

# Adsorptions simples et multiples de CO dans FAU échangée au métal : apport de la modélisation DFT

Zalfa Nour, Hugo Petitjean, Dorothee Berthomieu

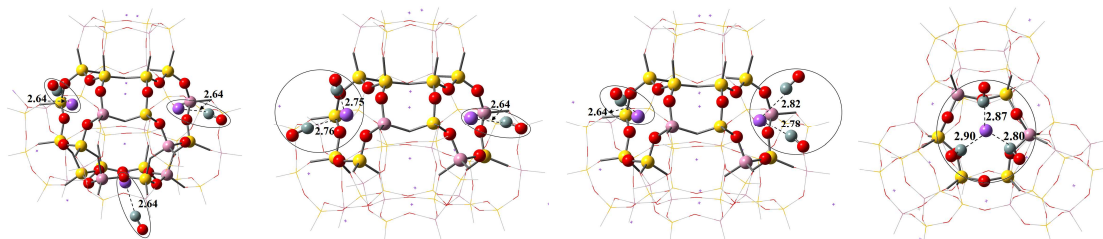
*Institut Charles Gerhardt-Montpellier, Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé, UMR5253 CNRS-ENSCM-UM2-UM1, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier, France.*

Les zéolithes échangées avec des cations métalliques sont très efficaces en dépollution pour adsorber et convertir les polluants gazeux. Il s'agit de matériaux poreux modèles présentant une structure régulière et des sites d'adsorption bien définis. Cependant, les besoins de compréhension et de maîtrise de l'adsorption demandent d'aller au-delà de cette description idéalisée. La distribution des sites actifs disponibles peut être caractérisée expérimentalement par adsorption de CO molécule-sonde suivie par spectroscopie FTIR. La fréquence de vibration d'élongation de la liaison CO est très sensible au mode d'adsorption de la molécule et à son environnement. CO s'adsorbe généralement sur les cations mais plusieurs types d'adsorption sont décrites dans la littérature.[1]

Ce travail vise à améliorer l'attribution du spectre de CO adsorbé dans les faujasites échangées au sodium et au cuivre(I). Il évalue en particulier l'importance des adsorptions multiples (plusieurs molécules sur un même site ou une molécule pontant deux sites). Il s'appuie sur la modélisation DFT de 2 types de modèles, périodiques et clusters, avec des rapports Si/Al de 2,5 et 1. Les modèles périodiques (48 tétraèdres  $MO_4$ ) ont été optimisés avec une base d'ondes planes et la fonctionnelle PBE (code VASP) ; les modèles clusters (48 tétraèdres), avec la fonctionnelle B3LYP (code Gaussian 09).

Les modèles faujasite au cuivre(I) comportent également des cations alcalins en position d'échange. L'optimisation de géométrie montre que le CO adsorbé sur le site Cu(I) peut entrer en interaction avec les cations alcalins à portée. La molécule de CO se lie par le carbone au site Cu(I) et par l'oxygène au site alcalin. Cette double interaction s'accompagne de la migration de Cu(I) hors du plan ainsi que d'un éloignement du sodium de sa position d'échange.[2]

Dans la faujasite échangée uniquement au sodium, une structure de double interaction analogue est prédite. Lors de l'introduction de plusieurs molécules de CO, l'optimisation de géométrie prédit la possibilité d'une adsorption multiple de 2 ou 3 molécules sur un même site sodium.[3] Cependant, ce résultat est très sensible à la méthode de calcul utilisé, les forces de dispersion ayant un rôle crucial dans l'interaction sodium-CO (Fig. 1).[4]



**Fig. 1.** Adsorption de 3 molécules de CO en site II de la NaFAU (NaY) (B3LYP-D etM06 ) (Na, violet, O rouge, C gris, Si jaune et Al rose)

Les spectres infrarouge expérimentaux présentent de grands déplacements des fréquences de vibration d'élongation de la triple liaison CO. Ce travail permet de les réinterpréter à la lumière des interactions multiples prédites par la modélisation DFT.

## Références :

- [1] O. Cairon, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 25949.
- [2] Z. Nour, H. Petitjean, D. Berthomieu, J. Phys. Chem. C 114 (2011) 17802.
- [3] Z. Nour, D. Berthomieu, Q. Yang, G. Maurin, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 24512 ; Z. Nour, D. Berthomieu, G. Maurin J. Phys. Chem. C (2013) dx.doi.org/10.1021/jp402417m
- [4] Z. Nour, D. Berthomieu, Molecular Simulation 40 (2014) 33.