N° d'ordre

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE, MOLECULES, SOLIDES, REACTIVITES

par



Florence DELMAIRE

CARACTERISATION DE $Bi_4V_2O_{11}$ ET DE QUELQUES $Bi_4(V_{1-x}Me_x)_2O_{11-\delta}$ (Me=Cu, Ni, Co, Zn) PAR DES TECHNIQUES PHYSICOCHIMIQUES ET TESTS CATALYTIQUES.

Soutenance prévue le 12 Février 1997 devant la Commission d'Examen

Membres du jury:

E. G. DEROUANE M. GANNE A. ABOUKAÏS R. HUBAUT M. KLEITZ G. MAIRESSE M. RIGOLE Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Examinateur Examinateur

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : PRESENTATION DES TECHNIQUES DE RESONANCE
MAGNETIQUE : RPE ET RMN6
I.A. LA TECHNIQUE DE RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE7
I.A.1. Principe7
I.A.2. Causes d'élargissement des raies10
I.A.3. La structure hyperfine11
I.A.4. La structure fine12
I.A.5. Appareillage12
I.B. LA TECHNIQUE RMN SOLIDE APPLIQUÉE AU ⁵¹ V13
I.B.1. Introduction13
I.B.2. Les différentes interactions magnétiques en RMN à l'état
solide14
I.B.2.a. Interaction de déplacement chimique15
I.B.2.b. Interaction quadripolaire18
I.B.3. Le cas du ⁵¹ V
I.B.4. Technique MAS24
I.B.5. Aspect expérimental25
I.C. LA SIMULATION DES SPECTRES RMN ⁵¹ V
I.C.1. Description du programme de simulation
I.C.2. Conventions pour les paramètres RMN

II.A. Synthèse	.33
II.B. TRANSITIONS DE PHASES ET STRUCTURE	.34
II.C. CARACTÉRISATION PAR RPE DE $BI_4V_2O_{11}$.37
II.D. CARACTÉRISATION PAR RMN DE $BI_4V_2O_{11}$.42
II.D.1. Description qualitative du spectre de $Bi_4V_2O_{11}$. 42
II.D.2. Etude par RMN ⁵¹ V de composés modèles. Relation entre	
paramètres et structure	.46
II.D.2.a. Synthèses	47
II.D.2.b. Caractéristiques structurales	47
II.D.2.c. Résultats RMN et simulations des composés de référence	55
II.D.3.Apport de la littérature sur les relations entre les paramètres	5
RMN et les caractéristiques de l'environnement local du noyau	. 69
II.D.4. Etude de $Bi_4V_2O_{11}$ - Interprétations et conclusions	. 77
II.D.5. Corrélation RMN - Raman	. 84
II.E. Synthèse	. 84

III.A. Stabilisation de la phase γ , synthèse, structure
III.B. CARACTÉRISATION DU BICUVOX PAR RPE95
III.C. CARACTÉRISATIONS PAR RÉFLECTANCE DIFFUSE
III.C.1. Théorie
III.C.2. Résultats100
III.D. CARACTÉRISATIONS PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. 102
III.E. CARACTÉRISATION PAR RAMAN DES BIMEVOX115
III.F. CARACTÉRISATION PAR RPE DU BICOVOX.10 ET
DU BINIVOX.10
III.G. DISCUSSION FINALE SUR LES BIMEVOX

.

92

CHAPITRE IV : COMPORTEMENT DE BI₄V₂O₁₁ SOUS ATMOSPHERE D'HYDROGENE 125

IV.A. CARACTÉRISATION PAR RPE DU $BI_4V_2O_{11}$ réduit126
IV.B. CARACTÉRISATION PAR RMN DE $BI_4V_2O_{11}$ réduit sous
HYDROGÈNE127
IV.C. THERMO-RÉDUCTION DE $BI_4V_2O_{11}$ suivie par diffraction de
RAYONS X130
IV.D. ETUDE PAR RPE, RMN ⁵¹ V ET DRX DE LA RÉDUCTION DE $BI_4V_2O_{11}$
SOUS HYDROGÈNE EN FONCTION DU TEMPS DE RÉDUCTION134
IV.D.1. Bi ₄ V ₂ O ₁₁ réduit 6 heures134
IV.D.2. Bi ₄ V ₂ O ₁₁ réduit 10 heures136
IV.D.3. Bi ₄ V ₂ O ₁₁ réduit 16 heures138
IV.E. Les différentes étapes dans la réduction140
IV.F. Tests catalytiques réalisés sur $Bi_4V_2O_{11}141$

CHAPITRE V : COMPORTEMENT DE BI₄V₂O₁₁ SOUS ATMOSPHERE D'ISOPROPANOL 145

V.A. ETUDES EN DIFFRACTION X DANS LES CONDITIONS DU TEST
CATALYTIQUE147
V.B. ETUDES PAR RPE, RMN ET DRX DE $BI_4V_2O_{11}$ réduit sous
ISOPROPANOL153
V.C. TESTS CATALYTIQUES RÉALISÉS SUR $BI_4V_2O_{11}$ en présence
D'ISOPROPANOL157
V.D. LA MESURE D'ACIDO-BASICITÉ160
V.D.1. Définitions de l'acidité et de la basicité - Nature des sites
acides, sites basiques160
V.D.2. Méthodes physicochimiques de mesure de l'acidité et
de la basicité161
V.D.3. La réaction de décomposition de l'isopropanol comme test
d'acido-basicité - Sites mis en jeu162
V.E. DISCUSSION165

CHAPITRE VI: COMPORTEMENT DES BIMEVOX SOUS ATMOSPHERE D'HYDROGENE 171

VI.A. THERMORÉDUCTION SUIVIE PAR RAYONS X172
VI.B. ETUDE D'ÉCHANTILLONS RÉDUITS PAR LES TECHNIQUES : RPE,
RMN, DRX
VI.B.1. BICUVOX.10 réduit 13 heures179
VI.B.2. BIZNVOX.10 réduit 13 heures181
VI.B.3. BINIVOX.10 réduit 13 heures184
VI.B.4. BINIVOX.10 réduit 10 heures184
VI.C. ETUDE PAR RPE DE LA RÉDUCTION DU BICUVOX.10.EN FONCTION
DE LA TEMPÉRATURE
VI.D. TESTS RÉALISÉS SUR LES BIMEVOX

CONCLUSION

201

INTRODUCTION GENERALE

Les oxydes métalliques, simples ou mixtes, constituent un groupe de catalyseurs important. Les oxydes de métaux de transition ont été largement étudiés dans notre laboratoire. En particulier, les oxydes mixtes lacunaires tels que l'oxyde mixte de cuivre et de chrome, ou de nickel et de cérium présentent, après réduction un caractère hydrogénant plus ou moins marqué (1, 2). Ainsi, le premier est moins hydrogénant que le second. Cette relative faible activité présente par contre, certains avantages pour l'hydrogénation sélective. Les propriétés catalytiques de ces systèmes peuvent être attribuées à des espèces métalliques particulières entourées d'insaturations de coordination. De plus, tous ces oxydes ont une plus ou moins grande faculté à stocker l'hydrogène après traitement réducteur (3, 4).

La recherche de nouveaux systèmes catalytiques plus actifs et plus sélectifs nous a conduits à nous intéresser à une famille d'oxydes mixtes à base de bismuth et de vanadium. L'oxyde mixte $Bi_4V_2O_{11}$, synthétisé au laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du solide, est un très bon conducteur ionique. Ce composé présente en effet, de nombreuses lacunes en oxygène et sa conductivité élevée s'explique par la grande mobilité de celles-ci (5).

Ce composé Bi₄V₂O₁₁ présente trois phases cristallines α , β , γ dont la stabilité est fonction de la température. La phase γ , obtenue à haute température, est la plus conductrice. La substitution partielle du vanadium par des cations de valence inférieure, permet de stabiliser la phase γ aux basses températures, et de conserver ainsi une conductivité très appréciable. Les nouveaux matériaux de formule Bi₄(V_{1-x}Me_x)₂O_{1-\delta} sont appelés BIMEVOX.x, où x représente le taux de substitution (6).

Préalablement à cette étude, certains de ces solides ont été testés dans le couplage oxydant du méthane (7). Les résultats obtenus ne sont pas meilleurs que ceux observés sur les catalyseurs spécifiques de cette réaction : oxydes de samarium ou d'autres terres rares. Il était intéressant d'élargir la prospective et nous avons choisi de tester ces solides dans l'hydrogénation de molécules mono et poly-fonctionnelles ainsi que dans la décomposition de l'isopropanol.

En outre, malgré des études menées précédemment (5, 6, 8), la structure de ces matériaux partiellement désordonnés n'était pas encore clairement définie, en particulier, l'environnement du vanadium et/ou du cation substituant. Les techniques de résonance paramagnétique électronique (RPE) et de résonance magnétique nucléaire (RMN) du noyau 51V à l'état solide sont donc intéressantes pour caractériser l'environnement des ions V^{4+} , V^{5+} ou Cu²⁺ dans les solides précurseurs oxydes ou après réduction. La diffraction X *in situ* sera utile pour compléter cette caractérisation.

Ce travail est composé de deux parties. La première partie est consacrée à l'étude des solides à l'état précurseur oxyde : $Bi_4V_2O_{11}$ d'une part, et quelques BIMEVOX d'autre part (essentiellement BICUVOX et BINIVOX) :

Après, un rappel théorique concernant les techniques de résonance magnétique, RMN et RPE, les résultats obtenus sur $Bi_4V_2O_{11}$ seront présentés et discutés. La simulation des spectres RMN ⁵¹V réalisée avec le logiciel QUASAR (9) sera utilisée pour préciser l'environnement du vanadium dans ce solide. Cette première partie s'achèvera avec l'étude structurale des BIMEVOX à l'état précurseur oxyde.

La seconde partie sera essentiellement consacrée aux résultats catalytiques et à l'étude des solides à l'état réduit :

Tout d'abord, la réduction du $Bi_4V_2O_{11}$ sous atmosphère d'hydrogène sera détaillée. Puis, l'étude du comportement de ce solide sous atmosphère d'isopropanol par les techniques de résonance magnétique, et par diffraction de rayons X sera présentée. De plus, la réaction de décomposition de l'isopropanol sera utilisée pour discuter de l'acidité de surface.

Introduction générale

Enfin et avant la conclusion générale, les solides BIMEVOX seront étudiés après traitement réducteur par les techniques RPE, RMN et DRX ou pendant la réduction par DRX. Quelques tests catalytiques sur ces solides substitués, seront également présentés.

Références de l'introduction générale :

- 1) R. Hubaut, M. Daage, J.P. Bonnelle, J. Mol. Catal., 1989, 55, 170.
- 2) R. Hubaut, A. Bouraada, J.P. Bonnelle, Catalysis in Organic Reactions (M. Scarros and M.L. Prunier Eds), M. Dekker, inc., 1994, 445.
- 3) L. Jalowiecki, G. Wrobel, M. Daage, J.P. Bonnelle, J. Catal., 1987, 107, 375.
- 4) A. Séné, L. Jalowiecki-Duhamel, G. Wrobel, J.P. Bonnelle, J. Catal., 1993, 144, 544.
- 5) F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 1988, 28-30, 529.
- 6) F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 1990, 40/41, 934.
- 7) A. Cherrak, R. Hubaut, Y. Barbaux, G. Mairesse, Catal. Lett., 1992, 15, 337.
- 8) T. Iharada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J.C. Boivin, G. Mairesse, Solid State Ionics, 1991, 48, 257.
- 9) J.P. Amoureux, C. Fernandez, L. Carpentier, E. Cochon, Phys. Status Solidi A, 1992, 132, 461.

CHAPITRE I

PRESENTATION DES TECHNIQUES DE RESONANCE MAGNETIQUE : RPE ET RMN

I.A. La technique de résonance paramagnétique électronique.

La RPE s'applique à l'étude d'espèces paramagnétiques, possédant par définition un ou plusieurs électrons non appariés. L'information obtenue peut varier de la simple confirmation de la présence d'une espèce paramagnétique à la description détaillée de la sphère de coordination d'un ion particulier. Par rapport aux autres techniques spectroscopiques usuelles, le principal avantage de la RPE est sa grande sensibilité, elle permet ainsi l'étude de solides renfermant de très faibles teneurs d'entités paramagnétiques.

I.A.1. Principe

Un électron libre possède un moment angulaire de spin S, auquel est associé un moment magnétique de spin électronique

$$\vec{\mu}_{e} = -g_{e}\beta \ \vec{S}.$$

où g_e est le facteur g de l'électron libre ($g_e = 2,0023$)

 β le magnéton de Bohr électronique.

La projection du vecteur moment angulaire de spin de l'électron suivant une direction donnée est quantifiée (1). Ainsi m_S, nombre quantique de spin peut prendre les valeurs +1/2 et -1/2.

Sous l'action d'un champ magnétique H, il y a levée de dégénérescence (effet Zeeman de l'électron libre) : deux niveaux d'énergie apparaissent dont l'écart est égal à $\Delta E = g_e \beta H$. (Figure I.1).



Figure I.1. Séparation des niveaux d'énergie d'un électron libre en fonction du champ magnétique appliqué.

La résonance paramagnétique électronique consiste à induire une transition entre ces deux sous-niveaux en utilisant une source micro-onde génératrice de photons de fréquence v. La condition de résonance est atteinte lorsque :

$$\Delta E = hv = g_e \beta H$$

h : constante de Planck

Il en résulte le passage de l'électron du niveau $E_{-1/2}$ au niveau d'énergie supérieure $E_{+1/2}$ par absorption de la quantité d'énergie ΔE . La transition est, en fait, obtenue avec une fréquence fixe (bande X - $v \approx 9,25$ GHz) et par balayage du champ magnétique extérieur. Expérimentalement, le spectre obtenu est la dérivée première du signal d'absorption.

En général, l'électron n'est pas isolé, il n'est donc pas complètement libre. Il appartient à une matrice qui agit sur lui par l'intermédiaire de son champ cristallin. Interviennent alors, le couplage spin-orbite ($\lambda \vec{LS}$) et l'effet Zeeman orbital ($\beta \vec{H}\vec{L}$).

- λ : constante de couplage spin-orbite
- \vec{L} : moment cinétique orbital.

Le facteur g_e de l'électron libre est alors remplacé par un tenseur $\overline{g_{eff}}$ (2) du second ordre représenté par une matrice 3×3. Cette matrice qui est normalement symétrique peut donc être diagonalisée par un changement d'axes appropriés. Les valeurs propres du tenseur (g_{XX} , g_{YY} , g_{ZZ}) varient, $\overline{g_{eff}}$ décrit alors un ellipsoïde (3) (Figure I.2).

$$g_{eff} = \left[g_{XX}^2 \sin^2\theta \cos^2\phi + g_{YY}^2 \sin^2\theta \sin^2\phi + g_{ZZ}^2 \cos^2\theta \right]^{1/2}$$

 θ : angle entre le champ magnétique et l'axe Oz.

 ϕ : angle entre la projection du champ dans le plan (xOy) et l'axe Ox.



Figure I.2. Ellipsoïde représentant le tenseur g

Ces trois valeurs propres caractérisent la symétrie dans laquelle se trouve l'espèce paramagnétique étudiée (Figure I.3):

- pour une symétrie sphérique $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = g_{iso}$

- pour une symétrie axiale (axe de symétrie Oz)

 $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ $g_{zz} = g_{//}$

- pour une symétrie orthorhombique $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$.

La valeur de g isotrope est calculée à partir des valeurs propres :

$$g_{iso} = \frac{1}{3}(g_{XX} + g_{YY} + g_{ZZ})$$

Pour une symétrie axiale, l'expression devient alors $g_{iso} = \frac{1}{3}(g_{//} + 2g_{\perp})$.



Figure I.3. Spectres de la dérivée première de l'absorption pour une symétrie (1)sphérique, (2)axiale, (3)orthorhombique.

I.A.2. Causes d'élargissement des raies.

La forme de la raie reflète la symétrie de l'ion paramagnétique. La position de la raie dépend de la nature de l'orbitale à laquelle appartient l'électron. En revanche, l'élargissement de la raie provient de l'interaction avec les autres électrons célibataires

(il s'agit d'interactions dipolaires spin-spin) et de l'interaction d'échange qui apparaît lorsque les électrons sont échangés entre les orbitales de différentes molécules. Cette dernière interaction conduit à un élargissement lorentzien alors que la première conduit à un élargissement gaussien.

La formation d'agglomérats s'accompagne d'un élargissement du signal central entraînant une diminution apparente d'intensité. Cet élargissement fréquent avec des métaux de transition, est dû à une forte interaction dipolaire entre les entités paramagnétiques. Un tel effet se produit lorsque les espèces paramagnétiques sont en grande quantité et très proches l'une de l'autre. Ainsi, l'oxyde CuO n'est pas détecté en RPE, le temps de relaxation des ions Cu^{2+} étant très court et les interactions dipolaires magnétiques importantes.

I.A.3. La structure hyperfine.

La structure hyperfine provient de l'interaction entre le spin électronique \tilde{S} et le spin nucléaire \tilde{I} (s'il est non nul). Ce couplage subdivise chaque niveau de spin électronique en (2I+1) sous-niveaux nucléaires correspondant aux (2I+1) valeurs différentes de MI. Les transitions en RPE ont lieu sans changement de spin nucléaire ($\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$); ainsi, (2I+1) raies sont observables, espacées d'une quantité A, appelée constante de couplage hyperfin (4).

Le tenseur A est constitué d'une partie isotrope (contact de Fermi) qui dépend de la densité électronique au noyau et d'une partie anisotrope due à l'interaction dipolaire entre le noyau et l'électron. La connaissance de ces termes permet de déterminer le pourcentage de caractère s, ainsi que de caractère p ou d de l'orbitale dans laquelle se trouve l'électron non apparié (5).

La structure hyperfine nous permet donc de déterminer si l'électron est localisé plus ou moins près du noyau. L'existence d'une telle structure est également un critère de bonne dispersion des entités paramagnétiques dans le solide. En effet, un échange trop important de l'électron entre les différentes espèces entraînera un moyennage du couplage hyperfin qui, n'apparaîtra donc pas dans le spectre.

I.A.4. La structure fine

La structure fine apparaît lorsque des dimères sont formés ou dans le cas d'ions paramagnétiques possédant plusieurs électrons non appariés, tels que Mn^{2+} , Fe³⁺..(6).

En effet, lorsque deux électrons non appariés sont suffisamment proches l'un de l'autre, ils peuvent se coupler, ce qui conduit à deux états du système : un état singulet (S = 0) et un état triplet (S=1) paramagnétique. Les propriétés magnétiques d'un tel système, appelé dimère, ressemblent donc à celles d'ions paramagnétiques de spin électronique S = 1. Les transitions entre l'état singulet et l'état triplet sont interdites $(\Delta S = 1)$. Ces paires sont donc mises en évidence par d'une part, deux signaux observés à champ normal dus aux deux transitions permises $\Delta M_S = \pm 1$ et d'autre part, un signal à champ moitié correspondant à la transition interdite $\Delta M_S = \pm 2$.

La distance interionique (r) dans une paire d'ions peut être calculée à partir du rapport des intensités des signaux relatifs à ces transitions par la formule (7, 8) :

$$\frac{I(\Delta M_{\rm S}=\pm 2)}{I(\Delta M_{\rm S}=\pm 1)} = \frac{A}{r^6}$$

r est exprimé en Å et \mathcal{A} est une constante qui dépend de la fréquence du spectromètre et des valeurs g du dimère.

$$\mathcal{A} = (19,5+10,9 \Delta g) \left(\frac{9,1}{\nu}\right)^2.$$

avec
$$\Delta g = g_{max} - g_{min}$$
.

I.A.5. Appareillage.

L'appareil utilisé est un spectromètre Varian E9 muni d'une double cavité permettant la prise simultanée des spectres de l'échantillon et de la référence dans les mêmes conditions. Le facteur g est donc déterminé par rapport à la référence "Strong pitch" Varian (suie déposée sur du KCl) en appliquant la relation: g_{ech} H_{ech} = g_{ref} H_{ref} (g_{ref} = 2,0028).

Le spectromètre fonctionne en bande X : la fréquence de résonance est voisine de 9,25 GHz. Le signal de l'échantillon est modulé à 100 kHz. La puissance micro-onde est choisie de façon à obtenir le meilleur signal, ni distordu, ni saturé. Le spectre est obtenu en faisant varier le champ magnétique : l'axe x représente le balayage en champ et l'axe y la dérivée du signal d'absorption enregistrée. Toutes les mesures sont réalisées à température ambiante et à 77K.

I.B. La technique RMN solide appliquée au ⁵¹V.

I.B.1. Introduction.

La résonance magnétique nucléaire s'appuie sur l'existence d'éléments possédant un spin nucléaire non nul et multiple de 1/2. Un champ magnétique B_0 appliqué à un ensemble de spins nucléaires conduit à une orientation de ceux-ci et à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du système de spins (effet Zeeman). L'application d'un champ radiofréquence (de fréquence comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de MHz) permet d'obtenir le phénomène de résonance magnétique nucléaire (9, 10).

Appliquée à des échantillons solides, la RMN est une technique plus délicate que pour des substances à l'état liquide (11). En effet, dans le cas de solides en poudre, les spectres observés sont larges puisque toutes les orientations des microcristallites sont prises en compte , alors qu'à l'état liquide les interactions sont moyennées et ainsi le spectre présente des raies fines. L'apparition de la technique de rotation à l'angle magique (M.A.S.) a permis d'obtenir des spectres mieux résolus et ainsi d'avoir des informations sur l'environnement de proximité du noyau étudié. La RMN du solide a vu ses applications augmenter de manière considérable depuis une dizaine d'années (12, 13, 14). C'est une technique intéressante pour l'étude de catalyseurs qui sont souvent des solides peu ou mal cristallisés (15).

Dans cette présentation nous aborderons d'abord les différentes interactions subies par le noyau à l'état solide, en insistant plus particulièrement sur l'interaction de déplacement chimique et l'interaction quadripolaire. Les caractéristiques du noyau 51V seront examinées, puis nous développerons la technique de rotation à l'angle magique utilisée le plus souvent dans notre étude avant d'aborder l'aspect expérimental.

I.B.2. Les différentes interactions magnétiques en RMN à l'état solide

Les principales interactions affectant le noyau plongé dans un champ magnétique B₀ sont:

- l'interaction Zeeman avec le champ magnétique B_0 (Hamiltonien H_Z) produisant (2I+1) niveaux d'énergie, I étant le spin nucléaire. L'écart entre deux niveaux est égal à :

$$\Delta \mathbf{E} = \gamma \, \overline{\mathbf{h}} \, \mathbf{B}_0 = \mathbf{h} \, \mathbf{v}_0$$

 γ : rapport gyromagnétique du noyau.

h: constante de Planck réduite.

 v_0 : fréquence de résonance ou fréquence de Larmor.

Cette interaction est à la base de la RMN tant liquide que solide : une onde électromagnétique de fréquence appropriée, sera capable d'induire des transitions entre les niveaux d'énergie.

- l'interaction dipolaire due au champ magnétique local créé par un spin i sur son proche voisin de spin j. Ce champ local vient s'ajouter vectoriellement à B₀. Cette interaction est proportionnelle aux rapports gyromagnétiques des noyaux et à $(r_{ij})^{-3}$, r_{ij} étant la distance internucléaire. L'effet dipolaire produit un élargissement des raies.

- l'interaction de déplacement chimique due à l'effet d'écran des électrons sur le noyau étudié. Le champ ressenti par le noyau est différent de B_0 . Le noyau, selon son environnement électronique, est plus ou moins blindé. Cette interaction sera donc sensible à la géométrie et à la nature des atomes entourant le noyau considéré. Elle est proportionnelle au champ appliqué B_0 .

- l'interaction quadripolaire rencontrée avec les noyaux de spin supérieur à 1/2. Elle est liée à la dissymétrie des charges électriques les composant. C'est une interaction entre le moment quadripolaire électrique du noyau et le gradient de champ électrique qu'il subit.

- l'interaction avec les électrons célibataires dans le cas des systèmes paramagnétiques. Elle entraîne parfois un déplacement et un élargissement des raies.

- le couplage indirect (ou scalaire) qui a lieu par l'intermédiaire des liaisons chimiques.

L'hamiltonien du système peut s'écrire très généralement en considérant la somme des différentes contributions $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_{CS} + \mathcal{H}_Q$

Nous allons développer à présent plus particulièrement l'interaction de déplacement chimique et l'interaction quadripolaire.

I.B.2.a.Interaction de déplacement chimique

Dans le cas général, le champ ressenti par un spin nucléaire n'est pas tout à fait le champ appliqué B₀ car le nuage électronique local fait écran. Le champ auquel est soumis le noyau est en réalité égal à B₀(1- σ), avec σ = coefficient d'écran. Ce coefficient σ est indépendant de B₀ et provoque un déplacement relatif de la fréquence de résonance.

Dans la pratique, le déplacement chimique est défini par δ exprimé en ppm (parties par million) par rapport à un composé de référence pour lequel $\delta = 0$ par convention.



En présence d'un champ magnétique B_0 , la précession de Larmor des électrons périphériques est équivalente à un courant électrique qui produit à l'emplacement du noyau un champ B_d qui vient s'opposer au champ appliqué B_0 et qui lui est proportionnel. De plus, le champ B_0 a pour effet de déformer les couches électroniques en les polarisant. Ces couches ainsi polarisées produisent à l'emplacement du noyau un champ magnétique B_p également proportionnel à B_0 , et qui vient s'ajouter à B_0 . Le champ global vu par le noyau :

$$B_0 + B_d + B_p = B_0 (1-\sigma)$$
 avec $\sigma = \sigma_d + \sigma_p$

 σ_d (effet diamagnétique) ne dépend que de l'état fondamental du système électronique et peut être relié à la charge portée par l'atome considéré. Plus cette charge est importante, plus le noyau est blindé et plus il résonnera à champ élevé.

 σ_p (contribution "paramagnétique") dépend des états excités et surtout de la symétrie des orbitales de valence. Elle est en principe nulle pour les orbitales s qui sont de symétrie sphérique. Elle devient, en revanche, prépondérante si les orbitales de valence ne sont pas de symétrie sphérique.

Dans un échantillon solide anisotrope, le coefficient d'écran est une quantité tensorielle de rang deux. Un système d'axes approprié peut être défini permettant de diagonaliser le tenseur d'écran.

Le tenseur s'écrit alors :

$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix}$$

Dans le cas d'une poudre qui se compose d'une nombre important de cristallites, le spectre est la somme de toutes les raies associées aux différentes orientations. Il en résulte une raie large, caractérisée par trois singularités associées aux trois valeurs propres du tenseur de déplacement chimique.



A partir des trois valeurs propres σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} du tenseur d'écran, on définit généralement les trois paramètres suivants : le déplacement chimique isotrope δ_{iso} , l'anisotropie de déplacement chimique $\Delta\delta$, et l'asymétrie de l'anisotropie de déplacement chimique η_{σ} . Ce sont les grandeurs conventionnellement utilisées pour caractériser l'interaction de déplacement chimique :

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$$
 ou $\delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})$

 $\Delta \delta = \sigma_{33} - \sigma_{11}$

$$\eta_{CSA} = \eta_{\sigma} = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\sigma_{33} - \sigma_{iso}}$$

La convention utilisée, soit $|\sigma_{33} - \sigma_{iso}| \ge |\sigma_{11} - \sigma_{iso}| \ge |\sigma_{22} - \sigma_{iso}|$ limite la variation de η_{σ} à [0;1].

Il est important de noter que l'anisotropie de déplacement chimique $\Delta\delta$ n'est pas toujours définie de la même façon. Ainsi, Skibsted et coll. (16) posent $\Delta\delta = \sigma_{33} - \sigma_{iso}$, pour d'autres auteurs (17) $\Delta\delta = \sigma_{33} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}$

<u>Remarque</u>: Lorsque η_{σ} varie de 0 à 1, la singularité centrale (le pic) ne décrit qu'une moitié de spectre. Il ne peut décrire l'autre moitié que par un changement de signe de $\Delta \sigma$. C'est la raison pour laquelle dans les résultats présentés par la suite, les valeurs de l'anisotropie de déplacement chimique pourront prendre des valeurs négatives.

I.B.2.b.Interaction quadripolaire

Les noyaux dont le spin I > $\frac{1}{2}$ sont dits "noyaux quadripolaires" par le fait que la distribution de leurs charges électriques nucléaires n'est plus de symétrie sphérique, ce qui leur confère un moment quadripolaire (Q) susceptible d'interagir avec tout gradient de champ électrique existant au niveau de ce noyau. Le moment quadripolaire Q est une propriété intrinsèque du noyau et a donc une valeur précise pour un isotope donné.

Les gradients de champ électrique sont liés aux charges électriques proches du noyau créées par toutes les charges du réseau. Ils sont donc déterminés par les caractéristiques structurales et dynamiques du composé.

L'énergie d'interaction d'un noyau possédant une distribution de charges de densité $\rho(\vec{r})$ soumis à un potentiel $v(\vec{r})$ créé par les orbitales électroniques correspond à une intégrale sur tout le volume du noyau :

 $E = \int_{novau} v(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$

Le potentiel étant développé en série de Taylor, l'énergie d'interaction se sépare en trois contributions :

- le premier terme représente l'énergie du noyau, considéré comme une charge ponctuelle.

- le second terme (dérivées premières) est lié au moment dipolaire électrique. Il s'annule du fait de la symétrie du noyau.

- le troisième décrit l'interaction du moment quadripolaire avec le gradient de champ électrique.

L'hamiltonien quadripolaire est défini comme le produit scalaire du tenseur de moment quadripolaire $\overline{\overline{Q}}$ avec le tenseur de champ électrique $\overline{\overline{V}}$. Dans son référentiel d'axes propres (P.A.S.), $\overline{\overline{V}}$ est diagonal :

$$\overline{\overline{V}} = \begin{vmatrix} V_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & V_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & V_{ZZ} \end{vmatrix}$$

L'asymétrie du champ électrique est mesurée par le gradient de champ électrique (Electric Field Gradient ou E.F.G.) dans la direction z (direction choisie comme étant celle dans laquelle le gradient est maximum).

$$EFG = eq = V_{ZZ} = -\frac{\delta^2 V}{\delta z^2}$$

On définit également η_Q le paramètre d'asymétrie de la constante quadripolaire qui reflète la distorsion du gradient de champ électrique par rapport à la symétrie axiale :

$$\eta_{Q} = \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}} \quad \text{avec la convention } |V_{ZZ}| \ge |V_{YY}| \ge |V_{XX}|$$

Le gradient de champ est donc caractérisé par l'orientation de ses axes principaux et par les paramètres q et η .

<u>Remarque</u>: Si l'environnement électronique du noyau considéré est de symétrie sphérique, q = 0, le gradient de champ électrique est nul et il n'y a pas d'interaction quadripolaire. Si le gradient de champ a une symétrie axiale, $V_{XX} = V_{YY}$ et $\eta = 0$.

L'interaction entre le moment quadripolaire du noyau et le gradient de champ électrique est mesurée par la constante de couplage quadripolaire :

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h}$$

e = valeur absolue de la charge de l'électron

h = constante de Planck

Quand il n'y a pas d'effet quadripolaire, les (2I + 1) niveaux Zeeman sont équidistants de hv₀ et une raie unique de résonance est observé à la fréquence v₀ compte tenu des règles de sélection ($\Delta m = \pm 1$).

Dans le cas général, et lorsque l'énergie d'interaction quadripolaire est faible devant l'effet Zeeman (H_Z >>H_Q), les effets quadripolaires se traitent en perturbations qui modifient les énergies des niveaux et font éclater la raie de résonance unique, en 2I composantes (Figure I.4). L'Hamiltonien effectif quadripolaire du système de spin peut être séparé en deux parties séculaires : $\langle H_Q \rangle = \langle H_Q \rangle^1 + \langle H_Q \rangle^2$, où l'exposant dénote l'ordre de perturbation de l'interaction Zeeman.

Lorsque H_Z est grand devant H_Q , un traitement classique de perturbation au premier ordre suffit. Les niveaux d'énergie des spins sont affectés mais leur centre de gravité est invariant. Le spectre est alors formé de 2I raies régulièrement espacées de v_Q alors que la transition centrale est inchangée en position et en forme (dans le cas d'un spin demi-entier). Par exemple, pour un noyau de spin I = 7/2, la raie centrale est inchangée et on observe 6 raies satellites espacées de v_Q (Figure I.5).



Figure I.4. Niveaux d'énergie d'un spin 3/2 perturbés par l'effet quadripolaire au premier ordre pour les transitions satellites et au second ordre pour la transition centrale

En général, la fréquence quadripolaire $v_Q = \frac{3CQ}{2l(l-1)}$; cependant, dans la littérature, la définition de la fréquence quadripolaire peut être différente suivant les auteurs (18).

Dans certains cas (lorsque H_Q s'approche de l'ordre de grandeur de H_Z), le traitement de perturbation doit être étendu au second ordre et le spectre est considérablement modifié. Les niveaux m = +1/2 et m = -1/2 sont déplacés d'une valeur égale mais opposée. La raie centrale se trouve donc déplacée d'une quantité proportionnelle à $\frac{V_Q^2}{V_0}$. Les effets de second ordre sont inversement proportionnels au champ principal B₀ d'où l'intérêt de travailler avec des champs magnétiques élevés si l'on veut obtenir des raies plus fines, en particulier dans le cas des spectres de poudre.

En effet, 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).



Figure I.5. Niveaux d'énergie d'un spin 7/2 perturbés par l'hamiltonien quadripolaire au premier ordre

L'utilisation de la rotation à l'angle magique, permet de réduire d'un facteur 2 à 4 la largeur de raie. La forme spécifique de la raie centrale due aux effets quadripolaires de second ordre n'est que réduite par le MAS. Il faut également noter un déplacement du centre gravité de chaque transition, déplacement différent pour chacune d'elles (Figure I.6).



Figure I.6. Forme de la raie de la transition centrale affectée par l'effet quadripolaire au second ordre (pour un échantillon en rotation à l'angle magique)

I.B.3. Le cas du ⁵¹V

L'abondance naturelle du vanadium 51 est importante (99,76 %) et son temps de relaxation est court en raison de l'interaction quadripolaire (I = 7/2). Ceci place le noyau 51 V parmi les éléments les plus sensibles en RMN.

Les interactions quadripolaires sont généralement modérées et le spin I est égal à 7/2, ainsi, 7 transitions sont possibles. Les interactions quadripolaires peuvent être traitées au premier ordre, lorsque H_Z est très supérieur à H_Q, comme au second ordre lorsque l'écart entre H_Z et H_Q se réduit tout en gardant H_Z supérieur à H_Q.

Dans le cas du noyau ⁵¹V, les effets les plus importants sur la forme de la raie sont l'anisotropie de glissement chimique et l'effet quadripolaire. L'élargissement dipolaire deviendra plus important lorsque le vanadium sera proche d'un centre paramagnétique (Cu²⁺, Co²⁺, V⁴⁺).

La RMN 51 V a déjà été largement utilisée tant en statique qu'en MAS, pour étudier des vanadates (16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29) ou des oxydes de vanadium supportés ou non (16, 23, 25, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37).

Dans le cas de nos solides, la RMN du ⁵¹V semble donc particulièrement adaptée afin de mieux connaître l'arrangement des atomes d'oxygènes autour du vanadium V^{5+} : géométrie et distorsion du site, longueurs de liaison, angles des liaisons, influence de la seconde sphère de coordination...

I.B.4. Technique MAS.

La technique de rotation à l'angle magique (M.A.S.) apparaît comme une méthode très intéressante pour les études à l'état solide. Elle permet d'affiner les raies et ainsi d'augmenter la résolution du spectre. En effet, elle moyenne en partie ou en totalité certaines interactions.

L'échantillon tourne à une vitesse de rotation finie autour d'un axe incliné par rapport au champ magnétique B₀ de l'angle magique ($\theta = 54,74^\circ = 54^\circ 44'11''$). Cet angle annule le terme en ($3\cos^2\theta$ -1) présent dans l'expression indépendante du temps de l'interaction dipolaire, dans l'expression de l'anisotropie de glissement chimique, et l'interaction quadripolaire traitée au premier ordre. Toutefois, la vitesse de rotation v_r doit être supérieure à la largeur de raie obtenue en statique pour moyenner complètement les interactions dipolaire, de déplacement chimique et quadripolaire du premier ordre et donc obtenir une raie fine. En conséquence, des bandes de rotation régulièrement espacées de v_r , la fréquence de rotation, apparaîtront. Il suffira de faire varier v_r pour déterminer la raie correspondant à la valeur de δ_{iso} : la position restera fixe lorsque v_r variera. Cette technique permet donc de mieux séparer deux types de noyaux ayant des environnements différents.

I.B.5. Aspect expérimental.

Le spectromètre utilisé est un Bruker ASX400. Les spectres sont obtenus à température ambiante. La technique utilisée est la technique de rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning : M.A.S.). Les vitesses de rotation sont limitées à 20 kHz. Les échantillons sont mis dans un rotor : ils ne peuvent donc pas être étudiés sous atmosphère contrôlée. Afin de limiter l'évolution des échantillons réduits, ces derniers seront gardés sous atmosphère réductrice jusqu'à leur passage en RMN.

La fréquence de résonance du ⁵¹V dans le cas d'un spectromètre 400 MHz est de 105,2 MHz. Les déplacements chimiques isotropes sont mesurés par rapport à la référence VOCl₃ liquide ($\delta = 0$).

Bien entendu, il s'agit ici de RMN en mode pulsé, il s'agit donc de déterminer les différents paramètres de mesure, tels que la durée d'impulsion D_1 , la durée entre deux impulsions D_0 ou le temps mort τ .

La durée d'impulsion D₁ doit être brève pour que les phénomènes de relaxation soient négligeables durant celle-ci. La durée rendant la transition maximale est obtenue d'après l'équation de Rabi : $(I+1/2) \omega_1 t_1 = \pi/2$. Pour ⁵¹V, I est égal à 7/2, et par suite $\omega_1 t_1 = \pi/8$ ($\omega_1 = \gamma.H_1$: amplitude de l'impulsion d'excitation et $t_1 = D_1$). Si l'on ne veut pas déformer le spectre, il faut que les amplitudes correspondant aux différents noyaux et aux différentes cristallites de la poudre, soient identiques. L'expérience doit donc correspondre à la zone linéaire des courbes d'intensité de la raie centrale en fonction de la durée d'impulsion où l'amplitude est indépendante de v_O. Cette zone correspond approximativement au 2/3 de l'intensité maximale. Pour ces raisons, la durée d'impulsion est fixée aux 2/3 de $\pi/8$ soit $\pi/12$, qui correspond à 1 µs.

La durée entre deux impulsions doit être suffisamment longue devant le temps de relaxation spin-réseau T_1 et le temps de relaxation spin-spin T_2 pour permettre la relaxation des noyaux. En général D₀ est pris supérieur à 5 T₁. Nous avons pris D₀ égal à 1 seconde, des mesures de T₁ réalisées sur V₂O₅ et K₃VO₄ donnant respectivement 0,13 s et 0,082 s.

Le temps mort τ sépare la fin de l'impulsion du début de la détection. A la fin de l'impulsion, le champ radiofréquence B₁ ne s'annule pas instantanément. Il faut donc attendre un temps τ avant l'enregistrement du F.I.D. pour ne pas avoir un signal déformé par des signaux parasites dus à la coupure de B₁, mais il ne faut pas non plus perdre trop d'information. Le temps τ est fixé à 10 µs.



Figure I.7. Paramètres de mesures utilisés sur Bruker ASX400.

I.C. La simulation des spectres RMN ⁵¹V.

La simulation des spectres RMN a été réalisée à l'aide du logiciel QUASAR mis au point par Jean Paul Amoureux et Christian Fernandez (38), que nous tenons à remercier ici pour l'aide précieuse et les nombreuses discussions fructueuses que nous avons pu avoir ensemble et, sans lesquelles, cet étude n'aurait pu avoir lieu. Elle permet une détermination des différents paramètres RMN à partir des résultats spectroscopiques. L'étude d'échantillons de structure connue, doit aider à corréler les différents paramètres RMN aux données cristallographiques (longueur des liaisons V--O, angles O--V--O), et chimiques (charge des cations environnants). Ce travail devrait permettre de mieux connaître les environnements du vanadium dans des composés de structure encore mal définie tels que $Bi_4V_2O_{11}$.

I.C.1. Description du programme de simulation.

Le programme vise à la détermination de paramètres RMN inconnus par la minimisation de la différence entre spectre expérimental et spectre calculé. Il permet d'obtenir les paramètres caractérisant :

- l'anisotropie de déplacement chimique

- δ_{CSA} ou $\delta_{\sigma} = \sigma_{33} \sigma_{11}$
- η_{CSA} ou η_{σ}

- l'interaction quadripolaire

- ◆ C_Q
- ηQ

ainsi que les angles d'Euler entre le système d'axes principaux du tenseur d'anisotropie de déplacement chimique et le système d'axes principaux du tenseur quadripolaire (α , β , γ).

De plus, le déplacement quadripolaire induit au second ordre est pris en compte pour obtenir le déplacement chimique isotrope.

Enfin, lorsque plusieurs espèces sont présentes, la simulation permet d'obtenir la concentration relative de chaque espèce à partir de l'intensité intégrée de toutes les bandes de rotation correspondant à celle-ci.

D'abord, il s'agit de fixer les paramètres du spectromètre et les paramètres expérimentaux (vitesse de rotation,..). Notons que le temps mort est une variable possible.

I.C.2. Conventions pour les paramètres RMN.

La convention employée est celle notée C par les physiciens.

Pour l'anisotropie de déplacement chimique:

$$\delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})$$
: déplacement chimique isotrope avec $\delta_{33 \ge \delta_{22 \ge \delta_{11}}}$.

 $\delta_{\sigma} = \sigma_{33} - \sigma_{11}$.: anisotropie de déplacement chimique.

 $\eta_{\sigma} = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\sigma_{33} - \sigma_{i}}$: paramètre d'asymétrie compris entre 0 et 1.

Pour l'interaction quadripolaire:

$$C_Q = \frac{e^2 qQ}{h}$$

 $\eta_{\mathbf{Q}} = \frac{V_{\mathbf{Y}\mathbf{Y}} - V_{\mathbf{X}\mathbf{X}}}{V_{\mathbf{Z}\mathbf{Z}}}$, compris entre 0 et 1 avec $V_{\mathbf{Z}\mathbf{Z}} \ge V_{\mathbf{Y}\mathbf{Y}} \ge V_{\mathbf{X}\mathbf{X}}$.

Références du chapitre I :

- 1) M. Bersohn, J.C. Baird, "An introduction to EPR", Eds. W.A. Benjamin, New York, 1966.
- 2) A. Carrington, A.D. Mc Lachlan, "Introduction to magnetic resonance", Haper, Row Eds., New York, 1967.
- 3) J.F. Nye, "Physical Properties of Crystals", Oxford Press, London, 1957.
- 4) A. Abragam, M.H.L. Price, Proc. Roy. Soc., London, 1951, A205, 135.
- 5) R.J. Morton, Chem. Rev., 1964, 64, 453.
- 6) H. Abragam, B. Bleaney, "Résonance Paramagnétique Electronique des Ions de Transition", Presse Univ. de France, Paris, 1971.
- 7) S.S. Eaton, K.M. More, B.M. Sawant, G.R. Eaton, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 6560.
- 8) S.S. Eaton, G.R. Eaton, C.K. Chang, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 3177.
- 9) A. Abragam, "Les principes du magnétisme nucléaire", Pressse universitaires de France, 1961
- 10) D. Canet, "La RMN. Concepts et méthodes", InterEditions, 1991
- 11) C.A. Fyfe, "Solid State NMR for chemists", CFC Press, Ontario, Canada, 1983.
- 12) G.E. Maciel, Science, 1984, 226, 282.
- 13) A.P. Legrand, J. Chim. Phys., 1987, 84(10).
- 14) N.J. Clayden, Chemica Scripta, 1988, 28, 211.
- 15) A.T. Bell, A. Pines, "NMR techniques in Catalysis", Marcel Dekker, New-York, 1994.
- 16) J. Skibsted, N.C. Nielsen, H. Bildsoe, H.J. Jakobsen, Chem. Phys. Lett., 1992, 188, 405.
- 17) S. Hayakawa, T. Yoko, S. Sakka, Bull. Chem. Soc. Jpn, 1993, 66, 3393.
- 18) D. Freude, J. Haase, "NMR Basic Principles and Progress", 1993, 29, 1.
- 19) J. Skibsted, N.C. Nielsen, H. Bildsoe, H.J. Jakobsen, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 7351.
- 20) J. Skibsted, E. Henderson, H. Jakobsen, J.Inorg. Chem., 1993; 32, 1013.
- 21) S. Hayakawa, T. Yoko, S. Sakka, J. Solid State Chem., 1994, 112, 329.
- 22) O.B. Lapina, V.M. Mastikin, A.A. Shubin, V.N. Krasilnikov, K.I. Zamaraev, "Progress in NMR Spectroscopy", 1992, 24, 457.
- 23) H. Eckert, I.E. Wachs, J. Phys. Chem., 1989, 93, 6796.
- 24) F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, H. Eckert, D.A. Jefferson, J. Solid State Chem., 1991, 90, 194.
- 25) R.H.H. Smits, K. Seshan, J.R.H. Ross, A.P.M. Kentgens, J. Phys. Chem., 1995, 99, 9169.
- 26) S. Hayashi, K. Hayamizu, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1990, 63, 961.
- 27) Philippe Bodart, Thèse n° 1296, Lille (1994).
- 28) B. Mahipal Reddy, E. Padmanabka Reddy, S.T. Srinivas, V.M. Mastikin,
 A.V. Nosov, O.B. Lapina, J. Phys. Chem., 1992, 96, 7076.

- 29) M. Nabavi, F. Taulelle, C. Sanchez, M. Verdaguer, J. Phys. Chem. Solids, 1990, 51, 1375.
- 30) C. Fernandez, P. Bodart, J.P. Amoureux, Solid State Nucl. Magn. Reson., 1994, 3, 79.
- 31) L.R. Le Coustumer, B. Taouk, M. Le Meur, E. Payen, M. Guelton, J. Grimblot, J. Phys. Chem., 1988, 92, 1230.
- 32) B. Taouk, M. Guelton, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, J. Phys. Chem., 1988, 92, 6700.
- 33) D. Courcot, P. Bodart, C. Fernandez, M. Rigole, M. Guelton, J. Chim. Phys., 1994, 91, 909.
- 34) C. Fernandez, P. Bodart, M. Rigole, M. Guelton, F. Lefebvre, Catalysis Today, 1994, 20, 77.
- 35) D. Courcot, B. Grzybowska, Y. Barbaux, M. Rigole, A. Ponchel, M. Guelton, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996, 92, 1609.
- 36) B. Taouk, Thèse, Lille (1988).
- 37) D. Courcot, Thèse n°1431, Lille (1994).
- 38) J.P. Amoureux, C. Fernandez, L. Carpentier, E. Cochon, Phys. Status Solidi A, 1992, 132, 461.

CHAPITRE II

ETUDE DE Bi₄V₂O₁₁ A L'ETAT OXYDE

Le composé $Bi_4V_2O_{11}$ a été synthétisé presque simultanément par A.A. Bush et coll., et F. Abraham et coll. (1,2). Ce solide a été largement étudié, à l'aide de nombreuses techniques spectroscopiques (Mesures de conductivité, Diffraction des rayons X, Diffraction des neutrons, EXAFS, XANES, Spectroscopie d'impédance, Microscopie électronique...), dans différents laboratoires (3,4,5,6,7,8,9).

II.A. Synthèse

L'oxyde mixte $Bi_4V_2O_{11}$ est préparé au laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du solide (URA CNRS 452). Il est obtenu par synthèse directe à l'état solide (2) :

Les produits de départ sont les oxydes Bi_2O_3 (Aldrich 99,9%) et V_2O_5 (Johnson Matthey 99,5%). Bi_2O_3 est préalablement décarbonaté par chauffage sous air à 873K. Le mélange stœchiométrique d'oxydes est broyé dans un mortier en agate et chauffé dans un creuset en or sous air à une température de 1120K pendant 15 heures.

$$2 \operatorname{Bi}_2\operatorname{O}_3 + \operatorname{V}_2\operatorname{O}_5 \xrightarrow{1120\mathrm{K}} \operatorname{Bi}_4\operatorname{V}_2\operatorname{O}_{11}$$

Un diffractogramme de Rayons X sur poudre (Figure II.1.), utilisant la radiation CuK_{α} , permet de vérifier l'obtention de $Bi_4V_2O_{11}$.



Figure II.1. Spectre RX de Bi₄V₂O₁₁

II.B. Transitions de phases et Structure.

Des études par calorimétrie différentielle à balayage (D.S.C.), analyse thermique différentielle (A.T.D.) et diffraction X en fonction de la température (DRXHT) ont montré que $Bi_4V_2O_{11}$ est le siège de différentes transitions de phases (2).

A température ambiante, la phase obtenue appelée α a d'abord été caractérisée par une maille orthorhombique A dont les paramètres sont : a = 16,599Å ; b = 5,611Å ; c = 15,288Å (2). Puis Bi₄V₂O₁₁- α a ensuite été décrit par O. Joubert et coll. à l'aide d'une maille monoclinique (légère distorsion) (7) ; cette maille redevient orthorhombique dès qu'il y a une légère déficience en oxygène dans le composé. En fait, par refroidissement lent, la distorsion monoclinique a été observée dans tous les échantillons préparés à partir de différents oxydes V₂O₅ excepté pour le Bi₄V₂O₁₁ obtenu à partir de l'oxyde V₂O₅ Johnson Matthey de pureté 99,5% (8). C'est cet oxyde qui a été utilisé pour l'élaboration de nos échantillons.

Par chauffage, deux transitions de phases sont observées, l'une à 720K et l'autre à 840K :

$$\alpha \xrightarrow{720K} \beta \xrightarrow{840K} \gamma$$

La maille de Bi₄V₂O₁₁- β est toujours orthorhombique A. Elle est caractérisée par un paramètre a inférieur à celui de la maille de Bi₄V₂O₁₁- α :

 $a_b \# 2/3 a_a = 11,269 \text{ Å}$

Les autres paramètres, b et c, restent sensiblement identiques : b = 5,657Å ; c = 15,399Å.

La phase γ , haute température, est caractérisée par une maille quadratique I dont les paramètres sont a = b = 4,002Å; c = 15,474Å. C'est celle présentant la maille de plus faible volume. En fait, les paramètres évoluent très légèrement en fonction de la température, et, la transition $\beta \rightarrow \gamma$ commence à s'effectuer faiblement, pratiquement dès la fin de la première transition (10). Les mailles des formes basses températures α et β peuvent d'ailleurs être décrites à partir de la maille γ haute température (Figure II.2.).



Figure II.2. Relation entre les mailles α , β , γ de Bi₄V₂O₁₁

La structure des différentes phases peut être décrite comme un empilement de couches $(Bi_2O_2)^{2+}$ le long de l'axe c. Entre ces couches viennent s'intercaler des feuillets formés par les polyèdres oxygénés de vanadium.

Ces structures s'apparentent à celle des phases d'Aurivillius (Bi₂O₂) (A_{n-1}B_nO_{3n+1}) (11). Dans ces phases, des feuillets de type pérovskite d'épaisseur n octaèdres viennent s'insérer entre les couches (Bi₂O₂)²⁺. Par exemple, dans γ -Bi₂MoO₆ (n = 1), le polyèdre oxygéné de molybdène est un octaèdre quasi-parfait, ces octaèdres sont reliés par les sommets équatoriaux pour former des feuillets (MoO₄)²⁻.

Dans $Bi_4V_2O_{11}$, les feuillets de type pérovskite $(VO_{3,5})^{2-}$ qui viennent s'intercaler entre les couches de $(Bi_2O_2)^{2+}$, parallèlement aux plans (110), sont lacunaires en oxygène. La formule du composé peut alors s'écrire $(Bi_2O_2)^{2+}(VO_{3,5}\Box_{0,5})^{2-}$.

Dans γ -Bi₄V₂O₁₁ (Figure II.3.), les atomes d'oxygène du polyèdre de vanadium sont répartis statistiquement entre plusieurs positions. De même, tous les cations métalliques sont désordonnés, en particulier, ceux de bismuth n'occupent pas un site unique mais sont distribués suivant deux sites. Il en est de même pour le cation vanadium qui peut occuper plusieurs sites autour d'une position moyenne, ici le centre de l'octaèdre parfait (par exemple du molybdène dans γ -Bi₂MoO₆) (3). Ceci entraîne une mobilité des oxygènes dans les feuillets (VO_{3,5}) et une grande conductivité ionique apparaît, liée à ce désordre relatif au sein de la structure.



Figure II.3. Structure de $Bi_4V_2O_{11}\gamma$

A basse température (phases α et β), les mailles sont plus grandes, les structures plus ordonnées et les conductivités plus faibles. Les cristaux obtenus sont systématiquement maclés ce qui entraîne des difficultés dans la détermination de leur structure.

L'arrangement précis des atomes d'oxygènes autour du vanadium dans les couches (VO_{3,5}) reste encore à déterminer. Les techniques de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et de Résonance Magnétique Nucléaire du ⁵¹V (RMN ⁵¹V) semblent bien adaptées pour caractériser les environnements respectifs des ions vanadium V⁴⁺ et V⁵⁺.

II.C. Caractérisation par RPE de Bi₄V₂O₁₁

Le spectre RPE de Bi₄V₂O₁₁ (Figure II.4.a) consiste en un signal A isotrope et large de 470G centré à g =1,956 ainsi qu'un autre signal B à champ magnétique faible et centré à g=4,4.

A partir de la valeur de g, le signal A peut être attribué sans ambiguïté aux espèces V⁴⁺. La largeur de raie peut s'expliquer par l'existence d'une interaction dipolaire forte entre les V⁴⁺. Cette interaction apparaît soit lorsqu'il y a formation d'agglomérats (espèces paramagnétiques en grande quantité et très proches l'une de l'autre), soit par un phénomène d'échange électronique entre les orbitales des différents ions. Bien que le vanadium possède un spin nucléaire de 7/2, aucune structure hyperfine n'est observée. Ceci peut être dû à un échange trop important (ou trop rapide) de l'électron entre les différentes espèces, entraînant un moyennage du couplage hyperfin. Cependant, lorsque l'échantillon est réduit à 330°C puis calciné sous air à la même température (Figure II.4.b), la structure hyperfine apparaît partiellement et plus particulièrement les composantes perpendiculaires. Huit composantes perpendiculaires sont mises en évidence avec une constante de couplage hyperfin A₁ égale à 63G ($g_{\perp}=1,956$).



Des informations sur l'environnement de l'ion paramagnétique peuvent être tirées en comparant ses paramètres RPE à ceux de la littérature. Dans le cas de l'ion vanadium V⁴⁺, de nombreuses études ont été publiées, concernant soit des complexes, soit des composés solides. Le V^{4+} réagit facilement pour former de nombreux oxycations et, le plus simple est l'ion vanadyle VO^{2+} . A l'état solide, le vanadium est généralement coordiné avec d'autres groupes et plus particulièrement avec l'oxygène. coordination du vanadium est Le nombre de habituellement cing ou six (12). Cependant, la présence d'une très courte liaison V-O préserve l'identité de l'ion VO²⁺. Par exemple, le complexe $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ de coordination six pour le vanadium apparaît fréquemment (13), il peut être décrit par la symétrie C_{4v} : quatre liaisons coplanaires de même longueur, une plus courte perpendiculaire à ce plan et une autre plus longue dans le sens opposé à la précédente. De nombreux articles ont été publiés concernant des études RPE de VO²⁺ (14,15,16,17,18), ainsi que des synthèses résumant les données sur la RPE de l'ion VO²⁺ (19,20). D'autres auteurs ont étudié des systèmes qui peuvent présenter simultanément plusieurs espèces : V4+ tétraédrique, V^{4+} octaédrique ou VO^{2+} octaédrique (21,22,23). En effet, trois géométries différentes peuvent être distinguées : l'ion vanadyle dans une symétrie de pyramide à base carrée ou d'octaèdre axialement distordu noté $(VO^{2+})_{5c}$ ou $(VO^{2+})_{6c}$, l'ion V⁴⁺ dans une géométrie tétraédrique noté $(V^{4+})_{4c}$ et l'ion V⁴⁺ dans une symétrie d'octaèdre distordu biaxialement noté $(V^{4+})_{6c}$ (24). Les spectres RPE des ions vanadyles en symétrie octaédrique distordue axialement sont difficiles à distinguer des ions vanadyles en symétrie de bipyramide à base carrée car le sixième ligand est faiblement lié. Ils sont caractérisés par des paramètres :

$$g_{\perp} > g_{//}$$
 et $A_{//} > A_{\perp}$

 $A_{iso} = 80-120 \text{ G}$ et $g_{iso} = 1,955-1,980$ (24)

 $A_{//} \approx 200$ G pour des espèces de surface coordinativement insaturées (CUS)

 $A_{//} \approx 160$ G pour des espèces saturées (21)

Pour des ions vanadium V⁴⁺ en symétrie tétraédrique, le temps de relaxation spin-réseau est très court et le spectre RPE ne peut donc être obtenu qu'à basse température (22). Il est caractérisé par une valeur de g_{iso} plus élevée et le spectre est en général axial : $g_{\perp} > g_{//}$ et $A_{//} > A_{\perp}$

$$A_{1SO} = 80-100 \text{ G}$$

Pour des ions vanadium V⁴⁺ en symétrie octaédrique, le spectre est caractérisé par des paramètres : $g_{//} > g_{\perp}$ (21)

ou
$$g_{ZZ} > g_{XX} > g_{YY}$$
 et $A_{ZZ} > A_{XX} > A_{YY}$

et
$$A_{iso} = 60-90 \text{ G}$$
 et $g_{iso} = 1,920-1,950 (24)$

Les paramètres RPE estimés à partir du spectre de $Bi_4V_2O_{11}$ successivement réduit et oxydé sont donc plutôt caractéristiques d'espèces VO^{2+} présentant une coordination octaédrique.

Une hypothèse pour expliquer la largeur de raie est la possibilité de la superposition de plusieurs pics correspondant à plusieurs environnements différents ce qui moyennerait et élargirait le signal (pas de structure hyperfine).

Le signal B à champ magnétique faible (g=4,4) est caractéristique de la présence d'une structure fine dans le spectre RPE. Ce signal peut être attribué soit à la présence d'espèces V^{2+} ou V^{3+} , soit à des impuretés Fe³⁺, soit à des dimères de V^{4+} .

Si la structure hyperfine était visible il serait plus facile d'attribuer ce signal puisque les valeurs des constantes de couplage hyperfin diffèrent selon la charge du vanadium (25). Dans le cas de l'ion V^{2+} (d³), les signaux RPE sont facilement observables à cause du temps de relaxation relativement long (26), en général trois groupes (spin électronique de 3/2) constitués de huit composantes (spin nucléaire du centre paramagnétique égal à 7/2) sont observés. Dans un champ cristallin tétraédrique, le niveau fondamental du V²⁺ est l'état ⁴T₁, il est donc attendu qu'il subisse un effet Jahn-Teller (27) conduisant à une baisse de la symétrie. Les spectres RPE sont alors anisotropes et en général non visibles à 77K (28) et moins encore à l'ambiante. Dans un champ cristallin octaédrique, l'état fondamental est le ${}^{4}A_{2}$, il ne subira pas de dégénérescence puisque l'effet Jahn-Teller ne s'applique pas dans ce cas. Par contre un spectre RPE sera facilement obtenu à cause de l'effet Kramer (26) et, lorsque la symétrie diminuera du fait d'une distorsion axiale importante, certaines transitions ne seront plus visibles. De plus, le V²⁺ est facilement oxydé (29,30), ce qui nous laisse penser qu'il est peu probable que le signal B corresponde à des espèces V²⁺. Dans le cas du V³⁺ (d²), la détection d'un signal RPE est difficile surtout dans un champ octaédrique en raison du très court temps de relaxation spin-réseau (26). Dans un champ tétraédrique les spectres sont obtenus plus aisément, mais, il est nécessaire d'opérer à une basse température (27,28,31). En effet, à 77K et 300K aucun signal n'est observé (25).

La présence d'impuretés de Fe^{3+} peut donner un signal à g=4,3 (32) similaire à B. En effet, dans le cas d'ions possédant plus d'un électron non apparié, le système peut se dissocier en deux ou plusieurs états suivant le nombre d'électrons libres. Ainsi, les ions Fe³⁺ caractérisés par un haut spin (5 électrons non appariés) possèdent un état sextuplet. Cet état sextuplet est généralement identifié par la présence d'un signal RPE à champ normal à g=2 de même qu'à faible champ (g=4,3 et g=9,4). Par ailleurs, les fiches de pureté des réactifs Bi₂O₃ et V₂O₅ indiquent respectivement 20 ppm et 70 ppm de fer. De plus, il a été montré par absorption atomique à l'aide d'une torche à plasma de type ARL 3510 que le Bi₄V₂O₁₁ contenait effectivement du fer (environ 30 ppm). Enfin, la substitution dans Bi₄V₂O₁₁ du vanadium par le fer (10% de vanadium substitué) conduit à un signal à champ faible plus intense (Figure II.4.c). Tout ceci nous laisse présager que le signal B est, au moins en partie, dû aux impuretés de Fe³⁺ dans la matrice. Le spectre du solide BiVO₄, synthétisé à partir d'un mélange 1 :1 de Bi₂O₃ et de V₂O₅, présente un tel signal à champ faible (Figure II.4.d). Ce signal sera aussi attribué au fer bien que Yeom et coll. (33) aient assimilé leur signal RPE aux impuretés de Mn^{2+} dans le cristal de BiVO₄ , Mn^{2+} étant isoélectronique de Fe³⁺. En effet, l'oxyde de vanadium ne contient qu'1 ppm de manganèse mais par contre 70 ppm de fer ; l'oxyde de bismuth ne contient pas du tout de manganèse.

La présence de dimères de V⁴⁺ n'est pas non plus exclue dans le solide Bi₄V₂O₁₁. Ils peuvent eux aussi être partiellement responsables du signal B. De telles espèces formées par deux électrons célibataires de spin S=1/2 se couplant, ont alors un état singulet (S=0) et un état triplet (S=1), et peuvent donner deux ou trois signaux : un ou deux à champ normal correspondant à la transition permise $\Delta M_S = \pm 1$ et un autre à champ faible obtenu par l'intermédiaire de la transition interdite $\Delta M_S = \pm 2$.

II.D. Caractérisation par RMN de Bi₄V₂O₁₁.

II.D.1. Description qualitative du spectre de Bi₄V₂O₁₁.

Le composé de formule $Bi_4V_2O_{11}$ est la limite supérieure d'un domaine de solution solide dans le binaire $Bi_2O_3-V_2O_5$.

Le spectre RMN ⁵¹V statique de Bi₄V₂O₁₁- α (Figure II.5) réalisé sur le spectromètre Bruker CXP 100 à 26,3MHz, présente une raie dont la largeur à mihauteur est de 4 kHz. L'enveloppe de cette raie ne permet pas de déterminer si une seule ou plusieurs espèces sont présentes dans le solide Bi₄V₂O₁₁. Il a donc paru intéressant d'utiliser la technique de rotation à l'angle magique, qui a pour conséquence d'affiner les raies et de distinguer des espèces ayant des environnements différents, ainsi qu'un spectromètre à plus haut champ, le Bruker ASX 400.

Le spectre RMN ⁵¹V MAS de Bi₄V₂O₁₁- α de couleur brique (Figure II.6) présente deux signaux observables à des δ_{iso} expérimentaux de -422 et -505 ppm. La couleur brique de ce Bi₄V₂O₁₁ est caractéristique d'un composé dont la formule peut s'écrire Bi₄V₂O_{11- ϵ}.



Figure II.5. Spectre RMN ⁵¹V statique de Bi $_4V_2O_{11}$ - α



Figure II.6. Spectre RMN ⁵¹V MAS de Bi₄V₂O₁₁- α (couleur brique)

Lorsque ce $Bi_4V_2O_{11}$ est réoxydé à 500°C sous oxygène, ou lorsque le $Bi_4V_2O_{11}$ après synthèse à 1120K est refroidi lentement, le nombre de cations V^{5+} est maximal et le composé obtenu s'approche véritablement de la stœchiométrie $Bi_4V_2O_{11}$. Le solide est alors de couleur rouge. Un tel changement de couleur avec l'oxydation des V^{4+} en V^{5+} , sans transformation dans le spectre DRX a déjà été observé pour des silicoaluminophosphates de vanadium VAPSO-11 (17). Le spectre RMN de ce $Bi_4V_2O_{11}$ est présenté figure II.7, quatre signaux sont observés, le premier toujours à -422 ppm, deux signaux très proches, l'un à -491 ppm et l'autre à -503 ppm, un quatrième pic sous la forme d'un épaulement apparaît à -472 ppm. La présence d'au moins trois de ces quatre espèces a été confirmée par le spectre MQMAS de $Bi_4V_2O_{11}$, réalisé par ailleurs, par les physiciens Christian Fernandez et Jean Paul Amoureux.

Dans Bi₄V₂O₁₁ quatre sites vanadium différents seraient donc présents. La forme de l'enveloppe des deux signaux les plus intenses, dont les δ_{iso} sont respectivement de -491 et -503 ppm, permet de les attribuer à des espèces vanadium se trouvant dans des sites présentant un très haut degré de symétrie vu la très faible anisotropie de glissement chimique (34). L'épaulement à -472 ppm est relatif à une espèce vanadium minoritaire dont la symétrie est difficilement qualifiable. Le signal dont le δ_{iso} est de -422 ppm est à comparer avec celui obtenu pour BiVO₄. En effet, le déplacement chimique isotrope du vanadium dans BiVO4 est de -421 ppm. Le spectre RMN ⁵¹V MAS de BiVO₄ (Figure II.8) est très simple et caractéristique de l'environnement tétraédrique régulier du vanadium (35). Dans BiVO4, le bismuth forme une seule sorte de polyèdre BiOg et le vanadium se trouve uniquement dans un environnement tétraédrique isolé. Dans le spectre de Bi₄V₂O₁₁, on peut remarquer que l'ensemble des bandes de rotation associées au signal à $\delta = -422$ ppm donne une estimation de l'anisotropie de glissement chimique (CSA) plus élevée que celle de BiVO₄. L'espèce vanadium de δ_{iso} = -422 ppm dans Bi₄V₂O₁₁ apparaît donc dans un environnement beaucoup moins régulier. L'obtention des paramètres RMN à l'aide de la simulation des spectres devrait permettre d'affiner cette analyse.



Figure II.7. Spectre RMN 51V MAS de Bi $_4V_2O_{11}$ (couleur rouge)



Figure II.8. Spectre RMN ⁵¹V MAS de BiVO₄

45

II.D.2. Etude par RMN ⁵¹V de composés modèles. Relation entre paramètres et structure.

L'étude d'échantillons dont les structures sont connues, doit nous permettre de corréler les différents paramètres RMN aux données cristallographiques (longueur des liaisons V—O, angles O—V—O), et chimiques (charge des cations environnants). Ce travail devrait permettre de mieux connaître les environnements du vanadium dans des composés de structure mal définie tels que $Bi_4V_2O_{11}$.

Les composés de référence choisis sont BiVO₄, NaVO₃, ZnV₂O₆, CaV₂O₆, dont les données cristallographiques sont parfaitement connues (35, 36, 37, 38). L'orthovanadate de bismuth BiVO₄ permet d'observer un vanadium en site tétraédrique isolé. Les métavanadates β -NaVO₃, CaV₂O₆, ZnV₂O₆ ont été choisis comme composés de référence pour leur environnement de vanadium en bipyramide trigonale. La simulation des spectres RMN ⁵¹V de ces solides permettra d'en tirer les paramètres RMN et de les corréler, si possible, à l'environnement du vanadium dans ces solides. Depuis quelques années, plusieurs travaux ont été publiés dans lesquels des liens entre les données cristallographiques et les paramètres RMN du noyau vanadium ont été mis en évidence(39, 40, 41, 42, 43).

Les résultats de nos simulations pourront donc être comparés avec ceux de la littérature, en prenant garde toutefois aux conventions parfois différentes prises pour définir les paramètres spectraux en RMN. Le but n'est pas d'obtenir les paramètres RMN les plus précis possible, mais de pouvoir établir des comparaisons entre les différents composés. C'est pourquoi dans la plupart des simulations, les tenseurs de déplacement chimique et de gradient de champ électrique ont été supposés alignés.

II.D.2.a. Synthèses

Le métavanadate de sodium est l'échantillon commercial (Carlo Erba , 98%). L'analyse RMN ⁵¹V a montré qu'il s'agissait d'un mélange des phases α et β .

 ZnV_2O_6 a été synthétisé au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide à partir des oxydes ZnO (Cerac , 99,9%) et V₂O₅ (Aldrich , 99,6%) et ce par chauffage à 600°C pendant 48 heures.

 CaV_2O_6 a été préparé de la même façon en chauffant à 770°C pendant 24 heures les oxydes CaCO₃ (Prolabo ; pour analyses) et V₂O₅.

 $BiVO_4$ est obtenu à partir d'un mélange 1-1 de Bi_2O_3 et de V_2O_5 par synthèse à l'état solide.

II.D.2.b. Caractéristiques structurales

Pour chaque composé étudié, le système dans lequel il cristallise, les paramètres de maille et le groupe d'espace sont regroupés dans le tableau II.1., en précisant les références dont ils sont issus.

Dans α -NaVO₃ le vanadium se trouve au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes d'oxygène. Les anions tétraédriques VO4³⁻ sont reliés en partageant deux de leurs sommets pour former des chaînes (VO₃)_n (chaînes infinies de tétraèdres VO4 partageant 2 atomes d'oxygène). La valeur moyenne de la distance V-O est de 1,73Å.

Dans β -NaVO₃, le vanadium a une coordination 5 et les oxygènes forment une bipyramide trigonale distordue (Figure II.9). La structure est constituée de doubles chaînes (V₂O₈)_n faites de bipyramides ayant deux arêtes communes. (longueur moyenne de la liaison V-O : 1,83Å).

Composé	Système	paramètres de maille	groupe d'espace	ref
β-NaVO3	orthorhombique	a=14,147Å b=3,6496Å c=5,364Å	Pnma	(36)
CaV ₂ O ₆	monoclinique	a=10,060Å b=3,673Å c=7,038Å β=104,8°	C2/m	(38)
ZnV ₂ O ₆	monoclinique	a=9,242Å b=3,526Å c=6,574Å β=111,33°	C2	(37)
BiVO4	monoclinique	a=5,1935Å b=5,0898 c=11,6972 γ=90,387°	I2/b	(35)

Tableau II.1. Caractéristiques cristallographiques

CaV₂O₆ et ZnV₂O₆ ont des structures proches de celles de β -NaVO₃ (Figures II.10 et II.11). Dans CaV₂O₆ la longueur moyenne vanadium-oxygène est de 1,82Å, dans ZnV₂O₆ elle est de 1,84Å (Tableau II.2). La structure de ZnV₂O₆ peut également être décrite comme un octaèdre distordu constitué de 2 liaisons courtes (1,6-1,7Å), 3 modérément longues (1,85-2,1Å) et une très longue (>2,5Å) (44).

Le BiVO₄ fait partie des orthovanadates, il est constitué de tétraèdres isolés VO₄ (Figure II.12). La longueur moyenne de la liaison V-O est de 1,73Å.

De plus, il est intéressant de pouvoir quantifier la distorsion structurelle dans de tels composés : Δa_n et Δd_n sont des paramètres, utilisés par Hayakawa et coll.(39) :

Pour un tétraèdre VO4

$$\Delta d_n = \Sigma |(V - O)_d - \overline{(V - O)}_d| / 4$$

$$\Delta a_n = \sum |(O - V - O)_a - \overline{(O - V - O)}_a| /6$$

Pour une bipyramide VO5

$$\Delta d_n = \Sigma |(V - O)_d - \overline{(V - O)}_d| / 5$$

 $\Delta a_n = \Sigma \left| (O - V - O)_a - \overline{(O - V - O)}_a \right| / 10$

où $(V-O)_d$ est la distance de la liaison V-O, $\overline{(V-O)}_d$ la moyenne des distances V-O et $(O-V-O)_a$ l'angle O-V-O et $\overline{(O-V-O)}_a$ la moyenne des angles O-V-O.









Figure II.10. Représentation de CaV₂O₆







Figure II.12. Représentation de BiVO₄

Composé	Unité	distances V-O	angles O-V-O	Δd _n	∆a _n
	structurate			(10 ⁻² Å)	(degrés)
α-NaVO3	VO ₄	moyenne : 1,73Å	/		
β-NaVO3	VO ₅	1,634Å	111,01° ; 95,14° ×2	13,1	17
		1,696Å	115,65° ; 104,11° ×2		
		1,919Å ×2	133,34° ; 73,95° ×2		
		1,979Å	144,02°		
		moyenne : 1,8294Å	moyenne : 105,042°		
ZnV ₂ O ₆	VO ₅	2,103Å	107,81° ; 96,66°	11,8	11,4
		1,830Å	104,23° ; 100,97°		
	1	1,708Å	144,62° ; 99,34°		
		1,684Å	153,19° ; 98,89°		
		1,871Å	74,00° ; 74,79°		
		(+2,54Å si octaèdres)	moyenne : 105,45°		
		moyenne (5) : 1,839Å			
CaV ₂ O ₆	VO ₅	1,678Å	107,52° ; 96,37° ×2	13,8	16,8
		1,976Å	121,15° ; 101,89° ×2		
		1,910Å ×2	131,33° ; 74,82° ×2		
		1,612 Å	148,14°		
		moyenne : 1,817Å	moyenne : 105,43°		
BiVO ₄	VO ₄	1,692Å ×2	117,65° ; 107,77° ×2	4	4
		1,767Å ×2	113,50° ; 105,22° ×2		
		moyenne : 1,73Å	moyenne : 109,52°		

Tableau II.2. Distances V-O, angles O-V-O et distorsion dans les composés modèles

Notons que le polyèdre de coordination du vanadium dans ZnV_2O_6 est un peu moins distordu que celui dans CaV_2O_6 et β -NaVO₃. En effet, l'écart à l'angle moyen Δa_n et l'écart à la distance moyenne Δd_n sont plus faibles dans ZnV_2O_6 que dans le métavanadate de calcium et le métavanadate de sodium- β . Pour ces deux derniers, la distorsion est quasiment la même : les valeurs de Δa_n et Δd_n sont pratiquement identiques.

II.D.2.c.Résultats RMN et simulations des composés de référence

Les spectres expérimentaux des différents composés de référence sont présentés successivement sur les figures II.13, II.14, II.15 et II.16. Le spectre obtenu par simulation, à l'aide du logiciel QUASAR (45) a été tracé en vis à vis de chaque spectre expérimental.

Les paramètres RMN obtenus par simulation des spectres de α et β NaVO₃, ZnV₂O₆, CaV₂O₆ et BiVO₄ sont indiqués dans les tableaux ci-après (Tableaux II.3 à II.7).

Rappelons que les paramètres RMN obtenus par la simulation sont les suivants :

- le déplacement chimique isotrope δ_{iso} corrigé de l'effet quadripolaire du second ordre.

- les paramètres quadripolaires : C_Q la constante quadripolaire et η_Q le paramètre d'asymétrie.

- les paramètres relatifs à l'anisotropie de glissement chimique représentés par $\Delta \delta = \delta_3 - \delta_1$ et le paramètre d'asymétrie η_{σ} .

Enfin, lorsque plusieurs espèces différentes sont présentes dans un spectre, la concentration relative de chaque espèce est donnée par rapport à la première espèce.

Les résultats des simulations sont exposés dans les tableaux suivants, composé par composé, et sont comparés avec ceux de la littérature, en prenant garde toutefois aux différentes conventions pour les paramètres.

<u>Tableau II.3 : α -NaVO₃</u>

$\delta_{iso} \exp$	δ_{iso} corr	C _Q	η_Q	$ \delta_3 - \delta_1 $	η_{σ}	Ref
(ppm)	(ppm)	(MHz)		(ppm)		
-573	-569,7	2,3	0,99	384	0,68	ce travail
	-572,7	3,80	0,46	476	0,68	(41)
		3,65	0,60			(46)
-576				463	0,58	(40)
-578,2				460	0,65	(47)
-576				480	0,64	(44)
-582				452	0,68	(48)
-560				470	0,57	(49)

Tableau II.4 : β NaVO3

$\delta_{iso} \exp$	δ_{iso} corr	C _Q	η_Q	$ \delta_3 - \delta_1 $	η_{σ}	Ref
(ppm)	(ppm)	(MHz)		(ppm)		
-511	-508,4	2,4	0,92	721	0,02	ce travail
-510,4		4,2	0,55	811	0,17	(41)
-515				820	0	(40)
-516,4				760	0	(47)

Les écarts observés entre nos résultats et ceux de la littérature en particulier pour α -NaVO₃ peuvent s'expliquer par le fait que nous avons travaillé sur l'échantillon commercial dans lequel les deux formes α et β de NaVO₃ coexistent. Nous retrouverons cependant un $|\Delta\delta|$ beaucoup plus élevé pour la forme β que pour la forme α montrant bien l'effet d'une coordination plus élevée du vanadium : 5 dans β -NaVO₃ contre 4 dans α -NaVO₃. A noter que les valeurs de C_Q sont pratiquement les mêmes dans les deux formes de NaVO₃ (bien que nettement inférieures à celles de la littérature).

Tableau II.5 : CaV2O6

$\delta_{iso} \exp$	δ_{iso} corr	C _Q	η_Q	$ \delta_3 - \delta_1 $	η_{σ}	Ref
(ppm)	(ppm)	(MHz)		(ppm)		
-559	-556,3	2,96	0,70	831,5	0,13	ce travail
		3,30	0,8			(50)
		3,16	0,6			(51)
		2,81	0,6			(52)
-565				804	0,15	(40)
-575				802	0,15	(48)

Les valeurs obtenues par simulation sont tout à fait comparables à celles de la littérature. De plus, on peut remarquer que les paramètres RMN ne sont pas très éloignés de ceux de β -NaVO₃. Si on se reporte au tableau II.2 (longueurs-angles), on s'aperçoit que les écarts Δd_n et Δa_n sont peu différents dans CaV₂O₆ et β -NaVO₃.

Tableau II.6 : ZnV₂O₆

$\delta_{iso} \exp$	δ_{iso} corr	C _Q	η_Q	$ \delta_3 - \delta_1 $	ησ	Ref
(ppm)	(ppm)	(MHz)		(ppm)		
-497	-491,4	4,84	0,27	446	0,49	ce travail
-517	-495			650	0,33	(44)
-510				550	0,23	(40)

Le spectre de ce composé montrait la présence d'impuretés (en particulier des traces de V₂O₅). Un signal isotrope se situe à -497 ppm avec un épaulement à -504 ppm. Dans ZnV₂O₆, il n'y a qu'un seul site de V d'un point de vue cristallographique. Le « dédoublement » observé dans le signal isotrope ne peut être attribué qu'à un effet quadripolaire du second ordre (qui n'est pas moyenné totalement par la rotation à l'angle magique). La valeur de C_Q très élevée, proche de 5 MHz pour ce composé, et celle de η_Q sont en faveur de cette hypothèse.

Tableau II.7 : BiVO4

$\delta_{iso} \exp$	δ_{iso} corr	C _Q	η_Q	$ \delta_3 - \delta_1 $	η_{σ}	Ref
(ppm)	(ppm)	(MHz)		(ppm)		
-421,8	-416,8	4,82	0,41	213,9	1	ce travail
	-420			145	0,62	(48)
-434	-423			155	0,51	(44)
-422		5	0,37	167	0,87	(53)

Pour cette simulation nous avons obtenu une bonne correspondance entre le spectre expérimental et le simulé (Figure II.16). Ceci est facilité par la présence d'une seule espèce. Cependant, nous obtenons une valeur de $|\Delta\delta|$ plus élevée que Fernandez et coll. (53). Cet écart peut s'expliquer par le fait que nous n'avons pas pris en compte les angles entre les tenseurs.

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que le vanadium est très "déblindé" dans BiVO₄. Parmi tous les vanadates, c'est le seul qui présente une raie aussi déplacée vers les bas champs. Peut-on expliquer un tel déplacement ?

BiVO₄ fait partie de la famille des orthovanadates, constituée d'orthovanadates de métaux M monovalents M₃VO₄, de métaux divalents M₃(VO₄)₂, et de métaux trivalents MVO₄, qui sont tous constitués de tétraèdres isolés VO₄³⁻, à peu près réguliers.

Bi—O(Å)	V—O(Å)
2,354(4) ×2	1,69(2) ×2
2,372(6) ×2	1,77(2) ×2
2,516(6) ×2	
2,628(4) ×2	
moyenne : 2,467	moyenne : 1,73

Tableau II.8. Distances des liaisons Bi-O et V-O dans BiVO4 (35).

L'application, à BiVO₄, de la formule de Hayakawa et coll. (39) pour les tétraèdres : $\Delta d_n = \Sigma | (V-O)_d - (\overline{V-O})_d | /4$

nous donne $\Delta d_n = 4.10^{-2}$ Å, ce qui est comparable aux vanadates de métaux divalents étudiés par Hayakawa et coll. De la même façon, la longueur moyenne V-O est tout à fait semblable à celle des M₃(VO₄)₂.

Les travaux réalisés par Hayakawa et coll (39) sur des vanadates de métaux divalents $M_3(VO_4)_2$ montrent une relation linéaire entre les déplacements chimiques du vanadium et l'électronégativité (EN) du cation divalent M :

$$\delta_{150} = 122 \times (EN - 5,88)$$

Si nous appliquons cette relation à BiVO₄ avec une électronégativité du bismuth égale à 2,02 (échelle de Pauling), nous obtenons une valeur de $\delta_{iSO} = -470$ ppm, ce qui est encore relativement éloignée de la valeur expérimentale (-421 ppm). Il est probable que la relation précédente ne s'applique pas parfaitement aux vanadates de métaux trivalents (qui n'ont pas été étudiés par Hayakawa et coll.). Il est possible aussi que d'autres facteurs que l'électronégativité du bismuth influent sur le blindage du vanadium en particulier, la coordination du cation et les angles O-V-O beaucoup plus proches de la valeur de 109°28.



Figure II.13. Spectres expérimental et simulé de $\alpha + \beta NaVO_3$







Figure II.14. Spectres expérimental et simulé de CaV2O6



Figure II.14.bis. Spectres expérimental et simulé de CaV2O6


Figure II.15. Spectres expérimental et simulé de ZnV2O6



Figure II.15.bis. Spectres expérimental et simulé de ZnV2O6



Figure II.16. Spectres expérimental et simulé de BiVO4

II.D.3. Apport de la littérature sur les relations entre les paramètres RMN et les caractéristiques de l'environnement local du noyau

Les vanadates cristallins et amorphes ont été largement étudiés à cause de leurs applications possibles comme catalyseurs : dans la production de SO₃ à partir de SO₂, l'oxydation de NH₃ (54), l'ammoxidation des alkyl aromatiques (55) parmi lesquels le toluène (56), et la 3-picoline (57, 58), l'oxydation sélective des hydrocarbures comme par exemple la déshydrogénation oxydante (O.D.H.) du propane en propène ou l'oxydation de l'orthoxylène (procédé industriel pour la production de l'anhydride phtalique) (59), ou encore, la réduction sélective des oxydes d'azote NO_X (60). Les dérivés du vanadium sont aussi utilisés dans la préparation d'aciers spéciaux ou comme pigments en céramique et en verrerie, électrodes dans les batteries au lithium ou éléments pour l'optique non linéaire... Pour comprendre les propriétés physicochimiques de ces composés au vanadium, il est important de connaître l'environnement local de cet atome. Dans le cas des catalyseurs, certains facteurs sont déterminants : l'arrangement géométrique des ligands, la distorsion de cet arrangement et la nature des éléments dans la seconde sphère de coordination des atomes de vanadium. Ces caractéristiques ont été largement étudiées par les spectroscopies UV-Vis, Infra-Rouge, EXAFS et RPE. Plus récemment, la RMN ⁵¹V s'est avérée être une technique puissante pour l'étude de l'environnement local du noyau ⁵¹V dans des catalyseurs solides (61, 62). Cela est devenu possible avec l'utilisation de spectromètre travaillant à haut champ et doté de techniques permettant un rétrécissement notable des raies, comme par exemple, la rotation à l'angle magique.

L'anisotropie de déplacement chimique

L'anisotropie de déplacement chimique $\Delta\delta$ (CSA) reflète l'asymétrie de distribution de la densité électronique autour d'un noyau, et, ainsi l'environnement local du noyau étudié.

La forme de la raie obtenue en statique permet, dans certains cas de distinguer environnement tétraédrique et octaédrique autour du vanadium, car celle-ci est dominée par l'anisotropie de déplacement chimique et l'effet quadripolaire. La valeur du déplacement chimique seule n'est pas un critère suffisant (44,63). L'anisotropie de déplacement chimique est donc le paramètre le plus sûr pour différencier les divers types de coordination du V^{5+} (48,64).

A partir d'un ensemble de résultats obtenus en comparant des vanadates de structure connue, un certain nombre de conclusions ont été tirées (48, 65) :

(a) Pour un vanadium présent dans un site tétraédrique régulier, de type Q⁰ (Q^X est un site tétraédrique où x représente le nombre d'oxygènes pontés à deux vanadium différents, c'est à dire appartenant à deux tétraèdres adjacents), le spectre est pratiquement isotrope ($\delta_1 = \delta_2 = \delta_3$) et la valeur de l'anisotropie de déplacement chimique faible ($\Delta \delta = |\delta_3 - \delta_1| \le 100$ ppm).

(b) Pour un vanadium localisé dans un site tétraédrique légèrement distordu, qui partage un oxygène avec un tétraèdre VO₄ voisin (type Q¹) un tenseur de déplacement chimique asymétrique ($\delta_1 \neq \delta_2 \neq \delta_3$) caractérise ce vanadium et $\Delta\delta$ est compris entre 100 et 300 ppm.

(c) Pour les tétraèdres plus distordus partageant deux oxygènes avec les tétraèdres adjacents (type Q²) le vanadium présente une anisotropie encore plus grande et totalement asymétrique ($\delta_1 \neq \delta_2 \neq \delta_3$ et $\Delta \delta = |\delta_3 - \delta_1| = 400-600$ ppm).

(d) Pour des tétraèdres ayant une symétrie proche de C_{3v} , si une liaison V-O diffère significativement des trois autres de même longueur, le tenseur est de symétrie approximativement axiale. La direction de $\delta_{//}$ va alors coïncider avec la direction de la liaison V-O et, $|\delta_{\perp}| < |\delta_{//}|$ si la liaison qui diffère est plus courte ou $|\delta_{\perp}|$ $> |\delta_{//}|$ si cette liaison est la plus longue.

(e) Le vanadium peut aussi être dans une coordination octaédrique distordue, dans ce cas le spectre de poudre est très large ($\Delta \delta = |\delta_3 - \delta_1| = 600-1400$ ppm) et le tenseur d'anisotropie de glissement chimique pratiquement axial ($\delta_1 \approx \delta_2 \neq \delta_3$).

Hayakawa et coll. (40) confirment en partie ces résultats en étudiant des métavanadates de métaux alcalins et alcalino-terreux. Ainsi, l'anisotropie de glissement chimique (qu'ils définissent par $|\Delta\delta| = |\delta_3 - \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}|$) est plus grande lorsque la vanadium est situé dans des bipyramides VO5 que dans des tétraèdres VO4. De plus, Hayakawa et coll. (40) relient l'anisotropie de glissement chimique au degré de polymérisation des tétraèdres dans les vanadates. Ainsi $|\Delta \delta| = |\delta_3 - \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}|$ augmente avec le degré de polymérisation, des orthovanadates (Q^0) aux métavanadates (Q^2) en passant par les pyrovanadates (Q¹). Par exemple pour des chaînes (VO₃)_n le paramètre $|\Delta\delta| = |\delta_3 - \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}|$ est compris entre 254 et 453 ppm et le paramètre d'asymétrie η_{σ} compris entre 0,29 et 0,62 alors que dans des doubles chaines $(V_2O_8)_n |\Delta\delta|$ est plus élevée (comprise entre 476 et 923 ppm) et η_{σ} inférieur à 0,25. Sur la base des valeurs de $|\Delta\delta|$ et de η_{σ} , il leur a été possible de prévoir l'unité structurelle et le degré de polymérisation des espèces V⁵⁺. Une application de cette corrélation entre $|\Delta\delta|$ et η_{σ} a été effectuée sur des verres de vanadates d'alcalino-terreux pour en déduire les différents environnements du vanadium dans ces verres (66). Nous l'appliquerons aussi à nos vanadates.

Dans les métavanadates de métaux monovalents MVO₃, le tétraèdre VO₄ forme des chaînes dans lesquelles un tétraèdre partage 2 atomes d'oxygène avec les deux tétraèdres VO₄ adjacents. Les atomes d'oxygène dans le tétraèdre sont donc non équivalents et la distorsion du tétraèdre est forte. Un tenseur de déplacement chimique très anisotrope caractérise donc ces composés. Ceci est valable pour tous les métavanadates de métaux monovalents, dans lesquels les tétraèdres VO₄³⁻ forment des chaînes (VO₃)_n, sauf le β-NaVO₃ dans lequel le vanadium est lié à cinq oxygènes et présente une symétrie axiale. Dans le cas d'une distribution électronique autour d'un atome de vanadium de symétrie axiale, le paramètre d'asymétrie η_{σ} est nul (39), c'est en effet le cas de β-NaVO₃ (47). De plus, pour ces métavanadates , la comparaison du paramètre $\Delta\delta$, définie selon les auteurs (47) par $\Delta\delta = \delta_3 - \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}$, avec la structure conduit à une bonne corrélation entre le $\Delta\delta$ et l'angle O₃-V-O₃ (O₃ étant les oxygènes de pont). $\Delta\delta$ est plus dépendant de cet angle que des autres angles O-V-O dans le tétraèdre. Cet angle caractérise la distorsion du tétraèdre par rapport au tétraèdre régulier dans lequel il est égal à 109°28'. Plus la valeur de cet angle est inférieure à la valeur idéale, plus le $\Delta\delta$ qui caractérise l'anisotropie de glissement chimique est grand (48). Il faut également remarquer que dans les métavanadates alcalins, le tenseur d'anisotropie de glissement chimique n'est pas axial et que le paramètre d'asymétrie (η_{σ}) est égal à 0,7±0,1 (47, 41). Notons par ailleurs que dans ces métavanadates la constante quadripolaire et le paramètre d'asymétrie η_Q semblent corrélés avec l'anisotropie de glissement chimique : ils augmentent simultanément (48).

Les métavanadates de métaux divalents contiennent des atomes de vanadium dans un environnement de bipyramide trigonale distordue (doubles chaînes (V2O8)n constituées de bipyramides ayant deux arêtes communes, voir paragraphe II.D.2.b et figures II.10 et II.11), parfois décrit comme un octaèdre distordu avec une distance V-O considérablement plus longue et deux autres distances plus courtes comparées aux trois dernières. Le spectre de RMN ⁵¹V typique de ces composés possède un tenseur d'anisotropie de glissement chimique pas tout à fait axial et $\Delta \delta = |\delta_3 - \delta_1|$ varie de 500 à 700 ppm (48). Cette valeur de $\Delta\delta$ est plus petite que celle obtenue dans V₂O₅ (environ 950 ppm), ceci peut s'expliquer par la différence de longueur de la plus courte liaison V-O (1,666-1,680 Å pour les métavanadates et 1,58Å pour V₂O₅). Dans V₂O₅ , le tenseur d'anisotropie de déplacement chimique présente une symétrie axiale, ce qui n'est pas le cas dans les métavanadates. En effet, dans V2O5, l'environnement du vanadium est souvent décrit comme une pyramide à base carrée avec une liaison axiale très courte (1,58Å) et quatre liaisons V-O de longueurs similaires. Parfois, il est décrit avec une coordination égale à six si la très longue distance V-O axiale (2,78Å) est prise en compte.

 ZnV_2O_6 qui est un métavanadate de métal divalent doit plutôt être décrit comme un octaèdre distordu avec deux liaisons courtes (1,6-1,7Å), trois modérément longues(1,85-2,1Å) et une très longue(>2,5Å). La forme de la raie en statique est alors différente de celle de V₂O₅ (44), et, le tenseur d'anisotropie de glissement chimique moins axial que dans le cas de V₂O₅. Par ailleurs, une grande différence est observée dans les constantes de couplage quadripolaire : pour V₂O₅, C_Q est voisine de 0,80 MHz, alors que dans ZnV₂O₆ cette constante est certainement beaucoup plus élevée (octaèdre distordu). L'effet quadripolaire du second ordre apparaît sur le spectre statique de ZnV₂O₆ (44).

Le déplacement chimique isotrope (δ_{iso}).

Il est bien connu qu'en général, le déplacement chimique isotrope est très sensible à l'environnement local du noyau c'est à dire à la nature des liaisons chimiques, à la configuration autour du noyau et au degré de polymérisation.

Le déplacement chimique isotrope du noyau ⁵¹V dans les vanadates n'est pas aussi sensible au type de coordination que dans le cas de ²⁷Al ou de ²⁹Si (48). Des composés dans lequel le vanadium a des coordinations différentes peuvent avoir des valeurs de δ_{iso} très proches. Comme nous venons de le voir précédemment, la grandeur de l'anisotropie de glissement chimique du noyau ⁵¹V reflète mieux l'environnement du vanadium entouré d'atomes d'oxygène, que la valeur du déplacement chimique δ_{iso} .

En 1981, Basler et coll. (67) avaient observé une relation entre le blindage et l'électronégativité des substituants du vanadium dans la première sphère de coordination. Cependant, pour des composés ayant une première sphère de coordination identique, les valeurs de δ_{iso} dépendent beaucoup du type d'atome présent dans la seconde sphère de coordination (39, 47, 48, 65).

Ainsi, dans le cas des orthovanadates de métaux divalents $M_3(VO_4)_2$, le blindage de l'atome de vanadium est affecté en priorité par l'électronégativité de l'ion métallique divalent présent autour du tétraèdre VO_4 (39) : le δ_{iso} décroît linéairement avec la diminution de l'électronégativité du cation voisin du tétraèdre VO₄. La distorsion structurelle des unités VO₄ et le nombre de coordination du métal divalent n'influent pas sur cette corrélation. Cela indique que le blindage du vanadium dans les orthovanadates de métaux divalents dépend largement de la densité électronique autour des quatre oxygènes entourant le V⁵⁺, densité directement liée à l'électronégativité du métal divalent. Par ailleurs, pour les orthovanadates de métaux divalents $|\delta_{iso}|$ a été trouvé inférieur à 600 ppm lorsque le rayon ionique du métal divalent est inférieur à 1Å, et supérieur à 600 ppm lorsque le rayon ionique est plus grand que 1Å (48). La valeur de δ_{iso} est donc liée à l'éffet polarisant du second voisin.

Dans les orthovanadates de métaux trivalents MVO₄ les δ_{iso} se situent entre -400 et -780 ppm (44, 48). Comme les distances V-O ne changent pas de façon significative dans ces composés, la différence entre les δ_{iso} peut être probablement attribuée aux variations de structure dans la seconde sphère de coordination (différentes distances M-O, nombre et type d'atomes M dans la seconde sphère de coordination) (48). On peut remarquer que dans ces orthovanadates de métaux trivalents, le BiVO₄ fait figure d'exception avec un δ_{iso} proche de -420 ppm alors que pour tous les autres orthovanadates MVO₄, les déplacements chimiques sont supérieurs en valeur absolue à 600 ppm.

Dans les pyrovanadates, où deux tétraèdres VO_4^{3-} sont reliés par un oxygène (type Q¹), les valeurs de δ_{iSO} sont plus faibles (39, 48), et une relation similaire de linéarité entre le δ_{iSO} et l'électronégativité du métal est observée (39), mais ici la gamme des δ_{iSO} est moins étendue (entre -500 et -650 ppm environ).

Dans les métavanadates, un déplacement vers les hauts champs est observé au fur et à mesure que l'électronégativité du second voisin décroît, mais dans ce cas, la relation n'est pas linéaire comme pour les ortho et pyrovanadates (40). De plus, il a été observé que lorsque l'unité structurelle est la même (tétraèdre VO₄, bipyramide VO₅ ...), δ_{iso} diminue (blindage plus élevé) presque linéairement avec la diminution de la longueur V-O, indépendamment du degré de polymérisation et du mode de lien entre les unités (40). Par ailleurs, dans le cas des métavanadates alcalins ou d'ammonium Hayashi et Hayamizu (47) observent un déplacement du signal vers les bas champs avec l'augmentation de la coordination du vanadium (comparaison de β -NaVO₃ avec d'autres vanadates alcalins). Un déplacement vers les bas champs est également observé lorsque la coordination du cation présent dans la seconde sphère de coordination augmente ou lorsque le rayon ionique de ce cation augmente. Ainsi, la contribution de la seconde sphère de coordination doit être prise en compte en plus de la première. Cela a été montré dans des catalyseurs V₂O₅/Nb₂O₅ (65). Toutefois, le déplacement chimique du vanadium est dominé par le terme paramagnétique qui dépend de beaucoup de facteurs, il faut donc être prudent dans l'interprétation des glissements chimiques (68).

L'effet quadripolaire

Le noyau ⁵¹V de spin I = 7/2 possède un moment quadripolaire électrique qui interagit avec le gradient de champ électrique intramoléculaire. Cette interaction produit l'effet quadripolaire qui peut se manifester au premier et au second ordre dans le spectre RMN. La simulation permet d'obtenir la constante quadripolaire $C_Q = e^2 qQ/h$ et le paramètre d'asymétrie η_Q . Ces paramètres caractérisent directement le gradient de champ électrique créé autour du noyau de vanadium par les charges qui l'entourent, et ainsi, ils peuvent être reliés à la distorsion du site (41, 69). Ainsi, un déplacement quadripolaire induit faible est attribué à un vanadium peu distordu (70).

Dans les métavanadates alcalins, la distorsion du tétraèdre VO₄ augmente le gradient de champ électrique autour du noyau de vanadium. On s'attend donc à une corrélation entre la valeur de l'anisotropie de glissement chimique, la constante de couplage quadripolaire et le paramètre d'asymétrie η_Q . Une telle corrélation a bien été mise en évidence : plus la valeur de $|\delta_3-\delta_1|$ est grande, plus les constantes C_Q et η_Q augmentent et ceci linéairement (48).

Par contre, le couplage quadripolaire électrique dans V_2O_5 ($C_Q = 0,80$ MHz) est plus faible que dans ZnV_2O_6 ($C_Q \approx 4$ MHz) alors que V_2O_5 possède l'anisotropie de glissement chimique la plus élevée. Ceci pourrait s'expliquer soit par l'environnement différent du vanadium dans ces deux solides (pyramide à base carrée dans V_2O_5 et octaèdre distordu dans ZnV_2O_6) (44) soit par l'effet du cation différent dans la seconde sphère de coordination.

Pour des composés $VOCl_n(OR)_{3-n}$, Basler et coll. (67) observent des constantes quadripolaires du même ordre de grandeur que pour des échantillons polycristallins méta et orthovanadates. Elles diminuent avec l'augmentation de la somme des électronégativités des groupes Z attachés au vanadium (augmentation du caractère ionique de la liaison V-Z) et avec la diminution du blindage du noyau ⁵¹V ainsi qu'avec la force de la liaison.

Enfin, dans le cas de composés constitués de tétraèdres VO₄, $\eta Q = 1$ est obtenu dans deux cas de figures (41) :

- Tous les angles O-V-O sont exactement de 109°28' et les longueurs de liaisons sont identiques deux à deux.

- Toutes les longueurs V-O sont égales mais les angles O-V-O dévient de la valeur 109°28'. Il est à noter que η_Q est non défini pour le tétraèdre idéal. η_Q reflète donc la géométrie du tétraèdre VO₄ dans ces composés.

Il semble selon les calculs de Skibsted et coll. (41) que de petites variations dans les longueurs de liaisons et dans les angles O-V-O conduisent à des valeurs de $\eta_Q < 1$. Le paramètre η_Q serait donc très sensible à de légères distorsions dans un site tétraèdrique.

II.D.4. Etude de $Bi_4V_2O_{11}$ - Interprétations et conclusions

Les spectres expérimental et simulé de $Bi_4V_2O_{11}$ - α sont présentés Figure II.17 et II.17.bis. Les résultats de la simulation du spectre de $Bi_4V_2O_{11}$ - α sont présentés dans le tableau II.9.

Résultat de	la simulation	de Bi ₄ V ₂ O ₁₁	(Tableau II.9)
			(

	Conc	$\delta_{iso} \exp$	δ_{iso} corr	C _Q	η _Q	δ ₃ -δ ₁	η _σ
espèce 1	13%	-491	-487,1	3,7	0,91	68	0,99
espèce 2	52%	-503	-498,6	4,0	1	76	0,20
espèce 3	5%	-472	-466,3	3,5	1	289	0,97
espèce 4	30%	-422	-422,2	4,5	0,96	-753	0,08

pic à -422 ppm

Le déplacement chimique de cette espèce, caractérisant un des environnements du vanadium dans $Bi_4V_2O_{11}$, est identique à celui de $BiVO_4$. Il est donc normal de se poser la question de la présence éventuelle de $BiVO_4$ dans $Bi_4V_2O_{11}$. Il faut rappeler que le composé stœchiométrique $Bi_4V_2O_{11}$ correspond au maximum de la solution solide Bi_2O_3 - V_2O_5 . La présence de $BiVO_4$ en faible quantité dans l'échantillon de $Bi_4V_2O_{11}$ stœchiométrique a été mise en évidence. Un échantillon sousstœchiométrique a donc été synthétisé, à partir de 0,98 V_2O_5 pour 2 Bi_2O_3 . Le spectre DRX correspondant n'indique aucune trace de $BiVO_4$, quant au spectre RMN (Figure II.18), il est caractérisé par un signal à -422 ppm moins intense que pour le composé stœchiométrique.



Figure II.17. Spectres expérimental et simulé de Bi4V2O11



Figure II.17.bis. Spectres expérimental et simulé de Bi4V2O11

.



Figure II.18. Spectre RMN ⁵¹V MAS de Bi₄V₂O₁₁ sous-stæchiométrique

Toutefois, il faut noter que le signal à -422 ppm présente une anisotropie de glissement chimique relativement élevée (750 ppm) et présente une symétrie axiale ($\eta_{\sigma} = 0$). Une telle valeur de $|\Delta\delta|$ ne correspond absolument pas à celle du vanadium de BiVO₄ (213 ppm). Puisque la présence de BiVO₄ en faible quantité ne peut être totalement exclue, le signal à -422 ppm pourrait correspondre à la superposition d'une raie caractéristique de BiVO₄ et d'un autre signal majoritaire attribuable à des espèces relativement distordues. Si on se réfère à la littérature (48), la valeur de $|\Delta\delta|$ correspondrait plutôt à un environnement de bipyramide trigonale distordu ou à des octaèdres distordus.

Parmi les composés de référence que nous avons étudiés, c'est le β -NaVO₃ qui donne des valeurs de $|\Delta\delta|$ et η_{σ} les plus proches de celles que nous obtenons. Dans β -NaVO₃, le vanadium est relié à cinq oxygènes formant une pyramide trigonale distordue, ces bipyramides étant reliées entre elles et formant des doubles chaînes $(V_2O_8)_n$ (figure II.9). Nous pouvons donc attribuer le signal à -422 ppm à des espèces vanadium se trouvant au centre de bipyramides trigonales distordues. Toutefois, la présence d'un peu de vanadium en site tétraédrique de BiVO₄ ne peut être totalement exclue et il viendrait se superposer au signal précédent.

pics à -505 et -492 ppm

Les deux signaux les plus intenses de $Bi_4V_2O_{11}$ sont caractérisés par une très faible anisotropie de glissement chimique (< 100 ppm) et des constantes quadripolaires élevées (3,7 et 4 MHz). En se référant à la littérature (44, 48), nous pouvons attribuer ces raies à des espèces vanadium ayant une coordination de 4.

En effet, l'anisotropie de déplacement chimique augmente avec la dispersion des distances par rapport à la distance moyenne et la dispersion des angles O-V-O par rapport à l'angle moyen, c'est à dire avec la distorsion de la structure du polyèdre VO_n , qui elle, augmente avec le nombre de coordination du vanadium et avec le degré de polymérisation. $|\Delta\delta|$ est plus grand dans un environnement de bipyramides trigonales VO₅ que dans un environnement tétraédrique VO₄. C'est pourquoi, nous attribuerons les pics à -492 et -505 ppm à des tétraèdres réguliers, le degré de polymérisation de ces espèces devant être faible. La valeur de $|\Delta\delta|$ étant très faible, plus faible encore que dans BiVO₄, nous sommes amenés à penser que ces espèces sont encore plus symétriques que dans BiVO₄.

Peut-on maintenant expliquer le déplacement chimique vers les hauts champs (-492 et -505 ppm) par rapport à celui de -421 ppm observé dans BiVO₄ dans lequel V est au centre de tétraèdres réguliers et isolés. Si nous supposons être dans le cas de tétraèdres VO₄, nous pouvons utiliser les résultats de Hayakawa et coll. (40) : quand l'unité structurale est la même, le déplacement chimique isotrope décroit linéairement (déplacement vers les hauts champs) lorsque la longueur moyenne V-O diminue indépendamment du degré de polymérisation et du mode de lien entre les polyèdres VO_n . Les espèces responsables des signaux à -492 et -505 ppm seraient donc caractérisées par une distance moyenne V-O plus courte que dans BiVO₄ et correspondraient donc à des vanadium en site tétraédriques, plus réguliers que dans BiVO₄.

Ces espèces subissent des gradients de champ électrique élevés (C_Q élevés). Ceci peut s'expliquer par la présence du bismuth dans la seconde sphère de coordination, comme dans le cas de BiVO₄. Pour les deux espèces, le paramètre d'asymétrie η_Q est égal ou proche de 1. Skibsted et coll. (41) ont utilisé une relation liant le tenseur de gradient de champ électrique à la géométrie du site. Dans le cas de tétraèdres VO₄ (de symétrie idéale C_{2v}), ils obtiennent par le calcul un η_Q égal à 1 dans deux cas seulement :

- tous les angles O-V-O sont exactement de 109°28' et les longueurs sont identiques deux à deux.

- toutes les longueurs des liaisons V-O sont identiques mais les angles O-V-O dévient de la valeur de l'angle du tétraèdre parfait (109°28').

A noter que des $\eta_Q \approx 1$ ont été obtenus dans des tétraèdres AlO₄ en chaînes avec une symétrie C_{2v} pour ces unités AlO₄ (71).

Dans $Bi_4V_2O_{11}$, η_Q est très proche de 1 surtout pour le pic à -505 ppm donc nous nous rapprocherions d'un des deux cas cités précédemment.

La simulation nous donne aussi les pourcentages relatifs de chaque espèce. Les deux espèces à -491 et -503 ppm représentent environ deux tiers des environnements du vanadium. L'épaulement à -472 ppm serait caractéristique de 5% de la totalité des espèces. Les espèces vanadium en environnement de bipyramide distordue de $Bi_4V_2O_{11}$ et le $BiVO_4$ représenteraient quand même 30%.



Figure II.19. Spectre RAMAN de BiVO4



Figure II.20. Spectre RAMAN de $Bi_4V_2O_{11}$

II.D.5. Corrélation RMN - Raman.

Une étude RAMAN des composés BiVO₄ et Bi₄V₂O₁₁ a été conduite par ailleurs au LASIR (Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman) à l'aide de l'accessoire de Raman à Transformée de Fourier Brüker FRA 106 couplé au spectromètre Brüker IFS 88 (ⁱ).

Le spectre de BiVO₄ (Figure II.19) donne dans le domaine 600-1000 cm⁻¹, une raie intense à 831 cm⁻¹ ainsi que deux autres, faibles à 641 et 709 cm⁻¹. Dans le cas de Bi₄V₂O₁₁ (Figure II.20) , plusieurs raies intenses sont observées dans ce domaine (859 cm⁻¹, 929 cm⁻¹) avec un épaulement au nombre d'onde correspondant à BiVO₄. Ceci implique parmi les divers environnements de Bi₄V₂O₁₁ l'existence d'un environnement comparable à BiVO₄. La raie à 929 cm⁻¹ avait déjà été observée par Hardcastle et coll. (64) mais elle fut attribuée à une impureté, dont l'espèce vanadate très régulière était comparée à la structure en chaînes du métavanadate d'ammonium : $(VO_3)_n^{n-}$. Ceci correspondrait plutôt aux doubles chaînes $(V_2O_8)_n$ de bipyramides pontées par leurs arêtes.

II.E. Synthèse.

Trois, voire quatre environnements différents du vanadium sont détectés par RMN dans le $Bi_4V_2O_{11}$. Parmi ceux-ci, il existe des bipyramides trigonales (ou alors des octaèdres distordus) caractérisées par une anisotropie de glissement chimique relativement élevée (pic à -422 ppm). A la même valeur de déplacement chimique isotrope il existe aussi un peu de BiVO₄. Enfin, les deux espèces très ressemblantes par leurs symétries et voisines par leurs valeurs de blindage (pics à -492 et -505 ppm) représentent la majorité des environnements. A la vue des résultats de la littérature et des valeurs des paramètres RMN, et en particulier l'anisotropie de déplacement chimique, ces deux signaux pourraient être attribués à des tétraèdres réguliers et isolés.

ⁱ Nous remercions Mme Annick Lorriaux et M Bernard Sombret pour la réalisation des spectres

Mais, dans l'étude de $Bi_4V_2O_{11}$ apparaissent deux contraintes, la stœchiométrie chimique et les propriétés de conduction ionique du solide. Le composé est en effet constitué de couches $Bi_2O_2^{2+}$ et $VO_{3,5}^{2-}$. Si les couches de polyèdres oxygénés de vanadium étaient constituées de bipyramides trigonales pontées par les arêtes $(V_2O_8)_n$ et de tétraèdres réguliers et isolés (VO₄), la stœchiométrie moyenne $VO_{3,5}$ ne serait pas obtenue. De plus, la conductivité ionique importante de ce matériau ne va pas dans le sens de la présence de tétraèdres isolés.

Les corrélations établies dans la littérature à partir des orthovanadates, pyrovanadates et métavanadates ne sont probablement pas applicables puisque ces composés sont caractérisés par un environnement unique de vanadium. Dans le cas de Bi₄V₂O₁₁ nous avons simultanément dans le même composé plusieurs polyèdres $(VO)_n$ qui coexistent et les interactions entre ces divers polyèdres ne sont pas forcément explicables à partir des interactions observées et modélisées dans un seul type d'environnement. La présence d'enchaînement de polyèdres (VO)_n différents dans le Bi₄V₂O₁₁ est très probable. Une possibilité d'enchaînement, compatible avec les résultats des pourcentages relatifs de chaque espèce, serait constituée d'un tétraèdre faiblement distordu partageant deux sommets oxygénés (VO3), d'une bipyramide trigonale partageant deux oxygènes (VO₄) et d'une bipyramide trigonale partageant trois de ces oxygènes (VO3.5) de tétraèdres faiblement distordus partageant un oxygène (VO3,5). Cependant, la valeur de l'anisotropie de déplacement chimique relative au signal à -422 ppm en RMN pourrait aussi correspondre à des octaèdres distordus. Ces octaèdres permettraient ainsi des connections dans toutes les directions, ce qui est favorable pour l'obtention d'une conductivité ionique élevée.

La RPE nous indique la présence de vanadium au degré d'oxydation +4 en faible quantité. Ces espèces ont une symétrie octaédrique déformée. Le fer est aussi détecté par cette méthode très sensible (signal à g = 4,3) mais la présence de dimères de V⁴⁺ est également possible.

Références du chapitre II :

- 1) A.A. Bush, Y.N. Venevtsev, Russ. J. Inorg. Chem., 1986, 31, 769.
- 2) F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 1988, 28-30, 529.
- 3) F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 1990, 40/41, 934.
- 4) P. Strobel, E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, J. Fouletier, T. Iharada, G. Mairesse, F. Abraham, in M. Balkanski, T. Takahashi and H.L. Tuller (eds), Solid State Ionics, Elsevier Science Publishers B.V., 1992, 387.
- 5) R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, Solid State Ionics, 1995, 78, 183.
- 6) C.K. Lee, D.C. Sinclair, A.R. West, Solid State Ionics, 1993, 62, 193.
- 7) O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne, Mat. Res. Bull., 1994, 29, 175.
- 8) M. Huvé, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, G. Van Tendeloo, J.
 Mater. Chem., 1996, 6(8), 1339.
- 9) K.B.R. Varma, G.N. Subbanna, T.N. Guru Row, C.N.R. Rao, J. Mater. Res., 1990, 5, 2718.
- 10) Rose Noëlle Vannier, Thèse n° 854, Lille (1992).
- 11) B. Aurivillius, Ark. Kemi., 1950, 2, 519.
- 12) J. Selbin, Chem. Rev., 1965, 65, 153.
- 13) C.J. Ballhausen, H. B. Gray, Inorg. Chem., 1962, 1, 111.

- 14) L.J. Boucher, E.C. Tynam, T.F. Yen, Inorg. Chem., 1968, 7, 731.
- 15) K.P. Callahan, P.J. Durand, Inorg. Chem., 1980, 19, 3211.
- 16) L.D. Bogomolova, F. Caccavale, V.A. Jachkin, N.A. Krasil'nikova, J. Non-Cryst. Solids, 1987, 94, 302.
- 17) P.S. Singh, R. Bandyopadhyay, B.S. Rao, J. Mol. Catal. A, 1995, 104, 103.
- 18) M. Che, B. Canosa, A.R. Gonzalez-Elipe, J. Phys. Chem., 1986, 90, 618.
- 19) R.P. Kohin, Magn. Reson. Rev., 1979, 5, 75.
- 20) P. Chand, V.K. Jain, G.C. Upreti, Magn. Reson. Rev., 1988, 14, 49.
- 21) F. Cavani, G. Centi, E. Foresti, F. Trifiro, G. Busca, J. Chem. Soc. Trans., 1988, 84, 237.
- 22) L.D. Bogomolova, A.N. Khabarova, E.V. Klimashina, N.A. Krasil'nikova, V.A. Jachkin, J. Non-Cryst. Solids, 1988, 103, 319.
- 23) G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiro, A. Aboukaïs, C.F. Aïssi, M. Guelton, J. Phys. Chem., 1992, 96, 2617.
- 24) A. Davidson, M. Che, J. Phys. Chem., 1992, 96, 9909.
- 25) J. Lambe, C. Kikuchi, Phys. Rev, 1960, 118, 71.
- 26) B.A. Goodman, J.B. Raynor in "Advances in inorganic chemistry and radiochemistry", 1970, 13, 135.
- 27) P. Christmann, B.K. Meyer, J. Kreissl, R. Schwarz, K.W. Benz, Phys. Rev., 1996, 53(7), 3634.

• 28) J. Kreissl, K. Irmscher, P. Peka, M.U. Lehr, H.J. Schulz, U.V. Pohl, Phys. Rev., 1996, 53(4), 1917.

- 29) G. Kuwabara, Phys. Rev., 1965, 138, A99.
- 30) M.J. Scott, W.C.A. Wilisch, W.H. Armstrong, J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 2429.
- 31) W.C. Holton, J. Schneider, T.L. Estle, Phys. Rev., 1964, 133(6A), 1638.
- 32) R.W. Kedzie, D.H. Lyons, M. Kostigan, Phys. Rev., 1965, 138, A918.
- 33) T.H. Yeom, S.H. Choh, K.J. Song, M.S. Jang, J. Phys.: Condens. Matter., 1994, 6, 383.
- 34) M. Rigole, F. Delmaire, A. Rives, R. Hubaut, A. Aboukaïs, G. Mairesse,
 GFECI 96, Amiens S^t Valéry sur Somme, 27-29 mars 1996.
- 35) A.W. Sleight, H.Y. Chen, A. Ferreti, D.E. Cox, Mater. Res. Bull., 1979, 14, 1571.
- 36) K. Kato, E. Takayama, Acta. Cryst., 1984, B40, 102.
- 37) J. Angenault, A. Rimsky, C. R. Acad. Sc. Paris, 1968, t.267, série C, 227.
- 38) G. Perez, B. Frit, J.C. Bouloux, J. Galy, C. R. Acad. Sc. Paris, 1970, t.270, 952.
- 39) S. Hayakawa, T. Yoko, S. Sakka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1993, 66, 3393.
- 40) S. Hayakawa, T. Yoko, S. Sakka, J. Sol. State Chem., 1994, 112, 329.
- 41) J. Skibsted, N.C. Nielsen, H. Bildsoe, H.J. Jakobsen, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 7351.

- 42) J. Hirschinger, T. Mongrelet, C. Marichal, P. Granger, J.M. Savariault, E. Déramond, J. Galy, J. Phys. Chem., 1993, 97, 10301.
- 43) C. Marichal, J.Y. Kempf, B. Maigret, J. Hirschinger, Solid State NMR, sous presse.
- 44) H. Eckert, I.E. Wachs, J. Phys. Chem., 1989, 93, 6796.
- 45) J.P. Amoureux, C. Fernandez, L. Carpentier, E. Cochon, Phys. Status Solidi A, 1992, 132, 461.
- 46) J.F. Baugher, P.C. Taylor, T. Oja, P.J. Bray, J. Phys. Chem., 1992, 188, 405.
- 47) S. Hayashi, K. Hayamizu, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1990, 63, 961.
- 48) O.B. Lapina, V.M. Mastikin, A.A. Shubin, V.N. Krasilnikov, K.I. Zamaraev, Progress in NMR Spectroscopy, 1992, 24, 457.
- 49) V.M. Mastikin, O.B. Lapina, V.N. Krasilnikov, A.A. Ivakin, React. Kinet. Catal. Lett., 1984, 24(1-2), 119.
- 50) S.L. Segel, R.B. Creel, Canad. J. Phys., 1970, 48, 2673.
- 51) S.D. Gornostansky, G.V. Stager, J. Chem. Phys., 1968, 48, 1416.
- 52) V.A. Gubanov, N. I. Lazukova, R.N. Pletnev, Zh. Neorg. Khim., 1978, 23, 655.
- 53) C. Fernandez, Y. Dumazy, J.P. Amoureux, A.R. Grimmer, L. Delevoye, E.E.N.C. 96, 19-24 mai 1996.
- 54) F. Cavani, F. Trifiro, Catal Today, 1989, 4, 253.

- 55) P. Cavalli, F. Cavani, I. Manenti, F. Trifiro, Catal. Today, 1987, 1, 245.
- 56) Y. Murakami, M. Niwa, T. Hattori, S. Osawa, I. Igushi, H. Ando, J. Catal, 1977, 49, 83.
- 57) A. Anderson, J.O. Bovin, P. Walter, J. Catal, 1986, 98, 204.
- 58) A. Anderson, J. Catal, 1981, 69, 465.
- 59) G.C. Bond, P. König, J. Catal, 1982, 77, 309.
- 60) F. Luck, J. Roiron, Catal. Today, 1989, 4, 205.
- 61) A.T. Bell, A. Pines, "NMR Techniques in Catalysis", Ed. M. Dekker, New-York, 1994.
- 62) C.A. Fyfe, "Solid State NMR for Chemists", CFC Press, Ontario, Canada, 1983.
- 63) L.R. Le Coustumer, B. Taouk, M. Le Meur, E. Payen, M. Guelton, J. Grimblot, J. Phys. Chem., 1988, 92, 1230.
- 64) F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, H. Eckert, D.A. Jefferson, J. Solid State Chem., 1991, 90, 194.
- 65) R.H.H. Smits, K. Seshan, J.R.H. Ross, A.P.M. Kentgens, J. Phys. Chem., 1995, 99, 9169.
- 66) S. Hayakawa, T. Yoko, S. Sakka, J. Ceram. Soc. Jpn., 1994, 102, 530.
- 67) W. Basler, H. Leckert, K. Paulsen, D. Rehder, J. Magn. Reson., 1981, 45, 170.

• 68) D. Rehder, In Multinuclear NMR; Ed. J. Mason, Plenum Press, New York, 1987, Chap. 19.

- 69) D. Freude, J. Haase, In NMR Basic Principles and Progress, Eds Springer-Verlag : Berlin, 1993, 29, 1.
- 70) M.L. Occelli, R.S. Maxwell, H. Eckert, J. Catal., 1992, 137, 36.

• 71) S.F. Dec, G.E. Maciel, J.J. Fitzgerald, J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 9069.

CHAPITRE III

ETUDE DES BIMEVOX A L'ETAT OXYDE

III.A. Stabilisation de la phase γ , synthèse, structure.

Le composé non substitué, $Bi_4V_2O_{11}$, présente suivant la température trois polymorphes α , β , γ . A température ambiante, seule la phase α de $Bi_4V_2O_{11}$ est stable. La substitution partielle du vanadium par d'autres cations, permet, selon la nature du cation et le taux de substitution, la stabilisation de l'une des phases de type α , β ou γ à température ambiante (1).

Le vanadium peut s'accommoder de différentes coordinations d'atomes d'oxygènes: tétraèdre, pyramide à base carrée, bipyramide trigonale et, octaèdre. C'est pourquoi de nombreux cations peuvent remplacer le vanadium (1 et références citées dans l'article, 2) conduisant aux solutions solides $Bi_4V_{2(1-x)}Me_{2x}O_z$; de plus, le bismuth peut lui même substituer le vanadium et donner des solutions solides de formule générale $Bi_4V_{2(1-x-y)}Me_{2x}Bi_{2y}O_z$. Par ailleurs, certains cations peuvent substituer le bismuth, par exemple, le plomb (3) menant à la solution solide $Bi_{2(2-y)}Pb_{2y}V_2O_z$, ou remplacer à la fois le vanadium et le bismuth induisant $Bi_{2(2-y)}Me_{2y+2x}V_{2(1-x)}O_z$. Les solides ainsi obtenus sont dénommés BIMEVOX où ME représente le substituant du vanadium ou du bismuth.

Le choix du cation substituant a un effet important sur la structure et les propriétés de conductivité (4). Seuls, deux substituants maintiennent la phase α de Bi₄V₂O₁₁ : le germanium(IV) et le chrome(III) (5,6). Selon la nature et le taux de substitution du cation, il est possible de stabiliser à température ambiante des solutions solides de type β , en introduisant du molybdène(VI) (7)ou du tungstène(VI) (8), ou de type γ (Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II)...). Ce dernier type de BIMEVOX a été beaucoup étudié puisque les solides correspondants présentent une conductivité anionique élevée (9,10,11). Les valeurs limites des domaines d'existence de solution solide sont très différentes suivant la nature chimique de l'élément Me (12). La valeur x maximale, égale à 0,5 (50%) est obtenue avec l'antimoine(V) ou le niobium(V) (13). Les meilleures performances en matière de conductivité sont très souvent obtenues pour x

proche de 0,10 (12). Dans ce travail, l'intérêt sera plus particulièrement porté aux éléments cuivre(II) et nickel(II) qui permettent l'obtention de la phase de type γ haute température de Bi₄V₂O₁₁, à température ambiante.

Cas du BICUVOX et du BINIVOX

Les composés partiellement substitués par le nickel(II) ou le cuivre(II) Bi $_{4}V_{2(1-x)}Me_{2x}O_{11-3x}$ (Me = Cu, Ni) sont de bons conducteurs anioniques (4,14,15).

Synthèse

Les échantillons polycristallins de BICUVOX et de BINIVOX sont préparés en chauffant à 875 K puis en rebroyant et calcinant à 1120 K sous air pendant 20h, les quantités adéquates d'oxydes. La réaction, valable pour tous les éléments Me divalents, s'écrit :

 $Bi_2O_3 + (1-x)/2 V_2O_5 + x MeO \rightarrow Bi_2 V_{1-x} Me_x O_{5,5-1,5x}$

Une solution solide est formée quand $0 \le x \le 0,12$. Dans l'intervalle $0 \le x \le 0,07$, le composé est orthorhombique et isotype de la forme α de Bi₄V₂O₁₁. En revanche, pour $0,07 \le x \le 0,12$ il est quadratique et correspond à la phase γ de Bi₄V₂O₁₁ : la substitution partielle ($0,07 \le x \le 0,12$) empêche l'arrangement de la structure et permet la stabilisation d'une phase de type γ . Les atomes d'oxygènes, à part les O(1) qui font partie des couches Bi₂O₂²⁺, se partagent sur plusieurs sites. Une grande conductivité ionique en découle dans les feuillets de vanadium oxygénés. Par exemple, le BICUVOX.10 de formule Bi₂V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35} présente une conductivité à 573 K environ deux ordre de grandeur plus élevée que celle obtenue avec le meilleur conducteur oxyde connu jusqu'à présent (10).

III.B. Caractérisation du BICUVOX par RPE.

Lorsque le cuivre substitue partiellement le vanadium dans le solide Bi₄V₂O₁₁, l'intensité du signal attribué préalablement aux ions V⁴⁺ diminue (Figure III.1). Cependant un autre signal axial et sans structure hyperfine apparaît. Ce signal augmente avec la teneur en cuivre, et les valeurs de g (Tableau III.1) sont caractéristiques du cuivre au degré d'oxydation (+II) ce qui permet de l'attribuer sans ambiguïté aux ions Cu²⁺ malgré le fait que le signal soit inversé. L'absence de structure hyperfine du signal de cuivre est due à l'interaction spin-spin des Cu^{2+} qui est beaucoup plus grande que l'interaction spin-noyau. De tels signaux de Cu^{2+} avec une valeur de g | supérieure à celle de g// ont déjà été observés (16, 17). L'effet Jahn-Teller cause d'importantes distorsions par rapport à la symétrie octaédrique dans tous les composés au cuivre de coordination six (18). Dans la majorité des cas, g// est supérieur à g₁ et ceci se produit lorsque l'électron non apparié se situe dans l'orbitale $d_{x^2-v^2}$. En revanche, le signal inversé $(g_{\perp} \ge g_{\prime\prime})$ est généralement obtenu quand l'électron non apparié appartient à l'orbitale $d_{72}(18)$. Un tel signal peut être obtenu pour les géométries suivantes : octaèdre compressé dans la direction axiale (D4h), octaèdre avec une déformation rhombohédrique compressée (D2), bipyramide trigonale (D_{3h}), octaèdre cis-distordu (C_{2v}), ou linéaire (D_{∞ h}) (16). Dans notre cas et en accord avec les données de diffraction des rayons X (14), nous avons attribué ce signal inversé à des ions cuivres (+II) au centre d'octaèdres compressés dans la direction apicale (19).

X	0,1	0,5	1	2	5	10	15
g //	2,051	2,052	2,057	2,063	2,060	2,132	2,078
gi	2,326	2,343	2,348	2,335	2,296	2,295	2,279

Tableau III.1. : Valeurs de g pour le BICUVOX.x en fonction de x







Dans la série des BICUVOX.x jusqu'à x = 0,05, les valeurs de g// et de g_⊥ restent sensiblement les mêmes. Ceci indique que l'environnement du cuivre ne change pas dans la solution solide pour $0 \le x \le 0,05$. Dans ce domaine, le solide est de même type que α -Bi₄V₂O₁₁. A partir de x = 0,05 une diminution de la valeur de g_⊥ est observée ainsi qu'une augmentation de g// (Tableau III.1). Ceci peut être corrélé avec l'augmentation des lacunes en oxygène dans la structure et l'évolution des paramètres lors de la transformation de BICUVOX- α en BICUVOX- γ . Ceci est d'ailleurs en accord avec la croissance de la conductivité ionique.

Lorsque x devient supérieur à 0,125, un autre signal apparaît : pour x = 0,15, le spectre est constitué du signal relatif à la solution solide correspondante à x = 0,125 et d'un autre signal caractéristique d'ions Cu^{2+} en symétrie octaédrique fortement distordue. Ces ions Cu^{2+} appartiennent à un autre composé, Bi₄Cu₃V₂O₁₄, qui se forme pour des valeurs de x supérieures à 0,125 (20,21).

En outre, pour chaque teneur en cuivre, un faible signal est observé à champ correspondant à la moitié du champ normal. Ce signal à champ magnétique faible correspondant à la transition interdite ($\Delta m_S = 2$) est caractéristique de l'existence de paires d'ions dans le solide appelées dimères (22, 23). Lorsque le spectre est enregistré à 4,2K au lieu de 77K ou de la température ambiante (Figure III.2), le signal à champ normal devient, lui aussi, davantage caractéristique d'un dimère (apparition d'une structure fine) alors que le signal à champ faible n'évolue pas. Cependant, l'attribution d'une partie du signal à champ faible aux impuretés Fe³⁺ dans le solide n'est pas exclue.

En supposant la partie du signal à champ faible due au fer, minoritaire, le rapport d'intensité relative des signaux observés respectivement à $\Delta mS = 1$ et $\Delta mS = 2$ permet d'obtenir la distance r entre deux ions cuivres dans le dimère (24, 25) :

$$I_{rel} = \frac{I(\Delta m_s = 2)}{I(\Delta m_s = 1)} = \frac{\mathcal{A}}{r^6} \left(\frac{9.1}{\nu}\right)^2$$

où \mathcal{A} est une constante égale à 21 ± 2, r en nm, v la fréquence d'enregistrement en gigaHertz. Dans notre cas, l'intensité relative est égale à 7,5.10⁻⁴ ce qui conduit à une distance r égale à 0,549 nm. Cette valeur est très proche du paramètre de la maille moyenne (a ou b). Ces deux ions cuivres de la paire seraient donc situés dans deux sites identiques de deux mailles différentes, la distance la plus courte entre deux vanadiums étant 0,39 nm.

Il faut peu de cuivre pour que le signal initial de V⁴⁺ soit recouvert, ce qui prouve que la quantité de V⁴⁺ dans le solide Bi₄V₂O₁₁ est faible. En comparant l'intensité des spectres obtenus pour le Cu²⁺ dans BICUVOX.10 et le V⁴⁺ dans Bi₄V₂O₁₁, et, connaissant la quantité de cuivre dans le BICUVOX, nous en avons tiré une évaluation du nombre de V⁴⁺ dans le Bi₄V₂O₁₁, ainsi nous obtenons un rapport V⁴⁺/V⁵⁺ d'environ 10⁻⁴. La majorité des ions vanadium est donc bien sous forme V⁵⁺ ce qui est en accord avec le taux d'oxygène de 11 dans le composé stœchiométrique.

III.C. Caractérisations par réflectance diffuse

III.C.1.Théorie.

La lumière entrant dans un matériau est transmise si le milieu est transparent, réfléchie si le milieu est opaque. Cette réflexion est spéculaire si l'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence, diffuse si l'angle de réflexion est quelconque.

Il est commode de mesurer la réflectance diffuse relative par rapport au sulfate de baryum, produit de référence dont la réflectance est prise égale à 100%. On définit alors la fonction de Kubelka-Munk concernant la réflexion diffuse (elle correspond à la loi de Beer en transmission) :

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S}$$

 R_{∞} : réflexion diffuse relative



K : coefficient d'absorption moléculaire

S : coefficient de diffusion ou de dispersion

Si la réflexion d'un échantillon dilué dans une poudre peu ou pas absorbante est mesurée par rapport à la poudre seule, ce qui est le cas dans notre expérience, K peut être remplacé par 2,303 ε C où ε est le coefficient d'extinction et C la concentration molaire, d'où

$$F(R_{\infty}) = \frac{C}{K'}$$
 avec $K' = \frac{S}{2,303\varepsilon}$

Par conséquent, cette fonction est proportionnelle à la concentration, d'où une analogie avec la loi de Beer et Lambert.

III.C.2.Résultats

Les spectres en ultra violet-visible ont été obtenus à l'aide du Kontron-Uvikon 860 équipé d'une sphère d'intégration pour la réflectance diffuse. La figure III.3 représente la transmittance enregistrée dans le domaine de l'UV-visible en fonction de la longueur d'onde pour l'échantillon sans cuivre et pour celui contenant 10% de cuivre. En absence de cuivre, le solide produit une bande large dans le domaine 350-550 nm et une autre faible à 285 nm. Pour le BICUVOX.10 une bande supplémentaire apparaît à 730 nm. Il est à noter que celle-ci devient plus intense lorsque la concentration en cuivre augmente dans l'échantillon. Par conséquent, elle est attribuée aux espèces Cu²⁺ dans le solide.

Les bandes observées à 350-550 nm et à 285 nm peuvent être attribuées aussi bien aux espèces V^{5+} qu'aux ions Bi³⁺. En effet, Praliaud et Mathieu (26, 27) ont démontré que, dans le cas de V₂O₅ supporté sur MgO, Al₂O₃, et SiO₂, les bandes d'absorption dans le domaine 250-330 nm proviennent de transferts de charges de complexes oxygénés du vanadium pentavalent. Ils ont ensuite attribué les bandes à plus grande longueur d'onde (400-450 nm) à des composés octaédriques. Similairement, les ions Bi³⁺ donnent lieu à des bandes dans le même domaine que les espèces V⁵⁺ (335 et 415 nm). Il est donc raisonnable d'attribuer les bandes observées pour Bi₄V₂O₁₁ aux ions V⁵⁺ et/ou Bi³⁺.



Figure III.3. : Spectres UV-Visible de a) Bi₄V₂O₁₁ b) BICUVOX.10

Dans le cas de la spectroscopie de réflectance diffuse en UV-visible appliquée aux ions Cu²⁺, les longueurs d'onde des bandes de transmittance ou d'absorption se situent dans la zone 1000-1500 nm pour les ions Cu²⁺ en symétrie tétraédrique et dans la zone 500-700 nm pour la symétrie octaédrique régulière. Pour des oxydes de cuivre et de zinc, Sengupta et coll. (28) ont attribué une bande à 570 nm à la présence de structures pontantes Cu-O-Cu. Cette bande d'absorption proviendrait du transfert de charge de l'orbitale antiliante p_Z du ligand pontant vers l'orbitale d vacante de l'ion Cu²⁺. Cette bande est aussi présente dans l'oxyde de cuivre pur CuO. D'autre part Choisnet et coll. (29) ont imputé la bande obtenue à 649 nm aux ions cuivres dans des sites octaédriques avec une distorsion axiale. Enfin, Srinivasa Rao et coll. (30) ont détecté dans des verres composés d'oxyde de bore, de sulfates de cadmium, de cuivre et d'alcalin une raie large entre 800 et 845 nm, qu'ils attribuent aux ions Cu²⁺ en
symétrie octaédrique avec une forte distorsion axiale. Dans le cas du BICUVOX.10, la bande à 730 nm est donc attribuable aux ions cuivre dans une symétrie octaédrique assez fortement distordue axialement. L'octaèdre en distorsion axiale peut être soit compressé, soit étiré. La structure la plus souvent rencontrée est l'étirée, elle est plus favorable énergétiquement. Mais dans le cas du BICUVOX nous avons vu précédemment que les résultats obtenus par RPE étaient en faveur d'une structure octaédrique compressée. En résumé, la symétrie des ions Cu²⁺ dans le BICUVOX est octaédrique assez fortement distordue avec une compression des atomes d'oxygène le long de la direction apicale.

III.D. Caractérisations par Résonance Magnétique Nucléaire.

Les BICUVOX.x ont été étudiés en RMN ⁵¹V avec rotation à l'angle magique pour des valeurs de x comprises entre 2 % et 15 % (Figure III.4). Pour BICUVOX.02 le spectre ressemble fortement à celui de $Bi_4V_2O_{11}$: le pic à -422 ppm est toujours présent, et à la place des pics les plus intenses de Bi₄V₂O₁₁ (δ_{iso} = -491 et -503 ppm) un faible élargissement est observé entraînant la constitution d'un seul pic à -505 ppm. Dans le cas de BICUVOX.05, une diminution du signal à -422 ppm est constatée ainsi qu'une augmentation de l'élargissement du signal à -505 ppm. La substitution progressive du vanadium par le cuivre provoque donc d'abord la disparition du signal à -422 ppm (il disparaît totalement lorsque le taux de substitution avoisine 6-7 %) et un élargissement de la raie à -505 ppm. A partir de 6 % de vanadium substitué par le cuivre, la raie intense est déplacée vers les hauts champs (Figure III.5). Ce déplacement est de plus en plus important, mais à partir d'un taux de substitution de 7,5% et jusqu'à 10% : la valeur de déplacement chimique reste constante, un glissement chimique de plus de 40 ppm est constaté pour BICUVOX.10 par rapport au Bi₄V₂O₁₁. Lorsque la teneur en cuivre atteint 12,5 % la raie se déplace à nouveau vers les hauts champs : la différence de déplacement chimique est de 60 ppm entre le BICUVOX.125 et le $Bi_4V_2O_{11}$.







Figure III.5 : Déplacement chimique (en valeur absolue) du BICUVOX

Dans le cas du BICUVOX.15 deux signaux sont mis en évidence : l'un au même déplacement chimique que le BICUVOX.125 et un autre à plus haute fréquence, à un δ_{iso} de -543 ppm. Or, le BICUVOX.15 est biphasique constitué de BICUVOX.125 et de Bi₄Cu₃V₂O₁₄ (20). Le signal à δ = -543 ppm peut donc être attribué au vanadium de Bi₄Cu₃V₂O₁₄ (dans ce solide, le vanadium est au centre d'un tétraèdre pratiquement parfait ; les distances V-O sont comprises entre 1,66 et 1,77 Å (20))

Le cuivre semble donc se placer d'abord (pour x< 6%) dans le site relatif au signal à -422 ppm de $Bi_4V_2O_{11}$. Il remplacerait ainsi en premier le vanadium le plus distordu (bipyramides trigonales ou octaèdres fortement distordus). Une autre hypothèse est la suivante : le cuivre placé près de ce vanadium, caractérisé par le signal à -422 ppm, élargirait considérablement le signal, qui ainsi deviendrait indécelable à cause des temps de relaxation trop courts.

Cependant, la simulation du BICUVOX.02 et du BICUVOX.05 par le programme QUASAR a permis d'obtenir les pourcentages de l'espèce à -422 ppm dans ces deux échantillons (Tableau III.2).

Les spectres expérimental et simulé du BICUVOX.05 sont présentés dans la figure III.6. L'effective diminution du signal à -422 ppm est en faveur de la substitution, en premier, des vanadiums correspondants à ce signal par le cuivre. Il faut cependant être prudent car la simulation n'a pas permis d'obtenir un résultat correct au niveau des bandes de rotation.

X(%)	espèce à -505 ppm	espèce à -422 ppm
2	65%	35%
5	83%	17%

Tableau III.2 : Pourcentage des deux espèces dans le BICUVOX.x (x=2, x=5) déterminé par simulation

Lorsque le cuivre a remplacé tout ce type de vanadium, un déplacement chimique et une augmentation de l'élargissement de la raie restante sont alors observés. Ces effets peuvent être liés au paramagnétisme de l'ion Cu²⁺. Dans la littérature, de tels déplacements ont été déjà observés lorsque des espèces paramagnétiques sont au voisinage du noyau étudié : avec le noyau ¹¹⁹Sn (31,32),avec le noyau ⁸⁹Y (33), ou avec le lithium ⁶Li et ⁷Li (34).L'introduction d'un ion paramagnétique dans un édifice diamagnétique s'accompagne d'un déplacement des raies parfois vers les hauts champs (33),parfois vers les bas champs (33,34), ainsi que d'une augmentation de l'anisotropie de glissement chimique et d'une réduction importante du temps de relaxation spinréseau du noyau étudié.



Figure III.6. : Spectres expérimental et simulé du BICUVOX.05

Le déplacement chimique peut être dû à deux contributions, la première est l'interaction de contact de Fermi entre le (ou les) électron(s) non apparié(s) de l'ion paramagnétique et le noyau étudié, qui résulte de la délocalisation de la densité de spin électronique sur le noyau. Cette interaction est d'autant plus faible que le nombre de liaisons séparant le noyau résonant de l'ion paramagnétique augmente. L'autre contribution est l'interaction dipolaire à travers l'espace entre les moments magnétiques de (ou des) électron(s) non apparié(s) d'une part et du noyau résonant d'autre part. Elle est aussi appelée interaction de "pseudocontact" et résulte de l'anisotropie de la susceptibilité magnétique de l'ion paramagnétique,. Cette deuxième interaction devient de plus en plus prépondérante par rapport à celle de contact de Fermi au fur et à mesure que le nombre de liaisons séparant l'ion paramagnétique du noyau résonant augmente. Cette interaction peut donner des déplacements vers les hauts champs ou vers les bas champs avec le même ion paramagnétique, suivant la structure de l'édifice. Ainsi, par exemple le noyau de ¹¹⁹Sn (32), n'est pas seulement sensible aux ions paramagnétiques proches voisins, mais aussi aux ions paramagnétiques dans la seconde ou la troisième sphère de coordination. L'élargissement de la raie de résonance dû au composé paramagnétique peut s'expliquer aussi : dans des matériaux polycristallins , la grandeur de l'interaction entre la densité de l'électron non apparié et le noyau résonant dépend de l'orientation des microcristallites par rapport au champ appliqué. En solution, cette interaction est moyennée. En rotation à l'angle magique, elle ne l'est pas complètement. Ainsi, dans le cas de la RMN du lithium (34), l'introduction de nickel dans des phases LiCoO₂ entraîne l'apparition d'une bande large et déplacée vers les bas champs. Il y a alors, disparition progressive du signal initial et, augmentation simultanée d'un autre signal qui se déplace. La variation du déplacement chimique isotrope du signal shifté en fonction de la concentration en nickel, remplaçant le cobalt, est linéaire. Dans le cas des BICUVOX, une seule raie est présente et la variation du déplacement chimique en fonction de la teneur en cuivre introduit dans Bi₄V₂O₁₁ n'est pas du tout linéaire. L'effet paramagnétique de Cu²⁺ ne peut expliquer à lui seul le déplacement de la bande à -505 ppm.

En revanche, un rapport direct est établi entre les déplacements chimiques observés et les différentes phases structurales des BICUVOX apparaissant lors de l'introduction progressive du cuivre dans la structure : forme Bi₄V₂O₁₁ α lorsque 0<x<0,075 puis forme Bi₄V₂O₁₁ γ lorsque 0,075<x<0,125 (Figure III.5). En fait, le déplacement chimique isotrope varie juste avant le changement de phase, il est donc relié aux réarrangements qui se produisent à l'intérieur du solide avant la transition de phase. C'est aussi une confirmation des différentes transitions de phases observées par diffraction de rayons X lors de l'introduction de cuivre dans la structure (14).

L'élargissement de la raie à -505 ppm pourrait être dû à la structure de la phase γ . En effet, la maille de la forme γ est trois fois plus petite que celle de la forme α . En revanche, c'est une maille moyenne : les atomes des polyèdres oxygénés de vanadium se partagent sur plusieurs sites équivalents, la structure est en perpétuel mouvement, c'est ce qui entraîne d'ailleurs la grande conductivité ionique de cette phase. Cette répartition sur plusieurs positions donne lieu à une distribution de glissements chimiques et explique certainement l'élargissement de la raie.

Afin de vérifier l'hypothèse d'une relation entre la phase structurale et le déplacement chimique du signal du vanadium, les spectres des échantillons substitués au nickel et au zinc avec un même taux de substitution que le cuivre ont été enregistrés dans les mêmes conditions (Figures III.7 et III.8). Il est à noter que le BIZNVOX.10 n'est pas de forme γ comme le BICUVOX.10 ou le BINIVOX.10 mais de forme β avec un paramètre de maille a très proche du paramètre de maille b, ressemblant ainsi fortement à une forme γ . Notons que cette forme β de BIZNVOX présente une conductivité supérieure à la forme γ obtenue avec un taux de zinc supérieur. Les spectres obtenus pour BINIVOX.10 et BIZNVOX.10 et les déplacements chimiques isotropes observés sont similaires à ceux du BICUVOX.10, indépendamment du fait que le cuivre et le nickel sont paramagnétiques et que le zinc est diamagnétique. Il apparaît donc bien que l'effet dû au paramagnétisme du cation introduit ne soit pas prépondérant.



Figure III.8 : Spectre RMN ⁵¹V de BIZNVOX.10

En revanche, le déplacement du δ_{iso} pourrait être relié au changement dans la distance V-O. En effet, il a été noté dans le chapitre précédent (paragraphe II.D.3), que le déplacement chimique se faisait de plus en plus vers les hauts champs au fur et à mesure que la distance V-O diminuait, quand l'unité structurelle était la même (35). Ici, avec la substitution du vanadium par le cuivre le déplacement chimique isotrope décroît. Ceci peut donc être relié à une diminution de la distance V-O dans les tétraèdres réguliers lorsque le cuivre est introduit, par rapport à celle dans Bi4V₂O₁₁.

En effet, le rayon ionique (36) du cation substituant étant plus grand que le rayon ionique du V⁵⁺ qu'il remplace (V⁵⁺: 59 pm ; Ni²⁺: 69 pm ; Cu²⁺: 72 pm ; Zn²⁺: 74 pm) il est raisonnable de penser que les distances V-O restantes diminuent. D'ailleurs, un déplacement plus important est obtenu avec les substituants dont le rayon ionique est plus élevé : le déplacement chimique isotrope devient encore plus négatif lorsque le rayon du cation substituant augmente (BINIVOX.10 : -544,4 ppm ; BICUVOX.10 : -548,3 ppm ; BIZNVOX.10 : -551,2 ppm).

Par ailleurs, nous avons enregistré le spectre du BICOVOX.10 (Figure III.9). A ce taux de substitution, ce BIMEVOX est de phase γ . Le rayon ionique du cation Co²⁺ est de 72 pm, il est égal à celui du Cu²⁺. Le déplacement chimique isotrope caractéristique du BICOVOX.10, égal à -547,3 ppm, est lui aussi très proche du δ_{iso} de BICUVOX.10 (-548,3 ppm).

D'autre part, les spectres de plusieurs BITIVOX ont été enregistrés dans les mêmes conditions (Figure III.10 à III.14). Il faut noter que le BITIVOX n'a pas les mêmes domaines de solutions solides que BICUVOX et BICOVOX : phase α jusque x = 0,125 et phase γ pour 0,125 \leq x \leq 0,275. Le BITIVOX.10 (Figure III.10) ne subit pas de déplacement, en revanche un élargissement du pic est observé. Le BITIVOX.125 (Figure III.11) présente en plus de l'élargissement un faible déplacement chimique du signal (δ_{iso} = -516 ppm), à partir de x= 15%, le déplacement de la raie est plus important (Figure III.15). Ce dernier exemple prouve que le paramètre principal induisant le déplacement chimique est le changement de phase cristallographique.



Figure III.10 : Spectre RMN ⁵¹V de BITIVOX.10



Figure III.11 : Spectre RMN ⁵¹V de BITIVOX.125



Figure III.12 : Spectre RMN ⁵¹V de BITIVOX.15



Figure III.14 : Spectre RMN ⁵¹V de BITIVOX.25



Figure III.15 : Déplacement chimique observé pour le δ_{iso} de différents BIMEVOX en fonction du taux de substitution x

III.E. Caractérisation par RAMAN des BIMEVOX

Pour des faibles teneurs de substituant (Figure III.16), le spectre ressemble à celui de $Bi_4V_2O_{11}$, ce qui était aussi le cas du BICUVOX.02 en RMN. Pour des plus fortes teneurs, un élargissement de la bande est observé ainsi qu'un déplacement. L'effet de l'addition d'un substituant Cu, sur le spectre RAMAN est donc comparable aux effets observés en RMN.

III.F. Caractérisation par RPE du BICOVOX.10 et du BiNIVOX.10

Par la suite nous nous sommes plus particulièrement occupé des BIMEVOX dopés au nickel, au cuivre et au cobalt. En effet, ce sont ceux sur lesquels nous avons réalisés les tests catalytiques. L'échantillon au cuivre a été largement étudié en RPE dans un paragraphe précédent, il nous a donc semblé nécessaire de discuter succinctement des résultats de RPE du BICOVOX.10 et du BINIVOX.10.

Quand le cobalt remplace le vanadium dans $Bi_4V_2O_{11}$, l'intensité du signal initial diminue et un autre signal apparaît. Dans le cas du BICOVOX.10 (10% de vanadium remplacé par du cobalt), le spectre obtenu (Figure III.17) est la superposition de deux signaux isotropes ($\Delta H = 400$ G et $\Delta H = 2000$ G) centrés à g = 2,25. Ces signaux peuvent être attribués à des clusters d'ions Co²⁺ (37, 38).

Le spectre du BINIVOX.02 (Figure III.18) est sensiblement équivalent à celui de $Bi_4V_2O_{11}$. Lorsque le taux de nickel augmente il y a diminution de l'intensité du spectre (gain plus élevé nécessaire) et augmentation du signal à champ faible par rapport à celui à champ normal : quand le nickel remplace le vanadium, le signal à champ normal disparaît et le signal à champ faible reste intact. Ceci pourrait être dû au nickel qui remplacerait préférentiellement le V⁴⁺, ou alors, à des taux différents de V⁴⁺ dans les divers solides refroidis à des vitesses inégales. Aucune trace d'autre signal n'est observée ce qui confirme que le nickel est bien de degré d'oxydation +2.



Figure III.16 : Spectres RAMAN des BICUVOX.x a) x=2 b) x=6 c) x=10

Le signal à champ faible est plus intense : ceci renforce l'idée que le signal à champ faible est indépendant du signal à champ normal. Le premier serait donc dû au fer, ceci peut provenir de l'oxyde de nickel qui contiendrait plus de fer que les autres réactifs.



Figure III.17 : Spectre RPE du BICOVOX.10



III.G. Discussion finale sur les BIMEVOX

Cette étude n'a porté que sur les BIMEVOX dont le substituant permettait la stabilisation de la phase γ à basse température. Les BICUVOX ont été privilégiés par rapport aux autres BIMEVOX. La RPE a révélé un signal de cuivre aux valeurs de g inversées qui pouvait être attribué à différentes géométries, parmi lesquelles l'octaèdre compressé selon la direction axiale (déformation quadratique). La spectroscopie de réflectance diffuse en UV-visible a confirmé l'hypothèse de la symétrie octaédrique distordue. Ces deux méthodes ont permis de proposer pour les ions Cu²⁺ une symétrie octaédrique assez fortement distordue avec une compression de l'octaèdre le long de l'axe cristallographique c, donc un raccourcissement des liaisons cuivre-oxygènes apicaux. La RPE a mis en évidence des paires d'ions cuivres dans le solide (dimères), la distance entre deux cuivres dans la paire a d'ailleurs été calculée.

La RPE et la RMN indiquent peu de changement dans la structure des BICUVOX pour des valeurs de x inférieures ou égales à 5-6 %. L'environnement du cuivre ne change pas dans la solution solide pour $0 \le x \le 0,05$, il substitue d'abord les vanadium les plus distordus de Bi₄V₂O₁₁ (signal à -422 ppm en RMN). Le déplacement chimique de la raie intense ne s'effectue qu'à partir de 6% de vanadium substitué par du cuivre. Il semble donc que pour des faibles taux de substitution, le vanadium garde le même environnement, similaire à celui dans Bi₄V₂O₁₁, mis à part les vanadiums les plus distordus qui sont éliminés progressivement.

Par contre, lorsque plus de 6% de vanadium est remplacé par du cuivre, le changement est important. La raie qui s'est élargie en RMN se déplace vers les hauts champs : la comparaison avec d'autres BIMEVOX montre que ce déplacement n'est pas directement lié au caractère paramagnétique de l'ion Cu²⁺. Par contre ce déplacement semble lié aux changements dans les distances V-O. Il est tout à fait corrélé avec les transitions cristallographiques. Ce résultat obtenu par la spectroscopie RMN est à rapprocher des observations faites en RPE : juste à l'abord de la transition $\alpha \rightarrow \gamma$, les valeurs de g_{\perp} et $g_{//}$ des ions Cu²⁺ varient, indiquant aussi une

transformation dans l'environnement du cuivre. La structure semble donc ne pas subir de changement visible jusque la zone de transition de phase. En revanche, à cet endroit, le cuivre ne peut plus être introduit sans changer l'environnement aussi bien du cuivre que du vanadium, indiquant un remaniement global de la structure.

Pour des valeurs de x supérieures à la valeur maximale de la phase γ , deux signaux sont observés en RMN ainsi qu'en RPE, révélateurs du système biphasique.

En conclusion, les spectres RMN des BIMEVOX prouvent que quelque soit le constituant, le paramètre important est le changement de phase cristallographique, et non la teneur en substituant ou le paramagnétisme du cation introduit.

De plus, la spectroscopie RAMAN confirme les résultats obtenus par RMN (élargissement et déplacement de la raie).

Références du chapitre III :

- 1) S. Lazure, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, C. Muller, M. Anne, P. Strobel, J. Mater. Chem., 1995, 5(9), 1395.
- 2) J.C. Boivin, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, ISSI Lett., 1992, 3, n° 4, 14.
- 3) R.N. Vannier, G. Mairesse, G. Nowogrocki, F. Abraham, J.C. Boivin, Solid State Ionics, 1992, 53-56, 713.
- 4) E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 1994, 70/71, 259.
- 5) S. Lazure, Ch. Vernochet, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, Solid State Ionics, sous presse.
- 6) O. Joubert, M. Ganne, R.N. Vannier, G. Mairesse, Solid State Ionics, 1996, 83, 199.
- 7) R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, J. Solid State Chem., 1993, 103, 441.
- 8) R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 1995, 80, 11.
- 9) P. Strobel, E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, J. Fouletier, T. Iharada, G; Mairesse, F. Abraham, in M. Balkanski, T. Takahashi and H.L. Tuller (eds), Solid State Ionics, Elsevier Science Publishers B.V., 1992, 387.
- 10) T. Iharada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J.C. Boivin, G. Mairesse, Solid State Ionics, 1991, 48, 257.

- 11) C.K. Lee, G.S. Lim, A.R. West, J.Mater. Chem., 1994, 4(9), 1441.
- 12) G. Mairesse, dans "Fast Ion Transport in Solids", ed. B. Scrosati, Kluwer, Dordrecht, 1993, p.271.
- 13) O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne, R.N. Vannier, G. Mairesse, Solid State Ionics, 1994, 73, 309.
- 14) F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 1990, 40/41, 934.
- 15) M. Anne, M. Bacmann, E. Pernot, F. Abraham, G. Mairesse, P. Strobel, Physica B, 1992, 180-181, 621.
- 16) R.G. Herman, Inorg. Chem., 1979, 18, 995.
- 17) A. Bencini, I. Bertini, D. Gatteschi, A. Scozzafava, Inorg. Chem., 1978, 17, 3194.
- 18) B.A. Goodman, J.B. Raynor, in "Advances in inorganic chemistry and radiochemistry", 1970, 13, 135.
- 19) A. Aboukaïs, F. Delmaire, M. Rigole, R. Hubaut, G. Mairesse, Chem. Mater., 1993, 5, 1819.
- 20) B. Serien-Verdonck, Thèse n° 764, Lille, 1991.
- 21) G.B. Deacon, B.M. Gatehouse, G.N. Ward, Acta Crystallogr., sect. C, 1994, 50, 1178.
- 22) C. Chao, J.H. Lunsford, J. Chem. Phys., 1972, 57, 2890.
- 23) S. Kawata, H. Yokoi, M. Iwaizumi, Bull. Chem. Soc. Jpn, 1990, 63, 3414.

- 24) S.S. Eaton, K.M. More, B.M. Sawant, G.R. Eaton, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 6560.
- 25) S.S. Eaton, G.R. Eaton, C.K. Chang, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 3177.
- 26) H. Praliaud, M. Mathieu, J. Chim. Phys., 1976, 73, 509.
- 27) H. Praliaud, M. Mathieu, J. Chim. Phys., 1976, 73, 689.
- 28) G. Sengupta, A. Chakraborty, S. Banerjee, D.P. Das, R.P. Choudhary, R.K. Banerjee, R.M. Sanyal, Appl. Catal., 1991, 68, 1.
- 29) J. Choisnet, D. Cornet, J.F. Hemidy, N. Nguyen, Y.J. Dat, J. Solid State Chem, 1981, 40, 161.
- 30) A. Srinivasa Rao, J. Lakshmana Rao, S.V.J. Lakshman, J. Phys. Chem. Solids, 1992, 53, 1221.
- 31) A.K. Cheetham, C.M. Dobson, C.P. Grey, R.J.B. Jakeman, Nature, 1987, 328, 706.
- 32) C.P. Grey, C.M. Dobson, A.K. Cheetham, R.J.B. Jakeman, J. Am. Chem. Soc., 1989, 11, 505.
- 33) C.P. Grey, M.E. Smith, A.K. Cheetham, C.M. Dobson, R. Dupree, J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 4670.
- 34) C. Marichal, J. Hirschinger, P. Granger, M. Ménétrier, A. Rougier, C. Delmas, Inorg. Chem, 1995, 34, 1773.
- 35) S. Hayakawa, T. Yoko, S. Sakka, J. Sol. State Chem., 1994, 112, 329.
- 36) Rayons ioniques tirés de : Chimie Inorganique, Cours de 2^e Cycle, Casalot et Durupthy, Hachette Supérieur.

- 37) T.P.P. Hall, W. Hayes, J. Chem. Phys., 1960, 32, 1871.
- 38) T. Hoshina, J. Phys. Soc. Japan, 1966, 21, 1608.

CHAPITRE IV

COMPORTEMENT DE Bi₄V₂O₁₁ SOUS ATMOSPHERE D'HYDROGENE Toutes les réductions ont été effectuées dans les mêmes conditions que celle réalisée avant le test catalytique : elles ont été accomplies dans un réacteur en verre, exceptées les expériences suivies par DRX, sous flux d'hydrogène pur, au débit de 4,5 l/h. La température finale est de 330°C (température de palier) et la montée en température de 120°C/h. Le seul paramètre qui varie est la durée de la réduction.

IV.A. Caractérisation par RPE du Bi₄V₂O₁₁ réduit

Le solide étudié ici, a été réduit pendant 13h (durée de montée en température et de palier à 330°C).

Après que le solide ait été réduit sous hydrogène, le signal à champ faible et le signal large à champ normal observés pour $Bi_4V_2O_{11}$ à l'état oxyde (voir partie II.C) ont disparu pour laisser place à un autre signal beaucoup plus intense, large de 150 G et centré à g = 1,916 (Figure IV.1), attribué lui aussi aux ions V⁴⁺.



Figure IV.1. Spectre RPE de Bi₄V₂O₁₁ réduit pendant 13 heures

Ce signal, qui présente une faible anisotropie, est différent de celui obtenu dans le solide à l'état précurseur oxyde : la valeur de g a diminué, la largeur de raie a diminué. Ceci laisse penser que l'environnement du vanadium a changé. Aucune trace de structure hyperfine n'est détectée malgré le spin nucléaire 7/2 du noyau 51 V. Cela rend difficile l'interprétation du spectre des ions V⁴⁺. Cela provient certainement de la forte interaction spin-spin entre ces V⁴⁺. Malgré ceci, grâce à la valeur de g, le signal peut être attribué à des V⁴⁺ en coordination octaédrique distordue (1). La présence d'une liaison V-O plus forte que les cinq autres dans l'octaèdre (espèce vanadyle) est écartée à cause de la faible valeur de g (1,2,3).

La réduction de Bi₄V₂O₁₁ sous hydrogène, conduit à l'augmentation des V⁴⁺ dans le solide obtenu (signal beaucoup plus intense en RPE) et à la formation d'un environnement différent du V⁴⁺ (environnement qui sera précisé et confirmé par la suite).

IV.B. Caractérisation par RMN de Bi₄V₂O₁₁ réduit sous hydrogène.

L'échantillon réduit dans les mêmes conditions a été étudié par RMN du ⁵¹V avec rotation à l'angle magique (Figure IV.2). Après le processus de réduction, la raie située à -422 ppm ne subit aucun changement, alors que les autres signaux, les plus intenses dans $Bi_4V_2O_{11}$ précurseur oxyde (pics à -492 et -505 ppm), disparaissent. En revanche, un nouveau signal apparaît à très haut champ. Le déplacement chimique isotrope de ce signal est d'environ -1450 ppm. Les bandes de rotation, intenses, s'étendent sur plus de 0,7 MHz.

La persistance du signal à -422 ppm peut s'expliquer, soit par le fait que le vanadium situé dans les polyèdres les plus distordus de $Bi_4V_2O_{11}$ est moins réductible que les autres espèces vanadium, soit par la présence de $BiVO_4$. En effet, le $BiVO_4$ est toujours présent en faible quantité dans $Bi_4V_2O_{11}$ stœchiométrique (4). Or, lorsque l'oxyde $BiVO_4$ pur est réduit dans les mêmes conditions (13h à 330°C sous hydrogène), le spectre n'est pas modifié (Figures II.8 et IV.3). Pour confirmer ou infirmer la deuxième des hypothèses précédentes, le spectre de l'échantillon $Bi_4V_2O_{11}$ sous-stœchiométrique réduit a été réalisé.



Figure IV.2. Spectre RMN ⁵¹V MAS de Bi₄V₂O₁₁ réduit 13 heures sous H₂ à 330°C



Figure IV.3. Spectre RMN ⁵¹V MAS de BiVO₄ réduit 13 heures sous H₂ à 330°C



Dans le Bi $4V_2O_{11}$ sous-stœchiométrique, la formation de BiVO₄ est défavorisée : il est synthétisé à partir d'un mélange contenant 2 moles de Bi₂O₃ pour 0,98 mole de V₂O₅. Par diffraction des rayons X, les raies caractéristiques de BiVO₄ ne sont pas détectées, ce qui laisse supposer que l'échantillon ne contient pratiquement pas de BiVO₄ (moins de 1%). Cet échantillon a subi la même réduction que les autres. Le spectre RMN ⁵¹V MAS (Figure IV.4) correspondant présente une faible raie à -424 ppm, beaucoup moins intense que dans l'échantillon stœchiométrique Bi₄V₂O₁₁ réduit. Ceci met en évidence la présence de BiVO₄ dans le solide réduit.

Le signal à très haut champ peut être attribué aux espèces vanadium appartenant au nouveau solide Bi₆V₃O₁₆ formé par réduction de Bi₄V₂O₁₁ et qui est identifié par diffraction de rayons X. De telles valeurs de déplacements chimiques isotropes (-1450 ppm) n'ont encore jamais été observées, à notre connaissance, dans le cas de la RMN du noyau ⁵¹V. Ce composé contient 2/3 de vanadiums (V⁵⁺) tétraédriques et 1/3 de vanadiums (V⁴⁺) plus ou moins octaédriques (Figure IV.5)(5). Les espèces V⁴⁺ octaédriques sont observées par RPE. En RMN, la raie, très déplacée vers les basses fréquences, est attribuée aux V⁵⁺ dans ce solide, le déplacement chimique proviendrait de la proximité des V⁴⁺, révélés nombreux par la technique RPE. Il s'agirait donc ici d'un déplacement lié à de très fortes interactions V⁵⁺-V⁴⁺ (effet paramagnétique).

IV.C. Thermo-réduction de Bi₄V₂O₁₁ suivie par diffraction de rayons X

Toutes les expériences de thermo-réduction suivies par DRX ont été effectuées "in situ" dans le diffractomètre Siemens D5000. Excepté le volume, beaucoup plus important dans le diffractomètre, les conditions de la réduction dans le réacteur en verre ont été reproduites. La lame de platine est chauffée par effet Joule, elle a été recouverte d'une fine feuille d'or pour éviter les éventuelles réactions entre les oxydes mixtes contenant du bismuth et le platine. En effet, dans les toutes premières expériences nous avons constaté que sans feuille d'or, le platine était attaqué.





Figure IV.6. Thermoréduction de $Bi_4V_2O_{11}$ à 330°C sous hydrogène (1: raies de l'or)

131

L'échantillon de Bi₄V₂O₁₁ est donc déposé sur la feuille d'or. Les spectres de diffraction des rayons X à haute température sont pris automatiquement toutes les 20 min. Sur les spectres, le temps zéro correspond à la température de 330° C.

Sur les premiers spectres (Figure IV.6), nous reconnaissons le profil de Bi₄V₂O₁₁. Remarquons aussi les raies de l'or qui seront présentes tout au long de l'expérience. Les doublets à environ $2\theta = 32^\circ$, 48° et 55° sont relatifs à la phase α de Bi₄V₂O₁₁. Au bout de 3 heures de réduction à 330°C sous hydrogène, les raies de chaque doublet se rapprochent pour ne plus former ensuite qu'un singulet. Ceci caractérise une phase de type γ . Or, cette phase γ n'existe pas normalement à cette température pour Bi₄V₂O₁₁. Mais, ici, sous flux d'hydrogène certains V⁵⁺ se réduisent en V⁴⁺. Et en fait, un pseudo-BIMEVOX s'est formé où les ME sont les ions V⁴⁺ conduisant à la formule Bi₂V⁴⁺ $_x$ V⁵⁺ $_{1-x}$ O_{5,5-0,5x} avec x ≤0,33 (solution solide BIVIVOX). Mais en poursuivant la réduction, à côté de cette phase quadratique, de nouveaux pics apparaissent qui caractérisent une autre phase. Ils s'intensifient avec la poursuite de la réduction tandis que la phase γ de Bi₄V₂O₁₁ disparaît peu à peu. Le $Bi_4V_2O_{11}$ de type γ se transforme donc en une nouvelle phase : le $Bi_4V_2O_{10,66}$ ou plutôt Bi₆V₃O₁₆. A la fin de l'expérience, seul ce dernier solide est présent. Celui ci a été découvert il y a peu de temps par le Laboratoire de Chimie des Solides de Nantes (5) et sa structure a été bien définie (Figure IV.7) par affinement, par la méthode de Rietveld, du spectre de diffraction X sur poudre en utilisant le rayonnement synchrotron. Bi₆V₃O₁₆ cristallise dans une maille orthorhombique (a = 5,4721Å; b =17,2542Å; c = 14,9174Å). Sa structure, comme celle de Bi₄V₂O₁₁, dérive des phases d'Aurivillius. Des couches Bi2O2²⁺ déformées alternent avec des couches de composition VO_{3.33}²⁻ mieux décrites par des rubans (V₃O₁₀)_{∞} le long de l'axe a. Ces rubans sont constitués d'unités $(V_3O_{10})^{6-}$ contenant un octaèdre (V^{4+}) relié à deux tétraèdres (V^{5+}) oxygénés.



Figure IV.7. Figure de Bi6V3O16 (tirée de la référence5)

Si la réduction est encore poursuivie, l'intensité du spectre diminue indiquant la destruction de ce composé en bismuth métallique et en V_2O_3 . Le bismuth métallique est détecté en DRX très facilement lorsqu'on diminue la température car, à 330°C il est liquide, sa température de fusion étant de 271°C. Le spectre réalisé à la température ambiante nous révèle donc la présence de bismuth métallique (raie positionnée dans l'échelle des 20 juste avant la raie la plus intense de Bi4V₂O₁₁). Ainsi, avec un temps de réduction suffisamment long ou avec une température élevée, le Bi4V₂O₁₁ se décompose en bismuth métallique et en V₂O₃. La durée de réduction est donc un paramètre très important pour l'état final de l'échantillon. De plus, les nombreuses expériences réalisées ont montré qu'un faible écart de température (moins de 10°C) influençait notablement la cinétique de réduction. Il nous a donc fallu être très prudent dans les diverses expériences. En effet, les températures effectives peuvent varier sensiblement d'un appareil à l'autre (montage de réduction et de test catalytique, montage de thermogravimétrie, diffractomètre). C'est pourquoi, nous avons réalisé par

la suite plusieurs réductions dans le même montage en faisant varier les durées de réductions, et nous avons analysé le même échantillon réduit par les différentes techniques : RPE, RMN, et DRX.

IV.D. Etude par RPE, RMN ⁵¹V et DRX de la réduction de $Bi_4V_2O_{11}$ sous hydrogène en fonction du temps de réduction.

Les différentes réductions ont été réalisées dans le bâti qui sert aux tests catalytiques, sous flux d'hydrogène pur, au débit de 4,5 l/h, et à la température de 330°C. La poudre est déposée sur la plaque frittée dans le réacteur en verre, puis après réduction elle est transvasée dans un tube RPE en quartz, fixé au réacteur. Après fermeture, grâce à un robinet en téflon, ce tube est détaché du réacteur puis est introduit dans la cavité du spectromètre RPE. Le spectre RPE est donc effectué sans que le solide soit remis à l'air. En revanche, pour l'analyse par RMN et par DRX, l'échantillon est remis à l'air ambiant.

Notons qu'une fois remis à l'air ambiant l'échantillon ne semble pas évoluer. Mais un traitement à la même température (330°C) sous atmosphère oxydante (air) redonne à nouveau le $Bi_4V_2O_{11}$ de départ, ceci a été prouvé par une expérience directe de diffraction des rayons X et confirmé par RPE. Si aucune trace de bismuth métallique n'est présent dans l'échantillon réduit alors la réoxydation donne uniquement du $Bi_4V_2O_{11}$. Dans le cas contraire, après réoxydation il y a formation de BiVO₄.

IV.D.1.Bi₄V₂O₁₁ réduit 6 heures.

La durée totale de réduction est de 6 heures, elle comprend la montée en température et le palier à 330°C d'environ 3 heures.



Figure IV.8. Spectres RPE de $Bi_4V_2O_{11}$ réduit a) 6h b) 10h c) 16h ss H₂ à 330°C

En RPE (Figure IV.8.a), le spectre de cet échantillon réduit présente un signal isotrope à g égal à 1,932. La présence d'un signal à champ faible et la valeur de g de 1,932 du signal à champ normal (spectre à température ambiante), intermédiaire entre la valeur de g de Bi₄V₂O₁₁ oxyde (g = 1,956) et celle de g pour Bi₄V₂O₁₁ réduit 13 heures (g = 1,916), montrent que cet état est intermédiaire entre le Bi₄V₂O₁₁ oxyde et le Bi₆V₃O₁₆. L'évolution semble donc être continue. La thermoréduction en fonction du temps, suivie par diffraction X, l'a d'ailleurs montré (voir paragraphe précédent). Le spectre RPE de ce solide réduit 6 heures le confirme.

Le spectre RMN du Bi $_4V_2O_{11}$ réduit 6 heures (Figure IV.9.) présente deux raies : la plus importante à -502 ppm et l'autre à -422 ppm. La première possède un élargissement à la base, qui avait déjà été rencontré dans le cas des BIMEVOX (voir partie III.D). Par contre, aucun déplacement de raie n'est observé comme dans le cas des BIMEVOX de phase γ . Ce solide réduit correspondrait donc à un BIVIVOX (où des ions V⁴⁺ se substituent aux ions V⁵⁺) mais dans lequel la phase γ ne serait pas encore atteinte. En effet, le cliché de diffraction des rayons X sur film indique que la phase γ de Bi₄V₂O₁₁ n'est pas encore tout à fait obtenue : les doublets se sont rapprochés mais le singulet n'est toujours pas observé. Par ailleurs aucune trace de bismuth métallique n'est remarqué. En RMN également, les épaulements observés de part et d'autre de la raie centrale, indiquent une large distribution de déplacements chimiques et peuvent correspondre à un mélange de phases α et γ .

IV.D.2. $Bi_4V_2O_{11}$ réduit 10 heures

Les dix heures comprennent toujours la montée en température et le palier à 330°C.

Le signal obtenu par RPE (Figure IV.8.b) est légèrement anisotrope, centré à g = 1,915. De plus, un très faible signal à champ moitié est observé. Le signal à champ normal est identique à celui du spectre de Bi₄V₂O₁₁ réduit dans les conditions avant test catalytique, il correspond donc au Bi₆V₃O₁₆. Le léger signal à champ faible laisse

penser qu'il reste du Bi₄V₂O₁₁ γ en faible quantité. En effet, les dimères de V⁴⁺ ne sont pas présents dans le spectre caractéristique de la phase Bi₆V₃O₁₆.



Figure IV.9. Spectre RMN ⁵¹V MAS de Bi₄V₂O₁₁ réduit 6 heures
Le spectre RMN (Figure IV.10.a) présente plusieurs raies isotropes, celle à -422 ppm toujours présente dans les échantillons réduits, celle à -502 ppm relative au Bi $_4V_2O_{11}$ restant, ainsi qu'un faible épaulement vers -530 ppm, et une autre à -1445 ppm très anisotrope, attribuée au Bi $_6V_3O_{16}$. Dans cet échantillon réduit 10 heures à 330°C, la phase Bi $_6V_3O_{16}$ est majoritaire, il reste cependant du Bi $_4V_2O_{11}$ qui n'est pas encore totalement transformé, qui est certainement de phase γ , bien que la raie correspondante ne soit pas déplacée vers les hauts champs comme dans le cas des BIMEVOX de phase γ . Un épaulement est quand même obtenu vers -530 ppm mais il correspond à des espèces minoritaires. Par diffraction de rayons X, le bismuth métal n'est pas détecté, le Bi $_6V_3O_{16}$ est prépondérant et, une faible quantité de phase γ de Bi $_4V_2O_{11}$ est soupçonnée.

IV.D.3.Bi₄V₂O₁₁ réduit 16 heures

Lorsque le Bi₄V₂O₁₁ est réduit 16 heures, le signal RPE (Figure IV.8.c) est identique à celui du spectre de Bi₄V₂O₁₁ réduit avant test catalytique (13 heures), hormis une baisse d'intensité du signal donc une diminution du nombre des V⁴⁺. Lors de la prise du spectre, il est très difficile d'équilibrer le pont, ce qui s'explique par la présence d'espèces métalliques, ici le bismuth. Au bout de 16 heures de réduction la structure en couches a donc commencé à se détruire de façon irréversible.

Par RMN (Figure IV.10.b), seules deux raies subsistent, la première, majoritaire, à -1455 ppm correspondant au Bi $_{6}V_{3}O_{16}$ et l'autre, à -421 ppm correspondant aux impuretés de BiVO₄ présentes dans le Bi $_{4}V_{2}O_{11}$ de départ. La raie à -503 ppm a, elle, complètement disparu. La RMN ne pouvant pas être utilisée ici de manière quantitative, la destruction de la structure et donc, la diminution des espèces Bi $_{6}V_{3}O_{16}$ avec la durée de la réduction ne peuvent pas être constatées. L'effondrement de la structure en couches conduit à du bismuth métallique et du V₂O₃. Ces produits ne sont pas observables par RMN. En revanche, le cliché de rayons X sur poudre indique clairement la présence de bismuth métallique.



L'échantillon après 16 heures de réduction, contient donc principalement du $Bi_6V_3O_{16}$, un peu de $BiVO_4$, mais aussi du bismuth métal et du V_2O_3 . Au cours de la réduction, ce sont donc des mélanges de phase qui apparaissent. Ainsi, le $Bi_6V_3O_{16}$ commence déjà à se former tandis que le $Bi_4V_2O_{11}$ n'est pas encore entièrement γ . La composition des échantillons réduits est ,de plus, difficilement reproductible à cause de la cinétique de la réduction très dépendante de la température et du temps.

Après cette étude en fonction du temps de réduction, l'intérêt sera porté sur les tests catalytiques réalisés après la réduction sous hydrogène. La réduction avant test catalytique dure 13 heures : durée comprenant la montée en température et le palier à 330° C. Mais, avant de passer aux tests sur Bi₄V₂O₁₁, il est nécessaire de résumer les différentes étapes rencontrées au cours de la réduction de ce solide.

IV.E. Les différentes étapes dans la réduction

Le composé de départ Bi₄V₂O₁₁ présente une grande mobilité anionique (par ions O²⁻) associée à une faible contribution électronique (6,7). A l'état oxyde, le composé peut déjà avoir perdu quelques oxygènes conduisant à la formule Bi₄V₂O_{11- ε} (8)

Lorsque le composé est chauffé à 330°C sous hydrogène, les V⁵⁺ sont facilement réduits en V⁴⁺. Au cours de la réduction, la phase orthorhombique devient quadratique, comparable à celle des BIMEVOX. Une solution solide de formule : Bi4 V⁵⁺2(1-x) V⁴⁺2x O_{11-x} ou BIV^{IV}VOX se forme. La valeur de x est inférieure ou égale à 0,33 puisque, pour cette valeur de x, un autre solide se forme (Bi₄V₂O_{10,66} ou Bi₆V₃O₁₆). La solution solide BIV^{IV}VOX, dans laquelle le pourcentage de vanadium V⁴⁺ est inférieur à 33%, sera notée par la suite A. A est donc un conducteur mixte : ionique (par ions O²⁻) et électronique.

Quand la phase de type γ est obtenue, une autre phase commence à apparaître : il s'agit du solide Bi₆V₃O₁₆ (noté B par la suite). B contient donc 1/3 de V⁴⁺ pour 2/3 de V⁵⁺et est un isolant.

La phase γ de Bi₄V₂O₁₁ se transforme donc petit à petit en Bi₆V₃O₁₆ : A \rightarrow B. Un système biphasé est donc présent, constitué de Bi₄V₂O₁₁- γ dans lequel les V⁴⁺et V⁵⁺ occupent des positions statistiques (distribution désordonnée), et de Bi₆V₃O₁₆ où un ordre entre les V⁴⁺ et les V⁵⁺ est apparu.

Puis, le Bi₆V₃O₁₆ (B) est obtenu "pur" par diffraction des rayons X (la RMN montre qu'il reste toujours une faible quantité de BiVO₄ comme dans le Bi₄V₂O₁₁ de départ). Jusqu'à l'obtention de B, la réduction reste réversible. En effet, le chauffage sous air ou sous oxygène à 330°C redonne le Bi₄V₂O₁₁.

La dernière étape est l'effondrement de l'édifice en couches et la formation de bismuth métallique et de V₂O₃. Ce mélange (Bi + V₂O₃) sera noté C. Cette destruction de la structure est irréversible.

La RPE et la RMN ont montré qu'il était difficile d'obtenir une seule phase à la fois : une faible quantité d'une autre phase est souvent présente (A, B ou C). De plus, la cinétique est très dépendante de la température. Un faible écart (quelques degrés) modifie l'évolution en fonction du temps. D'un appareil à l'autre, au bout d'un certain temps de réduction, il est extrêmement difficile de savoir à quel stade de la réduction on se situe.

IV.F. Tests catalytiques réalisés sur $Bi_4V_2O_{11}$.

Des tests catalytiques en hydrogénation ont été réalisés sur le Bi₄V₂O₁₁ et sur plusieurs BIMEVOX. Ces oxydes semblent intéressants en catalyse car ils contiennent des lacunes. Il est connu qu'un système hydrogénant a besoin d'un certain nombre de lacunes pour être actif. Il a été montré dans le laboratoire que, sur un oxyde mixte à base de cuivre, l'hydrogène moléculaire est dissocié lors de la réduction et que l'ion hydrure H⁻ se met dans les lacunes anioniques (9,10).

Les tests avaient pour but l'hydrogénation de molécules simples contenant une double liaison C=C ou C=O, telles l'isoprène (ou -2 méthyl but-1-3-diène) ou la butanone. Dans cette partie, le catalyseur utilisé sera $Bi_4V_2O_{11}$. Les tests sur les BIMEVOX seront exposés dans une autre partie.

Les tests catalytiques ont été effectués à pression atmosphérique dans un bâti en verre (Figure IV.11). Les réactions d'hydrogénation ont été réalisées après réduction du solide sous flux d'hydrogène pur (4,5 l.h⁻¹) à 330°C pendant 13h. Les réactions tests, quant à elles, sont effectuées à 265°C sous un flux d'hydrogène (type N55 de pureté supérieure à 99,9995%) de 2 l.h⁻¹ et une pression partielle de réactif de 20 torr. Des tests après des réductions plus douces, ont été effectués mais il n'ont pas donné de résultats significatifs. Après les 13 heures de réduction, le composé majoritaire est Bi₆V₃O₁₆, un très faible pourcentage de bismuth peut être présent.

Dans le cas de l'isoprène, les produits ont été analysés par un chromatographe en phase gaz Varian 3600 muni d'un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.), à l'aide d'une colonne Squalanne. En ce qui concerne la butanone, le chromatographe utilisé est un Shimadzu GC-14A et la colonne une Carbowax 20M.

L'isoprène peut conduire par hydrogénation complète au 2-méthyl butane (ou isopentane). Par monohydrogénation, les produits suivants peuvent être obtenus : le -2 méthyl but-2-ène, le 2-méthyl but-1-ène, et le 3-méthyl but-1-ène. Le seul produit d'hydrogénation de la butanone est le butanol-2.

Sur le Bi $_4V_2O_{11}$, l'activité en hydrogénation reste très faible. Elle est égale à 1,8.10⁻⁴ mole.g⁻¹.h⁻¹ dans l'hydrogénation de l'isoprène. Des valeurs comparables ont été obtenues dans le cas de la butanone. Ceci n'est pas étonnant puisque les éléments présents dans Bi $_4V_2O_{11}$ ne sont pas réputés être hydrogénants. Par ailleurs, le produit de la réaction d'hydrogénation de la butanone (butanol-2) n'a jamais été observé, et les C4 sont majoritaires. Le butanol-2 est un intermédiaire réactionnel, il se décompose rapidement.



Figure IV.11. Montage pour les tests catalytiques

L'hydrogénation est donc l'étape limitante. La réaction de déshydratation est beaucoup plus rapide. C'est pourquoi l'intérêt a été porté par la suite sur les réactions catalytiques en présence d'alcool, le butanol-2 lui même dans un premier temps pour comprendre la réaction avec la butanone, et ensuite l'isopropanol (propanol-2) qui est beaucoup utilisé comme un outil pour la caractérisation des sites.

Références bibliographiques du chapitre IV :

- 1) A. Davidson, M. Che, J. Phys. Chem., 1992, 96, 9909.
- 2) F. Cavani, G. Centi, E. Foresti, F. Trifiro, G. Busca, J. Chem. Soc. Trans., 1988, 84, 237.
- 3) G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiro, A. Aboukaïs, C.F. Aïssi, M. Guelton, J. Phys. Chem., 1992, 96, 2617.
- 4) M. Huvé, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, G. Van Tendeloo, J. Mater. Chem., 1996, 6(8), 1339.
- 5) O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 1995, 97, 119.
- 6) T. Iharada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J.C. Boivin, G. Mairesse, Solid State Ionics, 1991, 48, 257.
- 7) A.V. Chadwick, A.J. Francklin, Philos. Mag. A, 1993, 68, 787.
- 8) O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne, Mater. Res. Bull., 1994, 29, 175.
- 9) L. Jalowiecki, G. Wrobel, M. Daage, J.P. Bonnelle, J. Catal., 1987, 107, 375.
- 10) A. Séné, L. Jalowiecki-Duhamel, G. Wrobel, J.P. Bonnelle, J. Catal., 1993, 144, 544.

CHAPITRE V

COMPORTEMENT DE Bi₄V₂O₁₁ SOUS ATMOSPHERE D'ISOPROPANOL Après avoir abordé succinctement, les tests d'hydrogénation sur $Bi_4V_2O_{11}$ dans la fin du chapitre précédent, intéressons nous maintenant à celui effectué, avec l'isopropanol comme réactif.

Test catalytique sur le Bi₄V₂O₁₁avec l'isopropanol

Le solide a été préalablement réduit 13 h à 330°C sous hydrogène. Il est alors majoritairement formé de $Bi_6V_3O_{16}$.

Le comportement durant le test catalytique est singulier (Figure V.1) : la conversion augmente avec le temps et une inversion de sélectivité est observée. Au début la conversion est faible (4-5%) et l'acétone est majoritaire, c'est donc la déshydrogénation qui prédomine. Au bout de vingt minutes se produit le croisement des sélectivités. La déshydratation devient alors prédominante alors que l'activité continue d'augmenter en fonction du temps. Le solide évolue donc en présence d'isopropanol.



Figure V.1. Activité et sélectivité dans la réaction de décomposition de l'isopropanol sur Bi₄V₂O₁₁

Afin de mieux comprendre comment évolue notre solide durant le test catalytique, nous avons effectué divers traitements sous isopropanol et caractérisé les échantillons à l'aide de spectres RPE, RMN et DRX. Des traitements "in situ" dans le diffractomètre Siemens D5000 ont également été réalisés.

V.A. Etudes en diffraction X dans les conditions du test catalytique

Pour se rendre compte du comportement de $Bi_4V_2O_{11}$ durant le test catalytique, nous avons reproduit celui-ci "in situ" à l'intérieur du diffractomètre Siemens D5000 et enregistré les clichés de rayons X.

Deux expériences préliminaires ont été réalisées. La première (Figure V.2) est une réduction sous hydrogène pur à une température initiale de 330°C, suivie d'un abaissement de température à 240°C. Dans la première partie de la réduction, on constate une évolution de Bi₄V₂O₁₁ : la phase α orthorhombique se transforme peu à peu en phase γ Bi₄V₂O₁₁ quadratique. Lorsque la température est abaissée, plus aucun changement de phase n'est observé. La deuxième expérience (Figure V.3) est la réduction "in situ" sous hydrogène directement à 240°C dans le diffractomètre D5000. Les doublets caractéristiques de la phase α de Bi₄V₂O₁₁ ne subissent aucun changement au cours de l'expérience. Le solide Bi₄V₂O₁₁ n'est pas affecté par l'action de l'hydrogène à 240°C.

Le premier test "in situ" est présenté sur la figure V.4, il comporte d'abord un traitement à 330°C sous hydrogène. L'évolution des clichés RX en fonction du temps montre la transition d'une phase orthorhombique à une phase quadratique, c'est à dire réduction de Bi₄V₂O₁₁ formation la α en γ, par du composé Bi4 $(V_{1-x}^{V} V_{x}^{IV})_{2}O_{11-x/2}$. La température est alors abaissée à 240°C sous flux d'isopropanol et d'hydrogène; la pression partielle en isopropanol est de 20 Torr. Sur le diffractogramme, la poursuite de la réduction est mise en évidence par l'effondrement des raies de la structure $Bi_4V_2O_{11}$ y et l'apparition, puis, l'augmentation d'autres pics correspondant à une nouvelle phase: Bi₄V₂O_{10.66} (ou Bi₆V₃O₁₆).

Le mélange isopropanol et hydrogène à 240°C a donc le même effet que l'hydrogène seul à 330°C : il réduit le solide. Cependant, ce mélange est plus réducteur que l'hydrogène seul, puisqu'une température inférieure est suffisante. Une question se pose alors : "l'hydrogène joue-t-il un rôle dans la réduction par le mélange isopropanol - hydrogène? "

Un autre test "in situ" (Figure V.5) à l'aide du diffractomètre a donc été mis en œuvre. De la même façon que pour le précédent, une réduction préalable à 330°C sous hydrogène a été effectuée pendant plusieurs heures. En revanche, après cette réduction l'hydrogène a été remplacé par l'azote, la température a été abaissée à 240°C et l'isopropanol entraîné par l'intermédiaire de l'azote. Le Bi₄V₂O₁₁ qui a été réduit en γ durant le traitement à 330°C sous hydrogène, poursuit son évolution en Bi₄V₂O_{10,66} sous le mélange azote et isopropanol à 240°C. L'évolution de la structure observée par DRX est identique à celle du premier test "in situ". L'hydrogène dans ce premier test ne jouait donc aucun rôle dans la réduction par le mélange hydrogène - isopropanol.

Un troisième test "in situ" a été accompli. Celui-ci ne comprend pas de réduction sous hydrogène au préalable. Le solide est porté directement à 240°C sous un flux d'azote puis, ensuite, soumis à un flux azote + isopropanol. Encore une fois, le changement de structure a lieu (Figure V.6) ; il est clair que l'isopropanol est responsable de ce changement; l'évolution est néanmoins un peu moins rapide qu'après une réduction sous hydrogène à 330°C. Un dernier test dans le diffractomètre a donc été réalisé sous atmosphère d'azote à 265°C en présence d'isopropanol (Figure V.7). Dans ce cas, l'évolution est la même mais plus rapide qu'à 240°C.



Figure V.2. Réduction suivie par DRX à 330°C, puis à 240°C sous H₂ pur



Figure V.3. Réduction suivie par DRX à 240°C sous hydrogène pur



Figure V.4. Test suivi par DRX à 330°C sous hydrogène, puis à 240°C sous



Figure V.5. Test suivi par DRX à 330°C sous hydrogène, puis à 240°C sous azote+isopropanol



Figure V.6. Test suivi par DRX à 240°C sous azote+isopropanol



Figure V.7. Test suivi par DRX à 265°C sous azote+isopropanol

Durant les tests "in situ", simultanément à la prise de spectres DRX, des prélèvements de gaz ont été effectués en sortie. Ils ont, ensuite, été analysés par chromatographie en phase gazeuse. Contrairement aux résultats des tests catalytiques dans le bâti servant à cet effet (voir introduction), l'acétone est toujours prépondérante. Les activités obtenues ne sont pas non plus comparables à celle observées dans le réacteur traditionnel. La conversion est faible dans la chambre RX. En effet, le volume étant beaucoup plus important que dans le réacteur en Pyrex, le temps de contact est beaucoup plus faible. De plus, contrairement au bâti de test, dans le diffractomètre le gaz ne passe pas à travers l'échantillon; ce dernier est déposé sur une lame de platine recouverte d'or. La chambre RX est constituée d'inox. Le platine et l'or peuvent ne pas être inactifs dans cette réaction. D'ailleurs, un test avec un catalyseur Pt/Al2O3 sous atmosphère oxydante a été réalisé et a montré que le platine du diffractomètre intervient dans la réaction de décomposition de l'isopropanol. Si une corrélation est possible entre l'état de réduction du solide dans les conditions du test catalytique dans le diffractomètre d'une part, et le bâti de test, d'autre part, en revanche, les résultats catalytiques obtenus dans ces deux montages ne peuvent être comparés.

Parallèlement, une étude par thermogravimétrie a été réalisée. Une perte de masse plus importante est observée à 265°C lorsque l'isopropanol est présent dans le gaz vecteur. En effet, sous azote pur à 265°C (Figure V.8), la perte de masse est négligeable ; tandis que, lorsque l'isopropanol est ajouté, la pente s'intensifie fortement pendant les deux premières heures puis se stabilise : un palier de pente très faible est alors observé, il correspond à 0,5% de perte de masse, ce qui représente une perte de 0,34 oxygène, donc ce pseudo-palier se rapporte à Bi₄V₂O_{10,66}. Sous hydrogène pur à 265°C, la pente de la perte de masse est faible également, elle devient plus importante durant deux heures lorsque l'hydrogène entraîne l'isopropanol, ensuite un pseudo-palier apparaît. Ces courbes de thermogravimétrie sous mélange de gaz vecteur et d'isopropanol sont quasi identiques quelque soit le gaz porteur, azote ou hydrogène. Ceci prouve qu'à cette température, l'hydrogène n'a pas ou peu d'effet sur la réduction. De plus, l'effet réducteur de l'isopropanol est confirmé; la thermogravimétrie conforte les résultats obtenus par les tests "in-situ" réalisés dans le diffractomètre.



Figure V.8. Thermogramme de Bi₄V₂O₁₁ à 265°C sous azote, puis sous azote+isopropanol

V.B. Etudes par RPE, RMN et DRX de Bi₄V₂O₁₁ réduit sous isopropanol

Deux échantillons réduits ont été étudiés par la technique RPE sous atmosphère réductrice, puis par les techniques RMN en rotation à l'angle magique et DRX sur poudre (techniques dans lesquelles l'échantillon réduit est forcément remis à l'air). Les réductions ont été effectuées dans le bâti qui sert aux tests catalytiques.

Le premier échantillon a été chauffé à 265°C sous atmosphère d'hydrogène à l'aide d'une montée en température de 120°C/h, puis, lorsque la température est stabilisée à 265°C, l'isopropanol est envoyé, grâce au flux d'hydrogène qui traverse la réserve d'isopropanol maintenue à une température de 12°C, afin que la pression partielle du réactif soit de 20 Torr. La durée du palier à 265°C sous le mélange

d'isopropanol et d'hydrogène est de 4 heures. L'échantillon réduit est ensuite transvasé à l'abri de l'air dans le tube RPE en quartz. Le signal de ce solide réduit est non isotrope, semblable à celui obtenu pour le même solide réduit sous hydrogène pendant 13 heures (voir partie IV.1 et figure IV.1). Cependant, son intensité est plus faible (un gain plus important est requis). Ceci indique que la destruction de la structure en couches a commencé faiblement. Le spectre RMN ⁵¹V MAS (Figure V.9) présente un signal très largement majoritaire à -1445 ppm qui correspond au Bi₆V₃O₁₆ (B). Il faut noter aussi la présence d'un faible signal à la valeur de déplacement chimique isotrope de -421 ppm qui est relié à la présence de BiVO₄ dans l'échantillon, et, d'un très faible épaulement à peine perceptible à -504 ppm. Ce dernier signal peut être attribué à un faible pourcentage de Bi₄V₂O₁₁ pas encore totalement transformé en Bi₆V₃O₁₆ (limite supérieure de A), ou, à des V^{5+} liés à d'autres V^{5+} dans les blocs de quatre vanadiums formés d'un V^{4+} et de trois V^{5+} observés par microscopie électronique (défaut de structure) (1). Rappelons que par la technique RMN la destruction de la structure ne peut être mise en évidence. Le cliché sur film de rayons X sur poudre du solide après réduction indique, en revanche, la présence d'une faible partie de bismuth à l'état métallique, et donc de V_2O_3 (C), à côté du Bi₆V₃O₁₆ (B) majoritaire.

Le deuxième échantillon de Bi $4V_2O_{11}$ a été réduit sous flux d'azote et d'isopropanol. La montée en température a été effectuée sous azote pur et le palier à 265°C a duré 2h1/2. Le spectre RPE caractéristique de l'échantillon n'a pas changé (voir figure IV.1). L'intensité est importante, ce qui laisse supposer que l'effondrement de la structure n'a pas débuté. En effet, le cliché de rayons X sur film indique la présence de Bi₆V₃O₁₆ sans bismuth à l'état métallique (**B** sans **C**). Le spectre RMN (figure V.10) est caractérisé par un signal important dont le δ_{iso} est de -1445 ppm, l'échantillon réduit est donc formé presque en totalité de Bi₆V₃O₁₆. Cette technique nous informe par ailleurs de l'existence d'une faible quantité de BiVO4 dans l'échantillon réduit, ainsi qu'une faible partie de Bi₄V₂O₁₁ non transformé entièrement, caractérisée par une valeur de déplacement chimique isotrope de -505 ppm ou de défauts structuraux déjà évoqués dans le paragraphe précédent. Ceci prouve que la réduction à 265°C de $Bi_4V_2O_{11}$ sous un mélange d'azote et d'isopropanol est plus rapide que celle à 330°C sous hydrogène.



Figure V.9. Spectre RMN ⁵¹V MAS de Bi₄V₂O₁₁ réduit 4heures à 265°C sous hydrogène+isopropanol



Figure V.10. Spectre RMN ⁵¹V MAS de Bi₄V₂O₁₁ réduit 2h30 à 265°C sous azote+isopropanol

V.C. Tests catalytiques réalisés sur $Bi_4V_2O_{11}$ en présence d'isopropanol

Dans cette partie, seront exposés les tests catalytiques réalisés dans le bâti décrit dans la figure IV.11.

Pour étudier l'effet de la réduction, divers tests catalytiques ont été effectués sur le $Bi_4V_2O_{11}$ avec ou sans réduction préalable sous hydrogène à 330°C. D'autre part, le test a été réalisé à différentes températures, avec l'isopropanol en mélange soit avec l'hydrogène soit avec l'azote.

Quelles que soient les conditions utilisées dans la réaction de décomposition de l'isopropanol sur $Bi_4V_2O_{11}$, la conversion augmente avec le temps et l'acétone est majoritaire en début de test. Puis après un certain temps, variable selon les conditions expérimentales, une inversion de sélectivité est observée. Le mélange propane-propène est alors prépondérant. Ces deux gaz ne sont pas séparés par la colonne utilisée, néanmoins le propène est supposé majoritaire puisque l'activité en hydrogénation du $Bi_4V_2O_{11}$ est négligeable. Le $Bi_4V_2O_{11}$ est donc déshydrogénant en début de test puis ensuite déshydratant.

Effet de la température

Des tests ont été réalisés à des températures variant de 240°C à 265°C. Si l'on compare deux tests effectués, à des températures respectives de 240°C et de 265°C, après réduction de Bi₄V₂O₁₁ 13 heures à 330°C sous atmosphère d'hydrogène, l'échantillon étant alors majoritairement constitué de Bi₆V₃O₁₆ (majorité de **B** + un peu de **A**, sans **C** en général). Dans le test à 265°C, l'inversion de sélectivité est constatée dès les dix premières minutes et la conversion augmente constamment comme indiqué dans l'introduction de ce chapitre : elle est de 15% au bout de 2h1/2. En revanche, pour l'expérience réalisée à 240°C, la conversion est très faible, environ 1%, et croît très doucement. L'inversion de sélectivité ne se produit qu'au bout de 1h1/2.

Sans réduction préalable de Bi $_4V_2O_{11}$ et à 265°C, l'inversion de sélectivité s'effectue au bout de 2 heures et la conversion est de 10%. La conversion augmente toujours avec le temps (Figure V.11). A 240°C, la conversion, malgré sa pente ascendante, reste faible, elle atteint 1% au bout de 4h30mn. L'inversion de sélectivité, quant à elle, apparaît au bout de 5h20mn alors que la conversion est de 3%.

Température de test	Après réduction 13h ss H ₂	sans réduction préalable
240°C	1h30mn	5h20mn
265°C	10mn	2h





Figure V.11. Conversion de l'isopropanol en fonction du temps, pour deux températures

Il faut donc souligner l'effet notable des 25°C d'écart sur le temps nécessaire pour atteindre le point d'inversion des sélectivités (Tableau V.1) et sur l'ordre de grandeur des conversions (figure V.11). A 265°C le solide apparaît naturellement plus actif qu'à 240°C et l'inversion des sélectivités est plus vite atteinte. La réduction est plus rapide à 265°C qu'à 240°C, ce qui a déjà été observé par DRX (paragraphe V.A). Le niveau de réduction influe bien entendu sur l'activité du catalyseur. Toutefois, la relation possible entre sélectivités et conversion apparaît plus complexe.

Effet de la réduction

Deux tests réalisés sous atmosphère d'hydrogène à la température de 265°C sont comparés, l'un avec réduction préalable du solide à 330°C sous hydrogène pur, l'autre sans aucune réduction préalable.

Une longue réduction sous hydrogène à 330°C accélère le processus d'inversion des sélectivités mais, quelle que soit la durée de la réduction sous hydrogène, l'acétone est toujours majoritaire initialement. L'inversion de sélectivité est due à la présence de l'isopropanol qui modifie la surface du catalyseur. Toutefois, la conversion est plus faible au départ quand le solide n'a pas été réduit préalablement, et il faut un certain temps pour atteindre la conversion obtenue au temps zéro d'un test similaire avec réduction préalable (13h à 330°C sous hydrogène). Il est à noter que, dans le cas d'une réduction directe à 265°C sous isopropanol, cette période qu'on pourrait appeler temps d'induction, est petite devant celui correspondant à la réduction sous hydrogène pur.

Effet du gaz constituant l'atmosphère

Il semble que l'atmosphère gazeuse réactionnelle n'a que peu d'importance pourvu, bien entendu que l'isopropanol soit présent. Seule l'existence ou l'absence d'une réduction préalable a de l'importance. En effet, les conversions initiales et le temps nécessaire pour inverser les sélectivités sont sensiblement identiques quelle que soit cette atmosphère.

V.D. La mesure d'acido-basicité

La réaction de décomposition de l'isopropanol a beaucoup été utilisée comme test d'acido-basicité.

V.D.1. Définitions de l'acidité et de la basicité - Nature des sites acides, sites basiques.

De nombreuses définitions de l'acidité et de la basicité ont été énoncées mais celles qui correspondent le mieux au cas des surfaces solides sont celles de Brønsted, Lewis et Pearson.

D'après Brønsted, un acide est une espèce qui a tendance à perdre un proton, une base , une espèce qui a tendance à accepter un proton. D'après Lewis, un acide est un accepteur d'une paire d'électrons et une base un donneur d'une paire d'électrons. La notion d'acide et de base des espèces ioniques, quant à elle, dépend de la charge et de la taille de cet ion ; ceci est largement détaillé dans la théorie "Hard and Soft Acids and Bases" proposée par Pearson (2).

Dans un solide, ces notions se compliquent énormément du fait que, pour un oxyde par exemple, sa surface contient des groupes hydroxyles et des cations plus ou moins deshydroxylés entourés d'insaturations de coordination (ce qu'on appelle, en anglo-saxon, des "coordinatively unsaturated sites" ou CUS). En effet, dans la formation de la surface d'un oxyde cristallin, certaines liaisons métal-oxygène doivent être coupées. Les cations et les anions de surface ont alors un nombre inférieur de proches voisins par rapport aux ions correspondants du réseau. Dans la plupart des cas, ces sites insaturés permettent la formation de liaisons avec l'adsorbat. Le cation M^{n+} du site se comporte comme un acide de Lewis et l'ion O^{2^-} du CUS est plus basique que les ions du réseau. En revanche, un groupe hydroxyle de surface peut agir comme un site de Brønsted. Les sites basiques sont eux essentiellement les ions O^{2^-} et OH⁻ et les espèces O_2^- , $O_2^{2^-}$, OOH⁻.

Malgré la difficulté d'appréhender la force acide et basique des solides, il existe différentes méthodes de mesure.

V.D.2. Méthodes physicochimiques de mesure de l'acidité et de la basicité

L'acidité de surface étant une propriété importante qui détermine la chimie de surface, différentes méthodes ont été développées pour détecter la présence, déterminer la nature et évaluer la force des sites acido-basiques superficiels.

La méthode de titrage à l'aide d'indicateurs est souvent utilisée pour la détermination de l'acido-basicité de surface. Elle comprend l'adsorption de l'indicateur sur le solide, suivie du changement de couleur de l'indicateur s'il capte un proton. Les indicateurs les plus couramment utilisés sont les indicateurs de Hammett et de Deno, pour la mesure de la force acide (3). Les indicateurs utilisés pour la mesure de la force basique sont moins nombreux.

L'adsorption de molécules sondes est très largement utilisée pour l'étude des catalyseurs acides et/ou basiques. Les quantités adsorbées peuvent être mesurées par volumétrie, gravimétrie... La force de l'interaction peut être mesurée par microcalorimétrie, thermodésorption programmée en température ou spectroscopie infrarouge. L'étude de l'acidité a fait l'objet de nombreux travaux en utilisant comme molécule sonde des bases comme par exemple l'ammoniac, la pyridine ou la lutidine (ou 2,6-dimethylpyridine). L'ammoniac ou la pyridine sont des molécules capables de s'adsorber sur des centres acides de Lewis ou de Brønsted, tandis que la lutidine est une molécule sonde spécifique pour l'acidité de Brønsted (4,5). Dans la caractérisation des catalyseurs basiques, l'adsorption du dioxyde de carbone suivie par microcalorimétrie (6) ou par spectroscopie infrarouge (7)a été largement utilisée.

Ces méthodes largement décrites dans la littérature ne permettent de décrire l'état de surface du catalyseur que dans des conditions qui sont souvent différentes de celles de la catalyse. De plus, une surface spécifique non négligeable est requise. Il semble donc plus intéressant d'utiliser des réactions connues pour être catalysées par des bases ou des acides comme test d'acidité ou de basicité d'une surface solide.

Beaucoup de réactions servant à tester l'acidité d'un catalyseur sont utilisées dans la littérature : la déshydratation des alcools, le craquage ou l'isomérisation des hydrocarbures (3, 8, 9). Au contraire, les réactions tests de basicité sont moins nombreuses. Parmi celles-ci l'hydrolyse du COS (oxysulfure de carbone) ou la déshydrogénation des alcools peuvent être citées. La décomposition des alcools, par déshydratation ou par déshydrogénation peut donc constituer à la fois un test d'acidité et de basicité. Parmi ces réactions, la décomposition de l'isopropanol a été largement utilisée(10, 11, 12).

V.D.3. La réaction de décomposition de l'isopropanol comme test d'acido-basicité - Sites mis en jeu.

Cette réaction a été beaucoup étudiée dans la littérature. Il semble admis que la déshydratation de l'isopropanol en propène ait lieu sur des sites à caractère acide, tandis que la déshydrogénation qui conduit à l'acétone nécessite la présence simultanée d'un site acide et d'un site basique (13). Cette méthode de mesure indirecte basée sur l'activité catalytique peut être recommandée, surtout dans le cas de catalyseurs dont la surface spécifique est trop petite pour que les espèces adsorbées puissent être détectées. Il est toutefois intéressant de reprendre ces deux types de réactions, puisqu'il y a lieu d'en différencier les sites acides de Brønsted et ceux de Lewis, et que le caractère oxydo-réducteur du solide peut lui aussi, dans certains cas, conduire à la réaction de déshydrogénation.

La réaction de déshydratation permet de rendre compte des sites acides. Toutefois, les sites acides mis en jeu ne sont pas les mêmes suivant les auteurs : acide de Brønsted ou une paire formée d'une base O^{2-} et d'un acide de Lewis. Parmi les premières études effectuées sur cette réaction en catalyse hétérogène, Knözinger et coll. (14) proposent un certain nombre d'adsorptions possibles pour la molécule d'alcool. L'adsorption peut en effet, se faire par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène ou sur un site de Lewis. Une autre possibilité est la formation d'alcoxydes. D'après Knözinger, ces espèces isopropoxydes seraient responsables de la réaction de déshydratation, tandis que les premiers sites d'adsorption de l'alcool conduiraient à la déshydratation. En revanche, sur cérine, M.I. Zaki et coll. (15) stipulent que chacune des réactions, déshydrogénation et déshydratation se passe sur une paire acide-base constituée d'ions Ce⁴⁺ et O²⁻ présentant des insaturations de coordination.

M. Ai. (16, 17) présume que la déshydratation de l'isopropanol est catalysée par un site acide, alors que la déshydrogénation est catalysée à la fois par un site acide et un site basique grâce à un mécanisme concerté. En conséquence, l'activité en déshydratation représente l'acidité alors que le rapport du taux de déshydrogénation sur celui de déshydratation est considéré comme un indice de la basicité. D'autre part, A. Gervasini et A. Auroux (18) estiment que l'activité catalytique dans la réaction de déshydratation de l'isopropanol est fortement influencée par la force des sites acides, en plus de leur nombre et de leur nature. Le nombre et la nature influençant surtout le paramètre entropique de l'activation (facteur de fréquence), tandis que la force influence l'énergie d'activation. En revanche, la réaction de déshydrogénation n'est pas influencée par la force des sites, qu'il soient acides ou basiques, elle dépend seulement du nombre et de la nature des sites. C'est pourquoi ils considèrent la réaction de décomposition de l'isopropanol comme un bon test pour comparer la force des sites acides des oxydes métalliques.

Les énergies d'activation des deux réactions (déshydratation et déshydrogénation) étant très différentes, la réaction de décomposition de l'isopropanol ne peut être en aucun cas une mesure absolue de la concentration relative des sites déshydratants et déshydrogénants. En effet, l'énergie d'activation de formation de l'acétone est plus faible que celle de formation du propène. Ceci implique une augmentation continue de la sélectivité en propène lorsque la température croît. Par contre, cette comparaison peut permettre d'évaluer les variations des propriétés d'une même famille de catalyseurs à condition d'opérer à une même température de réaction.

D'autres auteurs (19, 20, 21) pensent que la déshydratation a lieu par l'intermédiaire de l'un des trois mécanismes suivants : catalyse par les sites acides de Brønsted (H⁺) selon un mécanisme de type E_1 (passage par un carbocation), ou selon un mécanisme de type E_2 faisant intervenir un site formé d'une paire acide-base de Lewis, ou selon un mécanisme E_{1CB} , mécanisme concerté qui lui aussi nécessite la paire active acido-basique (par l'intermédiaire d'un carbanion). La réaction de déshydrogénation nécessite, quant à elle, comme site catalytique également un couple acide-base mais dont les forces respectives acide et basique sont différentes. Le mécanisme correspondant passe par un intermédiaire alkoxyde ou énolate.

En ce qui concerne la réaction de déshydratation de l'isopropanol, C. Lahousse et coll. (22) observent une augmentation de la conversion avec le nombre de sites acides de Brønsted mais aussi avec le nombre de sites acides de Lewis forts. Cette corrélation avec n'importe lequel des deux sites peut être expliquée par la transformation des sites acides de Lewis forts en sites acides de Brønsted, durant la réaction, par adsorption dissociative de l'eau, l'un des produits de la réaction. De la même façon, sur des oxydes mixtes d'alumine et de titane qui présentent les deux types de sites, une transformation des sites acides de Lewis forts en sites de Brønsted par adsorption de l'alcool (réactif) ou de l'eau (produit de la réaction) est supposée (23). Des expériences de co-adsorption d'eau et de lutidine ou de propanol et de lutidine suivies par spectroscopie infrarouge (24) ont montré que quel que soit l'oxyde, l'eau ou l'isopropanol empoisonne les sites acides de Lewis, et augmente le nombre de sites acides de Brønsted sur alumine. Dans le cas de la zircone ou du titane, il y a disparition des sites acides de Lewis sans qu'il y ait modification de l'acidité de Brønsted. Ces résultats mettent en évidence une transformation des sites acides de Lewis forts de l'alumine en sites acides de Brønsted, ce qui montre que dans la réaction de déshydratation de l'isopropanol, les sites actifs sont les sites acides de Brønsted initiaux ou créés (24).

La réaction de déshydrogénation ne peut, par contre, être seulement reliée au caractère basique de la surface, comme cela a longtemps été supposé (25). C. Lahousse

et coll. (26), l'ont démontré clairement en comparant les résultats obtenus sur divers solides dans la réaction de décomposition du méthyl butynol, qui nécessite exclusivement des sites basiques, et de déshydrogénation de l'isopropanol. Les résultats obtenus montrent que ces deux réactions-tests ne caractérisent pas le même état de surface, et que la déshydrogénation nécessite des propriétés supplémentaires de

V.E. Discussion

type rédox.

Le traitement de $Bi_4V_2O_{11}$ sous atmosphère d'isopropanol montre que la réduction est plus importante sous un mélange hydrogène et isopropanol que sous hydrogène pur : une température moins élevée est requise quand l'isopropanol est ajouté, pour obtenir la même réduction au coeur. Notons, par ailleurs, que l'hydrogène ne joue aucun rôle lors de la réduction par le mélange d'isopropanol et d'hydrogène puisque le mélange azote et isopropanol a le même effet sur la transformation de la structure de $Bi_4V_2O_{11}$. La réduction est donc plus facile avec un hydrogène d'une molécule organique, qu'avec un hydrogène moléculaire pour lequel, la coupure de la liaison hydrogène-hydrogène serait l'étape limitante, le vanadium n'étant pas une espèce connue comme dissociant facilement l'hydrogène. La dissociation de l'hydrogène moléculaire serait plus difficile que la coupure de la liaison O-H dans la molécule d'isopropanol.

Dans le test avec l'isopropanol sur $Bi_4V_2O_{11}$, quelque soit le gaz vecteur utilisé, qu'il y ait eu réduction préalable sous hydrogène pur à 330°C ou non, une augmentation de l'activité au cours du temps est constatée, ainsi qu'une inversion des sélectivités (au départ, l'acétone est majoritaire, ensuite c'est le propène). Cette inversion se produit après une durée de test dépendant des conditions opératoires (température de réaction, réduction préalable). L'augmentation de la conversion et l'inversion de sélectivité sont dues à l'état de surface du catalyseur, qui, sous isopropanol se transforme pour former préférentiellement du propane et du propène. En effet, en surface, les sites mis en jeu ne sont pas les mêmes dans la réaction de

déshydratation et dans la réaction de déshydrogénation. La réaction de déshydrogénation semble nécessiter la présence de sites basiques et de sites rédox. Sur le Bi₄V₂O₁₁ (A), la seule acidité possible au début est une acidité de Lewis ; les sites basiques seraient les ions O²⁻ et les sites rédox les ions V⁵⁺. Le solide étant uniquement déshydrogénant en début de réaction, la déshydrogénation a probablement lieu par mécanisme rédox. La capacité de Bi₄V₂O₁₁ de réagir en système rédox est également confirmée par la conductivité de ce solide : à majorité ionique, la conductivité comporte une petite partie de conductivité électronique (27). Peu à peu, le V⁵⁺ se réduit en V⁴⁺, soit sous l'action de l'hydrogène à 330°C, soit sous l'action de l'isopropanol à 265°C. Le solide se transforme petit à petit en $Bi_4V_2O_{11} \gamma$ (A') puis en Bi₆V₃O₁₆ (B) et, des sites acides apparaissent. L'acidité serait d'abord une acidité de Lewis, les sites seraient constitués de vanadium de surface présentant des insaturations de coordination (CUS), ils conduiraient toujours à une formation majoritaire d'acétone. Ensuite, par adsorption dissociative d'eau (produit de la réaction de déshydratation) ou d'isopropanol (réactif), les sites acides de Lewis seraient transformés en sites acides de Brønsted. L'augmentation de la conversion ainsi que l'inversion de sélectivité avec la durée du test catalytique seraient dues à l'apparition de sites acides de Brønsted, très actifs dans la réaction de déshydratation.



Références du chapitre V :

- 1) M. Huvé, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, G. Van Tendeloo, J. Mater. Chem., 1996, 6, 1339.
- 2) R. G. Pearson, "Hard and soft acids and bases", Dowden, Hutchinson, and Ross Publ., Stroudsburg, PA, 1973.
- 3) K. Tanabe, M. Misomo, Y. Ono, H. Hattori, "New solid acids and bases", Stud. Surf. Sci. Catal, 1989., vol. 51.
- 4) H.A. Benesi, J. Catal., 1973, 28, 176.
- 5) A. Corma, C. Rodellas, V. Fornes, 1984, 88, 374.
- 6) A. Auroux, A. Gervasini, J. Phys. Chem. ,1990, 94, 6371.
- 7) J.C. Lavalley, Trends Phys. Chem., 1991, 2, 305.
- 8) B. Grzybowska-Swierkosz, in "Catalysis by acids and bases", Stud. Surf. Sci. Catal., 1985, 20, 45.
- 9) B. Grzybowska-Swierkosz, Mater. Chem. Phys., 1987, 17, 121.
- 10) C. Ancion, G. Poncelet, Appl. Catal., 1994, 108, 31.
- 11) J.C. Luy, J.M. Parera, Appl. Catal., 1984, 13, 39.
- 12) A. Aboukaïs, R. Bechara, C.F. Aïssi, J.P. Bonnelle, A. Ouquour, M. Loukah, G. Coudurier, J.C. Vedrine, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993, 89, 2545.
- 13) L. Nondek, J. Sedlacek, J. Catal., 1975, 40, 34.

- 14) H. Knözinger, H. Bühl, K. Kochloefl, J. Catal., 1972, 24, 57.
- 15) M.I. Zaky, G.A.M. Hussein, H.A. El-Ammawy, S.A.A. Mansour, J. Polz,
 H. Knözinger, J. Mol. Catal., 1990, 57, 367.
- 16) M. Ai, J. Catal., 1975, 40, 318.
- 17) M. Ai, J. Catal., 1975, 40, 327.
- 18) A. Gervasini, A. Auroux, J. Catal., 1991, 131, 190.
- 19) A. Ouqour, Thèse n° 105 91, Lyon, 1991.
- 20) P.N. Trikalitis, P.J. Pomonis, Appl. Catal., 1995, 131, 309.
- 21) M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, J. Catal., 1996, 161, 829.
- 22) C. Lahousse, A. Aboulayt, F. Maugé, J. Bachelier, J.C. Lavalley, J. Mol. Catal., 1993, 84, 283.
- 23) C. Lahousse, F. Maugé, J. Bachelier, J.C. Lavalley, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1995, 91, 2907.
- 24) F. Maugé, A. Vallet, A. Aboulayt, C. Lahousse, J.C. Lavalley, Actes du quatrième colloque franco-maghrebin de catalyse (10-14 juin 1996), Villeneuve d'Ascq (France), à paraître.
- 25) A. Aboulayt, Thèse, Caen, 1994.
- 26) C. Lahousse, J. Bachelier, J.C. Lavalley, H. Lauron-Pernot, A.M. Le Govic, J. Mol. Catal., 1994, 87, 329.

• 27) T. Iharada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J.C. Boivin, G. Mairesse, Solid State Ionics, 1991, 48, 257.

CHAPITRE VI

COMPORTEMENT DES BIMEVOX SOUS ATMOSPHERE D'HYDROGENE Dans cette dernière partie, l'intérêt sera porté sur les vanadates de bismuth substitués, les BIMEVOX, réduits sous atmosphère d'hydrogène, où rappelons le, ME représente le métal remplaçant le vanadium dans le composé source $Bi_4V_2O_{11}$ (BIMEVOX.x = $Bi_4V_{2(1-x)}Me_{2x}O_{11-y}$), avec Me = Cu, Ni, Co ou Zn.

Ces solides seront étudiés en réduction "in situ" dans le diffractomètre, puis après réduction, par les techniques de résonance magnétique (RPE et RMN) et DRX. D'autre part, sur ces solides réduits quelques tests catalytiques ont été réalisés.

VI.A. Thermoréduction suivie par rayons X

Des réductions isothermes à 330° C sous hydrogène pur, ont été effectuées dans le diffractomètre Siemens D5000, au laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du solide. Ces expériences permettent de suivre par diffraction des rayons X, la réduction des échantillons de BIMEVOX.x en fonction du temps. Différents BIMEVOX ont été étudiés par cette méthode, mais, nous nous limiterons ici aux échantillons substitués par le nickel, le cuivre, le cobalt et le zinc avec une teneur x = 0,10.

On rappelle que mis à part le BIZNVOX, à température ambiante, la maille de ces BIMEVOX est déjà quadratique (phase γ), contrairement à Bi₄V₂O₁₁. D'autre part, la diminution de l'intensité de la raie principale du spectre RX (raie (113)), correspondant aux couches Bi₂O₂²⁺, permet de rendre compte de la destruction progressive de l'empilement en couches avec formation de bismuth métallique et V₂O₃. Enfin, pour mettre en évidence le bismuth à l'état métallique sur le spectre DRX il faut redescendre en température; en effet, à 330°C il est liquide.

La réduction isotherme à 330°C du BINIVOX.10 (Figure VI.1), montre une très faible évolution des raies. Au départ, le solide est quadratique (phase γ). Sur le spectre, le changement est à peine perceptible au bout de 14 heures de réduction, seul un très faible élargissement de certaines raies, par exemple la (133) ou (313) est noté; en fait, un dédoublement de la raie, unique au départ, s'est produit. Les paramètres de maille a et b ne sont plus tout à fait identiques : la maille s'est transformée de quadratique à

orthorhombique. Par ailleurs, les raies principales ne décroissent pas et, lorsque la température est redescendue à l'ambiante, après 14 heures de réduction, les raies caractéristiques du bismuth métallique ne sont pas observées. La destruction de la structure n'a donc pas commencé.

La réduction isotherme à 330°C du BICUVOX.10, (Figure VI.2), ressemble beaucoup à celle du BINIVOX.10 : durant les quatorze heures de réduction la diminution de la raie principale n'est pas enregistrée. Le BICUVOX.10 est donc stable pendant cette réduction, il n'est pas détruit. Seul, le dédoublement de certaines raies, parmi lesquelles la (020), la (024), la (026) ou la (133), est davantage visible. Dans le BICUVOX.10, comme pour le BINIVOX.10, à l'état non réduit la maille est quadratique (a=b≠c), alors qu'à l'état réduit elle est orthorhombique (a≠b≠c). L'écart plus important, par exemple entre les raies (133) et (313), dans le BICUVOX réduit que dans le BINIVOX réduit s'explique par une plus grande différence entre les paramètres de maille a et b dans le cas du BICUVOX réduit.

Dans la thermoréduction du BICOVOX.10 à 330° C sous hydrogène (Figure VI.3), la raie principale du spectre diminue après environ huit heures de réduction : la transformation en bismuth et V₂O₃ survient plus rapidement que pour le BICUVOX.10, le BINIVOX.10 ou le Bi₄V₂O₁₁. Au bout de 14 heures de réduction et après retour à la température ambiante, les raies relatives à la structure en couches sont minoritaires, celles du bismuth sont majoritaires. Le cobalt favorise donc une destruction rapide de la structure.


Figure VI.1. Réduction isotherme du BINIVOX.10 à 330°C étudiée par DRX



Figure VI.2. Réduction isotherme du BICUVOX.10 à 330°C étudiée par DRX







Figure VI.4. Réduction isotherme du BIZNVOX.10 à 330°C étudiée par DRX

Enfin, la réduction du BIZNVOX.10 a également été étudiée par DRX (Figure VI.4). Ce composé substitué au zinc est différent des autres BIMEVOX.10 étudiés ici par thermoréduction. En effet, à température ambiante, l'oxyde est de type β alors que les autres sont de type γ . Cependant, les paramètres de maille a et b du BIZNVOX.10 ne sont pas très différents: c'est une phase orthorhombique, peu distincte d'une phase quadratique. Au cours de la réduction en isotherme, on constate peu d'évolution : le zinc maintient davantage la structure.

Ainsi, ces réductions ont permis de montrer que la nature de l'élément dopant (nickel, cuivre, cobalt, zinc, ou autre) et sa teneur influaient sur la cinétique de la réduction.

La réduction à l'intérieur du diffractomètre à la température de 330°C permet de mettre en évidence la destruction de la structure en couches, lorsqu'elle existe, par la

décroissance de l'intensité des raies fortes dues aux feuillets $Bi_2O_2^{2+}$:c'est le cas de BICOVOX.10. Elle permet aussi de détecter les changements de la symétrie : passage d'une maille quadratique à une maille orthorhombique. On peut se rappeler que c'est l'inverse qui se passait lors de la réduction du $Bi_4V_2O_{11}$ (partie IV.C). De plus, pour ces solides, la réduction n'entraîne pas l'apparition d'une phase équivalente à $Bi_6V_3O_{16}$. Le métal, des BIMEVOX de phase γ à température ambiante, maintient mieux la structure et permet d'aller plus loin en réduction sans changer de phase ; dans certains cas, il permet même d'enlever un nombre supérieur d'oxygènes avant l'effondrement de l'édifice pour former du bismuth métallique et de l'oxyde de vanadium V₂O₃. Durant la réduction, la diffraction des rayons X montre, du point de vue du déplacement, une très faible évolution des raies.

Toutefois, la technique de diffraction des rayons X à haute température n'est pas suffisante pour détecter tous les changements dans l'environnement du vanadium ou du cation substituant : la seule observation des modifications des caractéristiques cristallographiques d'une maille n'est pas suffisante pour décrire les variations d'évolution des degrés d'oxydation de V ou de ME lors de la réduction. L'utilisation d'autres techniques pour la caractérisation du solide après réduction, semble donc nécessaire. La RPE, par exemple, donnera des informations sur l'environnement du V^{4+} , ainsi que sur celui du cuivre dans le cas du BICUVOX. Les échantillons réduits seront également caractérisés par RMN du ^{51}V pour obtenir des renseignements sur les espèces V^{5+} . Enfin, les clichés de diffraction des rayons X à température ambiante des solides réduits, nous permettront de dire si la destruction de la structure en couches a commencé grâce à l'apparition ou non des raies caractéristiques du bismuth.

VI.B. Etude d'échantillons réduits par les techniques : RPE, RMN, DRX.

Plusieurs BIMEVOX ont été réduits sous atmosphère d'hydrogène pur à 330°C. Après réduction, les différents échantillons ont été étudiés par les techniques RPE, RMN et DRX. Nous rappelons que, la RPE est toujours effectuée sous atmosphère réductrice. En revanche, pour la prise des spectres RMN et DRX, le solide réduit est remis à l'air, à température ambiante. D'autre part, il faut rappeler que les conditions de réduction ne sont pas les mêmes que dans le diffractomètre : volume beaucoup plus petit dans le réacteur en verre. La cinétique de réduction de ces solides étant très dépendante d'une faible variation de température, et la température pouvant différer de quelques degrés d'un montage à l'autre, les réductions ne pourront être directement comparées.

VI.B.1.BICUVOX.10 réduit 13 heures.

Le spectre RPE de l'échantillon de BICUVOX.10 réduit à 330°C pendant 13 heures sous atmosphère d'hydrogène (Figure VI.5) est isotrope, large de 170 G et centré à g =1,944. Ce signal est attribué aux ions V^{4+} créés au sein du solide lors de la réduction. En revanche, aucun signal de cuivre n'est observé, ceci prouve que tout le cuivre au degré d'oxydation (II) a été réduit en cuivre (I) et/ou Cu⁰. Si du cuivre à l'état métallique est apparu, il ne peut plus faire partie constitutive de la matrice oxyde, il est donc la preuve que la structure en couches a commencé à se détruire. Le signal du Bi₄V₂O₁₁ réduit était légèrement anisotrope, celui ci est parfaitement isotrope : l'environnement du V⁴⁺, dans le BICUVOX réduit, est donc un peu moins déformé que dans le Bi₄V₂O₁₁ réduit. Les largeurs de raies ainsi que les intensités des deux signaux sont du même ordre de grandeur. La valeur de giso est plus élevée pour le BICUVOX réduit (giso=1,944) que pour le Bi₄V₂O₁₁ réduit (giso=1,916). L'absence de structure hyperfine est toujours constatée. La connaissance de ces paramètres hyperfins serait d'une grande assistance pour la détermination de la coordination du V⁴⁺ et de la symétrie de l'environnement local. Cependant, ce signal peut être attribué à des V⁴⁺ octaédriques avec probablement une liaison V=O, c'est à dire un complexe contenant un groupe vanadyle (VO²⁺), bien que la valeur de g_{iso} soit un peu faible pour ce genre de géométrie (1). Elle est toutefois proche de celle observée par Eguchi et coll. (2). De plus, la différence des valeurs de giso entre le BICUVOX réduit et le Bi₄V₂O₁₁ réduit est en faveur de l'existence d'une liaison V-O plus courte dans le cas du BICUVOX réduit. Par ailleurs, la difficulté d'équilibrer le pont de Wheastone lors de l'enregistrement met en évidence la présence d'espèces fortement conductrices électroniquement, soit du bismuth métallique, soit du cuivre. Le spectre DRX de l'échantillon réduit et retourné à température ambiante indique effectivement la présence de bismuth à l'état métallique. La destruction de l'édifice en couches a donc commencé.



Figure VI.5. Spectre RPE du BICUVOX.10 réduit 13 heures sous H₂ à 330°C 0

En RMN, le spectre de cet échantillon réduit se distingue par un bruit important (Figure VI.6). Le BICUVOX.10 réduit 13 heures à 330°C sous hydrogène est caractérisé par un δ_{iso} de -504 ppm alors qu'à l'état oxyde le δ_{iso} était de -548 ppm. Le spectre ressemble à celui de Bi₄V₂O₁₁- α : le δ_{iso} est du même ordre de grandeur. Il faut rappeler que les échantillons BICUVOX.x tels que x≤ 0,075 sont de type

Bi₄V₂O₁₁- α et qu'en RMN, le signal se situait à $\delta_{iso} = -505$ ppm. Il semble donc que la réduction du BICUVOX.10 conduise à une structure de type Bi₄V₂O₁₁- α (passage de la maille quadratique de type γ à la maille orthorhombique de type α). Toutefois, la présence de bismuth métallique peut entraîner un "Knight shift" du vanadium et en conséquence, un déplacement vers les bas champs.

VI.B.2.BIZNVOX.10 réduit 13 heures.

Le spectre RPE de cet échantillon est identique à celui du BICUVOX réduit : il est isotrope, large de 170 G et, centré à g =1,944. En revanche, aucune difficulté n'a été rencontrée pour équilibrer le pont et, le signal est environ quatre fois plus intense. La destruction de la structure n'a donc pas commencé : le bismuth à l'état métallique n'est pas présent, comme on peut le constater sur le cliché de DRX du BIZNVOX réduit.

Le spectre RMN de cet échantillon de BIZNVOX réduit est plus complexe que celui de BICUVOX réduit (Figure VI.7) : plusieurs raies sont présentes. Le pic principal se caractérise par un δ_{iso} de -539 ppm, un autre pic, très faible, à -421 ppm peut être relié à la présence de BiVO4. D'autre part, un épaulement vers les -560 ppm est observé : il peut s'agir d'une bande de rotation de l'espèce à -421 ppm ou de la présence de BIZNVOX.10 non réduit dont le δ_{iso} est de -551 ppm.

Au cours de la réduction, le signal du vanadium se déplace légèrement vers les bas champs : il se situe alors entre la valeur du BIZNVOX.10 oxyde ($\delta_{iso} = -551$ ppm) et celle du Bi₄V₂O₁₁ oxyde (-504 ppm). Lors de la réduction du BIZNVOX, il n'y a pas de changement structural notable observé en DRX. Ceci est confirmé par RMN : le signal ne subit qu'un léger déplacement qui peut s'expliquer par la présence en plus grand nombre d'ions paramagnétiques V⁴⁺.



Figure VI.6. Spectre RMN ⁵¹V MAS du BICUVOX.10 réduit 13 heures à 330°C sous H₂



Figure VI.7. Spectre RMN ⁵¹V MAS du BIZNVOX.10 réduit 13 heures à 330°C sous H₂



Figure VI.8. Spectre RMN ⁵¹V MAS du BINIVOX.10 réduit 13 heures à 330°C sous H₂



Figure VI.9. Spectre RMN ⁵¹V MAS du BINIVOX.10 réduit 10 heures à 330°C sous H₂

VI.B.3.BINIVOX.10 réduit 13 heures

L'enregistrement d'un spectre RPE n'a pas été possible pour cet échantillon réduit, car il contient trop d'espèces conductrices. Effectivement, par cliché de diffraction de rayons X, beaucoup de bismuth métallique a été détecté dans ce solide réduit. L'effondrement de la structure en couches avec formation de bismuth métallique et de V_2O_3 a , en conséquence, bien débuté.

Le spectre RMN du BINIVOX.10 réduit sous hydrogène pendant 13 heures (Figure VI.8) est très complexe. De plus, le rapport signal sur bruit est faible. En dehors du signal à un δ_{iso} de -421 ppm toujours présent, un signal large compris entre -490 ppm et -570 ppm est observé. Il semble formé de plusieurs composantes difficiles à identifier.

VI.B.4.BINIVOX.10 réduit 10 heures

Etant donné la destruction effective du composé réduit 13 heures, le BINIVOX.10 a été réduit durant une moins longue période (10 heures).

Par RPE, le BINIVOX.10 réduit 10 heures donne un signal très large, dû au nombre élevé d'espèces paramagnétiques. D'autre part, le courant de fuite important indique l'existence d'espèces métalliques (bismuth ou nickel). La présence de bismuth métallique est confirmée par le cliché de rayons X. Le spectre RMN (Figure VI.9), quant à lui, comporte une raie assez large dont la composante principale se situe vers -535 ppm, donc à plus bas champ que dans le BINIVOX oxyde ($\delta_{iso} = -544$ ppm). Le déplacement chimique observé et le mauvais rapport signal/bruit obtenu, sont en faveur d'interactions avec des espèces métalliques. Le BINIVOX semble donc se réduire plus facilement que le BICUVOX ou le BIZNVOX.

Les différents BIMEVOX (Me = Cu, Ni, Zn) réduits sous atmosphère d'hydrogène ont des cinétiques de réduction différentes. La technique de DRX à température ambiante sur l'échantillon réduit permet de mettre en évidence la destruction de la structure en couches par l'apparition des raies caractéristiques du bismuth métallique. Sa présence est également détectée par la difficulté d'obtention d'un spectre en RPE. Par ailleurs, la RPE nous indique que le nombre de V4+ est important dans ces échantillons réduits. Le signal caractéristique des V⁴⁺ dans les BIMEVOX réduits est toujours le même, indépendamment du métal substituant. Seule l'intensité change. Ces V⁴⁺ sont donc dans un environnement octaédrique avec certainement un groupe vanadyle (VO)²⁺. Dans Bi₆V₃O₁₆, formé lors de la réduction de Bi₄V₂O₁₁, la plus petite liaison V-O est de 1,74Å. Dans les BIMEVOX réduits une liaison V-O plus courte serait donc présente dans l'octaèdre. Par RMN, un seul ou plusieurs environnements du V^{5+} sont mis en évidence dans le solide réduit selon le cation substituant. En général, la raie, ou, une des raies des BIMEVOX réduits se caractérise par un δ_{iso} proche, ou s'approchant, de celui observé pour Bi₄V₂O₁₁- α . Deux effets peuvent être à l'origine de ce déplacement : d'une part, un effet lié à un changement structural (passage d'une structure quadratique à une structure orthorhombique) et d'autre part, un effet dû aux espèces magnétiques formées au cours de la réduction; ions V^{4+} paramagnétiques ou électrons de conduction dans les métaux $(Bi^{\circ},...)$. La première des hypothèses pourrait indiquer qu'un environnement du V⁵⁺ proche de l'environnement régulier observé dans Bi₄V₂O₁₁ est présent dans les BIMEVOX réduits, quoique moins symétrique que dans les BIMEVOX oxydes.

VI.C. Etude par RPE de la réduction du BICUVOX.10.en fonction de la température

Lors de la réduction du BICUVOX, les valences du V^{5+} et du Cu²⁺ peuvent varier. La RPE semble alors un outil très adapté pour détecter les changements dans ce solide puisque les ions Cu²⁺ et V⁴⁺ sont tous deux observables par cette technique.

Le BICUVOX a été réduit à plusieurs températures. La durée de la réduction est fixée à 13 heures. Les spectres RPE, enregistrés à température ambiante, du BICUVOX.10 précurseur oxyde et du solide réduit à différentes températures sont présentés dans la figure VI.10.



Figure VI.10. Spectres RPE du BICUVOX.10 réduit différentes températures

Le BICUVOX.10 non réduit est caractérisé par un signal de Cu²⁺aux valeurs de g inversées ($g_{\perp}=2,295$ g//=2,132). Ce signal a été largement étudié dans la partie III.B.. Il a été attribué à des ions Cu²⁺ dans un environnement octaédrique, avec une compression de l'octaèdre dans la direction apicale (3).

Pour les échantillons de BICUVOX.10 réduits à une température inférieure ou égale à 220°C (Figure VI.11), la valeur de g reste identique à celle du signal de BICUVOX.10 oxyde (g=2,233). Dans le cas de l'échantillon réduit à 165 °C, le signal est identique à celui de l'oxyde : les intensités mesurées par double intégration (Figure VI.12) sont très peu différentes et les largeurs des deux signaux sont égales (Δ Hpp=240 G). Le solide ne semble pas affecté par une température de réduction de 165°C. Quant à la réduction effectuée à 220°C, elle provoque, un faible élargissement du signal (Δ Hpp=300 G) qui devient légèrement plus symétrique, et, une diminution de l'intensité de celui-ci, mesurée par double intégration. Ceci met en évidence une diminution de la quantité d'ions Cu²⁺ dans le solide réduit, ainsi qu'une faible augmentation de la symétrie tout en conservant la même coordination autour du Cu²⁺. Cela signifie que la réduction du Cu²⁺ en Cu⁺ apparaît donc avant la réduction du V⁵⁺ en V⁴⁺. Ce résultat a déjà été observé par Eguchi et coll. dans le cas de β -Cu₂V₂O₇ (2) ou de Cu₁₁V₆O₂₆ (4).

Lorsque l'échantillon de BICUVOX.10 est réduit à 275°C, le signal devient isotrope. Il est caractérisé par une valeur de g plus faible (g=2,112) tandis que la largeur Δ Hpp du pic augmente et est égale à 330 G. La valeur de g est intermédiaire entre celle du Cu²⁺ appartenant au BICUVOX.10 oxyde et celle d'un V⁴⁺. Ce résultat ajouté au fait que l'intensité du signal mesurée par double intégration augmente, prouve que la réduction des V⁵⁺ en V⁴⁺ a débuté à cette température. Pour une telle température de traitement, la réduction du V⁵⁺ en V⁴⁺ se produit simultanément à celle de Cu²⁺, contrairement à ce qui se produit lors de l'insertion du lithium dans β-Cu₂V₂O₇ (2) où les deux étapes ont lieu successivement. Le spectre RPE évolue donc continuellement d'un signal de Cu²⁺ (d⁹) à un signal de V⁴⁺(d¹). Le signal observé pour une température de réduction de 275°C, large et symétrique peut être attribué au système paramagnétique formé par la paire Cu²⁺-V⁴⁺ subissant l'interaction d'échange (5). C'est pour les températures de réduction de 275°C et de 300°C que la largeur du signal est maximale. Le signal est plus étroit pour des températures de réduction inférieures ou supérieures. A la température de réduction de 300°C, la valeur de g devient plus caractéristique d'un V⁴⁺. De plus, la diminution de l'intensité du signal prouve que les Cu²⁺ deviennent minoritaires.

Pour l'échantillon réduit à 330°C, le signal est moins large (Δ Hpp=170 G) il est isotrope et centré à g=1,944. Ce signal a déjà été imputé précédemment à des V⁴⁺ en symétrie octaédrique avec probablement une liaison V-O plus courte (V=O), donc tout le Cu²⁺ a déjà été réduit.



Figure VI.11. Valeur de g du signal RPE du BICUVOX.10 réduit en fonction de la température de réduction



Figure VI.12. Intensité du signal RPE du BICUVOX.10 réduit en fonction de la température de réduction

VI.D. Tests réalisés sur les BIMEVOX

Hydrogénation de l'isoprène

L'hydrogénation de l'isoprène a été effectuée sur le BICUVOX.10, le BICOVOX.20 et le BINIVOX.10 dans les mêmes conditions que celles utilisées avec le Bi₄V₂O₁₁ (voir partie IV.F) : cette réaction a été réalisée après réduction du solide à la température de 330°C sous flux d'hydrogène N55 (pureté supérieure à 99,9995%) de 4,5 L.h⁻¹, pendant 13 heures. Pour la réaction en elle même, le débit est ajusté à 2 L.h⁻¹ et la température à 265°C. La pression partielle de l'isoprène (Fluka, pureté \geq 98%) est de 20 Torr (température de bain de -45°C). Les produits sont analysés par chromatographie en phase gaz sur un appareil Varian 3700 muni d'une colonne Squalanne.

Sur le BICUVOX.10, l'activité en hydrogénation de l'isoprène est négligeable, même à température relativement élevée: à 265° C elle est égale à $0,06.10^{-3}$ mol.h⁻¹.g⁻¹. Celle obtenue sur le BICOVOX.20 reste aussi très faible ($0,2.10^{-3}$ mol.h⁻¹.g⁻¹). Seul le BINIVOX.10 est suffisamment actif et permet l'étude des sélectivités. L'état stationnaire est rapidement atteint (Figure VI.13) et l'activité correspondante vaut alors $1,2.10^{-3}$ mol.h⁻¹g⁻¹. La sélectivité en monohydrogénation est excellente: durant l'expérience aucune trace de l'hydrocarbure saturé, l'isopentane (ou 2-méthyl butane), n'est détectée. Ce type de sélectivité peut s'expliquer en terme de compétition entre le réactif et les produits primaires, qui est en faveur du réactif dans le cas de l'hydrogénation de l'isoprène. Le principal produit obtenu est le 2méthyl but-2-ène (figure VI.14), il provient de l'addition -1,4 et représente 64%. La teneur des autres produits, le 2-méthyl but-1-ène et le 3-méthyl but-1-ène, respectivement produits de l'addition -3,4 et -1,2, est plus faible et identique (18%).

Hydrogénation de la butanone

Elle a été réalisée dans des conditions similaires à celle de l'isoprène. La chromatographie en phase gaz utilisée pour cette réaction, est réalisée avec un appareil Shimadzu GC-14A muni d'une colonne Carbowax, plus polaire que celle utilisée pour l'isoprène.

Sur le BICUVOX.10 l'activité est quasiment nulle. Sur le BINIVOX.10, la conversion de la butanone est un peu plus faible que celle de l'isoprène (Figure VI.13). La conversion varie peu en fonction du temps et l'état stationnaire est rapidement atteint. L'activité est égale à $0.95.10^{-3}$ mol.h⁻¹.g⁻¹. Le produit d'hydrogénation de la butanone, le butan-2-ol est très faiblement observé, il représente 3% des produits (Figure VI.15). Les principaux produits obtenus sont des C4: le but-1-ène est majoritaire (64% des produits). Un mécanisme de réactions consécutives est probablement en cause:

Butanone
$$\xrightarrow{k_1}$$
 butan-2-ol $\xrightarrow{k_2}$ butènes.



Figure VI.13. Conversions de divers réactifs sur le BINIVOX.10 à 265°C



Figure VI.14.Sélectivités dans la réaction d'hydrogénation de l'isoprène sur le BINIVOX.10



Figure VI.15.Sélectivités dans la réaction d'hydrogénation de la butanone sur le BINIVOX.10



Figure VI.16.Sélectivités dans la réaction d'hydrogénation du crotonaldéhyde

L'hydrogénation de la butanone en butan-2-ol est suivie de la déshydratation de cet alcool en C4. L'hydrogénation est l'étape limitante. Le butan-2-ol se comporte en intermédiaire réactionnel, il est peu présent dans les produits finaux. Pour vérifier l'hypothèse des réactions consécutives, un test a été réalisé avec le butan-2-ol comme réactif. Une importante et rapide conversion est constatée (Figure VI.13). Les C4 sont majoritaires (90%), parmi lesquels prédomine le but-1-ène. La butanone est aussi observée (10%), La réaction est donc réversible.

Sur BINIVOX.10, à 265°C :

Butanone $\xrightarrow{k_{-1}}_{k_1}$ butan-2-ol $\xrightarrow{k_2}$ C₄ avec k₂>> k₁ et k -1

Hydrogénation du crotonaldéhyde

Sur le BINIVOX.10, l'activité initiale de l'hydrogénation du crotonaldéhyde (CH₃-CH=CH-CH=O) est plus importante que celle obtenue avec l'isoprène ou la butanone (Figure VI.13). Cependant, un empoisonnement sévère est observé au cours du temps. En définitive, l'activité stationnaire est légèrement inférieure dans le cas du crotonaldéhyde, elle est égale à $0,91 \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$. Surtout, la sélectivité en monohydrogénation du crotonaldéhyde est plus faible, comparativement à celle de l'isoprène qui était de 100%. En effet, une faible proportion de produits primaires (butanal et but-2-ène-4-ol) est observée au cours de l'activité initiale, (Figure VI.16), et, les seuls produits secondaires obtenus sont des hydrocarbures (C₄) et non l'alcool saturé qui subit une rapide et totale déshydratation. A l'état stationnaire, la proportion de produits primaires devient plus conséquente: 80% des produits de la réaction dont au moins 75% de butanal (Figure VI.16). Ce changement drastique de sélectivité peut s'expliquer par des compétitions d'adsorption entre le carbonyl saturé, l'alcool allylique, et le carbonyl éthylénique. Cette sorte de sélectivité a déjà été observée sur d'autres oxydes mixtes (6). Avec le crotonaldéhyde, la distinction entre l'addition -1,4

et l'addition -3,4 est impossible du fait que la première conduit à un énol qui va redonner le butanal, par équilibre cétone-énolique :



Cependant, par comparaison avec les résultats obtenus sur d'autres oxydes mixtes (7), il n'est pas impossible que l'addition -1,4 prédomine puisque, comme on l'a vu précédemment l'activité en hydrogénation de la fonction ène est peu différente de celle de l'hydrogénation de la fonction one. Or, le butanal est largement majoritaire, et le produit de l'addition -1,2 (le but-2-ène-4-ol) ne représente que quelques pourcents.

Ce type d'addition est favorisée par un site actif lacunaire qui permet l'adsorption du substrat par les électrons П-délocalisés.

Décomposition de l'isopropanol

Ces tests de décomposition ont été réalisés après réduction du solide 13 heures sous hydrogène, les solides ayant subi cette réduction ont été étudiés dans la partie VI.B. Sur le BINIVOX.10, comme pour le butan-2-ol (alcool secondaire) et contrairement aux résultats observés sur le butan-1-ol (alcool primaire) (Figure VI.17), l'activité initiale est importante (environ 85% de conversion), puis elle chute rapidement (Fig VI.18) et l'état stationnaire est atteint au bout de quinze minutes. La conversion reste, quand même élevée (64%) et l'activité stationnaire correspondante vaut 7,45.10⁻³ mole.g⁻¹.h⁻¹ dans des conditions catalytiques identiques aux autres réactifs. La différence entre les résultats observés à partir des deux classes d'alcools provenant, sans doute, comme on l'a montré dans le chapitre précédent, de l'acidité de surface du catalyseur dont la force n'est probablement pas suffisante pour déshydrater les alcools primaires.



Figure VI.17. Activité et sélectivités dans la réaction de décomposition du butan-1-olsur le BINIVOX.10 à 265°C



Figure VI.18. Activité et sélectivités dans la réaction de décomposition de l'isopropanol sur BINIVOX.10



Figure VI.19. Activité et sélectivités dans la réaction de décomposition de l'isopropanol sur le BICUVOX.10

196

Les sélectivités varient peu au cours de l'expérience (Figure VI.18). Le mélange propane-propène est majoritaire, à l'état initial il représente 86% et à l'état stationnaire il constitue 83% des produits. Vu la valeur de l'activité dans l'hydrogénation de l'isoprène, le catalyseur n'est pas très hydrogénant, la majeure partie du mélange doit donc se composer de propène. Cette réaction de déshydratation met en évidence l'acidité du catalyseur. Le di-isopropyl éther reste négligeable durant le test catalytique (0,5%).

Sur le BICUVOX.10, l'activité dans la décomposition de l'isopropanol est, par comparaison avec celle sur le BINIVOX.10, abaissée d'un tiers. La conversion diminue faiblement avec le temps de réaction, elle passe de 45 à 41% (Figure VI.19). Les sélectivités en propane-propène, acétone, di-isopropyl éther ne varient quasiment pas au cours du temps (Figure VI.19). Le mélange propane-propène représente 91%. Ce pourcentage est donc encore plus élevée sur le BICUVOX que sur le BINIVOX.

Ainsi, sur BIMEVOX réduit, la réaction de décomposition de l'isopropanol conduit toujours majoritairement à du propène, sans donner initialement, comme dans le cas de $Bi_4V_2O_{11}$ de la déshydrogénation. La réduction du solide substitué par l'hydrogène moléculaire apparaît donc plus aisée, grâce à la présence du métal (Me du BIMEVOX) capable de dissocier l'hydrogène. Cette réduction plus facile a d'ailleurs été mise en évidence dans l'étude physico-chimiques puisqu'on a montré que Cu et Ni se réduisaient à plus faible température. Ce qui explique que la réduction sous hydrogène est donc beaucoup plus efficace.

De plus, la phase γ étant beaucoup plus conductrice, les oxygènes du réseau sont capables de migrer très rapidement, et de supprimer les lacunes de surface entraînant une faible proportion de sites acides de Lewis. Ceci s'explique d'autant plus facilement que les solides BIMEVOX sont utilisés comme capteur à oxygène (8). Les hydrogènes provenant de l'hydrogène moléculaire ou de l'isopropanol, forment alors de suite des acides de Brønsted et la réaction de déshydratation est immédiatement prépondérante. Les sites actifs dans la décomposition de l'isopropanol (acides de Brønsted), ne sont pas les mêmes que ceux qui interviennent dans l'hydrogénation de l'isoprène (acides de Lewis : C.U.S.). Ceci explique que, seul le BINIVOX est actif en hydrogénation alors que dans la décomposition de l'isopropanol, le taux de conversion atteint sur le BICUVOX est presque comparable à celui sur le BINIVOX. En effet, les espèces nickel lacunaires sont connues pour être plus hydrogénantes que les espèces cuivre équivalentes, et a fortiori que le Bi $4V_2O_{11}$ où ces espèces n'existent pas.

Références du chapitre VI :

- 1) A. Davidson, M.Che, J.Phys. Chem., 1992, 96, 9909.
- 2) M. Eguchi, I. Furusawa, T. Miura, T. Kishi, Solid State Ionics, 1994, 68, 159.
- 3) V.F. Anufrienko, A.A. Altynnikov, React. Kinet. Catal. Lett., 1992, 48, 583.
- 4) M. Eguchi, T. Yokoyama, T. Miura, T. Kishi, Solid State Ionics, 1994, 74, 269.
- 5) V.F. Anufrienko, A.A. Altynnikov, N.N. Chumachenko, React. Kinet. Catal. Lett., 1992, 48, 589.
- 6) R. Hubaut, M. Daage, J.P. Bonnelle, Appl. Catal., 1986, 22, 291.
- 7) R. Hubaut, M. Daage, J.P. Bonnelle, Stud. Surf. Sci. and Catal., 1988, 41, 131.
- 8) J.C. Boivin, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, ISSI Lett., 1992, 3, n°4, 14.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, l'oxyde mixte $Bi_4V_2O_{11}$ et ses dérivés BIMEVOX substitués au cuivre, au nickel au cobalt et au zinc ont été étudiés tant à l'état précurseur qu'à l'état réduit.

L'objectif de ce travail était d'une part, de déterminer si ces solides, très bons conducteurs ioniques pouvaient être de bons catalyseurs, et d'autre part, de tenter de mieux définir leur structure en utilisant essentiellement les techniques de résonance magnétique : RMN 51V et RPE.

L'oxyde mixte $Bi_4V_2O_{11}$ ainsi que certains composés de la famille des BIMEVOX (ME = Cu, Ni, Co et Zn), se sont révélés très peu actifs, voire inactifs dans les réactions tests que nous avons choisies : hydrogénation de molécules mono ou poly-insaturées (dérivés éthyléniques et/ou dérivés carbonylés).

En hydrogénation, seul le BINIVOX est un peu actif. Toutefois, des activités supérieures mais, comparables du BICUVOX et du BINIVOX sont obtenues dans la réaction-test de décomposition de l'isopropanol. Ceci semble indiquer que les sites actifs intervenants dans la réaction d'hydrogénation de molécules insaturées d'une part et dans la décomposition de l'isopropanol d'autre part ne sont pas les mêmes, les sites d'hydrogénation de déshydrogénation étant des espèces ou métalliques coordinativement insaturées, les sites de décomposition de l'isopropanol étant plutôt des sites acides de Brønsted. Ainsi, cette réaction permet de caractériser l'acidité de surface du catalyseur. Ces études catalytiques nous ont amenés à caractériser les différents solides tant à l'état précurseur oxyde qu'à l'état réduit.

Dans l'état précurseur oxyde, l'étude R.M.N MAS 51V a permis de montrer que le composé non substitué, Bi $4V_2O_{11}$, présente trois voire quatre espèces vanadium différentes. L'un des environnements est certainement relatif à des bipyramides trigonales ou à des octaèdres relativement distordus. Deux autres espèces caractérisées par un environnement très symétrique sont également détectées. La présence de traces de BiVO₄ est aussi mise en évidence par cette technique. La RPE, quant à elle, indique Conclusion générale

une très faible quantité de vanadium (IV) en symétrie octaédrique déformée ainsi que des impuretés de fer.

Lors de la réduction de Bi₄V₂O₁₁, la phase orthorhombique initiale se transforme en phase quadratique. Une solution solide de formule Bi₄V_{2(1-x)}⁵⁺V_{2x}O_{11-x} se forme. Ultérieurement, on observe la transformation de cette phase en Bi₆V₃O₁₆. L'évolution est continue, et peut être suivie *in situ* par DRX. Les environnements du V⁴⁺ et V⁵⁺ des divers intermédiaires ont été caractérisés par RPE et RMN. La RMN présente pour le solide Bi₆V₃O₁₆ un signal original, très déplacé vers les hauts champs, caractéristique de fortes interactions V⁴⁺-V⁵⁺.

Les BIMEVOX, ont été aussi largement étudiés, en particulier la série des BICUVOX. Le BICUVOX par exemple présente un signal RPE aux valeurs de g inversées qui a été attribué à des octaèdres distordus, compressés dans la direction apicale. Par RMN, un déplacement de la raie principale, en relation avec la teneur en cuivre, est constaté. Ce déplacement, également observé avec d'autres substituants, est directement lié aux transitions de phases cristallographiques et non à la nature et au paramagnétisme du cation introduit.

Lors de la réduction, contrairement à $Bi_4V_2O_{11}$, la phase quadratique initiale des BIMEVOX étudiés devient orthorhombique. En RMN, le spectre redevient semblable à celui de $Bi_4V_2O_{11}$: la réduction des BIMEVOX conduirait donc à un environnement du vanadium identique à celui de $Bi_4V_2O_{11}$.

A l'état réduit, la nature du dopant influe sur la cinétique de réduction. La structure du BICOVOX s'effondre plus rapidement que celle du BINIVOX ou du BICUVOX ou encore du BIZNVOX.

