

# Physico-chimie des tamis moléculaires hydratés : étude combinée expérience/théorie

## Compréhension et prévisions des mécanismes d'hydratation des aluminophosphates

Guillaume Poulet, Philippe Sautet et Alain Tuel

**Résumé** Les aluminophosphates microporeux  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  possèdent un large potentiel d'applications en tant que catalyseurs et adsorbants et présentent une affinité très particulière avec l'eau. L'hydratation de ces composés à structure zéolithique provoque généralement une modification réversible de leur structure qui peut entraîner une modification de leurs propriétés. Ici, l'utilisation conjointe de résultats expérimentaux (RMN de l'aluminium et du phosphore, diffraction des rayons X, analyse thermique, spectroscopie infrarouge) et de calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) amène une meilleure compréhension des interactions entre molécules d'eau et aluminophosphates. L'étude d'un solide modèle ( $\text{AlPO}_4\text{-}34$ ) de structure CHA apporte des informations sur le comportement de l'eau dans les pores. Elle permet également de présenter les mécanismes d'hydratation et de déshydratation et de proposer une phase partiellement hydratée, en accord avec des résultats expérimentaux. Ensuite, une étude expérimentale détaillée est complétée par une approche théorique statique et dynamique pour apporter des précisions sur la phase hydratée de l' $\text{AlPO}_4\text{-}18$ .

**Mots-clés** Aluminophosphates, catalyseurs, hydratation, diffraction RX, RMN du solide, chimie théorique, dynamique moléculaire, DFT.

**Abstract** Physical chemistry of hydrated molecular sieves: combined study of theoretical and experimental approaches. Understanding and outlooks of hydration mechanism of aluminophosphates

Microporous aluminophosphates  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  have drawn considerable attention due to their potential to act as heterogeneous catalysts and molecular sieves. Hydration of these compounds usually modifies the coordination of framework aluminium species and causes a reversible structure deformation. Here, a combined use of experimental tools and of a theoretical approach based on the density functional theory (DFT) contributes to a better knowledge of the interactions between water molecule and  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  frameworks. Information on the behaviour of water in the pores has been obtained from the study of a model compound,  $\text{AlPO}_4\text{-}34$ . A dehydration/rehydration mechanism has been proposed as well as a partially hydrated phase, in agreement with solid-state NMR and X-ray diffraction results. Then, a complete experimental study (infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis, NMR) has been supplemented by static or dynamic theoretical approaches to get information on the calcined rehydrated  $\text{AlPO}_4\text{-}18$  phase.

**Keywords** Aluminophosphates, catalysts, hydration, X-ray diffraction, solid-state NMR, theoretical chemistry, molecular dynamic, DFT.

La catalyse a pour objectif d'accélérer un processus chimique thermodynamiquement possible en scindant l'étape lente en plusieurs étapes de constante de vitesse beaucoup plus grande. La *figure 1* illustre la modification du profil réactionnel, donc du mécanisme, lors de l'ajout d'un catalyseur. Malgré une étape d'adsorption sur le catalyseur, l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement déterminante baisse significativement, augmentant ainsi la valeur de la constante de vitesse (loi d'Arrhenius). Cependant, l'augmentation du nombre d'étapes rend les phénomènes mis en jeu à l'échelle moléculaire plus complexes, et le choix d'un catalyseur, sa synthèse et ses conditions d'utilisation sont soumis à des contraintes fortes pour permettre un réel gain cinétique ou une amélioration significative des conditions expérimentales [1].

Dans le domaine de la catalyse hétérogène où le catalyseur est dans une phase différente (souvent solide) de celle des réactifs (liquide ou gazeux), un obstacle à la compréhension de l'action catalytique est la connaissance très incomplète de la structure même du catalyseur dans les conditions de la réaction.

Ainsi, la grande famille des zéolithes (voir *encadré 1* pour les aspects de structure), aujourd'hui premiers catalyseurs en termes de consommation annuelle (1,6 millions de tonnes pour l'année 1998), ont fait l'objet de nombreuses études tant expérimentales que théoriques sur la nature du site catalytique et la compréhension des différentes étapes lors du mécanisme de la réaction catalysée [2]. Il a été mis en évidence dès 1920 que ces matériaux étaient capables d'absorber des vapeurs organiques et qu'ils pouvaient

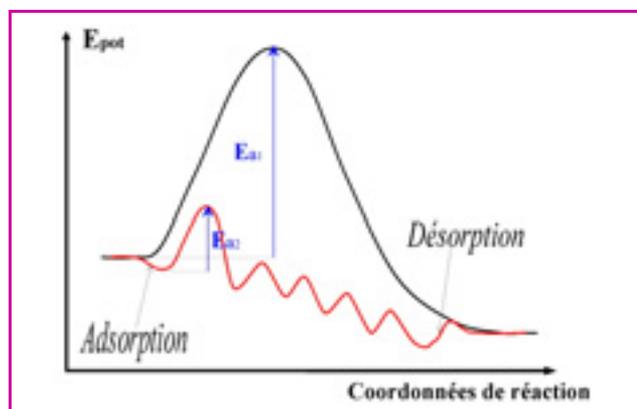


Figure 1 - Exemple d'évolution en 2D des profils d'énergie d'une réaction non catalysée (en noir) et catalysée (en rouge).

fonctionner comme de véritable tamis pour les molécules, d'où leur nom générique de tamis moléculaire. Vers 1930, R.M. Barrer et son équipe ont réalisé une étude systématique des zéolithes naturelles et ont préparé pour la première

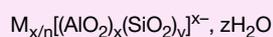
fois des zéolithes synthétiques. Depuis lors, toutes les grandes compagnies chimiques et pétrolières développent des activités liées à l'utilisation des zéolithes et déposent encore de nombreux brevets sur la préparation et les applications des différents matériaux appartenant à cette famille. En effet, leur porosité, leur capacité d'échange cationique, leurs propriétés d'absorbants sélectifs et leurs propriétés chimiques font que les matériaux zéolithiques microporeux sont couramment utilisés pour la détergence, le stockage d'éléments radioactifs (encapsulation) et de produits chimiques réactifs, le séchage de fluides, l'adoucissement des eaux, la séparation d'hydrocarbures et bien sûr la catalyse hétérogène, tant pour des réactions acido-basiques qu'oxydoréductrices (notamment le craquage catalytique ou la conversion du méthanol en essence légère) [3].

En 1982, les chercheurs de Union Carbide Corporation (UCC) ont annoncé la découverte d'une nouvelle classe de matériaux cristallins microporeux sans silicium, nommés aluminophosphates ou  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  [4]. Ces nouveaux tamis moléculaires, construits par l'enchaînement de tétraèdres  $\text{AlO}_4$  et  $\text{PO}_4$  (pour une stœchiométrie  $\text{AlPO}_4$  assurant l'électronéutralité du réseau) ont des structures et des propriétés très proches de celles des zéolithes. En effet,

### Encadré 1

#### Les zéolithes : structure

Le terme zéolithe est dérivé des deux mots grecs zéo (je bous) et lithos (pierre). En effet pendant un chauffage rapide, certains minéraux comme la stilbite semblent fondre et bouillir en même temps, en dégageant une énorme quantité de vapeur d'eau. Les zéolithes constituent une famille d'aluminosilicates dont la charpente tridimensionnelle résulte de l'enchaînement de tétraèdres  $\text{TO}_4$ , chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. La lettre « T », au centre du tétraèdre, représente généralement les éléments silicium et aluminium. L'introduction d'aluminium (au degré d'oxydation formel + III) à la place d'un atome de silicium (+ IV) dans la charpente induit un défaut de charge qui est compensé par des cations. Les zéolithes sont ainsi des aluminosilicates hydratés de composition :



où  $\text{M}^{n+}$  est un cation métallique échangeable. La charpente d'aluminosilicate délimite un espace vacant qui est organisé en un réseau complexe de pores, cages et cavités. Les molécules d'eau et les cations compensateurs de charge occupent normalement ce réseau poreux et peuvent être remplacés par d'autres cations ou molécules de taille inférieure à la dimension des pores. La

charpente de quelques zéolithes utilisées industriellement est reproduite sur la figure A. Pour chaque topologie, les micropores ont une structure et une géométrie particulières. Ils peuvent être mono-, bi- ou tridimensionnels, composés de canaux droits, en zigzag ou même formés par des cages avec des fenêtres communes. Chaque topologie est décrite par un code de trois lettres, défini par la commission « Structure » de l'IZA (International Zeolite Association). Ce code reprend généralement les trois premières lettres du minéral lorsque la zéolithe existe à l'état naturel. Par exemple, **FAU** caractérise les solides dont la structure est celle de la faujasite, **FER** celle de la ferrierite, **GME** celle de la gmelinite...

Les années 1950 ont vu se développer la synthèse des zéolithes dans des conditions douces ( $T = 100\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$ , pression autogène). L'utilisation de mélanges réactionnels du type  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  a permis l'obtention d'une grande variété de zéolithes synthétiques. L'introduction de molécules organiques (amines, ammoniums quaternaires, ou plus récemment éthercouronnes ou complexes organométalliques) permet de structurer la forme des pores (agent structurant ou effet template), d'augmenter le rapport Si/Al et la stabilité thermique de ces composés.

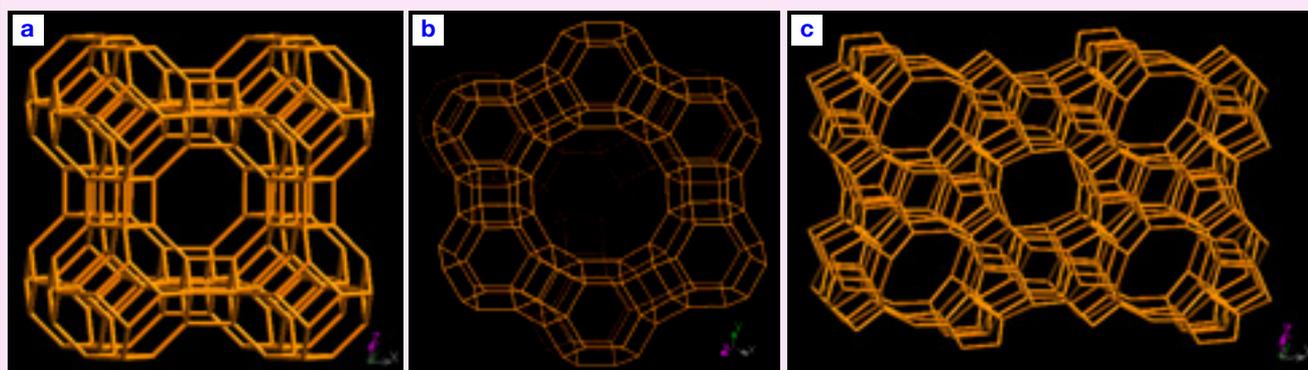


Figure A - Charpentes zéolithiques caractéristiques.  
a : zéolithe A (LTA) ; b : zéolithe Y (FAU) ; c : ZSM-5 (MFI).

$\text{AlPO}_4$  et  $\text{SiO}_2$  sont isoélectroniques, la moyenne des rayons ions de  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{P}^{5+}$  est voisine de la valeur du rayon ionique de  $\text{Si}^{4+}$  et les phases  $\text{AlPO}_4$  naturelles sont proches des structures zéolithiques. Initialement, les aluminophosphates synthétiques devaient permettre de développer de nouveaux catalyseurs multifonctionnels. Ainsi, la substitution partielle du phosphore par du silicium dans le réseau  $\text{AlPO}_4$  pour créer des sites acides a été proposée dès 1984, donnant naissance aux SAPO. Ces nouveaux matériaux ont précédé de peu les MeAPO dans lesquels toute une gamme d'éléments métalliques di- ou trivalent substitue une partie de l'aluminium du réseau. Ceci a enfin ouvert la voie à des composés contenant les deux types d'éléments : les MeAPSO. Ainsi, tant les réactions acido-basiques que celles oxydoréductrices pouvaient être catalysées par ces aluminophosphates substitués. La présence de tétraèdres  $\text{PO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  dans la structure crée une flexibilité de la charpente plus importante que pour les zéolithes, ce qui conduit à une gamme de porosité plus étendue et facilite la substitution d'hétéroéléments dans le réseau. En revanche, cette flexibilité rend les aluminophosphates beaucoup plus

sensibles au milieu extérieur, notamment à la présence de vapeur d'eau.

## Problématique

Dès le début des années 1980, la résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide a permis de montrer que l'environnement local de certains atomes d'aluminium de la structure se modifie, souvent de manière réversible, lorsque l'aluminophosphate est en contact avec de la vapeur d'eau. Cette technique spectroscopique permet en effet de visualiser très nettement le changement de coordination d'un atome d'aluminium depuis un environnement tétraédrique (déshydraté) vers un environnement octaédrique (complètement hydraté avec deux molécules d'eau) (voir encadré 2). Les molécules d'eau du réseau peuvent alors être scindées en deux groupes : les molécules d'eau libres dans les canaux, reliées à la structure par de simples liaisons hydrogène et les molécules d'eau liées par une liaison faible à certains atomes d'aluminium du réseau. Les conséquences de l'hydratation sont variables suivant la nature du réseau et

### Encadré 2

#### Apports expérimentaux sur les aluminophosphates hydratés

##### La résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide

Cette technique renseigne sur l'environnement local des atomes ayant un spin nucléaire non nul tel que  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P}$  ou  $^1\text{H}$ . A l'état solide, l'anisotropie de déplacement chimique et l'existence d'interactions dipolaires ou quadripolaires conduisent à l'élargissement des signaux. Différentes méthodes spécifiques ont été développées afin d'annuler ou de diminuer ces interactions [6] :

- *Rotation à l'angle magique (MAS)*

Un moyen de supprimer l'anisotropie et une partie des couplages dipolaires est de faire tourner l'échantillon sur lui-même à une fréquence élevée (de 5 à 35 kHz) suivant un axe faisant un angle de  $54,44^\circ$  (appelé pour cette raison angle « magique ») avec la direction du champ magnétique statique  $B_0$ . Cette technique permet de distinguer les trois types d'environnement des atomes d'aluminium selon leur déplacement chimique  $\delta$  : octaédrique ( $-45 < \delta < -12$  ppm), pentaédrique ( $\delta \approx 15$  ppm) ou tétraédrique ( $\delta \approx 40$  ppm). Elle nous renseigne aussi sur le nombre d'atomes de phosphore non équivalents, ainsi que sur la nature et le nombre d'atomes d'aluminium entourés par 0, 1 ou 2 molécules d'eau.

- *RMN bidimensionnelle multiquanta avec rotation à l'angle magique (2D-5Q MAS)*

Cette technique bidimensionnelle corrèle un spectre à 5 quanta avec un spectre à 1 quantum. Dans une des dimensions (dimension isotrope), l'élargissement des raies dû aux effets quadripolaires est minimisé et la résolution est bien supérieure à celle d'un spectre obtenu par une technique classique. On peut alors avoir accès à des paramètres comme le nombre de sites, leur coordination... qui étaient masqués par l'élargissement des signaux.

- *Polarisation croisée avec rotation à l'angle magique (CP/MAS)*

Cette séquence consiste à transférer la polarisation d'un noyau abondant sur un autre noyau et mettre ainsi en évidence les interactions entre ces deux noyaux, interactions corrélées avec la distance qui les sépare. Nous pouvons alors extraire des spectres obtenus par cette technique, avec en premier lieu une information sur la proximité spatiale des atomes de phosphore et d'aluminium. Dans notre cas, cette proximité nous permet de proposer une connectivité entre les atomes de phosphore et les différents types d'atomes d'aluminium.

##### La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique qui analyse l'organisation de la matière à grande distance. Elle consiste à mesurer

les angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et à celles du rayonnement incident par la loi de Bragg :  $2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source de rayons X (par exemple :  $\lambda = 1,54184 \cdot 10^{-10}$  m pour la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre),  $n$  l'ordre de la diffraction,  $\theta$  l'angle de diffraction et  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire entre les plans  $(hkl)$ . La méthode des poudres [13] a été employée pour cette analyse. Les diffractogrammes ainsi enregistrés permettent d'obtenir des informations comme le taux de cristallinité (finesse et intensité des raies), la nature qualitative et quantitative d'un mélange éventuel de structures, la détermination des paramètres de maille à partir de l'indexation des raies et dans certains cas de spectres particulièrement bien définis, la résolution complète de la structure par méthode de Rietveld [14]. Cette dernière méthode affine le profil total du spectre et compare un profil théorique à un profil expérimental en simulant un spectre de diffraction des rayons X à partir d'une maille donnée. La symétrie, les paramètres de maille et une proposition initiale raisonnable de l'agencement des différents atomes sont néanmoins nécessaires pour débiter la résolution. D'autre part, des contraintes sont imposées sur les distances, les angles ou les paramètres de maille au cours du calcul. La méthode ajuste toutes les positions atomiques ainsi que les paramètres de maille. L'ensemble des écarts par rapport à la maille idéale et des erreurs de calculs inhérents à la méthode sont pris en compte par l'introduction d'un facteur de température ou facteur de Debye-Waller.

##### L'analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie différentielle permet d'étudier les transformations des matériaux et les transferts de masse associés à une libération ou une absorption d'énergie. Elle mesure le gain ou la perte en poids d'un solide en fonction de la température. Cette analyse est couplée à une analyse thermique différentielle (ATD). L'ATD est destinée à l'étude des procédés physico-chimiques qui impliquent un échange de chaleur relativement peu important à une température donnée (les transformations allotropiques, les changements d'état, les réactions de décomposition et de déshydratation). L'ATG/ATD est ici utilisée pour étudier la stabilité thermique de la charpente et la désorption des molécules d'eau contenues dans un aluminophosphate hydraté. Elle permet donc de calculer, par variation de masse au cours de la montée en température, le nombre de molécules d'eau par maille d'aluminophosphate.

**Encadré 3****Une approche théorique : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

Cette méthode propose une résolution numérique de l'équation de Schrödinger, décrivant le comportement quantique des électrons dans un système moléculaire ou solide [15]. Comme son nom l'indique, le calcul de la structure électronique repose sur le théorème dû à Hohenberg et Kohn [16] qui ont démontré que toutes les propriétés d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminées par sa densité électronique  $\rho(r)$ . Formellement, l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, fonctionnelle qui demeure inconnue du fait de l'impossibilité de résoudre exactement un problème à plusieurs électrons. Afin de construire une fonctionnelle approchée, il est à nouveau nécessaire de réaliser des approximations plus ou moins élaborées (pour évaluer le terme d'échange-corrélation à partir de la densité). L'utilisation de cette méthode a bénéficié d'une double avancée méthodologique récente :

- d'une part, la théorie de la fonctionnelle de la densité permet maintenant un traitement moyen efficace des effets de corrélation électronique ;
- d'autre part, des algorithmes performants, basés sur un développement de la fonction d'onde en ondes planes et sur l'emploi de potentiels effectifs (ou pseudopotentiels) pour décrire les électrons de cœur des atomes.

Le code de calcul employé pour cette étude suit un algorithme de convergence décrit dans la figure C [17]. Il permet ainsi de proposer une structure optimisée et une énergie associée dans une approche de relaxation vers un minimum « statique », c'est-à-dire à 0 K. Mais l'étude du comportement de l'eau dans les aluminophosphates nécessite de réaliser des simulations à température donnée pour refléter les conditions expérimentales de synthèse et d'analyse. Nous mettons ainsi en œuvre des dynamiques moléculaires où la résolution des équations du

mouvement ( $m\vec{a}_i = \sum_j \vec{F}_i^{ext}$ ) permet de décrire la trajectoire des ions dans le système sur une durée de quelques picosecondes avec un pas de temps de  $0,5 \cdot 10^{-15}$  s. Les grandeurs telles que l'énergie, les distances entre atomes apparaîtront comme des valeurs moyennes sur le temps de simulation.

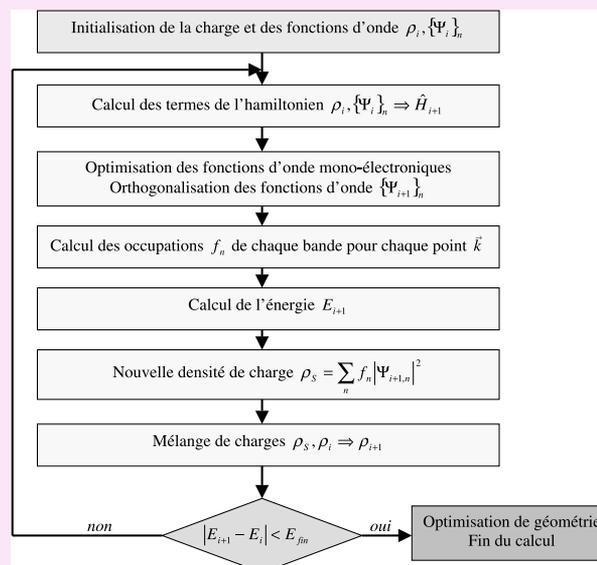


Figure C - Calcul de l'énergie électronique fondamentale dans le code VASP (« Vienna ab initio simulation package »).

s'étendent de la simple physisorption sans modification significative à la destruction du réseau par dissolution, entraînant presque toujours une baisse sensible de l'activité catalytique du matériau. De plus, comme la RMN n'apporte qu'une information locale, elle est souvent couplée à la diffraction des rayons X qui donne une information complémentaire à longue distance sur le cristal (voir encadré 2). En dehors de quelques cas particuliers, le désordre et la diffusion des molécules d'eau dans le réseau  $\text{AlPO}_4$  rendent impossible la détermination complète de la structure hydratée par diffraction des rayons X. L'ampleur des modifications lors de l'hydratation est donc inconnue et imprévisible.

Pour pouvoir accéder à un plus grand nombre d'applications des aluminophosphates (dans les domaines de la pharmacologie ou de l'agroalimentaire où la température est souvent inférieure à  $100^\circ\text{C}$ ), il faut être capable de prévoir la déformation de la structure quand cette dernière est en forte interaction avec l'eau. La compréhension des phénomènes d'hydratation est donc essentielle. C'est dans cette logique que s'insère cette recherche, réalisée dans le cadre d'une thèse de doctorat. Une connaissance plus globale de ces phénomènes et un accès aux structures hydratées ne peuvent se concevoir qu'en combinant des techniques expérimentales et des techniques théoriques. La RMN et la diffraction des rayons X ainsi que l'infrarouge et l'analyse thermogravimétrique doivent être couplées ici à une approche théorique. Les récents développements méthodologiques et techniques permettent en effet de réaliser des calculs *ab initio* périodiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (voir encadré 3) pour décrire des systèmes présentant un nombre important d'atomes par maille

élémentaire du cristal. La compréhension des interactions présentes lors de l'hydratation des aluminophosphates ainsi que l'accès à de nouvelles structures sont les deux aspects que nous allons illustrer dans cet article [5].

### Mécanisme d'hydratation : quelques réponses

Parmi les mailles et structures cristallines complexes associées le plus souvent aux aluminophosphates, l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ , isostructural de la zéolithe chabasite, se distingue par sa simplicité toute relative (36 atomes par maille élémentaire) et aussi par la richesse des informations expérimentales sur sa structure [6]. Les différentes phases de ce composé (hydratée et déshydratée) étant connues, cela nous a permis de valider l'approche théorique choisie, avant d'aborder des systèmes plus complexes. Voyons tout d'abord quelles sont les données expérimentales dont on dispose sur les différentes structures de ce composé et qui vont nous servir pour développer les outils théoriques.

### Éléments expérimentaux

La structure de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$  déshydraté a pu être résolue à partir du diffractogramme des rayons X sur poudre. La topologie du réseau, qui est identique à celle de la zéolithe chabasite (**CHA**), est représentée sur la figure 2a. La taille des canaux et la porosité tridimensionnelle justifient les applications de ces matériaux en tant qu'absorbant et catalyseur pour des molécules comme le phénol, le méthanol, l'éthène, le propène ou le butène, autant de molécules qui interviennent dans le processus de conversion

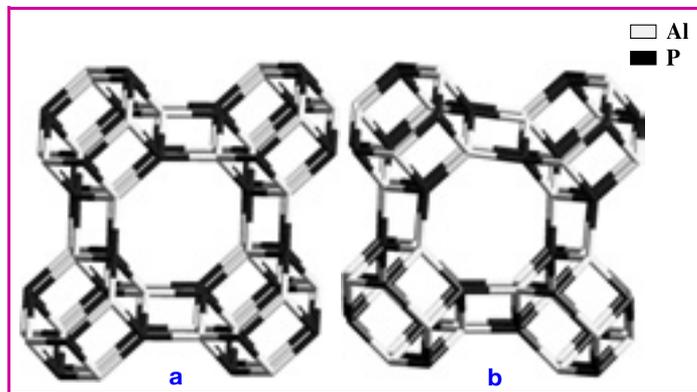


Figure 2 - Vues de la topologie du réseau de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$  calciné (déshydraté) (a) et de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$  (b) (les atomes d'oxygène sont omis, les tétraèdres d'aluminium sont en gris clair et les tétraèdres de phosphore sont en noir).

Ces structures contiennent des canaux elliptiques à 8 tétraèdres ( $6,8 \times 6,2 \text{ \AA}$ ) selon les axes (100), (010) et (001) et des canaux circulaires à 6 tétraèdres ( $5,3 \text{ \AA}$ ) selon les axes (111), (-111) et (-1-11). Ces derniers ont une orientation alternée pour l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$ .

du méthanol en essence légère (procédé MTG : methanol-to-gasoline) et oléfine (procédé MTO : methanol-to-olefins).

La phase hydratée est obtenue en plaçant l'échantillon déshydraté (préalablement calciné à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  sous air) sous air humide pendant quelques heures. Trois phases ont pu être observées, tant avec la diffraction des rayons X qu'avec l'analyse thermogravimétrique (figure 3) : une phase complètement hydratée (B), une phase partiellement hydratée (A) et enfin la phase déshydratée (C). Cas très rare pour les aluminophosphates, le diffractogramme de la phase B complètement hydratée est suffisamment bien résolu pour que la structure puisse être obtenue par la méthode de Rietveld (voir encadré 2). Cette méthode permet de positionner les atomes de réseau (Al, P,  $\text{O}_{\text{réseau}}$ ), mais aussi les atomes d'oxygène des molécules d'eau liées

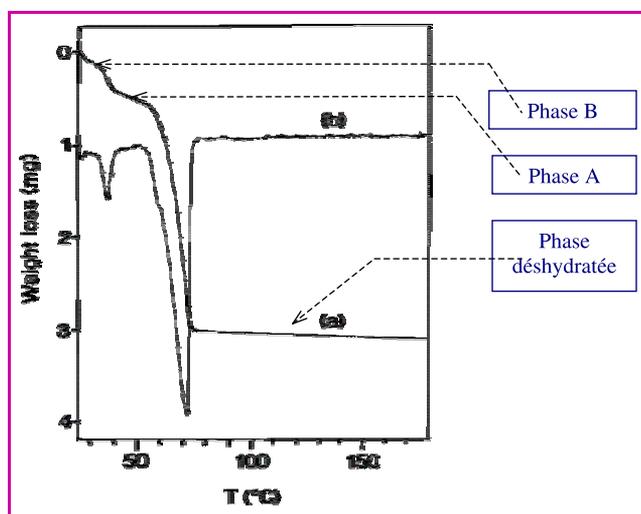


Figure 3 - Analyse ATG (a) et ATD (b) de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$  calciné réhydraté.

La montée en température fait apparaître trois domaines :  
 -  $T < 35 \text{ }^\circ\text{C}$  : la phase basse température notée phase B est prédominante avec une stœchiométrie de 12 molécules d'eau par maille ;  
 -  $35 < T < 60 \text{ }^\circ\text{C}$  : il y a départ d'une molécule d'eau et la phase A (haute température) est formée. Après le départ d'une molécule d'eau, elle ne contient que 11 molécules d'eau par maille.  
 -  $T > 60 \text{ }^\circ\text{C}$  : c'est le domaine de la phase déshydratée.

( $\text{O}_{\text{H}_2\text{Oliée}}$ ) et libres ( $\text{O}_{\text{H}_2\text{Olibre}}$ ). Par contre, il n'est pas possible de placer les atomes d'hydrogène, leur masse étant trop faible pour être « visible » par cette technique. D'autre part, la phase A intermédiaire n'est pas connue à cause de son faible domaine de stabilité et de sa grande sensibilité aux conditions d'adsorption/désorption.

La RMN à l'état solide apporte de nombreuses informations sur la structure de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$  hydraté. Le spectre du phosphore 31, obtenu en rotation à l'angle magique ( $^{31}\text{P}$  MAS), confirme la baisse de symétrie lors de l'hydratation, déjà observée par diffraction des rayons X (multiplication des raies). L'application de séquences de RMN bidimensionnelle ( $^{27}\text{Al}$  2D-5Q MAS) montre que parmi les 12 molécules d'eau que contient la maille hydratée, 6 sont liées aux atomes d'aluminium (2 atomes d'aluminium sont en environnement octaédrique et 2 en environnement pentaédrique), les 6 autres étant libres dans les canaux. La possibilité de positionner les atomes d'oxygène des molécules d'eau laisse supposer l'existence d'un cluster d'eau au sein de la porosité de la structure. Pourtant, malgré ces nombreuses informations, plusieurs questions subsistent : comment expliquer le processus de déshydratation et quelle est la nature de la phase A partiellement hydratée ? Quelle est la nature des interactions entre le réseau de l'aluminophosphate et l'eau ? Quel est le mécanisme d'hydratation ?

### La phase déshydratée : validation de l'approche théorique

Les codes de calcul ainsi que la méthode employée ont été testés et validés sur la structure connue la plus simple qui est celle de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$  déshydraté. La figure 4 présente une comparaison entre le diffractogramme de rayons X calculé à partir de la maille optimisée et le diffractogramme expérimental. La seule différence significative est un faible décalage vers les grands angles provoqué par une surestimation des distances atomiques et par conséquent du volume de la maille élémentaire (bien connue avec les méthodes de

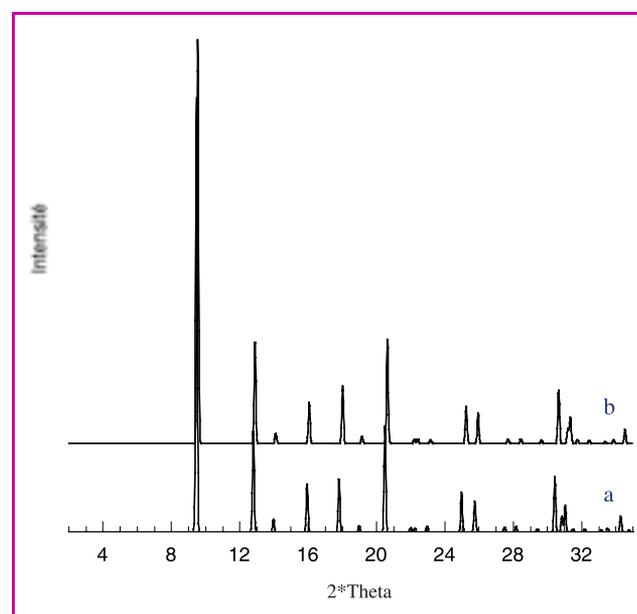


Figure 4 - Simulation des diffractogrammes de poudre de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$  déshydraté.

a : structure expérimentale obtenue par méthode de résolution de Rietveld.  
 b : structure optimisée par une approche DFT (voir encadré 3).

calculs utilisées). Malgré ce décalage, les deux diffractogrammes montrent un excellent accord. Nous pouvons en déduire que, dans le cadre d'une structure déshydratée ne présentant que des liaisons covalentes fortes de type  $\text{Al-O}_{\text{réseau}}$  et  $\text{P-O}_{\text{réseau}}$ , l'approche théorique par relaxation de géométrie sans effet de température (statique) est excellente pour décrire ces matériaux.

### La phase complètement hydratée : polymorphisme et hydratation

La position des atomes d'hydrogène des molécules d'eau n'étant pas déterminée à partir du diffractogramme de rayons X, plusieurs structures initiales, différant essentiellement par l'orientation des 12 molécules d'eau, peuvent être considérées. Après une relaxation de géométrie, un polymorphisme est constaté : plusieurs structures possèdent un cluster d'eau différent dans les canaux, mais une énergie électronique totale similaire (de l'ordre du  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Certaines distances, et tout particulièrement celles des liaisons faibles dont nous avons une estimation expérimentale (les liaisons  $\text{Al-OH}_{2\text{liée}}$ ), sont très mal reproduites, avec une erreur maximale de 13 %. L'approche théorique est cependant en accord avec la répartition expérimentale entre les deux types de molécules d'eau, libres ou liées. Une amélioration significative peut être apportée en considérant une dynamique moléculaire, c'est-à-dire une température non nulle fournissant une énergie cinétique aux atomes. La moyenne sur le temps d'une simulation de 5 ps permet d'abaisser l'erreur maximale du calcul par rapport à l'expérience à 2 %. Ainsi, les liaisons faibles de type  $\text{Al-O}_{\text{liée}}$  et les liaisons hydrogène peuvent être optimisées dans une approche dynamique de simulation à température finie alors que l'approche de relaxation à température « nulle » s'avère insuffisante. La *figure 5* présente la phase B complètement hydratée issue de la dynamique moléculaire. Parmi les 12 molécules d'eau, une se distingue particulièrement ( $\text{O}_{41}$

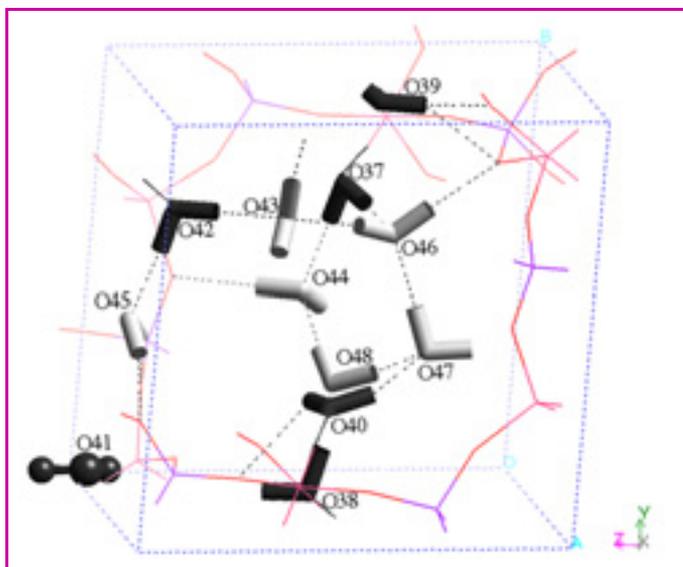


Figure 5 - Maille élémentaire de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$  complètement hydratée et réseau des liaisons hydrogène.

En gris foncé : les 6 molécules d'eau liées ; en gris clair : les 6 molécules d'eau libres.

La molécule d'eau particulière n° 41 est représentée en « ball-and-stick » et les liaisons hydrogène sont en pointillé.

sur la figure). Lors de la dynamique moléculaire, cette molécule est soumise à des oscillations de grande amplitude. Le nombre de liaisons hydrogène qu'elle forme avec le reste de la structure est plus faible que pour les autres molécules d'eau (2 au lieu de 3 ou 4), et ces liaisons sont plus longues. Son déplacement, fortement anharmonique autour de l'aluminium, explique la différence importante entre la structure moyenne le long de la dynamique et la géométrie donnée par le minimum d'énergie potentielle. De plus, si nous simulons son départ, l'énergie électronique de la phase A ainsi obtenue est plus stable de  $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  par rapport aux autres structures relaxées à 11 molécules d'eau obtenues en retirant une autre molécule d'eau. Tout cet ensemble de résultats nous amène à proposer un mécanisme pour la déshydratation. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, la phase A est obtenue non pas à partir du départ d'une molécule d'eau libre, mais de la molécule liée  $\text{O}_{41}$ . Ensuite, puisque toutes les autres molécules d'eau sont équivalentes en termes énergétique et géométrique dans l'agrégat remplissant les pores de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ , la déshydratation se poursuit en une seule étape.

Une autre piste que peut explorer l'approche théorique en complément des résultats expérimentaux est la recherche de phases intermédiaires lors du processus d'hydratation. Ainsi, lorsque les premières molécules d'eau pénètrent dans les canaux du tamis moléculaire, leurs points d'ancrage vont se situer au niveau des atomes d'aluminium qui peuvent modifier leur environnement. Chaque liaison ainsi formée est de l'ordre de  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Par contre, l'énergie des sites qualifiés de « libres » est évaluée à près de  $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  car un ensemble de liaisons hydrogène s'établit entre cette molécule et les parois de l' $\text{AlPO}_4$  et d'autres molécules d'eau. L'eau préférera alors remplir complètement un pore (12 molécules d'eau par maille) plutôt que se fixer par couches successives dans la porosité et créer des phases intermédiaires lors de l'hydratation. Ainsi, le mécanisme d'hydratation se déroule en une seule étape grâce à l'effet coopératif de la formation du cluster.

Une dernière remarque peut être faite concernant la variation du volume de la maille lors de l'hydratation. En effet, les résultats expérimentaux comme théoriques montrent que la maille se contracte lors de l'adsorption d'eau. Il peut en effet paraître surprenant que, lorsque nous remplissons un matériau avec de l'eau, son volume diminue. Néanmoins, tous les résultats développés dans cette partie montrent que c'est le réseau de liaisons hydrogène, dont l'énergie est estimée à  $700 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , qui structure l'aluminophosphate. Ce réseau crée un ordre à grande distance, se construit autour de sites privilégiés, tout en permettant une mobilité de certaines molécules d'eau. L'eau se trouve donc dans un état physique surfondu, intermédiaire aux états liquide et solide [7].

### Application à la recherche de nouvelles structures

Fort de ces nouveaux éléments obtenus sur un aluminophosphate modèle et sur l'organisation de l'eau au sein de ces cristaux microporeux, l'approche combinée expérience/théorie peut être étendue à d'autres composés dont les phases déshydratées et/ou hydratées sont encore inconnues. Illustrons ce point avec l'exemple de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$ , dont la structure de la phase hydratée n'a pas encore été complètement résolue.

## Synthèse et caractérisation de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$ hydraté

L' $\text{AlPO}_4\text{-18}$ , synthétisé en utilisant de l'hydroxyde de tétraéthylammonium comme agent structurant, a des similitudes de structure et donc de propriétés avec l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$  (figure 2b). Cependant, l'alternance de l'orientation des prismes hexagonaux fait qu'un des paramètres de maille est deux fois plus grand que pour l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ . Le nombre d'atomes par maille n'est plus 36 mais 144, ce qui explique la résolution tardive de la structure déshydratée [8]. La synthèse du matériau nécessite de l'eau, une source de phosphore (acide phosphorique), une source d'aluminium (alumine ou pseudoboehmite), ainsi que l'agent structurant en milieu acide. Le gel obtenu est placé en autoclave pour la cristallisation. Le matériau est ensuite lavé, centrifugé puis calciné pour brûler l'agent organique.

Si la spectroscopie infrarouge donne un premier aperçu sur la nature et la cristallinité du matériau, les diffractogrammes de rayons X (figure 6) permettent de vérifier qu'aucune autre phase n'est présente, donc que le matériau déshydraté est pur. D'autre part, la finesse des pics de diffraction et le rapport signal/bruit nous confirment que le solide est bien cristallisé. Le diffractogramme de la structure hydratée présente une multiplication (baisse de symétrie) et un élargissement des pics. Sa complexité justifie la très grande difficulté à procéder à une indexation et encore plus à affiner complètement la structure. Lors de travaux expérimentaux précédents [9-10], cette complication avait été en partie levée en supposant un mélange de structures pour la phase hydratée, et la méthode de Rietveld a pu être menée très partiellement sur la structure qui semblait majoritaire (positionnement des seuls atomes de réseau avec des atomes d'aluminium en environnement tétraédrique exclusivement).

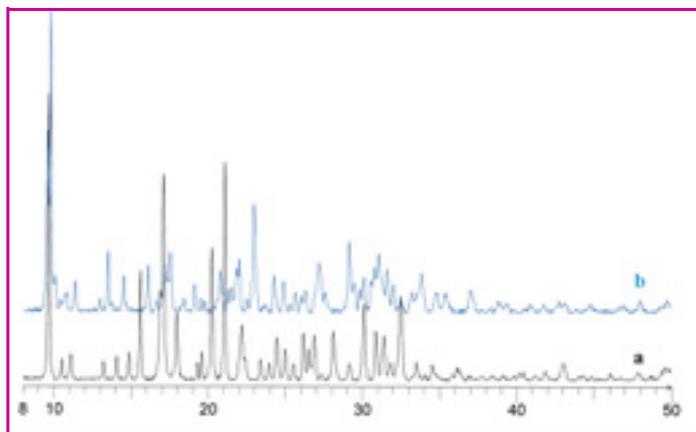


Figure 6 - Diffractogrammes de rayons X expérimentaux de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$ .  
(a)  $\text{AlPO}_4\text{-18}$  issu de synthèse.  
(b)  $\text{AlPO}_4\text{-18}$  calciné réhydraté.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) sur l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$  hydratée présente le profil généralement rencontré lors de la déshydratation des aluminophosphates, à savoir un départ groupé de la totalité des molécules d'eau (pas de molécules de type 41 dans la structure) et une stœchiométrie identique à celle de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$  hydraté, soit  $\text{AlPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

La RMN fournit ici encore beaucoup d'informations sur la phase hydratée. Le spectre 2D-5Q MAS de l'aluminium 27 montre que la structure hydratée ne présente pas d'atomes d'aluminium en environnement pentaédrique ( $\text{Al}_p$ ), mais que le rapport entre les atomes d'aluminium en environnement

tétraédrique ( $\text{Al}_t$ ) et octaédrique ( $\text{Al}_o$ ) est égal à 1. Le spectre RMN MAS du phosphore 31 permet de confirmer la présence d'au moins 6 atomes de phosphore non équivalents. Enfin, le couplage hétéronucléaire  $^{27}\text{Al}/^{31}\text{P}$  renseigne sur les connectivités des différents atomes de phosphore présents, c'est-à-dire la nature des liaisons P-O-Al dans la structure (résultats développés dans le manuscrit de thèse).

Cette approche conduit donc à préciser qu'un atome d'aluminium sur deux est octaédrique et que, pour une maille contenant 12 atomes de phosphore et 12 atomes d'aluminium, 12 molécules d'eau sont liées au réseau, les 12 autres étant libres dans les canaux. Une charpente de la structure majoritaire est aussi partiellement connue par affinement Rietveld du diffractogramme de poudre. Après cette approche expérimentale type, nous pouvons donc aborder la deuxième étape complémentaire.

## Approche quantique

Ces résultats ont été pris comme base pour l'approche théorique qui doit faire face à trois difficultés. En premier lieu, le volume de la maille place les calculs en limite de capacité des ordinateurs actuels, ne nous permettant pas de mener des approches dynamiques trop longues. En deuxième lieu, le mélange possible de structures pour la phase hydratée rend délicate une comparaison exhaustive entre les diffractogrammes de rayons X expérimentaux et ceux simulés à partir de la maille optimisée. Enfin, la modification de l'environnement d'un atome de la charpente en présence d'eau, à savoir des  $\text{Al}_t$ , est très coûteuse en termes de taille et de temps de calculs. Pour palier à cette dernière limite, une méthode combinant dynamique moléculaire sous contrainte à température ambiante et relaxation de géométrie permet d'accélérer le changement  $\text{Al}_t \rightarrow \text{Al}_o$ .

Au cours des calculs, l'acidité intrinsèque de nos composés est mise en évidence. Les échanges de protons présentés sur la figure 7 proposent un mécanisme faisant intervenir des groupements hydroxydes. En fin de relaxation, une structure peut être proposée pour la phase hydratée (figure 8). Le diffractogramme de rayons X calculé à partir de cette structure est en bon accord avec le diffractogramme expérimental. Néanmoins, comme la maille de départ n'indexe pas toutes les raies du diffractogramme, certains pics sont manquants ou leur intensité relative est incorrecte.

## Conclusion

Nous avons développé une synergie entre diverses caractérisations expérimentales et une méthode théorique qui permet de comprendre les phénomènes d'hydratation des aluminophosphates et d'accéder à la découverte de nouvelles structures comme l' $\text{AlPO}_4\text{-36}$  déshydraté [11] ou celle de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$  développé dans le présent article. Clairement, l'approche théorique seule ne peut pas prévoir les déformations des phases hydratées. Des résultats expérimentaux sont absolument nécessaires pour définir le nombre de molécules d'eau par maille, pour connaître la répartition des atomes d'aluminium selon l'environnement, ainsi que la connectivité du réseau, ou encore les paramètres de maille. Cependant, l'approche théorique apporte des éléments essentiels sur la structure, la dynamique et la stabilité des clusters de molécules d'eau. Les méthodes de calculs développées ici ne peuvent, pour le moment, s'appliquer à des mailles plus importantes, et le coût en temps et en taille de calcul reste important pour les structures exposées dans

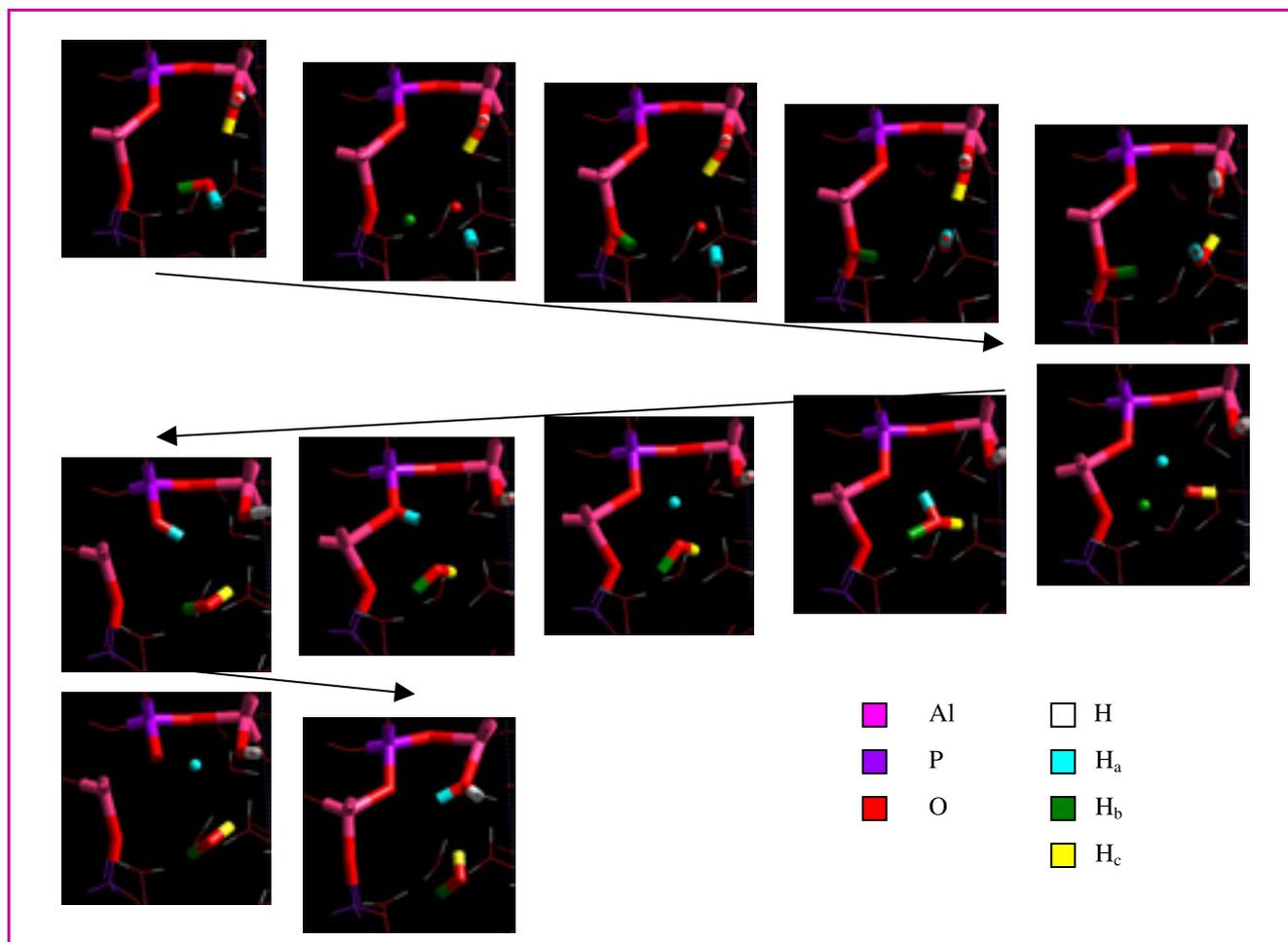


Figure 7 - Échange de proton de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$  à 300 K ( $\text{H}_a \leftrightarrow \text{H}_c$ ).

Cet échange nécessite 300 fs et se décompose en 4 étapes :

- formation d'un groupement hydroxyde  $\text{OH}_a^-$  et d'un site acide grâce à la participation d'un atome d'oxygène de réseau et d'une molécule d'eau libre,
- protonation de l'hydroxyde et formation d'un groupe  $\text{Al-OH}$ ,
- modification du groupement  $\text{P-OH}_a$  avec création intermédiaire d'un ion hydroxonium,
- nouvelle formation du groupe  $\text{Al-OH}_2$  et de la liaison  $\text{Al-O-P}$ .

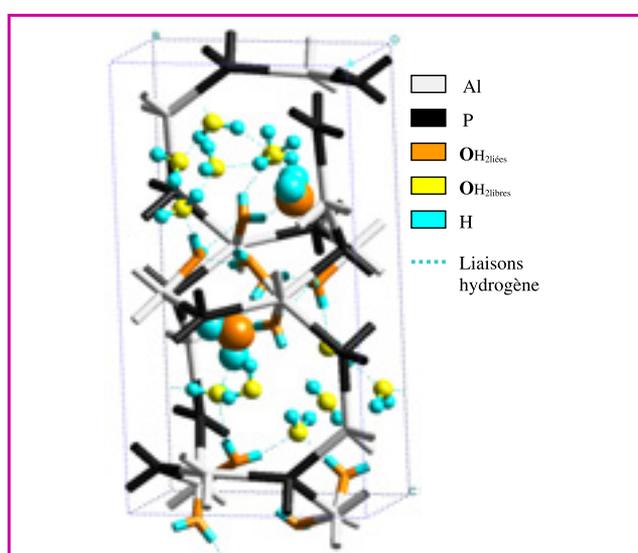


Figure 8 - Maille hydratée de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$  : 12 molécules d'eau liées + 12 molécules d'eau libres (deux molécules en « ball-and-stick » présentant des liaisons  $\text{Al-OH}_{2\text{liés}}$  plus longues).

cet article (la méthode choisie amène en effet un temps et une taille de calcul proportionnels au cube du nombre d'électrons : méthode d'ordre  $N^3$ ). Un développement méthodologique laisse cependant espérer que cette limite pourra être franchie. En effet, il a été montré récemment que les méthodes d'ordre  $N$ , toujours basées sur la DFT (le temps et la taille des calculs sont linéaires en fonction du nombre d'électrons), peuvent s'appliquer à ce type de matériaux poreux [12]. Ceci ouvre la voie à des perspectives très prometteuses sur des études *ab initio* de cristaux à structure complexe et sur l'étude des comportements d'aluminophosphates substitués ou de solides microporeux et mésoporeux possédant une impureté ou un site catalytique. Ceci permettra de reproduire leur comportement physico-chimique sur une large gamme de température. Ainsi, le développement des applications de ces catalyseurs tirera profit de la compréhension et de la prévision de la déformation de la structure provoquée par l'adsorption d'eau.

### Remerciements

Une partie des calculs a été réalisée grâce aux moyens informatiques de l'IDRIS (projet 609). Guillaume Poulet tient

également à remercier la division Chimie physique, division commune à la Société Française de Chimie et à la Société Française de Physique, pour lui avoir décerné le prix de thèse 2003.

### Notes et références

Les résultats proposés dans cet article sont développés dans le manuscrit de thèse : Poulet G., thèse de doctorat (ENS Lyon), 2003.

Le texte intégral est repris à l'adresse suivante :

[http://tel.ccsd.cnrs.fr/documents/archives0/00/00/32/16/index\\_fr.html](http://tel.ccsd.cnrs.fr/documents/archives0/00/00/32/16/index_fr.html)

[1] Quoi de neuf en catalyse ?, *L'Act. Chim.*, mai-juin 2002 (et notamment l'article de P. Sautet, p. 73).

[2] Thomas J.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, p. 3588.

[3] Jacobs P.A., Zéolites, *Encyclopedia Universalis*, Paris, 1996, 23, p. 984.

[4] Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, p. 1146.

[5] Poulet G., Sautet P., Tuel A., *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, p. 8599.

[6] Tuel A., Caldarelli S., Meden A., McCusker L.B., Baerlocher C., Ristic A., Rajic N., Mali G., Kaucic V., *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, p. 5697.

[7] Gallo P., Ricci M.A., Rovere M., *J. Chem. Phys.*, 2002, 116, p. 342.

[8] Simmen A., McCusker L.B., Baerlocher C., Meier W.M., *Zeolites*, 1991, 11, p. 654.

[9] Simmen A., Thèse de doctorat, Université de Zürich, 1992.

[10] Meden A., communication personnelle, 2003.

[11] Poulet G., Bergeret G., Tuel A., Sautet P., *Micropor. Mésopor. Mater.*, 2004, soumis.

[12] Poulet G., Sautet P., Artacho E., *Phys. Rev. B*, 2003, 68, p. 075118.

[13] Van Meerssche M., Feneau-Dupont J., *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, Ed. Peeters, Leuven, 1984.

[14] Rietveld H.M., *J. Appl. Cryst.*, 1969, 2, p. 65.

[15] Rivail J.-L., *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2<sup>e</sup> éd., InterÉditions/CNRS Éditions, Paris, 1994.

[16] Hohenberg P., Kohn W., *Phys. Rev. B*, 1964, 136, p. 864.

[17] Kresse G., Furthmüller J., *Phys. Rev. B*, 1996, 54, p. 11169 et <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.



G. Poulet

#### Guillaume Poulet

(auteur correspondant) est professeur agrégé à l'IUT d'Annecy-Le-Vieux dans le département Mesures physiques\*.

Il a reçu le **prix de thèse 2003 de la division Chimie physique**, division commune à la SFC et à la SFP (voir *L'Act. Chim.*, 2004, 273, p. 67).



P. Sautet



A. Tuel

#### Philippe Sautet

est directeur de recherche CNRS et directeur du Laboratoire de chimie de l'ENS-Lyon, UMR 5182.

#### Alain Tuel

est directeur de recherche CNRS et responsable du groupe « Grands intermédiaires et procédés éco-efficaces » à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, UPR 5401.

\* IUT d'Annecy, 9 rue de l'Arc-en-Ciel, BP 240, 74942 Annecy-le-Vieux Cedex.

Tél. : 04 50 09 23 26. Fax : 04 50 09 23 79.

Courriel : guillaume.poulet@univ-savoie.fr



PUBLICATION  
RÉGIE PUBLICITAIRE  
EDITION  
FINANCEMENT

Depuis 1988

Les Editions D'Ile de France

Expérience,  
la différence

[www.edif.fr](http://www.edif.fr)

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues professionnelles pour sociétés savantes, associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles...

Notre présence depuis plus de 17 ans dans un secteur d'activités en mutation permanente, la transparence de nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société, la fidélité de nos partenaires éditoriaux sont autant de preuves du professionnalisme de notre équipe et constituent de fait notre meilleure « carte de visite ».

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous garantir la gratuité de vos ouvrages papiers en contrepartie de l'exclusivité de la régie publicitaire entièrement assurée par notre service commercial.

**Éditions D'Ile de France**

102, avenue Georges Clémenceau • 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00

e-mail : [edition@edif.fr](mailto:edition@edif.fr)

Régisseur exclusif  
de la Revue **l'ACTUALITE CHIMIQUE**