

50376
1988
113



50376
1988
113

N° d'ordre : 257

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

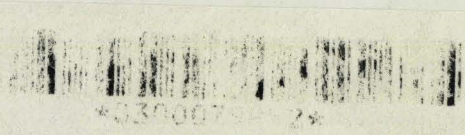
DOCTEUR

Mention Spectrochimie

par

Bechara TAOUK

OXYDES DE VANADIUM SUPPORTES SUR ALUMINE- γ
ET SUR SILICE : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE
ET ASPECT CATALYTIQUE



Soutenu le 4 Juillet 1988 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

J.P. BONNELLE
J. FRAISSARD
A. ABOU KAIS
B. GRZYBOWSKA
F. TRIFIRO
M. GUELTON
J.P. AMOUREUX

President et Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

A la mémoire de mon Père,

A ma Mère,

A mes Soeurs et Frères,

A tous ceux qui me sont chers.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.A. C.N.R.S. n° 402, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois.

A son Directeur, Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE, je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour la confiance qu'il m'a accordée en me laissant beaucoup de liberté dans l'orientation de mes recherches.

A Monsieur M. GUELTON, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, qui a été pour moi un soutien irremplaçable autant sur le plan scientifique que moral. Je le remercie vivement pour la compétence et l'entière disponibilité avec lesquelles il a suivi ce travail.

A Monsieur A. ABOU-KAIS, Professeur à l'Université Libanaise, j'adresse mes plus profonds remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail à travers les nombreuses discussions, surtout dans la partie R.P.E.. Il a été pour moi un grand soutien, en particulier pendant la période finale de la réalisation de ce mémoire. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude et de ma reconnaissance.

Je suis très honoré par la participation au Jury de cette thèse de Madame B. GRZYBOWSKA, Professeur à l'Institut de Catalyse de l'Académie des Sciences Polonaise à Cracovie. Je la remercie vivement pour les diverses discussions qui m'ont permis de mener à bien cette thèse et d'avoir accepté de faire partie de ce Jury.

A Monsieur J. FRAISSARD, Professeur à l'Université de Paris VI, j'adresse ma profonde gratitude pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail. Je suis particulièrement touché pour l'attention qu'il a manifestée à mon travail en rédigeant le rapport dans des circonstances exceptionnelles.

A Monsieur F. TRIFIRO, Professeur à l'Université de Bologne, venu spécialement pour participer au Jury de ce mémoire. Qu'il trouve ici mes meilleurs remerciements et ma reconnaissance.

Je tiens à exprimer à Monsieur J.P. AMOUREUX, Maître de Conférences, mes remerciements pour les nombreuses discussions concernant la technique R.M.N. et d'avoir accepté de juger ce travail.

L'étude Raman a été faite en collaboration avec Monsieur E. PAYEN, Maître de Conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille ; je suis très heureux de le remercier.

Mes remerciements vont également à Monsieur J. GRIMBLOT, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille, à Mademoiselle V. BARBAUX, Maître de Conférences à l'U.S.T.L. et à Monsieur S. KASZTELAN, Chargé de Recherches C.N.R.S., pour les précieuses discussions que nous avons eues.

Pour l'aide technique concernant l'utilisation des spectromètres S.P.X. et R.M.N., je remercie vivement Messieurs L. GENGBRE, Ingénieur de Recherches C.N.R.S., B. MOUCHEL, Ingénieur d'Etudes à l'U.S.T.L.F.A. et R. GUILLEMAND, Technicien à l'U.S.T.L.F.A..

J'ai beaucoup apprécié l'aide de Mesdames C. FONTAINE pour la réalisation dactylographique de ce mémoire, N. BREMARD, pour la réalisation de nombreux travaux dactylographiques et L. SAINLEGER pour le tirage de ce travail.

Enfin, mes remerciements les plus particuliers vont à mes amis du laboratoire, pour leur sympathie, pour l'ambiance agréable qu'ils y font régner et pour leur amitié inoubliable.

T A B L E D E S M A T I E R E S

--oooOooo--

	Page
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : Préparation des catalyseurs et techniques utilisées.....	5
CHAPITRE II : Composés de référence	32
CHAPITRE III : Caractérisation des catalyseurs V/Al ₂ O ₃ -γ	50
CHAPITRE IV : Caractérisation des catalyseurs V/SiO ₂ ..	79
CHAPITRE V : Etude des catalyseurs V/SiO ₂ en oxydation du méthane	116
CONCLUSION GENERALE	130
BIBLIOGRAPHIE	133
ANNEXES	142

I N T R O D U C T I O N G E N E R A L E

--0000000--

I N T R O D U C T I O N G E N E R A L E

--oooOooo--

Les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supporté sont largement utilisés en catalyse hétérogène d'oxydation des hydrocarbures aromatiques (1,2), pour la transformation de SO_2 en SO_3 et pour la réduction des oxydes d'azote afin de dépolluer les fumées nitriques des usines (3,4).

La plupart des travaux réalisés sur ces systèmes ont montré qu'une meilleure description de la phase oxyde supportée est essentielle, car cette connaissance sert de modèle de base lors de la catalyse. Il est donc naturel de chercher à mieux maîtriser les paramètres influençant la nature et la structure de l'oxyde supporté en suivant par différentes techniques spectroscopiques l'ensemble des étapes de préparation (la calcination ou la réduction).

Pour une meilleure compréhension des phénomènes se déroulant à la surface de ces systèmes, nous avons choisi deux supports ayant des caractères nettement différents : l'alumine- γ et la silice.

Notre travail a donc pour but principal de préciser un certain nombre de paramètres affectant la forme définitive de l'oxyde de vanadium déposé sur alumine- γ et sur silice. Les principaux facteurs à étudier sont :

- Le pH de la solution d'imprégnation et son influence sur la nature des espèces chimiques qui seront

adsorbées sur le support.

- L'évolution de la structure et de la nature de ces espèces adsorbées suivant les étapes de préparation.

- Le type d'interaction support-entité déposée suivant la nature de ce support (caractère amphotère Al_2O_3 ou acide SiO_2).

- Le mode de recouvrement de la surface du support et la dispersion de la phase adsorbée.

Après avoir résumé dans un premier chapitre quelques éléments bibliographiques concernant la chimie du vanadium en solution aqueuse et les méthodes d'imprégnation, nous étudierons ensuite par RMN ^{51}V solide, une série de composés de références de structures bien définies. La RMN ^{51}V du solide étant une technique nouvelle dans le domaine de la caractérisation des catalyseurs au vanadium, le but de ce chapitre est donc de démontrer la capacité de cette technique à apporter des informations importantes dans ce domaine.

Afin de caractériser les catalyseurs $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et V/SiO_2 préparés par imprégnation à différents pH, nous ferons appel dans le troisième et le quatrième chapitre aux techniques spectroscopiques suivantes : la résonance paramagnétique électronique (RPE), la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) et la spectroscopie RAMAN Laser (SRL). Les effets du pH, de la calcination, de la réhydratation et de la réduction sont systématiquement discutés dans ces deux chapitres.

Dans la dernière partie de notre travail, nous étudierons les propriétés des catalyseurs V/SiO_2 en oxydation sélective du méthane par le protoxyde d'azote. En effet, cette réaction a été choisie pour deux raisons

principales :

- La valorisation du gaz naturel devient une urgence qui s'impose avec l'augmentation du coût de transport, il est donc très important de transformer le méthane qui est le constituant principal du gaz naturel.

- Depuis quelques années, les catalyseurs à base de molybdène supportés sur silice ont été utilisés de manière très rentables dans cette réaction grâce à leur activité sélective importante en méthanol et formaldéhyde (5-7). En particulier, dans notre laboratoire, les travaux de R. ELAMRANI (9) ont confirmé ces observations. De plus, les premiers résultats concernant les catalyseurs V/SiO₂ semblent très prometteurs (8), d'où l'importance du choix de cette réaction catalytique.

B I B L I O G R A P H I E

--oooOooo--

- (1) D.J HUCKNALL
In "Sélective Oxidation of Hydrocarbons",
Académie, NEW YORK, 153 (1974).
- (2) J. HABER
In "Surface Properties and Catalysis by non-Métals",
J.P. BONNELLE, B. DELMON, E. DEROUANE, Eds : REIDEL,
DORDRECHT, NETHERLANDS, 19 (1983).
- (3) M.INOMATA, A. MYAMOTO and Y. MURAKANI,
J. Catal, 62, 140 (1980).
- (4) W.C. WONG and K.NOBE,
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev, 25, 186 (1986).
- (5) R.S. LIU, M. IWAMOTO and J.H. LUNSFORD,
J. Chem. Soc. Chem. Commun 78 (1982).
- (6) H.F. LIU, R.S. LIU, K.Y.LIEW, R.E. JOHNSON and
J.H.LUNSFORD,
J. Am. Chem. Soc., 106, 4117 (1984).
- (7) M.M. KHAN and G.A. SOMORJAI,
J.Catal, 91, 263 (1985).
- (8) K.J. ZHEN, M.M. KHAN, C.H. MAK, K.B. LEWIS and G.A.
SOMORJAI,
J. Catal, 94, 501 (1985).
- (9) R. ELAMRANI,
Thèse Doctorat, Université de LILLE I (1987).

C H A P I T R E I

"PREPARATION DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES UTILISEES"

--oooOooo--

I - ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES :

- I.1. : Chimie du Vanadium (V) en solution aqueuse.
- I.2. : Propriétés du support :
 - I.2.1 : Point isoélectrique (IEPS)
 - I.2.2 : Texture
 - I.2.3 : Solubilité de l'oxyde
 - I.2.4 : Caractéristiques des supports choisis
- I.3. : Techniques d'imprégnation :
 - I.3.1 : Imprégnation à sec
 - I.3.2 : Imprégnation avec excès de solution

II - PREPARATION DES ECHANTILLONS :

- II.1. : Echantillons V/ Al_2O_3 - γ
- II.2 . : Echantillons V/ SiO_2
- II.3 : Traitements

III - TEST CATALYTIQUE :

- III.1. : Montage
- III.2. : Conditions réactionnelles
- III.3. : Analyses chromatographiques

IV - TECHNIQUE RMN :

IV.1. : RMN ^{51}V du liquide

IV.2. : RMN ^{51}V du solide :

IV.2.1 : Temps de pulse D1

IV.2.2 : Temps de répétition D0

IV.2.3 : Bande spectrale SW

IV.2.4 : Temps mort τ

IV.2.5 : Signaux résiduels

V - AUTRES TECHNIQUES UTILISEES :

V.1. : Technique RPE

V.2. : Technique SPX

V.3. : Technique RAMAN

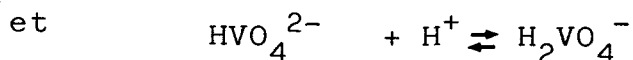
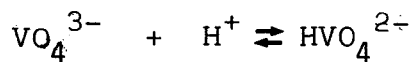
I : ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES :

I.1 : Chimie du Vanadium (V) en solution aqueuse :

L'étude des vanadates en solution aqueuse a fait et continue à faire l'objet de multiples travaux (1-7). Le but est d'identifier et de caractériser les différentes espèces en équilibre en fonction du pH et de la concentration en vanadium.

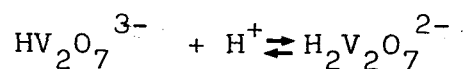
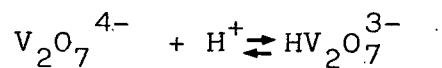
POPE et DALE (1) ont résumé en 1968 dans un article revue, les principaux résultats obtenus dans ce domaine, et depuis, d'autres équipes ont continué dans ce sens en approfondissant ces informations grâce, en particulier, à l'utilisation de nouvelles techniques spectroscopiques, et surtout, la RMN du ^{51}V à haute résolution.

En solution, les vanadates présentent une très grande variété d'espèces mono et polymères ainsi que différents degrés de protonation. En partant d'un pH basique, VO_4^{3-} est prédominant pour un pH supérieur à 13. Cette espèce peut être protonée en baissant le pH suivant les équilibres :

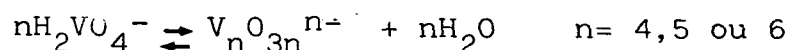


Entre pH 12 et 6,5 il y a formation de nombreux anions à partir du VO_4^{3-} comme unité de base (1). La structure est tétraédrique et comporte un atome de vanadium central entouré par 4 atomes d'oxygène. La symétrie est plus ou moins distordue selon la polymérisation et la protonation. Le dimère $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ est formé, par combinaison de deux

tétraèdres VO_4 , avec deux degrés de protonation, les équilibres sont les suivants :



De la même manière, les polymères du type $V_nO_{3n}^{n-}$ sont formés (2) :



Il est intéressant de signaler que ces polymères sont cycliques (fig.1a) et parmi eux le $V_4O_{12}^{4-}$ est prédominant (2).

D'autres espèces polymères ont été mises en évidence (2,4) tels que , le $V_3O_{10}^{5-}$, le $V_4O_{13}^{6-}$ et le $V_5O_{16}^{7-}$. Elles sont linéaires et existent en faible proportion par rapport aux autres anions.

Au dessous du pH 6,5 le décavanadate $V_{10}O_{28}^{6-}$ est formé avec une structure contenant six octaèdres VO_6 partageant des arêtes entre eux. Les atomes de vanadium forment une rangée plane de 2 X 3, quatre autres octaèdres venant compléter la structure dont deux en haut et deux autres en bas de la rangée. Les atomes de vanadium sont situés dans trois environnements différents (fig.1b) suivant le rapport 2:4:4. Trois protonations ont été mises en évidence (3,4) aux trois acidités pKa 5,7; 3,6 et 1,5. Seuls les oxygènes terminaux sont concernés par la protonation. Au dessous du pH2, le décavanadate s'hydrolyse pour donner le VO_2^+ .

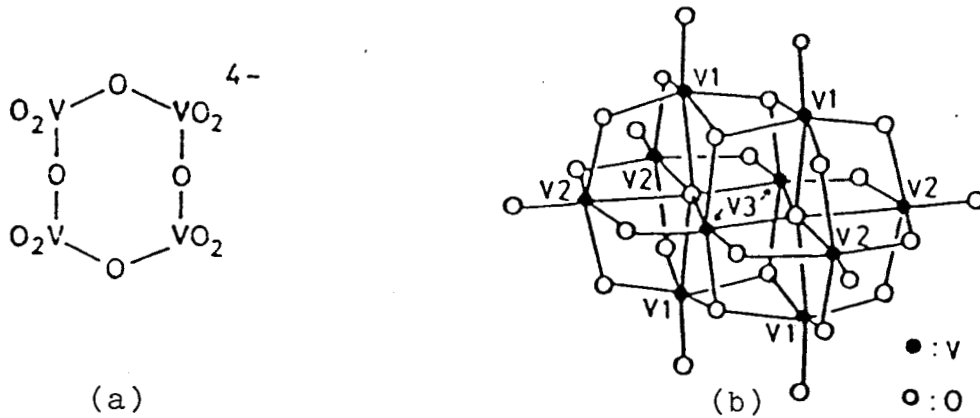


Figure 1 : Structures des anions vanadates: a) $V_4O_{12}^{4-}$ et b) $V_{10}O_{28}^{6-}$.

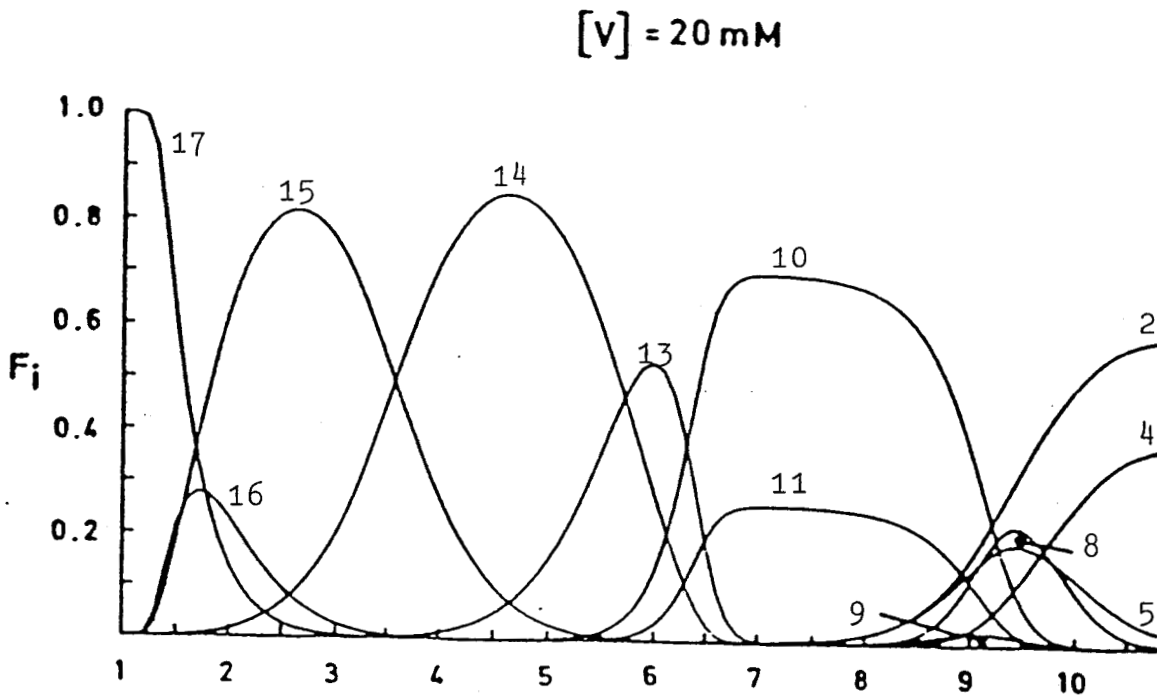


Figure 2 : Diagramme de distribution des espèces vanadates en solution aqueuse en fonction du pH. F_i représente le rapport du vanadium d'une espèce présente sur le vanadium total. Les numéros figurés sur les courbes correspondent aux espèces citées dans le tableau 1.

NUMERO	ESPECE	δ (ppm) (a)	δ (ppm) (b)	$\Delta H(H_z)$ (a)	$\Delta H(H_z)$ (b)
1	VO_4^{3-}	-541,2	-540	< 5	9
2	HVO_4^{2-}	-538,8	-537	100	40-85
3	$H_2VO_4^-$	-560,4	-560	200	—
4	$V_2O_7^{4-}$	-561,0	-559	130	—
5	$HV_2O_7^{3-}$	-563,5	—	180	≈ 65
6	$H_2V_2O_7^{2-}$	-572,7	-570	150	
7	$V_3O_{10}^{5-}$	-556,3-590,4	—	< 400, 350	
8	$V_4O_{13}^{5-}$	-569,1;-585	-564 à -572	—	
9	$HV_4O_{13}^{4-}$	-560;-590	-564 à -572	—	
10	$V_4O_{12}^{4-}$	-577,6	-574,9	130	65 - 100
11	$V_5O_{15}^{5-}$	-586,0	-582,7	150	85 - 110
12	$V_6O_{18}^{6-}$	-589,4	-586	150	—
13	$V_{10}O_{28}^{6-}$		$\begin{matrix} i & j & k \\ -423; & -497; & -514 \end{matrix}$		$\begin{matrix} i \\ 669 - 790 \end{matrix}$
14	$HV_{10}O_{28}^{5-}$		$\begin{matrix} i & j & k \\ -424; & -500; & -516 \end{matrix}$		$\begin{matrix} j \\ 410 - 560 \end{matrix}$
15	$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$		$\begin{matrix} i & j & k \\ -425; & -506; & -524 \end{matrix}$		$\begin{matrix} k \\ 220 - 340 \end{matrix}$
16	$H_3V_{10}O_{28}^{3-}$		$\begin{matrix} i & j & k \\ -427; & -515; & -534 \end{matrix}$		
17	VO_2^+		-546		535

a = réf. (2)

b = réf. (4)

TABEAU 1 : Les espèces vanadates présentes en solution aqueuse avec les déplacements chimiques et les largeurs de raies correspondants d'après les références 2 et 4. δ de référence est celui du $VOCl_3$.

La RMN en solution du ^{51}V est l'une des méthodes les plus efficaces dans la majorité des travaux concernant la chimie du vanadium. C'est la raison qui nous a amenés à nous servir de cette méthode pour étudier l'étape d'imprégnation dans la préparation de nos catalyseurs. Les résultats de RMN de la littérature concernant les espèces vanadates en solution, les déplacements chimiques et les largeurs de raies sont présentés dans le tableau 1 et la figure 2.

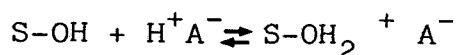
Ces résultats seront utilisés pour identifier les espèces existant dans les solutions d'imprégnation de nos supports (SiO_2 et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \gamma$) afin d'obtenir une première approche de la nature et de la structure de l'espèce adsorbée sur ces supports, en fonction du pH et de la concentration des solutions.

I.2 : Propriétés du support :

La nature du support et les propriétés de sa surface sont des facteurs déterminants pour la préparation des catalyseurs :

I.2.1 : Point isoélectrique (IEPS) :

La surface d'une particule d'un oxyde en suspension dans une solution aqueuse peut se charger électriquement. La nature et l'importance de la charge est fonction du type d'oxyde et du pH de la solution qui contient la particule d'oxyde. Dans un milieu acide, l'adsorption de proton H^+ peut provoquer l'apparition de charges positives en surface. Le principe d'électroneutralité implique la présence d'une couche d'ions de charge opposée près de cette particule (fig.3). L'équation de polarisation de la surface peut être écrite :



S-OH représente un site d'adsorption de la

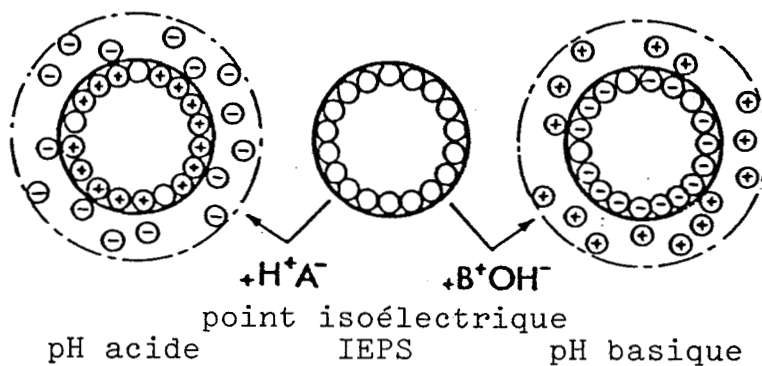


Figure 3 : Représentation schématique de la polarisation de la surface du support en fonction du pH de la solution.

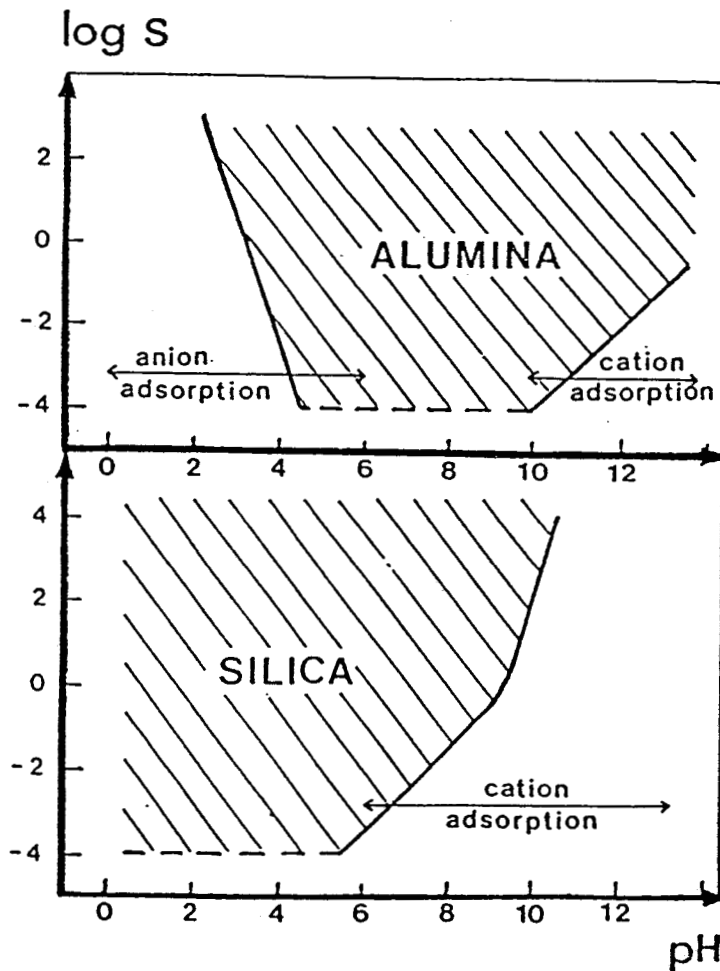
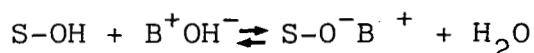


Figure 4 : Variation de la solubilité de l'alumine et de la silice en fonction du pH de la solution.

surface, A^- est un anion et $H^+ A^-$ est un acide.

Dans un milieu basique, le contraire est vrai, c'est à dire que la particule négativement chargée en surface est entourée par des cations de compensation. L'équation de polarisation de surface est la suivante :



où B^+OH^- représente une base.

Pour tout oxyde, il existe un pH intermédiaire bien défini entre ces deux états limites pour lequel la surface est neutre. Cette valeur de pH est caractéristique des composés oxydes et elle correspond à leurs "points isoélectriques" (IEPS).

L'IEPS de la silice est très bas, il se situe entre pH 1 et 3 (8,9,10) ce qui montre le caractère très acide de cet oxyde. Une polarisation négative de surface se manifeste à un pH supérieur à son IEPS (mais elle ne deviendrait significative qu'à partir du pH 7 (9)), autrement dit, la silice ne peut pratiquement adsorber fortement que des cations (fig.4).

Par contre, l'alumine est un composé amphotère. Son IEPS se trouve entre pH 7 et 9 (8,9), donc l'adsorption des cations ou des anions est possible si le pH est supérieur ou inférieur à l'IEPS (fig.4).

1.2.2 : Texture :

L'aire spécifique du support, joue un rôle très important dans le phénomène d'adsorption. La quantité adsorbée de l'agent catalytique ou du sel métallique est proportionnelle au nombre de sites d'adsorption qui seront corrélés à l'activité du catalyseur.

I.2.3: Solubilité de l'oxyde :

La solubilité d'un oxyde dépend de son caractère acido-basique (fig. 4). Pour un oxyde acide telle que la silice, la solubilité augmente rapidement en milieu basique. La solubilité de l'alumine croît en milieu fortement acide comme en milieu fortement basique (caractère amphotère). Une solubilité élevée du support peut provoquer le départ des ions contenant le métal spécifique de ce support.

1.2.4 : Caractéristiques des supports choisis :

Les deux supports qui ont été employés dans ce travail sont l'alumine et la silice Aérosil Dégussa 200.

A - L'Alumine - γ :

C'est une alumine de structure spinelle obtenue par déshydratation de la boehmite à 400° C environ. Les caractéristiques sont présentées dans le tableau 2.

B - La Silice :

L'Aérosil Dégussa 200 est une silice livrée sous forme d'une poudre extrêmement fine de très faible densité apparente. Son volume poreux étant nul, cette silice permet de limiter les phénomènes de diffusion lors de l'imprégnation. Avant imprégnation, la silice est préalablement agglomérée par lavage à l'eau, l'évaporation de cette eau puis le séchage ont été effectués dans une étuve (110° C) pendant une nuit. Les propriétés principales sont portées dans le tableau 2.

SUPPORT	Al ₂ O ₃ -γ	SiO ₂
IEPS	7 - 8	1 - 3
Aire B.E.T (m ² .g ⁻¹)	190	170
Densité de grain (g.cm ⁻³)	0,77	-
Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	1,02	nul
Granulométrie	billes de φ ≈ 1,5mm	120 A°
SiO ₂ %	0,043	99,8
Al ₂ O ₃ %	99,7	0,05
Fe ₂ O ₃ %	0,033	0,003
TiO ₂ %	-	0,03
Na ₂ O %	0,042	-
SO ₄ %	0,2	-

TABEAU 2 : Caractéristiques des supports Al₂O₃-γ et SiO₂ Aérosil Dégussa 200.

I.3 : Techniques d'imprégnation :

Parmi les nombreuses méthodes de préparation de catalyseurs, seules les techniques d'imprégnation seront décrites. Elles consistent à mouiller un solide (le support) par une solution contenant l'élément à déposer en surface de ce solide (11). Il existe deux types d'imprégnation : l'imprégnation à sec et avec excès.

I.3.1 : Imprégnation à sec :

Elle consiste à mouiller le support par un volume de solution correspondant à son volume poreux. La solution contient le sel de l'élément catalytique à une concentration telle que le volume considéré contient la quantité d'élément que l'on désire déposer sur le support. Le dépôt peut se faire dès l'imprégnation (adsorption forte) ou lors du séchage (adsorption faible). Le sel choisi doit être suffisamment soluble dans l'eau et se décomposer en oxyde (ou en métal) et en produit gazeux pouvant être éliminé au cours de la calcination. Cette méthode permet de déposer la quantité voulue d'élément d'une façon simple.

I.3.2 : Imprégnation avec excès de solution:

Le support est immergé dans un grand volume de solution contenant le sel du métal que l'on veut déposer. Les échanges entre la solution et le support sont favorisés par agitation mécanique. Un équilibre s'établit dans le temps, d'une part, entre la concentration du sel à la surface et sa concentration dans la solution contenue dans les pores et, d'autre part, entre celle-ci et la solution extérieure aux pores.

Cette méthode permet le contrôle des facteurs essentiels influençant l'imprégnation tels que le pH et la concentration de la solution. L'analyse de la solution en excès par les techniques spectroscopiques pourra donner des informations sur la nature des espèces libres pouvant être en échange avec les espèces adsorbées. Cette méthode assure aussi l'homogénéité de la phase adsorbée grâce au contact qui se fait de la même façon en tout point de la surface. Elle sera utilisée avec le support $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$.

Pour la silice l'IEPS est très bas et l'interaction forte du support avec les anions vanadates est impossible. Le départ d'eau est alors assuré par évaporation à sec afin de provoquer l'adsorption. Cette manière de procéder est alors voisine de l'imprégnation à sec (bien que la silice utilisée ne soit pas poreuse et que le volume du liquide soit initialement important).

II : PREPARATION DES ECHANTILLONS :

Le vanadium est déposé sur le support par la méthode d'imprégnation avec excès de solution mais de deux manières différentes; en lit fluidisé pour les échantillons $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ et par évaporation à sec de la solution dans le bain de sable pour les échantillons V/SiO_2 . Les solutions d'imprégnation sont préparées par dissolution de métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3 MERK) dans l'eau bidistillée en chauffant à 60°C et agitant pendant une heure environ. Après refroidissement, le pH est ajusté à l'aide d'une solution assez concentrée d'acide nitrique ou d'ammoniaque. L'étape suivante sera le contact avec le support.

II.1: Echantillons $V/Al_2O_3-\gamma$:

L'appareillage utilisé pour l'imprégnation des catalyseurs $V/Al_2O_3-\gamma$ est le lit fluidisé (12). Il a pour rôle d'assurer la circulation de la solution contenant l'agent catalytique autour du support (fig.5). Il comprend :

- une colonne en verre de 20 cm de hauteur et 1,5 cm de diamètre dans laquelle le support est disposé.

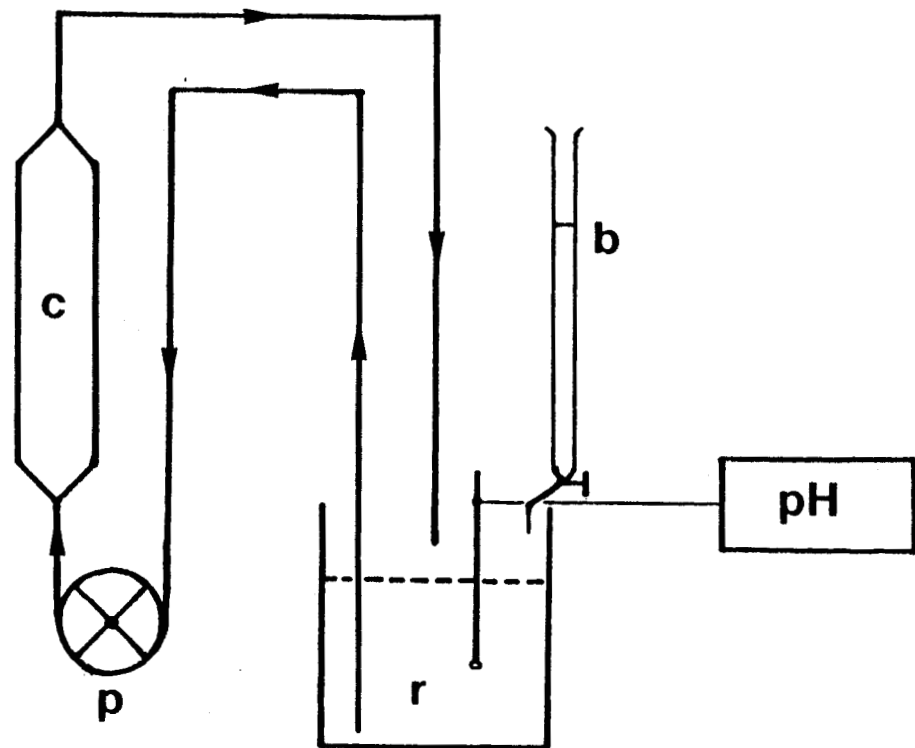
- une pompe péristaltique d'un débit maximal de 280 l/h.

- un récipient contenant la solution.

L'imprégnation dure 3 heures environ (13), temps nécessaire pour atteindre l'équilibre en surface. Durant l'imprégnation, le pH est contrôlé à l'aide d'un pH mètre et maintenu constant en ajoutant de l'acide nitrique ou de l'ammoniaque. A la fin de l'imprégnation les catalyseurs sont lavés à l'eau au même pH que la solution mère.

Deux pH 4 et 10 et une concentration de $10^{-1}M$ en vanadium ont été choisis pour la préparation des catalyseurs ; pour cette concentration, un recouvrement homogène de la surface est atteint (13) et la teneur en vanadium est suffisante pour la réalisation des mesures spectroscopiques à l'état solide.

Les échantillons préparés et leurs caractéristiques sont cités dans le tableau 3. Nous remarquons d'après les analyses de composition des catalyseurs que la teneur à pH 4 reste la même après lavage tandis qu'à pH 10 elle baisse légèrement.



- c : colonne contenant le support
- p : pompe péristaltique
- r : récipient contenant la solution d'imprégnation
- pH: pH-mètre
- b : burette contenant un acide ou une base

Figure 5 : Montage du lit fluidisé.

NOMENCLATURE	pH	TENEUR EN Vanadium (% en poids)	CONDITIONS
VA 4	4	4,54	non lavé
VA 4L	4	4,53	lavé
VA 10	10	2,40	non lavé
VA 10 L	10	2,18	lavé

TABLEAU 3 : Caractéristiques des catalyseurs V/Al₂O₃-γ

II.2: Echantillons V/SiO₂ :

Dans le cas de la silice, la quantité de vanadium à adsorber est calculée a priori et dissoute dans 100 à 200 cm³ d'eau. Après avoir ajusté le pH de la solution, la silice est ajoutée. Le mélange est mis au bain de sable à 95°C environ jusqu'à l'évaporation totale de l'eau. Tout au long de l'évaporation le mélange est agité manuellement.

Trois séries ont été préparées à trois pH différents : pH4 (A), pH7 (N) et pH11 (B) et à différentes teneurs en vanadium allant de 0,1 à 17 %. Les échantillons et leurs propriétés sont présentés dans le tableau 4. Parmi les 3 séries, celle à pH basique, présente un intérêt particulier grâce à la bonne dispersion des espèces vanadium en surface, comme nous verrons en SPX. La série B sera donc la plus étudiée.

Un autre échantillon (HSA) a été préparé par S.KASZTELAN avec une silice de très grande aire spécifique (GRACE - DAVISON grade 400;740 ± 20 m²g⁻¹) par la même

NOMENCLATURE	PH	Teneur en Vanadium (% en poids)	Aire B.E.T. m ² /g
VS 05A	4	0,84	
VS 1 A	4	1,51	
VS 2 A	4	2,87	
VS 3 A	4	4,46	
VS 4 A	4	5,83	
VS 5 A	4	6,82	
VS 6 A	4	8,58	
VS 8 A	4	10,57	
VS 10A	4	12,83	
VS 15A	4	17,74	
VS 1 N	7	0,87	
VS 3 N	7	4,53	
VS 01B	11	0,11	
VS 05B	11	0,52	147
VS 1 B	11	0,72	144
VS 2 B	11	1,9	134
VS 35B	11	3,09	
VS 5 B	11	4,5	121
VS 7 B	11	6,29	117
VS 9 B	11	7,65	
HSA	11	1,66	740

TABLEAU 4 : Caractéristiques des catalyseurs V/SiO₂

méthode, à partir d'une solution de NH_4VO_3 à pH11. La température d'évaporation est de 80°C . La teneur en vanadium est de 1,66 %. Cet échantillon servira à examiner l'effet de l'aire spécifique sur la structure des espèces adsorbées (en particulier étude par RMN ^{51}V du solide).

II.3: Traitements

Après imprégnation, les échantillons sont séchés à l'étuve à 110°C pendant une nuit puis calcinés sous flux d'air sec à 500°C également pendant une nuit, le débit étant de 2 l/h.

Pour les mesures de RPE, les catalyseurs sont réduits sous flux d'hydrogène pur de 5 l/h à différentes températures.

Pour toutes les études sous atmosphère contrôlée, les traitements ont été réalisés dans un système de réacteur muni d'un tube porte-échantillons (RMN ou RPE). Une fois, le réacteur isolé du circuit gazeux (les robinets fermés), l'échantillon est transféré dans le tube (RMN ou RPE) par simple basculement. Dans le cas de la RMN, le tube est également muni d'un robinet permettant d'isoler l'échantillon à l'intérieur de celui-ci, afin de pouvoir le détacher du réacteur et l'introduire sans encombrement gênant dans l'appareil RMN.

Après la calcination des catalyseurs, la teneur en vanadium est mesurée par le Service Central d'Analyse CNRS. L'analyse est faite par spectroscopie d'émission de plasma.

Les aires B.E.T des catalyseurs sont déterminées à l'aide d'un adsorptomètre (QUANTASORB Jr) par la technique d'adsorption de N_2 à partir d'un mélange

N_2/He . L'hélium est le gaz porteur. Les processus d'adsorption et de désorption sont suivis en mesurant la variation de conductivité thermique du flux gazeux par un détecteur catharomètre.

III : TEST CATALYTIQUE

Il s'agit de la réaction d'oxydation sélective du méthane en formaldéhyde par le protoxyde d'azote en présence d'eau.

III.1: Montage (fig.6) :

La réaction est réalisée dans un réacteur dynamique en quartz de 1,3 cm de diamètre interne. Le catalyseur est déposé sur une plaque frittée en quartz également. A la sortie du réacteur, les produits liquides sont récupérés dans un piège plongé dans un mélange d'acétone - azote liquide à une température voisine de $-25^{\circ}C$. Le circuit entre la sortie du réacteur et le piège est maintenu à $140^{\circ}C$ environ, il est relié à une vanne d'injection manuelle qui est branchée à son tour sur la colonne chromatographique. L'alimentation en eau est réalisée à l'aide d'une pompe seringue.

III.2: Conditions réactionnelles :

Une quantité de 0,8 g de catalyseur est employée par test, elle correspond à un volume apparent de 2 cm^3 environ. La composition molaire dans le cas de la réaction $CH_4 + N_2O + H_2O$ est la suivante; CH_4 : 0,1, N_2O :0,32, H_2O : 0,21 et H_e : 0,35. En cas de changement de conditions, la composition sera signalée ainsi que les autres paramètres. La pureté des gaz utilisés est telle que
 He : 99,95; N_2O : 99,99 et CH_4 : 99,99 %.

Les valeurs définitives des taux de transformation (T.T.G.) sont prises après 3 heures à partir

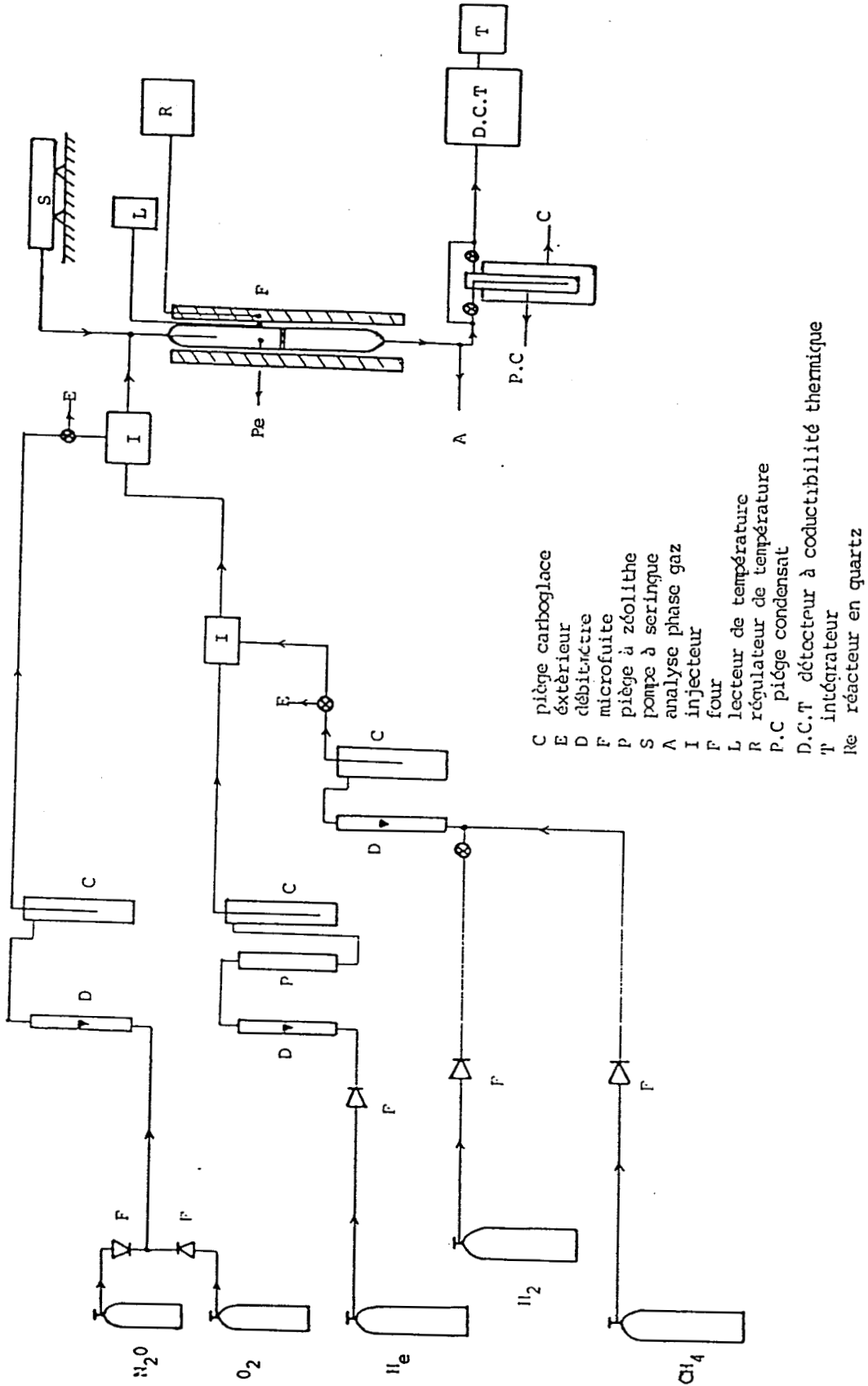


Figure 6 : Schéma du test catalytique d'oxydation du méthane.

du début de la réaction, temps nécessaire pour la stabilisation.

III.3: Analyse chromatographique :

Deux colonnes chromatographiques sont employées; une porapak Q pour séparer les produits condensés (H_2O , CH_2O et CH_3OH) et une colonne carbo-sive pour analyser la phase gazeuse (He , ($N_2 + O_2$), CO , CH_4 , CO_2 et N_2O). Les prélèvements gazeux à l'entrée et à la sortie du réacteur sont effectués à l'aide d'une seringue à gaz ou de la vanne d'injection. La détection est réalisée à l'aide d'un détecteur à conductivité thermique (T.C.D.).

IV : TECHNIQUE RMN :

IV : RMN ^{51}V du liquide :

Cette technique a été adoptée comme méthode pour identifier les espèces vanadates existantes en solution de préparation des catalyseurs et tenter de suivre l'évolution de celles-ci au cours de l'imprégnation jusqu'à l'état humide des catalyseurs (lorsque les signaux restent étroits). Donc dans ce cas, la RMN du liquide permet d'avoir des informations sur la structure de l'espèce adsorbée juste avant séchage total et introduit l'étude par RMN du solide, qui devient indispensable lorsque les signaux s'élargissent.

Les mesures sont obtenues à l'aide d'un spectromètre BRUKER AM 400 à la température ambiante ($20^\circ C$) et à une fréquence de 105, 152 MHz sur une bande spectrale de SW 100 KHz avec un temps de pulse D1 de 15 s et une fréquence de répétition de 10 Hz (D0 : 0,1). Le nombre d'accumulations varie entre 1000 et 10000 en fonction de la nature de l'échantillon. Les tubes porte-échantillons ont un diamètre égal à 10 mm. La résonance du $VOCl_3$ (liquide pur) est prise comme référence.

IV.2 : RMN du solide :

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre BRUKER CXP 100 à la température ambiante et en large bande. L'influence des paramètres tels que le temps de pulse D1, le temps de répétition D0, la bande spectrale SW et le temps mort τ , sera discutée en détail. En effet, dans le cas du solide (voir annexe), le choix des paramètres RMN pulsée est très délicat surtout quand on a affaire à un noyau quadripolaire comme le vanadium ($I = 7/2$) et à des solides relativement mal définis.

IV.2.1 : Temps de pulse D1 :

Dans le cas des noyaux quadripolaires, la durée de l'impulsion rendant la transition centrale maximale est définie d'après ABRAGAM (14), par : $(I + \frac{1}{2})\omega_1 t_1 = \pi/2$ (équation de RABI). Pour le ^{51}V , $I = 7/2$ et par suite $\omega_1 t_1 = \pi / 8 = 22,5^\circ$ ($\omega_1 = \gamma H_1 =$ amplitude de l'impulsion d'excitation et $t_1 = D1$). Dans notre cas D1 est estimé à partir de celui de VOCl_3 , qui correspond à un maximum du signal pour 90° puisque en liquide, les interactions quadripolaires sont annulées par les mouvements. D1 obtenu est $1,2 \mu\text{s}$ pour $22^\circ 5'$.

La relation de RABI a été vérifiée (15) sur un catalyseur (fig.7b) de $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ à l'état séché. Nous observons une chute importante d'intensité du signal en passant de l'angle $22^\circ 5'$ à 90° . Dans le cas d'un catalyseur mouillé (fig.7a) préparé à pH 10, la loi ne s'accorde pas vraiment; il semble dans ce cas que les espèces adsorbées conservent une certaine mobilité diminuant l'influence de l'effet quadripolaire. Par ailleurs, l'influence de l'effet RMN a été largement étudiée par P. MAN (16).

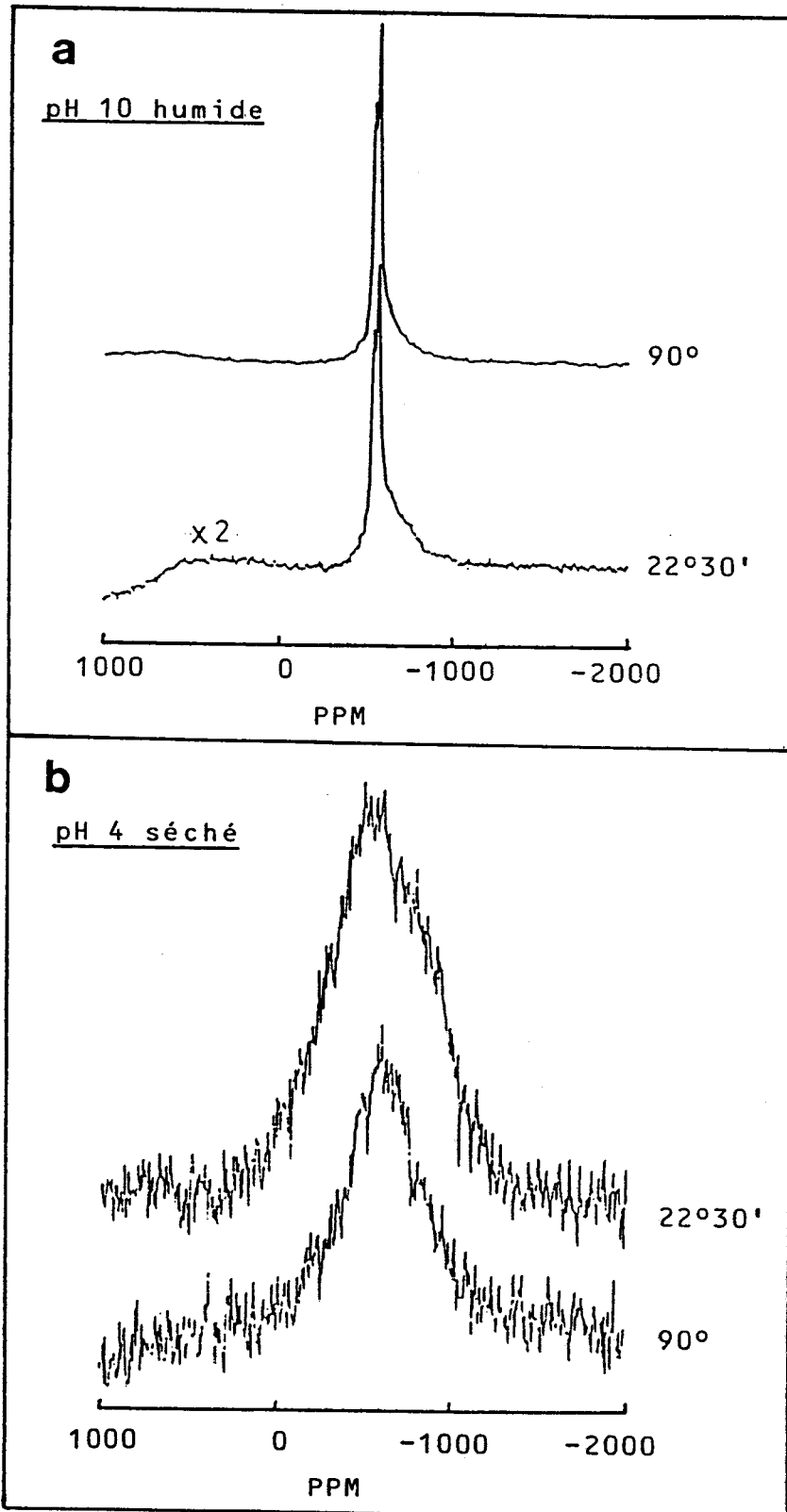


Figure 7 : Influence de l'angle de pulse sur le spectre RMN ^{51}V .

IV.2.2 : Temps de répétition D0 :

La durée qui sépare deux impulsions doit être suffisamment longue de façon à ce que les spins nucléaires puissent se relaxer ; D0 doit être supérieur ou égal à $5 \times T_1$ où T_1 est le temps de relaxation spin réseau.

La mesure de T_1 a été effectuée pour deux composés de référence: le K_3VO_4 de symétrie tétraédrique et le V_2O_5 de symétrie octaédrique. Les valeurs trouvées sont respectivement 0,082 s et 0,13 pour K_3VO_4 et V_2O_5 . Comme dans de nombreux cas, les deux symétries coexistent sur les catalyseurs. Nous avons fixé la valeur 0,7 s pour D0 donc supérieur à $5 \times 0,13$ s. T_1 est déterminé par la méthode d'inversion-récupération ($\pi, \tau, \pi/2$).

IV.2.3 : Bande spectrale SW:

Sw a été choisi en tenant compte de deux facteurs :

- le premier est la largeur du spectre qui est relativement grande dans le cas du solide donc SW doit être suffisamment grand pour contenir la totalité du spectre. Pour la totalité des mesures SW = 125 KHz sauf pour V_2O_5 pur SW est deux fois plus grand puisque dans ce cas les transitions de l'effet quadripolaire du premier ordre sont observables.

- le deuxième facteur est lié à l'existence de signaux résiduels qui proviennent de la présence, dans la tête de mesure du spectromètre, de noyaux résonnant dans la même zone que le ^{51}V tel que le ^{27}Al et le ^{63}Cu . Ces signaux sont souvent réfléchis et un bon choix du SW permet de les éliminer ou de diminuer leur effet. Un bon choix de l'"offset" est également indispensable. Les choix sont encore plus critiques pour l'étude des échantillons V/Al_2O_3 .

IV.2.4 : Temps mort τ :

Le temps mort est la durée qui sépare l'impulsion de la détection (fig.8). En fait, à la fin de l'impulsion, le champ radiofréquence H_1 ne s'annule pas instantanément, il met un certain temps auquel le temps mort doit correspondre. Si τ est court, le signal sera donc déformé par une détection parasite n'étant pas caractéristique de l'aimantation \vec{M} . Si τ est long, une partie de l'information sera perdue pour l'ensemble des mesures $\tau = 16 \mu s$.

IV.2.5 : Signaux résiduels :

Afin d'éliminer complètement les signaux résiduels, nous avons procédé par différence entre les FID de l'échantillon d'une part, et, de l'insert vide d'autre part. L'opération doit être faite sur des mesures effectuées exactement dans les mêmes conditions.

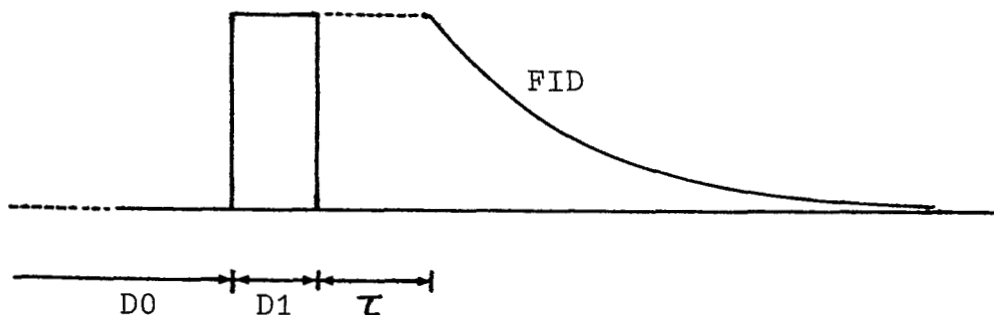


Figure 8 : Représentation schématique de certains paramètres RMN.

V : AUTRES TECHNIQUES UTILISEES :

V.1 : Technique RPE :

L'appareil employé est un spectromètre Varian E9 muni d'une cavité double rectangulaire. Le signal de l'échantillon est modulé à 100 KHz (haute fréquence H.F). Le spectromètre fonctionne en bande X. La fréquence de résonance est voisine de 9,32 GHz. Les mesures sont réalisées à la température ambiante et à celle de l'azote liquide (77 K). Les mesures à 77 K sont faites en plongeant le tube RPE (4mm de diamètre) dans un dewar rempli d'azote liquide et installé dans la cavité. La masse d'échantillon utilisée est environ 0,1g.

Les paramètres principaux tels que l'amplitude de modulation (Hm) et la puissance micro-onde (P) sont choisis d'une façon à ce que le signal ne soit ni distordu ni saturé.

La mesure du facteur g et des intensités relatives est faite par comparaison du spectre de l'échantillon à celui de la référence Strong Pitch de Varian. Les deux spectres sont pris dans les mêmes conditions, c'est-à-dire en ayant les deux échantillons dans la cavité double en même temps donc à la même fréquence et la même puissance d'atténuation.

V.2 : Technique SPX :

Les spectres sont obtenus à l'aide d'un spectromètre du type Kratos ES 200 A équipé par une anticathode d'aluminium ($h\nu = 1487$ eV). Les énergies de liaison sont déterminées à partir de la position du pic caractéristique du C_{1s} de contamination à 285 eV.

V.3 : Technique RAMAN :

Les mesures RAMAN ont été réalisées sur une micro-sonde moléculaire "MOLE". La raie d'émission de 488 nm (spectra Physics Laser model 95) est utilisée pour l'excitation à une puissance de ≈ 1 mW (mesurée sur l'échantillon). Les fréquences sont mesurées à ± 2 cm⁻¹ de précision.

C H A P I T R E I I

COMPOSES DE REFERENCE

--oooOooo--

INTRODUCTION .

I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES :

I.1. : Aspect cristallographique

I.1.1 : Isopolyvanadates

I.1.2 : Hétéropolyanions

I.2 : Vanadium 51 en RMN du solide

II - RESULTATS ET DISCUSSIONS :

II.1 : Les oxydes de vanadium

II.1.1 : Composés tétraédriques

II.1.2 : Composés octaédriques (V_2O_5)

II.1.3 : Mélanges mécaniques

II.2 : L'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}, xH_2O$
(HPA)

II.2.1 : Déshydratation

II.2.2 : Réhydratation

CONCLUSION .

INTRODUCTION :

Pour des raisons liées aux difficultés de mesure et à l'exploitation des spectres, la RMN du solide du ^{51}V a été très peu utilisée jusqu'à présent pour la caractérisation physico-chimique des catalyseurs à base de vanadium supporté. Ces difficultés sont provoquées par différents facteurs :

- Les interactions se manifestant dans le solide élargissent les raies en les déformant. L'influence des interactions, surtout l'effet quadripolaire et l'anisotropie du glissement chimique, varie en fonction de l'intensité du champ H_0 . Il est donc difficile de comparer des mesures faites sur deux spectromètres opérant à deux fréquences différentes.

- La sensibilité de mesure diminue en fonction de la teneur en vanadium. En fait, malgré la très haute sensibilité du ^{51}V (0,38 par rapport au ^1H), la détection est difficile puisque la teneur en V est relativement faible dans le cas de catalyseurs supportés.

- Les catalyseurs supportés sont, en général, des systèmes assez complexes et leur structure dépend à la fois de l'état de surface du support et du type d'interaction support - espèce adsorbée.

Afin de mieux cerner ces difficultés et de tenter de caractériser nos catalyseurs ($\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ et V/SiO_2), nous avons étudié en RMN ^{51}V une série de solides de référence de structures bien définies. Cette série est divisée en deux parties. La première concerne des composés de structure tétraédrique plus ou moins distordue (K_3VO_4 , Na_3VO_4 , $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ et NH_4VO_3). La deuxième comporte deux composés octaédriques, un oxyde de vanadium V_2O_5 et un

hétéropolyacide (HPA) $H_4PVMo_{11}O_{40} \cdot xH_2O$. Les informations sur la position, la largeur et la forme des raies seront employées dans l'exploitation des résultats concernant les catalyseurs (V/Al_2O_3 - γ et V/SiO_2). Des mélanges mécaniques entre composés octaédriques et tétraédriques en proportions connues seront également utilisés pour exploiter les intensités des raies observées sur certains de nos catalyseurs.

I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES :

I.1 : Aspect cristallographique :

I.1.1 : Isopolyvanadates :

Les oxydes de vanadium peuvent être classés en deux catégories du point de vue cristallographique.

La première contient les composés dans lesquels le vanadium se trouve dans un environnement tétraédrique avec différents degrés de distorsion. Dans le cas des orthovanadates, la distorsion est la plus faible puisque l'atome de vanadium est localisé à l'intérieur d'un tétraèdre isolé VO_4 (17). Les pyrovanadates $V_2O_7^{4-}$ possèdent une structure formée de deux tétraèdres VO_4 ayant un oxygène commun (18), les distances V-O et les angles O-V-O ne sont pas beaucoup modifiés. Dans la structure des métavanadates, les tétraèdres VO_4 forment une chaîne et chaque groupement possède deux atomes d'oxygène communs (fig.9a); dans ce cas, les distances V-O et les angles O-V-O sont largement modifiés (19). Dans les métavanadates hydratés, l'atome de vanadium est pentacoordiné (20) et se situe au centre d'une bipyramide trigonale d'atomes d'oxygène (fig.9b). En plus de la structure propre de l'anion vanadate, le degré de distorsion dépend de la nature du Cation M^+ . Pour les métavanadates, par exemple, la distorsion tétraédrique croît selon la séquence NH_4^+ , Na^+ , Cs^+ , Rb^+ , K^+ (21).

La deuxième catégorie comporte les composés où l'atome de vanadium se trouve dans un environnement octaédrique bipyramidal ($V_2O_5, V_6O_{16}^{2-}$). Dans le cas du V_2O_5 , l'atome de vanadium est entouré par 6 atomes d'oxygène (22) formant un octaèdre distordu (fig.9c). La symétrie est presque axiale. Les octaèdres sont reliés entre eux par des sommets en partageant deux arêtes et formant une chaîne double. Le décavanadate $V_{10}O_{28}^{6-}$ est également octaédrique et conserve la même structure qu'en solution (décrite précédemment Ch.I). Les octaèdres VO_6 sont fortement distordus (fig.9d).

I.1.1 : Hétéropolyanions :

Le composé (HPA) $H_4PVMo_{11}O_{40}$ est obtenu à partir du 12 hétéropolymolybdate en remplaçant un atome de molybdène par un atome de vanadium dans la structure de KEGGIN. Cette structure est formée d'un tétraèdre PO_4 central entouré par 12 octaèdres MoO_6 . Chaque atome d'oxygène du tétraèdre PO_4 est partagé entre 3 octaèdres MoO_6 et chaque octaèdre partage 4 atomes d'oxygène avec d'autres groupes d'octaèdres MoO_6 . Le sixième atome d'oxygène de chaque octaèdre MoO_6 est lié uniquement à un atome de molybdène (fig.9e) (23).

L'eau joue un rôle très important dans la constitution et la stabilité des hétéropolyanions et par suite dans leur activité catalytique.

I.2. : Vanadium 51 en RMN du solide :

Dans le cadre des composés de vanadium purs, la RMN ^{51}V du solide a été largement utilisée. L'obtention d'un spectre dans ce cas est relativement facile. Les résultats obtenus dans ce sens donnent des

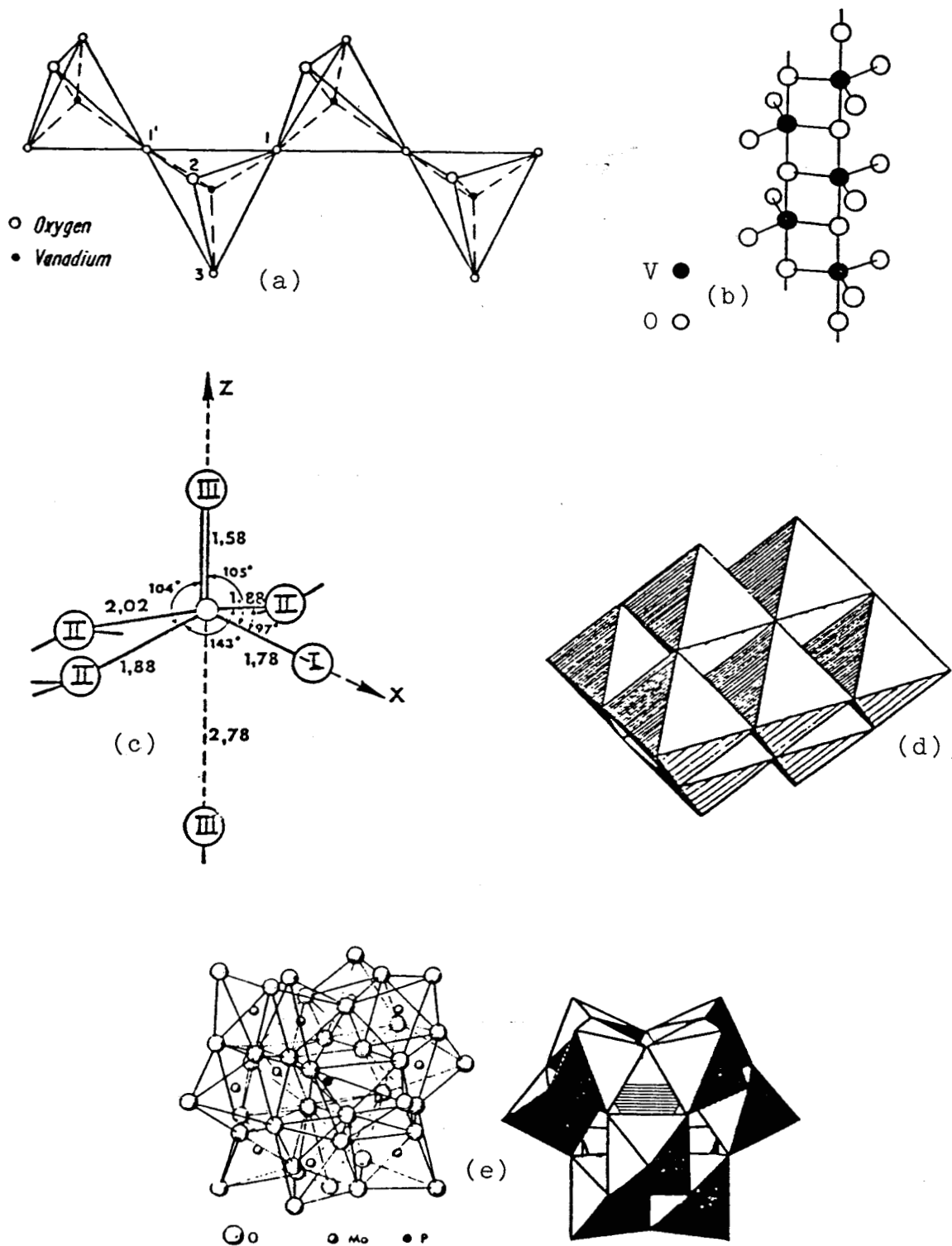


Figure 9 : Structures de certains composés isopolyvanadates:
 a) métavanadate anhydre, b) métavanadate hydraté,
 c) oxyde de vanadium V_2O_5 , d) décavanadate.
 e) est la structure de Keggin de l'HPA.

informations sur les interactions présentes dans le solide et qui affectent le spectre RMN.

Les nombreuses études faites (24-28) sur ces composés montrent que seuls l'effet quadripolaire et l'anisotropie du glissement chimique sont responsables de la déformation de la raie dans le spectre de RMN ^{51}V . Ces deux interactions dépendent de l'intensité du champ magnétique principal H_0 . L'effet quadripolaire est inversement proportionnel au champ H_0 tandis que l'anisotropie est directement proportionnelle à celui-ci (24). Donc, en travaillant sur un spectromètre de champ assez élevé (79MHz), dans les références (21, 29-31) l'effet quadripolaire devient négligeable et l'anisotropie sera seule à déterminer la forme de raie (21).

Les interactions minimales correspondent aux composés qui ont la symétrie la plus élevée c'est-à-dire les ortho et les pyrovanadates dans la série des composés tétraédriques. Elles croissent quand la distorsion du tétraèdre entourant l'atome de vanadium croît et elles deviennent maximales dans le cas des métavanadates. Le degré de distorsion est associé aux paramètres quadripolaires tels que la constante de quadripôle e^2qQ/h et le paramètre d'asymétrie η . L'effet quadripolaire est du second ordre pour les métavanadates et seule la transition centrale ($m = \frac{1}{2} \rightarrow m = -\frac{1}{2}$) est observée (28). Cet effet est du premier ordre pour le V_2O_5 et toutes les transitions quadripolaires sont détectées (26).

II : RESULTATS ET DISCUSSIONS :

II.1 : Les oxydes de vanadium :

Deux types de signaux sont distingués suivant que la structure est tétraédrique ou octaédrique. Chacun de ces deux types sera décrit séparément.

II.1.1 : Composés tétraédriques :

L'ensemble des composés étudiés sont des composés commerciaux. Les mesures ont été réalisées à la température ambiante et à l'état initial, c'est-à-dire sur les échantillons n'ayant pas subi de traitements. Les résultats concernant les positions et les largeurs des raies sont reportés dans le tableau 5.

COMPOSES de REFERENCES	1er MOMENT (ppm)	$\Delta H_{\frac{1}{2}}$ (KHz)
K_3VO_4	-565	2,26
Na_3VO_4	-565	4,15
$Ca_3(VO_4)_2$	-590	6,26
$Ca_2V_2O_7$	-630	6,26
NH_4VO_3	-605 (-440;-810) (a)	14,14
V_2O_5 séché	(-361;-1050) (a)	18,11(b)
V_2O_5 calciné	(-320;-1280) (a)	25,24(b)
V_2O_5 commercial	(-285;-1252) (a)	25,42(b)

TABLEAU 5 : Les déplacements et les largeurs de raies RMN ^{51}V des composés de référence.

(a) : déplacements chimiques observés pour les deux composantes du pic central.

(b) : $\Delta H_{\frac{1}{2}} = \Delta\delta$ des deux composantes principales du signal de V_2O_5 .

A partir des spectres de la figure 10, nous pouvons observer trois informations principales :

- La largeur de raie croît avec la distorsion de l'espèce vanadate suivant la séquence K_3VO_4 , Na_3VO_4 , $Ca_3(VO_4)_2$, $Ca_2V_2O_7$, NH_4VO_3 .

- La position de la raie déterminée par la méthode du premier moment reste centrée aux environs de -600 ppm par rapport au $VOCl_3$.

- La forme de raie change d'une façon remarquable quand il s'agit du métavanadate NH_4VO_3 où la symétrie tétraédrique est minimale. Cet éclatement de la raie résulte de la combinaison de l'effet quadripolaire du second ordre ($\nu_Q = 0,206$ MHz et $\eta = 0,30$ (28)) et de l'anisotropie du glissement chimique.

II.1.2 : Composé octaédrique (V_2O_5)

Dans cette partie, nous avons étudié du V_2O_5 préparé au laboratoire avant et après calcination et du V_2O_5 obtenu par précipitation entre pH3 et 5 à partir d'une solution de NH_4VO_3 (environ = 0,27 M) à laquelle on ajoute du HNO_3 (environ 1 M). L'ensemble est porté à ébullition pendant 30 minutes. Après refroidissement, le précipité de V_2O_5 est filtré, lavé à l'eau, séché à l'étuve à 110°C pendant une nuit et enfin calciné à 500°C sous air sec pendant une nuit également.

Les résultats sont présentés sur le tableau 5 et la figure 11. En effet, la présence sur le spectre RMN des raies caractéristiques des transitions quadripolaires montre que l'effet quadripolaire est du premier ordre. En même temps, la raie centrale est déformée et décomposée en

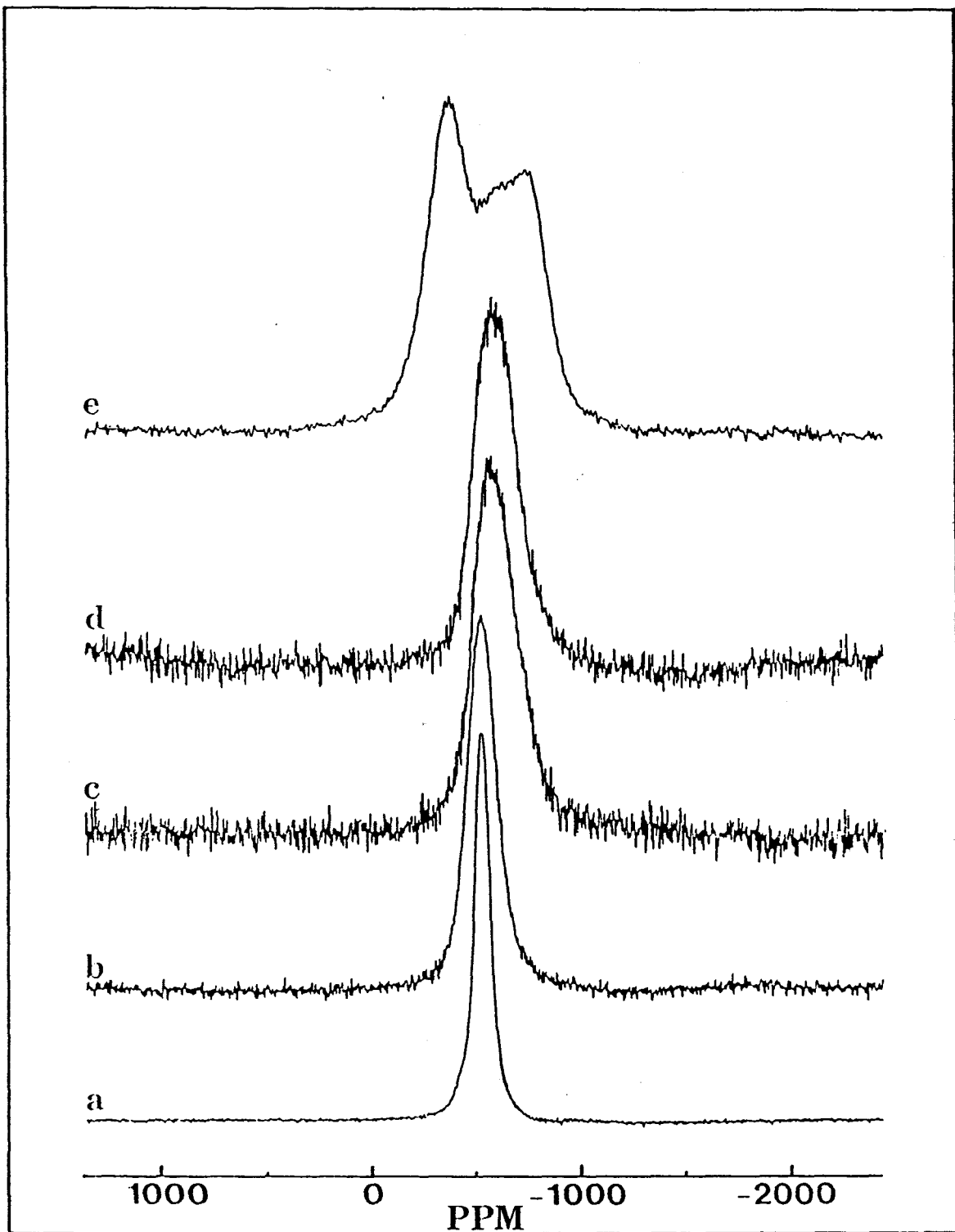


Figure 10 : Spectres RMN ^{51}V obtenus pour les composés tétraédriques: a) K_3VO_4 b) Na_3VO_4 c) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ d) $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ e) NH_4VO_3 .

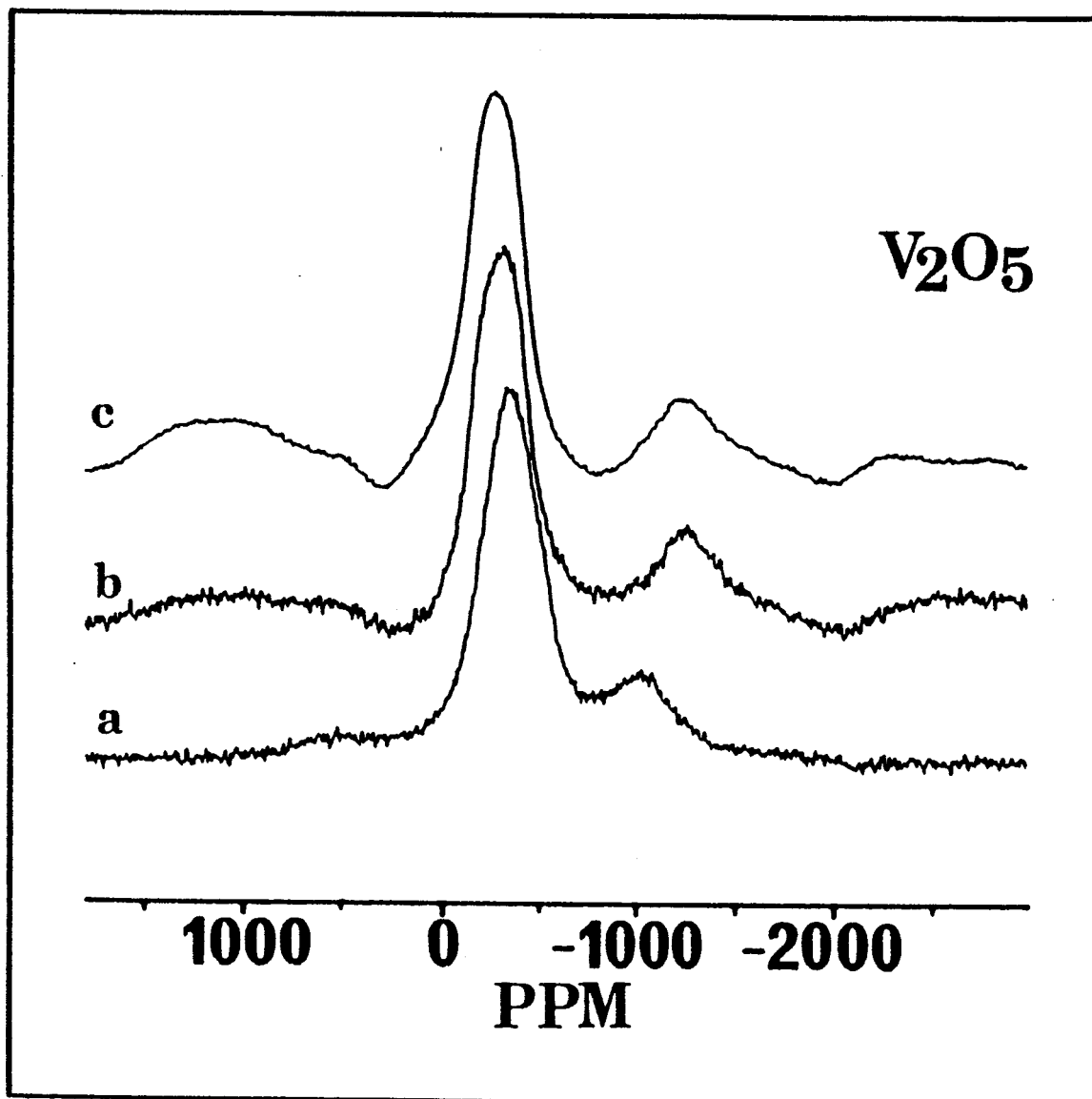


Figure 11 : Spectres RMN ^{51}V obtenus pour le composé octaédrique: a) séché b) calciné c) commercial.

composantes perpendiculaire et autre parallèle. Cette décomposition est due à l'anisotropie du glissement chimique caractéristique d'une symétrie axiale. Après calcination, le signal central conserve sa forme mais les composantes perpendiculaire et parallèle sont légèrement écartées. Ceci peut être expliqué par une distorsion un peu plus importante ou une très légère diminution de la mobilité provoquée par le départ d'eau qui conduit à l'augmentation de l'effet d'anisotropie. Il est important de signaler qu'entre les spectres du V_2O_5 calciné remis et non remis à l'air humide, nous n'observons pas de différence notable. Du point de vue forme et position de raie, il n'y a pas de changement entre le V_2O_5 préparé calciné et le V_2O_5 commercial. Le signal de ce dernier est plus intense, ce qui peut être attribué au facteur de remplissage de l'échantillon et à l'aspect de poudre qui ne sont pas exactement les mêmes (masses volumiques de poudre différentes).

II.1.3 : Mélange mécanique :

Afin de suivre l'évolution du spectre RMN ^{51}V du solide en fonction du rapport espèces tétraédriques sur espèces octaédriques V_T/V_O , nous avons étudié une série d'échantillons de différentes compositions. Les échantillons sont préparés par simple mélange mécanique du NH_4VO_3 avec du V_2O_5 calciné ou non calciné.

Le choix du NH_4VO_3 sera justifié dans la suite de ce travail. Nous verrons également que les spectres correspondant aux échantillons avec V_2O_5 non calcinés montrent une forte ressemblance à ceux des catalyseurs V/SiO_2 séchés.

L'avantage de cette méthode réside dans la possibilité d'effectuer les mesures pour les deux espèces en même temps: les conditions expérimentales telles que le

facteur de remplissage de l'échantillon et le réglage du spectromètre sont les mêmes.

De plus, nous avons déjà signalé (ch.I,IV.2.1) (16) que des signaux de RMN pulsés concernant des noyaux quadripolaires possédant des valeurs très différentes, avaient des facteurs de réponse différents. Ce problème est donc également résolu par l'utilisation des mélanges mécaniques.

Les spectres sont présentés sur la figure 12. La comparaison de ces spectres avec ceux des catalyseurs V/SiO_2 (surtout préparés à pH 11) permettra d'estimer quantitativement la valeur du rapport V_T/V_O des espèces d'oxyde de vanadium adsorbées.

II.2 : Effets de la température et de l'atmosphère sur l'HPA ($H_4PVMo_{11}O_{40}, xH_2O$).

Les formes acides des hétéropolyanions sont obtenues généralement avec une grande quantité d'eau de cristallisation. La majorité de cette eau est libérée entre 100 et 200°C. La décomposition a lieu entre 350 et 600°C (32). Pour l'HPA, les mesures ATD et ATG permettent l'observation d'un double départ d'eau (33). Le premier correspond à l'eau de cristallisation et se fait aux environs de 100°C. Le deuxième a lieu vers 320°C, il est caractéristique de l'eau d'acidité ($2H_2O$). La deuxième déshydratation en particulier a été interprétée de différentes façons par les différents auteurs. Pour les uns, elle correspond à une décomposition définitive (34). Pour les autres, cette déshydratation provoque la destruction partielle de la structure qui sera reconstituée par réhydratation (35). Afin de tenter d'éclaircir ce phénomène et d'explorer les possibilités de la méthode RMN ^{51}V de solide dans notre domaine, nous avons effectué une étude par RMN du ^{51}V sur cet HPA. Les résultats sont présentés sur le tableau 6 et la figure 13.

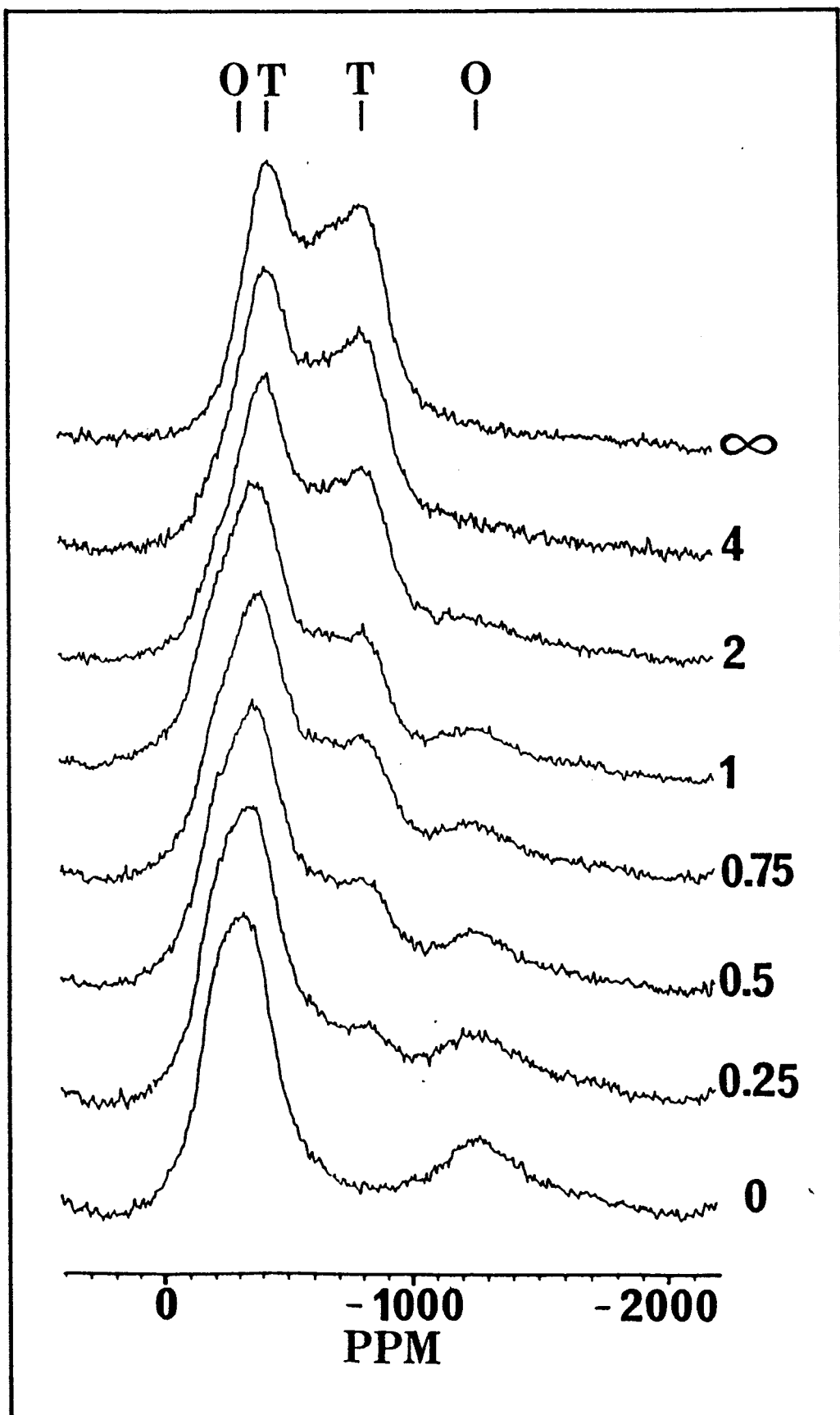


Figure 12 : Spectres RMN ^{51}V des mélanges mécaniques V_2O_5 calciné- NH_4VO_3 de différents rapports $\text{V}_\text{T}/\text{V}_\text{O}$.

TRAITEMENT	δ (ppm)			$\Delta\delta$	$\Delta H\frac{1}{2}$
	δ_1	δ_2	δ	(KHz)	(KHz)
1- Etat initial	-315	-974		17,32	
2- Déshydratation à 200°C	-280	-1350		28,13	
3- Déshydratation à 320°C (2 signaux)	-240	-1330	-740	28,13	9,16
4- Réhydratation totale à l'ambiante après 3 (2 signaux)	-317	-983	-528	17,51	6,25
5- Déshydratation à 200°C après 4	-240	-1550		34,44	
6- En solution			-533		0,107

TABEAU 6 : Paramètres RMN des signaux détectés pour l'HPA suivant les différents traitements.

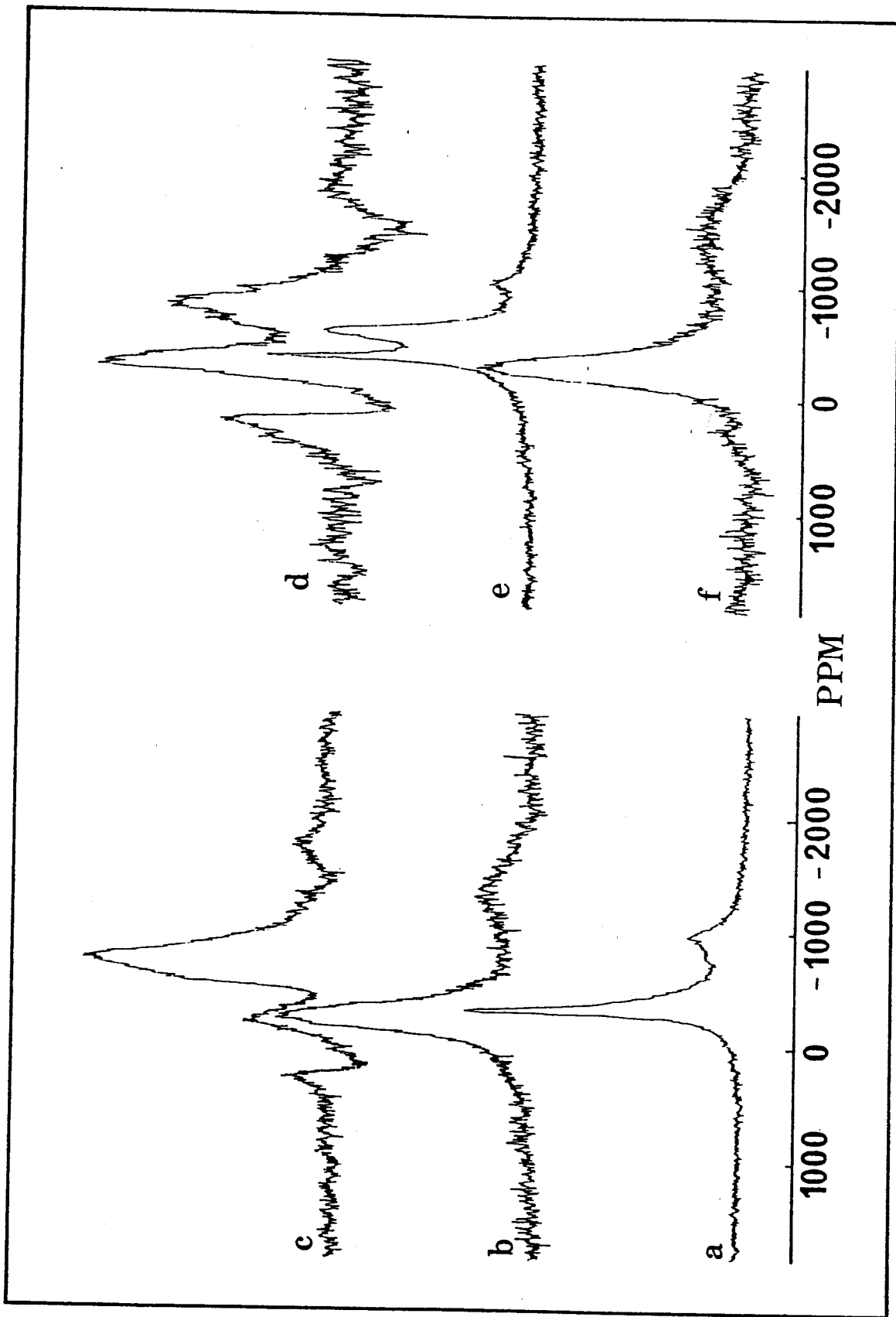


Figure 13 : Spectres RMN ^{51}V de l'HPA ($\text{H}_4\text{PVMO}_{11}\text{O}_{40}$): a) état initial, b) déshydraté à 200°C, c) déshydraté à 320°C, d) réhydraté à 200°C, e) réhydraté à la température ambiante et f) déshydraté à 200°C après (e).

II.2.1 : Déshydratation :

La déshydratation a été réalisée sous flux d'air sec et à deux températures 200 et 320°C correspondant respectivement au départ de l'eau de cristallisation et de l'eau d'acidité.

A l'état initial l'HPA donne un spectre caractéristique de la symétrie octaédrique axiale. La raie est relativement fine grâce à la grande mobilité assurée par l'eau de cristallisation.

Après déshydratation à 200°C, la raie conserve la même forme avec deux composantes perpendiculaire et parallèle. Elle devient plus large. L'élargissement est dû à la diminution de la mobilité. La structure reste toujours octaédrique mais elle est plus distordue.

En déshydratant à 320°C, le signal de vanadium change complètement d'allure et de position. Ceci veut dire que l'atome de vanadium est directement affecté par le départ de l'eau d'acidité et son environnement est modifié. Si la déshydratation est intramoléculaire, les deux atomes d'oxygène ou au moins l'un d'eux sont perdus par l'octaèdre VO_6 . Le vanadium à ce moment là se trouverait dans une structure lacunaire pouvant jouer un rôle capital en activité catalytique. Néanmoins il est possible que cette modification soit liée à la formation d'un anhydride non lacunaire (déshydratation intermoléculaire).

II.2.2 : Réhydratation :

La réhydratation a pour but de vérifier la réversibilité et la non destruction de la structure de KEGGIN :

- Réhydratation à 200°C : elle est réalisée dans un réacteur sous flux d'air humide pendant une

nuit afin de permettre à l'HPA de récupérer uniquement son eau d'acidité. D'après les mesures RMN, nous constatons que la réhydratation à 200°C est un phénomène très lent et que l'espèce obtenue à 320°C est relativement stable. En effet, le spectre montre la présence de deux signaux caractéristiques respectivement du vanadium octaédrique et du vanadium lacunaire. La lenteur du retour de l'eau d'acidité peut être due à la difficulté de diffusion à l'intérieur du solide (faible aire spécifique).

- Réhydratation à l'ambiante : elle est réalisée à l'aide d'un saturateur. Cette réhydratation n'amène pas l'HPA à son état initial. Le spectre présente toujours deux signaux dont l'un correspond à l'état initial. Donc, il paraît que l'eau de cristallisation n'est pas remise de la même façon. Cependant, le spectre retrouve son aspect initial (octaédrique) après une nouvelle déshydratation à 200°C. Donc la réversibilité est totale après cette étape.

Une vérification systématique de la non décomposition de l'HPA, après chaque traitement, a été faite par RMN ^{51}V du liquide. Nous avons trouvé un signal unique à -533 ppm après toutes les étapes. Ce signal est caractéristique de l'HPA en solution.

Remarque :

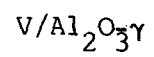
Après déshydratation à 320°C, un signal déphasé est observé vers 250 ppm. Ce signal pourrait correspondre à une espèce supplémentaire produite par une faible décomposition éventuelle de l'HPA à cette température.

CONCLUSION :

L'étude des composés de référence nous montre que la RMN du ^{51}V du solide peut apporter de nombreuses informations sur la physico-chimie de solides. Elle permet de distinguer entre les structures tétraédrique et octaédrique et de donner une estimation sur la répartition des deux structures dans le cas où elles coexistent. La technique RMN peut permettre également d'avancer dans la compréhension des phénomènes de réactivité (effet de l'atmosphère, de changement éventuel du nombre de coordinations de l'atome de vanadium et de création de systèmes lacunaires au niveau de cet atome dans le solide considéré).

C H A P I T R E I I I

C A R A C T E R I S A T I O N D E S C A T A L Y S E U R S



--oooOooo--

INTRODUCTION .

I - IMPREGNATION :

I.1. : Espèces adsorbées

I.2. : Isothermes d'adsorption

II - ETUDE PAR SPX .

III - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN :

III.1. : pH basique

III.2. : pH acide

III.3. : Effet de la calcination

IV - ETUDE RMN ^{51}V du solide : Résultats et discussions.

IV.1. : Effet de pH

IV.2. : Effet de la calcination

V - ETUDE RPE :

V.1. : Résultats

V.2. : Discussions

CONCLUSION .

INTRODUCTION :

Les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supporté sur $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ sont largement utilisés industriellement dans les domaines d'oxydation des hydrocarbures aromatiques (36) et de réduction des oxydes d'azote NO et NO_2 (37) (dépollution des gaz de queue des ateliers nitriques).

Une grande partie des travaux de recherche sur ces catalyseurs concerne l'interaction de l'oxyde de vanadium avec le support $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$; la nature et la structure des espèces adsorbées ainsi que la formation de la liaison vanadyle $\text{V}=\text{O}$ sont des informations essentielles pour caractériser ces catalyseurs.

Plusieurs techniques ont été employées dans ce but. Il a été montré, par la technique de chimisorption d'oxygène à basse température que la monocouche d'oxyde de vanadium sur $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ ($180 \text{ m}^2/\text{g}$) est atteinte à une teneur de 11,9 % (38). Du point de vue de la structure, à faible teneur, deux espèces vanadium ont été identifiées; la première est un monomère tétraédrique, l'autre est un polymère bidimensionnel dans lequel V est dans un environnement octaédrique, tandis qu'à une teneur élevée, le V_2O_5 devient majoritaire (39).

Les nombreuses études faites sur les catalyseurs supportés en général et sur les catalyseurs $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en particulier, montrent un rôle décisif de la procédure de préparation dans l'obtention des phases définitives (ou de la structure finale) de ces catalyseurs. Deux paramètres très importants dans la préparation par imprégnation à partir de solutions ioniques sont le pH de la solution d'imprégnation et la nature des espèces présentes dans cette solution.

Dans ce travail, nous rapportons des résultats obtenus par SPX, RMN ^{51}V du solide, RAMAN et RPE. Le but est d'identifier les espèces vanadates déposées par imprégnation en lit fluidisé sur $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$, et de suivre leur modification structurale durant les étapes de séchage et de calcination. Comme la nature des espèces vanadates dépend du pH de la solution, nous examinons les échantillons préparés à deux pH situés de part et d'autre de l'IEPS du support (pH4 et 10) (voir ch.I, p11).

I : IMPREGNATION :

La technique utilisée est l'imprégnation en lit fluidisé (chapI, p.19). En fixant le pH, elle nous a permis de conserver en solution les mêmes espèces au cours de l'imprégnation et d'obtenir une isotherme d'adsorption à chaque pH.

I.1 : Espèces adsorbées :

Les études faites sur les vanadates en solution aqueuse (1-4) montrent la présence des espèces majoritaires suivantes :

- à pH4 l'ion décavanadate $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$.
- à pH10 les ions mono et dimère : HVO_4^{2-} et $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$.

Le pH étant maintenu constant tout au long de l'imprégnation, ces espèces seront adsorbées sur l' $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$

I.2 : Isothermes d'adsorption :

Dans ce but, des imprégnations à différentes concentrations ont été réalisées. Pour chaque imprégnation,

un niveau de saturation correspondant à l'équilibre d'adsorption est atteint. L'isotherme d'adsorption est obtenu en mesurant la quantité du vanadium adsorbée à l'équilibre.

Les courbes de la figure 14 montrent que la quantité de vanadium adsorbée croît avec la concentration du vanadium en solution jusqu'à atteindre un palier à partir de 5 % en V à pH4 et 2 % à pH10 ($6,2 \cdot 10^{20}$ at.V g^{-1} et $2,2 \cdot 10^{20}$ at.V g^{-1}). Le palier correspond théoriquement à un recouvrement en monocouche comme nous le verrons ensuite par analyse SPX. Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus par Hall et Coll (40). Ils ressemblent également aux isothermes d'adsorption du Molybdène (12,41).

Nous remarquons que la quantité adsorbée à pH4 est nettement plus importante qu'à pH10. Ce résultat est logique car le point isoélectrique (IEPS) de l' $Al_2O_3-\gamma$ se trouve entre pH6 et 8 (8,9). A pH acide, la surface est chargée positivement, donc l'adsorption des anions ($H_2V_{10}O_{28}^{4-}$) est beaucoup plus favorisée.

II : ETUDE PAR SPX :

La spectroscopie de photoélectrons a été adoptée afin de suivre l'évolution de la concentration relative des éléments V et Al; ce qui permet de comparer les stoechiométries de surface et d'examiner le mode de recouvrement de la surface.

Sur la figure 15, nous avons reporté le rapport des intensités des raies SPX des éléments V et Al (I_{V2p}/I_{Al2p}) en fonction de la quantité du vanadium déposée sur l' $Al_2O_3-\gamma$ exprimée par le rapport atomique N_V/N_{Al} .

La courbe théorique est calculée en admettant que la distribution du V en surface du support

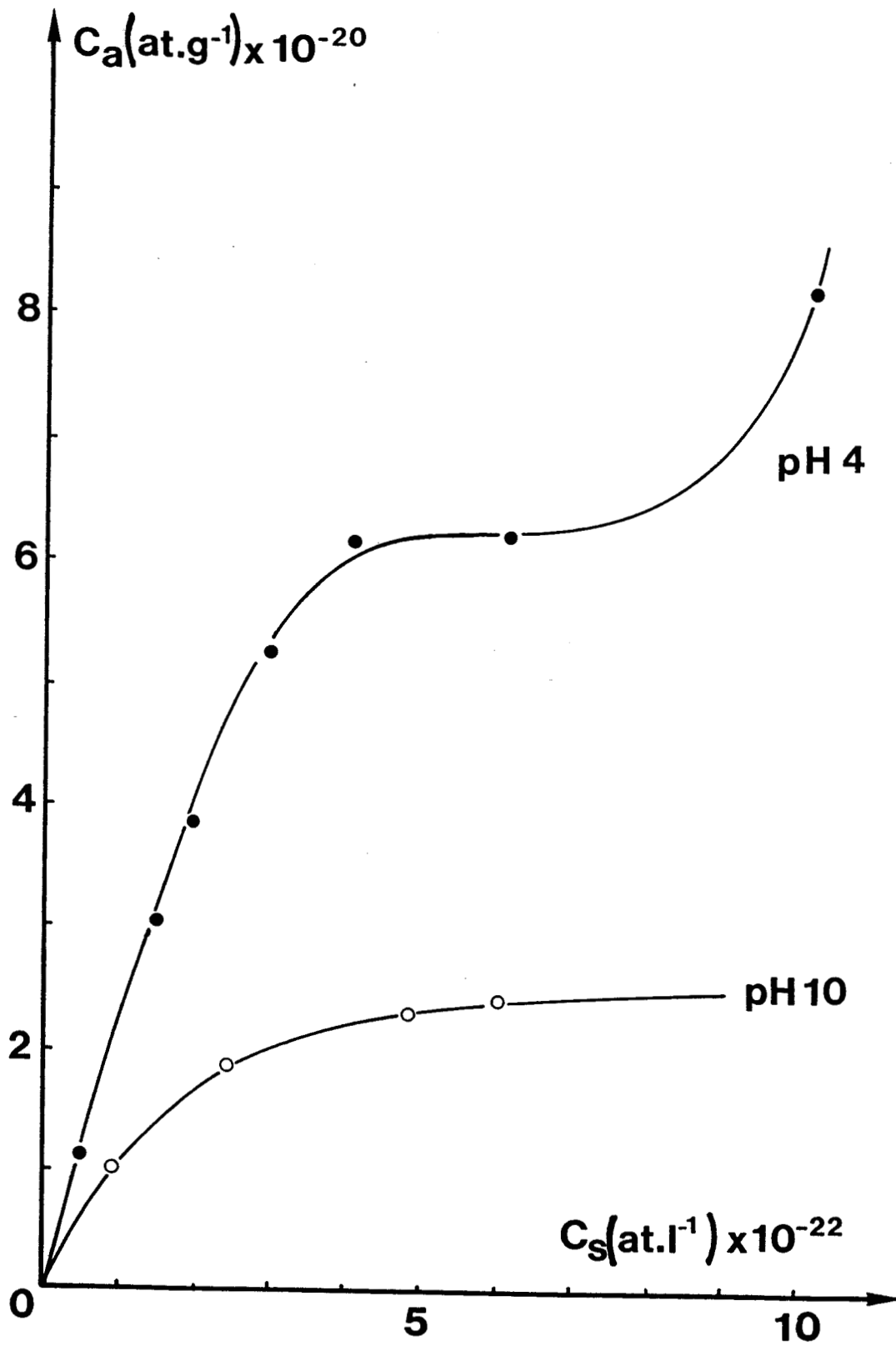


Figure 14: Isothermes d'adsorption des catalyseurs V/Al₂O₃ préparés à pH 4 et 10.

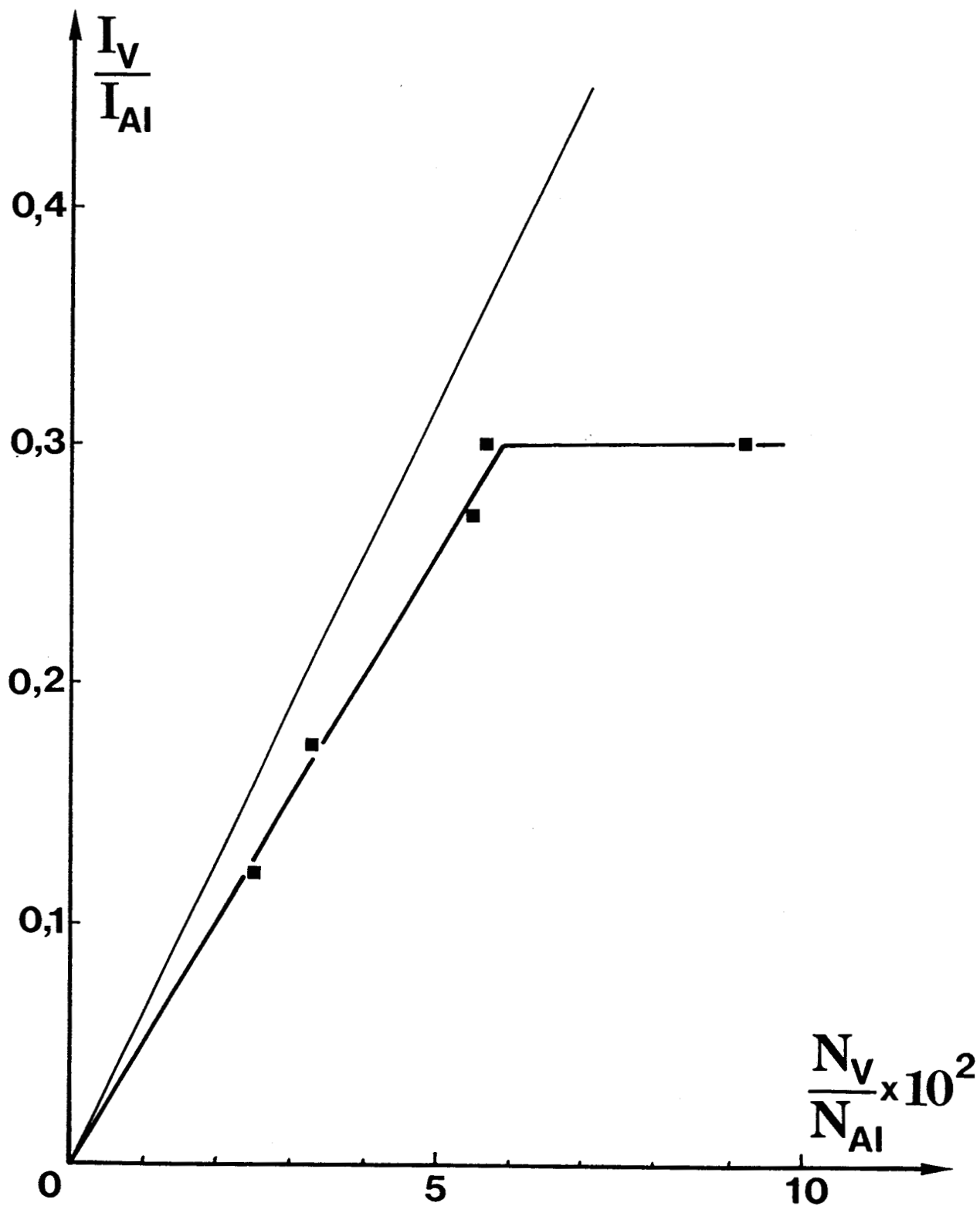


Figure 15 : Variation du rapport des intensités des raies SPX $I_{V_{2p}} / I_{Al_{2p}}$ en fonction du rapport atomique N_V / N_{Al} pour les catalyseurs V/Al_2O_3 préparés à pH 4.

est uniforme, à partir de la relation suivante (42) :

$$\left(\frac{I_{V(2p)}}{I_{Al(2p)}} \right)_{SPX} = \frac{\sigma_V}{\sigma_{Al}} \cdot \left(\frac{E_V}{E_{Al}} \right)^{1,77} \cdot \frac{N_V}{N_{Al}}$$

σ_x étant la section de capture obtenue par Scofield (43) et E_x étant l'énergie de liaison observée.

La courbe expérimentale obtenue pour les échantillons préparés à pH4 présente deux zones. Dans la première zone, l'intensité du signal SPX du vanadium croît linéairement avec la teneur en V jusqu'à une valeur du rapport $N_V/N_{Al} = 6.10^{-2}$. Cela veut dire que jusqu'à ce seuil, l'adsorption est homogène et se fait en monocouche. La deuxième partie présente un palier. Les atomes de vanadium ne sont pas tous analysés par SPX du fait que les espèces vanadates commencent à se déposer en multicouches sous forme d'agrégats dont la taille est supérieure au libre parcours moyen des électrons.

La bonne dispersion jusqu'à la monocouche (5 % en V) a été également vérifiée (dans la référence 13) pour des échantillons préparés par d'autres méthodes d'imprégnation.

Nous remarquons que ces résultats sont en parfait accord avec l'isotherme d'adsorption (bonne dispersion des espèces adsorbées et recouvrement en monocouche).

L'énergie de liaison du $V_{2p_{3/2}}$ est égale à 517,8 eV. Elle est caractéristique d'une espèce V (V) dans un environnement d'oxygène. Cette énergie étant inchangée, ne variant pratiquement pas avec la structure, elle ne pourra pas donner d'informations sur la symétrie des espèces vanadium en surface, d'où l'intérêt de compléter cette étude

à l'aide d'autres techniques plus fines telles que, la spectroscopie RAMAN, la RMN et la RPE.

III : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN :

Grâce à sa grande sensibilité aux différents types de liaisons, la spectroscopie RAMAN est considérée comme une technique très utile pour la caractérisation des catalyseurs (44,45). L'analyse des échantillons, préparés à pH 4 et pH 10, a été effectuée par E. PAYEN et M. LEMEUR par cette technique pour chacune des trois étapes de préparation (15) : imprégnation (w) (solide humide), séchage (d) et calcination avec et sans remise à l'air humide (c et c').

Afin de pouvoir exploiter les résultats concernant les catalyseurs, des mesures ont été faites sur les vanadates à l'état solide et en solution aqueuse. D'après la littérature (46-50), les domaines spectraux observés ont pu être attribués aux vibrateurs isolés appartenant aux principales espèces chimiques. Les nombres d'ondes caractéristiques des espèces oxovanadium et leurs différentes attributions sont présentés dans le tableau 7.

Sur les figures 16 et 17, nous observons une similitude entre les spectres des échantillons humide (w), séchés (d) et calcinés (c) qui se comportent différemment des espèces libres. Cela confirme qu'une forte interaction entre les espèces V en solution et le support est immédiatement établie durant l'imprégnation.

III.1 : pH basique :

Les spectres des échantillons préparés en milieu basique à pH 10 (fig.16) présentent une raie à 940 cm^{-1} avec un épaulement à 830 cm^{-1} . Ces deux bandes sont attribuées à une espèce V (V) dans un environnement tétraédrique, par comparaison avec le spectre de l'ion VO_4^{3-} (46,51).

$\Delta\nu$ (cm^{-1})	MODE D'ELONGATION
1005 - 940	$\nu, V = 0$
945 - 935	ν, VO_2^+ libre
945 - 915	ν_s, VO_2
910 - 905	ν_{as}, VO_2
877	ν_s, VO_3
830	ν_s, VO_4^{3-}
850 - 630	ν_s, VOV
700 - 450	$\nu_s \text{ VOV}$

TABLEAU 7 : Nombres d'onde caractéristiques des vibreurs terminaux V - O (t).

L'interaction avec le support fait croître l'indice de liaison de V = O terminale (t), c'est pourquoi nous observons un déplacement du mode d'élongation de VO_4^{3-} vers un nombre d'onde plus élevé (940 cm^{-1}). Ce résultat est en accord avec ceux de ROOZEBOOM et Coll.(39) pour les échantillons à faible teneur en vanadium.

Dans le cas de V/TiO_2 préparé par la méthode de greffage, une bande à 940 cm^{-1} est aussi détectée (52). Des mesures EXAFS (53) sur ce type de catalyseurs (4 % en $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$ anatase) ont également montré l'existence d'une espèce monomère tétraédrique en surface. Dans ce cas, les auteurs considèrent que l'unité structurale de la monocouche

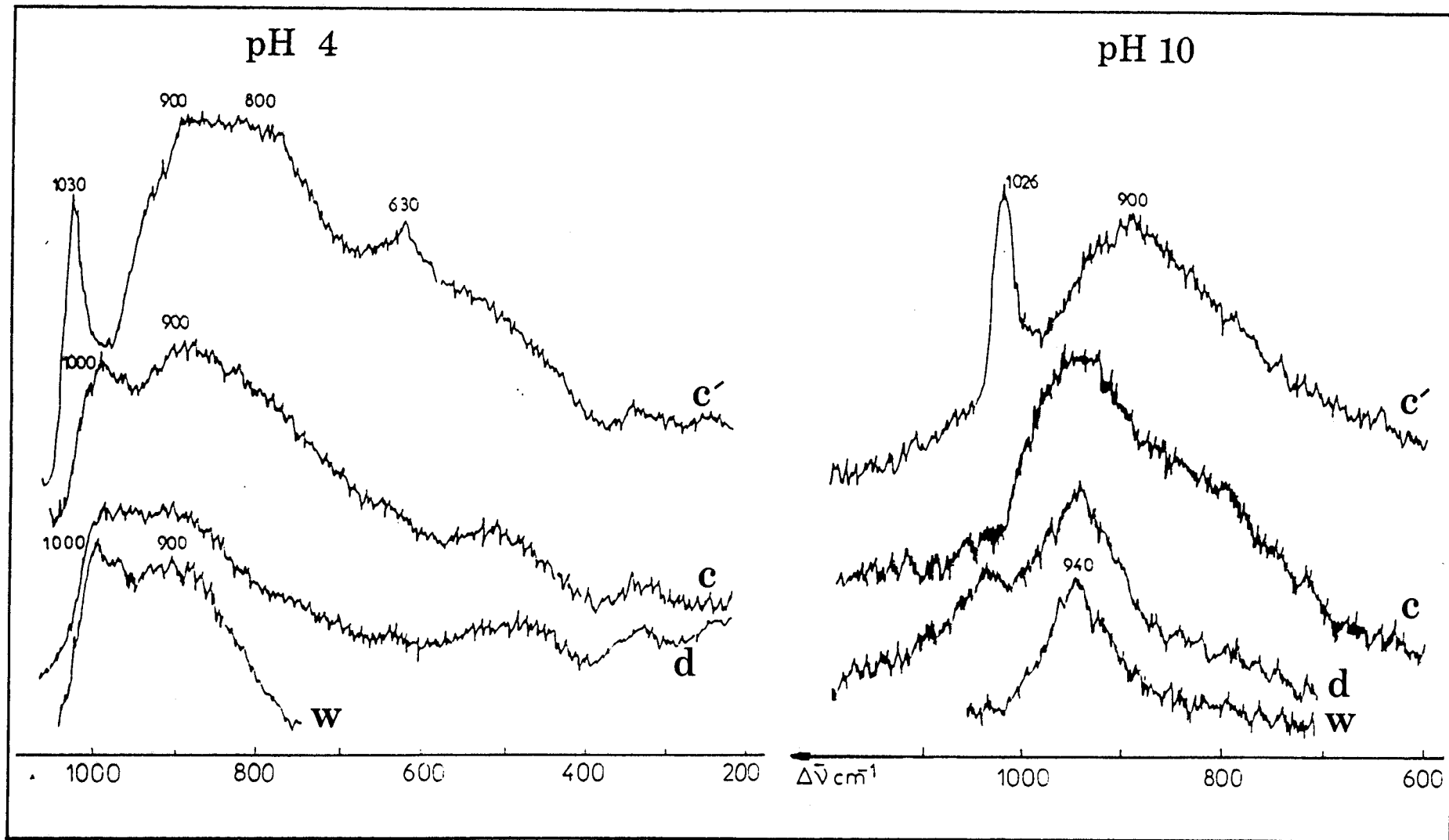


Figure 17 : Spectres Raman du solide $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparé à pH 4 et 10^{-1}M aux différentes étapes de préparation.

(w) humide, (d) séché, (c) calciné remis à l'air humide et (c') calciné non remis à l'air.

Figure 16 : Spectres Raman du solide $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparé à pH 10 et 10^{-1}M aux différentes étapes de préparation.

d'oxyde de vanadium possède des liaisons $V = O$ et deux ponts avec le support ($V-O-Al$).

Dans notre cas, à pH10, l'anion VO_4^{3-} est majoritaire dans la solution d'imprégnation, mais la présence de l'anion $V_2O_7^{4-}$ n'est pas négligeable. L'équilibre entre ces deux espèces est fonction de la concentration (46,51), et ce phénomène peut intervenir lors de l'imprégnation de l'alumine dans la méthode utilisée (lit fluidisé); la présence d'un gradient de concentration négatif entre le support et la solution doit favoriser l'espèce monomérique. Il n'est donc pas surprenant de trouver essentiellement les caractéristiques de ces espèces tétraédriques en RAMAN.

III.2 : pH acide :

Dans le cas des échantillons préparés à pH4 (fig.17), deux bandes à 900 et 1000 cm^{-1} sont observées. Les spectres sont similaires à ceux de l'ion décavanadate ($V_{10}O_{28}^{6-}$) en solution aqueuse. La raie à 1000 cm^{-1} peut être attribuée au mode d'élongation symétrique du pont $V-O-V$. Cela montre bien la présence en surface d'une espèce polymère (cas des teneurs élevées) et une dépolymérisation ne semble pas avoir lieu au voisinage du support dans la gamme de concentration utilisée (10^{-1} M). Ce point est en accord avec les hypothèses proposées pour l'interprétation des résultats obtenus par RMN, comme nous le verrons plus loin.

A faible teneur en vanadium (2,3 %) et nettement au dessous de la monocouche, la bande à 940 cm^{-1} est à nouveau détectée (fig.18). Nous avons vu qu'elle est caractéristique d'une espèce tétraédrique. La présence de cette espèce tétraédrique est due vraisemblablement à une certaine dépolymérisation provoquée par l'effet du gradient de concentration au voisinage de la surface de l'alumine.

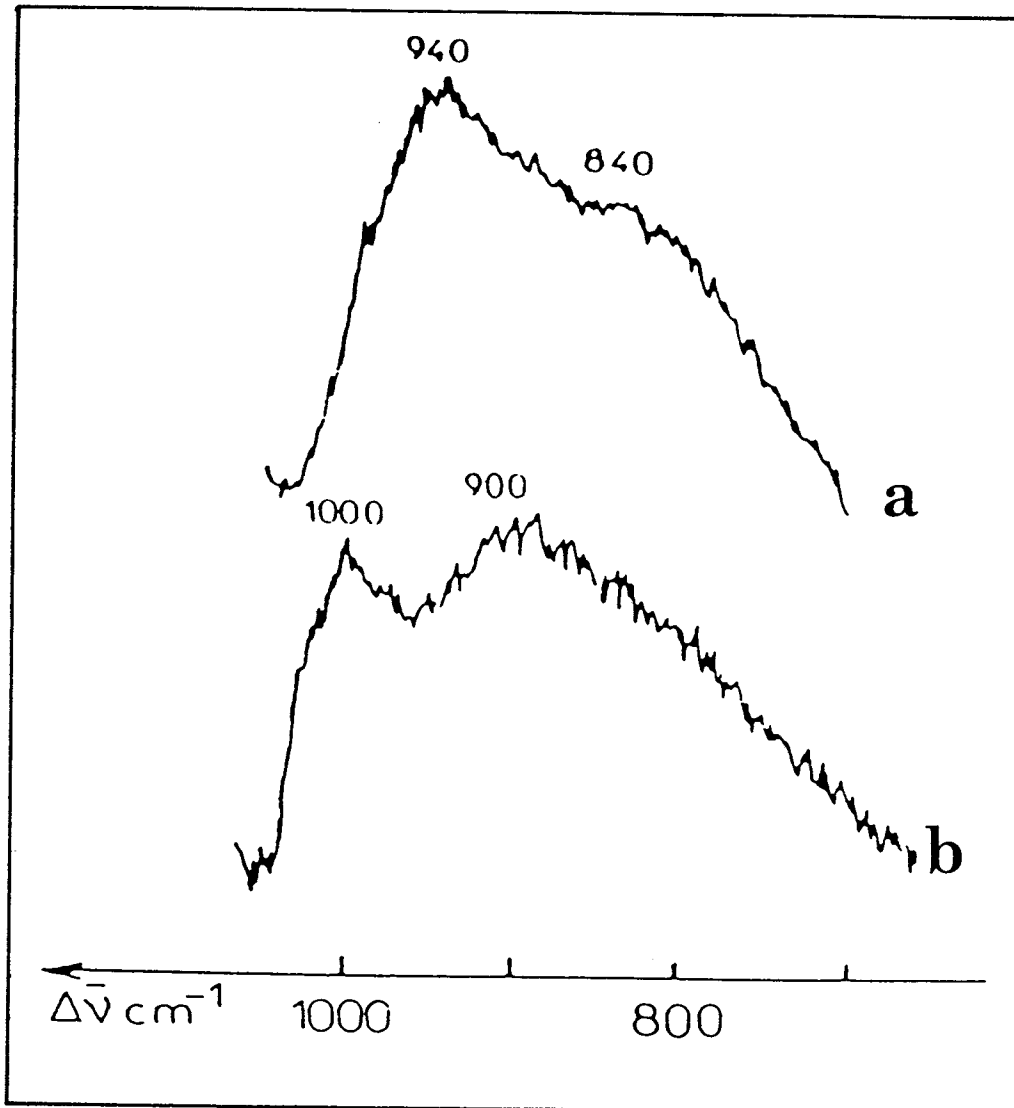


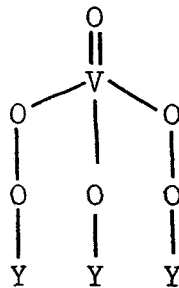
Figure 18 : Spectres Raman obtenus pour les échantillons acides calcinés: a) 2,5% en V; b) 5,2% en V.

III.3 : Effet de la calcination :

Il est bien connu qu'en spectroscopie RAMAN, la position des raies observées pour les espèces oxomolybdates, oxotungstates ou oxovanadates supportées sur $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ dépend nettement du degré d'hydratation de la phase adsorbée (54-56). Les spectres des échantillons calcinés non remis à l'air humide (c') sont présentés sur les figures 16 et 17. Nous observons un déplacement important de la raie principale vers un nombre d'onde plus élevé. La raie à 1030 cm^{-1} peut être attribuée au mode d'élongation de la liaison $\text{V} = \text{O}$ (t). Un tel nombre d'onde est obtenu dans le cas typique du VOCl_3 (1036 cm^{-1}) (57). Ainsi, la présence de la raie à 1030 cm^{-1} confirme la nature bidimensionnelle des espèces adsorbées avec un groupement libre $\text{V} = \text{O}$ (t) terminal. La position de la raie caractéristique de ce groupement est fonction de la teneur en vanadium. Une semblable dépendance a été rencontrée pour les catalyseurs à base de Mo et W, elle a été discutée en terme d'interaction entre les espèces adsorbées (58).

Le déplacement de la raie d'élongation $\text{Me} = \text{O}$ vers un nombre d'onde plus faible dans le cas des phases condensées des molécules telles que WOCl_3 , MoOCl_3 , a été expliqué par des interactions intermoléculaires.

La modélisation d'une telle phase a été déjà proposée pour les catalyseurs au Mo et W quelle que soit la teneur (55). Par similitude, nous considérons que la même structure est valable pour les espèces oxovanadates.



où Y est V ou Al.

L'hydratation peut intervenir par adsorption coordinante de l'eau sur un site insaturé (54,58). Mais une adsorption dissociante ne peut pas être rejetée (59). Dans les deux cas, l'hydratation provoque une diminution de l'indice de liaison de $V = 0$ (t) et entraîne un abaissement de la fréquence de son mode d'élongation.

IV : ETUDE RMN⁵¹V DU SOLIDE : Résultats et Discussions :

Parallèlement à l'étude spectroscopie RAMAN, les échantillons $V/Al_2O_3-\gamma$ aux états w,d,c, et c' ont été analysés par la technique RMN ⁵¹V du solide. L'utilisation de cette technique par un nombre très limité d'auteurs a permis néanmoins d'avoir des informations importantes sur la nature et la structure des espèces vanadium adsorbées. En effet, MASTIKHIN et COLL (29) ont observé une évolution du signal RMN en fonction de la teneur en aluminium d'un support aluminosilicate. Ce signal est indépendant de l'aire spécifique, contrairement au cas des catalyseurs V/SiO_2 . D'autre part, la mesure de temps de relaxation effectuée par LEDOUX et COLL (69) a permis de distinguer entre les deux formes oxydée et sulfurée du vanadium. L'identification relative au système V/Al_2O_3 a été déduite par extrapolation d'une étude faite sur des échantillons V/SiO_2 (à cause des difficultés provoquées par le signal parasite dû au ²⁷Al). Néanmoins, dans ce travail (60), certaines réserves sont à apporter car la différence entre les deux systèmes est importante comme nous le montrerons dans ce travail.

Nos résultats sont présentés sur les figures 19,20 et le tableau 8. Ils pourront être discutés en termes d'effets de pH et de calcination.

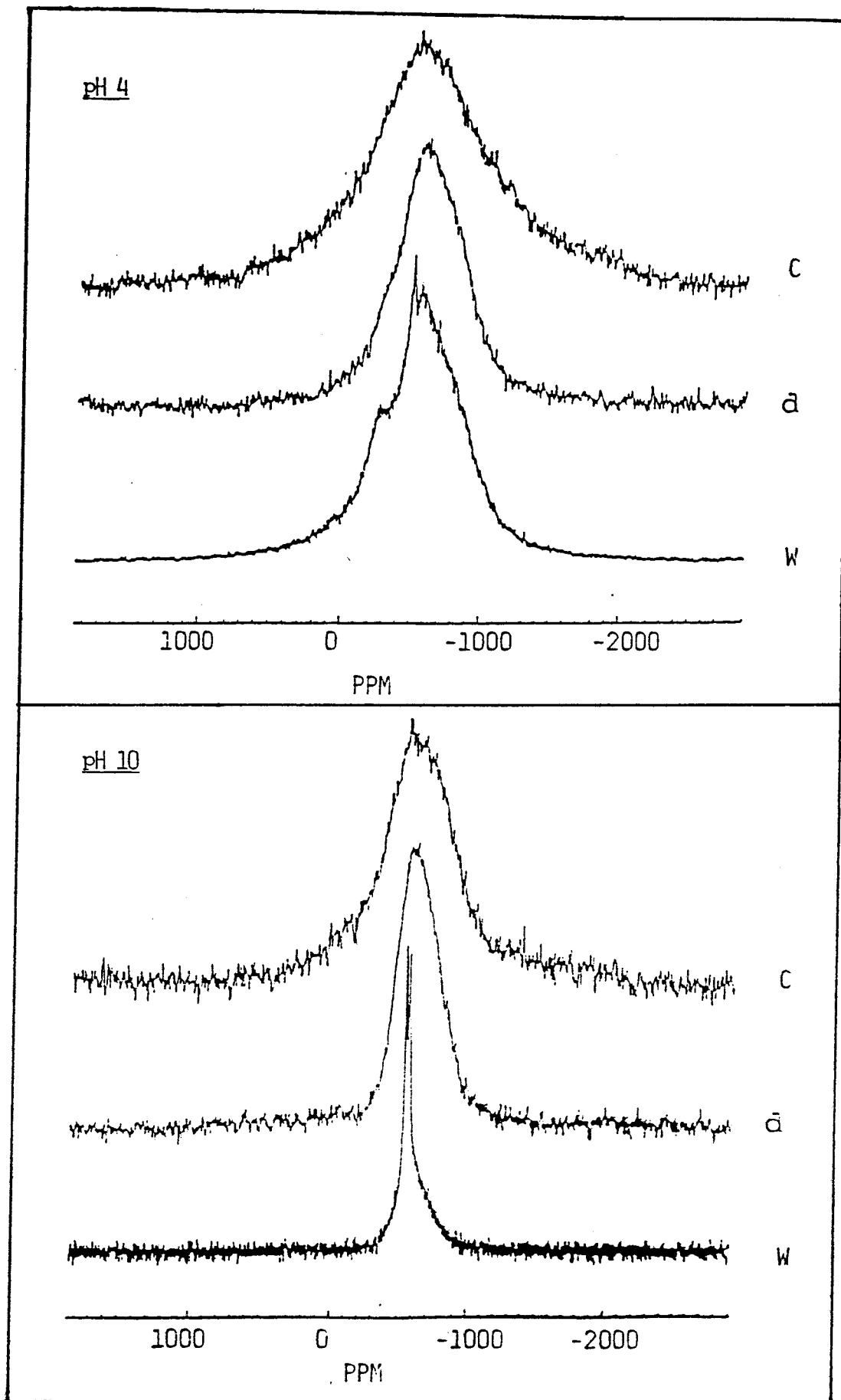


Figure 19 : Spectres RMN ^{51}V du solide des échantillons $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés aux pH 4 et 10 (10^{-1}M):
w) humides, d) séchés et c) calcinés remis à l'air.

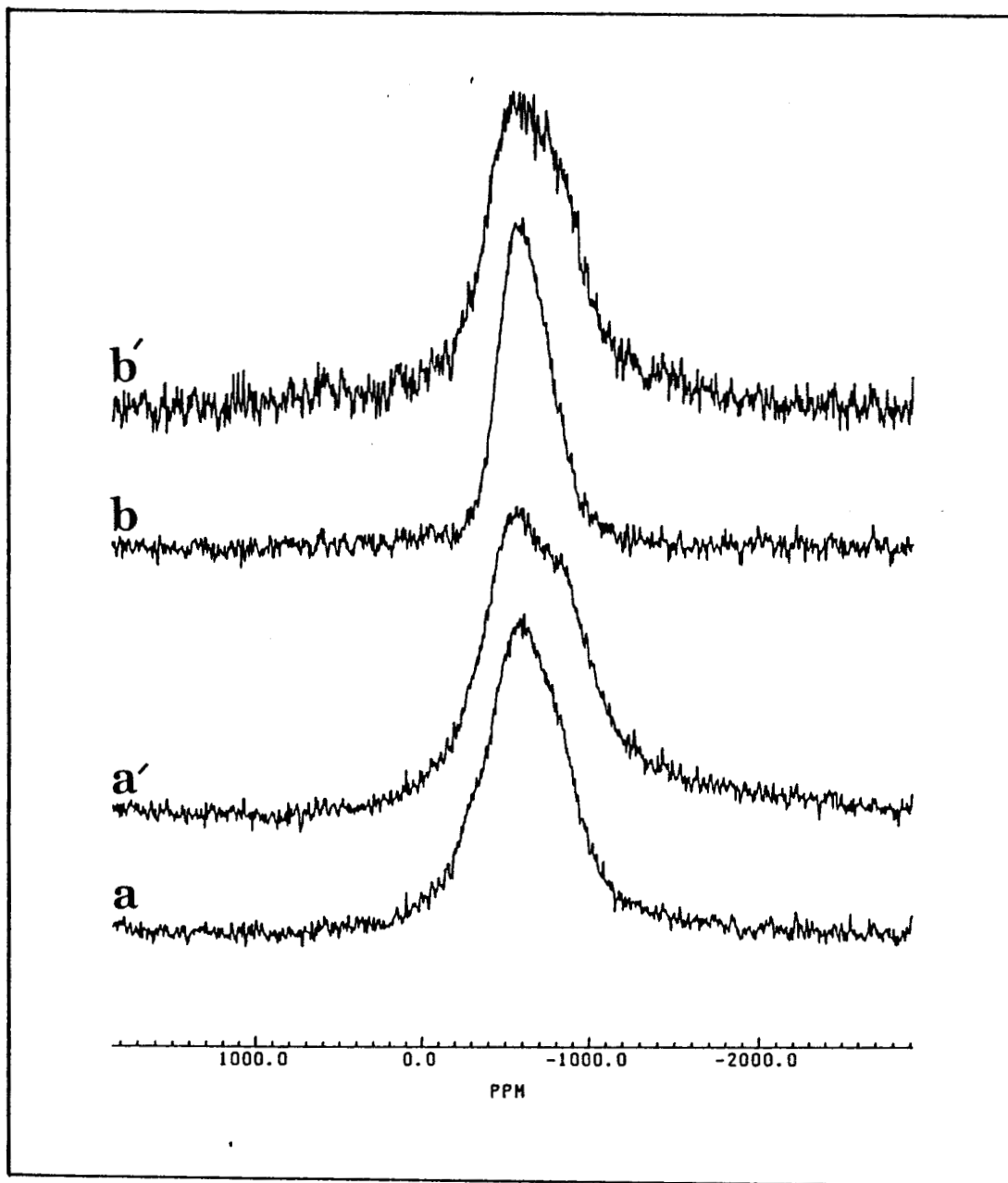


Figure 20 : Spectres RMN ^{51}V obtenus pour les échantillons $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés à pH 4 (a,a') et à pH 10 (b,b'). (a,b) séchés 1 heure à 110°C ; (a',b') séchés une nuit à 110°C .

pH	ECHANTILLON	1er MOMENT (ppm)	$\Delta H_{1/2}$ (KHz)
4	Solide humide (w)	-544 (-317, -583)*	16,40
	séché (d)	-636	14,83
	calciné (c)	-648	24,21
10	Solide humide (w)	-614	6,76
	séché (d)	-644	9,36
	calciné (c)	-536	15,67

TABLEAU 8 : Paramètres RMN des catalyseurs V/Al_2O_3 préparés à partir d'une solution de $10^{-1}M$ de concentration.

* Ces valeurs correspondent au déplacement chimique observé du signal large et de l'épaulement.

IV.1 : Effet de pH :

En général, les spectres des échantillons à l'état mouillé (w) (fig.19) présentent deux types de signaux. Le premier comporte une raie large caractéristique d'un état solide et correspondant aux espèces V fortement liées au support. L'autre type est formé d'un certain nombre de pics fins caractéristiques des espèces vanadates en solution d'imprégnation. A pH10, nous distinguons deux pics étroits correspondant aux anions HVO_4^{2-} et $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, espèces majoritaires à ce pH, tandis que à pH4, l'attribution est plus difficile puisque les signaux étroits sont très faibles et l'erreur sur la position est assez importante. Ces observations montrent bien que l'adsorption se fait dès l'imprégnation, avant les étapes suivantes de séchage et de calcination (d et c). L'interaction des anions vanadates avec le support est forte même en présence de la solution. D'autre part, le signal large de l'échantillon préparé à pH acide est beaucoup plus intense que celui détecté pour l'échantillon préparé à pH basique. Cela confirme que l'adsorption à pH4 est plus importante qu'à pH10, ce qui est en accord avec les résultats des isothermes d'adsorption.

Dans le cas des échantillons basiques, la position de la raie ne change pas d'une façon significative suivant les étapes de préparation w,d et c. Par contre, la largeur à mi-hauteur augmente suivant la séquence des étapes w,d,c,c'; la distorsion des espèces adsorbées augmente avec la déshydratation ainsi que l'interaction avec le support. En se basant sur les résultats obtenus pour les composés de référence (ch.II), nous pouvons attribuer le signal de ces échantillons à un atome de vanadium localisé dans une symétrie tétraédrique. Cette attribution est en accord avec celle déduite des mesures RAMAN.

Les signaux obtenus pour les échantillons acides sont plus larges que ceux obtenus pour les

échantillons basiques. Un tel élargissement peut être interprété par une interaction plus forte et par suite une symétrie plus faible ou par la présence de plusieurs espèces.

Nous observons en effet un signal large (-583 ppm) avec un épaulement relativement faible à -317 ppm. Cet épaulement, ayant un déplacement semblable à celui du V_2O_5 , peut être attribué à une espèce octaédrique. Il semble que la liaison de cette espèce avec l' Al_2O_3 n'est pas directe puisque la distorsion est moins forte que celle des espèces caractérisées par le signal principal. Cette interprétation est soutenue par le fait que l'épaulement est plus faible si l'échantillon est lavé après imprégnation. De même, après séchage et calcination, l'épaulement a pratiquement disparu. Cela veut dire que l'espèce faiblement liée devient à son tour fortement liée après ces deux étapes.

La forme complexe du signal détecté pour les échantillons acides peut être expliquée en formulant deux hypothèses :

- Soit deux espèces octaédrique et tétraédrique existent en même temps en surface tels que l'ion $V_{10}O_{28}^{6-}$ et un autre ion moins polymérisé. Dans ce cas, l'espèce tétraédrique serait nettement majoritaire.

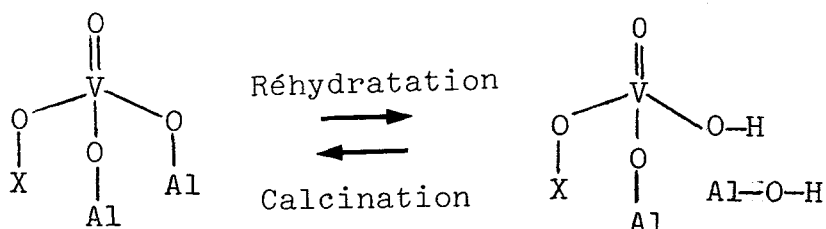
- Soit une seule espèce octaédrique se trouve en surface avec une structure fortement distordue par l'interaction avec le support (raison pour laquelle le signal caractéristique n'aurait pas la forme classique correspondant aux composés octaédriques tel que le V_2O_5 et l'HPA). Compte tenu des intensités des signaux observés, cette hypothèse est plus probable et plus cohérente avec les résultats obtenus en RAMAN.

D'autre part, il est intéressant de signaler que le signal évolue avec la durée du séchage dans les deux cas du pH. La figure 20 montre un élargissement important de la raie quand on augmente la durée du séchage (110°C). La forme est différente de celle du signal obtenu à l'étape C. Cette observation peut être due à l'influence du cation NH_4^+ sur les paramètres quadripolaires. A cette température, le sel n'est pas encore décomposé.

IV.2 : Effet de la calcination :

Les mesures effectuées sur les échantillons calcinés (état c') non remis à l'air humide montrent une disparition totale du spectre RMN. Cette disparition peut être expliquée par un élargissement considérable du signal le rendant indétectable. En effet, d'après les études RAMAN, la calcination peut créer des liaisons supplémentaires entre l'espèce vanadate en surface et l' Al_2O_3 du type V-O-Al, ceci augmentant considérablement la distorsion de l'espèce vanadium adsorbée.

Le signal redevient observable en réhydratant l'échantillon par simple remise à l'air humide. Ces résultats favorisent donc le mécanisme d'adsorption d'eau par la rupture d'une liaison V-O-Al (ou deux) (59).



X = H, V ou Al.

V : ETUDE RPE :

Etant une technique de très grande sensibilité, la RPE a été adoptée afin d'apporter des informations complémentaires concernant la caractérisation des catalyseurs V/Al_2O_3 . Avant les mesures, les échantillons sont réduits 30mn sous un flux d'hydrogène pur à différentes températures. Les mesures sont réalisées systématiquement à la température ambiante et à 77K.

V.1 : Résultats :

L'évolution du signal RPE en fonction de la température de réduction a été étudiée pour les échantillons préparés à pH4 et pH10. Les signaux sont observables à la température ambiante comme à la température de l'azote liquide (77K). L'augmentation de l'intensité apparente à 77 K respecte approximativement la loi de CURIE. Aucun changement significatif de la forme du signal n'est noté. Donc, il n'y a pas d'espèces supplémentaires détectables à 77 K.

Dans les deux cas de pH nous obtenons des spectres très similaires (fig.21-22 et tableau 9). Par contre, du point de vue des intensités, les signaux détectés pour l'échantillon basique (2,18% V) sont nettement plus intenses et à toutes les températures de réduction (fig.23) en sachant que l'échantillon acide (4,51% V) est plus concentré en V.

D'après les spectres (fig.21), nous distinguons trois signaux A, B et C. Ils peuvent être décrits de la manière suivante :

- Le signal A est détecté avec une structure hyperfine bien résolue (symétrie axiale : 16 raies sont

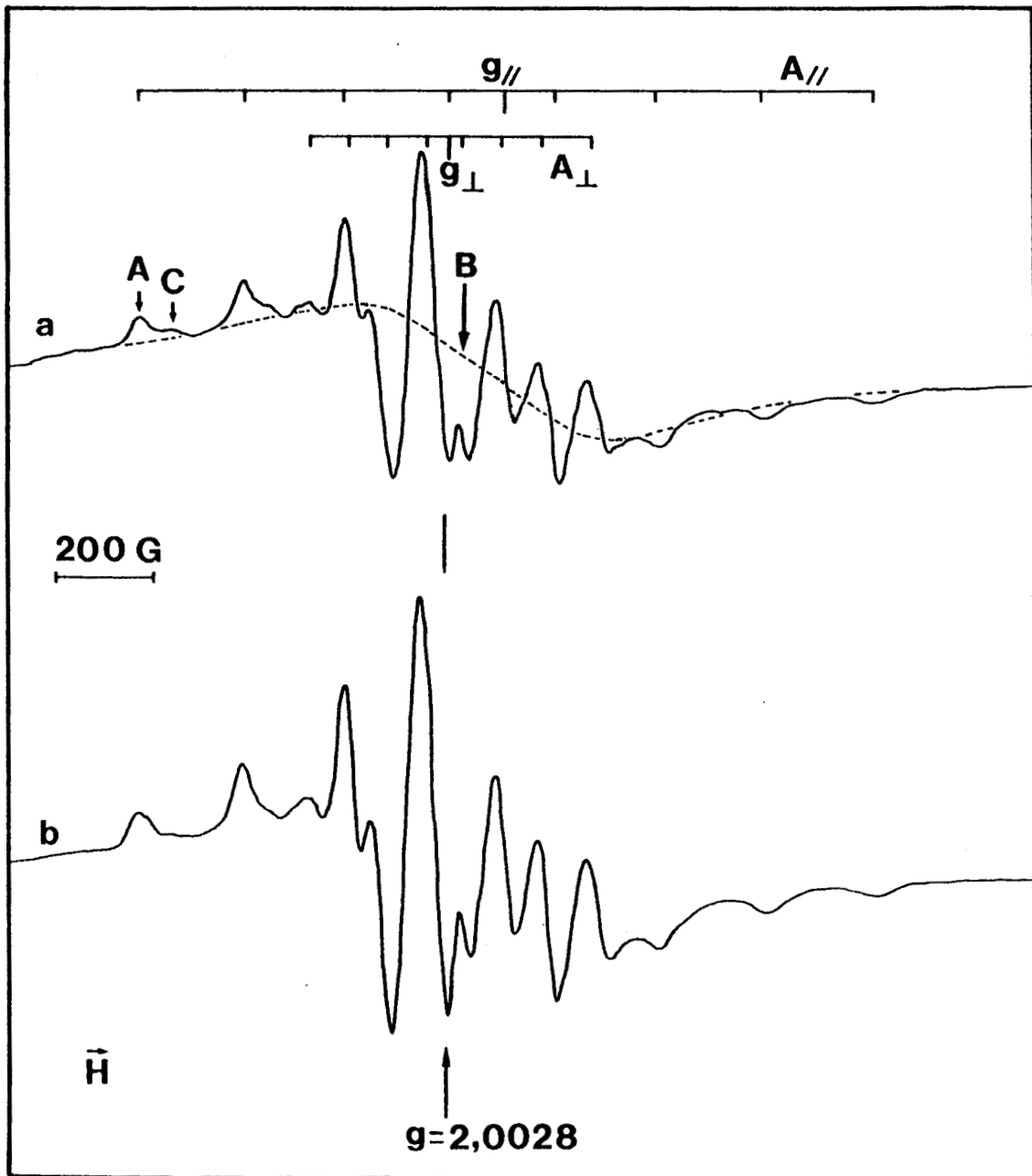


Figure 21 : Spectres RPE obtenus à 77K pour les échantillons V/Al_2O_3 préparés à pH 4 (a) et à pH 10 (b) après réduction sous H_2 à $500^\circ C$.

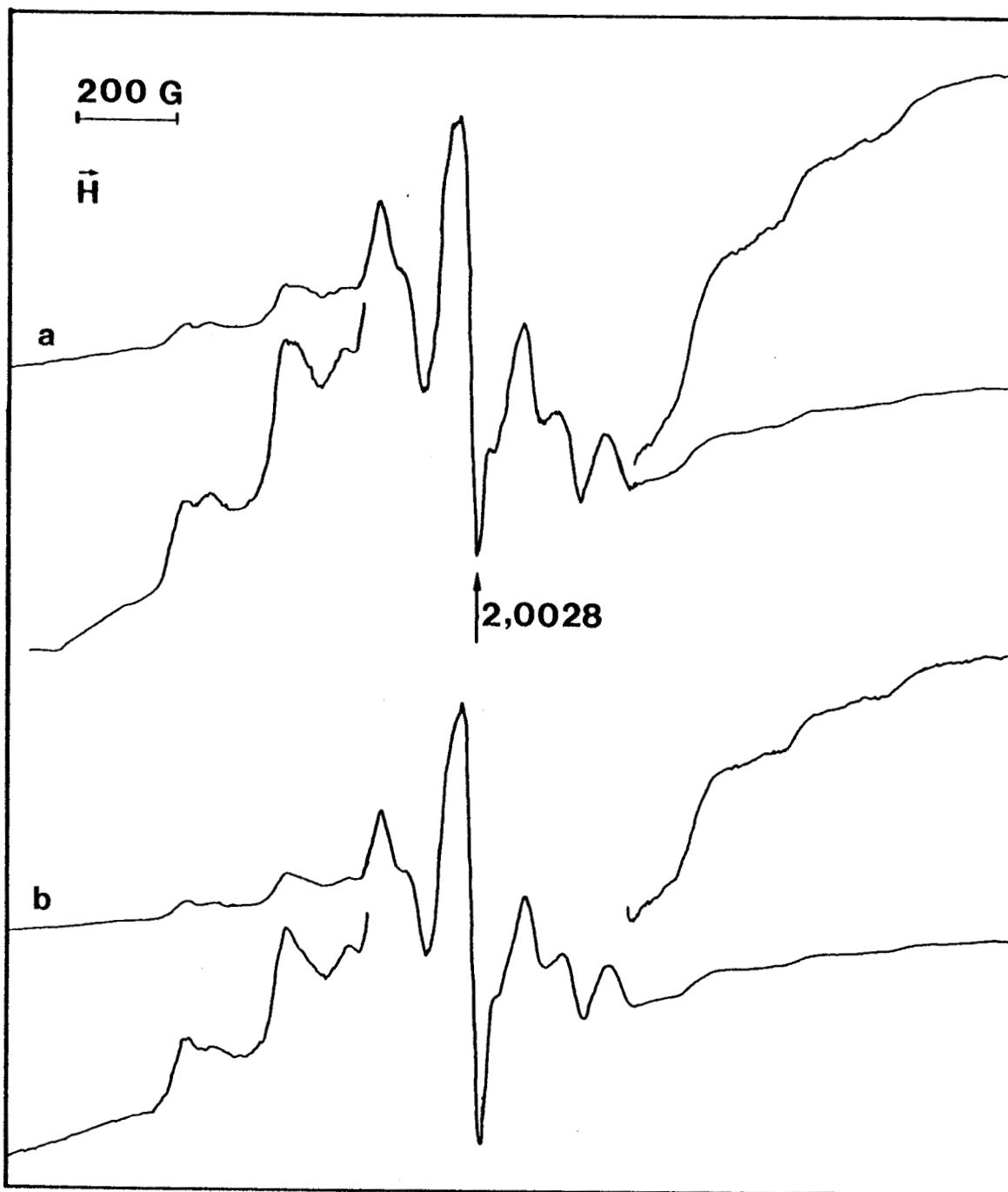


Figure 22 : Spectres RPE obtenus à 77K pour les échantillons V/Al_2O_3 préparés à pH 4 (a) et à pH 10 (b) remis à l'air après réduction sous H_2 à $500^\circ C$.

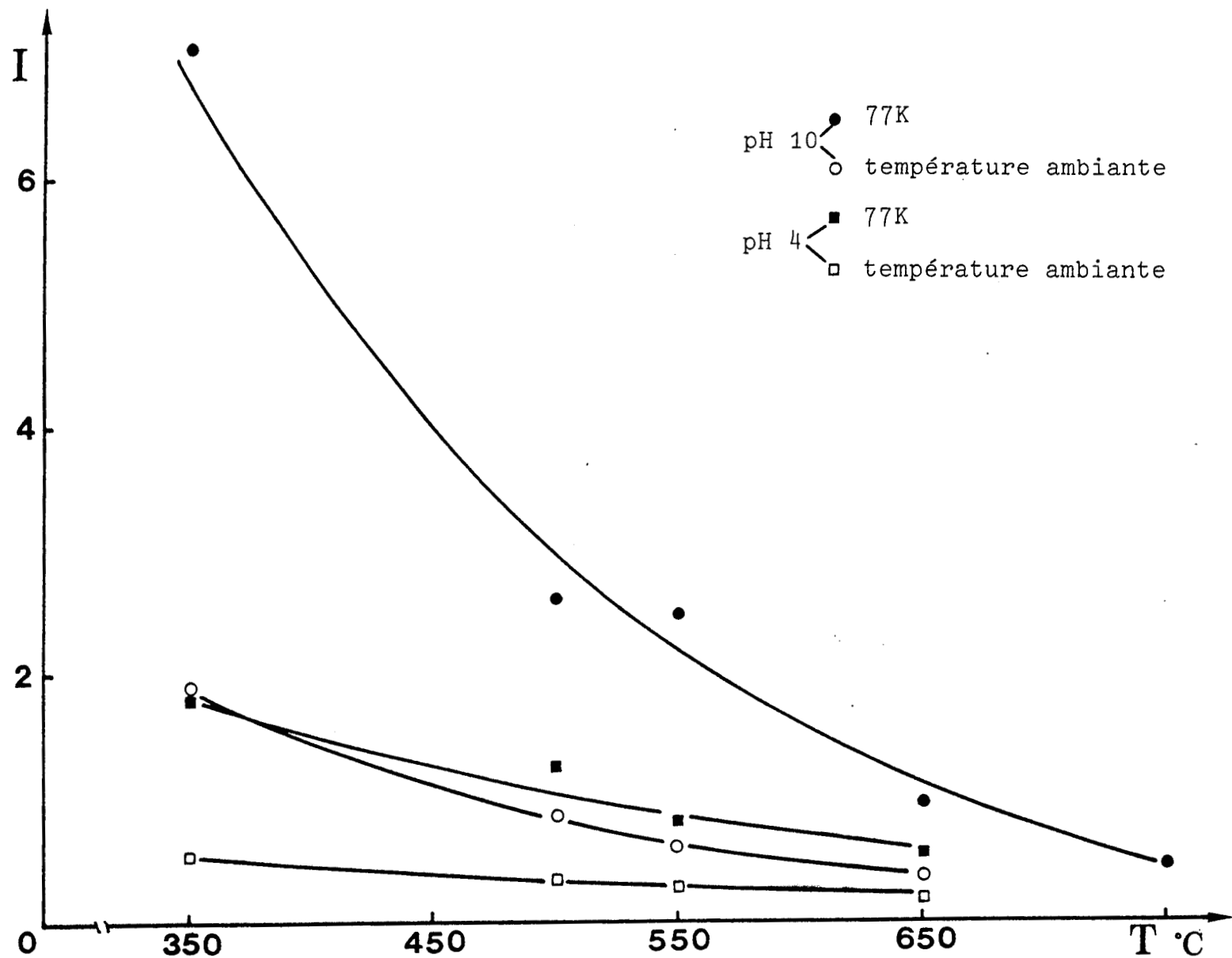


Figure 23 : Variation de l'intensité du signal RPE en fonction de la température de réduction des échantillons préparés à pH 4 et à pH 10.

observées) dont les paramètres sont présentés dans le tableau 9. Son intensité baisse quand la température de réduction croît. Il est caractéristique d'une espèce isolée.

- Le signal B est large et isotrope, il est maximal à 350°C et il correspond aux ions V^{4+} relativement proches et en forte interaction (électron célibataire délocalisé).

- Le signal C est visible uniquement à champ faible. Il est maximal à 500 °C.

La remise à l'air de l'échantillon, après réduction, provoque une adsorption de l'eau. Cette adsorption modifie l'allure du spectre (fig.22); la structure hyperfine est moins bien résolue (ceci peut être due à la relaxation par l'oxygène de l'air).

ECHANTILLON	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel} (G)	A_{\perp} (G)
Acide	1,935	1,997	197,6	75,8
Basique	1,936	1,999	198,6	75,7

TABLEAU 9 : Paramètres RPE du signal A détecté pour les échantillons V/Al_2O_3 à différentes températures de réduction.

V.2 : Discussions :

Le fait que le signal RPE de l'échantillon basique est plus intense que celui de l'échantillon acide veut dire que les atomes ne sont pas tous vus de manière équivalente par cette technique, et que ceux qui sont détectés ne sont pas les espèces majoritaires. Cela peut résulter d'un temps de relaxation très court dû à de très fortes interactions entre certaines espèces vanadium ou entre des espèces vanadium et le support.

Le signal A peut être attribué d'une manière générale d'après HECHT et JOHNSTON (61) à un cation V^{4+} dans une symétrie axiale de type C_{4v} . Sur Al_2O_3 , INOMATA et COLL (62) attribuent un signal voisin du nôtre à une espèce octaédrique pour une teneur supérieure à 2 % en V_2O_5 avec un groupement vanadyl $V = O$, et à une espèce inactive (absence de $V = O$) du type $Al - O - \underset{\substack{| \\ OH}}{V} - O - Al$ à plus faible teneur

(V 2 % en V_2O_5). Cette interprétation est corrélée au recouvrement de la surface d' Al_2O_3 en mono et multicouches selon la teneur en vanadium.

Le signal majeur (A) de nos spectres pourrait être aussi attribué, d'après KAZANSKII (63) et VAN REIJEN et COSSEE (64), à une espèce de structure pyramidale tronquée à base carrée. La longueur de la liaison $V=O$ dépendant de l'effet du support, elle affecte les paramètres de la structure hyperfine (65).

Dans le but d'interpréter nos observations, nous proposons les hypothèses suivantes :

* Le signal A observé dans notre cas correspond donc à une espèce octaédrique ou pyramidale à base carrée; seules les entités très dispersées sont observées. A pH10 on a plus d'espèces dispersées qu'à pH4 bien que normalement et d'après les autres techniques moins

sensibles que la RPE comme la RMN il n'y ait pratiquement pas d'espèces octaédriques sur les catalyseurs basiques.

* Le signal A ne peut correspondre à une espèce tétraédrique, hypothèse qui est en contradiction avec la littérature (61-66). D'autre part, le temps de relaxation est en général court dans le cas des espèces tétraédriques, donc l'observation de ces espèces à la température ambiante est peu probable. La nature des espèces présentes dans la solution de préparation à pH10 semblait pourtant en première approche favoriser cette supposition.

Cette contradiction peut, en fait, n'être qu'apparente. En effet, le signal A est dû à des espèces très dispersées, or les espèces les plus dispersées sont tétraédriques. Cependant le signal A ne peut être obtenu qu'avec des espèces octaédriques. Il est donc vraisemblable qu'une certaine proportion des espèces tétraédriques initiales se transforment en espèces octaédriques relativement peu polymérisées (donc possédant des V^{4+} isolés) sous l'effet de la réduction par H_2 . Cette hypothèse permet d'expliquer que le signal A est observé sur les deux échantillons acide et basique et avec une intensité nettement plus importante sur l'échantillon basique qui contient initialement une majorité d'espèces tétraédriques. De plus, cette hypothèse permet aussi de comprendre la décroissance des intensités des signaux observés après réduction à plus haute température : dans ce cas, les espèces octaédriques formées à partir des espèces tétraédriques peuvent se polymériser plus facilement et le signal des V^{4+} isolés décroît. Certains aspects de cette discussion seront repris de manière comparative après l'étude des catalyseurs V/SiO_2 .

Remarque :

Le signal C observé pour l'échantillon acide est attribué, d'après la référence (66), à une espèce intermé-

diaire relativement instable sur laquelle l'oxygène peut s'adsorber. Après remise à l'air de nos échantillons, ce signal ne disparaît pas et son intensité relative augmente.

CONCLUSION :

Au cours de ce chapitre, nous avons observé que la quantité de vanadium adsorbée à l'équilibre sur $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ lors de l'imprégnation est beaucoup plus importante à pH4 qu'à pH10. A partir des résultats SPX obtenus pour les solides préparés à pH4, nous avons pu constater que les espèces vanadates sont bien dispersées en surface et que le recouvrement se fait en monocouche jusqu'à une teneur de 5 % en vanadium.

Suivant les deux pH d'imprégnation, les deux techniques RMN ^{51}V du solide et spectroscopie RAMAN ont donné des informations importantes sur la nature et la structure des espèces vanadium déposées sur l'alumine. Ces résultats peuvent être résumés de la manière suivante :

- Une forte interaction entre les espèces vanadates en solution et la surface de l'alumine est établie durant l'imprégnation.

- A pH10, l'espèce majoritaire adsorbée possède une structure tétraédrique distordue.

- A pH4, l'espèce adsorbée est une entité polyoxovanadate dans laquelle l'atome de vanadium appartient à un environnement octaédrique distordu, mais la présence d'espèces tétraédriques en faible quantité n'est pas exclue.

- Dans les deux cas, la calcination augmente fortement la distorsion des espèces en surface par la création de liaisons du type V-O-Al. Ces liaisons sont

rompues par réhydratation (remise à l'air humide de l'échantillon). Ce phénomène est réversible.

- les résultats RPE ont apporté des informations complémentaires pour caractériser ces catalyseurs. Nous avons pu détecter, à l'aide de cette technique, les entités de vanadium octaédriques très dispersées qui semblent être formées à partir des espèces de symétrie initiale tétraédrique sous l'effet de la réduction par l'hydrogène à haute température.

Il aurait été intéressant de tester ces catalyseurs dans la réaction d'oxydation du méthane, malheureusement, l'alumine, elle même, est très active. C'est pourquoi, nous avons réservé ce test aux catalyseurs V/SiO_2 .

C H A P I T R E I V

C A R A C T E R I S A T I O N D E S C A T A L Y S E U R S

V/SiO₂

--oooOooo--

INTRODUCTION

I - ETUDE SPX : RESULTATS ET DISCUSSIONS .

II - ETUDE RMN DU ⁵¹V :

II.1. : Résultats RMN de solution

II.2. : Résultats RMN du solide

II.3. : Discussions :

II.3.1 : Effet du pH

II.3.2 : Effet de la calcination

II.3.3 : Effet de l'aire spécifique

III - ETUDE RPE :

III.1. : Effet de la température de réduction

III.2. : Effet du pH

III.2.1 : Résultats

III.2.2 : Discussions

III.3. : Effet de la teneur

III.4. : Comparaison entre les catalyseurs
V/Al₂O₃ et V/SiO₂.

CONCLUSION .

INTRODUCTION :

Les oxydes de vanadium supportés sur SiO_2 sont très connus comme catalyseurs d'oxydation. Ces catalyseurs sont utilisés dans l'industrie pour la transformation de SO_2 en SO_3 (67,68) et pour l'oxydation sélective des hydrocarbures et des alcools (35,69 - 71). Depuis quelques années, les catalyseurs Mo/SiO_2 et V/SiO_2 ont pris une importance remarquable pour la valorisation du méthane : oxydation sélective en méthanol ou formaldéhyde ou couplage oxydant pour obtenir l'éthane ou l'éthylène (72-73). Dans des conditions comparables, il a été montré que les catalyseurs V/SiO_2 sont nettement plus actifs que Mo/SiO_2 (72).

L'optimisation de ces catalyseurs nécessite une connaissance assez approfondie de leurs aspects physico-chimiques. Dans ce sens, de nombreuses études ont été effectuées en employant différentes techniques spectroscopiques. Le but est de caractériser la forme définitive de l'espèce adsorbée et d'examiner l'interaction de cette espèce avec le support.

MASTIKHIN et Coll. ont observé par RMN⁵¹V que la structure de l'espèce vanadium varie avec l'aire spécifique de la silice (30) : la proportion relative des espèces tétraédriques croît avec l'aire spécifique. D'autre part, deux phases de ce type ont été également distinguées par spectroscopie UV-visible suivant la teneur en groupes OH de la silice (71). L'action catalytique est liée à ces

facteurs, en particulier la phase octaédrique semble plus active que la phase tétraédrique pour l'oxydation du butène (71). Par ailleurs, un ion V^{4+} localisé dans une structure tétraédrique (ou octaédrique lacunaire) (4C) a été détecté par RPE (63, 64, 74). Cette espèce est très réactive et sa structure redevient octaédrique (6C) par adsorption de deux molécules réactives (H_2O , O_2 , CO , ...).

Du point de vue des interactions des espèces vanadates superficielles avec le support, de grandes différences ont été constatées entre les catalyseurs V/SiO_2 et V/Al_2O_3 . Nous nous proposons de confirmer ces observations qui sont en plus liées aux méthodes de préparation. Les différentes étapes de préparation étant des facteurs déterminants pour obtenir la forme définitive d'un catalyseur, nous avons suivi dans cette partie de notre travail la genèse des catalyseurs V/SiO_2 . Les échantillons, préparés par imprégnation aux PH4, 7 et 11 (A, N et B), ont été analysés à l'aide des techniques SPX, RMN et RPE. La combinaison des résultats obtenus avec ces trois techniques spectroscopiques nous a permis de caractériser la nature et la structure des espèces vanadium adsorbées ainsi que leur interaction avec la silice. Cette étude doit permettre également de dégager une corrélation éventuelle entre la structure et l'activité catalytique de l'oxydation sélective du CH_4 en méthanol et formaldéhyde.

I : ETUDE SPX : RESULTATS ET DISCUSSIONS :

L'étude par spectroscopie des photoélectrons a été effectuée afin de contrôler la dispersion des espèces vanadium en surface de la silice en fonction de deux paramètres : le pH de la solution d'imprégnation et la teneur en vanadium déposé. Toutes les mesures ont été réalisées après l'étape de calcination des échantillons et la remise à l'air.

L'étude SPX semi-quantitative consiste à suivre l'évolution du rapport $I_{V_{2p}}/I_{Si_{2p}}$ des intensités des raies SPX des deux éléments V et Si en fonction de la composition atomique N_V/N_{Si} de ces éléments (fig.24). Les résultats obtenus pour les deux séries A et B et les deux échantillons N peuvent être comparés avec la courbe théorique déduite du modèle de KERKHOF et Coll.(41). Cette courbe est calculée en considérant que le libre parcours moyen λ du photoélectron émis par l'élément analysé est proportionnel à $(E_K)^n$ ($0,5 < n < 0,8$) où E_K étant l'énergie cinétique observée pour V_{2p} et Si_{2p} .

D'après les courbes expérimentales de la figure 24, nous pouvons noter les observations suivantes :

- Pour la série basique B, le rapport I_V/I_{Si} croît linéairement, avec une pente légèrement inférieure à celle de la courbe théorique, jusqu'à un rapport $N_V/N_{Si} = 4,5 \times 10^{-2}$ (3,85 % en V). Dans cette zone, l'adsorption est donc homogène. Elle atteint une "monocouche" pour cette valeur et la courbe prend alors la forme d'un palier : en effet, l'intensité de la raie V_{2p} n'augmente plus et celle de Si_{2p} reste constante, ce qui montre la formation d'agrégats d'oxyde de vanadium en surface, sans toutefois aboutir à un recouvrement total de la silice. Le dépôt se fait donc en multicouches à partir de 3,85 %.

- Les résultats obtenus pour les échantillons neutres N s'alignent bien avec ceux de la série B. Il semble que les espèces vanadium sont également bien dispersées sur SiO_2 , à ce pH.

- A pH 4, l'intensité de la raie V_{2p} ne croît que très légèrement et apparaît nettement inférieure aux valeurs théoriques, à faible teneur. A forte teneur, le rapport I_V/I_{Si} croît brusquement et d'une manière assez aléatoire. L'absence de forme classique de la courbe

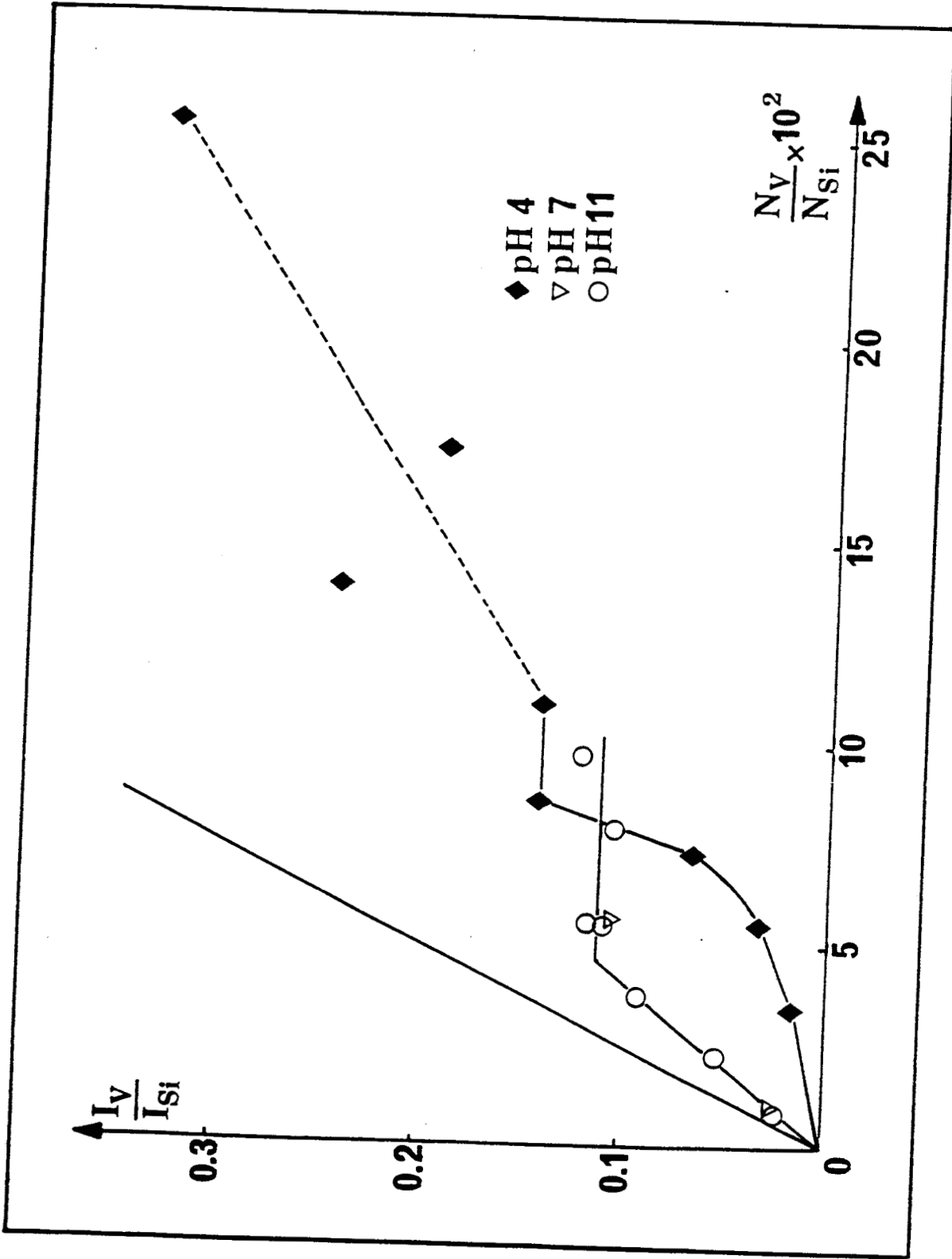


Figure 24 : Variation du rapport des intensités des raies SPX I_{V2p}/I_{Si2p} en fonction du rapport atomique N_V/N_{Si} pour les trois séries A(pH 4), B(pH11) et N(pH7).

expérimentale dans ce cas peut être expliquée par une mauvaise dispersion de la phase adsorbée. Cela est dû à une précipitation du V_2O_5 tel que nous verrons d'après les résultats RMN ^{51}V de haute résolution.

En ce qui concerne les énergies de liaison observées, la différence entre les valeurs n'est pas significative. De plus, la mauvaise résolution du pic V_{2p} (provoquée par le pic O_{1s}) entraîne une erreur non négligeable sur la position et la surface de ce pic (fig.25).

Nous pouvons remarquer que la courbe $I_V/I_{Si} = f(N_V/N_{Si})$ obtenue pour la série B est tout à fait comparable à celles obtenues pour les catalyseurs $V/Al_2O_3-\gamma$ (p.55) et Mo/SiO_2 (75). Elle peut être divisée en deux zones:

la première se termine à 3,85 % en vanadium et reflète une bonne dispersion en surface. Cependant, nous constatons dans cette zone que la courbe expérimentale est légèrement plus basse que la droite théorique, ce qui peut être dû à une formation en très faible proportion de V_2O_5 sous forme de petits cristallites. Au dessus de 3,85 %, les espèces vanadium viennent s'adsorber en multicouches en formant des agrégats.

Pour la série A, la formation d'assez gros cristallites de V_2O_5 semble évidente, la raison pour laquelle l'intensité de la raie V_{2p} est très faible. La forte augmentation de cette intensité à teneur élevée en vanadium peut être due à un masquage plus important de la silice par les cristallites de V_2O_5 . La figure 26 montre une proposition schématique d'un modèle correspondant aux différents cas.

II : ETUDE RMN DU ^{51}V

Cette étude repose sur deux méthodes :

- La première utilise la technique

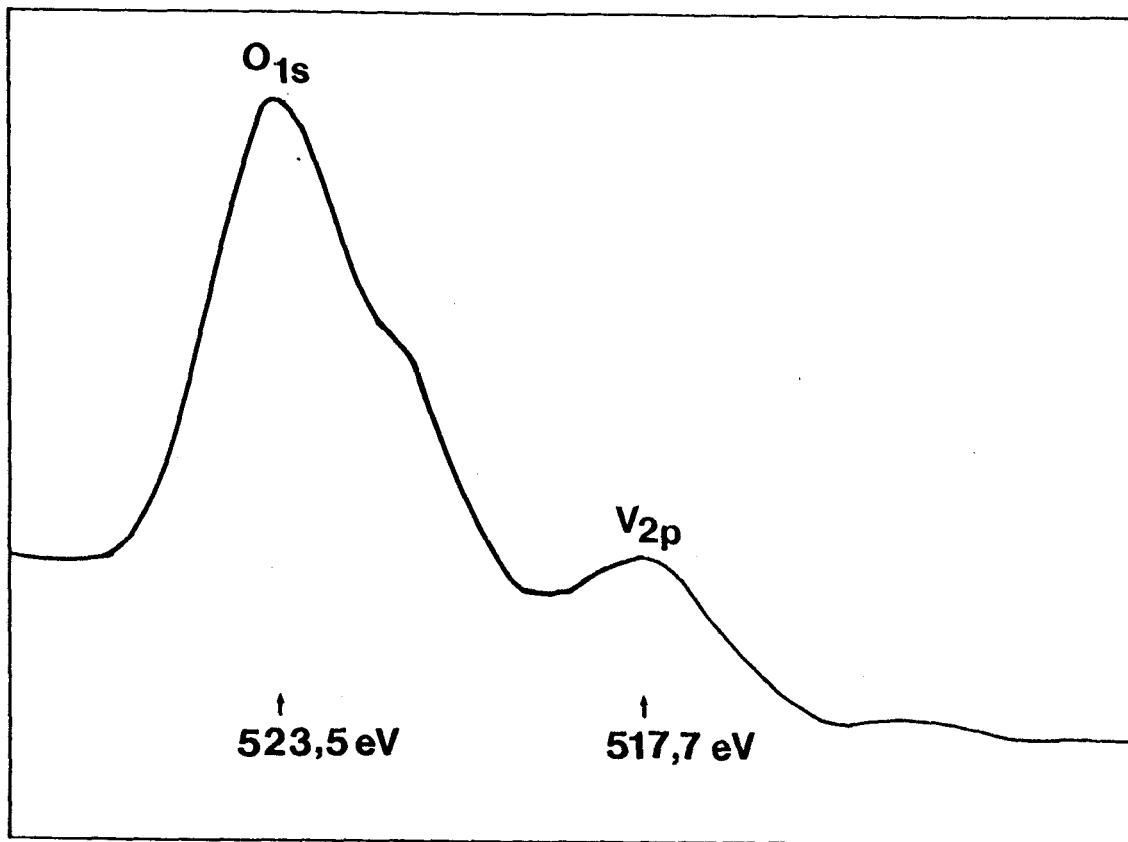


Figure 25 : Spectre SPX d'un échantillon V/SiO₂ à 6,29% en V.

pH 11



< 3,85 % V

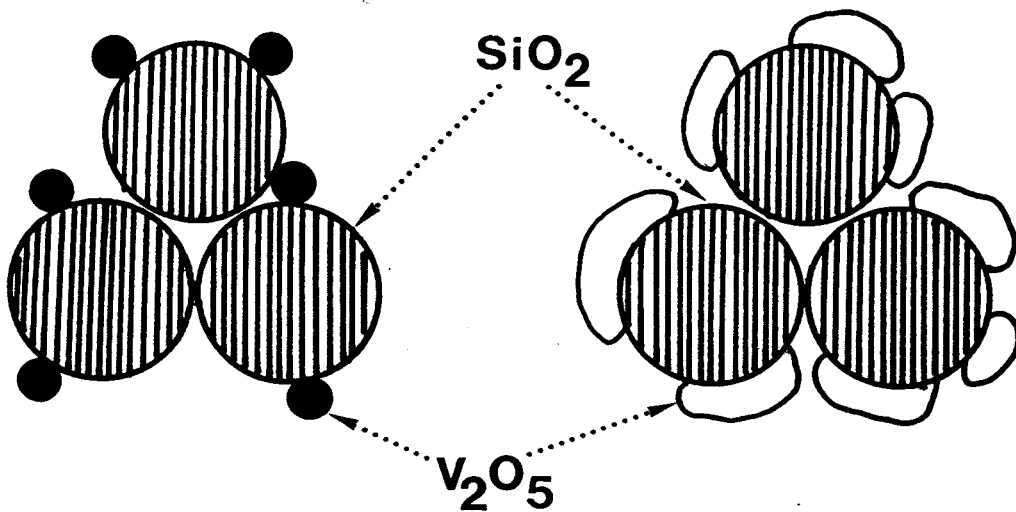
Dispersion en monocouche



> 3,85 % V

Dispersion en multicouches

pH 4



A faible teneur

Précipitation du V_2O_5 : mauvaise dispersion

A forte teneur

Masquage plus important de la silice par V_2O_5 .

Figure 26 : Représentation schématique du mode de recouvrement de la surface de SiO_2 par le vanadium.

classique RMN haute résolution du liquide (AM400). Elle a pour but d'identifier les espèces vanadates dans les solutions d'imprégnation et de suivre leur évolution jusqu'à la fin de l'évaporation de l'eau.

- La deuxième méthode concerne la caractérisation des catalyseurs à l'état solide après les étapes de séchage et de calcination avec et sans remise à l'air humide. La technique utilisée est la RMN du solide en large bande (CXP 100).

De cette façon, nous pouvons dire que la technique RMN couvre toutes les étapes de la genèse des catalyseurs V/SiO₂.

II.1 : Résultats RMN de solution :

Il s'agit d'identifier les espèces vanadates et de déterminer leur composition dans les solutions d'imprégnation en fonction du volume restant de cette solution au cours de l'évaporation. Les mesures sont effectuées sur des échantillons du liquide surnageant ainsi que sur les solides mouillés (fin de l'évaporation). Dans ce but, des prélèvements sont récupérés dans des tubes RMN (diamètre = 10 mm) afin de les analyser. Les cas étudiés correspondent à 1 % en vanadium et aux pH 4 ; 7 et 11. Nous supposons que ces résultats sont valables pour les autres teneurs puisque l'effet de concentration serait tout à fait parallèle avec l'évaporation.

Par comparaison avec la littérature (2-4), nous avons pu identifier toutes les espèces vanadates majoritaires observées (fig.27). En nous basant sur l'intégration des pics, nous avons reporté sur la figure 28 le rapport de l'espèce vanadium observée sur la quantité

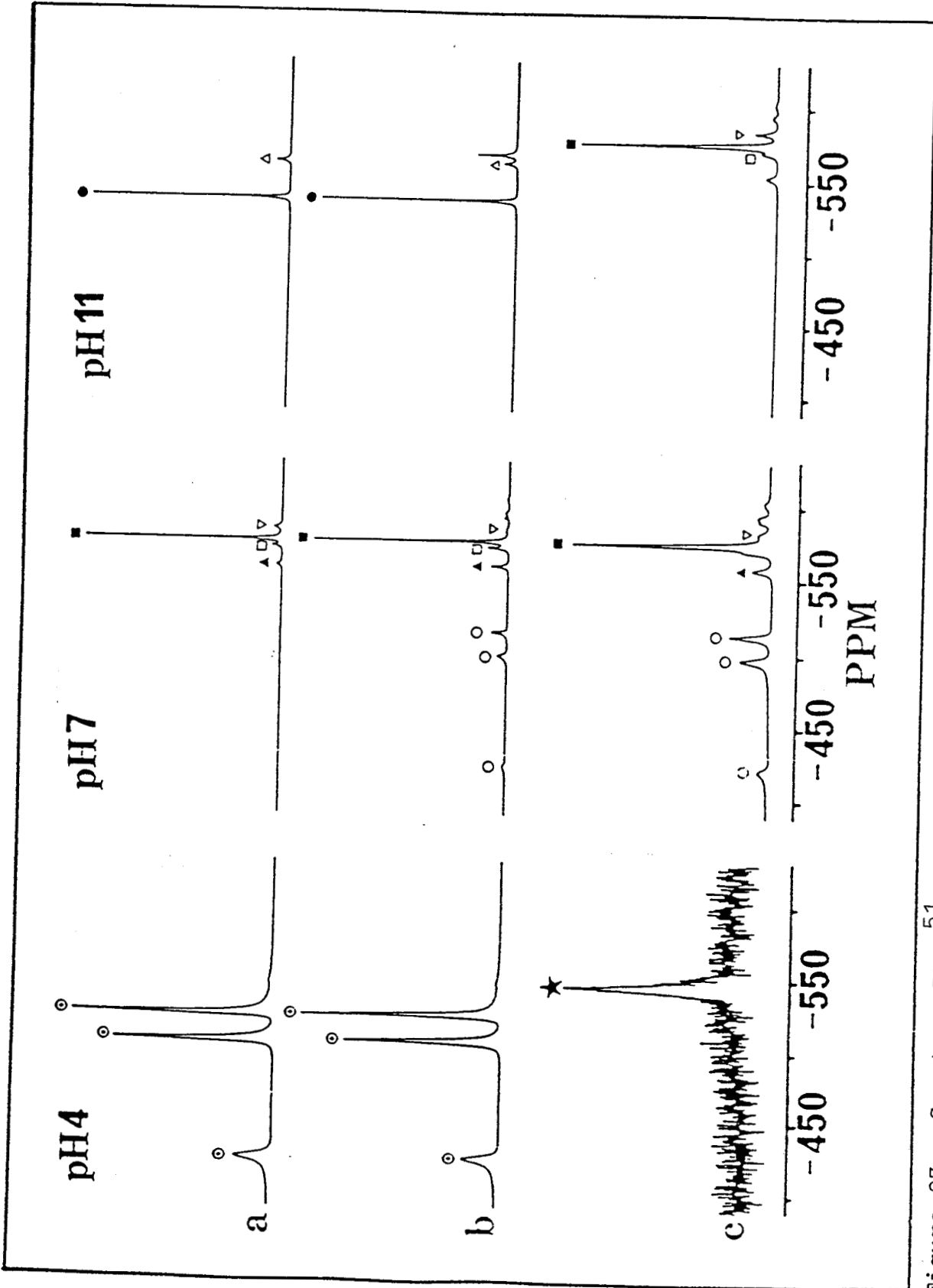


Figure 27 : Spectres RMN ^{51}V du liquide de la solution d'imprégnation au cours de l'évaporation: a) solution initiale, b) juste après l'ajout de la silice, c) fin de l'évaporation (solide humide). Les espèces identifiées: $\odot \text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{15}^{5-}$; $\nabla \text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$; $\blacksquare \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$; $\triangle \text{V}_2\text{O}_7^{4-}$; $\square \text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$; $\bullet \text{HVO}_4^{2-}$; $\blacktriangle \text{H}_2\text{VO}_4^-$; $\star \text{VO}_2^+$. (Référence: VOCl_3).

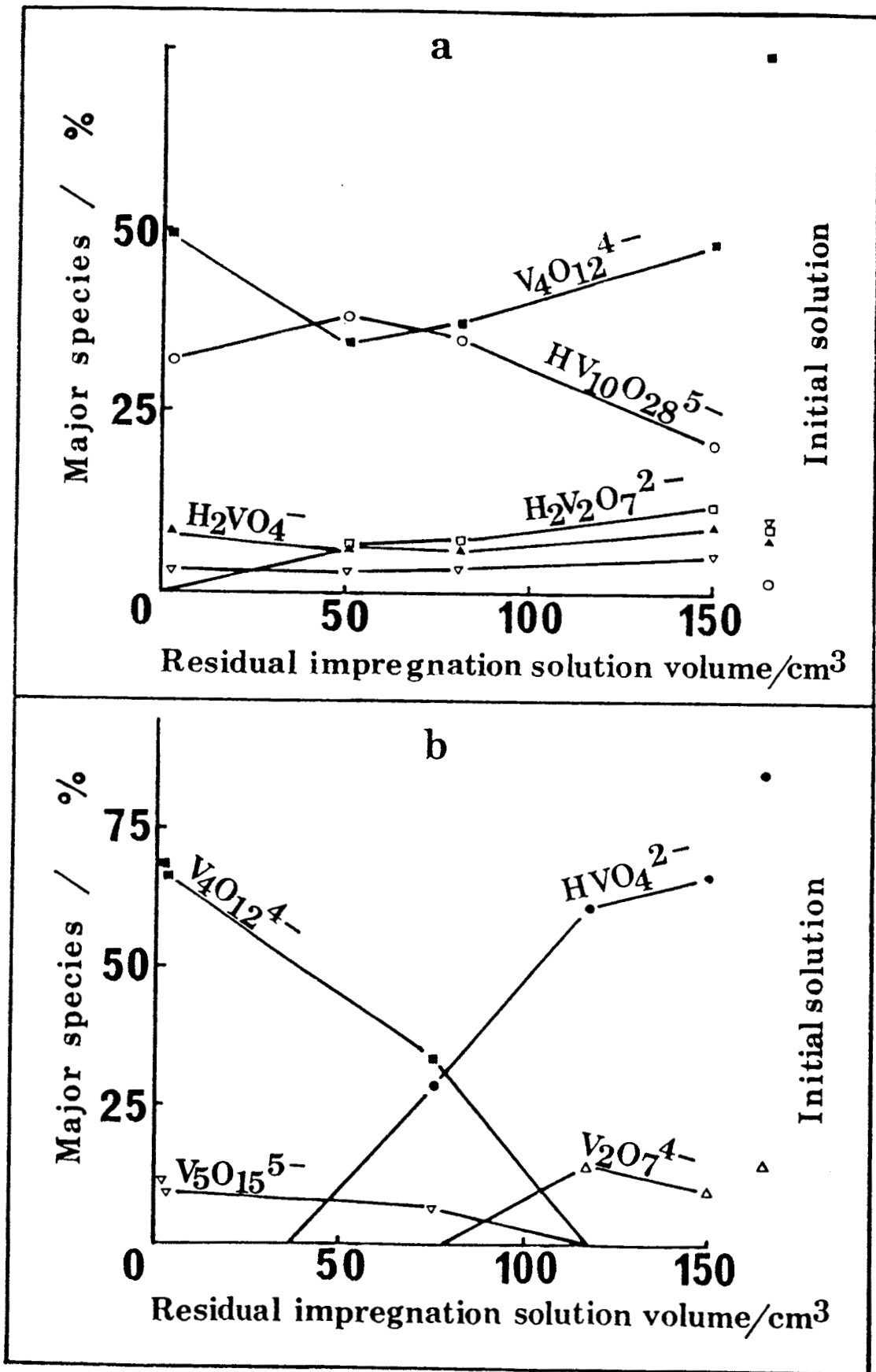


Figure 28 : Evolution des intensités relatives des raies RMN ⁵¹V correspondant aux espèces majoritaires de vanadium dans la solution résiduelle d'impregnation au cours de l'évaporation. a) pH 7 et b) pH 11.

totale de vanadium en fonction du volume de la solution pour les deux pH7 et 11.

De cette étude, nous pouvons dégager les observations suivantes :

1/ A pH4 (fig.27), le spectre caractéristique de l'espèce décavanadate $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ n'est pas modifié quand on ajoute la silice. A partir d'une certaine durée d'évaporation, cette espèce disparaît complètement de la solution : le spectre ne contient plus qu'un très faible signal correspondant à l'espèce VO_2^+ . L'échantillon humide obtenu à ce pH est le seul à donner un spectre en RMN du solide ; ce spectre est caractéristique d'une symétrie octaédrique. Donc, la disparition du signal du décavanadate est due vraisemblablement à une précipitation de l'oxyde V_2O_5 . Ceci peut expliquer le fait que l'intensité de la raie V_{2p} en SPX soit relativement très faible par rapport à celle de Si_{2p} .

2/ une évolution significative de l'équilibre entre les différentes espèces vanadium est observée dès que la silice est ajoutée aux solutions à pH7 et pH11 au début du chauffage. Cette évolution est maximale à la fin de l'évaporation (catalyseurs humides) et se présente de la manière suivante :

- à pH neutre, l'espèce majoritaire au départ est le $V_4O_{12}^{4-}$ (74 %). Après ajout de SiO_2 , l'espèce décavanadate apparaît et sa concentration croît au cours de l'évaporation. A la fin, c'est-à-dire sur les solides humides, les deux espèces $V_4O_{12}^{4-}$ et $HV_{10}O_{28}^{5-}$ sont toutes les deux prédominantes.

- à pH 11, l'espèce monomère HVO_4^{2-} est majoritaire (85 %) dans la solution initiale. L'anion

$V_4O_{12}^{4-}$ se forme par polymérisation de HVO_4 avec la diminution du volume de la solution jusqu'à atteindre 67 % à la fin de l'évaporation. Cet anion a une structure cyclique (voir fig.1 ch.I) formée de quatre tétraèdres VO_4 liés entre eux par des ponts V-O-V. La présence exclusive de ces espèces tétraédriques dans le cas d'imprégnation à pH11 peut être corrélée à la bonne dispersion observée par SPX pour la série B.

Remarque :

Les échantillons humides aux pH7 et 11 ne donnent pas de signaux larges en RMN du solide, ce qui peut être interprété par l'interaction relativement faible entre les anions vanadates et le support. L'absence de signal large montre donc que l'adsorption ne se fait pas avant les étapes de séchage et de calcination. Ceci n'est pas étonnant car le pH de la solution est nettement supérieur au point isoélectrique de la silice, qui est compris entre pH1 et pH3 (9).

II.2 : Résultats RMN du solide :

Les trois types d'échantillons A, N et B correspondants ont été analysés par la technique RMN du solide en large bande, aux différentes étapes de séchage et de calcination. La figure 29 représente les spectres obtenus respectivement pour les échantillons séchés (fig.29a) puis calcinés (fig.29b). Ces spectres sont comparés à ceux obtenus pour les mélanges mécaniques $NH_4VO_3 - V_2O_5$ séché (MM*) et $NH_4VO_3 - V_2O_5$ calciné (MM) (Ch.II).

Les spectres obtenus pour l'échantillon A aux états séché et calciné montrent respectivement une grande similitude avec les spectres caractéristiques du V_2O_5 séché et calciné (voir Ch.II composés de référence).

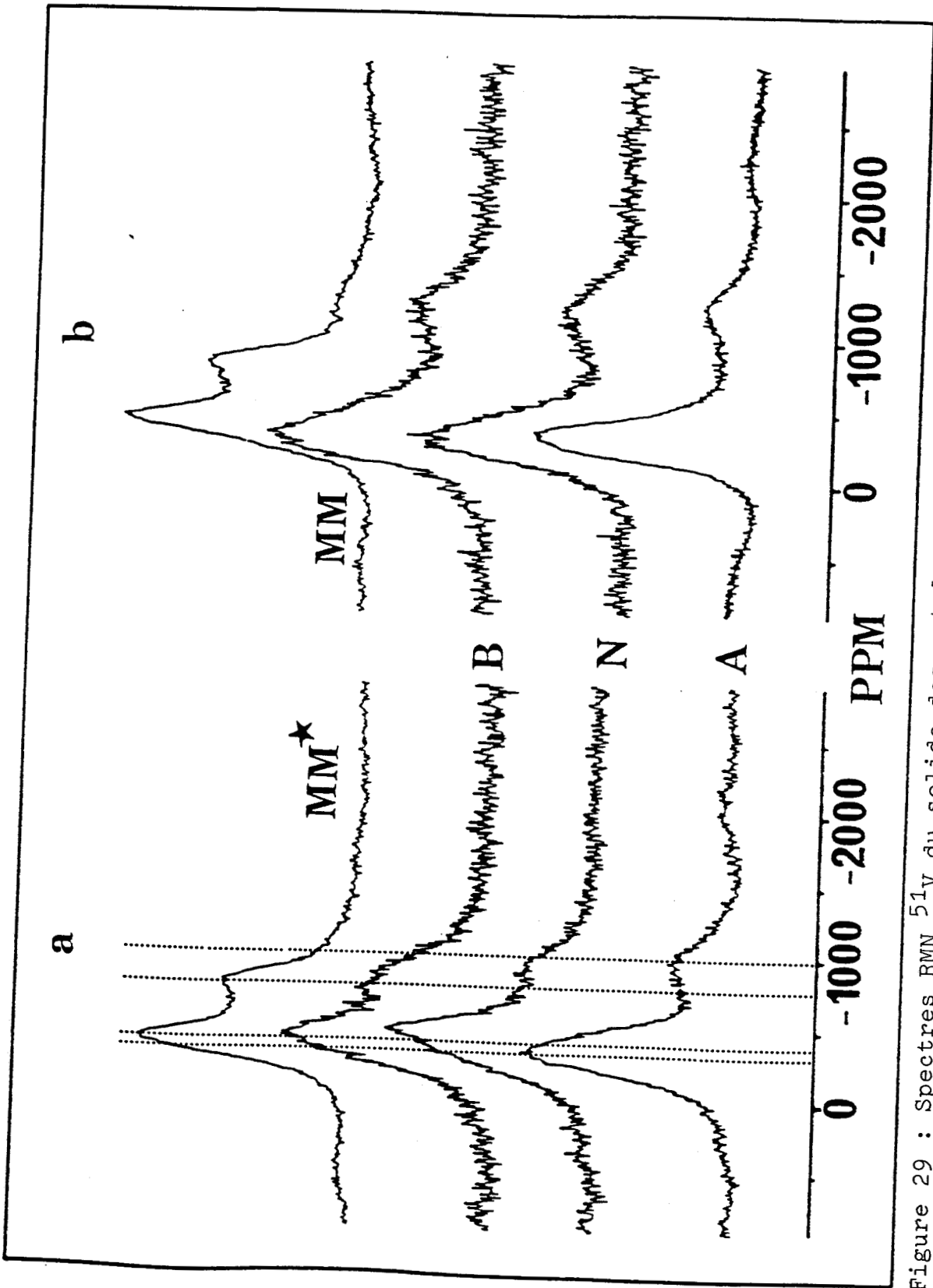


Figure 29 : Spectres RMN ^{51}V du solide des catalyseurs V/SiO_2 (4,5% en V) préparés à différents pH: A (pH4), N(pH7) et B(pH11). a) séchés, b) calcinés sous air sec. MM mélange mécanique V_2O_5 calciné- NH_4VO_3 , MM^* mélange mécanique V_2O_5 séché- NH_4VO_3

Dans les deux cas, le spectre observé présente une raie centrale et quelques raies satellites légèrement visibles correspondant à l'interaction quadripolaire du premier ordre (Ch.II). Cette raie centrale est affectée en plus par l'anisotropie du glissement chimique (deux composantes perpendiculaire (- 300 ppm) et parallèle (-1300 ppm) sont observées). Donc, à pH 4, l'espèce formée sur SiO_2 possède une structure octaédrique distordue.

D'autre part, dans le cas des échantillons N et B (état séché), les spectres détectés sont beaucoup plus complexes. En comparant ces spectres à ceux observés pour les mélanges mécaniques, nous pouvons déduire la superposition de deux signaux : l'un est semblable à celui de l'oxyde V_2O_5 et correspond à une espèce octaédrique, l'autre est attribué à une espèce tétraédrique, pouvant être reconnu par sa forme marquée par l'effet quadripolaire du second ordre (- 440 et - 810 ppm). Donc, les deux structures octaédrique et tétraédrique coexistent en surface.

Un calcul précis de la composition tétraédrique-octaédrique (V_T/V_O) de la phase adsorbée n'est pas évident, à cause de la difficulté de simulation des deux signaux d'une part, et des facteurs de réponse qui peuvent être différents pour les deux espèces d'autre part (chapII). Mais, par comparaison avec la série de mélanges mécaniques en particulier MM*, le rapport V_T/V_O de l'échantillon B (4,5 % en vanadium) séché peut être estimé grâce à la forte ressemblance du spectre du catalyseur avec celui de l'échantillon MM* de rapport $V_T/V_O = 2$.

D'une manière générale, nous remarquons que la quantité des espèces tétraédriques sur les échantillons B est relativement beaucoup plus importante que sur les échantillons N.

Les mesures effectuées sur les échantillons calcinés puis remis à l'atmosphère humide montrent une

disparition de l'espèce tétraédrique sur les échantillons N et une diminution notable de celle-ci par rapport à l'état séché sur les échantillons B (Fig.29b).

La figure 30 présente les spectres des échantillons VS2B (1,9 % V) et VS5B (4,5 % V) de la série B avec et sans remise à l'atmosphère humide ainsi que la différence de ces spectres entre les deux états. Nous remarquons que le signal caractéristique du vanadium tétraédrique disparaît complètement après calcination sans remise à l'air. Il réapparaît après remise à l'air humide. Afin de mettre en valeur ce signal tétraédrique, nous avons effectué les différences des FID (Free Induction Decay) détectés pour les échantillons aux deux états. Le signal obtenu après transformée de Fourier de la différence correspond bien à une espèce vanadium tétraédrique. A faible teneur en vanadium, ce signal est nettement plus important en valeur relative (par rapport à la quantité de vanadium totale) (Fig.30 et tableau 10).

Un autre échantillon (HSA) de très grande aire spécifique ($740 \text{ m}^2/\text{g}$) a été analysé par la même méthode dans le but de vérifier que l'espèce tétraédrique est plus affectée par le support et qu'elle est en interaction avec celui-ci (Fig.31). Les résultats obtenus dans ce sens sont en accord avec ceux trouvés par MASTIKHIN et Coll (30) qui ont observé une augmentation du signal correspondant au vanadium tétraédrique quand l'aire spécifique croît.

II.3 : Discussions :

II.3.1 : Effet du pH :

Bien que les pH choisis pour la préparation

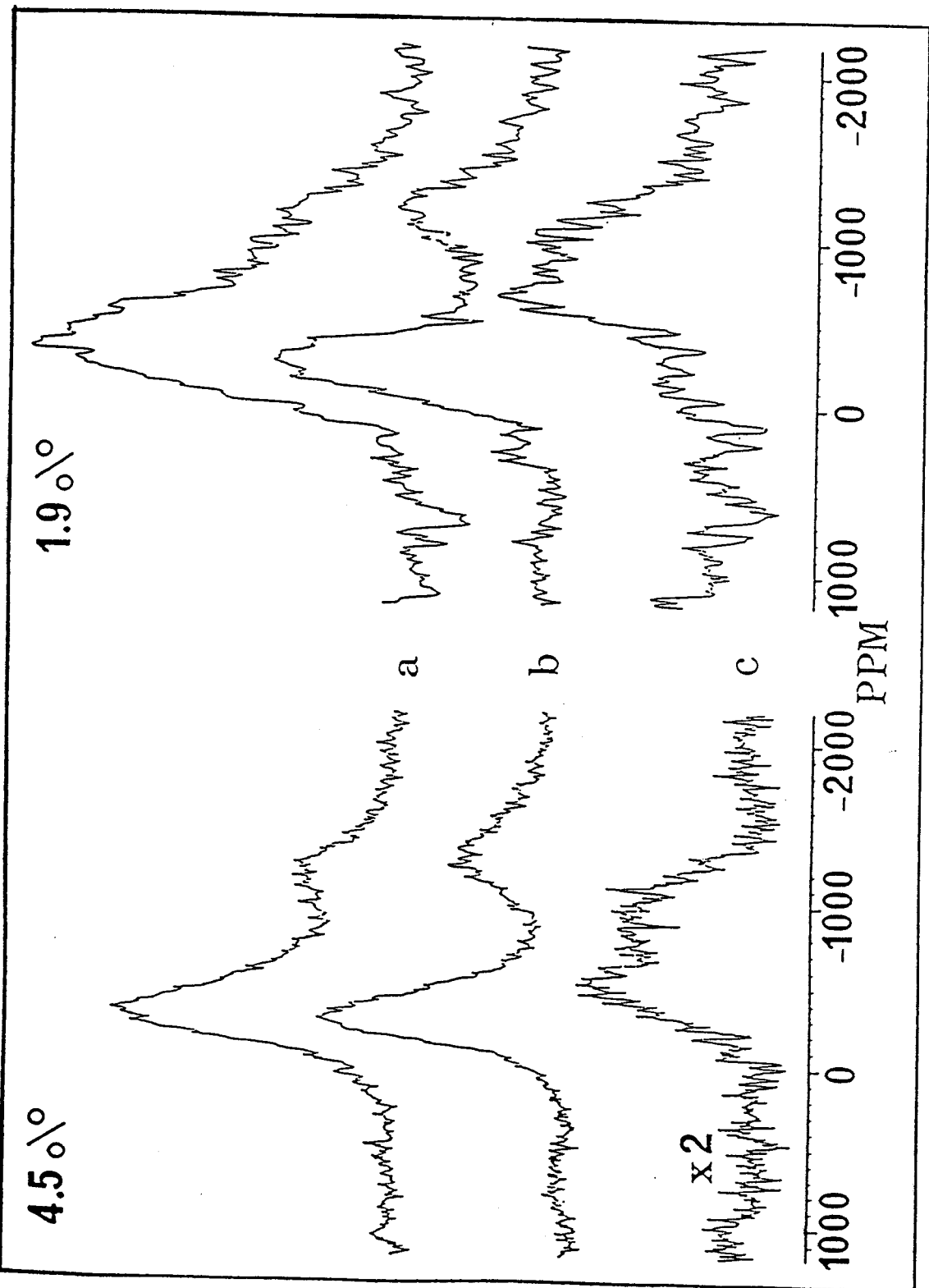


Figure 30 : Spectres RMN ^{51}V du solide obtenus pour les échantillons V/SiO_2 à deux teneurs différentes (1,9 et 4,5%). a) calcinés remis à l'air humide, b) conservés sous atmosphère de calcination et c) différence entre a et b.

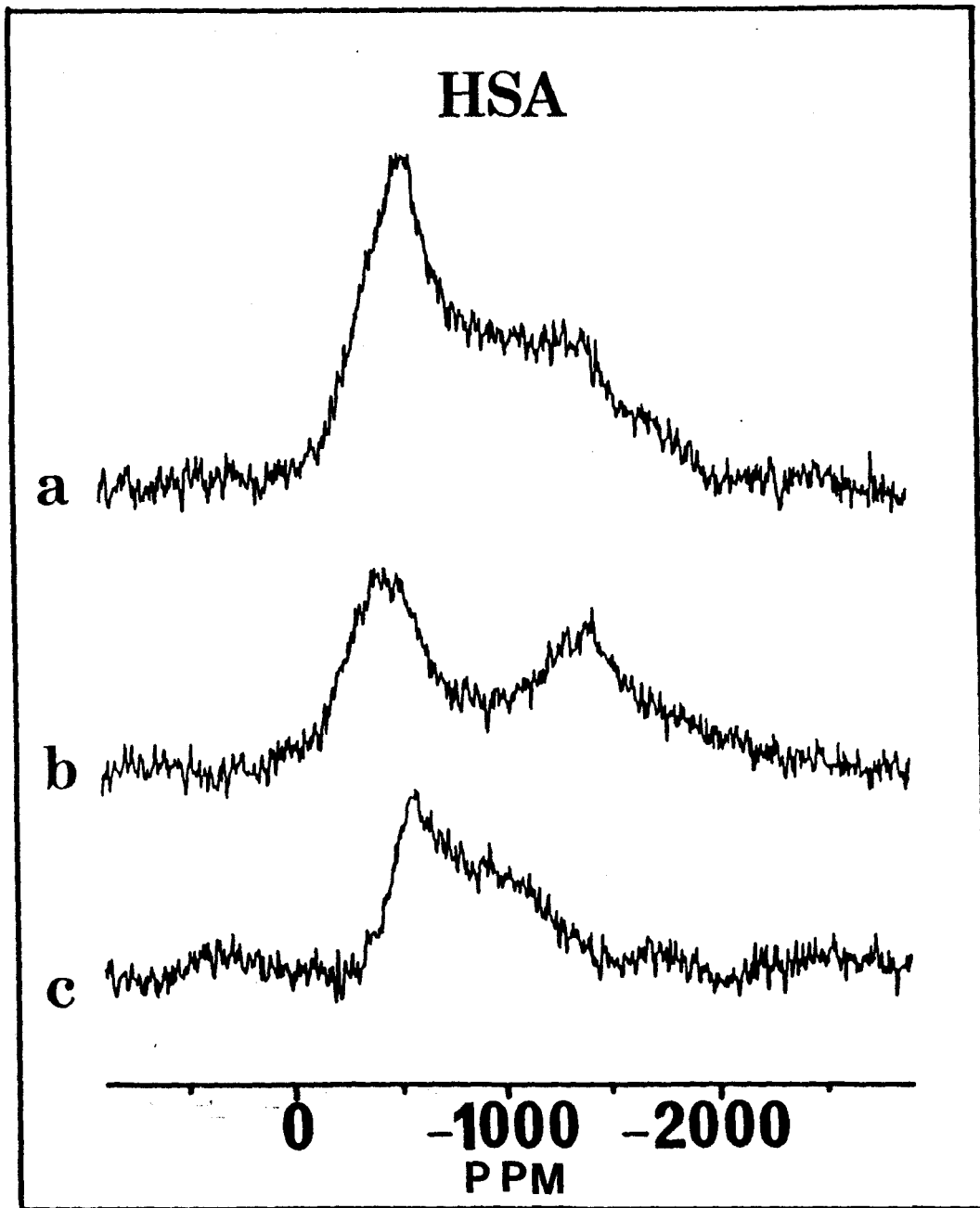


Figure 31 : Spectres RMN ^{51}V du solide de l'échantillon HSA (V/SiO_2 ; $740 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). a) calciné remis à l'air humide, b) conservé sous atmosphère de calcination et c) différence entre a et b.

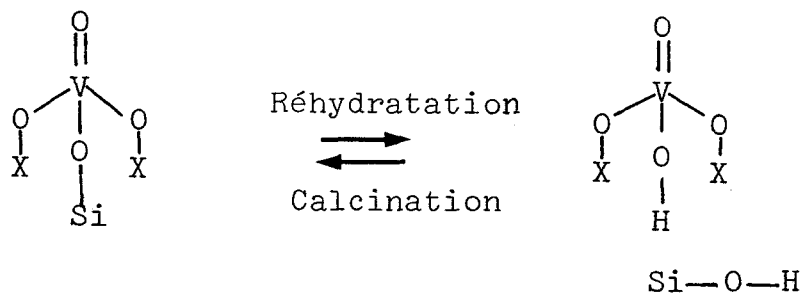
des catalyseurs V/SiO_2 soient supérieurs au point isoélectrique (IEPS) de la silice (pH 1-3) (10), la technique RMN a permis de mettre en valeur l'importance de ce facteur sur la forme définitive de la phase adsorbée. En effet, la nature de l'espèce vanadate (fixée par le pH) présente en solution d'imprégnation joue un rôle décisif sur le mode de dispersion de cette espèce en surface de la silice. La comparaison des résultats SPX avec ceux obtenus par RMN montre bien que la bonne dispersion dans le cas de la série B peut être corrélée à la présence dans la solution et au voisinage de la surface de l'anion $V_4O_{12}^{4-}$ de structure tétraédrique. D'une manière générale, si nous pouvons conclure à la présence d'espèces tétraédriques à pH 11 sur les solides humides, ces espèces tendent à se polymériser en abaissant le pH où l'anion décavanadate prédomine à pH 4.

Après séchage des catalyseurs A, la détection d'un spectre similaire à celui de l'oxyde V_2O_5 (voir Ch.II) montre bien la présence de celui-ci sur ces catalyseurs. Par contre, pour les échantillons séchés de la série B, nous observons l'apparition d'un signal supplémentaire caractéristique d'une espèce tétraédrique qui serait formée à partir du $V_4O_{12}^{4-}$. La composition structurale V_T/V_O de l'échantillon VS5B (4,5 % V) est estimée à 2. En ce qui concerne la partie tétraédrique en surface, il est difficile de dire si l'anion $V_4O_{12}^{4-}$ reste le même ou sera transformé en d'autres espèces tétraédriques moins polymérisées. Néanmoins, d'après la méthode de préparation, la dépolymérisation est défavorisée par l'effet de concentration au cours de l'évaporation. D'une manière générale, on peut également affirmer que le pH local au voisinage de la surface est abaissé par l'acidité de la silice et ceci ne peut que favoriser la polymérisation.

II.3.2 : Effet de la calcination :

Les mesures sous atmosphère contrôlée en RMN du solide ont permis d'obtenir des informations importantes sur l'effet de la calcination et, en particulier, pour la série B. D'une manière générale, le signal correspondant aux espèces octaédriques évolue de la même façon que le signal détecté pour l'oxyde V_2O_5 pur. Un léger écartement des deux composantes perpendiculaire et parallèle du signal est observé ; il résulte probablement d'une certaine distorsion provoquée par le départ d'eau au moment de la calcination.

Par contre, dans le cas de coexistence des deux structures tétraédrique et octaédrique (série B), la calcination provoque la disparition sélective du signal caractéristique de l'espèce tétraédrique. Cette disparition peut être due à une distorsion considérable de l'espèce en question aboutissant à un élargissement très important du signal. Cela peut être interprété par la création de liaisons supplémentaires V-O-Si entre le support et les espèces tétraédriques adsorbées. La réapparition du signal après remise à l'atmosphère humide de l'échantillon, peut être expliquée par la rupture de ces liaisons par adsorption de l'eau. La modélisation du phénomène de calcination peut être schématisée par exemple de la façon suivante :



X = H, V ou Si.

La disparition du signal dans le cas des catalyseurs V/Al_2O_3 (Ch.III) est beaucoup plus prononcée puisque la phase adsorbée est dans ce cas entièrement affectée par la calcination. En effet, l'interaction de l'alumine avec les espèces vanadates est beaucoup plus forte que dans le cas de la silice, probablement en partie à cause de son caractère amphotère (IEPS compris entre 6 et 8).

A partir de la fig. 30 et du tableau 10, nous constatons que la quantité relative d'espèces tétraédriques augmente quand la teneur en vanadium décroît ; il semble qu'une certaine corrélation entre cette quantité et le nombre de sites d'adsorption de la surface de SiO_2 puisse exister.

La présence du vanadium (V) dans deux phases différentes (octaédrique et tétraédrique) en surface de la silice a été déjà observée par plusieurs auteurs à l'aide de la RMN du solide elle-même mais à plus haute fréquence (28-30), ainsi que d'autres techniques (71,76,77). La présence de cette espèce dépend de la méthode de préparation de catalyseurs (78,79).



La sensibilité à la calcination du signal caractéristique de l'espèce tétraédrique montre bien la forte interaction de cette espèce avec le support d'une part et la réactivité vis à vis de l'adsorption de l'eau d'autre part. Cette réactivité pourrait être étendue à des systèmes catalytiques et en particulier à l'oxydation du méthane.

II.3.3 : Effet de l'aire spécifique :

En comparant les spectres obtenus pour les échantillons HSA (1,66 % V) (Fig.31) et VS2B (1,9 % V) (Fig. 30a) de teneurs comparables, l'effet de calcination paraît plus net. Le signal de différence entre les deux

états avant et après remise à l'air, est relativement plus important pour l'échantillon HSA. Donc, la proportion en espèces tétraédriques croît quand l'aire spécifique augmente. Ce phénomène avait déjà été observé par MASTIKHIN et Coll. (28,38).

Le fait que le spectre évolue de cette façon confirme bien que le support est responsable du maintien d'une partie de vanadium en surface dans une structure tétraédrique.

ECHANTILLON	TENEUR EN V(%)	AIRE B.E.T	I_{V_T}/I_{V_O}
VS2B	1,9	134	0,74
VS5B	4,5	121	0,38

TABLEAU 10 : Evolution du rapport des intensités RMN du vanadium tétraédrique sur le vanadium octaédrique en fonction de la teneur et de l'aire spécifique.

III. ETUDE RPE :

La caractérisation de catalyseurs V/SiO_2 préparés par différentes méthodes a été largement abordée

par la technique RPE (63-65, 74, 78, 80-84). Un bon accord semble être établi entre les différents auteurs en ce qui concerne les interprétations des signaux correspondant aux espèces vanadium présentes en surface de la silice.

Dans cette étude, nous développerons trois points: l'effet de la température de réduction, l'effet du pH et l'effet de la teneur en vanadium sur les échantillons de la série B.

Avant les mesures de RPE, les échantillons sont réduits sous un flux d'hydrogène pur pendant 30 minutes à la température choisie. Ces mesures sont réalisées systématiquement à la température ambiante et à 77 K, en ayant conservé l'échantillon sous l'atmosphère de traitement. L'évaluation approximative des intensités relatives des signaux est effectuée en se basant sur la hauteur apparente des pics puisqu'une intégration totale des signaux n'est pas évidente à cause de la structure hyperfine. Des évaluations précises ne sont donc possibles que pour des signaux de structure hyperfine semblable.

III.1 : Effet de la température de réduction :

L'influence de la température de réduction sur le signal RPE a été étudiée pour l'échantillon VS5B (4,5 % en V). Lorsque la température croît de 300 à 650°C, trois types de signaux sont observés (Fig.32). De manière générale, l'effet de la réduction semble pouvoir être divisé en deux domaines de température (inférieure ou supérieure à 400°C).

Dans le premier domaine, deux signaux sont présents :

- Un signal SH est détecté avec une

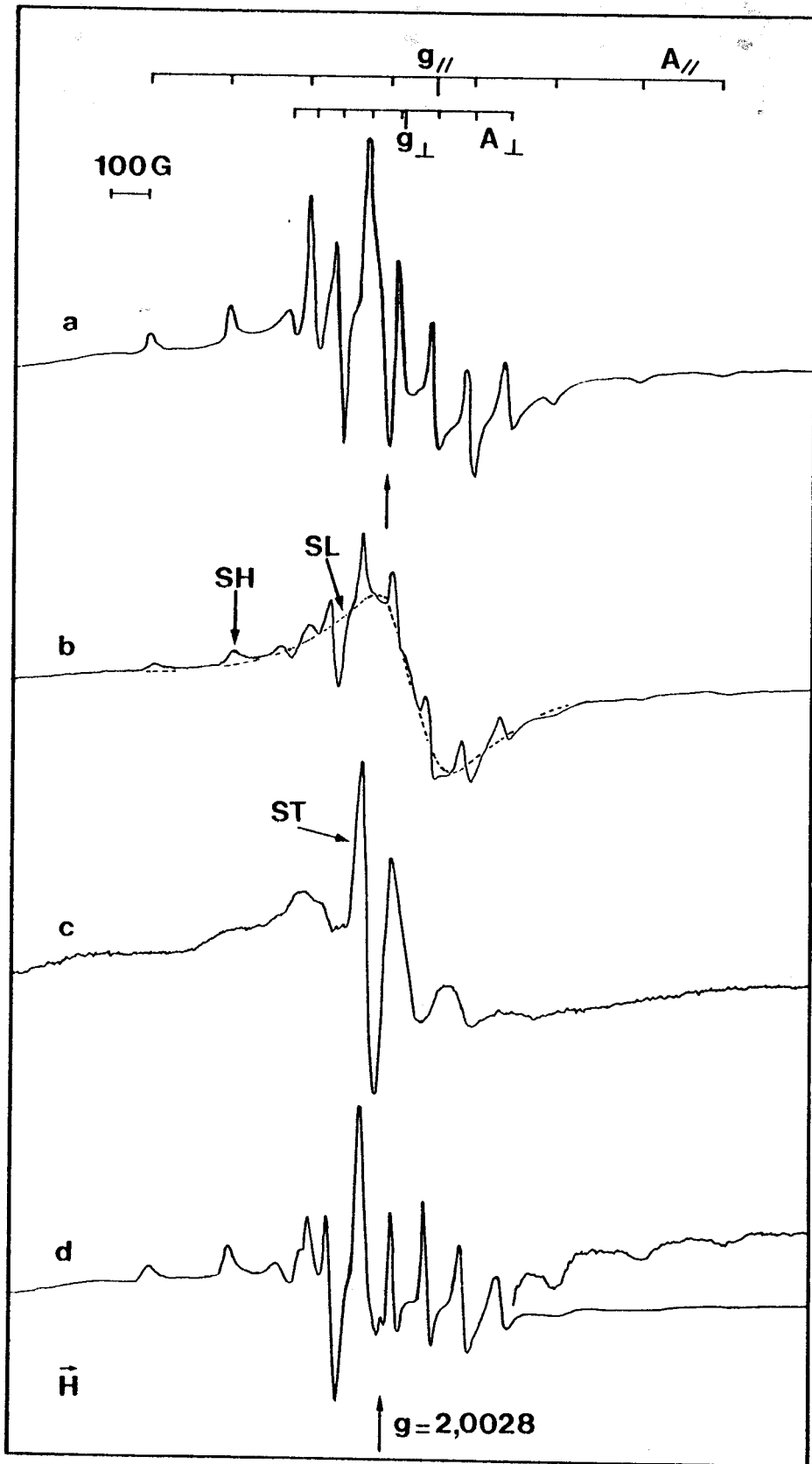


Figure 32 : Spectres RPE obtenus à 77K pour l'échantillon VS5B (4,5% en V): a) frais, b) réduit sous H_2 à 350°C, c) réduit sous H_2 à 500°C et d) remis à l'air après réduction à 500°C.

structure hyperfine assez bien résolue caractéristique d'une symétrie axiale, où les 16 raies classiques dues au couplage hyperfin de l'électron de l'ion V^{4+} et du noyau de vanadium sont observées (tableau 11). Notons qu'il était également observable avec une intensité plus faible pour les échantillons frais, c'est-à-dire avant réduction sous H_2 .

VS5B (4,5 % V)	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel} (G)	A_{\perp} (G)
Echantillon frais	1,932	1,985	204,3	77,1
Réduit à 350°C	1,930	1,990	200,7	80,7
Remis à l'air	1,926	1,991	204,3	78,6

TABLEAU 11 : Paramètres RPE du signal SH observé pour les échantillons basiques dans le premier domaine de température de réduction ($< 400^{\circ}C$).

Un signal similaire d'ions V^{4+} a été détecté dans du V_2O_5 hydraté (85,86) ; il a été également observé avec les cations VO^{2+} dans du $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (87) et en particulier sur des catalyseurs V/SiO_2 préparés par différentes méthodes (63, 64, 74, 83). Ce signal est attribué de manière générale à une espèce oxovanadate V^{4+} hexacoordinée (6C) bien isolée (63, 64, 74).

- Un signal SL large et isotrope qui est dû à la fois à l'échange électronique et à l'interaction

dipolaire entre les centres paramagnétiques V^{4+} . Il est très faible pour les échantillons frais : en effet, dans ce cas, les ions V^{4+} sont peu nombreux et une interaction entre eux est peu probable.

Les deux signaux SH et SL présentent une intensité maximale vers $350^{\circ}C$ et disparaissent pratiquement vers $400^{\circ}C$. Ils sont comparables aux signaux observés par FIERRO et Coll. (84) pour des catalyseurs V/SiO_2 ($146 \text{ m}^2/g$) préparés par greffage (83) et par imprégnation à partir de l'oxalate vanadyl d'ammonium.

Au delà de $400^{\circ}C$, dans le deuxième domaine, un signal ST de structure hyperfine moins bien résolue que celle du signal SH est observable, mais uniquement à la température de l'azote liquide (77 K) à cause du temps de relaxation très court de l'espèce correspondante. L'intensité relative de ce signal ST est plus faible que celle du signal SH dans ce domaine de température de réduction. Ceci peut être dû à la fois au faible temps de relaxation de certaines espèces qui deviendraient inobservables et/ou à une réduction plus importante du vanadium, provoquant la transformation d'une partie des cations V^{4+} en degrés d'oxydation inférieurs (V^{3+} , V^{2+}). Il a été montré par ailleurs par la technique TPR (réduction thermoprogrammée) que la consommation maximale d'hydrogène lors de la réduction de V/SiO_2 (préparé par imprégnation à partir du triisobutoxi-vanadyl $VO(C_4H_9O)_3$) correspond à $532^{\circ}C$ (69).

Le signal ST a été déjà observé par plusieurs auteurs (63, 64, 78) et il est attribué à une espèce pseudo-tétraédrique (4C) très réactive. Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin.

Après remise à l'air, le signal ST disparaît et le spectre retrouve la même structure que dans le premier domaine, c'est-à-dire que l'on retrouve les signaux du type SH et SL. De plus, des raies caractéristiques de l'ion O_2^- sont observées (Fig.33). Le spectre de cette espèce disparaît assez rapidement. La première observation du passage tétraédrique-octaédrique de l'espèce vanadium détectée dans le deuxième domaine par adsorption d'une molécule réactive a été signalée par VAN REIJEN et COSSEE (64) et KAZANSKII (63) puis analysée plus finement récemment par CHE et Coll. (74).

III. 2 : Effet du pH :

Dans le but d'étudier cet effet, nous avons analysé par RPE trois échantillons préparés aux pH 4 ; 7 et 11 contenant la même quantité de vanadium (4,5 %) (VS3A, VS3N et VS5B). Les mesures ont été effectuées successivement après réduction à 350 et 500°C. Les spectres sont présentés sur la figure 34.

III.2.1 : Résultats :

Les spectres obtenus pour les échantillons réduits à 350°C présentent des différences significatives à la fois du point de vue de leur forme et de leurs intensités relatives. La structure hyperfine est mieux

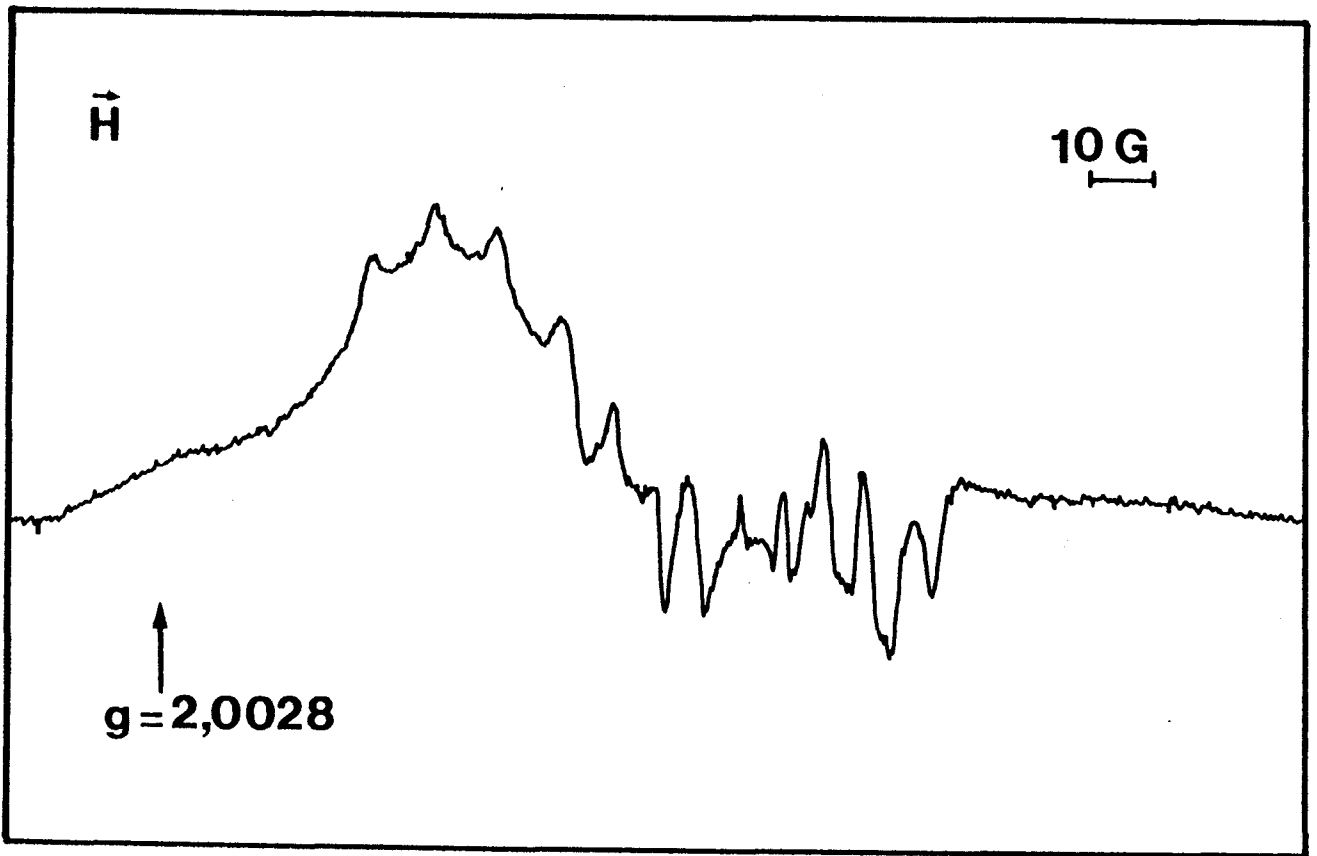


Figure 33 : Spectre RPE obtenu à 77K pour l'espèce O_2^- adsorbée sur les échantillons V/SiO_2 après remise à l'air.

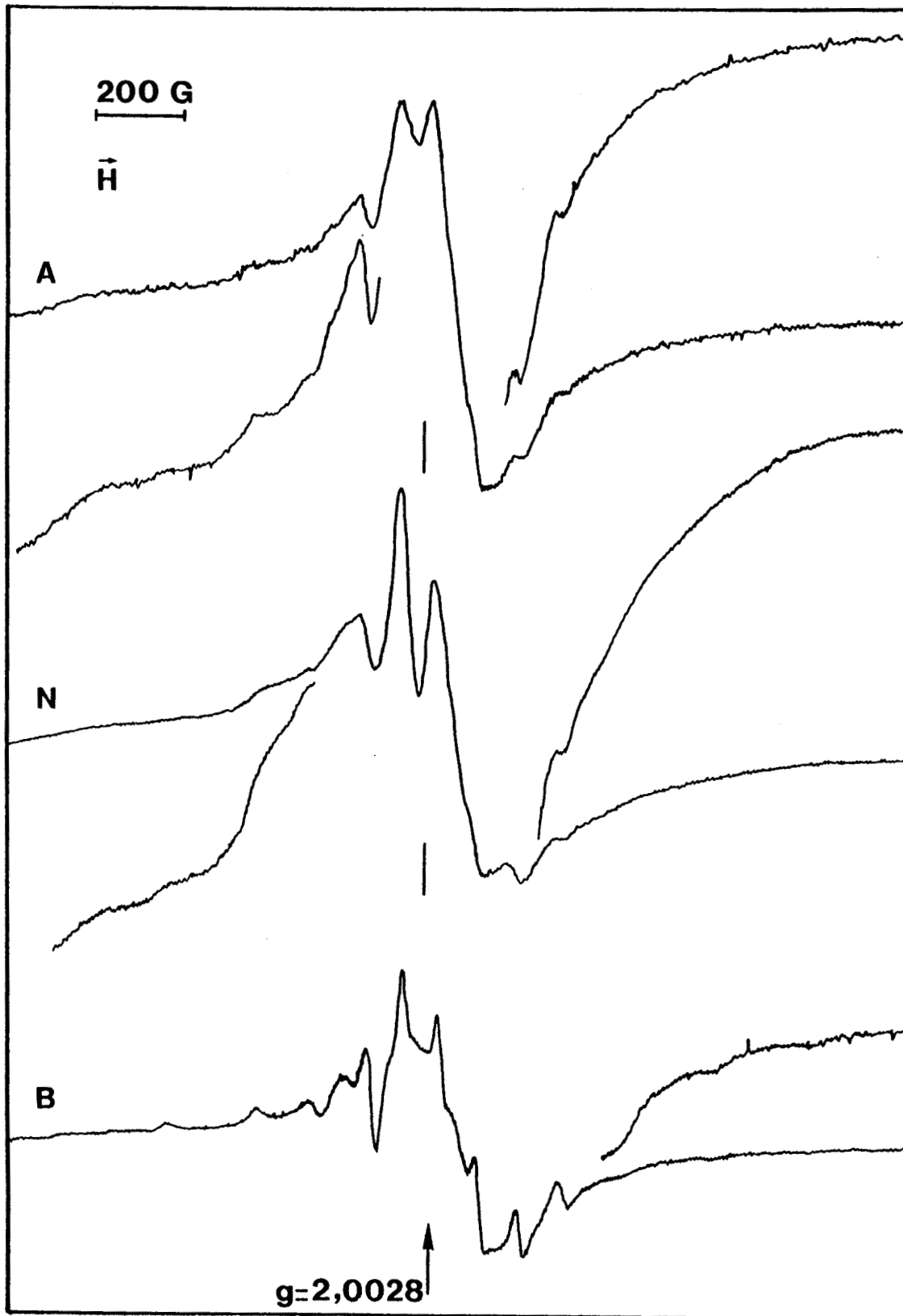


Figure 34 : Spectres RPE obtenus à 77K pour les échantillons V/SiO₂ (4,5% en V) préparés aux pH 4 (A), pH 7 (N) et pH 11 (B) après réduction sous H₂ à 350°C.

résolue dans le cas de l'échantillon basique et l'intensité du signal correspondant est maximale dans ce cas. D'une manière générale, l'intensité du signal ainsi que la résolution de sa structure évoluent suivant la séquence $A < N < B$ (tableau 12).

Par contre, quand les échantillons sont réduits à 500°C, nous n'observons pas de modification significative de structure entre les spectres des trois échantillons. Dans les trois cas, on observe le signal (type ST) caractéristique d'une espèce pseudo-tétraédrique (4C). En ce qui concerne les intensités, on observe alors que :

$$I_A < I_B < I_N$$

ECHANTILLON	$I_{350^{\circ}\text{C}}$	$I_{500^{\circ}\text{C}}$
VS3A	1,1	1,2
VS3N	1,6	3,0
VS5B	2,5	2,1

TABLEAU 12 : Evolution de l'intensité du signal RPE en fonction du pH après réduction à 350°C et 500°C. L'unité est arbitraire.

III.2.2 : Discussions

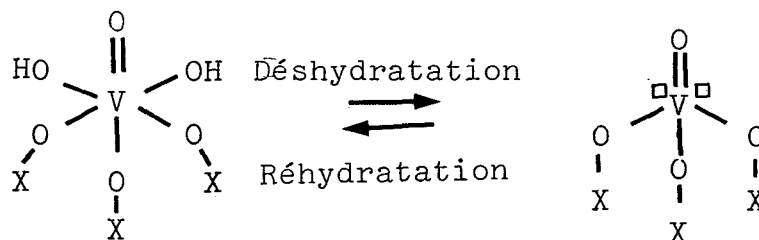
De manière générale en RPE, lorsque les centres paramagnétiques sont nombreux, l'échange électronique entre plusieurs centres (recouvrement des orbitales) fait que l'on n'observe plus qu'une seule raie. La largeur de cette raie est fonction de l'intégrale d'échange et des interactions dipolaires (88). Dans notre cas où la réduction des échantillons est faite à 350°C, un signal large (type SL) est détecté pour les trois échantillons (A, N et B). Donc ce type de phénomène est présent. Ces interactions magnétiques doivent croître avec la taille des cristallites et cette taille est plus grande quand l'échantillon est préparé à un pH plus faible. C'est pourquoi le rapport SL/SH évolue dans le sens inverse du pH.

En même temps, un signal avec une structure hyperfine (type SH) est observé. Correspondant à une espèce V^{4+} isolée, ce dernier signal donne également des informations sur le mode de recouvrement du support en vanadium. En effet, l'intensité du signal SH est maxima pour l'échantillon B, cela montre que la concentration en cations V^{4+} isolés est maxima et par conséquent la dispersion de la phase adsorbée est meilleure quand l'échantillon est préparé à pH 11. Ces observations semblent en bon accord avec les résultats obtenus par SPX.

D'une manière plus précise, l'évolution de l'intensité globale des signaux RPE (types SH et SL) correspondant aux échantillons réduits à 350°C peut être corrélée à l'effet du support. Cet effet se manifeste au cours de la réduction en ralentissant le passage de l'ion V^{4+} en degré d'oxydation inférieur à 4, quand l'interaction espèce adsorbée-support est assez forte (89). Or, d'après la figure 34, l'intensité du signal est maxima pour l'échantillon B, donc la concentration en V^{4+} est maxima sur cet échantillon. Cela confirme bien les observations

obtenues par RMN du solide concernant la plus forte interaction vanadium-silice dans le cas de l'imprégnation à pH11. Ce phénomène peut aussi être associé, comme nous l'avons déjà précisé, aux clusters d'oxyde de vanadium qui possèdent la taille la plus faible sur les échantillons B (meilleure dispersion).

Lorsque les échantillons sont réduits à 500°C, la structure du signal reste pratiquement la même (type ST). Ce fait montre que le signal détecté ne peut pas correspondre à l'espèce initialement tétraédrique observée par RMN du solide uniquement sur les échantillons B. Ce signal RPE est en réalité caractéristique d'une espèce pseudo-tétraédrique à deux insaturations (74) obtenue à partir d'une structure octaédrique par le départ de deux atomes d'oxygène :



X = H, V ou Si

Nous constatons également que $I_B > I_A$, ce qui confirme les observations à 350°C. De plus, $I_N > I_B$ et ceci semble en accord avec l'existence du mélange d'espèces tétraédriques et octaédriques dans l'échantillon B, alors qu'il n'y a que des espèces octaédriques dans l'échantillon N. Ces deux échantillons ont la même teneur en vanadium et seules les espèces octaédriques devraient donner lieu à la formation des espèces pseudo-tétraédriques responsables du signal ST, donc le signal N devrait effectivement être plus intense que le signal B, ce qui semble vérifié dans ce cas.

III.3 : Effet de la teneur

Seuls les échantillons de la série B ont été analysés à deux températures de réduction 350 et 500°C. Sur la figure 35, nous reportons l'évolution de l'intensité du signal RPE en fonction de la teneur en vanadium.

A 350°C, la courbe présente deux segments de droite qui changent de pente vers une teneur de 2 % en vanadium. Ceci peut encore être lié à la présence de l'espèce tétraédrique en proportion relativement importante à faible teneur. Cette espèce octaédrique n'étant probablement pas détectée par RPE, la quantité de vanadium observée est plus faible et par suite l'intensité du signal à faible teneur croît moins vite qu'à forte teneur.

Par contre, à 500°C, l'intensité du signal croît pratiquement d'une façon linéaire avec la teneur. Il semble que dans ce cas la précision sur les mesures d'intensité aux faibles teneurs en vanadium ne soit pas suffisante pour discriminer les deux types d'espèces octaédriques et tétraédriques, à cause de la plus forte réduction du vanadium, et par suite de la forte diminution de la quantité de vanadium détecté par cette technique.

III.4 : Comparaison entre les catalyseurs $V/Al_2O_3-\gamma$ et V/SiO_2

La comparaison par R.P.E. entre des catalyseurs à base de vanadium supporté sur alumine et sur silice a été abordée par plusieurs auteurs, en particulier par VAN REIJEN et COSSEE (64) et plus récemment par BAIKER et Coll. (65) (tableau 13). Dans les deux cas de support, un signal caractéristique d'une espèce octaédrique (6C) est détecté. Cette espèce est transformée par réduction (500°C),

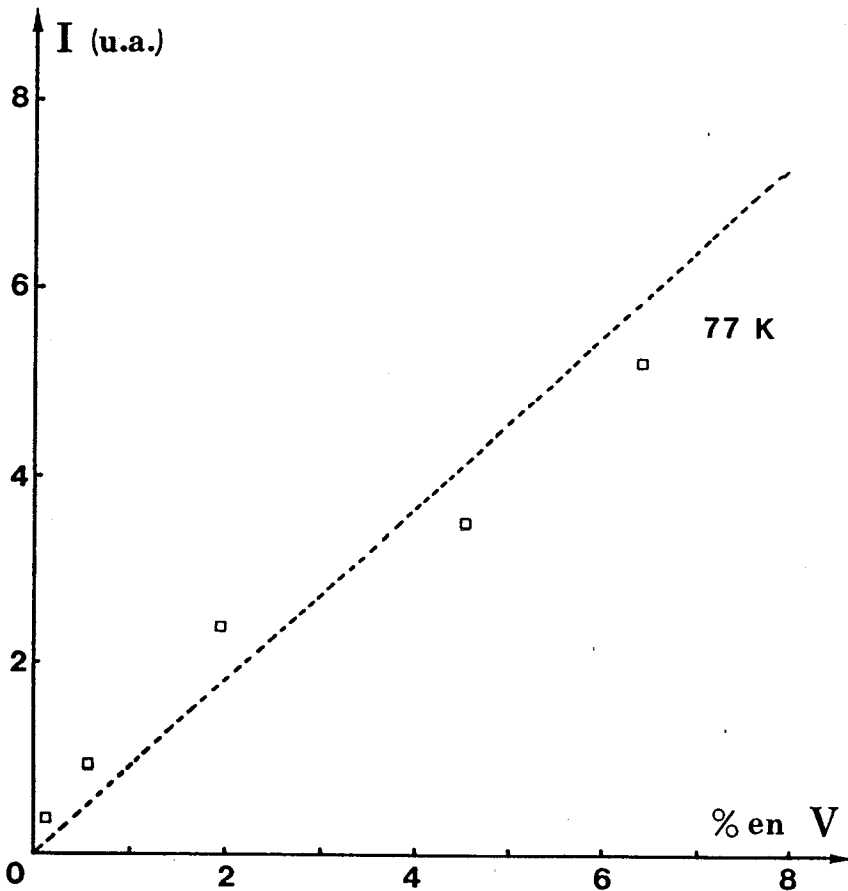
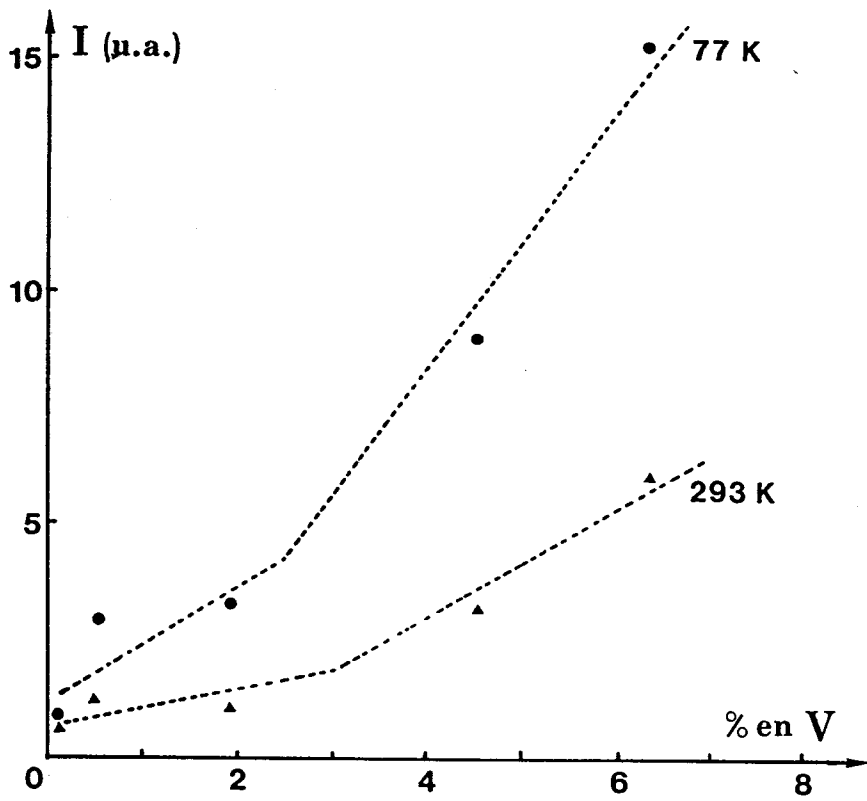


Figure 35 : Variation de l'intensité du signal RPE en fonction de la teneur en vanadium pour les catalyseurs V/SiO₂ après réduction sous H₂ (a) à 350°C et (b) à 500°C.

dans le cas de la silice, en une espèce pseudo-tétraédrique (4C) (63,64,74). Aucune explication n'est donnée, à notre connaissance, dans la littérature sur le fait que le signal correspondant à l'espèce (4C) ne soit pas observé dans le cas de l'alumine. Notre étude concernant les deux supports nous permet de proposer une double hypothèse où l'interaction entre l'espèce vanadium adsorbée et l'alumine jouerait un rôle essentiel :

- le temps de relaxation de l'espèce V^{4+} dans une symétrie tétraédrique est très court (pour les catalyseurs V/SiO_2 , le signal est détecté uniquement à 77K). Il est donc possible que la forte interaction vanadium-alumine fasse diminuer considérablement ce temps de relaxation et rende le signal (4C) indétectable dans le cas de V/Al_2O_3 .

- de plus, des liaisons relativement fortes peuvent empêcher la transformation 6C-4C. C'est pourquoi sur Al_2O_3 nous observons le même signal à toutes les températures de réduction.

CONCLUSION :

En adoptant les techniques RMN⁵¹V, SPX et RPE nous avons pu suivre la caractérisation des espèces vanadium adsorbées sur SiO_2 depuis l'étape initiale (imprégnation) jusqu'à l'étape ultime de la préparation (solides calcinés ou réduits). Les résultats obtenus avec ces techniques permettent de conclure de la manière suivante :

- Par SPX, nous avons examiné le mode

CATALYSEURS	g_{II}	g_I	A_{II}	A_I
V/Al ₂ O ₃ (a)	1,936	1,999	198,6	75,7
V/Al ₂ O ₃ (b)	1,916	1,989	169	66
V/Al ₂ O ₃ (c)	1,938	1,979	194	66
V/SiO ₂ (a)	1,930	1,990	200,7	80,7
V/SiO ₂ (b)	1,922	1,982	182	72
V/SiO ₂ (c)	1,930	1,979	194	71

(a) le présent travail

(b) VAN REIJEN et COSSEE (64)

(c) BAIKER et Coll. (65). Ces valeurs correspondent à un échantillon V/Al₂O₃ greffé en "Double Couche", c'est-à-dire avec des liaisons V-O-V.

TABLEAU 13 : Paramètres R.P.E. du signal relatif aux espèces (6C) pour les catalyseurs V/Al₂O₃γ et V/SiO₂.

de recouvrement des catalyseurs qui dépend fortement du pH de préparation. Une bonne dispersion du vanadium en surface de SiO_2 a été observée pour la série basique et une très mauvaise pour la série acide.

- Nous avons constaté par RMN haute résolution que l'imprégnation à pH11 conduit à la formation des espèces tétraédriques $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ très mobiles en surface de SiO_2 tandis qu'à pH7, les espèces octaédriques décavanadates sont nettement majoritaires. A pH4 l'oxyde de vanadium précipite sur la silice.

- L'étude par RMN du solide des catalyseurs déjà séchés a montré qu'une importante quantité d'espèces tétraédriques est déposée sur les solides préparés à pH11. Pour les échantillons préparés aux pH neutre et acide, seules les espèces octaédriques sont détectées. Dans tous les cas, la distorsion provoquée par l'effet du support est relativement faible contrairement à ce que nous avons observé pour les catalyseurs $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Les espèces tétraédriques détectées sur les échantillons basiques sont profondément affectées par la calcination : des liaisons du type V-O-Si sont créées puis facilement brisées par réhydratation. La proportion en espèces tétraédriques croît quand la teneur globale en vanadium est plus faible.

- L'étude comparative par RPE entre les échantillons préparés aux différents pH a confirmé que la dispersion de la phase adsorbée est nettement meilleure à pH11. Vraisemblablement seules les espèces octaédriques sont observées par cette technique. Ces espèces se transforment en espèces pseudo-tétraédriques lacunaires par réduction à une température supérieure à 400°C .

C H A P I T R E V

--oooOOoo--

ETUDE DES CATALYSEURS

V/SiO₂ EN OXYDATION DU METHANE

INTRODUCTION .

I - PRESENTATION DES RESULTATS :

- I.1. : Conditions opératoires.
- I.2. : Calcul des taux de transformation et des sélectivités.
 - I.2.1 : Taux de transformation
 - I.2.2 : Sélectivité.

II - RESULTATS :

- II.1. : Mise en régime des catalyseurs.
- II.2. : Effet de la teneur en vanadium.
- II.3. : Effet de la température.
- II.4. : Effet du temps de contact.

III - DISCUSSIONS :

CONCLUSION .

INTRODUCTION :

Le gaz naturel est une matière première fossile abondante composée essentiellement du méthane (60 vol %). Le transport du gaz naturel s'effectue soit sous forme de gaz comprimé (80 bars) par réseaux de pipelines, soit par bateaux méthaniers sous forme de gaz liquéfié. Le coût de transport devient de plus en plus élevé. La valorisation du gaz naturel par sa conversion en combustibles liquides ou en produits chimiques intermédiaires devient un objectif insistant.

Pendant assez longtemps, la plupart des voies de transformation du méthane passaient par sa conversion en gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$). Cette méthode présente une perte énergétique importante, donc toute méthode de transformation directe serait beaucoup plus préférable.

De manière générale, la transformation chimique du méthane consiste à trouver un moyen d'activer la liaison C-H. Cette activation pouvant s'effectuer de manière hétéropolaire (par substitution électrophile) ou par voie radicalaire thermique ou catalytique.

Depuis quelques années, les travaux de recherches sur l'oxydation sélective du méthane en méthanol et formaldéhyde apportent des progrès considérables. Les études entreprises par LUNSFORD (73,90,91) et SOMORJAI (72,92) montrent que le molybdène et le vanadium supportés sur SiO_2 sont d'excellents éléments pour catalyser l'oxydation sélective du méthane en présence du N_2O . Le protoxyde d'azote est un gaz très coûteux pour l'emploi industriel, il est donc très important de trouver un moyen pour le

remplacer par l'oxygène dans cette réaction. Les travaux de PEREIRA (93) donnent des résultats encourageants dans ce sens.

Une série de catalyseurs à base de Mo supporté sur SiO_2 Dégussa 200 a été particulièrement étudiée par ELAMARANI (94). Il a été observé sur ces catalyseurs, la présence d'une phase d'acide silicomolybdique formée lors de l'imprégnation. Ces travaux ainsi que ceux de KASZTELAN (95) insistent sur le rôle important des hétéropolyanions dans l'oxydation sélective du méthane.

Dans cette partie, nous étudions l'activité des catalyseurs V/SiO_2 préparés à pH11 dans la réaction d'oxydation du méthane en présence du protoxyde d'azote. Le but est d'examiner le rôle du vanadium d'une part, et de le situer par rapport au molybdène d'autre part.

I : PRESENTATION DES RESULTATS :

I.1 : Conditions opératoires :

- Pression : pression atmosphérique.
- Température de la réaction : 550 et 600°C
- Composition du mélange réactionnel exprimée en pressions partielles des différents réactifs (atm) :

* avec H_2O : CH_4 : 0,11 N_2O : 0,32 H_2O : 0,22

He : 0,35

* sans H_2O : CH_4 : 0,15 N_2O : 0,40 He : 0,45

- débit total : 58 cm^3/min .

- masse du catalyseur : 0,8 g

- temps de contact : 2,1 s.

Ces conditions correspondent à celles couramment utilisées dans la littérature (73,92) et dans les travaux d'ELAMRANI (94) pour les catalyseurs Mo/SiO₂.

Avant chaque réaction, l'échantillon déjà calciné est porté à la température voulue sous un flux d'hélium pur et réduit sous hydrogène 30 minutes à 500°C.

I.2 : Calculs des taux de transformation et des sélectivités :

Les mesures d'activité sont effectuées après 3 heures de réaction. La désactivation des catalyseurs est suivie par mesure directe de l'évolution du taux de transformation du méthane jusqu'à l'état stationnaire.

I.2.1 : Taux de transformation :

Le taux de conversion est calculé à partir de la quantité du CH₄ consommé déduite de l'analyse du flux réactionnel à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Si R_{CH_4} , R_{N_2O} et R_{He} sont les débits molaires (exprimés en moles/h) des gaz à l'entrée du réacteur, le débit total entrant R_T est égal à :

$$R_T = R_{CH_4} + R_{N_2O} + R_{He}$$

et le débit molaire total sortant P_T est :

$$P_T = \sum P_i + R'_{CH_4} + R'_{N_2O} + R_{He}$$

P_i est le débit molaire d'un produit i formé dans le réacteur et R'_{CH_4} et R'_{N_2O} sont les débits en sortie du

réacteur des gaz considérés (partie non transformée de ces gaz).

Si n_i est le nombre d'atomes de carbone du produit i , alors:

$$n_i P_i = R_{CH_4} - R'_{CH_4}$$

le taux de transformation du méthane en produit i s'exprime par la relation :

$$TT_i (\%) = \frac{n_i P_i}{R_{CH_4}} \cdot 100$$

Le taux de transformation global, représentant le pourcentage du méthane consommé, s'exprime par :

$$TTG (\%) = \frac{R_{CH_4} - R'_{CH_4}}{R_{CH_4}} \cdot 100$$

Les résultats donnés par l'analyse chromatographique sont exprimés en fractions molaires (X). Les fractions molaires du méthane à l'entrée et à la sortie du réacteur sont respectivement :

$$X_{CH_4} = \frac{R_{CH_4}}{R_T} \quad \text{et} \quad X'_{CH_4} = \frac{R'_{CH_4}}{P_T}$$

et celle d'un produit i à la sortie du réacteur est :

$$X'_i = \frac{P_i}{P_T}$$

d'où l'expression donnant le TTG :

$$TG (\%) = \left(1 - \frac{X'_{CH_4}}{X_{CH_4}} \cdot \frac{R_T}{P_T} \right) \cdot 100$$

I.2.2 : Sélectivité :

Les problèmes de sensibilité de mesure nous ont conduit à mesurer en parallèle d'une part, les sélectivités en produits gazeux tels que CO et CO₂, et d'autre part, celle de la phase condensée constituée par le formaldéhyde.

La sélectivité des gaz est définie par :

$$S_i = \frac{X_i}{X_{CH_4} - X'_{CH_4}} \cdot 100$$

Dans le cas du formaldéhyde, la sélectivité est définie à partir d'un bilan global obtenu par condensation des produits pendant environ 1 heure de réaction. Les valeurs de sélectivité sont données par la relation suivante :

$$S_{CH_2O} = \frac{C_{CH_2O} \cdot m}{TTG \cdot R_{CH_4} \cdot tr}$$

où : C_{CH_2O} = concentration molaire du formol (exprimée en mole/g) et déduite de l'analyse chromatographique.

m = masse totale de condensat (g)

tr = durée de la réaction (h).

II : RESULTATS :

II.1 : Mise en régime des catalyseurs :

L'évolution du taux de conversion du méthane a été suivie par analyse chromatographique. Les courbes

présentées sur la figure 36 montrent une baisse remarquable de cette conversion au début de la réaction. L'état stationnaire est atteint au bout d'environ 3 heures où les valeurs définitives des TTG sont relevées. La durée de désactivation varie légèrement d'un catalyseur à un autre. D'autre part, les sélectivités changent d'une façon significative en début de la réaction; La sélectivité en CO et CH₂O augmente tandis que celle de CO₂ diminue fortement jusqu'à l'état stable.

II.2 : Effet de la teneur en vanadium :

Les figures 37 et 38 présentent respectivement l'évolution de taux de transformation global et des sélectivités en fonction de la quantité de vanadium déposée. La réaction est effectuée à 550°C en présence de H₂O. Nous observons une augmentation du TTG jusqu'à une teneur voisine de 4,5% où on atteint un maximum. Après cette valeur, le TTG décroît très légèrement quand la teneur augmente. En comparant cette courbe avec celle obtenue par la technique SPX pour les catalyseurs préparés à pH11, nous remarquons que le TTG maximal correspond à la limite, entre les deux zones de recouvrement en vanadium des catalyseurs.

Du point de vue sélectivité, l'évolution de celle-ci se comporte différemment en ce qui concerne la formation du formaldéhyde. Les courbes de la figure 38 montrent une chute de la sélectivité en CH₂O entre 1 et 3 % en vanadium. Au delà de cette teneur, la sélectivité en CH₂O continue à décroître, mais légèrement. De manière générale, la sélectivité en CO₂ est relativement faible et elle croît dans le même sens que la teneur en vanadium. De même, la formation de CO est plus importante quand la teneur croît.

II.3 : Effet de la température :

Les figures 39 et 40 représentent respectivement l'évolution du taux de conversion global (par

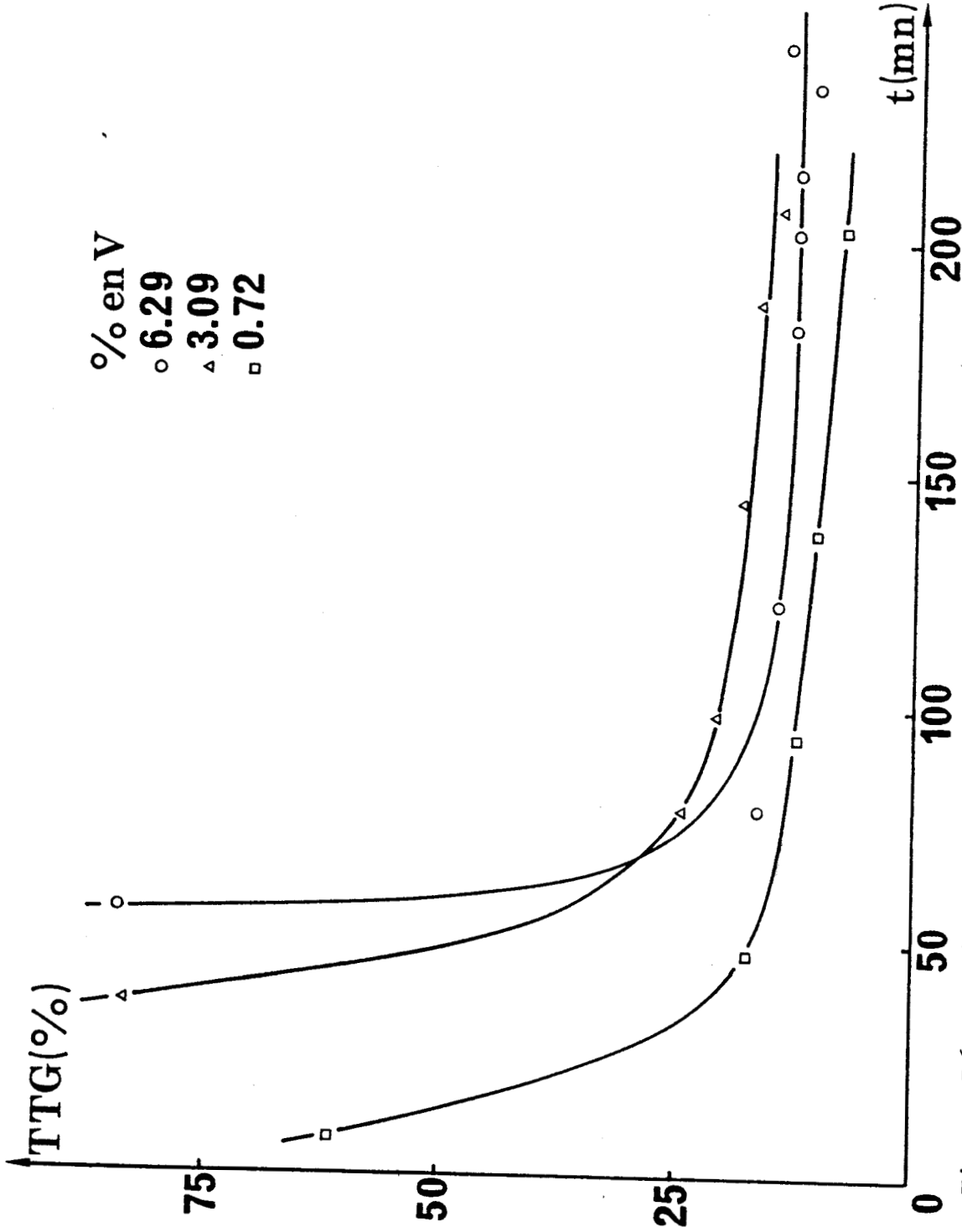


Figure 36 : Variation de la conversion en fonction du temps pour la réaction $\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ à 550°C .

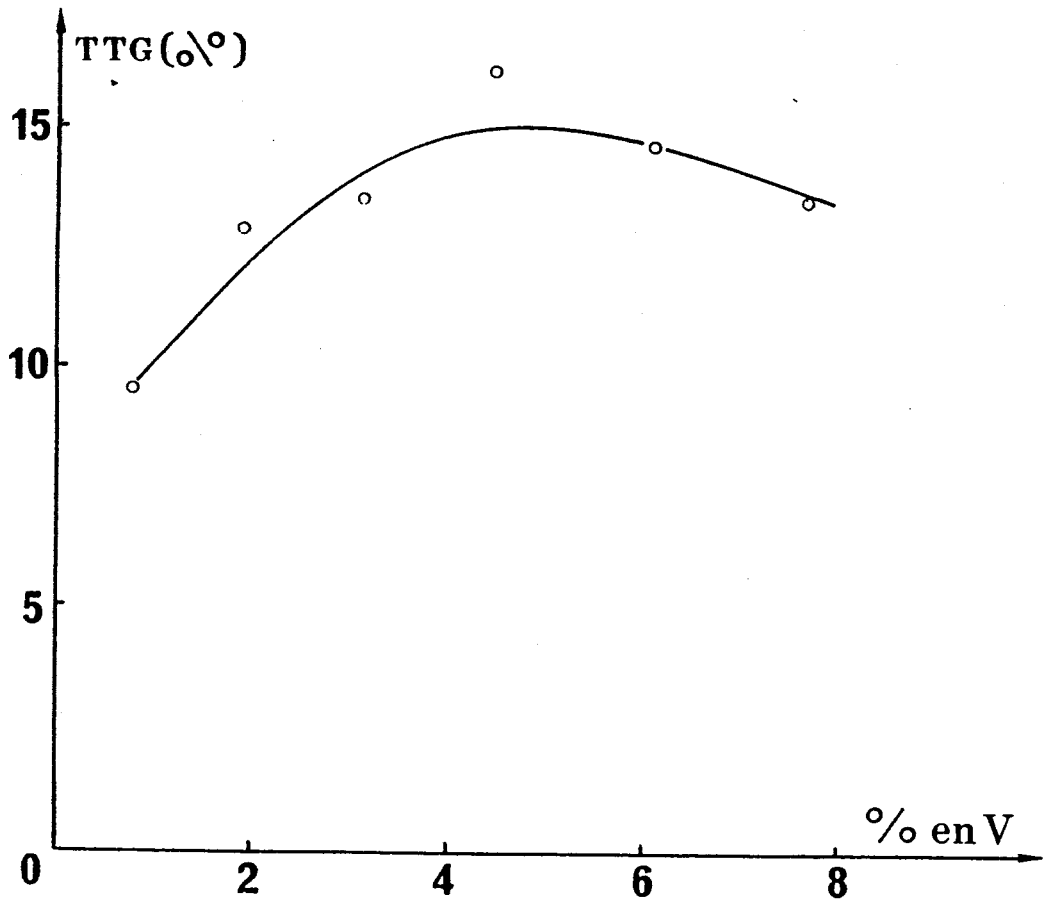


Figure 37 : Variation de la conversion en fonction de la teneur en vanadium pour la réaction: $\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ à 550°C .

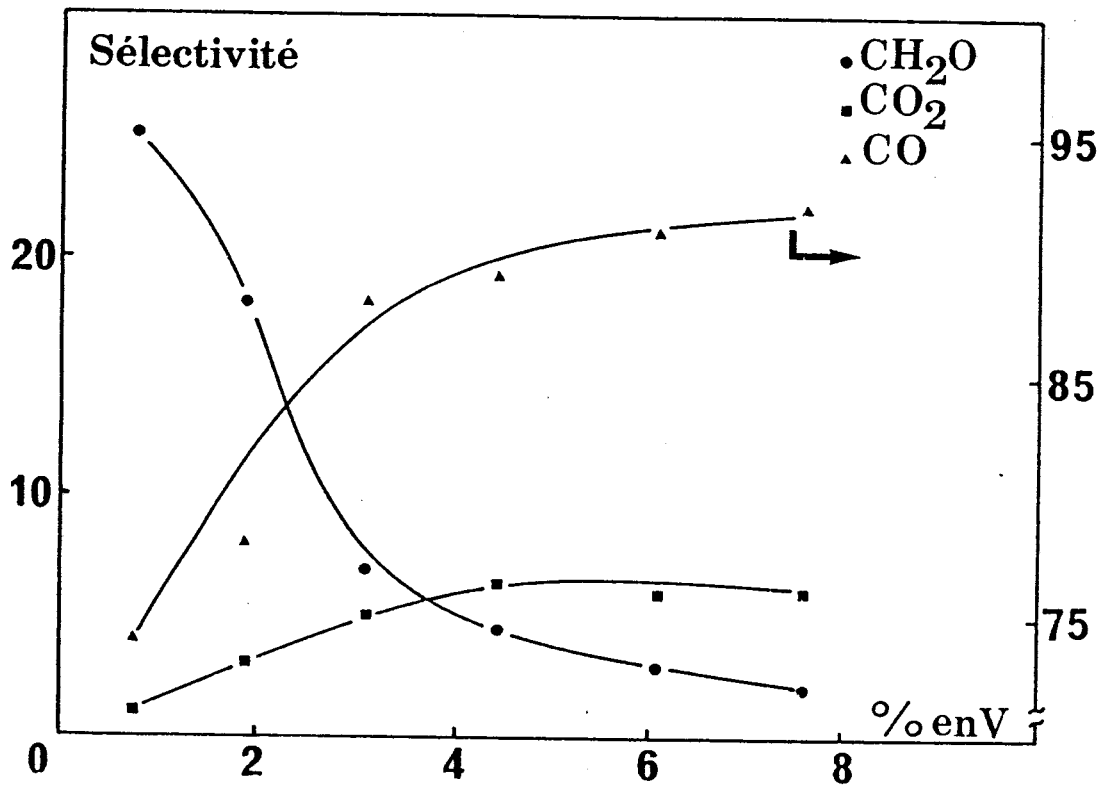


Figure 38 : Variation des sélectivités en fonction de la teneur en vanadium pour la réaction: $\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ à 550°C .

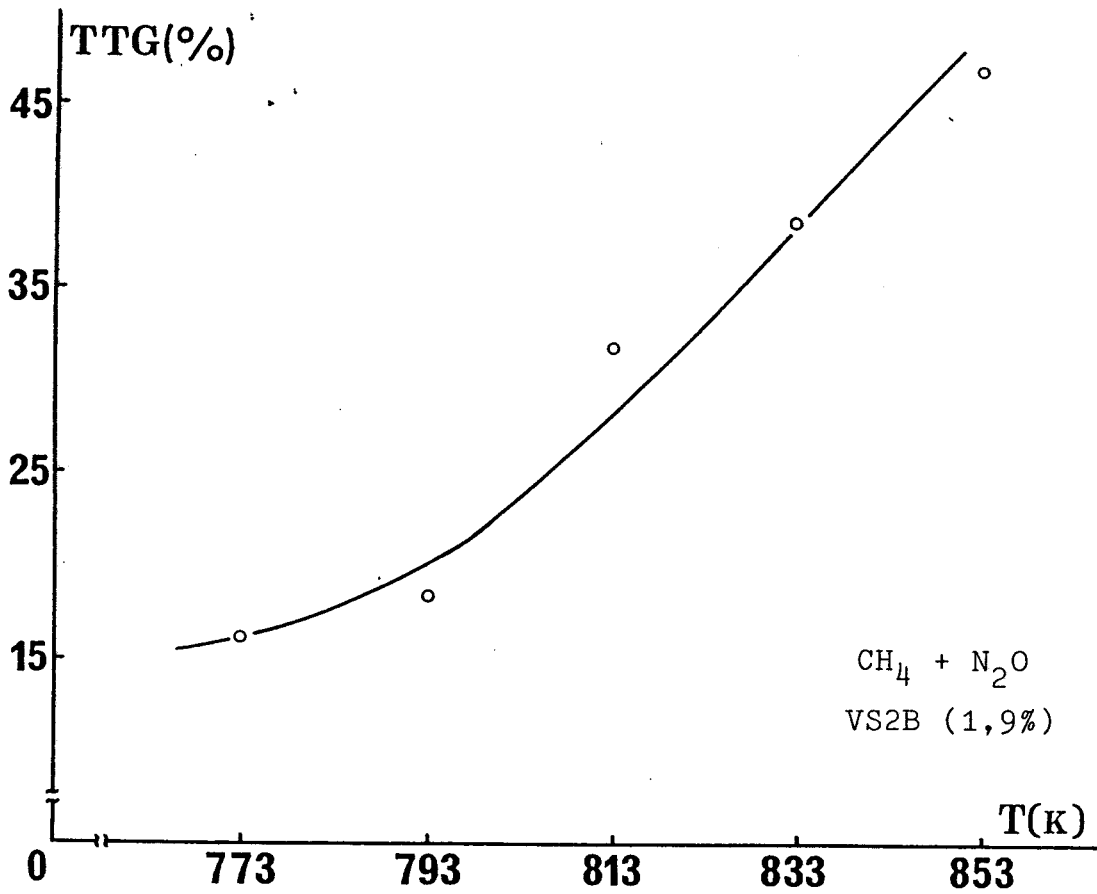


Figure 39: Variation de la conversion en fonction de la température.

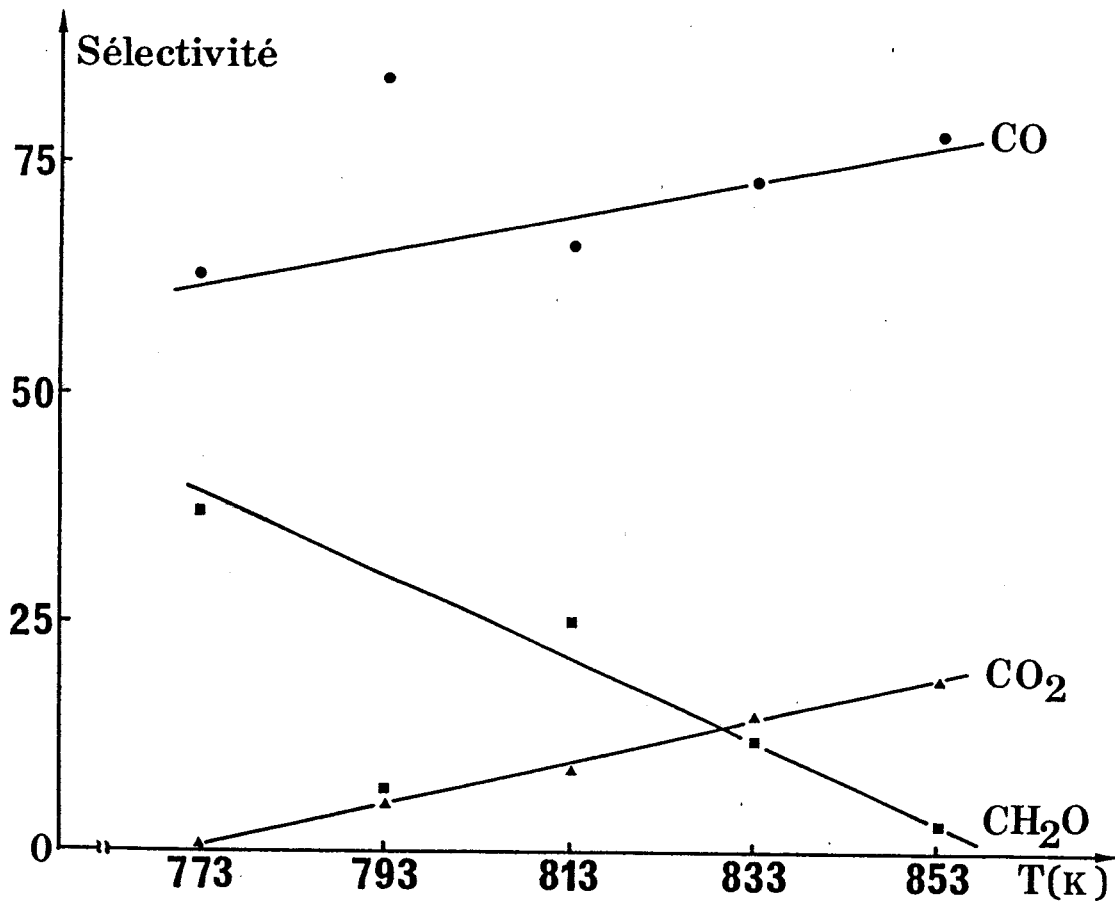


Figure 40: Variation des sélectivités en fonction de la température, pour la réaction $\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$.
Echantillon VS2B (1,9%).

g de catalyseur) et des sélectivités en CH_2O , CO et CO_2 mesurées pour l'échantillon VS2B (1,9 %) en fonction de la température.

Le TTG croît fortement avec la température tandis que la sélectivité en CH_2O décroît et devient presque nulle à 600°C . D'autre part, à 500°C le CO_2 n'existe qu'en trace, sa sélectivité croît dans le même sens que la température. Le CO qui est le produit majoritaire de cette réaction se forme davantage à haute température.

II.4 : Effet du temps de contact :

Nous avons également examiné l'influence du temps de contact sur le TTG et les sélectivités pour le même échantillon VS2B. La figure 41 montre une augmentation significative du TTG en fonction du temps de contact. Du point de vue des sélectivités, nous remarquons que celle de CO reste relativement stable tandis que les sélectivités S_{CO_2} et $S_{\text{CH}_2\text{O}}$ varient dans deux sens oppoés. Le taux de formation du CH_2O est nettement plus important à faible temps de cotact (fig. 42).

III : DISCUSSION :

Nous observons d'après les résultats de catalyse que la sélectivité en CH_2O est beaucoup plus affectée par le recouvrement que le taux de transformation global du méthane. Cette sélectivité décroît rapidement lorsque la teneur en vanadium croît, surtout entre 2 et 4%, alors que la conversion augmente légèrement jusqu'à la monocouche déterminée par SPX (3,85% en V). Cela nous amène à constater que la sélectivité dépend principalement de la nature et de la

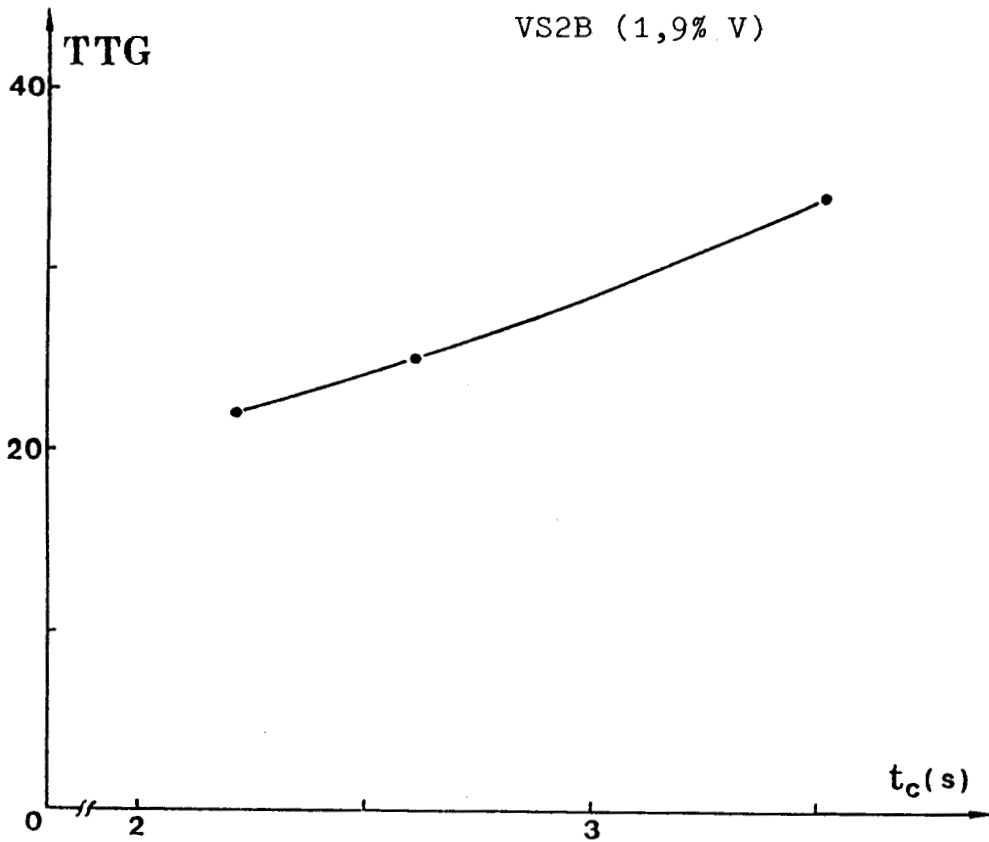


Figure 41 : Variation de la conversion en fonction du temps de contact pour la réaction: $CH_4 + N_2O$ à $550^\circ C$.

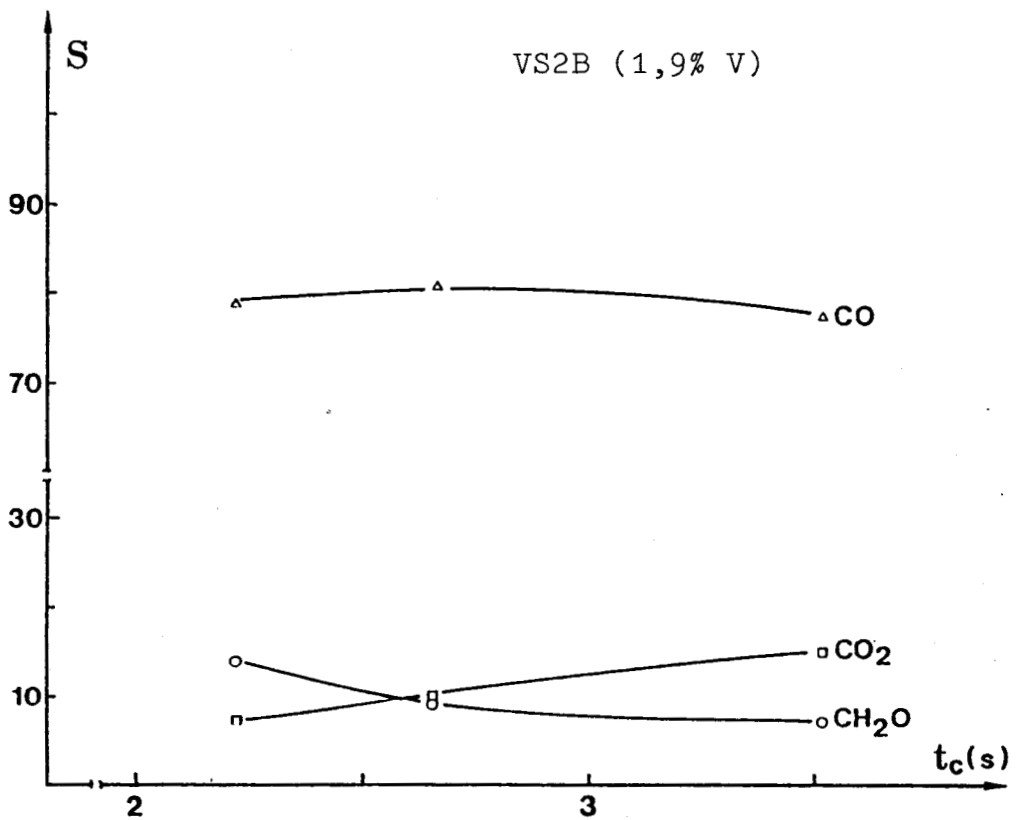


Figure 42 : Variations des sélectivités en fonction du temps de contact pour la réaction: $CH_4 + N_2O$ à $550^\circ C$.

structure de l'espèce vanadium adsorbée sur la surface. Cependant, nous avons montré par RMN ^{51}V du solide que la proportion en espèces tétraédriques croît dans le sens inverse du recouvrement (tableau 14). Par conséquent, il semble que la présence d'espèces tétraédriques en surface favorise la formation du CH_2O .

Dans leurs études sur des catalyseurs V/SiO_2 , OHLMANN et Coll (96) ont montré que la taille des clusters de vanadium tétraédrique est plus petite que celle des clusters de vanadium octaédrique. Le réservoir d'oxygène constitutionnel qui peut participer dans la réaction d'oxydation est donc plus petit quand il s'agit de clusters de vanadium tétraédrique. De plus, l'énergie de liaison V-O est plus élevée pour ces derniers clusters (97). Il a été également montré que les clusters tétraédriques sont plus sélectifs dans la formation de produits contenant moins d'atomes d'oxygène dans la molécule (96). De même, la plus grande sélectivité en formaldéhyde observée dans notre travail à faible teneur peut être interprétée de cette façon. La tendance à l'oxydation successive du formaldéhyde en CO_2 serait donc moins probable dans ce cas. Par contre, les clusters octaédriques, avec beaucoup de groupement V-O, peuvent conduire à la conversion du CH_2O en CO_2 .

Echantillon	$I_{\text{V(T)}}/I_{\text{V(O)}}$	$S_{\text{CH}_2\text{O}}$ (%)
VS2B (1,9% V)	0,74	18
VS5B (4,5% V)	0,38	5

TABLEAU 14: Comparaison entre la sélectivité en CH_2O et le rapport des intensités RMN des espèces vanadium tétraédriques et octaédriques.

CONCLUSION

En conclusion de cette étude, nous constatons que l'oxyde de vanadium supporté sur silice est un bon catalyseur pour l'oxydation sélective du méthane. Les résultats obtenus dans ce sens, sont tout à fait comparables à ceux déjà obtenus pour les catalyseurs Mo/SiO₂. Pour la même gamme de température les V/SiO₂ sont beaucoup plus actifs.

Nous avons pu également observer que la sélectivité dépend de la nature de l'espèce adsorbée et que les espèces tétraédriques favorisent la formation du CH₂O à faible teneur en vanadium.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

--oooOooo--

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

--oooOooo--

Ce travail avait pour but de caractériser les espèces oxydes de vanadium déposés sur deux supports de caractères différents : l'alumine- γ et la silice. L'utilisation de plusieurs techniques spectroscopiques complémentaires telles que la RMN ^{51}V , la spectroscopie Raman, la RPE et la SPX nous a permis de préciser l'effet de certains paramètres de préparation, en particulier, l'état de surface du support et la nature de l'espèce majoritaire déterminée par le pH et la concentration de la solution d'imprégnation.

Dans un premier temps, nous avons pu montrer, à l'aide de l'étude d'une série de composés de références, que la RMN ^{51}V du solide permet d'apporter des informations originales très importantes sur la physico-chimie de catalyseurs à base de vanadium. Cette technique permet notamment de distinguer entre les structures octaédriques et tétraédriques et de donner une estimation sur la répartition de ces deux structures quand elles coexistent et ceci, plus particulièrement, avec le support SiO_2 .

En ce qui concerne la comparaison entre les deux supports alumine et silice, nous avons pu observer une grande différence au niveau de l'interaction support-phase adsorbée. Cette interaction, couplée à l'effet du pH, induit des modifications remarquables des observations spectroscopiques. Les conclusions concernant la caractérisation des catalyseurs peuvent être résumées de la manière suivante :

- Sur l'alumine, à pH10, l'espèce majoritaire adsorbée est une espèce tétraédrique relativement peu polymérisée alors qu'à pH4, une espèce polyoxovanadate octaédrique est déposée en majorité. Néanmoins, la présence d'une espèce tétraédrique peu polymérisée à pH4 est probable.

- La calcination affecte fortement les entités de vanadium déposées sur l'alumine dans les deux cas de pH. Elle provoque une très forte distorsion de l'environnement de l'atome de vanadium. Cette distorsion est causée vraisemblablement par la création de liaisons du type V-O-Al entre l'alumine et la phase adsorbée. Ce phénomène est réversible : ces liaisons sont rompues par la réhydratation des catalyseurs.

- La réduction des catalyseurs $V/Al_2O_3-\gamma$ semble favoriser une légère polymérisation du vanadium qui se traduirait par la transformation d'une partie des espèces tétraédriques en espèces octaédriques contenant des ions V^{4+} bien dispersés.

- Sur la silice, les espèces majoritaires ont été mises en évidence sur les solides humides. A pH 11, l'anion tétraédrique $V_4O_{12}^{4-}$ prédomine tandis qu'à pH neutre l'ion octaédrique $V_{10}O_{28}^{6-}$ est largement majoritaire. Après séchage, nous avons constaté qu'une importante quantité d'espèces tétraédriques est effectivement déposée dans le cas du pH11. Quand l'imprégnation est effectuée à pH4, la dispersion est très mauvaise à cause d'une précipitation de l'oxyde de vanadium.

- La calcination des catalyseurs V/SiO_2 agit de manière parallèle aux catalyseurs $V/Al_2O_3-\gamma$ mais de façon beaucoup moins marquée : la distorsion, provoquée par la formation de liaisons V-O-Si, affecte sélectivement et de manière réversible les espèces tétraédriques. De la même

façon que sur alumine, ces liaisons sont brisées par la réhydratation. Une conclusion très importante de cette étude est que la proportion de ces entités tétraédriques croît lorsque le recouvrement décroît.

- D'autre part, la réduction à une température supérieure à 400°C des catalyseurs V/SiO₂ provoque la transformation des espèces octaédriques en espèces pseudo-tétraédriques lacunaires (4c) très réactives. Cette espèce retrouve sa structure initiale par adsorption de l'eau ou de l'oxygène après remise à l'air de l'échantillon.

Du point de vue de la catalyse, l'étude des catalyseurs V/SiO₂ préparés à pH11, en oxydation sélective du méthane par le protoxyde d'azote, montre que la vitesse relative de formation du formaldéhyde croît fortement lorsque la teneur en vanadium décroît en particulier, entre 4 et 2 %. L'estimation quantitative du rapport V_T/V_O (vanadium tétraédrique sur vanadium octaédrique) nous permet donc de proposer une corrélation entre la sélectivité et la présence de l'entité tétraédrique après calcination sur les échantillons basiques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M.T. POPE and B.W DALE,
Quart Review, Chem. Soc., 22, 527 (1968)
- (2) O.W. HOWARTH and M. JARROLD,
J.C.S. DALTON 503 (1978)
- (3) E. HEATH and O.W. HOARTH,
J.C.S. DALTON 1105 (1981)
- (4) L.PETTERSSON, I. ANDERSSON and B. HADMAN
Chemica. Scripta, 25, 309 (1985)
- (5) L. PETTERSSON, B. HEDMAN, I. ANDERSSON and N. INGRI
Chemica. SScripta, 22, 254 (1983)
- (6) HARRIS, MANN,
NMR and Périodic Table Académic Press, 203 (1978)
- (7) GARTH KIDD
Annual Reports on NMR Spectroscopy 10A, 13 (1980), WEBB
- (8) G.A. PARKS
Chem. Reviews, 65, 177 (1965)
- (9) J.P. BRUNELLE,
Pure and Appl. Chem, 50, 1211 (1978)
- (10) K. RALPH,
Chemstry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid
and surface Properties, and Brochemstry, JHON WILLEY
and Sons Chichester, England (1979).
- (11) J.F LEPAGE,
"Catalyse de Contact", I.F.P., Technip. (1978).

- (12) S. KASZTELAN, J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE, E. PAYEN,
H. TOULHOAT and Y. JAQUIN Appl. Catal, 7, 91 (1983).
- (13) G. MEUNIER, B. MOCAER, S. KASZTELAN, L.R. LECOUSTUMER,
J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE,
Appl. Catal, 21, 239 (1986).
- (14) A. ABRAGAM
Les Principes du Magnétisme Nucléaire, PUF (1961)
- (15) L.R. LECOUSTUMER, B. TAOUK, M. LEMEUR, E. PAYEN
M. GUELTON and J. GRIMBLOT,
J. Phys. Chem., 92, 1230 (1988).
- (16) P.P. MAN,
Thèse Doctorat d'Etat, Paris VI, (1986).
- (17) R.D. SHANNON, C. CALVO,
J. Solid State Chem., 6, 538 (1973).
- (18) M.G. BARKER, J. HOOPER,
J. Chem. Soc. Dalton, 15, 1513 (1973) et 23, 2614
(1973).
- (19) F. HAWTHORNE and C. CALVO,
J. Solid State Chem., 22, 157 (1977).
- (20) H.T. EVANS,
Z. Krist. 114, 257, (1960)
- (21) V.M. MASTIKHIN, O.B. LAPINA, V.N. KRAZILNIKOV and
A. A. IVAKIN,
React. Kinet. Catal. Lett., 24, 119 (1984).
- (22) H.G. BACHMAN, F.R. AHMED, W.H. BARNES,
Z. Kristallogr., 115, 110 (1961).

- (23) G.A. TSIGDINOS,
In "Topics in Current Chemistry" 76, 21 (1978).
SPRINGER-VERLAG.
- (24) J.F. BAUGHER, P.C. TAYLOR, T. OJA and P.J. BRAY,
J. Chem. Phys., 50, 4914 (1969).
- (25) W.H. JONES, T.P. GRAHAM and R.G. BARNES
Phys. Review., 132, 1898 (1963).
- (26) S.D. GORNOSTANSKY and C.V. STAGER,
J. Chem. Phys., 46, 4959 (1967) Et 48, 1416 (1968).
- (27) R.N. PLETNEV, V.N. GUBANOV, A.A. FOTIEV :
NMR in vanadium oxide compounds Nauka, Moskva (1979).
- (28) S.L. SEGEL and R.B. CREEL,
Canad J. Phys., 48, 2673 (1970).
- (29) V.M. MASTIKHIN, O.B. LAPINA and L.G. SIMONOVA,
React. Kinet. Catal. Lett., 24, 127 (1984).
- (30) V.M. MASTIKHIN, O.B. LAPINA, B.S. BALZHINIMAEV,
L.G. SIMONOVA, L.M. KARNATOVSKAYA and .A.A IVANOV,
J. Catal., 103, 160 (1987).
- (31) K.I. ZAMARAEV and V.M. MASTIKHIN,
Colloids and surface, 12, 401 (1984).
- (32) MAKOTO MISONO,
Matériaux Chem. and Phys., 17, 103 (1987).
- (33) D. GHOUSOUB, D.E.A. (1987).
- (34) R.I. MAKSIMOVSKAYA, N.N. CHUMACHENKO and D.V. TARASOVA,
React. Kinet. Catal. Lett., 28, 111 (1985).
- (35) R. FRICKE, H. JERSHKEWIYZ, G. OHLMANN,
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 82, 3479 (1986) et 82,
3491 (1986)

- (36) D.J. HUCKNALL,
In Sélective Oxidation of Hydrocarbons, Academic :
NEW YORK 153 (1974).
- (37) a) M. INOMOTA, A. MYAMOTO and Y. MURAKANI,
62, 140 (1980)
b) I.S NAM, J.W. ELDRIDGE and J.R. KITTEL,
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 186 (1986) et
25, 192 (1986).
c) W.C. WONG and K. NOBE,
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 189 (1986).
- (38) N.K. NAG, K.V.R. CHARY, B.M. REDDY, B.R. RAD, V.S.
SUBRAHMANYAM,
Appl. Catal., 9, 225 (1984).
- (39) F. ROOZEBOOM, J. MEDEMA, P.J.G.,
Z. Phys. Chem., 111, 215 (1978).
- (40) LI WANG, K.W. HALL,
J. Catal., 17, 232 (1982).
- (41) K.W. HALL,
In "Proceeding Climax Fourth Int. Conference on the
Chemistry and Use Of Molybdenum." BARRY.
- (42) F.P.J.M. KERKHOFF, J.A. MOULIJN,
J. Phys. Chem., 83, 1612 (1979).
- (43) J.H. SCOFIELD,
J. Electron Spectros. Relat. Phenom., 8 128 (1976).
- (44) E. PAYEN, J. BARBILLAT, J. GRIMBLLOT, J.P. BONNELLE
Spect. Lett, 12, 997 (1978).
- (45) H.K. KNOZINGER, H. JEZIOROWSKI,
J. Phys. Chem., 82, 2002 (1978).

- (46) W.P. GRIFFITH, P.J.B. LESNIAK,
J. Chem. Soc. (A), 1066 (1966).
- (47) T.R. GILSON, O.F. BIZRI, N. CHEETHAN,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 291 (1973).
- (48) I.L. BOTTO, E.J. BARAN, J.C. PEDREGOZA, P.J. AYMUNINO,
Monat. Chem., 110, 895 (1979).
- (49) C. SANCHEZ, J. LIVAGE and G. LUCAZEAM,
J. RAMAN Spectrosc., 12, 68 (1982).
- (50) S. SEETHARAMAN, H.L. BHAT, NARAYANON,
J. RAMAN Spectrosc., 14, 401 (1983).
- (51) W.P. GRIFFITH, T.D. WICKINS,
Inorg. Phys. Theor. (A), 1087 (1966).
- (52) B. GERZYBOWSKA,
Communication personnelle.
- (53) R. KOZLOWSKY, R.F. PETTIFER, J.M. THOMAS,
J. Phys. Chem., 87, 5172 (1983).
- (54) J.M. STENCEL, L.E. MAKOVSKY, T.A. SARKUS, J. DEVRICS,
R. THOMAS and J.A. MOULIJN,
J. Catal, 90, 314 (1984).
- (55) E. PAYEN, S. KASZTELAN, J. GRIMBLLOT, J.P. BONNELLE,
J. RAMAN Spectrosc., 17, 233 (1986).
- (56) S.S. CHAN, I.E. WACHS, L.L. MURRELL, L. WANG,
W.K. HALL,
J. Phys. Chem., 88, 5831 (1984).
- (57) K.H. SCHMIDT, A. MULLER,
Coord. Chem. Revews., 14, 115 (1974).

- (58) J.M. STENCEL, L.E. MOKOVSKY, J.R. DICHT, T.A. SARKUS.
J. RAMAN pectrosc., 15, 284 (1984).
- (59) D. OUAFI, F. MAUGE, J.C. LAVALLEY, E. PAYEN, S.
KASZTELAN, M. HOUARI, J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE,
sous presse.
- (60) M.J. LEDOUX, O. MICHAUX, S. HANTZER, P. PANISSAND,
P. PETIT and J.J. ANDRE, J. CATAL.
106, 525 (1987).
- (61) H.G. HECHT. and T. S. JOHNSTON, J. Chem. Phys.
46, 23 (1967).
- (62) M. INIMOTA, K. MORI, A. MIYAMOTO and MURAKAMI,
J. Phys. Chem., 87, 761 (1983).
- (63) V.B. KAZANSKII,
Kinetika, Katal, 11, 455 (1970).
- (64) L.L. VAN REIJEN and P. COSSEE,
P. Discuss. Faraday Soc. 41, 277 (1966).
- (65) V.K. SHARMA, A. WOKAUN and A. BAIKER,
J. Phys. Chem., 90, 2715 (1986).
- (66) K.V.R. CHARY, B. MAHIPAL REDDY, N.K. NAG,
V.S.SUBRAHMANIAN and C.S. SUNANDANA,
J. Phys. Chem., 88, 2622 (1984).
- (67) D.B. DABYDURJOR, S.S. JEWAR and E. RUCKENSTEIN,
Catal. Rev., 19, 293 (1979).
- (68) G.K. BORESKOV :
Catalysis in Sulfuric Acid Production, GROSKHIMIZDAT,
MOSKVA, (1954).
- (69) J. KIJENSKI, A. BAIKER, M. GLINSKI, P. DOLLENMERER and
A. WOKAUN,
J. Catal, 101, 1 (1986).

- (70) F. ROOZEBOOM, P.D. CORDINGLEY, P.J. GELLINGS,
J. Catal, 68, 464 (1981).
- (71) H.W. HANKE, K. HEISE, H. G. JERSCHKEWITZ, G. LISCHKE,
G. OHLMANN and B. PARLITZ,
Z. Anorg. Allg. Chem., 438, 176 (1978).
- (72) K. ZHEN, M.M. KHAN, C.H. MAK, K.B. LEWIS and G.A.
SOMORJAI,
J. Catal., 94, 501 (1985).
- (73) L. MENDELOVICI and J.H. LUNSFORD,
J. Catal,94, 37 (1985))
- (74) M. CHE, B. CANOSA and A.R. GONZALEZ-ELIPE,
J. Phys. Chem., 90, 618 (1986).
- (75) A. LATEF, R. ELAMRANI. L. GENGEMBRE, C. F. AISSI, S.
KASZTELAN, Y. BARBAUX and M. GUELTON, Z.Phys.Chem.152,93(1987)
- (76) E.G. KLIMCHUCK, N.N. CHUVYLKIN and V.B. KAZANSKII,
Kinet., Katal., 26/3, 589 (1985).
- (77) T. TANAKA, Y. NISHIMURA, S. KAWASAKI, R. FUNABIKI
and S. YOSHIDA,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 506 (1987).
- (78) R. FRICKE, W. HANKE, H.G. JERSCHKWITZ, B. PARLITZ and
G. OHLMANN,
Appl. Catal., 9, 235 (1984).
- (79) M. RICHTER, K. HEISE and G. OHLMANN,
React. Kinet. Katal. Lett., 27, 109 (1985).
- (80) E. IWAMATSU, K. AIKA and T. ONISHI,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 1665 (1986).
- (81) A. MYAMOTO, D. MEDHANAVYN, T. INUI,
Appl Catal., 28, 89 (1986).
- (82) N. NAG, K. CHARY, R.RAO and S. SUBRAHMANIAM,
Appl. Catal., 31, 73 (1987).

- (83) J.L.G. FIERRO, L.A. GAMBARO, A.R. GONZALEZ-ELIPE
and J. SORIA,
Coll. Surf., 11, 31 (1984).
- (84) E. IWAMATSU, K. AIKA and T. ONISHI,
Bull. Chem. Soc. Jpn. 59, 1665 (1986).
- (85) P. TOUGNE, A.P. LEGRAND, C. SANCHEZ and J. LIVAGE,
J. Phys. Chem. Solids., 42, 101 (1981).
- (86) P. BARBOUX, D. GOURIER et J. LIVAGE,
Coll. Surf., 11, 119 (1984).
- (87) M. SUHARA and K. IKAWA,
J. Phys. Chem. Solids., 42, 129 (1981).
- (88) D.E. O'REILLEY and D.S. MACIVER,
J. Phys. Chem. 66, 276 (1962).
- (89) J. MASSON and J. NECHTCHU,
Bul. Soc. Chim. Fr., 10, 3983 (1968)
- (90) R.S. LIU, M. IWAMOTO and J.H. LUNSFORD,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 78 (1982).
- (91) H.F. LIU, R.S. LIU, K.Y. LIEW, R.E. JOHNSON and J.H.
LUNSFORD
J. Am. Chem. Soc., 106, 4117 (1984).
- (92) M.M. KHAN and G.A. SOMORJAI,
J. Catal., 91, 263 (1985).
- (93) N.D. SPENCER, C.J. PEREIRA
IACH E.J., 33/11, 1808 (1987).

- (94) A. ELAMARANI ELHASSANI
Thèse Doctorat (1987).
- (95) S.KASZTELAN and J.B. MOFFAT,
J. Catal., 106, 512 (1987).
- (96) G. LISCHKE, W. HANKE, H.-G. JERSCHKEWITZ and G.
OHLMANN,
J. Catal., 91, 54 (1985).
- (97) V.A. CHALIF, E.L. APTEKAR, O.V. KRYLOW and G. OHLMANN,
Kinet. Katal., 18, 1055 (1977).

ANNEXES

-=0000000=-

ANNEXE - I : RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (R M N).....

- I - Généralités.....**
 - I.1 - Propriétés magnétiques et cinétiques du noyau
 - I.2 - Théorie de Bloch
 - I.2.1 - Précession de Larmor et relaxation nucléaire
 - I.2.2 - Application d'un champ radio-fréquence
 - I.2.3 - Repère tournant, champ effectif
 - I.2.4 - Solution des équations de Bloch en régime permanent
 - I.2.5 - Signaux de résonance
 - I.3 - RMN en mode pulsé
 - I.3.1 - Impulsion radio-fréquence et F.I.D.
 - I.3.2 - Mesure des temps de relaxation spin-réseau
- II - Interaction dans le solide.....**
 - II.1 - Effets quadripolaires
 - II.1.1 - Hamiltonien
 - II.1.2 - Spectres à champ fort
 - II.1.3 - Spectres de poudre
 - II.1.4 - Réponse temporelle d'un spin quadripolaire à une impulsion d'excitation
 - II.2 - Interaction de déplacement chimique

ANNEXE II : CHARACTERIZATION BY ^{51}V SOLIDE-STATE NMR, LASER RAMAN, AND X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY OF VANADIUM SPECIES DEPOSITED ON $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

ANNEXE III: INVESTIGATION OF SILICA-SUPPORTED VANADIUM OXIDE CATALISTS. PREPARATION AND CHARACTERIZATION BY ^{51}V NMR AND XPS.....

ANNEXE I

-=0000000=-

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

R.M.N.

I - GENERALITES

I.1- Propriétés cinétiques et magnétiques du noyau

Les noyaux possèdent, en général, un moment cinétique de spin I. Pour un noyau quelconque de numéro atomique Z et de nombre de masse A, I obéit aux règles suivantes:

A impair: I est demi entier.

A pair et Z impair: I est entier.

A pair et Z pair: I est nul

I est une grandeur physique purement quantique. Les valeurs propres associées aux opérateurs de I et sa projection sur un axe oz sont respectivement $\sqrt{I(I+1)}$ et m_z qui peut prendre (2I+1) valeurs: -I, -I+1, ..., +I.

Le noyau chargé électriquement possède un moment magnétique nucléaire: $\vec{\mu} = \hbar \vec{I}$ ($\hbar = h/2\pi$, h est la constante de Planck), ce moment résulte d'une rotation du noyau autour de soi-même. La constante de proportionnalité est une caractéristique du noyau considéré, elle est appelée rapport gyromagnétique.

On applique un champ magnétique H_0 suivant l'axe oz (référentiel du laboratoire oxyz) sur les spins nucléaires. L'hamiltonien du système de spin s'écrit:

$$\mathcal{H}_s = \mathcal{H}_s^0 + \mathcal{H}_z \quad (1)$$

\mathcal{H}_s^0 = hamiltonien du système des spins non perturbés.

$\mathcal{H}_z = -\hbar \vec{H}_0 \sum_i \gamma_i \vec{I}_i$ = hamiltonien de perturbation Zeeman indépendant du temps et lié à la présence du champ \vec{H}_0 .

Du point de vue quantique, le champ \vec{H}_0 lève la dégénérescence des niveaux d'énergie du système des spins (effet Zeeman). Les spins se répartissent alors sur (2I+1) niveaux d'énergie différents suivant une distribution de Boltzmann. Si l'échantillon est à la température Θ , le nombre de spins sur le niveau d'énergie Zeeman $E_z = -\vec{\mu} \vec{H}_0$ est proportionnel à $\exp(-E_z/k\Theta)$.

Lorsque le système est en équilibre, il apparaît une aimantation macroscopique:

$$\vec{M}_0 = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad (2)$$

La distribution de Boltzmann favorise les niveaux de plus basse énergie et il y aura, à l'équilibre, un plus grand nombre de spins dans la direction du champ \vec{H}_0 que dans le sens contraire. Par raison de symétrie, l'aimantation \vec{M}_0 sera parallèle au champ \vec{H}_0 et n'aura donc pas de composantes dans le plan xy. La valeur à l'équilibre de cette aimantation obéit à la loi de Curie:

$$\vec{M}_0 = \chi \epsilon_0 \vec{H}_0 \quad (3)$$

$$\chi \epsilon_0 = N \gamma^2 h^2 I(I+1) / 3k\theta > 0 \quad (4)$$

χ étant la susceptibilité paramagnétique pour un nombre N de spins nucléaires.

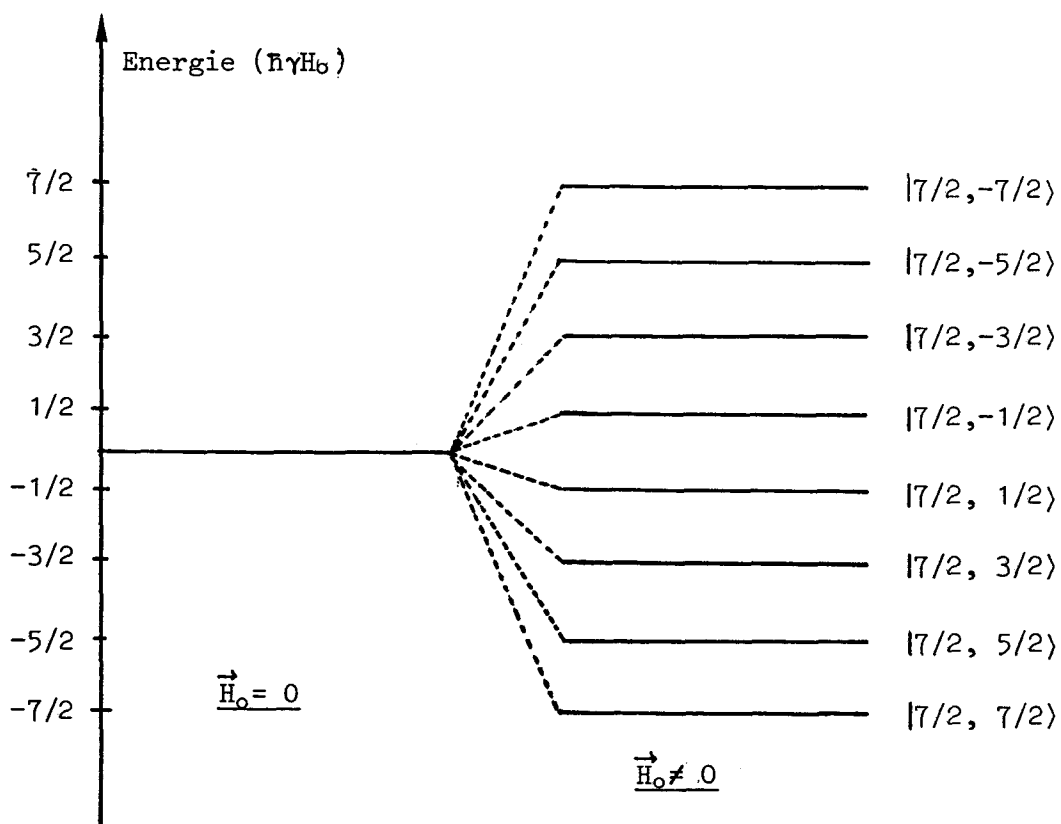


Figure 1: Niveaux d'énergie d'un spin $I = 7/2$.

Les phénomènes de résonance magnétique nucléaire sont observés lorsque le champ magnétique extérieur est capable d'induire des transitions entre les différents niveaux Zeeman. L'écart entre deux niveaux Zeeman consécutifs est donné, quelle que soit la valeur du spin I considéré, par:

$$\Delta E_z = \gamma \hbar H_0 \quad (5) \text{L'absorption de l'onde}$$

électromagnétique de fréquence ν_0 aura donc lieu si:

$$\Delta E_z = \gamma \hbar H_0 = h\nu_0 \quad (6)$$

Cette équation est la condition fondamentale d'absorption en RMN. $\omega_0 = \gamma H_0$ est appelée la pulsation de Larmor.

Il est intéressant de signaler que l'excès relatif de la population d'un niveau d'énergie par rapport à sa valeur d'équilibre est très faible. Par exemple, pour un champ \vec{H}_0 de 2,35 T, la fréquence de Larmor est $\nu_0 = 100$ MHz pour le proton, l'excès relatif de noyaux orientés dans le sens du champ \vec{H}_0 est égal à 16.10^{-16} .

1.2 - Théorie de Bloch

1.2.1 - Précession de Larmor et relaxation nucléaire

D'un point de vue classique (sans relaxation), on peut montrer que l'aimantation \vec{M} placée dans un champ magnétique \vec{H}_0 subit le couple $\vec{M} \wedge H_0$.

Si on écarte \vec{M} de sa position d'équilibre, son évolution est donnée par:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H}_0 \quad (7)$$

La solution de cette équation correspond à une précession de l'aimantation \vec{M} autour de \vec{H}_0 à la pulsation de Larmor:

$$\omega_0 = -\gamma H_0 \quad (8)$$

L'aimantation \vec{M} reprend sa position initiale \vec{M}_0 dans la direction du champ \vec{H}_0 sous l'effet du couplage des spins nucléaires entre eux et avec le réseau. Ce phénomène est la relaxation. Suivant l'hypothèse de Bloch, ce retour à l'équilibre se fait de manière exponentielle, la symétrie axiale du modèle (autour de l'axe oz) nécessite alors la définition de deux constantes de temps T_1 et T_2 .

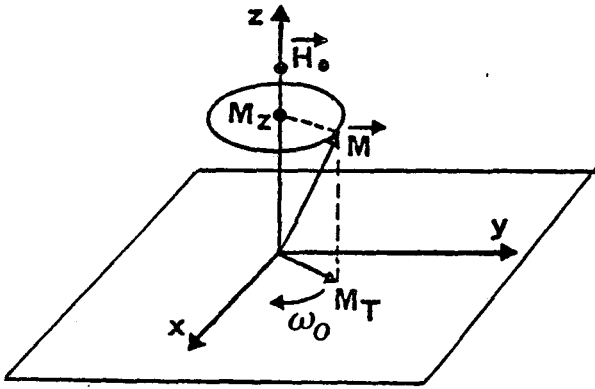


Figure : 2

- T_1 caractérise le retour à l'équilibre de la composante suivant oz de l'aimantation. T_1 est appelé temps de relaxation longitudinal ou spin-réseau. Le mécanisme de cette relaxation fait intervenir l'échange d'énergie entre les spins nucléaires et le réseau. La variation de l'énergie Zeeman correspondant à cette relaxation est: $E_z = -\vec{M} \cdot \vec{H}_0 = -M_z H_0$.

- T_2 caractérise le retour des composantes transversales de l'aimantation à leurs valeurs d'équilibres initiales nulles. T_2 est appelé temps de relaxation transversal ou spin-spin.

1.2.2 - Application d'un champ radiofréquence

Pour écarter l'aimantation \vec{M} de sa position d'équilibre \vec{M}_0 , on applique dans le plan xoy un champ \vec{H}_1 tournant à la vitesse angulaire ω_0 . Ce champ exerce un couple qui tend à faire tourner \vec{M} autour de \vec{H}_1 (figure 3). Dans le référentiel (i,j,k) du laboratoire, l'équation de Bloch exprime l'évolution temporelle de l'aimantation \vec{M} :

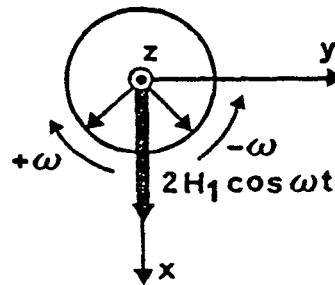


Figure : 3

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{H}_0 + \vec{H}_1) - \frac{M_x \vec{i} + M_y \vec{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{k} \quad (9)$$

Le champ tournant est réalisé par un champ oscillant

$2H_1 \cos \omega t$ qui se décompose en deux composantes tournant autour de H_0 à des vitesses angulaires $\pm \omega$. Seule la composante tournante dans le même sens que l'aimantation est à prendre en compte, l'autre n'ayant aucun effet appréciable.

1.2.3 - Repère tournant, Champ effectif

Il est préférable d'observer le mouvement dans un repère tournant ($ox'y'z'$) à la même vitesse angulaire ω que H_1 . Dans ce repère, H_1 sera fixe. L'équation de Bloch dans ce référentiel est écrite:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{H}_0 + \vec{H}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}) - \frac{M_x}{T_2} \vec{i}' + \frac{M_y}{T_2} \vec{j}' - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{k}' \quad (10)$$

Si on ne tient pas compte des phénomènes de relaxation, on retrouve l'équation (7) dans laquelle on aurait remplacé le champ H_0 par un champ effectif:

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_0 + \vec{H}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \quad (11)$$

L'aimantation précesse autour de \vec{H}_{eff} dans le repère tournant à la vitesse angulaire $\vec{\Omega} = -\gamma \vec{H}_{eff}$ (12)

A la résonance, la pulsation ω du champ \vec{H}_1 est égale à la pulsation de Larmor $\omega_0 = \gamma H_0$. On a alors $\vec{H}_{eff} = \vec{H}_1$. Dans le référentiel tournant, l'aimantation \vec{M} précesse autour de \vec{H}_1 à la vitesse angulaire $\vec{\Omega} = -\gamma \vec{H}_1$.

Si \vec{H}_1 est suivant ox' , le champ effectif se trouve toujours dans le plan $x'oz$. A la résonance ($\omega = \omega_0$), le champ effectif s'aligne sur ox' et induit des transitions entre les niveaux d'énergie Zeeman, ce qui fait basculer \vec{M} dans le plan $y'oz$.

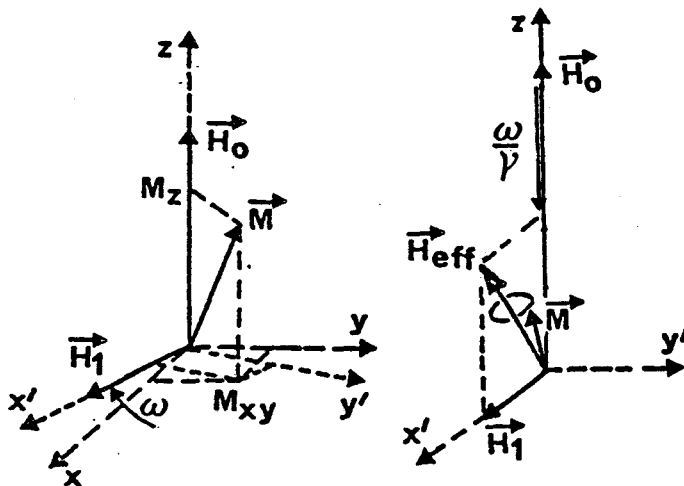


Figure : 4

Expérimentalement, du fait de l'amplitude des champs utilisés ($H_0 \gg H_1$), \vec{H}_{eff} est pratiquement toujours aligné suivant oz. Le domaine de fréquence où \vec{H}_{eff} est proche de ox' est très étroit: $\omega \neq \omega_0$.

1.2.4 - Solutions des équations de Bloch en régime permanent

Les équations des composantes de l'aimantation dans le référentiel tournant peuvent s'écrire:

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_x'}{\partial t} &= -\frac{M_x'}{T_2} + \Delta\omega M_y' \\ \frac{\partial M_y'}{\partial t} &= -\Delta\omega M_x' - \frac{M_y'}{T_2} - \omega_1 M_z \\ \frac{\partial M_z}{\partial t} &= \omega_1 M_y' - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\omega_1 = \gamma H_1, \quad \omega_0 = \gamma H_0 \quad \text{et} \quad \Delta\omega = \omega - \omega_0$$

La solution générale de ces équations est la somme d'exponentielles décroissantes et d'une solution de régime permanent. La solution de régime permanent, obtenue en faisant

$$\frac{\partial M_x'}{\partial t} = \frac{\partial M_y'}{\partial t} = \frac{\partial M_z}{\partial t} = 0$$

peut s'écrire dans le référentiel tournant:

$$\begin{aligned} M_x' &= M_0 \Delta\omega \gamma H_1 T_2^2 / A \\ M_y' &= M_0 \gamma H_1 T_2 / A \\ M_z &= M_0 [1 + (\Delta\omega T_2)^2] / A \end{aligned} \quad (14)$$

$$\text{avec } A = 1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$$

Ce régime permanent correspond à la RMN en balayage continu (CW) dans laquelle on observe successivement les raies de résonance en faisant varier lentement soit la fréquence ν du champ \vec{H}_1 , soit l'intensité de \vec{H}_0 (donc ν_0).

Dans le référentiel du laboratoire, les composantes transversales de l'aimantation sont fonction du temps et peuvent induire dans une bobine receptrice placée dans le plan xoy une force électromotrice à la pulsation :

$$M_x = M_x' \cos \omega t - M_y' \sin \omega t \quad (15)$$

$$M_y = M_x' \sin \omega t - M_y' \cos \omega t$$

Expérimentalement, grâce à une détection synchrone à ω_0 , on observe deux signaux en quadrature de phase à la fréquence $\omega - \omega_0$: un signal de dispersion U et un autre d'absorption V proportionnels à M_x' et M_y' .

I.2.5 - Signaux de résonance

La saturation est dite négligeable si $\gamma^2 H_1 T_1 T_2 \ll 1$, dans ce cas l'absorption a une forme lorentzienne:

$$L(\omega) = \frac{T_2}{\pi} \cdot \frac{1}{1 + (T_2 \Delta\omega)^2} \quad (16)$$

La largeur à mi-hauteur est: $\Delta \omega_{1/2} = 1/\pi T_2$ (17) et $L(\omega_0) = T_2/\pi$ (18)

$$V(\Omega) \propto M_y'(\omega) = H_1 M_0 L(\Delta\omega, T_2) \quad (19)$$

Si la saturation n'est pas négligeable, on retrouve la forme de la courbe de Lorentz en posant

$$T_2' = T_2 / (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2} \quad (20)$$

La valeur de V est maximale à la résonance

$$V_{\max} = \frac{\gamma H_1 T_2 M_0}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (21)$$

V_{\max} est proportionnel à H_1 pour les petites valeurs de H_1 , il passe par un maximum pour la condition

$$H_1^2 = 1/\gamma^2 T_1 T_2 \quad (22)$$

$$V_{\max, \max} = \frac{1}{2} M_0 (T_2/T_1)^{1/2} \quad (23)$$

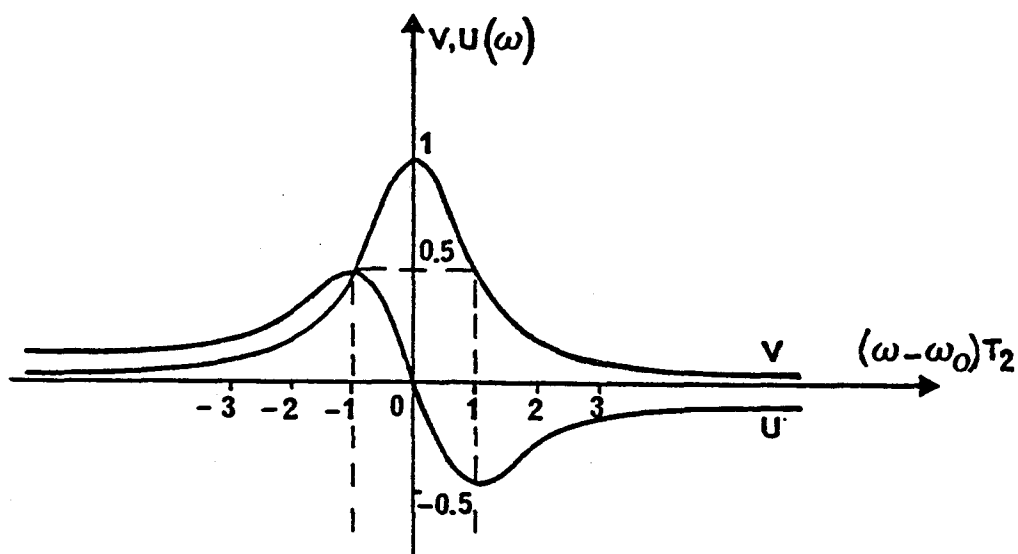


Figure : 5

H_1 continuant à croître, V_{\max} tend vers 0, c'est la saturation on n'a donc pas intérêt à prendre de trop grandes intensités pour H_1 .

U est une fonction impaire avec un maximum ou un minimum pour $\Delta\omega = \pm 1/T_2'$. Quand H_1 croît, U_{\max} est d'abord proportionnel à H_1 puis tend vers une limite

$$U_{\max, \text{asym}} = V_{\max, \max} = \frac{1}{2} M_0 (T_1/T_2)^{1/2}$$

Remarque:

Le traitement classique du mouvement de l'aimantation macroscopique par les équations de Bloch est très simpliste,

néanmoins, ces équations sont très utiles car elles permettent de comprendre aisément les méthodes utilisées pour mesurer les temps de relaxation.

I.3 - RMN en mode pulsé

I.3.1 - Impulsion Radio-Fréquence et F.I.D.

Le mode pulsé est réalisé par application suivant ox' d'une impulsion (brève) d'un champ radio-fréquence H_1 (de l'ordre de 50 Gauss) à la pulsation de résonance $\omega_0 = \gamma H_0$ des spins analysés. L'aimantation précesse alors autour de H_1 dans le plan $y'oz$. En un temps $\Delta t'$, l'aimantation tourne dans ce plan d'un angle $\alpha = \gamma H_1 \Delta t'$ (fig.6). L'impulsion est définie par la donnée de deux angles α et ϕ . α réfère l'angle dont bascule l'aimantation par rapport à oz et ϕ indique la direction de ox' autour de laquelle le basculement se fait (direction de \vec{H}_1)

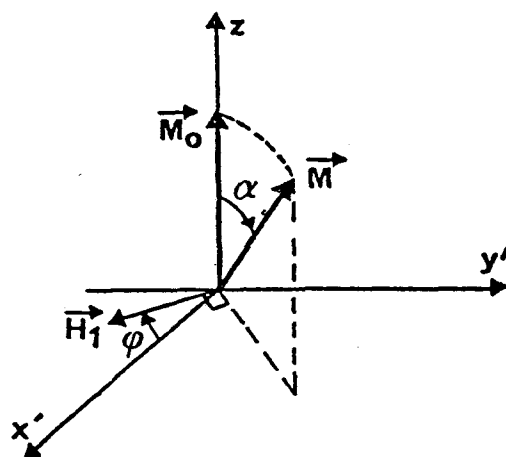


Figure : 6

A la fin de l'impulsion, les spins précessent librement sans champ radio-fréquence. On étudie alors la précession couplée à la relaxation (spin-spin) en observant la décroissance du signal d'induction libre (fig.7) que l'on appelle F.I.D. (Free Induction Decay). De façon générale, on montre que le signal d'absorption $V(\omega)$ non saturé et le F.I.D. se correspondent par transformée de Fourier. Donc, $V(\omega)$ est obtenu expérimentalement en effectuant la transformée de Fourier du F.I.D.

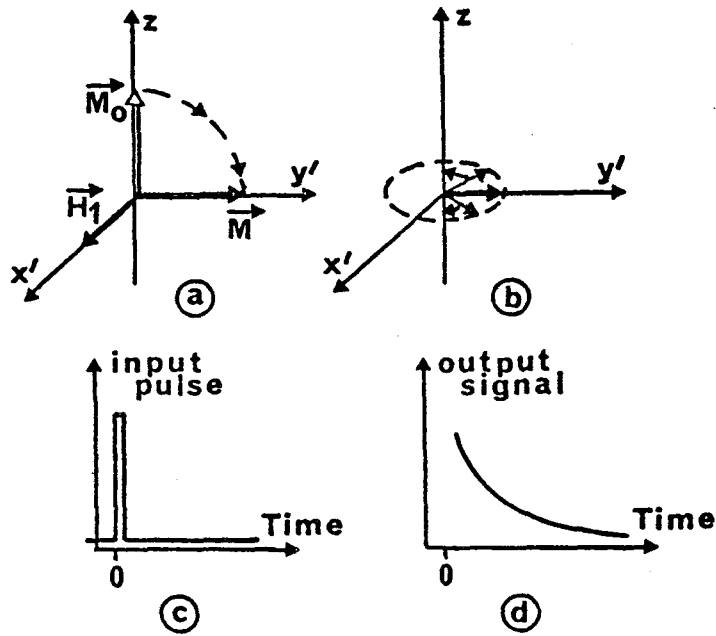


Figure : 7

I.3.2 - Mesure des temps de relaxation spin-réseau

a - Temps de relaxation de l'énergie Zeeman T_{1z} : méthode d'inversion (ou de saturation) récupération.

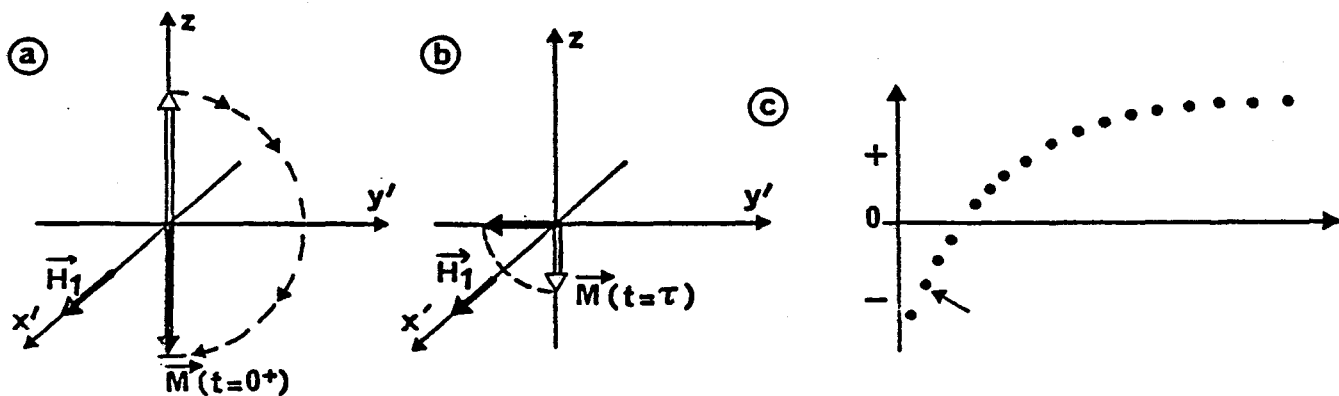
Les temps de relaxation spin-réseau sont mesurés en suivant l'évolution temporelle de l'aimantation macroscopique longitudinale mise préalablement hors d'équilibre par des impulsions radiofréquences.

On mesure généralement le T_{1z} en utilisant les deux séquences d'impulsion suivantes:

- * Saturation - récupération (SRFT): $(\pi/2;0)$, τ , $(\pi/2;0)$
- * Inversion - récupération (IRFT): $(\pi;0)$, τ , $(\pi/2;0)$

La deuxième séquence est résumée par le schéma de la figure 8. En effet, la première impulsion amène l'aimantation sur l'axe $(-oz)$. Cette aimantation se relaxe vers sa valeur initiale $(+\vec{M}_0)$ avec la constante de temps T_{1z} . Cette relaxation est suivie en détectant, à des intervalles de temps τ différents, l'aimantation longitudinale instantanée $(\vec{M}_z(\tau))$ par une impulsion dite de lecture $(\pi/2;0)$. L'aimantation qui tourne autour de oz à la fréquence de Larmor induit dans une bobine receptrice placée dans le plan xoy une force électromotrice proportionnelle à:

$$M_z = M_0(1 - 2e^{-\tau/T_{1z}}) \quad (24)$$



Determination of T_1 by $180^\circ, \tau, 90^\circ$ sequences. (a) M is inverted by a 180° pulse at time 0. (b) After a time τ a 90° pulse rotates M to the y' (or $-y'$) axis. (c) The initial amplitude of the FID after the 90° pulse, which is proportional to the value of M at time τ , is plotted as a function of τ . Note that each point results from a separate $180^\circ, \tau, 90^\circ$ sequence. The point corresponding to (b) is indicated by the arrow.

Figure : 8

Expérimentalement, l'intervalle de temps entre deux mesures de T_{1z} ou deux accumulations de spectres, doit être $\geq 5T_{1z}$, ceci afin qu'entre deux séquences d'impulsions le système de spins ait le temps de relaxer à sa valeur initiale.

b - Temps de relaxation dans le référentiel tournant T_1

Dans ce cas, on s'intéresse à la relaxation des niveaux d'énergie Zeeman, non plus dans le champ \vec{H}_0 mais dans le champ tournant $\vec{H}_{eff} \equiv \vec{H}_1$ (à la résonance). Une impulsion R.F. $(\pi/2; 0)$ à la pulsation ω_0 , amène l'aimantation sur oy' : le champ \vec{H}_1 est déphasé de 90° et se retrouve donc aligné avec l'aimantation. Celle-ci ne subissant aucun couple reste donc suivant oy' tant que \vec{H}_1 est appliqué. On dit que les spins sont bloqués sur oy' par le champ \vec{H}_1 qui doit être supérieur au champ local \vec{H}_1 :

$$H_1^2 = M_z/3 \ll H_1^2 \ll H_0^2$$

Le fait que les spins soient bloqués n'élimine pas la décroissance de l'aimantation sous l'effet des processus de relaxation. Dans ce cas, dans le référentiel tournant, \vec{H}_1 joue le rôle de \vec{H}_0 dans le référentiel du laboratoire lors des mesures de T_{1z} . C'est pourquoi cette relaxation est caractérisée par un temps T_1 appelé temps de relaxation dans le référentiel tournant. L'aimantation ne peut pas être détectée pendant que \vec{H}_1 est appliqué. De ce fait, T_1 est déterminé en notant la valeur initiale du F.I.D. suivant l'arrêt à l'instant τ du champ \vec{H}_1 . En répétant le processus pour différentes valeurs de τ , l'amplitude initiale du F.I.D. en fonction de τ donne accès à T_1 .

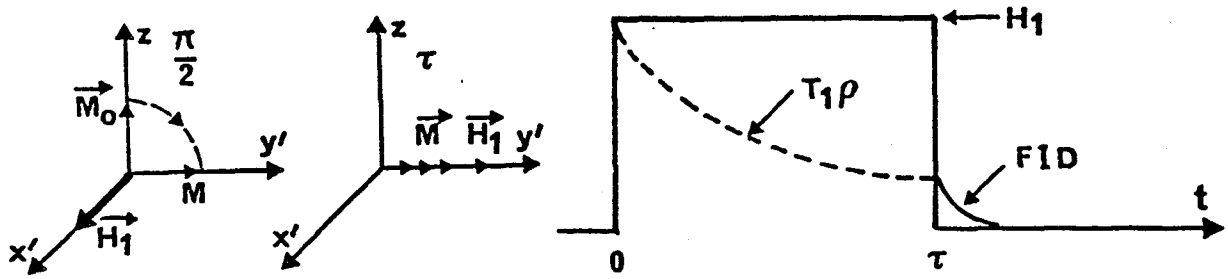


Figure : 9

II - INTERACTIONS DANS LE SOLIDE

En plus du champ magnétique permanent H_0 , les états quantiques des spins nucléaires sont affectés par de nombreuses interactions. Ces interactions se manifestent fortement dans le solide qui est constitué par des atomes proches et immobiles pendant un temps tel que les interactions spin-spin aient le temps de se manifester. Ce temps est de l'ordre du temps de relaxation spin-spin T_2 . Les principales interactions affectant le spectre RMN du solide sont les suivantes:

- Interaction dipolaire qui vient du fait qu'un moment magnétique associé à un spin crée, au niveau de son proche voisin, un champ magnétique qui s'ajoute vectoriellement au champ principal \vec{H}_0 .

- Déplacement chimique \mathcal{H}_c qui est dû au champ interne créé par les courants électroniques induits par l'application du champ \vec{H}_0 .

- Interaction quadripolaire \mathcal{H}_q qui provient de l'interaction du moment quadripolaire électrique eQ , pour les noyaux ayant un spin $I > \frac{1}{2}$, avec le gradient du champ électrique présent dans le solide.

- Couplage indirect \mathcal{H}_J qui a lieu par l'intermédiaire des liaisons atomiques.

- Influence des électrons célibataires \mathcal{H}_{is} : Dans les systèmes diamagnétiques, le couplage noyau-électrons provient du champ magnétique créé par le mouvement des charges électroniques (\mathcal{H}_c). En présence d'électrons célibataires, il faut aussi tenir compte des champs créés par le moment magnétique associé au spin électronique.

Vu l'importance, dans notre travail, de l'influence de l'effet quadripolaire et de l'anisotropie du glissement chimique sur le spectre RMN ^{51}V du solide, nous allons détailler uniquement ces deux points.

II.1 - Effets quadripolaires

Tout noyau de spin $I > \frac{1}{2}$ possède, en plus d'un moment magnétique qui interagit avec le champ magnétique \vec{H}_0 (effet Zeeman), un moment électrique quadripolaire eQ . Ce dernier moment se couple aux gradients du champ électrique pour donner ce qu'on appelle l'interaction quadripolaire \mathcal{H}_Q .

Le gradient du champ électrique a toujours une origine interne due à la distribution des charges électriques proches du noyau. Le moment électrique quadripolaire agit comme une sonde pour le champ électrique interne dans l'étude des solides.

Lorsque l'énergie d'interaction quadripolaire est faible devant l'énergie Zeeman (cas des champs forts), les effets quadripolaires se traitent en perturbations qui modifient les énergies des niveaux et font éclater le spectre en plusieurs raies.

I.1.1 - Hamiltonien

$$\hbar \mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{ 3I_z^2 - I(I+1) + \eta (I_x^2 - I_y^2) \}$$

où: $\eta = \text{constante d'asymétrie} = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad 0 \leq \eta \leq 1$

V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} sont les 3 composantes diagonales du gradient du champ électrique suivant ses 3 axes principaux.

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$$

$$V_{zz} = eQ$$

Q mesure l'écart à la symétrie sphérique de la distribution des charges nucléaires.

II.1.2 - Spectres à champ fort

L'interaction quadripolaire traitée en perturbation de l'interaction Zeeman, déplace les niveaux d'énergie et fait éclater la raie de résonance unique (en l'absence de l'effet quadripolaire) en $2I$ composantes (fig.10).

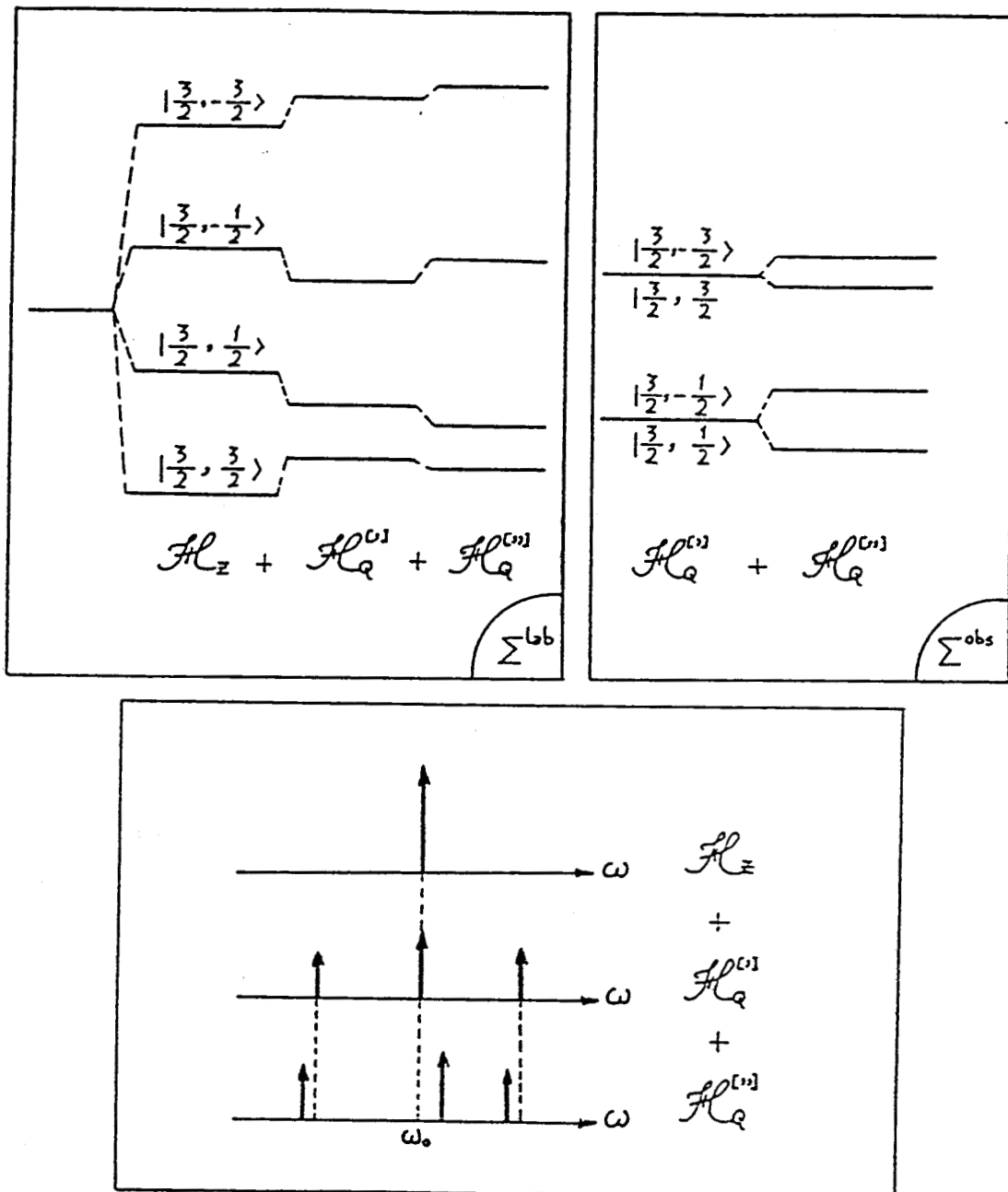


Figure : 10 Niveaux d'énergie et spectre d'un spin $I=3/2$.

Au premier ordre, on montre que le centre de gravité des niveaux d'énergie n'est pas déplacé; les niveaux correspondant à $+m$ et $-m$ sont déplacés de la même grandeur. Il en résulte que la raie $+1/2 - -1/2$ n'est pas déplacée dans le cas d'un spin demi-entier.

Au second ordre, les niveaux $m = +1/2$ et $m = -1/2$ sont déplacés d'une valeur égale mais opposée. La raie centrale se trouve donc elle aussi déplacée.

II.1.3 - Spectres de poudre

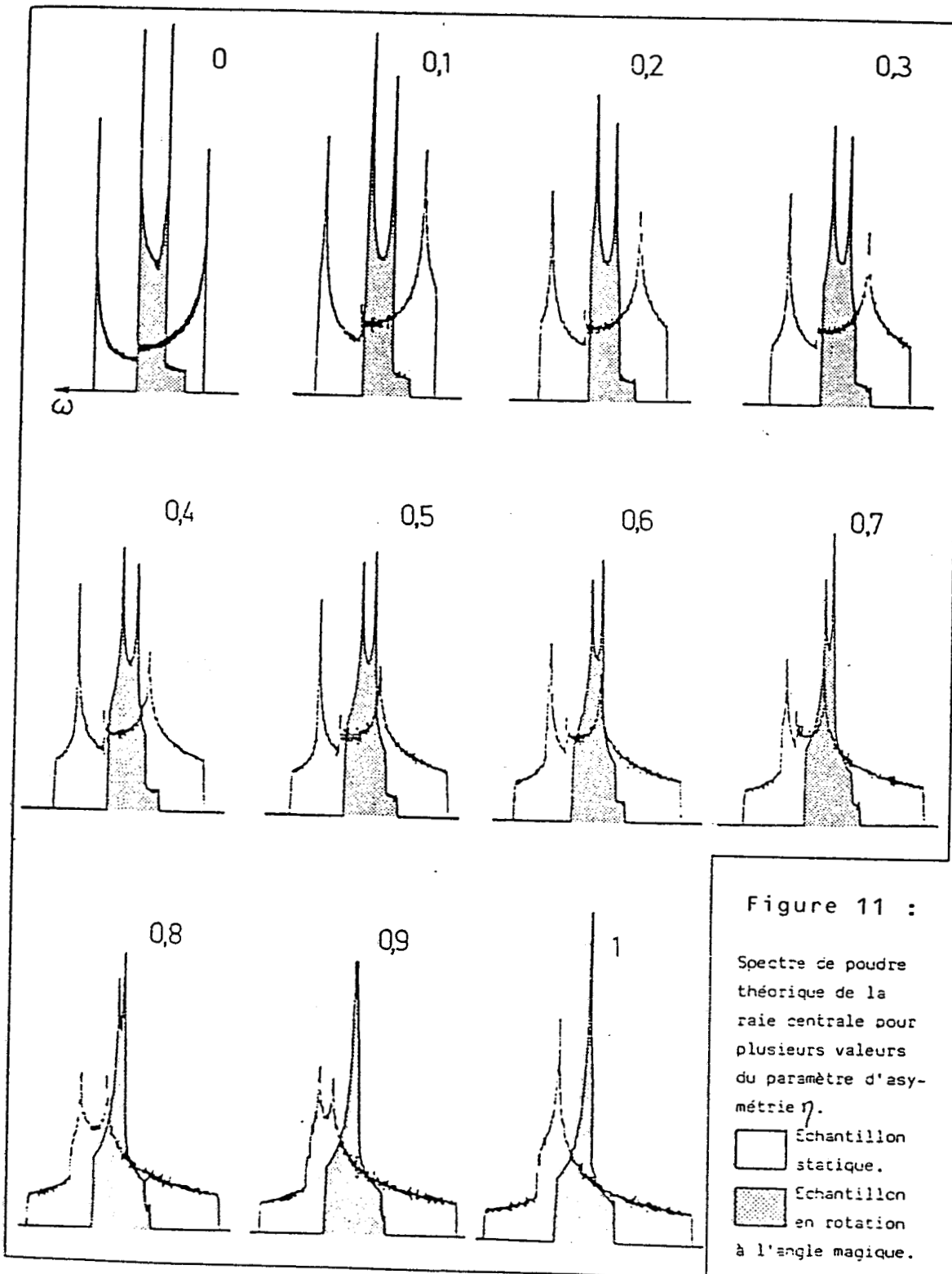
La distribution aléatoire des orientations des cristallites constituant une poudre entraîne une distribution continue des fréquences de transition qui élargit le spectre tant au premier ordre (satellites) qu'au second ordre (raie centrale). On calcule alors la forme de la raie en superposant les contributions de chaque transition pour toutes les orientations possibles.

Souvent, les satellites sont répartis sur une plage de fréquence tellement large que les ailes deviennent inobservables. La figure 11 montre un modèle de la forme théorique de la raie centrale d'un spectre de poudre pour plusieurs valeurs de η .

Le spectre théorique de la raie centrale dans le cas d'une poudre, montre la présence de deux maximums (points singuliers). La position de ces points dépend du paramètre de symétrie, du gradient de champ électrique et du rapport ω_p^2/ω_0 . Lorsque le champ magnétique \vec{H}_0 augmente, ce rapport diminue et le spectre de poudre devient plus fin.

Lorsque l'échantillon est tourné à l'angle magique, la largeur de raie est réduite d'un facteur de 2 à 4. Le centre de gravité des spectres de poudre ne change pas quand l'échantillon est tourné à l'angle magique, mais il varie avec la valeur de η :

$$\omega_c - \omega_0 = -\frac{1}{5} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \frac{\omega_p^2}{6\omega_0} \{I(I+1) - \frac{3}{4}\}$$



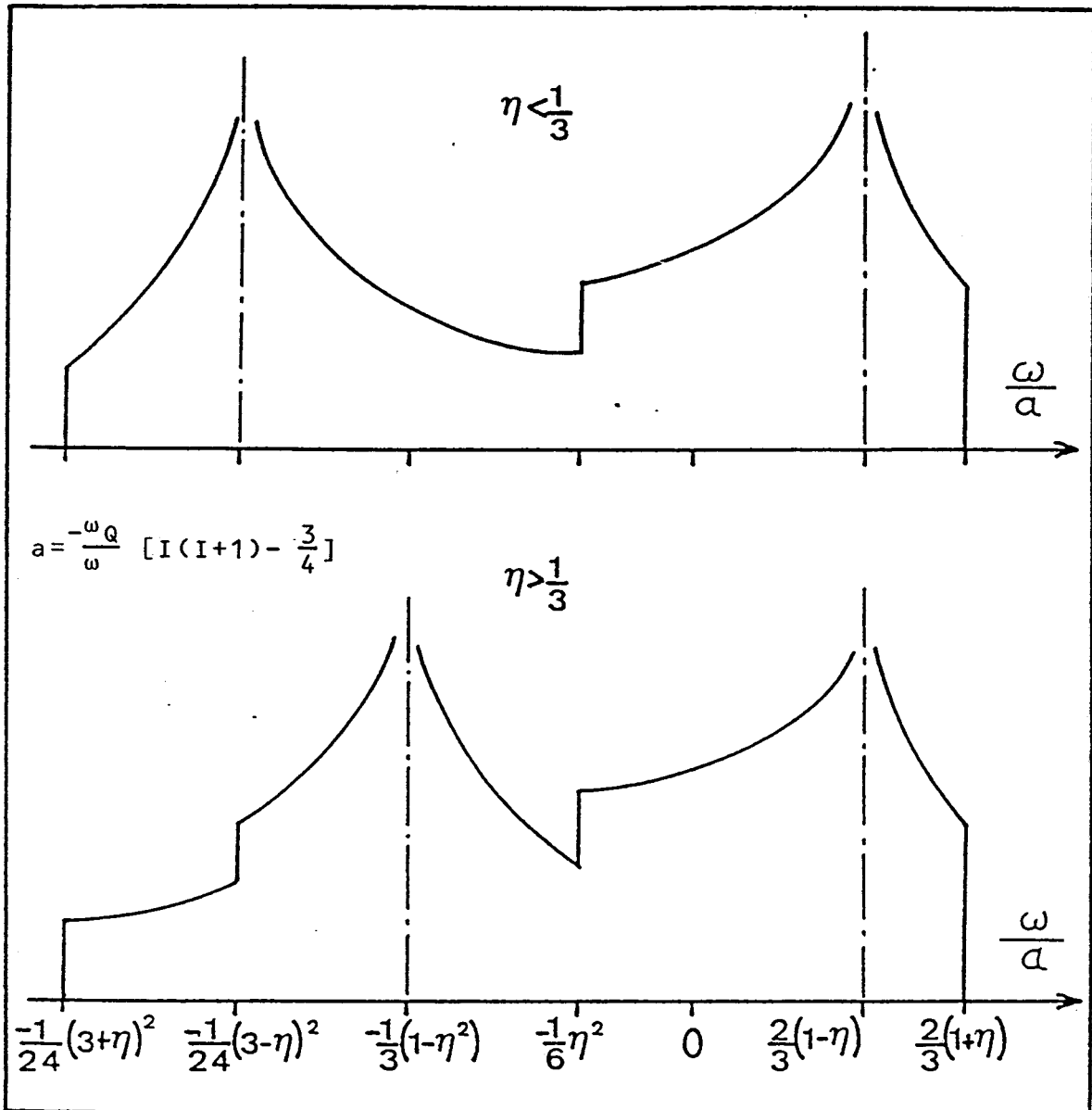


Figure 12 : Spectre de poudre théorique de la raie centrale d'un échantillon statique.

II.1.4 - Réponse temporelle d'un spin quadripolaire à une impulsion d'excitation

En RMN mode pulsé, on supposait que l'impulsion d'excitation des spins, caractérisée par une amplitude $\omega_1 = \gamma H_1$ et une durée d'application t_1 , est une fonction delta. On négligeait donc l'évolution des spins pendant la durée t_1 . Cette hypothèse n'est pas toujours valable dans l'étude d'un spin

quadripolaire. Plus généralement, on distingue deux régimes selon le rapport ω_Q/ω_1 . Si ce rapport est petit devant 1, tous les niveaux d'énergie seront irradiés; l'excitation est dite non-sélective. Dans le cas contraire, seul, seuls deux niveaux consécutifs sont irradiés; l'excitation est dite sélective. La durée de l'impulsion rendant le signal de la transition centrale maximum est définie par:

dans le cas d'irradiation sélective: $(I + \frac{1}{2})\omega_1 t_1 = \pi/2$

dans le cas contraire: $\omega_1 t_1 = \pi/2$.

Ces relations sont généralisées à tous les spins et toutes les transitions .

Il a été montré par ailleurs que l'intensité du signal de la transition centrale devient indépendante de l'interaction quadripolaire lorsque la durée de l'impulsion t_1 est faible.

La figure 13 représente l'évolution de l'intensité de la raie centrale pour les cas: $I = 3/2, 5/2, 7/2$ et $9/2$. Les calculs numériques sont effectués avec une valeur de $\omega_1/2\pi = 50$ KHz. ω_Q est un paramètre de calcul. Cette étude (P.P.Man) montre une diminution du maximum de l'intensité et de la durée de l'impulsion t_1 associée à ce maximum, quand la valeur ω_Q croît.

De manière générale, pour comparer les intensités des signaux d'un noyau pouvant se trouver dans plusieurs gradients de champ électrique différents, il faut les exciter avec une durée d'impulsion assez courte (de l'ordre de 0,5 μ s).

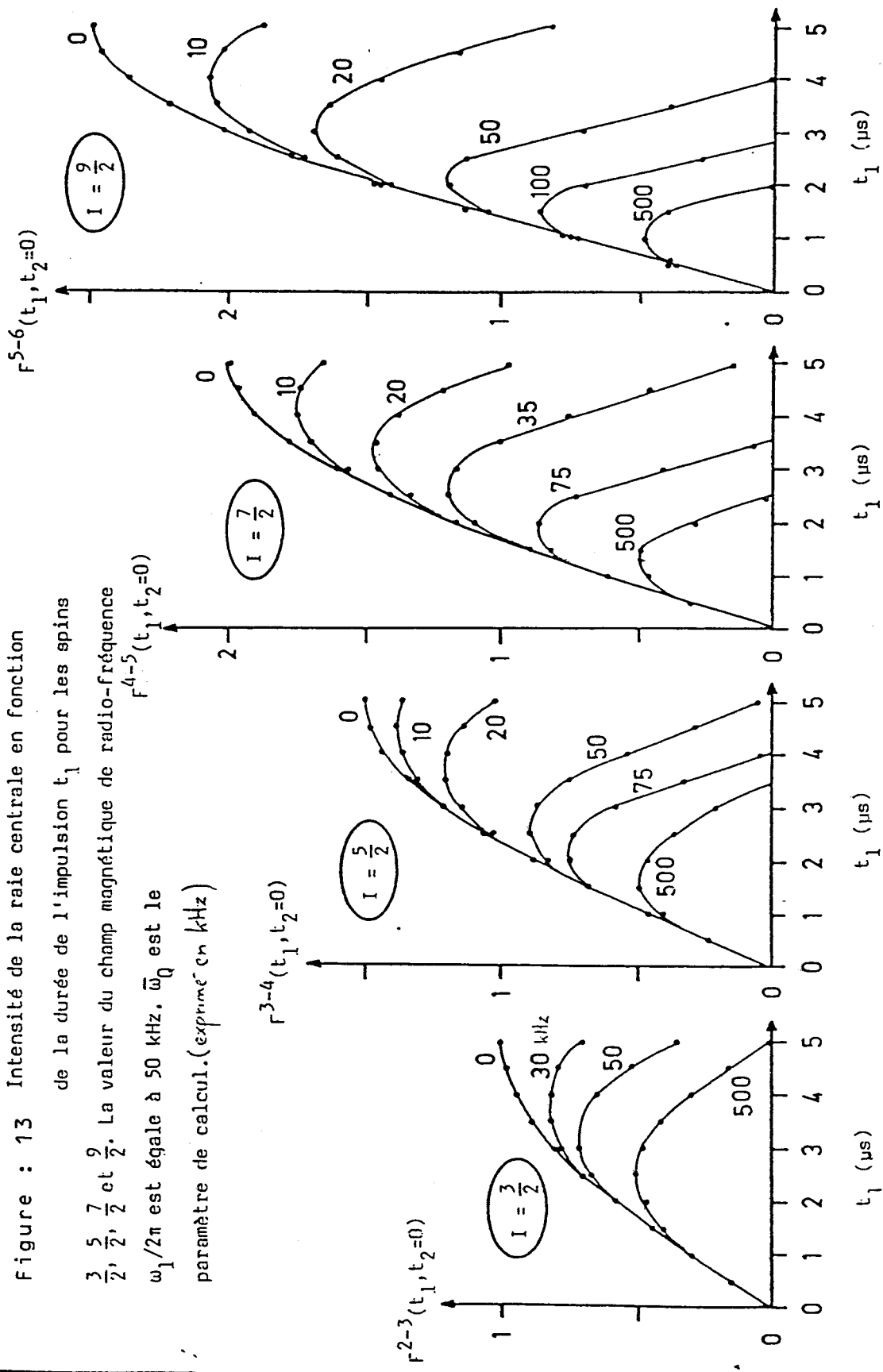
II.2 - Interaction de déplacement chimique

L'interaction du déplacement chimique est très faible par rapport à celle de Zeeman et en conséquence, peut être traitée par une théorie de perturbation au premier ordre:

$$H_c(t) = \hbar \vec{H}_0 \cdot \vec{\sigma}_k \gamma_k \sigma^{k_{zz}}(t) I^k_z$$

$\sigma^{k_{zz}}$ est la composante suivant oz du tenseur du déplacement chimique de l'atome k dans le référentiel du laboratoire et peut s'exprimer par rapport aux valeurs principales du tenseur:

Figure : 13 Intensité de la raie centrale en fonction de la durée de l'impulsion t_1 pour les spins $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, $\frac{7}{2}$ et $\frac{9}{2}$. La valeur du champ magnétique de radio-fréquence $\omega_1/2\pi$ est égale à 50 kHz. $\bar{\omega}_Q$ est le paramètre de calcul. (exprimé en kHz)

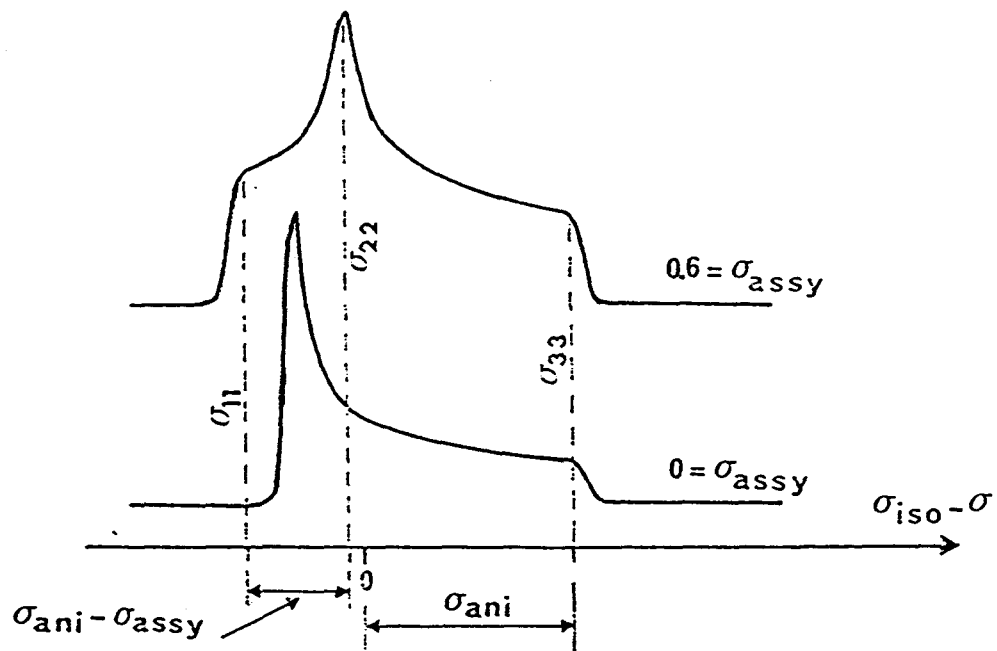


$$\sigma_{zz}(t) = \sigma_{iso} + \sigma_{ani}(3\cos^2\theta_k - 1) + \sigma_{assy}\sin^2\theta_k\cos 2\phi_k$$

σ_{iso} est le déplacement chimique isotrope, σ_{ani} est l'anisotropie du déplacement chimique et σ_{assy} le paramètre d'asymétrie. $\theta_k(t)$ et $\phi_k(t)$ décrivent la position de \vec{H}_0 par rapport aux axes principaux du tenseur $\vec{\sigma}(t)$.

Dans le cas d'une poudre, toutes les orientations possibles pour les cristallites sont présentes et toutes les valeurs de $\sigma_{zz}(t)$ correspondantes sont observées simultanément. La figure suivante montre l'élargissement de la raie de résonance et son éclatement en deux (symétrie axiale) ou trois composantes (symétrie faible).

Par rotation suffisamment rapide à l'angle magique, cette anisotropie peut être éliminée et les raies seront beaucoup plus fines.



σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} sont les valeurs principales du tenseur $\vec{\sigma}(t)$

Consulter:

- 1 - A. ABRAGAM,
Les principes du magnétisme nucléaire, PUF (1961)
- 2 - M. MEHRING,
Principles of high resolution NMR in solids (2^{ème} édition),
Springer - Verlag (1983)
- 3 - V.H. SCHMIDT,
Proc. Ampere Int. Summer School II,75 (1971)
- 4 - A. SAMOSON et E. LIPPMAA,
Phys. Rev. B28, 6567 (1983)
- 5 - P.P. MAN,
Thèse d'état, Paris 6 (1986)

ANNEXE II

Reprinted from *The Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92, 1230.
Copyright © 1988 by the American Chemical Society and reprinted by permission of the copyright owner.

Characterization by ^{51}V Solid-State NMR, Laser Raman, and X-ray Photoelectron Spectroscopy of Vanadium Species Deposited on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

L. R. Le Coustumer,[†] B. Taouk,[†] M. Le Meur,[‡] E. Payen,^{††} M. Guelton,[†] and J. Grimblot^{*†}

Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.A. C.N.R.S. No. 402, and Laboratoire de Spectrochimie Infra-Rouge et Raman, L.P. C.N.R.S. No. 2641, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France (Received: March 18, 1987; In Final Form: September 21, 1987)

By use of a fluidized bed technique, two series of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples have been prepared with a vanadate solution at pH 4 or 10. Considering that, for all the prepared samples, an equilibrium between the vanadate species in solution and those adsorbed on the alumina surface exists, the deposited vanadate species are well dispersed. They have been characterized by ^{51}V solid-state NMR and laser Raman spectroscopy. It was concluded in particular that a strong interaction exists between the oxovanadate species and the support during the impregnation step. The structure of those adsorbed species depends on the pH of the impregnating solution: at pH 10 the major adsorbed species is in a distorted tetrahedral symmetry, whereas at pH 4 the adsorbed species is mainly a polyoxovanadate-like species with vanadium in a distorted octahedral environment. Hydration-dehydration reactions of the supported oxovanadium species have also been evidenced.

Introduction

Vanadium pentoxide (V_2O_5)-based catalysts are extensively used in industry for the heterogeneous oxidation of aromatic hydrocarbons^{1,2} or transformation of SO_2 into SO_3 . A large part of the research activity on these catalysts concerns the role played by

the promoters and additives or by the carrier when V_2O_5 is supported. In particular, the $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ system has been largely investigated by using numerous techniques.^{2,3} It was concluded

(1) Hucknall, D. J. In *Selective Oxidation of Hydrocarbons*; Academic: New York, 1974; 153.

(2) Haber, J. In *Surface Properties and Catalysis by Non-Metals*; Bonnelle, J. P., Delmon, B., Derouane, E., Eds.; Reidel, Dordrecht, Netherlands, 1983; 19.

* Author to whom correspondence should be addressed.

[†] Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène.

[‡] Laboratoire de Spectrochimie Infra-Rouge et Raman.

that the anatase form of TiO₂ gives the best catalysts, but the exact role of this support is still a matter of debate. On the other hand, the interaction of V₂O₅ with other supports, although less studied, has also been investigated. In particular, it was shown, on a γ -Al₂O₃ support (180 m²·g⁻¹), that the "V₂O₅ monolayer" was achieved up to 11.9 wt %, which corresponds to ca. 4.5 V atom·nm⁻².⁴ By laser Raman spectroscopy (LRS), monomeric tetrahedral vanadates and two-dimensional polymeric networks in which V is in an octahedral environment are found at medium V loading, whereas V₂O₅ was detected at higher loading.⁵ The stability of this two-dimensional vanadate phase is dependent on the nature of the carrier (Al₂O₃, CeO₂, Cr₂O₃, SiO₂, or TiO₂).⁶ Moreover, change of the V=O bond strength when supporting V₂O₅ was also evidenced.⁷ Numerous examples in the literature concerning supported oxide catalysts have pointed out the crucial role of the preparation procedure to obtain defined phases or structures in the final form catalyst. In particular, the role of pH and the nature of the species present in the impregnating solution have been largely studied.^{8,9}

Recently we have impregnated γ -Al₂O₃ with vanadate ions in a solution at fixed pH. By X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) the limit for a monolayer coverage was estimated and corresponded to 0.326 V₁₀O₂₇(OH)⁵⁻ like species per nanometer squared of support surface area. This value was compared with adsorption results of other isopolyanions.¹⁰ In this work, we report new complementary results obtained by ⁵¹V solid-state NMR and laser Raman Spectroscopy with the objective of identifying the vanadium oxo species deposited by impregnation on γ -Al₂O₃ and of following their structural modifications during the successive drying and calcination steps. As the polymerization state of the vanadate ions is dependent on the pH of the impregnating solution, we examined samples prepared at pH 4 and 10. Emphasis will be placed on the demonstration of the usefulness of combining NMR and LRS to study the preparation steps of such catalysts.

Experimental Section

The alumina support was used as 1.5-mm-diameter spheres with the following characteristics: BET area of 190 m²·g⁻¹ and pore volume of 0.93 cm³·g⁻¹. This support was impregnated at constant pH and room temperature by a solution of ammonium vanadate (NH₄VO₃ from Merck) by a fluidized bed technology previously described.¹¹ The nitric acid or ammonia was added for regulating pH around a preset value. Their concentration (1 M) was high enough to neglect dilution effects. After impregnation, the wet samples (w) were dried (d) at 383 K and at last calcined (c) under an oxygen stream at 723 K.

⁵¹V NMR spectra were recorded on a CXP 100 Bruker spectrometer at 26.289 MHz. The spectral width was 125 kHz. The frequency offset was chosen sufficiently large to prevent interferences of ⁵¹V signals with the folding back ²⁷Al peaks. A 22.5°

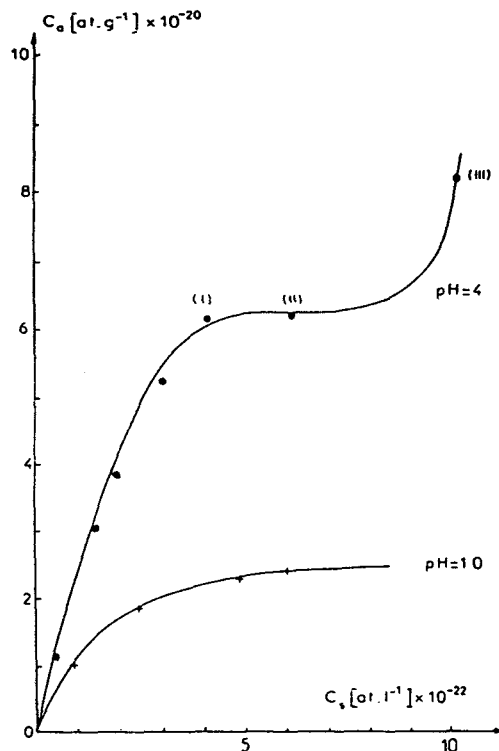


Figure 1. Amount of vanadium adsorbed (C_a) on alumina as a function of the vanadium concentration (C_s) for two pH values.

pulse angle and a 0.5-s repetition time were used. This pulse angle value corresponds to the maximum of intensity for the selective irradiation of the central line ($-1/2, 1/2$) for spin $7/2$.¹² For comparison, some spectra have also been recorded with a 90° pulse angle. The spectra were obtained by using quadrature detection. Differences between sample and probe free induction decays were obtained before exponential multiplication with a 100-Hz line broadening. The first moments of the lines were calculated in order to determine the isotrope chemical shifts. The reference chosen ($\delta = 0$) was liquid VOCl₃.

The Raman spectra were recorded with the Raman microprobe (Mole). The 488-nm emission line from a Spectra Physics laser (Model 95) was used for excitation at a power of ≈ 1 mW (measured at the sample). The reported frequencies were measured with an accuracy of ± 2 cm⁻¹.

Results and Discussion

Impregnation and XPS Results. The trioxovanadate ions, in aqueous solutions, evolve toward anionic species whose degree of aggregation strongly depends on both pH and vanadium concentration.¹³ Within our experimental conditions (concentration above 10⁻³ M), the major species is the VO₄³⁻ ion at pH higher than 13, whereas the decameric ion V₁₀O₂₇(OH)⁵⁻ becomes the dominant species at pH values of about 4.⁸ In parallel, the alumina surface may be negatively or positively charged, depending on the pH of the surrounding aqueous medium. It is well accepted that, in general, the region for which the surface is neutral is between pH 6 and 8.^{8,9,14} Therefore, adsorption of anionic species is favored at low pH when the Al₂O₃ surface charge is positive. This result is clearly indicated in Figure 1, in which the vanadium adsorption isotherms are presented for two pH values of the solution. The adsorbed vanadium amounts are larger at pH 4

(3) See for example: (a) Inomata, M.; Mori, K.; Miyamoto, A.; UL, T.; Murakami, Y. *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 754. (b) Kozłowski, R.; Pettifer, R. F.; Thomas, J. M. *Ibid.* 1983, 87, 5172. (c) Wachs, I. E.; Chan, S. S.; Chersich, C. C.; Salem, R. Y. In *Catalysis on the Energy Scene*; Kaliaguine, S.; Mamayed, A., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1984; 275. (d) Wachs, I. E.; Salem, R. Y.; Chan, S. S.; Chersich, C. C. *Appl. Catal.* 1985, 15, 339. (e) Bond, G. C.; Zurita, J. P.; Flamerz, S.; Gellings, P. J.; Bosch, H.; Van Ommen, J. G.; Kip, B. J. *Appl. Catal.* 1986, 22, 361.

(4) Nag, N. K.; Chary, K. V. R.; Reddy, B. M.; Rao, B. R.; Subrahmanyam, V. S. *Appl. Catal.* 1984, 9, 225.

(5) Roozeboom, F.; Medema, J.; Gellings, P. J. G. *Z. Phys. Chem. (Munich)* 1978, 111, 215.

(6) Roozeboom, F.; Mittelmeijer-Hazeleger, M. C.; Mouljijn, J. A.; Medema, J.; De Beer, V. H. J.; Gellings, P. J. *Phys. Chem.* 1980, 84, 2783.

(7) Iwamoto, M.; Furukama, H.; Matsukami, K.; Takenaka, T.; Kagawa, S.; *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 3719.

(8) Li, Wang; Hall, K. W. *J. Catal.* 1982, 77, 232.

(9) Hall, K. W. In *Proceeding of the Climax Fourth International Conference on the Chemistry and Use of Molybdenum*; Barry, H. F., Mitchell, P. C. H., Eds.; Climax Molybdenum Co.: Ann Arbor, MI, 1979; 224.

(10) Meunier, G.; Mocaer, B.; Kasztelan, S.; Le Coustumer, L. R.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P. *Appl. Catal.* 1986, 21, 329.

(11) Kasztelan, S.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P.; Payen, E.; Toulhoat, H.; Jaquin, Y. *Appl. Catal.* 1983, 91, 7.

(12) Abragam, A.; In *The Principles of Nuclear Magnetism*; Clarendon Press: Oxford, England, 1960.

(13) (a) Pope, M. T.; Dale, B. W. *Q. Rev., Chem. Soc.* 1968, 22, 527. (b) O'Donnell, S. E.; Pope, M. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1976, 2290. (c) Heath, E.; Howarth, O. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, 1105.

(14) (a) Ahmed, S. M. *J. Phys. Chem.* 1969, 73, 3541. (b) Vordonis, L.; Koutsokos, P. G.; Licourghiotis, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 1309.

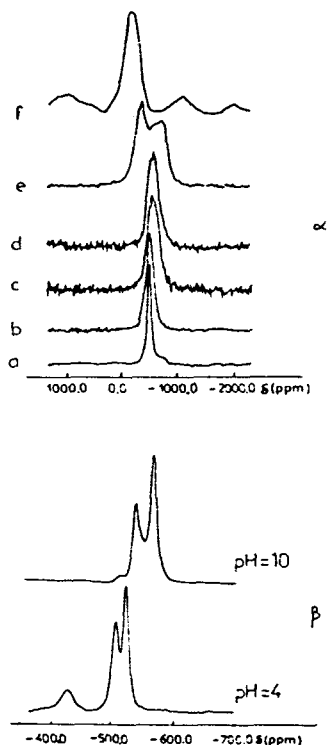


Figure 2. (α) ^{51}V NMR spectra of reference compounds: (a) K_3VO_4 ; (b) Na_3VO_4 ; (c) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$; (d) $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$; (e) NH_4VO_3 ; (f) V_2O_5 (number of scans, 500). (β) ^{51}V NMR spectra of 10^{-1} M impregnating solutions for two pH values (number of scans, 1000).

TABLE I: ^{51}V NMR Shifts and Line Widths of Reference Compounds

ref compd	first moment, ppm	$\Delta\nu^{1/2}$, ppm
K_3VO_4	-565	86
Na_3VO_4	-565	158
$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	-590	238
$\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$	-630	238
NH_4VO_3	-605	538
V_2O_5	-285	314

(results from ref 10) than at pH 10, which implies that a change in the nature of the interacting V species occurs between pH 4 and pH 10. The equilibrium loadings correspond, respectively, to 6.2×10^{20} and 2.2×10^{20} V at g^{-1} . These vanadium uptakes at equilibrium are quite comparable to the data reported by Hall et al.⁸ at a similar pH value and closely resemble Mo adsorption isotherms.⁹⁻¹¹ The XPS results obtained on the samples prepared by vanadate adsorption at pH 4 have been previously presented.¹⁰ In particular, the sample containing 6.2×10^{20} V at g^{-1} (plateau I to II, see Figure 1) agrees well with the model of a monolayer vanadate dispersion. For point III in Figure 1 it can be concluded that accumulation and polymerization of vanadate species within the pores of the carrier occur. Analogous to this discussion, it is assumed that vanadate ions of the samples prepared at pH 10 are also well dispersed, as the upper limit of loading is 3 times less than that corresponding to the plateau I to II. It is therefore of interest to spectroscopically analyze the modifications of the vanadium-adsorbed species when the preparation is conducted at pH 4 and 10.

NMR Results. The NMR studies of quadrupolar nuclei are often difficult (due to broad signals) and the results are not always easy to interpret as recently demonstrated by Mastikhin et al.¹⁵ Meanwhile few results on supported catalysts have been reported. Among them, the example of a vanadia-silica system can be quoted.¹⁶ Analysis of the spectra obtained with our samples has

(15) (a) Mastikhin, V. M.; Lapina, O. B.; Krosilnikov, V. N.; Ivakin, A. A. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1984, 24, 119. (b) Mastikhin, V. M.; Lapina, O. B.; Simonova, L. G. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1984, 24, 127.

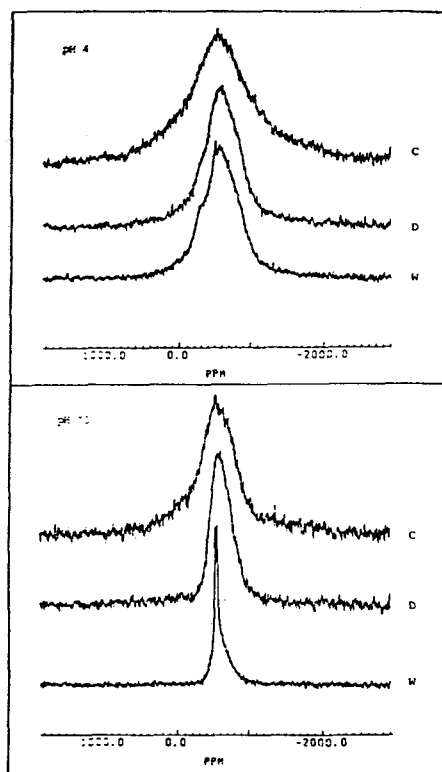


Figure 3. Typical ^{51}V NMR spectra of impregnated alumina: wet (w), dried (d), and calcined (c). The number of scans are, respectively, 100 000, 40 000, and 100 000 for the pH 4 w, d, and c samples, and 10 000, 40 000, and 100 000 for the pH 10 w, d, and c samples.

TABLE II: V NMR Parameters of Vanadium-Impregnated Alumina

pH	samples ^a	first moment, ppm	$\Delta H_{1/2}$, kHz
4	wet impregnated support (w)	-544 (-317, -583) ^b	16.40
	dried support (d)	-636	14.83
	calcined support (c)	-648	24.21
10	wet impregnated support (w)	-614	6.76
	dried support (d)	-644	9.36
	calcined support (c)	-536	15.67

^a All these samples were impregnated from a 10^{-1} M solution, which corresponds to $C_S = 6 \times 10^{22}$ at L^{-1} of the plateau region in Figure 1.

^b These values correspond to the chemical shifts of the observed broad line and shoulder.

been carried out by comparison with structurally well-known compounds such as K_3VO_4 , Na_3VO_4 , NH_4VO_3 , $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, and $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Figure 2). These crystals have various degrees of distortion inside the vanadium tetrahedral symmetry. Vanadium in the pentoxide V_2O_5 is in a distorted octahedral symmetry and was also used as a reference. In Table I are reported the chemical shifts relative to VOCl_3 and the line widths of the reference compounds.

The NMR experimental results reported in Figure 3 can be described as follows: For the wet sample (w), we observe a set of two signals:

(I) The broad signals are assigned to the species strongly bound to the carrier.

(II) The narrow peaks can be attributed to the free species as they are comparable to the observed ones in the case of species present in the solution at the same pH of preparation (Figure 3).

We can also deduce from these observations that the vanadate species are already strongly adsorbed on the support during the first impregnation stage (before the drying and calcination steps) when the support is immersed in the impregnating solution. Moreover the line width of the signals (Table II) of the samples

(16) Zamaraev, K. I.; Mastikhin, V. M. *Colloids Surf.* 1984, 12, 401.

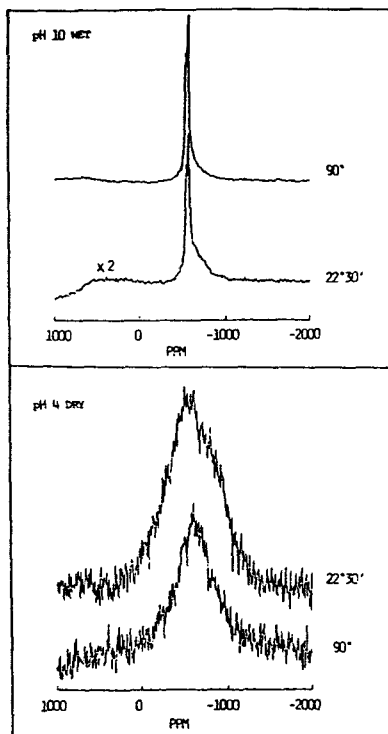


Figure 4. Dependence of the pulse angle on the signal intensities.

prepared in acidic solution (pH 4) is larger than that of samples obtained in a basic medium (pH 10). The larger line width for acidic preparations could be related to a lower symmetry of the adsorbed species.

For the samples prepared at pH 10, it appears that the isotropic chemical shifts do not change very much as a function of the investigated preparation stage (wet, dried, or calcined) and are always small so that the adsorbed species may be located in a tetrahedral environment. Nevertheless, distortion of the tetrahedron is more significant when the sample is dried or calcined as the line width increases along the sequence of preparation. It is significant that the wet sample (w) exhibited an increase in the signal intensity when the pulse angle is 90° (in contrast with the other samples, see below, Figure 4). This observation corroborates the existence of very mobile vanadium species in the sample.

The pH 4 prepared samples have very broad signals with a little shoulder at ca. -295 ppm (similar to V_2O_5). This shoulder could be attributed to the vanadium atom in an octahedron¹⁶ or to a quadrupolar splitting. Indeed, at 100 MHz, chemical shift anisotropy, dipolar broadening, and quadrupolar splitting (first and second order) may exist.

To determine the magnitude of the quadrupolar splitting, it is significant to observe that intensities of the various lines increase when the pulse angle varies from 90° to 22.5° (Figure 4, pH 4 dry sample). Thus, for all our samples, except for the pH 10 w sample, the quadrupolar splitting is large, and the first-order quadrupolar satellites completely disappear. On the spectra obtained with the reference compounds of tetrahedral symmetry (Figure 2) effectively we do not observe any satellite, whereas on the octahedral reference spectrum (pure V_2O_5) some wide satellites are observed but the central line is very intense. Consequently, only the central lines are detected on our samples.

The second-order quadrupolar splitting, which can affect the central line, appears only on the reference compound NH_4VO_3 with the high tetrahedral distortion. For classical octahedral compounds (i.e. V_2O_5), it is not detected because the asymmetry parameter is very low compared to tetrahedral compounds.^{17,18} On this basis, the signals observed on our samples seem to be mainly influenced by chemical shift anisotropy and/or dipolar

TABLE III: Vibrational Assignment of Vanadium Oxygen Bonds Observed by LRS

$\Delta\nu$, cm^{-1}	assign of the stretching mode
1005-940	ν , $\text{V}=\text{O}$
945-935	ν , VO_2^+ free
945-915	ν_s , VO_2
910-905	ν_{as} , VO_2
877	ν_s , VO_3
830	ν_s , VO_4^{3-}
850-630	ν_{as} , VOV
700-450	ν_s , VOV

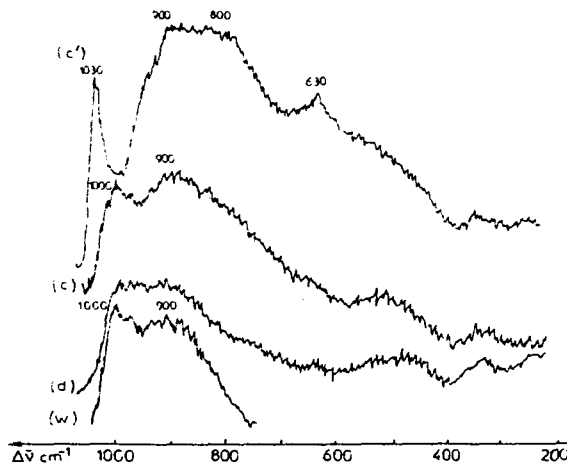


Figure 5. LRS spectra of alumina-supported vanadium oxide prepared at pH 4 for different steps of preparation: (w) wet, (d) dried, (c) calcined and transferred in air, and (c') calcined and kept under O_2 .

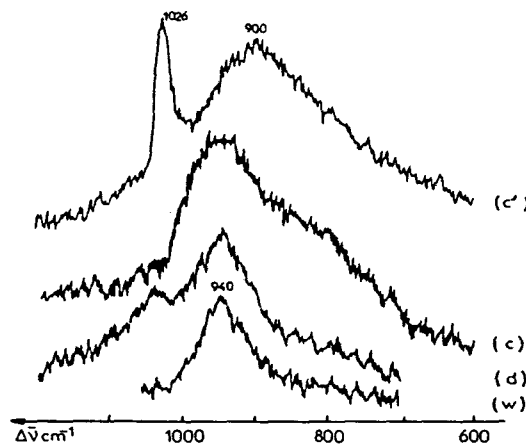


Figure 6. LRS spectra of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples prepared at pH 10 with the same preparation steps given for Figure 5.

broadening. They therefore can be correlated to different adsorbed surface species. Hence, the shoulder at -295 ppm can be assigned to octahedral vanadium species with low distortion. However, the signal cannot be assigned entirely to an octahedral framework species because the line shape is not identical with that observed in the pure octahedral compound. So two hypotheses can be formulated for these pH 4 prepared samples:

(I) Both octahedral and tetrahedral species are located on the carrier surface, namely the decavanadate ion with other less aggregated oxo species.

(II) The "octahedral species" lay on the surface with a highly distorted structure due to the bonds formed with alumina. This induces a drastic change in the line width.

In conclusion, by ^{51}V solid-state NMR a clear distinction between the major adsorbed species is possible: distorted tetrahedral V species at pH 10 and a more aggregated and/or distorted structure at pH 4.

LRS Analysis. For several years, laser Raman spectroscopy (LSR) has been considered as a valuable tool for studying supported catalysts.¹⁹ The LRS study of vanadate compounds in

(17) Gornostansky, S. D.; Stager, C. V. *J. Chem. Phys.* 1967, 46, 4959.

(18) Segel, S. L.; Creel, R. B. *Can. J. Phys.* 1970, 48.

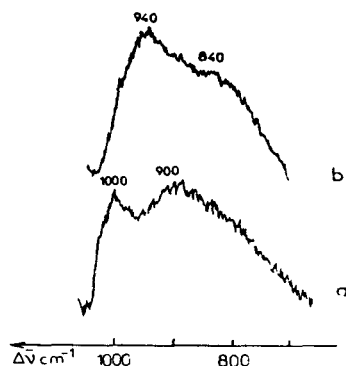


Figure 7. LRS spectra of calcined samples (c) prepared at pH 4 and with different vanadium loadings: (a) 2.5% V and (b) 5.2% V.

solid state or in aqueous solution allowed us, in relation with other results presented in the literature,²⁰ to correlate the spectral regions to isolated vibrators belonging to chemical species. In Table III are presented the characteristic wavenumbers for oxovanadium species and their different assignments.

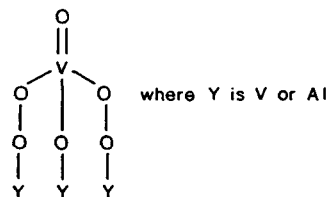
From the observed similarity between the spectra w, d, or c of Figures 5 and 6, we can confirm that during the impregnation step a strong interaction between the vanadium species in solution and the support immediately occurs, contrary to the case of Mo-Al₂O₃.²¹ This result agrees well with that obtained by NMR analysis. Yet a change of the pH of the impregnating solution modifies some characteristics of the spectral lines.

First, in basic medium, at pH 10 (Figure 5) the samples show a 940-cm⁻¹ line with a shoulder at 830 cm⁻¹. Those two bands are assigned to a distorted V^V species in a tetrahedral environment by comparison with the VO₄³⁻ ion spectrum²² or with other results obtained on adsorbed oxomolybdate or tungstate on Al₂O₃.¹⁶ The interaction with the carrier increases the bond order of the V=O (terminal) bond, so that we observe a shift to higher wavenumber of its stretching mode (940 cm⁻¹). This result agrees with those obtained by Roozeboom et al.⁵ for low-loading samples. On V-TiO₂ samples prepared by the grafting method, a band at 940 cm⁻¹ has been also detected.²³ In those samples (4% V₂O₅-TiO₂, anatase form), Kozłowski et al.²⁴ consider from extended X-ray absorption fine structure measurements the existence of tetrahedral adsorbed monomeric species. In that case, the authors consider that the structural unit of the vanadium oxide monolayer has V=O bonds and two bridging bonds with the support (V—O—Al bonds). In this pH region (pH 10) the major vanadate ion is VO₄³⁻.^{8,11,13} However, presence of the V₂O₇⁴⁻ ion would also be expected.²² In fact, when the total concentration of vanadium in solution is changing, an equilibrium between VO₄³⁻ and V₂O₇⁴⁻ species appears.²² The same phenomenon occurs probably by impregnating the alumina; there is a negative concentration gradient between the support and the solution which favors the monomeric component. So it is not surprising that we find the characteristics of those tetrahedral species adsorbed on the support in the NMR and LRS results.

The LRS spectra of samples prepared at pH 4 are presented in Figure 6, in which two bands at 900 and 1000 cm⁻¹ are observed. These spectra are similar to that of the decavanadate ion in

aqueous solution. The line at 1000 cm⁻¹ can be assigned to the stretching mode of the V=O(t) terminal bond. In addition, a line at ca. 530 cm⁻¹ is assigned to the symmetric stretching mode of the V—O—V bridge. This point is in agreement with the hydrothesis formulated to interpret the results obtained by NMR: i.e. for these higher vanadium loadings, a polymeric species is located on the carrier surface. Despite the fact that at this pH value (pH 4) and within the concentration range used no depolymerization occurs in solution, lowering of the vanadium loading below the monolayer saturation corresponds to the detection of a band at 940 cm⁻¹, which was assigned to a tetrahedral species (Figure 7). Therefore, in contact with Al₂O₃ some depolymerization may occur, probably by concentration variations in the vicinity of the support surface.

It is now well-known that the major Raman lines observed for oxomolybdate, oxotungstate, or oxovanadate species supported on γ -Al₂O₃ have a position that is dependent on the extent of hydration occurring in the supported phase.²⁵ Spectra c' of Figures 5 and 6 show the Raman spectra of samples calcined under dry oxygen (and maintained under these conditions during recording of the spectra). A shift of the major line toward a higher wavenumber is clearly evidenced. The line (1030 cm⁻¹) can be assigned to the stretching mode of a V=O(t) bond. Such a high wavenumber is found in the typical case of monomeric VOCl₃ (1036 cm⁻¹).²⁶ The shift of the Me=O stretching line toward lower wavenumber in condensed phases of molecules such as WOCl₃, MoOCl₃, ... has been explained by intermolecular interactions. Then the presence of the line at 1030 cm⁻¹ confirms the bidimensional nature of the supported species with free terminal V=O(t) group whose position is a function of the V loading. Similar dependences have been observed for Mo- and W-based catalysts and discussed in terms of interaction between the supported species.²⁷ Modeling of such a dehydrated phase has been already proposed for Mo- and W-based catalysts whatever the loading^{25b} and by analogy we consider the same structure for those oxovanadate species:



The hydration can proceed through coordinative adsorption of H₂O on an unsaturated site as Stencel et al.^{25a-27} have proposed. But a dissociative adsorption cannot be rejected.²⁸ In both cases, it induces a decrease of the V=O(t) bond order and a lowering of its stretching mode.

Conclusion

The amount of vanadium species adsorbed at equilibrium on a γ -Al₂O₃ surface is lower when the impregnation procedure is carried out at pH 10 instead of pH 4 but the XPS results of the samples prepared at pH 4¹⁰ indicated a good vanadium dispersion in a monolayer type structure. Therefore, the observed changes between these two series of samples were assumed to be due to a modification of the structure of the adsorbed species. As a matter of fact, ⁵¹V NMR and LRS, two techniques informative of molecular structure vanadium coordinence, have led to the following conclusions:

(25) (a) Stencel, J. M.; Makovsky, L. E.; Sarkus, T. A.; De Vries, J.; Thomas, R.; Mouljijn, J. A. *J. Catal.* 1984, 90, 314. (b) Payen, E.; Kasztelan, S.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P. *J. Raman Spectrosc.* 1986, 17, 233. (c) Chan, S. S.; Wachs, I. E.; Murrell, L. L.; Wang, L.; Hall, W. K. *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 5831.

(26) Schmidt, K. H.; Muller, A. *Coord. Chem. Rev.* 1974, 14, 115.

(27) Stencel, J. M.; Makovsky, L. E.; Diehl, J. R.; Sarkus, T. A. *J. Raman Spectrosc.* 1984, 15, 284.

(28) Ouafi, D.; Mauge, F.; Lavalley, J. C.; Payen, E.; Kasztelan, S.; Houari, M.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P. submitted for publication in *Catal. Today*.

(19) (a) Payen, E.; Barbillat, J.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P. *Spectrosc. Lett.* 1978, 12, 997. (b) Knozinger, H.; Jeziorowski, H. *J. Phys. Chem.* 1978, 82, 2002.

(20) (a) Griffith, W. P.; Lesniak, P. J. B. *J. Chem. Soc. A* 1969, 1066. (b) Gilson, T. R.; Bizri, O. F.; Cheatham, N. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, 291. (c) Botto, I. L.; Baran, E. J.; Pedregosa, J. C.; Aymonino, P. *J. Monatsh. Chem.* 1979, 110, 895. (d) Sanchez, C.; Livage, J.; Lucazeau, G. *J. Raman Spectrosc.* 1982, 12, 68. (e) Seetharaman, S.; Bhat, H. L.; Narayanan, P. S. *J. Raman Spectrosc.* 1983, 14, 401.

(21) Kasztelan, S.; Payen, E.; Toulhoat, H.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P. *Polyhedron* 1986, 5, 157.

(22) (a) Griffith, W. P.; Wickins, T. D. *J. Chem. Soc. A* 1966, 1087. (b) Griffith, W. P.; Lesniak, P. J. B. *J. Chem. Soc. A* 1969, 1066.

(23) Grzybowska, B., personal communication.

(24) Kozłowski, R.; Pettifer, R. F.; Thomas, J. M. *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 5172.

A strong interaction between the vanadium species in solution and the alumina surface occurs during the impregnation stage.

At pH 10, the major adsorbed species is a distorted tetrahedral vanadium entity.

At pH 4, the major adsorbed species is a polyoxovanadate species in which vanadium belongs to a distorted octahedral environment but the presence of monomeric species is not ruled out.

Hydration-dehydration sequences of the supported oxovanadium species are evidenced, similarly to those described for $\text{MoO}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{WO}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ systems.

Experiments are now underway to characterize the hydration-dehydration process by NMR.

Registry No. V_2O_5 , 1314-62-1; Al_2O_3 , 1344-28-1.

ANNEXE III

INVESTIGATION OF SILICA-SUPPORTED VANADIUM OXIDE CATALYSTS.
PREPARATION AND CHARACTERIZATION BY ^{51}V NMR AND XPS.

by B.TAOUK, M.GUELTON *, J.GRIMBLOT and J.P.BONNELLE

Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène,
U.A. C.N.R.S. N° 402
Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois
59655 Villeneuve d'Ascq Cédex (France)

ACCEPTED for publication in the Journal of Physical Chemistry

* to whom correspondence should be addressed.

ABSTRACT.

Characterization by ^{51}V NMR of the vanadium species adsorbed on silica-supported catalysts, prepared by impregnation of silica by solutions of ammonium vanadate at various pH values, has been followed from the initial step (impregnating solutions and wet samples) to the final step of preparation (calcined solids in dry air).

At first, by using the classical high resolution NMR, the major species both in the impregnating solutions and on the wet solids have been identified for the different initial pH and relative quantitative evaluations have been performed. Preparations at pH 11 give a major proportion of tetrahedral $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ species while at pH 4, vanadium oxide precipitates on silica. Secondly, the observations by solid-state NMR of these dried samples have shown that an important content of tetrahedral species was deposited on the solids prepared with the pH 11 initial solution (with a vanadium loading corresponding to the "monolayer" coverage limit, as determined further by XPS for the calcined series of samples), while only octahedral vanadium entities are detected for lower pH values. These species exhibit only few distortions, thus no support effect was evidenced in these dried samples. However, after further dehydration of the samples by calcination in dry air, the tetrahedral species (pH 11 samples) are much more affected than the octahedral entities, due probably to the formation of V - O - Si bonds, and this observation could be in correlation with the existence of the "monolayer" coverage limit observed only with these samples. The rehydration treatment breaks these bonds and restores a NMR signal of tetrahedral species.

INTRODUCTION.

For several years, molybdenum and vanadium oxide based catalysts have gained appreciable interest because of their activity in selective oxidation of methane into methanol or formaldehyde or in the oxidative coupling of methane to product ethane or ethylene (1). Therefore these new opportunities for the production of liquid fuels and chemicals from the high resources of natural gas need research effort, in particular to control the preparation better and to characterize the catalytic material.

Recently, we have investigated a series of $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ catalysts with variable Mo loadings (2), and the nature of the polymeric Mo species deposited on silica has been thoroughly discussed. Since the temperature range to obtain comparable conversions in selective methane oxidation is significantly lower when using the $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system (1b), it appears important to undertake new investigations of both preparation and characterization of vanadium based catalysts.

The preparation methods of such catalysts generally consist either in grafting vanadium (or molybdenum) oxohalogenides on a support (currently SiO_2), whose hydroxyl concentration is rigorously controlled by precalcination (3-5), or in the impregnation of a support (i.e. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2) with a solution of vanadate (or molybdate) (1, 6-10). After drying, the final form catalyst is obtained by calcination. In the second preparation method, which is the subject of the present work, a key factor among these preparation sequences is the choice of the impregnation conditions to obtain defined and well dispersed species or phases. In particular, the pH of the impregnating solution must be rigorously controlled as it determines the surface charge of the

support (11) and the distribution of the different vanadate (or molybdate) species which are initially in equilibrium in the solution (12-15).

An elegant and powerful method to investigate the interaction of vanadate species in solution or adsorbed on a solid immersed in this solution is the ^{51}V NMR spectrometry, which can identify the nature of the vanadate species both in the liquid or solid state. As a matter of fact, in a preceding study (16), we have used ^{51}V solid state NMR, in combination with Laser Raman and X-ray photoelectron spectroscopy to identify the vanadium oxo-species deposited by impregnation on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and to follow their structural modifications during the successive drying and calcination steps. Detection of distorted tetrahedral or octahedral vanadium entities as well as evidence of hydration-dehydration of the supported oxovanadium species were thoroughly discussed.

In the present work, liquid phase ^{51}V NMR analyses have been performed on vanadate solutions of different pH. Changes have been observed when SiO_2 is introduced as well as when the impregnation sequence is carried out during the progressive evaporation of water until wet samples are obtained. The resulting wet solids and the dried and calcined samples have also been examined by wide-line solid-state ^{51}V NMR. Comparison with well defined vanadium solids - i.e. V_2O_5 and NH_4VO_3 - permitted us to attribute the observed signals to different vanadium environments. In addition to this NMR investigations, XPS measurements have been performed to derive information on the vanadium dispersion.

EXPERIMENTAL.

Materials.

Three series of catalysts were prepared by impregnation of silica with ammonium metavanadate solutions of different pH (pH11, pH7 and pH4). In the following, these samples will be noted respectively B as basic, N as neutral and A as acidic. Before interaction with the vanadate solutions, the silica support (Aerosil 200 Degussa) was mixed with pure water at 298 K, dried at 383 K in air and then ground to obtain a support suitable for impregnation. The surface area after this pretreatment was $172 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. After contact between SiO_2 and the impregnating solution, whose V concentration was adjusted to obtain a given V loading, complete evaporation of the solution was performed at 383 K. Then the samples were dried overnight at 383 K and calcined for 16 h. under a flow of dry air at 773 K. The vanadium content varied from 0.7 % to 18 % by weight. For comparison, another sample containing 1.7% vanadium was deposited in a similar way at pH 11 on a higher surface area silica ($700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). This sample will be noted HSA in the following.

^{51}V NMR measurements.

-in the liquid phase. The different solutions used to prepare the catalysts during the progressive water evaporation, as well as the residual liquid in contact with SiO_2 in the wet sample, were analyzed with a AM 400 Bruker Spectrometer at 105.152 MHz. The spectra were obtained from the accumulation of 1,000-10,000 transients, at about ten

per second, with a 15 μ s pulse width and 100 kHz for the spectrum width.

-in the solid state. The wet, dried and calcined samples were analysed by wide-line solid state ^{51}V NMR, using a CXP100 Bruker spectrometer at 26.289 MHz. The spectral width was 125 kHz. A 22.5° pulse angle (16-17) and a 0.7 s repetition time were used. The spectra were obtained by using quadrature detection from the accumulation of 40,000-100,000 transients. Differences between sample and probe Free Induction Decays were calculated before exponential multiplication with a 100 Hz line broadening; similar differences were also calculated between different preparation states of a given sample. A special insert was used to allow measurements on vertical 10 mm o.d. NMR tubes shut by a small greaseless tap, in order to control and vary easily the gas phase in contact with the catalyst. With these conditions, the dried and calcined samples could be transferred into the NMR tube without contact with wet air. For both solution and solid state ^{51}V NMR, liquid VOCl_3 was chosen as a reference for chemical shifts ($\delta = 0$).

Similarly to our previous study on the vanadium- alumina system (16), analysis of the ^{51}V NMR spectra obtained with our solid samples is undertaken by comparison with structurally well-known compounds (Fig.1). The vanadium ion is in a distorted octahedral symmetry in pentoxide V_2O_5 whereas tetrahedral symmetry has various degrees of distortion in the other polycrystalline examined samples such as K_3VO_4 , Na_3VO_4 , $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ or NH_4VO_3 . In Fig.1, only the spectra of K_3VO_4 , NH_4VO_3 and V_2O_5 are reported. All these samples are commercial products except V_2O_5 (a and b) which was prepared in the laboratory by the reaction of a solution of ammonium vanadate with HNO_3 (the precipitation of the vanadium oxide occurs at pH 3-5). The corresponding ^{51}V solid-state NMR spectra are given in Fig.1 : (a) V_2O_5

corresponds to the non-calcined sample, whereas (b)V₂O₅ corresponds to the same sample obtained after a further calcination under a flow of dry air at 773 K. To derive some quantitative estimations of the distribution between octahedral and/or tetrahedral species in the SiO₂-based catalysts, NMR spectra of mechanical mixtures of (b)V₂O₅ and NH₄VO₃ have been recorded (Fig.2). Some mechanical mixtures have also been made with (a)V₂O₅ in a similar way.

XPS measurements.

The XPS spectra were obtained on a KRATOS ES200A spectrometer equipped with an Al anticathode ($h\nu = 1487$ eV). Binding energies have been determined by using the C_{1s} peak (from in situ contamination) at 285 eV. The samples were studied after the calcination stage and no significant modifications of the Si or V peak positions (respectively at 104 eV and 518 eV for the Si_{2p_{3/2}} and V_{2p_{3/2}} levels) nor shape have been noticed. The V_{2p_{3/2}} binding energy corresponds in all cases to V⁵⁺ ions. Only the change of the intensity ratio $I_{V_{2p}}/I_{Si_{2p}}$ against the vanadium content will be considered in this work.

RESULTS.

XPS results.

The intensity ratios $I_{V_{2p}}/I_{Si_{2p}}$, obtained from the XPS spectra of the calcined B and A series of samples have been reported (Fig.3) as a

function of the vanadium content (atomic ratio). Some results on N samples have also been reported. These results can be easily analysed in terms of good or bad dispersion respectively for the B and the A series of catalysts.

For the B samples, the signal of the vanadium surface species detected by XPS increases linearly with the total vanadium content till 4.5%, and the slope of the curve is not very different from the theoretical value which can be calculated by assuming a uniform distribution of V on the support surface, leading to the following relationship (18) :

$$\left(\frac{I_{V2p}}{I_{Si2p}}\right)_{XPS} = \frac{\sigma_V}{\sigma_{Si}} \times \left(\frac{E_V}{E_{Si}}\right)^{1.77} \times \left(\frac{V}{Si}\right)_{at.}$$

with the cross sections σ_x obtained from Scofield (19) and $E_x^{-1.77}$ deduced from the linear dependence of the spectrometer's transmission factor on kinetic energy E_x and the $E_x^{-0.77}$ dependence of the photoelectron escape depth of the element x, according to Penn (20). For higher vanadium loadings, vanadium oxide multilayers begin to build up and the intensity ratio does not increase as a plateau is observed in Fig.3. Similar results had been obtained by XPS with vanadium deposited on alumina (21). The same model had also been proposed for $MoO_3/\gamma Al_2O_3$ (22), and has been recently confirmed by ISS (23).

For the A samples, it is probable that large crystallites of V_2O_5 are deposited on silica, even at low vanadium content, thus the intensity ratio for those deposited vanadium species is very small initially. At higher V loading, a part of silica may be obscured by

those vanadium oxide clusters, so that the I_{V2p}/I_{Si2p} XPS intensity ratio increases noticeably. These results demonstrate the particular interest of the B catalysts with vanadium content below 4.5% (limit of a monolayer like coverage).

NMR results

The ^{51}V NMR spectra of the initial impregnating solutions are reported on Fig.4a respectively at pH 11, pH 7 and pH 4. Just after addition of silica, a significant evolution is observed (Fig.4b), showing that silica modifies the vanadium species equilibria in the initial solutions. This effect becomes more pronounced at the end of evaporation, when the wet solids are obtained (Fig.4c). It can be noticed that only a residual signal of VO_2^+ species is observed in the particular case of the wet A sample.

From the chemical shifts of the observed lines in solutions and on the wet B and N samples, and by using data in the literature concerning the chemistry of vanadium solutions (12-15), the major vanadium species can be easily identified. In particular, on the wet B sample, the presence of the tetrameric $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ion is largely dominant, while on the N sample an important proportion of decavanadate is observed. The evolutions of the relative concentrations of the different observed vanadium species, versus the volumes of the residual impregnation solutions, have been determined respectively for the N and the B samples (Fig.5a-b). In that quantitative investigation, the impregnating conditions have been chosen in order to obtain catalysts with a 1% vanadium loading.

The wide-line solid state ^{51}V NMR has been used to characterize the vanadium species on either the wet and dried samples as well as on the calcined ones. However, because sensitivity is poor for low vanadium contents, only spectra of the 4.5 % vanadium samples have been reported here.

For the B and N wet samples, the information obtained by both solid-state and solution NMR are quite similar: narrow lines as those reported in Fig.4c are still detected. However, in the case of the wet A sample, the solid-state NMR signal is broad and still similar to the spectrum obtained after complete water evaporation (dry state -Fig.6a): this signal resembles that of the reference dried (a) V_2O_5 (Fig.1). The other N and B dried samples show more complex spectra (Fig.6a). For the dried B sample spectrum, comparison can be made with the spectra recorded on the mechanical mixtures (b) $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NH}_4\text{VO}_3$ (Fig.2). A good similarity is observed with the spectrum corresponding to the ratio $V_T/V_O = 2$, but the best "chemical simulation" is in reality obtained when using (a) V_2O_5 instead of (b) V_2O_5 (in Fig.6 compare the spectrum of dried B with the mechanical mixture with dried (a) V_2O_5 -MM* or with calcined (b) V_2O_5 -MM).

After calcination of the A,N and B samples under a flow of dry air at 773 K, and further exposure to wet atmosphere, important modifications are observed (Fig.6b or Fig.7a) for the B sample while the spectra of the A and N samples look like the (b) V_2O_5 spectrum (Fig.1). Furthermore, an important evolution is observed for the calcined B sample if exposure to wet atmosphere followed or not the calcination step (compare Fig.7b with Fig.7a). In addition, the spectra obtained with the HSA sample, after calcination in dry air and contact with wet air, are given for comparison in Fig.7a and 7b. For these B and HSA samples, differences between the spectra of the "wet" calcined samples

and "dry" calcined samples are calculated and given also in Fig.7c. For the A and N samples, the spectral differences are not significant.

DISCUSSION.

The evolution of the vanadium species (nature and relative contents) from the impregnating solutions to the final stage on the different calcined catalysts -and particularly for the B sample- can be totally followed by ^{51}V NMR.

At first, in the presence of the support, the spectra shown in Fig.4 contain very sharp lines, even after almost total evaporation of water (wet solids N and E). No significant chemical shift variation for these detected lines is observed between the initial solution and the final wet state (the relative intensities only are strongly modified). Thus, after evaporation of the water, residual solution may still be present as a physisorbed phase on silica surface; this is reasonable in view of the fact that adsorption based on electrostatic interactions between the positively charged surface with anions in solution should not occur on silica at neither of the chosen pH's.

The results obtained with the basic solutions in contact with SiO_2 and on the wet B sample (Fig.5b), show that mobile $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ions are the major species in this case, while a more polymerised state is observed at lower pH value (Fig.5a). However, this result cannot be easily extrapolated to identify the nature of the oxo-vanadate species present on the dried and calcined solids as, for example, multiple possibilities still exist when a vanadia-silica catalyst is prepared from interaction of a neutral molecule - VOCl_3 - with SiO_2 (4), a

procedure less complex, a priori, in terms of chemical modifications. But, within our preparation conditions with ions in solution, it seems improbable for the B sample that depolymerisation of the tetrameric ion occurs when approaching the silica surface, because the polymerisation is favored both by the acidic influence of silica (isoelectric point between pH 2 and pH 3 (24)) and by the vanadium concentration increase during the solution's evaporation. Thus, the vanadium tetramer species may correspond to the smaller vanadium clusters present on the dried B sample. Presence of higher polymerized species will be discussed later on. The appearance of an important proportion of decavanadate ions on the wet N sample for which pH of impregnation is lower corroborates this first analysis.

Secondly, by solid state ^{51}V NMR, the structure of the vanadium species deposited on the dried samples can be characterized (Fig.6a): the spectra of the A samples (wet or dried) are quite similar to the pure (a) V_2O_5 spectrum (Fig.1), which is a reference spectrum for a vanadium nucleus in a slightly distorted octahedral symmetry: an important central line at -300 ppm with a much smaller line at -1000 ppm surrounded by very small satellites at about 800 ppm and -2100 ppm which may correspond to the first order quadrupolar splitting (16-17) is observed. The main lines at -300 ppm and -1000 ppm can be interpreted in terms of chemical shift anisotropy (25-26) and the splitting between these lines gives direct informations on axial distortion of the octahedron. The similarity of the A spectra (wet and dried) with the (a) V_2O_5 spectrum can be explained by a precipitation of vanadium oxide on silica, which gives a very poor dispersion of the vanadium, as shown by XPS (Fig.3).

For the N and B dried samples, a similar ^{51}V NMR signal characteristic of octahedral species is also detected, but another

intense signal grows up when pH decreases: two additional lines at -400 ppm and -800 ppm clearly appear on the B sample. This new signal corresponds to a distorted tetrahedral symmetry, as reported in NH_4VO_3 (Fig.1). The quadrupolar constant value is important in this case: $\nu_Q = 0.206$ MHz (27), giving a second order quadrupolar splitting of the central transition (17,27). Quantitative mathematical simulation with quadrupolar nucleus is not easy in pulsed NMR technique (17):

i) in the major cases, only the central transition (+1/2,-1/2) is detected.

ii) different response factors can be expected when several species with different values of quadrupolar splitting ν_Q are observed (unless the pulse angle θ is chosen very small (28)). To obtain a reasonable sensitivity, $\theta = 22.5^\circ$ was chosen as a pulse angle, which corresponds to the theoretical maximum intensity for a spin 7/2 signal, when ν_Q is relatively high before the γB_1 value (28). This optimum pulse angle had been previously verified on vanadia- γ Al_2O_3 catalysts, in which the vanadium species were found to be strongly bound to the support (16), leading to high values for ν_Q . In the present case, ν_Q can be much lower, in particular for the octahedral species -see for example the spectra of the vanadium oxides in Fig.1, and the spectrum of the A sample in Fig.6a which exhibits a first order quadrupolar splitting-.

Thus, to obtain quantitative estimations, direct comparison of the dried B sample spectrum (Fig.6a) with reference compounds was the most accurate method. Nevertheless, this comparison must be done in rigorously identical NMR observation conditions (i.e. acquisition parameters, filling factors). This is the reason why (a) or (b) V_2O_5 - NH_4VO_3 mechanical mixtures have been prepared. Their spectra, reported in Fig.2 for only the mixture with (b) V_2O_5 (calcined sample), have been compared with the spectrum of the dried B sample. An acceptable comparison is obtained with the mixture containing two tetrahedral for

one octahedral V but the best "chemical simulation" is obviously shown when the mechanical mixture is made with the (a) dried V_2O_5 (Fig.6). This indicates that the interaction of the deposited vanadium species with the silica support remains very weak in the case of the dried B sample. These results strengthen our previous analyses from the studies of the solutions to the wet B sample : the tetramer entities (in which vanadium is tetrahedral (14)) can be the major species on the dried B sample, but the formation of some octahedral entities occurs during the drying stage (probably $V_{10}O_{26}^{4-}$ species or higher polymerized entities). Existence of tetrahedral vanadium species on silica supports of different specific area had previously been observed by ^{51}V solid-state NMR at higher frequency (29), and more generally the tetrahedral vanadium species have been frequently invoked in the discussion of results of various other techniques (3,30-33), but as an evidence their existence appears strongly dependent upon preparation conditions (in particular, in the present impregnation method, the control of the pH value appears essential).

Effect of calcination.

After calcination of the A sample, its spectrum (Fig.6b) is quite similar to the reference spectrum of the calcined (b) V_2O_5 (Fig.1), and not very different from that of the dried sample : just a distorsion slightly higher than in the case of the dried solid is visible (larger chemical shift anisotropy). A similar spectrum is observed with the N sample (Fig.6b), and no more tetrahedral species are detected (although their presence was observed on the dried N sample (Fig.6a)). For the B sample also, an important modification of the ^{51}V NMR signal can be observed (Fig.6b) : the tetrahedral species seem to be particularly affected, while the octahedral NMR signal appears almost unchanged. Furthermore, the spectrum of the B sample after calcination and before

exposure to wet atmosphere (Fig.7b) is still more affected (the intensity decreases drastically for the tetrahedral species and the distortion appears more important for the residual tetrahedral species which are detected). A similar phenomenon is observed with the HSA sample which has been calcined and then treated in wet air in the same conditions as the B sample (Fig.7b). The differences between the spectra of the calcined B sample exposed in wet air and the calcined B sample before exposure in wet air have been calculated and also reported on Fig.7c : the tetrahedral species clearly reappear when wet air is admitted. A similar reappearance of the tetrahedral species is also observed with the HSA sample (with a still higher relative content of tetrahedral species) (Fig.7c), while no tetrahedral species appear with the A and N samples : only octahedral entities (similar to (b) V_2O_5 - Fig.1-) are detected after calcination of the A and N samples. With the HSA sample, the formation of the tetrahedral species is probably enhanced by a higher dispersion of the vanadium on the support, and this result is in accordance with MASTIKHIN & Coll.'s results (29).

The disappearance of the tetrahedral species after calcination in dry air at 773K does result from the existence of a more important dissymmetric electric field gradient at the V nucleus (17), probably caused by the formation of Si-O-V bonds during the calcination treatment. As a proof, this effect of calcination is not observed with a pure V_2O_5 samples and no significant spectrum modification is observed with the A sample, because the interaction of vanadium with silica is probably very weak because of the bad dispersion of the vanadium entities (Fig.3). The bonding of vanadium with silica does occur in that case by a dehydration process of hydroxylated vanadium and silica species. As the octahedral part of the ^{51}V NMR signal for the B sample is not affected, this bonding with the support seems to occur preferentially with the tetrahedral vanadium entities. The disappearance of some part of the ^{51}V NMR signal could be also

explained by the formation of some paramagnetic V^{4+} species observed by ESR, nevertheless the important NMR signal observed with the calcined pure oxide - which must be generally more reducible than supported species below the monolayer limit (34) - means that this contribution can be neglected.

When the B and HSA samples are left in wet air after calcination, the modification of the ^{51}V NMR signal is explained by the breaking of the Si - O - V bonds which occurs when H_2O molecules are readsorbed. The formation of such a reversible bonding $Si(Al) - O - X$ with the supports silica (or alumina) are general features that we had previously observed with $X = Mo, W$ or V for well-dispersed supported catalysts, by using Laser Raman Spectroscopy (22, 35), thus this work shows that wide-line NMR can supply very fine informations about vanadium catalysts too. In particular, it shows that the tetrahedral species seem to be able to bind preferentially with the silica in our preparation conditions. Furthermore, a more important distortion of the tetrahedral species is still visible on the spectra of the calcined B sample let in wet air (Fig.6b). Consequently, a chemical simulation with the mechanical mixtures of calcined (b) V_2O_5 and NH_4VO_3 is not so good as in the case of the dried sample. Nevertheless, the differences between the spectra of the calcined samples exposed or not to wet atmosphere can lead to relative estimations of the tetrahedral species. It is obvious that the tetrahedral species content is much more important in the HSA sample than in the calcined B sample. A further study with various vanadium coverage, in correlation with the selective catalytic properties is in progress in this way.

ACKNOWLEDGEMENTS.

The authors are indebted to S. Kasztelan for valuable discussions and preparation of the HSA sample. They thank also B. Mouchel, R. Guillemand, J. P. Amoureux and L. Gengembre for their helpful contributions in NMR and XPS experiments.

REFERENCES.

- (1) see for example :
 - a) MENDELUVICI, L. and LUNSFORD, J. H., J. Catal. 1985, 94, 37.
 - b) ZHEN, K. J.; KHAN, M. M.; MAK, C. H., LEWIS, K. B. and SOMORJAI, G. A. J. Catal. 1985, 94, 501.
- (2) LATEF, A.; ELAMRANI, R.; GENGEMBRE, L.; AISSI, C. F.; KASZTELAN, S.; BARBAUX, Y. and GUELTON, M. Z. Phys. Chem. 1987, 152, 93.
- (3) RICHTER, M.; HEISE, K. and OHLMANN, G. React. Kinet. Catal. Lett. 1985, 27-1, 109.
- (4) FRICKE, R.; HANKE, W.; JERSCHKEWITZ, H. G.; PARLITZ, B. and OHLMANN, G. Appl. Catal. 1984, 2, 235.
- (5) FRICKE, R.; HANKE, W. and OHLMANN, G. J. Catal. 1983, 79, 1.
- (6) ROOZEBOOM, F.; MITTELMEIJER-HAZELEGER, M. C.; MOULIJN, J. A.; MEDEMA, J.; DE BEER, V. H. J. and GELLINGS, P. J. J. Phys. Chem. 1980, 84, 2738.
- (7) CHARY, K. V. R.; MAHIPAL REDDY, B.; NAG, N. K.; SUBRAHMANYAN, V. S. and SUNANDANA, C. S. J. Phys. Chem. 1984, 88, 2622.
- (8) IWAMATSU, E.; AIKA, K. and ONISHI, T. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1986, 59, 1665.
- (9) CHE, M.; CANOSA, B. and GONZALEZ-ELIPE, A. R. J. Phys. Chem. 1986, 90, 618.
- (10) MARCINKOWSKA, K.; RODRIGO, L.; KALIAGUINE, S. and ROBERGE, P. C. J. Catal. 1986, 97, 75.
- (11) WANG, L. and HALL W. K. J. Catal. 1982, 77, 232.
- (12) POPE, M. T. and DALE, B. W. Quart. Rev. (London) 1968, 22, 527.
- (13) O'DONNELL, S. E. and POPE, M. T. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 21, 2290.
- (14) HEATH, E. and HOWARTH, O. W. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981, 23, 1105.
- (15) PETTERSSON, L.; ANDERSSON, I. and HEDMAN, B. Chem. Scripta 1985, 25, 309.

- (16) LE COUSTOMER, L. R.; TAOUK, B.; LE MEUR, M.; PAYEN, E.; GUELTON, M. and GRIMBLOT, J. J. Phys. Chem. in press.
- (17) ABRAGAM, A. "The Principles of Nuclear Magnetism"; The Clarendon Press: Oxford, 1960.
- (18) KERKHOFF, F. P. J. M. and MOULIJN, J. A. J. Phys. Chem. 1979, 83, 1612.
- (19) SCOFIELD, J. H. J. Electron. Spectros. Relat. Phenom. 1976, 8, 129.
- (20) PENN, D. R. J. Electron. Spectros. Relat. Phenom. 1976, 9, 29.
- (21) MEUNIER, G.; MOCAER, B.; KAZSTELAN, S.; LE COUSTOMER, L. R.; GRIMBLOT, J. and BONNELLE, J. P. Appl. Catal. 1986, 21, 329.
- (22) DUFRESNE, P.; PAYEN, E.; GRIMBLOT, J. and BONNELLE, J. P. J. Phys. Chem. 1981, 85, 2344.
- (23) KASZTELAN, S.; GRIMBLOT, J. and BONNELLE, J. P. J. Phys. Chem. 1987, 91, 1503.
- (24) RALPH, K. "Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry"; John Wiley & Sons: Chichester (England), 1979.
- (25) MASTIKHIN, V. M.; LAPINA, G. B.; KRASILNIKOV, V. N. and IVAKIN, A. A. React. Kinet. Catal. Lett. 1984, 24, 119.
- (26) MASTIKHIN, V. M.; LAPINA, G. B. and SIMONOVA, L. G. React. Kinet. Catal. Lett. 1984, 24, 127.
- (27) SEGEL, S. L. and CREEL, R. B. Canadian J. Phys. 1970, 48, 2673.
- (28) PING MAN, P. "Thesis"; University Paris VI, 1986.
- (29) ZAMARAEV, K. I. and MASTIKHIN, V. M. Colloids and Surfaces 1984, 12, 401.
- (30) KLIMCHUK, E. G.; CHUVYLKIN, N. D. and KAZANSKII, V. B. Kin. i Katal. 1985, 26, 589.
- (31) NARAYANA, M.; NARASHIMHAN, C. S. and KEVAN, L. J. Catal. 1983, 79, 237.
- (32) VAN REIJEN, L. and COSSEE, P. Discuss. Faraday. Soc. 1966, 41, 277.
- (33) KAZANSKII, V. B. Kin. i Katal. 1970, 11, 378.

- (34) MASSON, J.; DELMON, B. and NECHTSCHHEIN, J. C. R. Acad. Sci. Paris 1968, 226 C, 1257.
- (35) PAYEN, E.; KASZTELAN, S.; GRIMBLOT, J. and BONNELLE J. P. J. Raman Spectroscopy 1986, 17, 233.

FIGURES CAPTIONS.

Fig.1 ^{51}V solid-state NMR spectra (CXP 100) of tetrahedral K_3VO_4 and MH_4VO_3 or octahedral V_2O_5 reference compounds.

V_2O_5 (a) and (b) are respectively the dried (a) and calcined (b) vanadium oxide prepared in the laboratory.

V_2O_5 (c) is a commercial product.

Fig.2 ^{51}V solid-state NMR spectra (CXP 100) of mechanical mixtures of NH_4VO_3 (T) and calcined (b) V_2O_5 (O). The atomic ratio $\text{V}_\text{T}/\text{V}_\text{O}$ for each sample is reported.

Fig.3 XPS intensities ratio $I_{\text{V}2\text{p}_{3/2}}/I_{\text{Si}2\text{p}_{3/2}}$ versus the atomic ratio measured on the calcined catalysts.

◆ A samples. O B samples. ▽ N samples.

The theoretical slope for an ideal dispersion of vanadium on silica is also reported.

Fig.4 ^{51}V NMR spectra of solutions for the basic (pH 11), neutral (pH 7) and acidic (pH 4) preparations at different stages of the impregnations.

a) initial solutions.

b) initial solutions with SiO_2 (before the beginning of evaporation).

c) at the end of water evaporation (wet samples).

The major species with their chemical shifts in ppm ($\delta = 0$ for VOCl_3) are :

⊙ $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ (-425, -506, -524); ○ $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ (-423, -499, -514);

▽ $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$ (-583.5); ■ $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ (-576); △ $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ (-561);

□ $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$ (-572); ● HVO_4^{2-} (-536); ▲ H_2VO_4^- (-559);

★ VO_2^+ (-544).

Fig.5 Evolutions of the ^{51}V NMR relative intensities (AM 400) for the major vanadium species versus the residual volume of the impregnating solutions :

a) pH 7.

b) pH 11.

Fig.6 ^{51}V solid-state NMR spectra (CXP 100) of the A,N and B catalysts (4.5 % V). :

- a) dried samples and mechanical mixture dried (a) $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{NH}_4\text{VO}_3$ corresponding to $V_T/V_O = 2$ (MM*).
- b) calcined samples (773K, dry air) let in wet air before NMR measurements and mechanical mixture of calcined (b) $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{NH}_4\text{VO}_3$ corresponding to $V_T/V_O = 2$ (MM).

Fig.7 ^{51}V solid-state NMR spectra of B and HSA samples :

- a) calcined samples (773K, dry air) let in wet air before NMR measurements.
- b) calcined samples (773K, dry air).
- c) differences between a and b (F.I.D. differences).

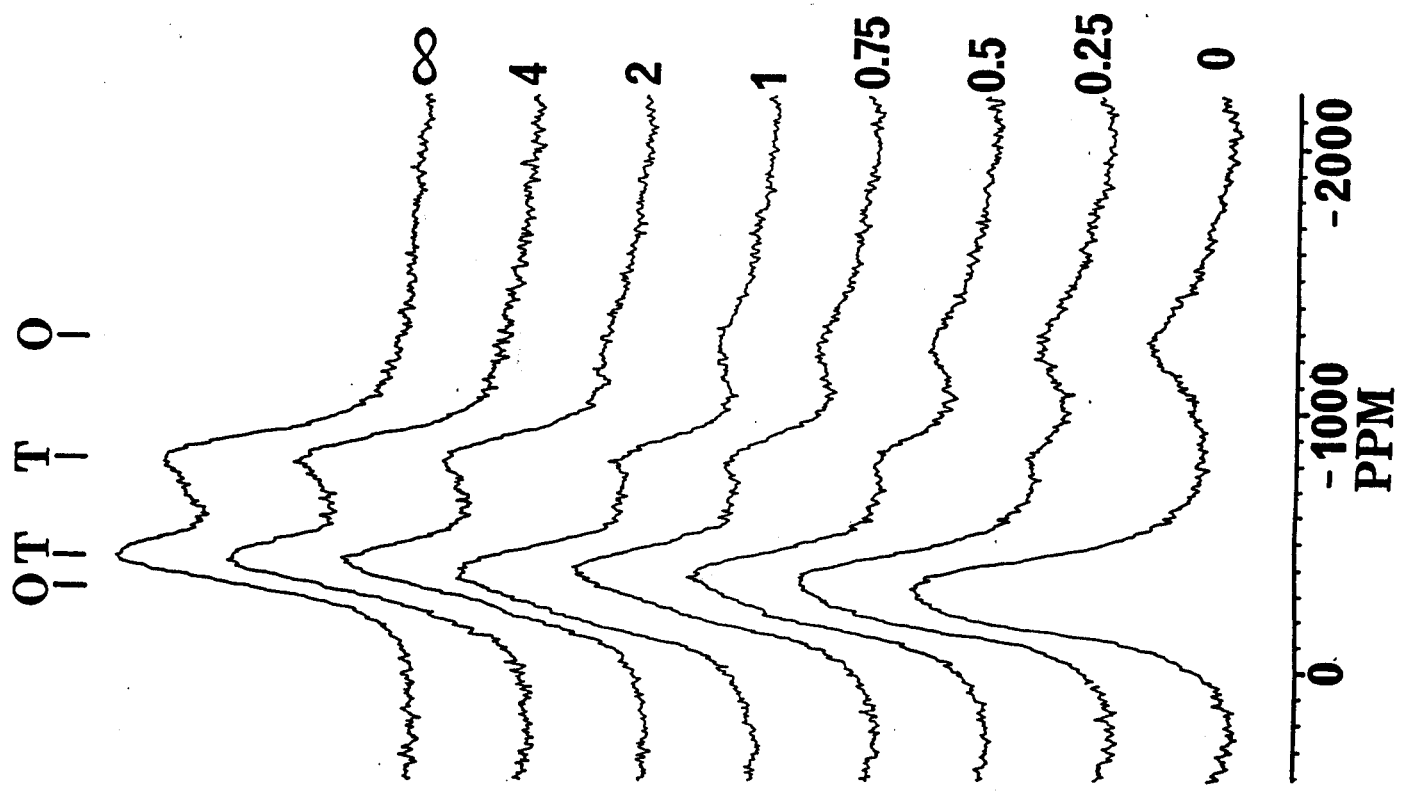
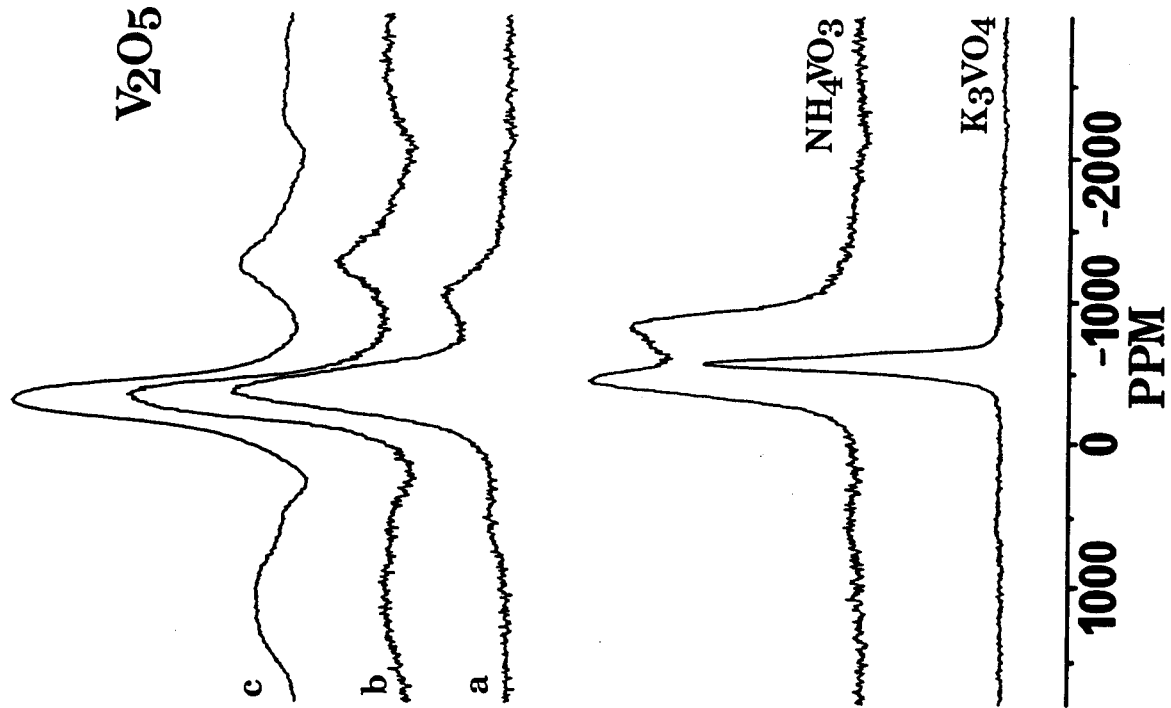
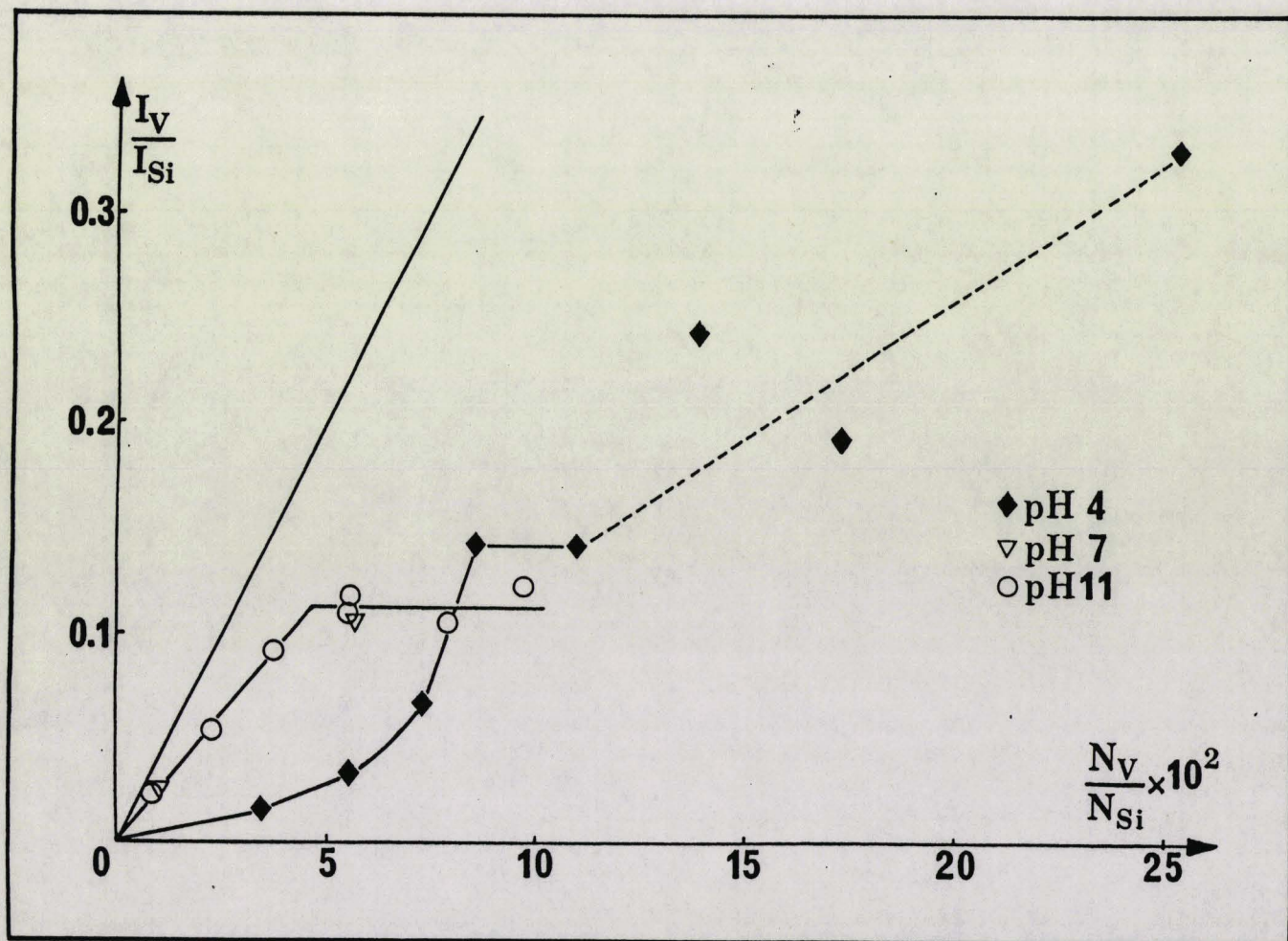
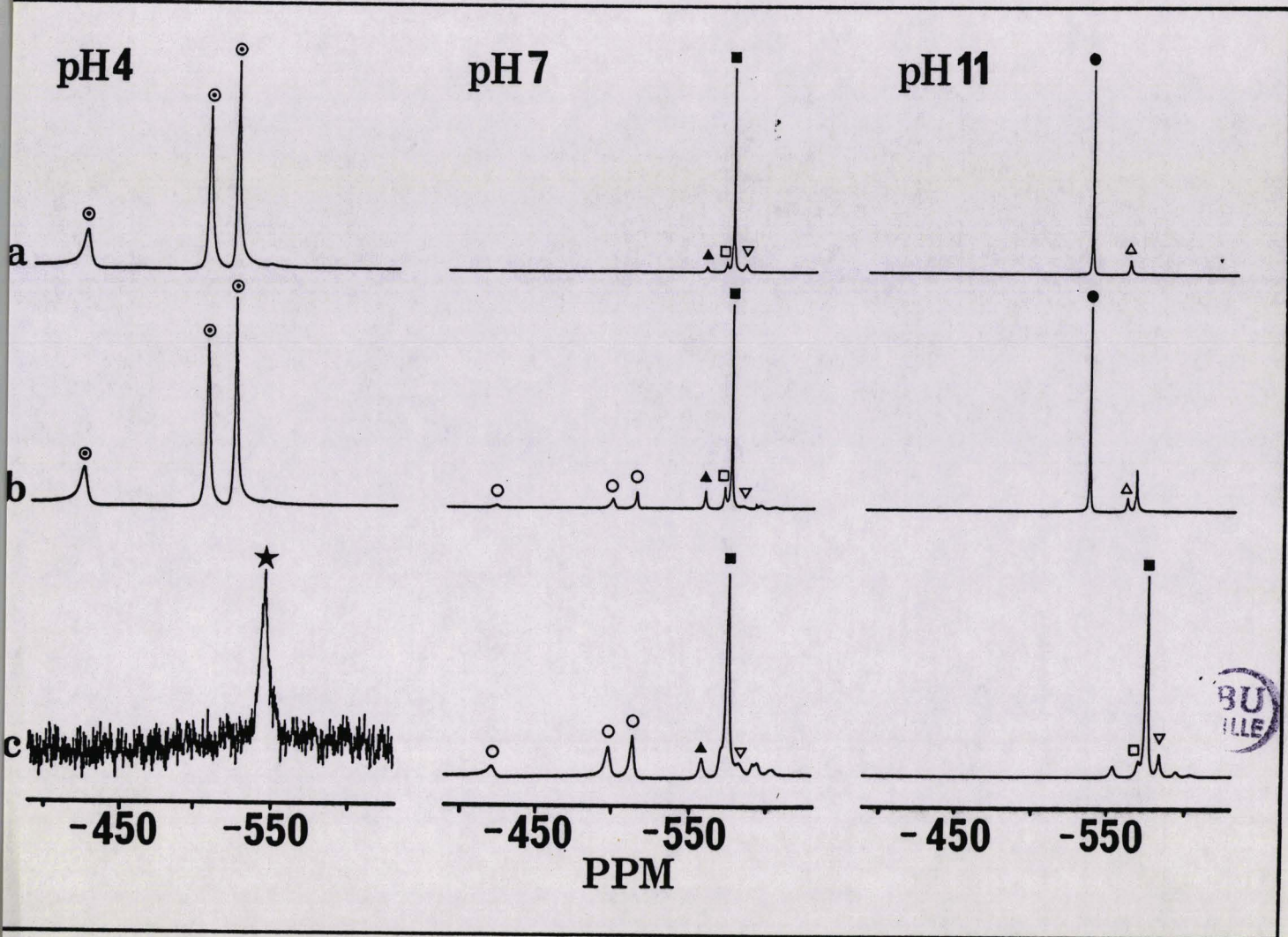
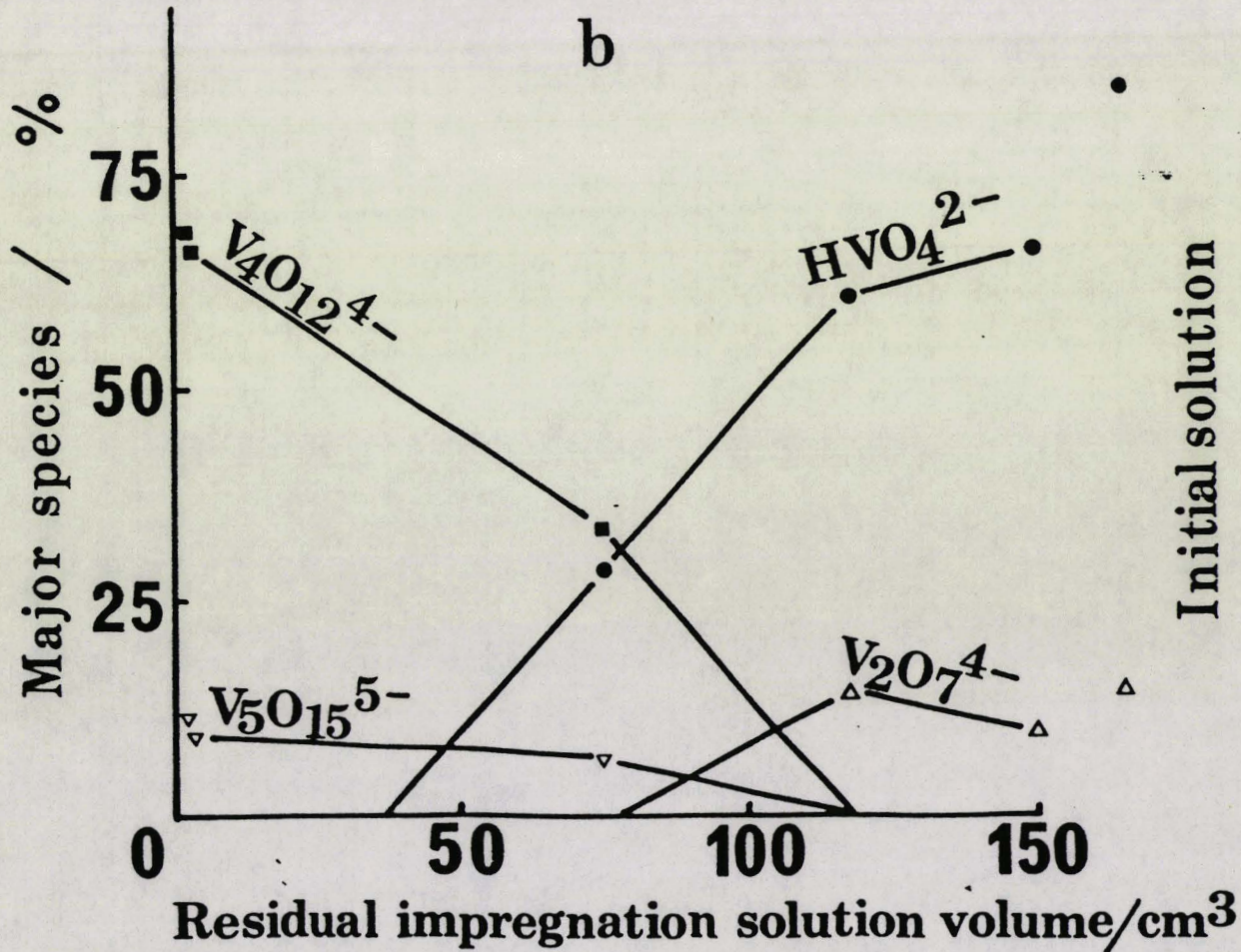
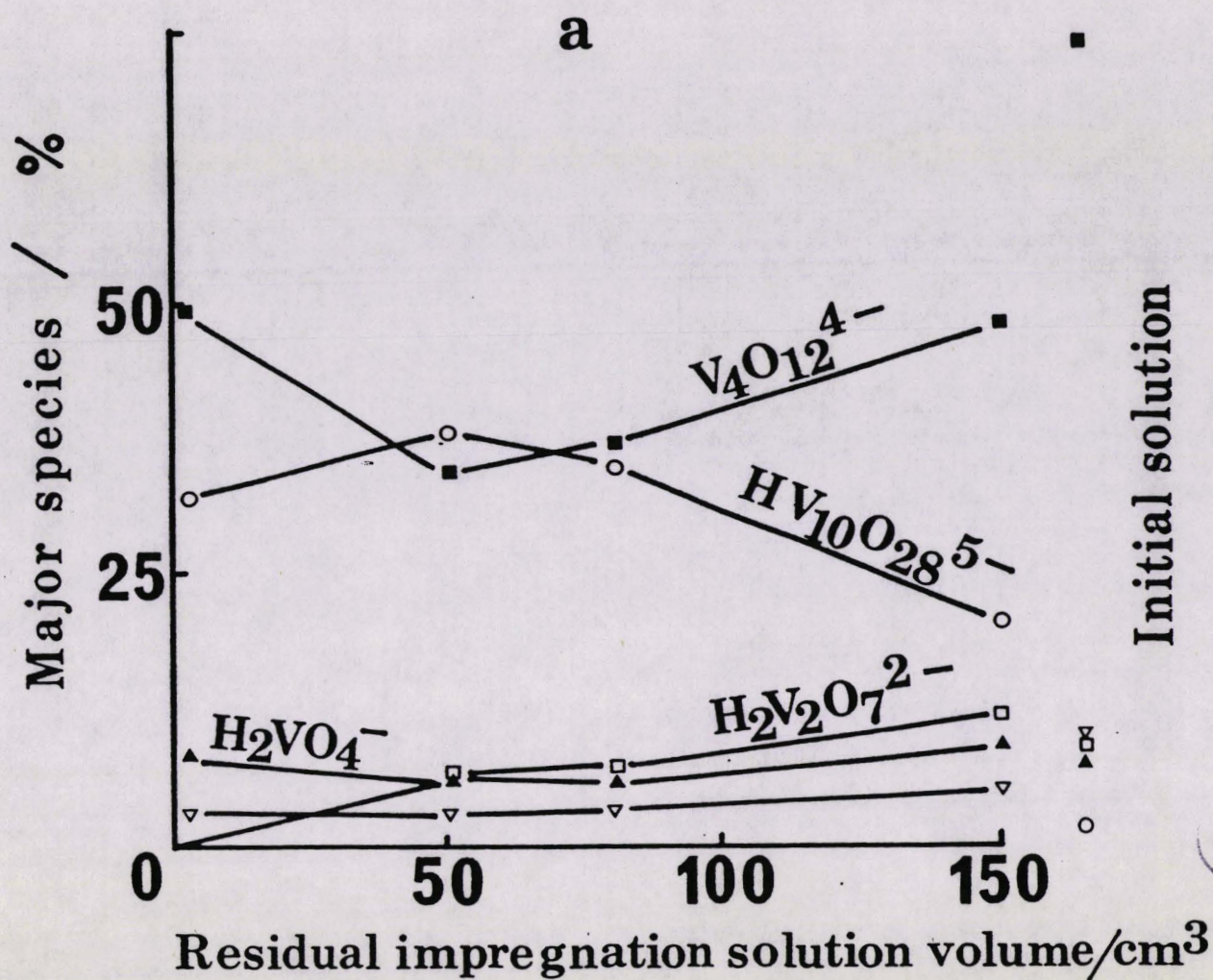
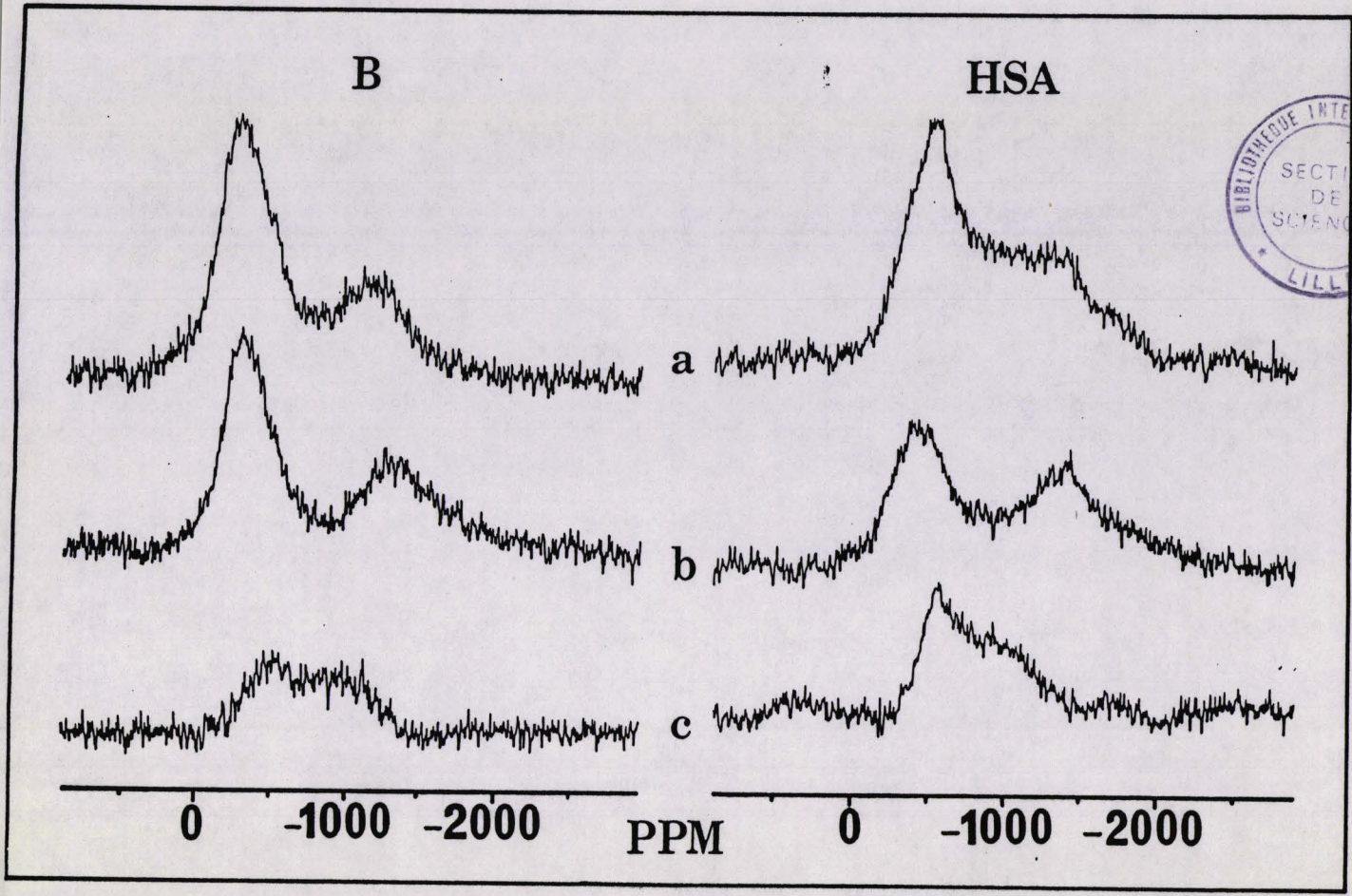


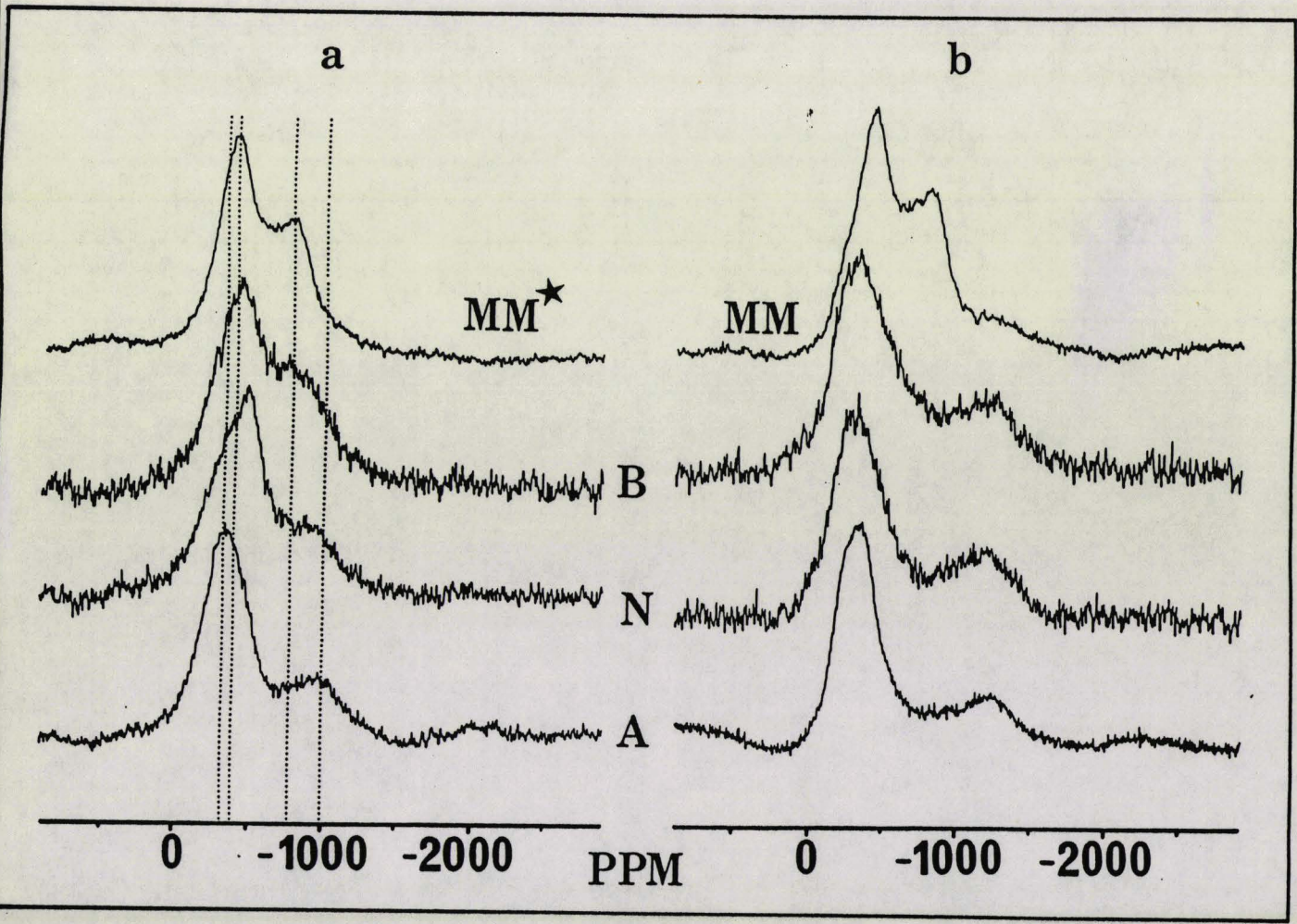
Fig. 4







Pic. 7



6

RESUME

Un ensemble de catalyseurs à base d'oxydes de vanadium supportés sur alumine et sur silice ont été préparés par imprégnation à différents pH. Les différentes étapes de la préparation ont été suivies par des méthodes spectroscopiques.

La première partie de la thèse résume quelques éléments bibliographiques relatifs à la chimie du vanadium en solution aqueuse et définit les facteurs essentiels affectant l'imprégnation. Dans le second chapitre, une série de composés de référence a été étudiée en R.M.N. ^{51}V du solide afin d'exploiter les résultats obtenus pour les différents catalyseurs. La caractérisation des catalyseurs, ainsi que l'effet des divers paramètres de préparation des systèmes $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ et V/SiO_2 , sont abordés dans les chapitres 3 et 4. L'utilisation des spectroscopies R.M.N. ^{51}V du solide, R.P.E., S.P.X. et RAMAN permet de préciser la nature et la structure de l'espèce vanadium adsorbée ainsi que le mode de dispersion de celle-ci. Sur $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$, une majorité d'espèces tétraédriques est détectée pour la préparation à pH 10 alors que pour le pH 4 une espèce octaédrique semble prédominante. Sur silice, une importante quantité d'espèces tétraédriques est observée à pH 11, alors qu'à pH 4 l'oxyde V_2O_5 précipite. La calcination affecte fortement les entités vanadium adsorbées sur alumine et sélectivement l'espèce tétraédrique sur silice (pH 11). Cela résulte de la création des liaisons V-O-Al et V-O-Si avec le support. Dans un dernier chapitre, quelques résultats concernant l'oxydation catalytique du méthane par les catalyseurs V/SiO_2 préparés à pH 11 montrent que les espèces vanadium tétraédriques semblent les plus sélectives pour la formation de formaldéhyde.

MOTS CLES

Catalyseurs supportés

V/SiO_2

$\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$

R.M.N. ^{51}V

R.P.E.

S.P.X.

RAMAN

Oxydation du méthane