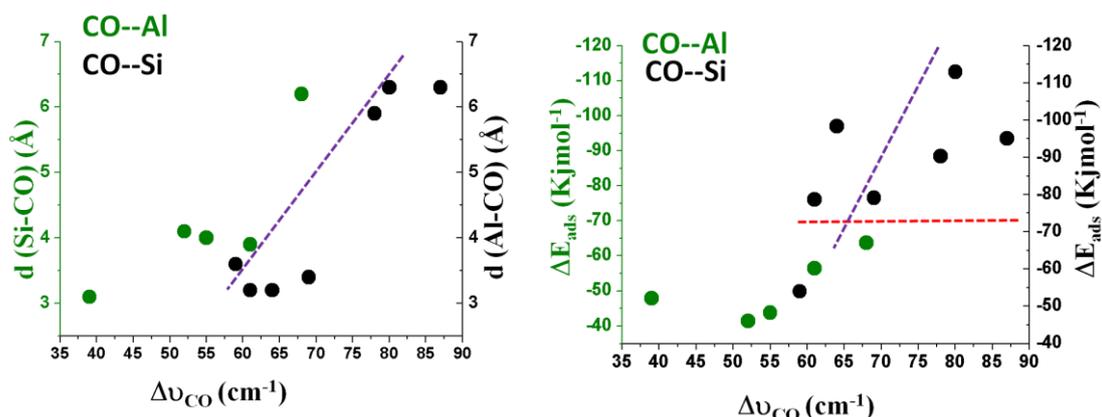


Figure 28 : Evolution de la distance Si-CO ou de la distance Al-CO (A) et évolution de l'énergie d'adsorption du CO (B), en fonction la variation de fréquence de vibration pour le CO adsorbé sur les Al_{tri} (en vert) et pour le CO adsorbé sur les Si_{tri} (en noir). Sur le graphe B, le trait rouge sépare les énergies en deux zones, la zone supérieure correspond aux énergies du CO adsorbé sur les Si_{tri} ; la zone inférieure correspond (à l'exception d'un point) au CO adsorbé sur les Al_{tri} .

V.4.2 Identification des sites acides de Lewis faibles et forts de la zéolithe beta : comparaison des fréquences de vibration du CO calculés à celles mesurées par spectroscopie IR

Les résultats des calculs DFT nous montrent que les fréquences de vibration du CO adsorbé sur les sites Si_{tri} sont beaucoup plus élevées que celles obtenues pour le CO adsorbé sur les sites Al_{tri} . Expérimentalement, la bande de fréquence IR correspondant au CO adsorbé sur les sites de Lewis faible (voir Figure 25) est assez large et l'écart calculé (pour les deux ratios Si/Al de la zéolithe beta) entre le CO adsorbé sur les sites Al_{tri} et le CO libre est compris entre 39 et 68 cm^{-1} . On peut alors considérer que les sites aluminiums tri-coordinés sont des sites acides de Lewis faibles. Pour le CO adsorbé sur les sites Si_{tri} , l'écart calculé (pour les deux ratios Si/Al de la zéolithe beta) entre le CO adsorbé et le CO libre est compris entre 59 et 87 cm^{-1} . Cette gamme de fréquences se rapproche pour ses hautes valeurs de la gamme de fréquences observée pour les sites acides de Lewis forts de la zéolithe beta (voir Figure 25 ; $\Delta\tilde{\nu}_{CO} = 80\text{cm}^{-1} - 107\text{cm}^{-1}$) ce qui laisse penser que certains sites acides de Lewis forts de la zéolithe beta sont des sites Si tri-coordinés obtenus par déshydroxylation des sites acides de Brønsted. Sur la base de ces résultats, la Figure 29 propose une représentation schématique des modèles géométriques des sites de Lewis, leur classification en fonction de leur fréquence de vibration calculée, en tant que sites acides de Lewis faibles ou forts.

Un autre facteur qui joue un rôle important dans la fréquence de vibration du CO adsorbé est la configuration de l'adsorption. Ainsi, les fréquences de vibration obtenues

lorsque le CO est adsorbé de manière « isolée » sont toujours les plus élevées (pour une adsorption sur un site de Lewis Al_{tri} ou Si_{tri}). Nous avons représenté schématiquement ces résultats sur la Figure 29 : le modèle présentant la plus faible fréquence de vibration est celui où le CO se trouve localisé entre deux sites insaturés alors que le modèle possédant la fréquence de vibration la plus élevée est celui où le CO est adsorbé sur le site insaturé de manière isolé.

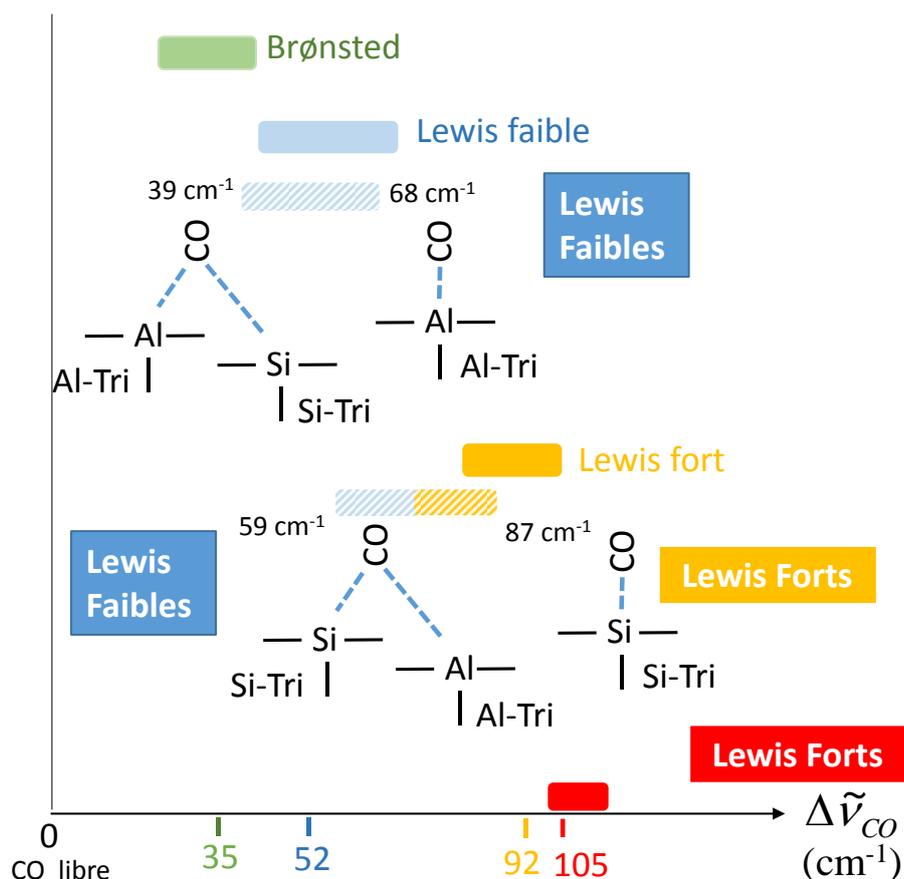


Figure 29 : Représentation schématique des modèles géométriques des sites de Lewis faibles et forts de la zéolithe beta déduits après comparaison des fréquences $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ calculées (trait hachuré) aux fréquences $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ expérimentales (trait pleins).

Il est important de souligner que, bien que l'adsorption du CO de manière « isolée » soit toujours la plus favorable énergétiquement, il est néanmoins possible que, dans certains cas, à cause des contraintes géométriques de la zéolithe, il ne soit pas possible d'adsorber le CO de manière « isolée ». Il n'est donc pas exclu que les fréquences de vibration basses correspondant à la localisation du CO entre deux sites insaturés soient observées malgré leur caractère énergétiquement moins favorable. Dans nos calculs nous n'avons pas testé l'adsorption du CO sur tous les sites qui peuvent se former suite à la déshydroxylation et

nous ne pouvons donc pas ni infirmer ni confirmer l'adsorption de molécules de CO entre deux sites insaturés.

Aucun des modèles théoriques de sites de Lewis proposés dans ce travail ne présente une valeur $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ de l'ordre de 105 cm^{-1} comme observé expérimentalement sur notre échantillon de zéolithe beta commerciale. Sur la base de nos calculs, une telle fréquence de vibration est probablement trop élevée pour être due à des sites de Lewis réseau. Le $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ de 105 cm^{-1} observé expérimentalement semble donc être dû à des sites (Al ou Si) extra réseaux. Benco et al. ont calculé les fréquences de vibration du CO adsorbé sur de tels sites et ont obtenu une valeur de 116 cm^{-1} pour le $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ pour un Al^{3+} localisé au milieu d'un cycle rigide (5MR), ce qui est cohérent avec cette conclusion. La présence de tels sites dans le cas de l'échantillon de zéolithe beta que nous avons utilisé n'est pas surprenante puisque cet échantillon contenait, à l'état initial, de nombreux défauts comme en atteste la présence d'une grande quantité de groupements silanols observés en IR (voir Chapitre II).

V.5 Fréquences vibrationnelles du CO en interaction avec les sites déshydratés de la zéolithe H-mordénite

Dans le cas de la mordénite, l'étude de l'adsorption du CO sur les sites de Lewis formés lors de la déshydroxylation a été directement réalisée pour un ratio Si/Al = 10. La Figure 30 montre les positions des quatre sites cristallographiques T (T1, T2, T3 et T4) de la zéolithe mordénite.

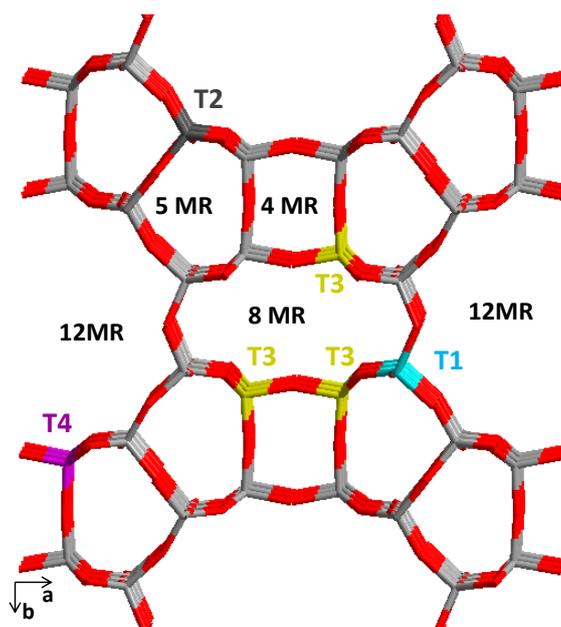


Figure 30: Zéolithe mordénite vue suivant la direction (001) avant déshydroxylation.

V.5.1 Cas de l'adsorption du CO sur les sites de Lewis Al dans la zéolithe H-mordénite

La Figure 31 montre l'adsorption du CO sur les sites Al en position T3 et T4. Le site T3 correspond à un site Al de coordinence tétraédrique fortement distordue alors que le site T4 correspond à l'aluminium de coordinence tri. Les énergies d'adsorption, les longueurs de liaisons CO, les distances séparant le CO des sites acides de Lewis et les $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ calculées pour ces structures sont répertoriés dans le Tableau 8.

Localisation du site*	Longueur CO (Å)	Distance Al-CO (Å)	ΔE_{ads} (kJ/mol)	$\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ Calculées (cm ⁻¹)	Distance Si-CO (Å)	Distance Si-Al (Å)
Si(T3)-Al(T3)	1.136	2.18	-13.34	55	3.5	4.4
Si(T2)-Al(T4)	1.137	2.16	-47.2	53	3.5	4.4
Si(T1)-Al(T3)	1.135	2.19	-57.20	65	6.5	4.4

* pour la localisation des sites, voir la Figure 31

Tableau 7 : Fréquences de vibration $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ du CO en interaction avec les sites déshydroxylés Al tri-coordinés et Al tri-masqués dans la zéolite H-mordénite. Les énergies d'adsorption (ΔE_{ads}), les longueurs des liaisons CO, ainsi que les distances séparant le CO de son voisin aluminium et silicium également sont listées.

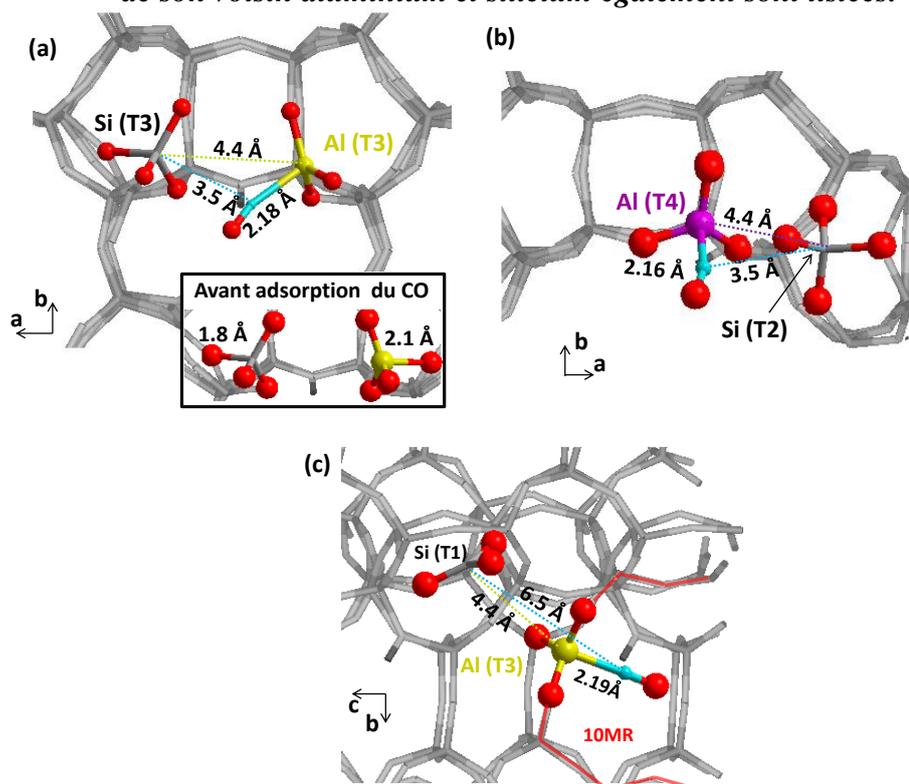


Figure 31 : Géométries des interactions du CO avec les sites Al tri-coordinés de la zéolithe H-mordénite déshydratée : (a) CO adsorbé sur un Al tétraédrique fortement distordu (ou Lewis masqué (T3)) devenu tri-coordiné après optimisation de la géométrie, (b) CO adsorbé sur le site Al tri-coordiné (T4) en face d'un site Si tétraédrique et (c) CO adsorbé sur un site Al tri-coordiné (T3) éloigné d'un site Si tri coordiné.

Contrairement, à ce qui a été observé dans le cas de la zéolithe beta pour laquelle le CO ne s'adsorbait pas sur les sites Al tétraédriques fortement distordus (§V.3.3 p202), la Figure 31 (a) montre que l'adsorption du CO sur ce site est possible dans le cas de la mordénite. En effet, dans le cas de la zéolithe beta, le CO ne n'interagissait pas avec l'Al tétraédrique (distordu ou fortement distordu) mais avec un Si tri-coordiné voisin. Dans la structure mordénite deshydroxylée décrite par la Figure 31 (a), le silicium deshydroxylé, en face du site Al, a rétabli sa coordinence tétraédrique avec un oxygène du réseau et n'est plus donc « disponible » pour interagir avec le CO. Ainsi nous observons après optimisation de la géométrie la rupture de la liaison Al-O la plus longue présente dans le site Al fortement distordu et la formation d'un site Al tri-coordiné interagissant avec la molécule du CO. La fréquence de vibration calculée pour ce site (55cm^{-1}) est très proche de celle calculée pour le CO adsorbé sur des sites Al tri-coordiné obtenue pour la zéolithe beta. Les fréquences de vibration du CO adsorbé sur le site de Lewis masqué et sur le site aluminium tri-coordiné sont très proches (ce qui n'est pas surprenant puisque leurs structures, après adsorption de la molécule de CO, sont quasi-identiques). On ne peut donc pas, sur la base du suivi l'adsorption de CO par spectroscopie infrarouge, de différencier un site Al tri-coordiné d'un site Al tri-masqué. Busco et al. étaient arrivés à une conclusion un peu différente. Ils avaient également proposé, dans le cas de la structure Edingtonite et sur la base de calculs DFT, la formation de sites acides de Lewis masqués par interaction de l' Al_{tri} formé par la réaction de deshydroxylation avec un atome d'oxygène du réseau, et avaient conclu, toujours sur la base de calculs DFT, que l'interaction de ces sites avec des bases fortes conduisait à la rupture de la liaison Al-O supplémentaire. Par contre, d'après leurs calculs, la basicité de la molécule de CO n'était pas assez forte pour conduire à la rupture de cette liaison (seules les molécules de pyridine et de NH_3 permettaient cela, alors que c'était impossible dans le cas du CO et du N_2)[18].

L'énergie d'adsorption du CO sur le site Al tri-masqué (Figure 31 (a)) vaut -13.34 kJ/mol, nous pouvons ainsi considérer que l'adsorption du CO sur un site acide de Lewis masqué est possible pour des basses températures d'adsorption du CO mais nettement moins favorable que l'adsorption du CO sur un site Al « initialement » en coordinence tri (la gamme d'énergies d'adsorption du CO sur les sites Al-tri varie entre -43.34 kJ/mol et -63.68 kJ/mol pour les deux zéolithes). Cette variation d'énergie d'adsorption s'explique par le cout énergétique de la rupture de la liaison Al-O et donc de la transformation d'un Al tétraédrique (AlO_4) en Al tri-coordiné.

Sur Figure 31(b), nous avons représenté l'adsorption du CO sur le site formé par la déshydroxylation de l'Al (T4). Pour ce site, qui est en coordinence tri, l'énergie d'adsorption est égale à -47.2 kJ/mol. Notons que, pour les deux sites T3 et T4, les énergies d'adsorption sont très différentes mais les fréquences de vibration sont similaires (55 et 53 cm⁻¹). Comme ce qui a été observé pour le cas de la zéolithe beta, il n'est possible de relier l'énergie d'adsorption du CO à la fréquence de vibration de la molécule. Dans le cas de la zéolithe beta cette corrélation n'a pas pu être faite à cause de l'existence de sites insaturés générant un champ électrostatique qui perturbe la fréquence de vibration du CO, ici la corrélation énergie d'adsorption/ fréquence de vibration ne peut pas être faite à cause du changement de la symétrie de l'aluminium tétraédrique vers un Al-tri coordiné qui va diminuer l'énergie d'adsorption

Le dernier exemple est celui de l'adsorption du CO sur le site Al (T3) (Figure 31 (c)) dont le voisin Si formé suite à la déshydroxylation est également tri-coordiné et éloigné de 6.5 Å du groupe CO. L'adsorption du CO sur ce site est beaucoup plus forte ($\Delta E_{ads} = -57.20$ kJ/mol et $\Delta \tilde{\nu}_{CO} = 65$ cm⁻¹) que celles des deux autres cas de la Figure 31, ce qui est conforme avec l'adsorption du CO sur le même type de sites Al tri-coordinés dans la zéolithe beta (par exemple dans le cas de la Figure 26(b) (p200)). En effet, comme nous l'avons déjà remarqué dans le cas de la zéolithe beta, les sites voisins insaturés, peuvent « perturber » l'adsorption de la molécule CO ce qui a comme conséquence de diminuer l'énergie d'adsorption sur le site et sa fréquence de vibration. Ainsi, nous pouvons conclure que, dans le cas de mordénite comme dans celui de la beta, l'adsorption du CO sur les sites Al éloignés ou isolés de sites Si_{tri} conduit à un décalage de $\Delta \tilde{\nu}_{CO}$ vers les hautes fréquences de vibration.

Par comparaison avec les écarts expérimentaux ($\Delta \tilde{\nu}_{CO}$ entre 47 cm⁻¹ et 67 cm⁻¹), nous pouvons situer le site acide de Lewis masqué et les sites Al tri-coordiné ayant respectivement des $\Delta \tilde{\nu}_{CO}$ de 55 cm⁻¹, 53 cm⁻¹ et 65 cm⁻¹ dans la zone des sites acides faibles de Lewis de la zéolithe mordénite.

V.5.2 Cas de l'adsorption de CO sur les sites Si_{tri} de la zéolithe H-mordénite

La Figure 32 représente l'adsorption du CO sur différents sites Si tri-coordinés. Les données énergétiques, vibrationnelles et structurales pour ces géométries sont regroupées dans Tableau 8.

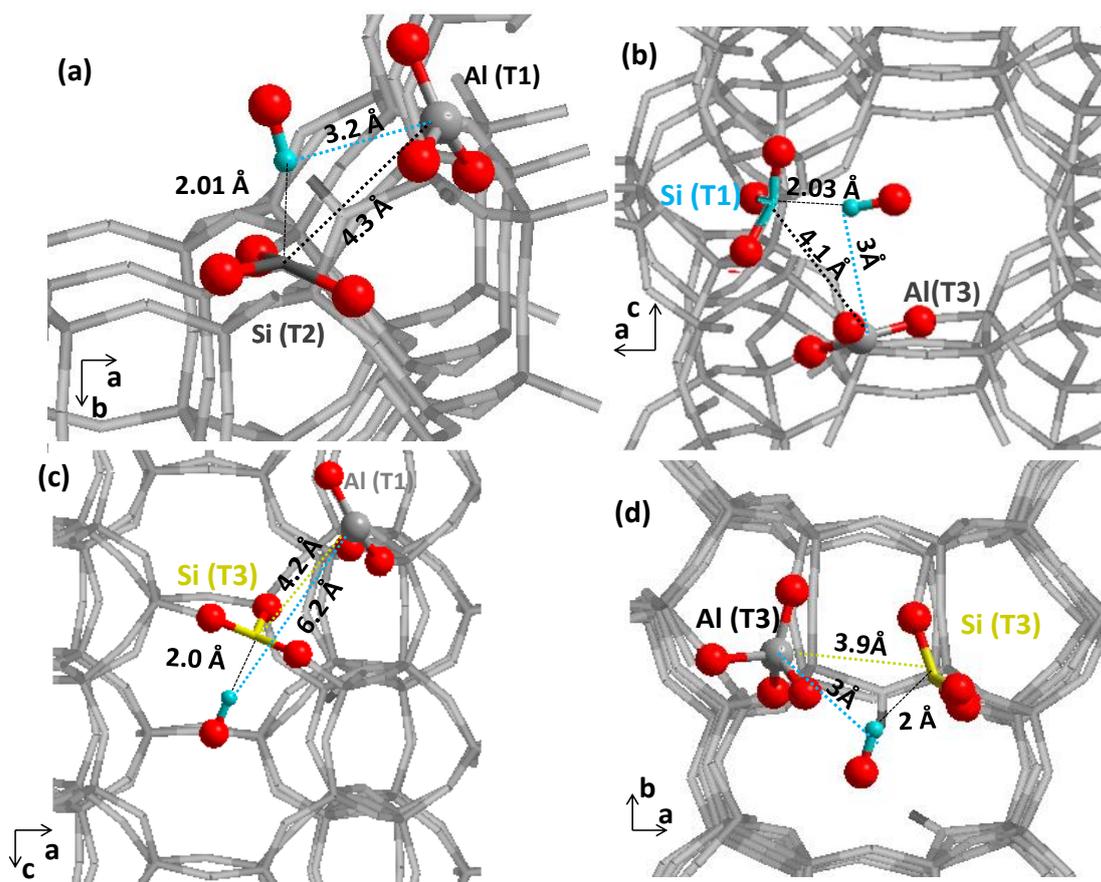


Figure 32: Géométries des interactions du CO avec les sites si tri-coordinés de la zéolithe H-mordénite déshydratée : (a) et (b) CO sur Si tri-coordiné (T2) et (T1) en face d'Al tri-coordinés, (c) CO sur Al tri-coordiné (T3) éloigné du Si et (d) CO sur Si en face d'un Al tétraédrique dans une cage 8MR.

Localisation du site *	Longueur CO (Å)	Distance Si-CO (Å)	ΔE_{ads} (kJ/mol)	$\Delta \tilde{\nu}_{CO}$ Calculées (cm ⁻¹)	Distance Al-CO (Å)	Distance Si-Al (Å)
Si(T1)-Al(T2)	1.134	2.01	-75.25	66	3.2	4.3
Si(T1)-Al(T3)	1.135	2.02	-67.47	61	3	4.1
Si(T3)-Al(T1)	1.133	2.03	-69.66	83	6.2	4.2
Si(T3)-Al(T3)	1.139	2.0	-18.3	31	3	3.9

* pour la localisation des sites, voir la Figure 32

Tableau 8 : fréquences de vibration calculées $\Delta \tilde{\nu}_{CO}$ du CO en interaction avec les sites Si tri-coordinés de la zéolithe mordénite. Les énergies d'adsorption (ΔE_{ads}), les longueurs des liaisons CO, ainsi que les distances séparant le CO du silicium, de l'aluminium et les distance Si-Al sont listées.

Les modes d'adsorption du CO sur les sites Si T1 et T2 tri-coordinés représentés sur les figures 32 (a) et (b), sont favorables énergétiquement (-75.25 kJ/mol et -67.47 kJ/mol). Ces deux sites se trouvent en face de deux aluminiums tri-coordinés avec des distances Al-CO respectives de 3.5 Å (Figure 32(a)) et de 3.3 Å (Figure 32(b)). Ces deux géométries sont semblables et les valeurs des fréquences obtenues ainsi que les énergies d'adsorption sont en

accord avec les valeurs obtenues dans le cas de la H-beta (voir la Figure 22(a) $\Delta\tilde{\nu}_{CO} = 59 \text{ cm}^{-1}$ et la Figure 22(b) $\Delta\tilde{\nu}_{CO} = 69 \text{ cm}^{-1}$, p194).

La Figure 32(c) représente une géométrie qui nous est déjà familière: celle de l'adsorption « isolée » du CO sur un site Si tri-coordiné. Notons que, contrairement aux cas (a) et (b), de la Figure 32, pour lesquels le CO se trouve localisé dans une cage 12 MR, dans cet exemple, le CO est localisé dans une cage 10 MR. La fréquence de vibration du CO obtenue pour cette géométrie est égale à 83 cm^{-1} . Ce résultat est en accord avec ce que nous avons déjà observé pour la zéolithe beta, à savoir que, lorsque le CO s'adsorbe de manière « isolée », la fréquence de vibration est plus élevée. Cependant, l'énergie d'adsorption du CO calculée ici (-69.66 kJ/mol) est inférieure à celles obtenues pour l'adsorption « isolée » du CO dans la zéolithe beta (Figure 23 (a) p196 : $\Delta E_{ads} = -112.89 \text{ kJ/mol}$ et Figure 26(c) p200 : $\Delta E_{ads} = -95.07 \text{ kJ/mol}$). Comme nous l'avons déjà discuté dans le §IV.2.3 et § V.1.2 de ce chapitre, la modélisation du CO adsorbé dans des cages de dimensions inférieures à 12MR (ici le CO se trouve dans une cage 10MR) nécessiterait de tenir compte des forces de Van der Waals, forces qui ne sont pas prises en compte dans notre calcul. Ceci pourrait expliquer pourquoi l'énergie d'adsorption calculée pour cette localisation est plus faible que pour des sites similaires mais localisés dans des cycles plus grands.

Le cas de l'adsorption de CO sur le site de Lewis Si (T3) formé dans la petite cage (8MR) est représenté sur la Figure 32(d). L'énergie d'adsorption pour cette géométrie est de -18.3 kJ/mol , soit une valeur encore bien inférieure à celle obtenue dans le cas précédent. Cette valeur très faible peut également être interpréter par la non prise en compte des forces de Van der Waals dans nos calculs. On note également une fréquence de vibration très faible (31 cm^{-1}). De telles valeurs de fréquence de vibration du CO ont, dans nos calculs, uniquement été observées pour le CO adsorbé sur sites acides de Brønsted dans les petites cages voir §IV.2.3 p188. Pour cette configuration, nous avons également conclu que cette valeur calculée était aussi en contradiction avec l'expérience.

Ainsi, il semble que notre méthodologie de calcul ne permette pas de décrire correctement les interactions au sein des petites cages. En effet, le fait que les interactions de Van der Waals ne soient pas prises en compte dans nos calculs, semble conduire à des fréquences de vibration et des énergies d'adsorption erronées quand les molécules de CO sont localisées dans les petites cages (cages pour lesquelles des interactions de van der Waals plus fortes sont attendues).

V.6 Fréquences vibrationnelles du CO en interaction avec les sites déshydroxylés de la zéolithe mordénite: Conclusion

V.6.1 Fréquences vibrationnelles du CO en interaction avec les sites acides de Lewis

Les résultats obtenus pour la zéolithe mordénite sont similaires à ceux obtenus pour la zéolithe beta : i) pas de corrélation entre l'énergie d'adsorption et la fréquence de vibration, ii) les configurations où le CO interagit de manière « isolée » avec les sites acides de Lewis donnent des énergies d'adsorption et des fréquences de vibration plus élevées que dans les cas où le CO interagit de manière « non isolée » et iii) les fréquences de vibration du CO adsorbé sur les sites Si_{tri} ($61\text{-}83\text{ cm}^{-1}$) et Al_{tri} ($55\text{-}65\text{ cm}^{-1}$) sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans le cas de la zéolithe beta. Pour la zéolithe mordénite nous avons pu observer l'adsorption du CO sur les sites Al_{tri} masqués. En effet et contrairement à la zéolithe beta, dans le cas de la mordénite le silicium déshydroxylé, en face du site Al tri-masqué rétablit sa coordinence tétraédrique avec un oxygène du réseau et n'est plus donc « disponible » pour interagir avec le CO. Ainsi nous avons observé que, dans cette configuration, la géométrie optimisée indique que la liaison Al-O la plus longue du site Al-tri masqué est rompue pour permettre la formation d'une liaison $\text{Al}_{\text{tri}}\text{---CO}$. Ainsi ce résultat semble suggérer que « démasquer » un site Al_{tri} n'est possible que si, dans l'environnement immédiat de ce dernier, il n'existe pas d'autres sites insaturés avec lesquels le CO peut se lier. Néanmoins il est important de rappeler ici, que même si cette configuration n'a pas été observée dans le cas de la zéolithe beta, on ne peut pas exclure son existence puisque nous n'avons pas testé l'ensemble des configurations possibles obtenus après déshydroxylation.

L'énergie d'adsorption du CO sur ce site Al_{tri} masqué est particulièrement faible (de l'ordre du $-13\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) montrant que cette adsorption n'est possible qu'à très basse température et que le CO pourra se désorber lors d'une étape d'évacuation sous vide à basse température (comme cela est fait dans les expériences IR). De plus la fréquence de vibration calculée pour le site Al-tri masqué (55cm^{-1}) est très proche de celle calculée pour le CO adsorbé sur des sites Al tri-coordiné. Ainsi et même si l'adsorption du CO sur les sites tri-masqués peut avoir lieu, on ne pourra pas discriminer un site Al tri-coordiné d'un site Al tri-masqué sur la base de la fréquence de vibration IR de la molécule CO. Il serait intéressant d'utiliser d'autres bases plus fortes que le CO (type pyridine, lutidine ou encore l'ammoniac) pour voir s'il est possible de démasquer les sites de Lewis tri-masqués quel que soit l'environnement de ce dernier.

V.6.2 Identification des sites acides de Lewis faibles et forts de la zéolithe mordenite :

Sur la Figure 33, nous avons résumé les fréquences de vibration expérimentales mesurées pour l'adsorption du CO sur les sites acides de Lewis et de Brønsted exposés par la zéolithe mordenite. Expérimentalement, la bande de fréquence IR correspondant au CO adsorbé sur les sites de Lewis faible est assez large et se situe autour de 60 cm^{-1} . L'écart calculé ici entre le CO adsorbé sur les sites Al_{tri} (ou Al tétraédrique distordu) et le CO libre est compris entre 53 et 65 cm^{-1} . Dans le cas du Si_{tri} les valeurs calculées de $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ varient entre 61 et 83 cm^{-1} (si l'on met de côté la valeur particulièrement basse calculée pour le site Si_{tri} localisé dans le cycle 8MR). Sur la base de ces résultats, on peut considérer que, comme dans le cas de la zéolithe beta, les sites Al_{tri} (ou Al tétraédrique distordu) sont des sites acides de Lewis faibles, alors que les sites Si_{tri} sont les sites de Lewis forts. Ces attributions entre les sites calculés et les valeurs expérimentales sont résumées sur la figure 33

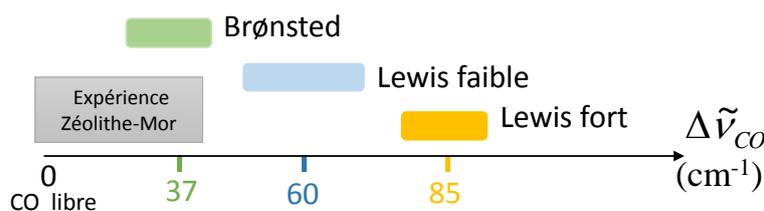


Figure 33: $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ expérimentaux obtenus pour la zéolithe mordenite d'après chapitre III, paragraphe IV.4

Tout comme dans le cas de la beta, pour la zéolithe mordenite les fréquences de vibration obtenues lorsque le CO est adsorbé de manière « isolée » sont toujours les plus élevés que quand un autre atome T insaturé est à proximité (que ce soit pour une adsorption sur un site de Lewis ou Si). Nous avons représenté schématiquement ce résultat sur la Figure 34.

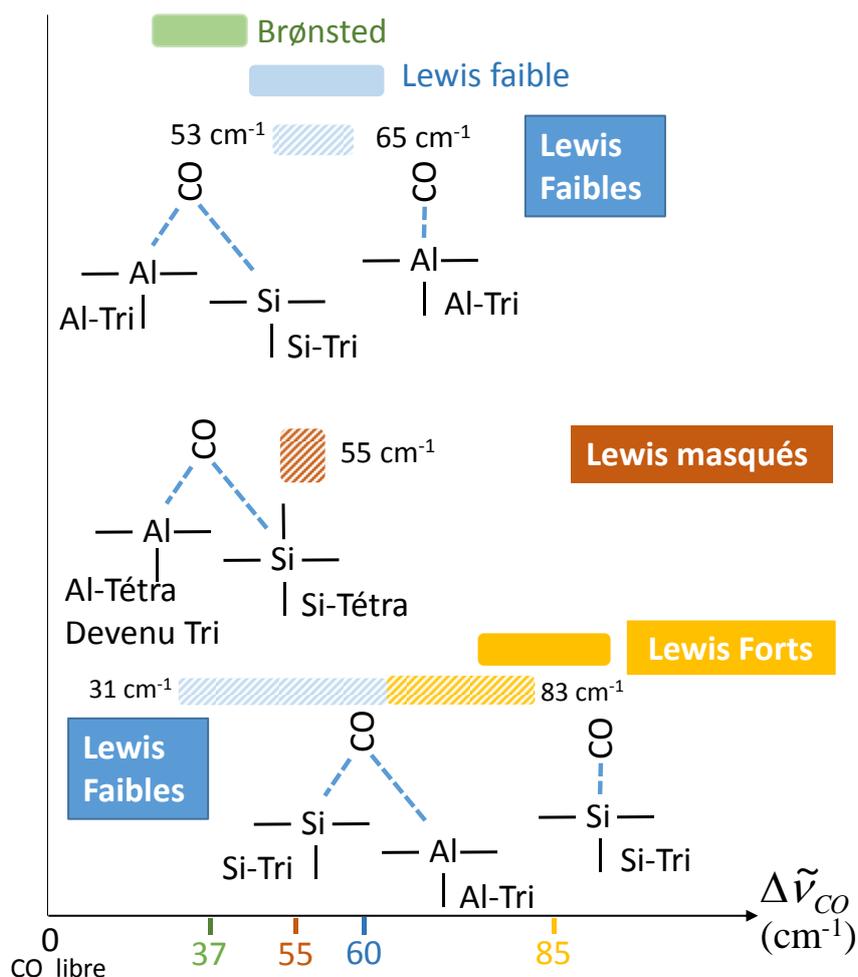


Figure 34: Représentation schématique des modèles géométriques des sites de Lewis faibles et forts de la zéolithe mordenite déduits après comparaison des fréquences $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ calculées (trait hachuré) aux fréquences $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ expérimentales (trait pleins).

Cependant, bien que l'adsorption du CO de manière « isolée » soit toujours la plus favorable énergétiquement, il n'est possible d'affirmer que c'est le seul mode d'interaction possible puisque qu'on ne peut pas exclure que, dans certains cas et à cause des contraintes géométriques de la zéolithe, il ne soit pas possible d'adsorber le CO de manière « isolée ».

Par ailleurs, contrairement à ce qui a été observé dans le cas de la zéolithe beta, la déshydroxylation de la zéolithe mordenite n'aboutit pas à la formation de sites acides de Lewis très forts présentant un $\Delta\tilde{\nu}_{CO} = 105 \text{ cm}^{-1}$. Sur la base de nos calculs cette fréquence de vibration élevée ne pouvait être due qu'à des sites Al extra réseau. Pour la zéolithe mordenite nous avons donc pu attribuer toutes les fréquences de vibration observées expérimentalement à des modèles de sites Al ou Si réseau. Ceci tend à indiquer que la zéolithe beta présente plus

de défauts (sites extra réseau) que la zéolithe mordénite ce qui est en accord avec les caractérisations de ces deux zéolithes (voir chapitre III).

V.7 Calcul des fréquences vibrationnelles par DFT pour l'interprétation des spectres IR : Conclusion

L'étude expérimentale de l'adsorption du monoxyde de carbone sur les zéolithes en fonction de la température fait apparaître trois types de sites : les sites acides de Brønsted pour lesquels on observe une fréquence de vibration déplacée de 35 à 40 cm^{-1} par rapport à celle du CO libre, des sites acides de Lewis dits faibles qui présentent un déplacement de fréquence de l'ordre de 50 à 60 cm^{-1} et des sites acides de Lewis dits forts pour lesquels le déplacement des fréquences de vibration de CO de l'ordre de 90 cm^{-1} .

Les calculs effectués sur les différents sites générés par nos modèles de zéolithes permettent une attribution de ces différents signaux même si les écarts en fréquences sont légèrement différents : la bande à plus basse fréquence peut sans conteste être attribuée aux sites de Brønsted. Certaines valeurs calculées de $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ sont en contradiction avec les valeurs expérimentales. En effet, le calcul de $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 53\text{cm}^{-1}$ (figure 19) lors de l'adsorption du CO sur le site acide de Brønsted dans les cages 8MR par rapport à 41 cm^{-1} dans les 12MR, ne semble pas être en accord avec les écarts expérimentaux. De même la fréquence calculée lors de l'adsorption de CO sur le site de Lewis formé dans cette même cage (31 cm^{-1} figure 27 (d)) semble en contradiction avec les données expérimentales. Une explication possible de cet écart est la non prise en compte des forces de Van der Waals dans nos calculs qui doivent être très importantes dans les petites cages.

L'étude de l'adsorption du CO sur les sites acide Al et Si générés par déshydroxylation nous a permis de conclure que les fréquences de vibration du CO sur l' Al_{tri} varient entre 39 cm^{-1} et 68 cm^{-1} pour les deux zéolithes, tandis que ces fréquences de vibration du CO sur les Si_{tri} varient de 61 cm^{-1} jusqu'à 87 cm^{-1} . Cette première comparaison entre les fréquences nous permet d'attribuer aux sites acides Si tri-coordiné une acidité plus forte que celle des Al de Lewis tri-coordiné dans les zéolithes beta et mordénite.

L'attribution des sites de Lewis forts à des sites Si tri est rarement envisagé dans la littérature et c'est l'attribution des sites acides de Lewis forts à des sites aluminiums extra réseaux qui est souvent l'hypothèse mise en avant. Ainsi il est difficile de comparer nos résultats à

d'autres études théoriques puisque seulement les sites Al réseaux et extra réseaux des zéolithes sont étudiés dans la littérature. Néanmoins les travaux de Elanany et al. [20] montrent que les énergies d'adsorption de l'ammoniac sur les sites Si tri-coordinés de la zéolithe mordénite sont beaucoup plus favorables que les énergies d'adsorption sur les sites l'Al-tri-coordinés. Ce qui est en accord avec les résultats obtenus au cours de ce travail concernant les énergies d'adsorption du CO sur les sites tri-coordinés.

Pour la zéolithe mordénite nous avons pu attribuer toutes les fréquences de vibration observées expérimentalement à des modèles de sites Al ou Si réseau. Pour la zéolithe beta les spectres IR expérimentaux de l'adsorption du CO montrent que la déshydroxylation de la zéolithe beta, aboutit, en plus des sites acides de Lewis faible et fort, à la formation de sites acides de Lewis très forts ($\Delta\tilde{\nu}_{CO} = 105 \text{ cm}^{-1}$). Sur la base de nos calculs une telle fréquence de vibration élevée ne peut être due qu'à des sites Al extra réseau. Ceci tend à indiquer que la zéolithe beta présente plus de défauts (sites extra réseau) que la zéolithe mordénite ce qui est en accord avec les caractérisations de ces deux zéolithes (voir chapitre III).

Nous avons également signalé au cours de cette étude l'importance de l'environnement local sur l'acidité de ces sites en question. En effet, les fréquences de vibration les plus fortes, ainsi que les énergies d'adsorption les plus prononcées ont été obtenus sur des sites acides dits isolés ou éloignés de leurs voisins sous-coordiné Si (ou Al). Ainsi, un décalage systématique vers les hautes fréquences accompagnées de fortes énergies d'adsorption est détecté. Sur la base de la littérature cet effet serait dû à la polarisation de la molécule CO induit par un champ électrostatique local [15]. Néanmoins et malgré les fortes énergies d'adsorption observés pour les configurations dans lesquelles les interactions du CO sont « isolées » il n'est pas possible d'affirmer que c'est le seul mode d'interaction présent dans les zéolithes. En effet, cela reviendra à exclure toutes les autres adsorptions (énergétiquement moins favorable) du CO sur les sites non isolés. Or, dans certains cas et à cause des contraintes géométriques de la zéolithe, il pourrait ne pas être possible d'adsorber le CO de manière « isolée ».

VI. Conclusion générale : complémentarité entre la spectroscopie XANES, IR et la modélisation théorique pour l'identification des sites acides de Lewis des zéolithes beta et mordénite

Ce chapitre avait pour objective d'identifier les sites acides de Lewis formés lors du processus de traitement thermique des NH_4 -zéolithes beta et mordénite via l'utilisation des spectroscopies IR et XANES couplé à la modélisation théorique des structures géométriques des sites désyhydroxylées et le calcul de leur signatures spectroscopiques.

Le traitement thermique des NH_4 -zéolithes beta et mordénite aboutit dans un premier temps à la désorption de l'ammoniac et la libération des sites acides de Brønsted. Pour déterminer la température pour laquelle on a formation des sites acides de Brønsted nous avons suivi par spectroscopie IR la désorption de l'ammoniac et nous avons observé qu'après un plateau à 300°C, la bande associée aux vibrations des déformations (bending) des NH_4^+ située à 1445 cm^{-1} diminue d'intensité alors que la bande associée aux vibrations d'allongement des groupements OH des ponts Si-OH-Al (3610 cm^{-1}) devient visible. Pour la zéolithe Beta on a observé que la bande à 1445 cm^{-1} est quasiment absente après un traitement thermique à cette température alors que pour la mordénite on a observé que seulement les deux tiers de la bande relative aux modes de déformation des ammoniums sont consommés à 300°C, et que cette bande ne disparaît complètement qu'à 450°C. Nous avons également observé pour cette zéolithe qu'un traitement thermique sous vide secondaire à 300°C suivi de l'adsorption du CO à basse température, montre la présence exclusive de sites acides de Brønsted alors que les sites acides de Lewis ne sont pas détectés. Concernant la zéolithe beta, l'adsorption du CO après un traitement thermique à 300°C n'a pas été menée à cause de la présence d'une grande proportion de défauts dans cette zéolithe, ainsi l'apparition de sites acides de Lewis à 300°C peut avoir comme origine les désyhydroxylation de sites extra réseau et non la désyhydroxylation des sites de Brønsted du réseau.

Sur la base des résultats IR nous avons pu conclure que les spectres XANES enregistrés à 300°C correspondent aux spectres XANES des sites acides de Brønsted : apparition d'un prépic de très faible intensité dans la région 2 du spectre XANES, décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies et élargissement de la raie blanche. Ces trois signatures spectroscopiques ont pu être assignées sans conteste au site acide de Brønsted sur la base du calcul des LDOSp et nous avons ainsi identifié, pour la première fois, la signature XANES des sites acides de Brønsted. Notre résultat montre, contrairement à ce qui a été postulé dans la littérature, que les modifications structurales lors de la formation de sites

acides de Brønsted ne sont pas trop faibles pour être détectées par XANES et que l'apparition du pic dans la région 2 du spectre XANES n'est pas due à la formation de sites Al-tricoordinés[1].

Entre 300°C et 700°C, la spectroscopie IR par adsorption du CO montre la déshydroxylation des sites acides de Brønsted et la formation de sites acides de Lewis. L'approche thermodynamique appliquée à nos calculs DFT a montré que la température de déshydroxylation des sites de Brønsted s'étend dans une gamme de température allant de 500°C à 700°C. Nous avons également observé des températures de déshydroxylation basses (300°C et 450°C) pour deux géométries qui peuvent s'expliquer par la formation de sites Si tétraédriques (par opposition à la formation de sites Si tricoordinés observés pour les autres modèles). Pour essayer d'identifier la nature des sites acides de Lewis, nous avons calculé les LDOSp de l'Al de l'ensemble des modèles des sites Al générés par calcul DFT du processus de déshydroxylation (site Al tétraédriques distordus, fortement distordus et sites Al tri). Le calcul nous montre que les tendances spectrales du XANES à 500°C pour les deux zéolithes (augmentation de l'intensité du pic d'absorption situé dans la région 2 et un décalage du seuil d'absorption vers les basses énergies ainsi que l'élargissement de la raie blanche) sont dues à la formation de sites aluminiums tétraédriques distordus ou tri-masqués. Néanmoins la quantification de la proportion des sites aluminiums distordus, sites aluminiums tri-masqués et sites de Brønsted restant n'est pas possible car les sites déshydroxylés contribuent via leur pic principal d'absorption (leur raie blanche) alors que la contribution des sites acides de Brønsted dans ce domaine d'énergie se fait via un prépic dont l'intensité est très faible par rapport à celle de leur raie blanche.

Sur la base de la spectroscopie IR et pour des températures avoisinant les 700°C, la déshydroxylation est bien avancée et une grande proportion des sites de Brønsted a été consommée. Les spectres XANES montrent que l'intensité du pic situé dans la région 2 continue à augmenter de 500°C à 700°C et que le seuil d'absorption (région 3) se déplace vers les basses énergies, on note en plus l'apparition de l'épaulement en région 3 et le décrochement avant seuil d'absorption en région 1. Le calcul des LDOSp de l'Al montre que la position en énergie de cet épaulement correspond à celles des pics des LDOSp des sites déshydroxylés Al tétraédrique distordu et fortement distordu. Cet épaulement n'était pas visible pour une température de 500°C probablement parce que son intensité était faible alors qu'à 700°C et d'après les analyses FTIR, la déshydroxylation est très avancée. Le calcul des LDOSp de l'Al montre que le décrochement du préseuil dans le domaine d'énergie 1 est

probablement dû aux sites Al tri. Ce résultat remet en cause l'attribution du prépic au site Al-tri proposé dans la littérature. Nos calculs des LDOSp de l'Al montrent que ce prépic est dû aux sites acides de Brønsted (pour des températures entre 300°C et 500°C) et aux aluminiums tétraédriques distordus et tri-masqués (pour une gamme de températures entre 500°C et 700°C).

La coordinence de l'ensemble des sites Al déshydroxylés étant confirmé par analyse des LDOSp de l'Al et du XANES *in situ*, nous avons ensuite procédé à la modélisation de l'adsorption du CO sur ces sites Al déshydroxylés et le calcul des fréquences de vibration du CO et ceci afin d'identifier les sites acides de Lewis faibles et forts. Cette étude a montré que les sites acides de Lewis faible sont les sites Al tri alors que les sites Al tétraédrique fortement distordu (postulé comme étant des sites tri masqué dans la littérature) montrent, quand ils sont démasqués et qu'ils adoptent donc la géométrie tri (cas de la mordénite), la même fréquence de vibration que les sites Al initialement de coordinece tri. Ce résultat est différent des études précédentes dans la littérature montrant que seul l'interaction de ces sites avec des bases fortes (les molécules de pyridine et de NH₃ et non la molécule CO) conduisait à la rupture de la longue liaison Al-O [16].

Les Aluminiums réseau ne sont pas les sites acides de Lewis forts, en effet nos calculs montrent que les fréquences de vibration du CO adsorbé sur les sites Al obtenus suite à la désyhydroxylation ne se situent pas dans la gamme de fréquences des sites acides de Lewis forts et que seulement les fréquences de vibration du CO adsorbé sur le Si_{tri} (varient de 61 cm⁻¹ jusqu'à 87 cm⁻¹) sont dans la gamme des fréquences de vibration des sites acides de Lewis forts.

Pour la zéolithe mordénite nous avons pu attribuer toutes les fréquences de vibration observées expérimentalement à des modèles de sites Al ou Si réseau. Pour la zéolithe beta la fréquence de CO due aux sites acides de Lewis très forts ($\Delta\tilde{\nu}_{CO} = 105 \text{ cm}^{-1}$) n'a pas pu être attribué. Sur la base de nos calculs une telle fréquence de vibration élevée ne peut être due qu'à des sites Al extra réseau. Ce résultat confirme ce qui a été déjà observé expérimentalement : la zéolithe beta présente plus de défauts (sites extra réseau) que la zéolithe mordénite.

En conclusion le couplage entre études spectroscopiques (XANES en mode *in situ* au seuil K de l'Al et spectroscopie IR par adsorption du CO), modélisation théorique (génération de modèles de zéolithes déshydroxylés) et calcul de signatures spectroscopiques (LDOSp de l'Al, calcul des fréquences de vibration de CO) est une approche judicieuse permettant la

compréhension, à l'échelle atomique, de i) la nature (Si vs Al), ii) la coordinence, iii) l'environnement et de iv) la force de l'acidité des sites acides des zéolithes beta et mordenite exposés à température ambiante et au cours du processus de déshydroxylation.

VII. Références

- [1] J. A. van Bokhoven, A. M. Van der Eerden, and D. C. Koningsberger, "Three-coordinate aluminum in zeolites observed with in situ X-ray absorption near-edge spectroscopy at the Al K-edge: flexibility of aluminum coordinations in zeolites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 24, pp. 7435–7442, 2003.
- [2] D. Cabaret and C. Brouder, "Origin of the pre-edge structure at the Al K-edge: The role of atomic vibrations," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, vol. 190, p. 12003.
- [3] S.-D. Mo and W. Ching, "Ab initio calculation of the core-hole effect in the electron energy-loss near-edge structure," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 12, p. 7901, 2000.
- [4] L. Köhler and G. Kresse, "Density functional study of CO on Rh (111)," *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 16, p. 165405, 2004.
- [5] Y. Joly, "X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 12, p. 125120, 2001.
- [6] M. O. Krause and J. Oliver, "Natural widths of atomic K and L levels, K α X-ray lines and several KLL Auger lines," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 8, no. 2, pp. 329–338, 1979.
- [7] K. Shimizu, Y. Kato, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, and T. Yoshida, "Al K-edge XANES study for the quantification of aluminium coordinations in alumina," *Chem Commun*, no. 17, pp. 1681–1682, 1999.
- [8] A. P. Kentgens, D. Iuga, M. Kalwei, and H. Koller, "Direct observation of Brønsted acidic sites in dehydrated zeolite H-ZSM5 using DFS-enhanced ^{27}Al MQMAS NMR spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 12, pp. 2925–2926, 2001.
- [9] Z. Zhao, S. Xu, M. Y. Hu, X. Bao, C. H. F. Peden, and J. Hu, "Investigation of Aluminum Site Changes of Dehydrated Zeolite H-Beta during a Rehydration Process by High-Field Solid-State NMR," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 3, pp. 1410–1417, Jan. 2015.
- [10] R. W. Joyner, O. Sonntag, A. D. Smith, and M. Stockenhuber, "A soft X-ray EXAFS study of the variation of the local aluminium structure on adsorption of bases in various zeolite types," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 170, Z. G. Ruren Xu Jiesheng Chen and Wenfu Yan, Ed. Elsevier, 2007, pp. 756–761.
- [11] L. A. Bugaev, J. A. van Bokhoven, A. P. Sokolenko, Y. V. Latokha, and L. A. Avakyan, "Local Structure of Aluminum in Zeolite Mordenite as Affected by Temperature," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 21, pp. 10771–10778, Jun. 2005.
- [12] A. Travert *et al.*, "Parallel between infrared characterisation and ab initio calculations of CO adsorption on sulphided Mo catalysts," *Catal. Today*, vol. 70, no. 1, pp. 255–269, 2001.
- [13] A. Travert *et al.*, "CO adsorption on CoMo and NiMo sulfide catalysts: a combined IR and DFT study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 3, pp. 1261–1270, 2006.

- [14] S. Dzwigaj *et al.*, “DFT makes the morphologies of anatase-TiO₂ nanoparticles visible to IR spectroscopy,” *J. Catal.*, vol. 236, no. 2, pp. 245–250, 2005.
- [15] D. B. Lukyanov, T. Vazhnova, N. Cherkasov, J. L. Casci, and J. J. Birtill, “Insights into Brønsted Acid Sites in the Zeolite Mordenite,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 41, pp. 23918–23929, 2014.
- [16] T. Bucko, J. Hafner, and L. Benco, “Adsorption and vibrational spectroscopy of CO on mordenite: ab initio density-functional study,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 15, pp. 7345–7357, 2005.
- [17] F. Leydier, C. Chizallet, D. Costa, and P. Raybaud, “CO adsorption on amorphous silica–alumina: electrostatic or Brønsted acidity probe?,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 34, pp. 4076–4078, 2012.
- [18] C. Busco, V. Bolis, and P. Ugliengo, “Masked Lewis sites in proton-exchanged zeolites: a computational and microcalorimetric investigation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 15, pp. 5561–5567, 2007.
- [19] V. Bolis, M. Broyer, A. Barbaglia, C. Busco, G. Foddanu, and P. Ugliengo, “Van der Waals interactions on acidic centres localized in zeolites nanocavities: a calorimetric and computer modeling study,” *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 204, pp. 561–569, 2003.
- [20] V. Bolis, C. Busco, and P. Ugliengo, “Thermodynamic study of water adsorption in high-silica zeolites,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 30, pp. 14849–14859, 2006.
- [21] C. Busco, A. Barbaglia, M. Broyer, V. Bolis, G. Foddanu, and P. Ugliengo, “Characterisation of Lewis and Brønsted acidic sites in H-MFI and H-BEA zeolites: a thermodynamic and ab initio study,” *Thermochim. Acta*, vol. 418, no. 1, pp. 3–9, 2004.
- [22] M. Elanany, M. Koyama, M. Kubo, E. Broclawik, and A. Miyamoto, “Periodic density functional investigation of Lewis acid sites in zeolites: relative strength order as revealed from NH₃ adsorption,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 246, no. 1, pp. 96–101, 2005.
- [23] S. B. Hong, S. J. Kim, and Y. S. Uh, “Formation of Paramagnetic Defect Centers in Aluminophosphate Molecular Sieves,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 34, pp. 8102–8110, 1996.
- [24] J. A. van Bokhoven, A. M. Van der Eerden, and D. C. Koningsberger, “Three-coordinate aluminum in zeolites observed with in situ X-ray absorption near-edge spectroscopy at the Al K-edge: flexibility of aluminum coordinations in zeolites,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 24, pp. 7435–7442, 2003.
- [25] J. van Bokhoven, D. Koningsberger, and D. Ramaker, “The interaction of aromatic molecules with the acid,” *J Phys Condens Matter*, vol. 13, no. 200, pp. 10383–10398.
- [26] D. Ma, F. Deng, R. Fu, X. Han, and X. Bao, “MAS NMR studies on the dealumination of zeolite MCM-22,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 9, pp. 1770–1779, 2001.
- [27] D. Freude, H. Ernst, and I. Wolf, “Solid-state nuclear magnetic resonance studies of acid sites in zeolites,” *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 3, no. 5, pp. 271–286, 1994.
- [28] F. Deng, Y. Du, C. Ye, J. Wang, T. Ding, and H. Li, “Acid sites and hydration behavior of dealuminated zeolite HZSM-5: a high-resolution solid state NMR study,” *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 41, pp. 15208–15214, 1995.
- [29] F. Collignon, P. Jacobs, P. Grobet, and G. Poncelet, “Investigation of the coordination state of aluminum in β zeolites by X-ray photoelectron spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 29, pp. 6812–6816, 2001.
- [30] 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, 1994.
- [31] 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, 1992.

- [32] V. Montouillout, S. Aiello, F. Fayon, and C. Fernandez, "Characterization of acid sites in dehydrated H-Beta zeolite by solid state NMR," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 142, pp. 383–390, 2002.
- [33] F. Deng, Y. Yue, and C. Ye, " $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$ TRAPDOR NMR studies on aluminum species in dealuminated zeolites," *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 10, no. 3, pp. 151–160, 1998.
- [34] D. Ma, X. Han, S. Xie, X. Bao, H. Hu, and S. C. Au-Yeung, "An Investigation of the Roles of Surface Aluminum and Acid Sites in the Zeolite MCM-22," *Chem. Eur. J.*, vol. 8, no. 1, pp. 162–170, 2002.
- [35] A. Zecchina *et al.*, "Zeolite characterization with spectroscopic methods," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 142, pp. 3–14, 2002.
- [36] L. Kustov, V. Kazanskii, S. Beran, L. Kubelkova, and P. Jiru, "Adsorption of carbon monoxide on ZSM-5 zeolites: infrared spectroscopic study and quantum-chemical calculations," *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 20, pp. 5247–5251, 1987.

Conclusion générale et perspectives

Grâce à leurs grandes surfaces spécifiques et leurs propriétés acides, les zéolithes sont utilisées dans l'industrie pétrochimique comme catalyseurs dans les processus de craquage des hydrocarbures et de l'isomérisation des alcanes [1],[2]. L'acidité des structures zéolithes est dû aux sites acides de Brønsted et de Lewis [3]. La structure des sites acides de Brønsted est bien établie et résulte de la substitution de l'élément Si par l'élément Al donnant lieu aux ponts Si-OH-Al qui contrebalancent la charge négative du système substitué. Par contre peu d'études ont été dédiés à l'identification des sites acides de Lewis, ceci est dû probablement que dans la plupart des réactions catalytiques, les sites acides de Lewis sont considérées comme inactives ou voir même préjudiciables. Ainsi la géométrie et la nature exacte des sites de Lewis demeurent à ce jour un sujet de débat dans la littérature. Néanmoins la formation de sites aluminiums tri-coordinés (Al tri) au cours de la déshydratation des zéolithes a été souvent proposée dans la littérature mais la vérification de cette hypothèse s'est avéré être difficile via l'application des techniques d'analyse habituellement utilisées pour la caractérisation des systèmes zéolitiques comme la spectroscopie RMN. En effet, la perte de symétrie lors du passage d'un site tétraédrique à un site tri va résulter en une constante quadripolaire élevée rendant la détection du signal RMN des sites Al-tri très difficile [4].

Au cours de cette thèse nous nous sommes fixés comme objective principal l'identification des sites acides de Lewis formés au cours du processus de déshydroxylation des zéolithes. Pour cela nous avons adopté une approche mixte mêlant études spectroscopiques (XANES en mode *in situ* et FTIR du CO), modélisation DFT des géométries des sites acides de Lewis et calcul *ab initio* de spectres théoriques. La comparaison de l'évolution de l'acidité (par spectroscopie IR de CO adsorbé) à l'évolution de la symétrie locale de l'Al (par XANES au seuil K de l'aluminium) au cours de la désammoniation et la déshydroxylation, couplé à la modélisation DFT et aux calculs des spectres théoriques nous a permis d'identifier pour la première fois la nature des sites acides de Lewis.

Le choix de la spectroscopie XANES pour notre étude se justifie par la sensibilité de cette dernière à la symétrie locale de l'atome absorbeur mais également à la possibilité de son utilisation en mode *in situ* pour de larges gammes de température [5], [6]. Le couplage de cette spectroscopie au calculs des LDOSp de l'Al des sites désyhydroxylés générés par calcul DFT nous a permis une interprétation fine des signatures spectroscopiques remettant en cause l'interprétation proposé dans la littérature et notamment concernant l'attribution du prépic au

Al tri [7]. Sur la base de nos calculs, ce prépic est dû pour des hautes températures de traitement thermique aux sites Al tétraédriques distordus et fortement distordus générés lors du processus déshydroxylation. Nous avons également, grâce aux calculs des LDOSp et au suivie du processus de désammoniation par spectroscopie IR, pu identifier la signature XANES des sites de Brønsted pour la première fois. En effet, jusqu'à présent, il a été conclu que les modifications structurales lors de la formation de sites acides de Brønsted dans les zéolithes étaient trop faibles pour être détectées par XANES. Nos calculs montrent que le prépic se formant à 300°C ainsi que le décalage du seuil vers les basses énergies sont les signatures de la libération des sites acides de Brønsted [8]. Concernant la signature spectrale de sites Al tri, nous avons montré qu'elle se trouve localisée vers les basses énergies des spectres XANES et se traduit par un décrochement du saut au seuil avant le prépic. Nos résultats montrent que ce décrochement est de faible intensité suggérant que lors du processus de déshydroxylation on a la formation majoritaire de sites Al tétraédriques distordus et fortement distordus ayant rétabli leur quatrième liaison Al-O par interaction avec les oxygènes du réseau de la zéolithe.

La spectroscopie IR par adsorption du CO couplé aux calculs des fréquences vibrationnelles nous a permis de discriminer les sites acides de Lewis faibles des sites acides forts. Ainsi nous avons montré que les sites acides faibles sont les sites Al tri alors que les sites acides forts sont les sites Si tricoordinés générés après départ du groupement hydroxyle du pont Si-OH-Al lors du processus de traitement thermique.

Nos calculs des LDOSp et des fréquences vibrationnelles du CO, expliquent l'ensemble des signatures spectrales (IR et XANES) enregistrés pour la zéolithe mordénite. Ce ne fut pas le cas de la zéolithe beta puisque nous n'avons pas pu attribuer la nature exacte du site acide de Lewis très fort. Néanmoins sur la base de nos calculs nous pouvons exclure l'hypothèse que le site de Lewis très fort est un site Al réseau et nous l'attribuons à des sites Al extra réseau. Ceci est en accord avec l'ensemble des caractérisations spectroscopiques de la zéolithe beta présentant des sites extra réseau.

La méthodologie de travail mise en place au cours de cette thèse est robuste et permet une caractérisation fine des sites acides exposés par les structures zéolithe. Au cours de cette thèse nous avons appliqué cette méthodologie pour l'étude des Al réseau des zéolithes, les perspectives évidentes à ce travail est d'appliquer notre méthodologie pour la détermination de la nature exacte des sites Al extra réseau et aussi pour la détermination de la nature des sites acides de Brønsted et de Lewis des silices alumines amorphes [9]–[19].

- [1] A. Corma, "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis," *Chemical reviews*, pp. 2373–2420, 1997.
- [2] W. Vermeiren and J.-P. Gilson, "Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry," *Top. Catal.*, vol. 52, no. 9, pp. 1131–1161, 2009.
- [3] D. Barthomeuf, "Zeolite acidity dependence on structure and chemical environment. Correlations with catalysis," *Materials Chemistry and Physics*, pp. 49–71, 1987.
- [4] J. A. Tang, J. D. Masuda, T. J. Boyle, and R. W. Schurko, "Ultra-wideline ^{27}Al NMR Investigation of Three- and Five-Coordinate Aluminum Environments," *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 1, pp. 117–130, Jan. 2006.
- [5] J. Yano and V. K. Yachandra, "X-ray absorption spectroscopy," *Photosynth. Res.*, vol. 102, no. 2–3, pp. 241–254, 2009.
- [6] L. Bugaev, P. Ildefonse, A. Flank, A. Sokolenko, and H. Dmitrienko, "Aluminum K-XANES spectra in minerals as a source of information on their local atomic structure," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, no. 24, p. 5463, 1998.
- [7] J. A. van Bokhoven, A. M. Van der Eerden, and D. C. Koningsberger, "Three-coordinate aluminum in zeolites observed with in situ X-ray absorption near-edge spectroscopy at the Al K-edge: flexibility of aluminum coordinations in zeolites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 24, pp. 7435–7442, 2003.
- [8] R. W. Joyner, O. Sonntag, A. D. Smith, and M. Stockenhuber, "A soft X-ray EXAFS study of the variation of the local aluminium structure on adsorption of bases in various zeolite types," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 170, pp. 756–761, 2007.
- [9] B. Wouters, T.-H. Chen, and P. Grobet, "Reversible tetrahedral-octahedral framework aluminum transformation in zeolite Y," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 44, pp. 11419–11425, 1998.
- [10] I. Kiricsi *et al.*, "Progress toward Understanding Zeolite. beta. Acidity: An IR and ^{27}Al NMR Spectroscopic Study," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 17, pp. 4627–4634, 1994.
- [11] G. Woolery, G. Kuehl, H. Timken, A. Chester, and J. Vartuli, "On the nature of framework Brønsted and Lewis acid sites in ZSM-5," *Zeolites*, vol. 19, no. 4, pp. 288–296, 1997.
- [12] J. A. van Bokhoven, A. M. Van der Eerden, and D. C. Koningsberger, "Three-coordinate aluminum in zeolites observed with in situ X-ray absorption near-edge spectroscopy at the Al K-edge: flexibility of aluminum coordinations in zeolites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 24, pp. 7435–7442, 2003.
- [13] J. Van Bokhoven, A. van der Eerden, and D. Koningsberger, "Flexible aluminium coordination of zeolites as function of temperature and water content, an in-situ method to determine aluminium coordinations," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 142, pp. 1885–1890, 2002.
- [14] E. Bourgeat-Lami, P. Massiani, F. Di Renzo, P. Espiau, F. Fajula, and T. Des Courières, "Study of the state of aluminium in zeolite- β ," *Appl. Catal.*, vol. 72, no. 1, pp. 139–152, 1991.
- [15] C. Jia, P. Massiani, and D. Barthomeuf, "Characterization by infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopies of calcined beta zeolite," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 89, no. 19, pp. 3659–3665, 1993.
- [16] L. De Ménorval, W. Buckermann, F. Figueras, and F. Fajula, "Influence of adsorbed molecules on the configuration of framework aluminum atoms in acidic zeolite- β . A ^{27}Al MAS NMR study," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 2, pp. 465–467, 1996.
- [17] F. Leydier, C. Chizallet, D. Costa, and P. Raybaud, "CO adsorption on amorphous silica-alumina: electrostatic or Brønsted acidity probe?," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 34, pp. 4076–4078, 2012.

- [18] F. Leydier *et al.*, “Brønsted acidity of amorphous silica–alumina: The molecular rules of proton transfer,” *J. Catal.*, vol. 284, no. 2, pp. 215–229, 2011.
- [19] C. Chizallet and P. Raybaud, “Acidity of Amorphous Silica–Alumina: From Coordination Promotion of Lewis Sites to Proton Transfer,” *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 1, pp. 105–108, 2010.