



**HAL**  
open science

# Influence de l'incorporation du vanadium dans l'hydroxyapatite sur la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane

Sarah Petit

► **To cite this version:**

Sarah Petit. Influence de l'incorporation du vanadium dans l'hydroxyapatite sur la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066620 . tel-02354902

**HAL Id: tel-02354902**

**<https://theses.hal.science/tel-02354902v1>**

Submitted on 8 Nov 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 397

*Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS)*

*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP)*

## **Influence de l'incorporation du vanadium dans l'hydroxyapatite sur la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane**

Par Sarah Petit

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Dirigée par Guylène Costentin et Christel Laberty-Robert

Présentée et soutenue publiquement le 06 Novembre 2017

Devant un jury composé de :

M. Jean-Marc Millet	Directeur de Recherche, CNRS	Rapporteur
M. Jean-Yves Piquemal	Professeur, Paris VII	Rapporteur
Mme. Rose-Noëlle Vannier	Professeur, ENSC de Lille	Examineur
M. Christian Bonhomme	Professeur, Paris VI	Examineur
M. Cyril Thomas	Chargé de Recherche, CNRS	Co-encadrant (invité)
Mme. Christel Laberty-Robert	Professeur, Paris VI	Co-Directeur de thèse
Mme. Guylène Costentin	Directeur de Recherche, CNRS	Directeur de thèse



*A ma famille,*

*A Ruth*



## Remerciements

Ma thèse de doctorat a été effectuée au Laboratoire de Réactivité de Surface et au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris de l'Université Pierre et Marie Curie. Je remercie Hélène Pernot et Florence Babonneau de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire et m'avoir donné l'opportunité de mener à bien mes travaux de thèse.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à mon encadrante Guylène Costentin pour m'avoir épaulée tout au long de cette thèse. Je te suis particulièrement reconnaissante pour ton incroyable disponibilité, ton attention, tes encouragements, toutes nos discussions et les connaissances partagées qui ont été pour moi une véritable source de motivation contribuant à l'aboutissement de ce travail. Merci énormément pour ta bienveillance et toute la confiance que tu m'as accordée.

Je souhaite remercier profondément mon encadrante Christel Laberty-Robert pour son grand soutien et ce depuis mon stage de M2 ainsi que pour avoir été la première à me proposer ce sujet de thèse. Merci pour ta gentillesse, ta confiance, tes conseils précieux et tout le temps que tu m'as consacrée durant ces années.

Je tiens aussi à adresser un grand merci à Cyril Thomas pour son investissement dans ces travaux de thèse, ses conseils, sa disponibilité et son exigence précieuse dans le travail.

J'adresse toute ma gratitude et mes remerciements à Jean-Marc Krafft, Yannick Millot, Frédéric Averseng, Stanislaw Dzwigaj, Dalil Brouri et Gwenaëlle Rousse pour toutes vos participations, pour m'avoir fait découvrir une diversité de techniques de caractérisation et pour votre aide précieuse à l'avancement de ce projet.

Je suis très honorée que messieurs Jean-Marc Millet et Jean-Yves Piquemal aient accepté d'être les rapporteurs de mon travail et je tiens aussi à remercier Mme Rose-Noëlle Vannier et Mr Christian Bonhomme d'avoir accepté d'être membres du jury de cette thèse.

Je remercie l'ensemble des membres du LRS et du LCMCP pour leurs accueils chaleureux, tous ces moments de partage, de discussions, de temps passé ensemble autour d'un repas ou d'un café. Merci chaleureusement à mes très chers collègues de bureau et amis de m'avoir toujours épaulé et d'avoir contribué à ce que cette thèse reste mémorable, merci à ma jumelle Jane, Maroua, Marc, Cédric, Tesnim, Manel, Cheryne, Sarah, Méderic.

Je remercie de tout cœur ma famille et mes amis d'avoir toujours été là pour moi, pour leur soutien, leur présence et tous leurs encouragements qu'ils m'ont sans cesse témoignés. Je vous en suis profondément reconnaissante. Merci énormément à toi mon amour pour ton soutien au quotidien, pour avoir réussi à me supporter même dans les moments difficiles, d'avoir toujours pris le temps de me rassurer et de prendre aussi bien soin de moi. Ces trois années ont aussi été un vrai bonheur grâce à toi et cela ne fait que de commencer...

# SOMMAIRE

**Introduction générale** 1

Références 7

## Chapitre I :

### **Etat de l'art**

<b>I. Introduction</b>	<b>11</b>
1. Contexte énergétique : exploitation du gaz naturel	11
2. Valorisation des alcanes légers : combler le gap en propène	12
3. Procédés alternatifs à la production de propène	13
4. Réaction de déshydrogénation du propane : description du procédé Oleflex et inconvenients	14
<b>II. Mode de fonctionnement des catalyseurs d'oxydation déshydrogénante du propane (ODHP)</b>	<b>16</b>
1. Description du mécanisme	16
2. Thermodynamique et cinétique de la réaction	18
3. Rôle des propriétés acido-basiques	19
4. Propriétés redox	21
5. Diffusion des oxygènes	22
6. Nature des oxygènes	23
<b>III. Matériaux performants à base de vanadium pour la réaction d'ODHP</b>	<b>26</b>
1. Catalyseurs supportés	26

2. Catalyseurs massiques	32
a) Identification des phases actives au sein des systèmes VMgO	33
b) Systèmes VPO	34
<b>IV. Cas des hydroxyapatites</b>	<b>36</b>
1. Structure	36
2. Applications des hydroxyapatites	38
a) Domaine biologique	38
b) Application en chimie	39
i. Propriété d'adsorption	39
ii. Propriétés de conduction	39
iii. Catalyse acido-basique	40
iv. Catalyse bi-fonctionnelle acido-basique/redox	41
<b>V. Conclusion</b>	<b>42</b>
Références	45

## Chapitre II :

### **Incorporation du vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.**

<b>Résumé en français de la publication</b>	<b>54</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>55</b>
<b>II. Partie expérimentale</b>	<b>56</b>
1. Préparation des échantillons	56
2. Méthodes de caractérisation	57
<b>III. Résultats et discussions</b>	<b>58</b>

1. Protocole de régulation de pH	58
2. Caractérisations structurales	60
a) Composition, structure et propriétés texturales	60
b) Environnements locaux des atomes P et V	65
3. Origine de la formation de la phase $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ dans la série $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ à haute teneur en vanadium	72
<b>IV. Conclusion</b>	<b>74</b>
Références	75
<b>Informations supplémentaires électroniques</b>	<b>78</b>
<b>Conclusion en français</b>	<b>82</b>

### Chapitre III :

#### **Performances et mode de fonctionnement en ODHP : Cas des solutions solides $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$**

<b>I. Introduction</b>	<b>85</b>
<b>II. Performances catalytiques en ODH du propane</b>	<b>86</b>
1. Description du montage expérimental	86
2. Exploitation des données chromatographiques	87
3. Recherche des conditions opératoires	88
a) Etude préliminaire	88
b) Critique analytique	90
c) Choix des conditions réactionnelles	90
4. Performances catalytiques	91
a) Influence de la masse de catalyseur	91
b) Influence du degré de substitution en vanadium	92

c)	Influence de la température de réaction	94
i.	Evolution des concentrations des différents produits de réaction et du dioxygène	94
ii.	Conversions et sélectivités	96
d)	Influence de la pression en dioxygène dans le réacteur au cours de la réaction	97
e)	Origine de la formation de dihydrogène	98
i.	Déshydrogénation assistée par l'oxygène	98
ii.	Réaction de gaz à l'eau	99
<b>III.</b>	<b>Caractérisation des OH<sup>-</sup> des hydroxyapatites substituées par du vanadium</b>	<b>102</b>
1.	RMN du proton à l'état solide	102
2.	Spectroscopie infra-rouge <i>in situ</i> en mode réflexion diffuse (DRIFT)	105
a)	Conditions de mesure DRIFT <i>in situ</i>	106
b)	Influence de l'incorporation de vanadium	106
c)	Effet de la température sur la bande relative aux OH <sup>-</sup> des hydroxyapatites	107
d)	Attribution de la bande vers 3530 cm <sup>-1</sup> dans le système V <sub>x</sub> -HAp	110
3.	Conduction ionique	113
a)	Mécanismes associés à la mobilité ionique des HAp	113
b)	Paramètres influant sur les propriétés de conduction par les protons	115
i.	La substitution	115
ii.	Nature de l'atmosphère lors du traitement thermique	116
iii.	Réversibilité du processus	117
4.	Etude des propriétés de conduction des catalyseurs V <sub>x</sub> -HAp-pH-9	117
a)	Mise en œuvre	117

i.	Description de la cellule de mesure	117
ii.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	118
iii.	Préparation des pastilles d'échantillon	120
b)	Influence de l'atmosphère sur les mesures de conductivité	120
c)	Description du comportement des catalyseurs en fonction de la température	121
i.	Comportement à basse température (25-300°C)	122
ii.	Comportement à température intermédiaire (300-600°C)	123
iii.	Comportement à haute température (600-1050°C)	126
d)	Mesures de conductivité ionique en conditions <i>opérando</i>	128
i.	Optimisation du montage et conditions opératoires	128
ii.	Suivi du prétraitement	130
iii.	Suivi de la réaction catalytique d'ODHP	131
iv.	Influence de l'eau générée par la réaction sur la mobilité protonique	134
<b>IV.</b>	<b>Propriétés de surface des solutions solides V<sub>x</sub>-HAp-pH-9</b>	<b>138</b>
1.	Composition surfacique (XPS)	138
2.	Etudes des propriétés acido-basiques des solutions solides V <sub>x</sub> -HAp-pH-9	139
a)	Caractérisation de l'acidité par adsorption de CO	139
i.	Mode d'emploi et méthodologie	139
ii.	Nature et accessibilité des sites acides sur l'HAp non substituée	141
iii.	Accessibilité des sites acides en surface d'une HAp substituée au vanadium	144
b)	Réaction modèle : étude de la conversion du MBOH	149

i.	Principe et mode opératoire	149
ii.	Conversion du MBOH	150
<b>V.</b>	<b>Mode de fonctionnement et ouverture vers un système aux propriétés basiques renforcées</b>	<b>153</b>
<b>VI.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>156</b>
	Références	159

## Chapitre IV :

### **Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane : Cas des mélanges de phases $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$**

<b>I.</b>	<b>Introduction</b>	<b>167</b>
<b>II.</b>	<b>Performances catalytiques en ODH du propane</b>	<b>168</b>
1.	Vérification de l'absence de limitation diffusionnelle pour le catalyseur $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$	168
2.	Conditions expérimentales	168
3.	Influence de la teneur en vanadium	169
4.	Influence de la température de réaction	170
a)	Evolution des concentrations en produits de réaction et en dioxygène	170
b)	Conversions et sélectivités	172
c)	Influence de la pression en dioxygène	174
d)	Comparaison avec le système VMgO	175
<b>III.</b>	<b>Caractérisation des surfaces</b>	<b>178</b>
1.	Caractérisation de la surface par XPS	178
2.	Etude des propriétés acido-basiques des catalyseurs $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$	179

a) Caractérisation de l'acidité par adsorption de CO	179
i. Etat de la surface prétraitée à 450 °C	180
ii. Etude de l'adsorption	181
iii. Etude de la désorption	182
b) Etude de la réactivité basique des catalyseurs V <sub>x</sub> -HAp-pH-per	185
<b>IV. Relation entre structure et réactivité</b>	<b>186</b>
1. Quantification des mélanges de phases par affinements Rietveld	187
2. Comparaison des performances catalytiques avec un mélange mécanique	188
3. Analyse par microscopie électronique	191
a) Calibration de la sonde EDX	191
b) Caractérisation de la série de catalyseurs V <sub>x</sub> -HAp-pH-per par microscopie électronique et analyse EDX	192
4. Structure de l'interface	199
a) RMN du solide	199
i. RMN du phosphore par polarisation directe ( <sup>31</sup> P-DP)	200
ii. Corrélation hétéro- et homo-nucléaires <sup>51</sup> V- <sup>31</sup> P D-HMQC	204
iii. RMN à double quanta ( <sup>51</sup> V DQ/SQ)	205
b) Etude par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	208
i. Etude des matériaux constitués de la seule solution solide (V <sub>x</sub> -HAp-pH-9)	208
ii. Etude de V <sub>6</sub> -HAp-pH-per	210
iii. Etude des mélanges bi-phasiques $x = 4$ et $x = 5,22$ de la série de catalyseurs V <sub>x</sub> -HAp-pH-per	214
<b>V. Influence des conditions réactionnelles sur les changements du degré d'oxydation du vanadium</b>	<b>220</b>

1. Comportement catalytique du catalyseur V <sub>5,22</sub> -HAp-pH-per en absence d'oxygène	221
2. Etude de la réductibilité des catalyseurs sous H <sub>2</sub> selon l'environnement du vanadium	224
3. Etude de l'état de surface sous atmosphère réductrice et oxydante par couplage <i>in situ</i> Raman-DRIFT	228
a) Observations par DRIFT <i>in situ</i>	229
b) Observations par Raman <i>in situ</i>	230
4. Réductibilité des catalyseurs sous conditions réactionnelles	232
a) Conditions expérimentales	233
b) Comparaison des spectres RPE des catalyseurs V <sub>x</sub> -HAp-pH-per avant et après réaction d'ODHP	233
<b>VI. Conclusion</b>	<b>236</b>
Références	238
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>243</b>

## Annexes

<b>II-1 : Description du réacteur de synthèse automatisé</b>	<b>III</b>
<b>II-2 : Diffraction des rayons X sur poudre</b>	<b>III</b>
a) Principe	III
b) Acquisition des spectres	IV
<b>II-3 : Physisorption de N<sub>2</sub> (analyse B.E.T)</b>	<b>IV</b>
a) Principe	IV
b) Mesure des surfaces spécifiques	V

<b>II-4 : Microscopie Electronique en Transmission (TEM)</b>	<b>V</b>
<b>III-1 : Chromatogramme de référence pour l'analyse des produits de réaction d'ODHP</b>	<b>V</b>
<b>III-2 : Etude de la réactivité catalytique en fonction du temps et de la température de réaction</b>	<b>VI</b>
<b>III-3 : Spectroscopie Infrarouge en réflexion diffuse</b>	<b>VII</b>
<b>III-4 : Réactivité de la cellule de conductivité avec ou sans électrodes d'or</b>	<b>VII</b>
<b>III-5 : Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)</b>	<b>VIII</b>
a) Principe	VIII
b) Acquisition des spectres	VIII
<b>III-6 : Test catalytique de conversion du MBOH</b>	<b>IX</b>
<b>III-7 : Protocole de synthèse des hydroxyapatites modifiées par du cobalt et du vanadium</b>	<b>X</b>
<b>IV-1 : Cliché de microscopie électronique à transmission du mélange du mélange mécanique</b>	<b>X</b>
<b>IV-II : Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)</b>	<b>XI</b>
a) Enregistrement des spectres RMN	XI
b) $^{51}\text{V}$ polarisation directe ( $^{51}\text{V}$ -DP)	XI
c) $^{31}\text{P}$ polarisation directe ( $^{31}\text{P}$ -DP)	XI
d) $^{31}\text{P}$ temps de relaxation : Saturation-récupération	XI
e) $^{51}\text{V}$ - $^{31}\text{P}$ D-HMQC	XI
f) $^{51}\text{V}$ DQ/SQ	XI
<b>IV-3 : Diffractogramme RX de la phase <math>\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7</math></b>	<b>XII</b>
<b>IV-4 : Aspects fondamentaux de la RPE</b>	<b>XII</b>

a) Moments magnétiques, effet Zeeman et résonance	XII
b) Déviation à $g_e$	XIV
c) Couplage hyperfin	XV
d) Anisotropie de $g$ et $A$	XVII
e) Spectres de poudres et solutions gelées	XVII

<b>IV-5 : Schéma de principe de la mesure couplée DRIFT/Raman In Situ dans un spectromètre FTIR</b>	<b>XX</b>
---	-----------

<b>IV-6 : Réacteur catalytique ODH-RPE</b>	<b>XXI</b>
--	------------

Référence	XXI
-----------	-----

## Introduction générale



Les prévisions relatives à l'augmentation de la consommation mondiale en énergie font du gaz naturel une énergie fossile très prisée. La demande en propène par l'industrie chimique en tant que matière première d'importance cruciale ne cesse de croître et, pour combler l'écart entre l'offre et la demande, il est primordial de trouver des solutions alternatives aux procédés de production du propène existants.<sup>1</sup> Par ailleurs, la production en plein essor d'alcane légers, notamment du propane, liée à l'exploitation du gaz de schiste, rend les voies liées à la valorisation du propane intéressantes du point de vue économique. Par rapport à des procédés déjà développés à l'échelle industrielle comme la déshydrogénation du propane mais qui nécessitent des conditions opératoires sévères,<sup>2</sup> la mise aux points de procédés basés sur la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane en propène (ODHP) pourrait être une voie alternative intéressante. L'ODHP présente l'avantage d'être une réaction exothermique, favorisée thermodynamiquement, opérant à plus basse température et moins sujette à la désactivation du catalyseur par cokage que la réaction de déshydrogénation.<sup>3</sup> Pourtant, pour être compétitive, l'ODHP nécessite une amélioration substantielle des performances des catalyseurs.

Le verrou scientifique se situe au niveau de la grande réactivité du propène en présence d'oxygène au regard de celle du propane, et donc de la difficulté à activer du propane à température modérée tout en évitant la suroxydation en  $\text{CO}_x$ .<sup>4</sup> L'amélioration des performances des catalyseurs d'ODHP repose sur la compréhension de leur mode de fonctionnement et la prise en compte des paramètres structuraux susceptibles d'assurer les étapes cruciales du mécanisme réactionnel. Un bon catalyseur d'ODHP est davantage qu'un système bifonctionnel, et requiert plus que la simple association de propriétés acido-basiques et redox. En effet, compte tenu du mode de fonctionnement particulier des catalyseurs d'oxydation ménagée qui est inhérent aux spécificités du mécanisme de Mars et Van Krevelen, la réaction est sensible à la structure du matériau.

Récemment, des résultats annoncés comme prometteurs ont été rapportés pour les hydroxyapatites (HAp) modifiées par le vanadium.<sup>5</sup> Ces systèmes ont été jusqu'alors peu caractérisés et il n'a pas été établi en particulier de relation structure-activité. Dans le but d'optimiser ce système, la mise en perspective des performances catalytiques du catalyseur d'hydroxyapatite au vanadium pour la réaction d'ODHP avec ses propriétés structurales et physico-chimiques constitue l'objectif de cette thèse.

Pour prendre la mesure des atouts de ce système pour la réaction d'ODHP, et justifier les orientations choisies dans cette thèse, il convient cependant de restituer l'intérêt de ce

système catalytique dans un contexte plus large. En effet, ces dernières années, l'HAp, phosphate de calcium de formule générale  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  est un matériau qui, modifié ou non, suscite un grand intérêt pour des applications dans le domaine de la catalyse hétérogène, soit en tant que phase active, soit comme support. Du fait de leurs propriétés structurales particulières, ces matériaux sont très adaptables en termes de stœchiométrie mais aussi vis-à-vis de nombreuses substitutions cationiques ou anioniques, ce qui permet de moduler leurs propriétés acido-basiques.<sup>6</sup> Ces matériaux présentent à la fois des sites acides de force modérée et des sites basiques dont les proportions relatives sont modulables par la synthèse,<sup>7</sup> et les rendent utilisables tant le domaine de la réactivité acide<sup>8</sup> que basique<sup>9</sup>, ou bi fonctionnelle acide et basique.<sup>10</sup> Par ailleurs, l'ajout d'éléments à caractère redox, déposés en surface<sup>11</sup> ou en substitution dans la charpente de l'HAp<sup>5</sup>, procure au système une bi-fonctionnalité acido-basique et redox à l'origine des performances prometteuses rapportées pour la réaction de déshydrogénation oxydante du propane. Dans l'objectif de déterminer les paramètres structuraux et physico-chimiques responsables de la sélectivité élevée en propène de ces matériaux, le dépôt de vanadium sur l'HAp présente la difficulté inhérente aux matériaux supportés, à savoir le manque de contrôle de l'environnement du vanadium lorsque sa teneur augmente.<sup>12</sup> Au contraire, dans le cas de l'incorporation du vanadium en substitution du phosphore au sein du réseau apatitique, et même si pour une teneur massique équivalente en vanadium tout le vanadium n'est pas accessible en surface, son environnement est censé être mieux contrôlé, a priori exclusivement sous la forme de tétraèdres isolés. Une telle configuration du vanadium en single site au sein d'un système présentant des propriétés acido-basiques contrôlées, fait de ce système un candidat intéressant pour tenter de rationaliser son mode de fonctionnement dans la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane.

A ce jour, seules des teneurs limitées en vanadium ont été testées (taux de substitution  $\leq 13$  %).<sup>5</sup> Ainsi, le premier enjeu de cette thèse sera d'augmenter la teneur du vanadium incorporé dans la charpente. Par ailleurs, même pour de faibles teneurs en vanadium, la composition des catalyseurs étudiés jusqu'à présent s'éloigne de manière significative de la stœchiométrie idéale ( $\text{Ca}/(\text{P}+\text{V}) < 1,67$ ). Bien que l'influence du rapport  $\text{Ca}/(\text{P}+\text{V})$  sur les propriétés acido-basiques n'ait pas été discutée, des études antérieures réalisées au LRS ont démontré qu'une sous stœchiométrie est préjudiciable aux propriétés basiques qui pourraient favoriser l'activation du propane.<sup>13</sup>

Dans le **premier chapitre**, nous exposerons les enjeux relatifs à la réaction d'ODHP, discuterons des paramètres clés qui gouvernent la réaction et établirons un état de l'art de la littérature sur les catalyseurs au vanadium.

Le contrôle de la composition des hydroxyapatites et de l'état de la surface est extrêmement dépendant des conditions de synthèse et il est nécessaire de les maîtriser. Jusqu'alors, peu de détails expérimentaux ont été rapportés sur les conditions de synthèse des hydroxyapatites substituées par le vanadium, et une attention particulière portée aux paramètres de synthèse devrait permettre de repousser les limites jusqu'alors obtenues que ce soit en termes d'incorporation contrôlée de vanadium et de contrôle de la stœchiométrie. Le **second chapitre** de la thèse est dédié à cet enjeu, avec l'objectif de préparer une solution solide d'hydroxyapatite au vanadium dans une très large gamme de composition, tout en maintenant une stœchiométrie qui confère au système une réactivité basique. Ces résultats ont été publiés dans Phys. Chem. Chem. Phys. et seront présentés sous la forme de la publication correspondante.

Dans le **troisième chapitre**, nous étudierons les performances catalytiques de cette solution solide pour la réaction d'ODHP. Nous chercherons ensuite à expliciter son mode de fonctionnement, et à déterminer quelle est la spécificité structurale du système hydroxyapatite lui permettant d'activer le propane. Il s'agira en particulier de discuter de l'hypothèse formulée jusqu'alors sur l'intervention d'espèces actives de l'oxygène dérivées des OH<sup>-</sup>. Cette approche nous amènera à étudier en conditions *operando* les propriétés de conduction ioniques de ce système. En association à ces sites basiques, on peut aussi se questionner quant à la nature de la balance acide intervenant dans la désorption des produits de réaction sachant que l'HAp dispose de sites acides de Lewis associés aux cations Ca<sup>2+</sup> mais aussi des sites acides de Bronsted associés aux groupements des PO-H.

Compte tenu des résultats obtenus dans le second chapitre dédié à la synthèse, indiquant l'obtention d'une série de matériaux où coexiste la solution solide d'hydroxyapatite au vanadium avec une autre phase à base de vanadium, nous discuterons dans le **quatrième chapitre** de l'influence de l'organisation du vanadium, tétraèdre isolé *versus* entité présentant une nucléarité limitée, et des effets coopératifs en présence d'un mélange de phases.

Enfin, nous concluons quant au mode de fonctionnement des HAp modifiées par le vanadium en catalyse d'oxydation déshydrogénante du propane en termes de nature des espèces responsables de l'activation du propane et de celles contribuant à l'amélioration de la sélectivité

## | Introduction générale

en propène, et sur les perspectives envisageables visant à l'amélioration des performances catalytiques.

## Références

1. J. Bricker, *Chemical Sciences and Technology Workshop on The Changing Landscape of Hydrocarbon Feedstocks for Chemical Production: Implications for Catalysis*, 2016.
2. J. J. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez and B. M. Weckhuysen, *Chem Rev*, 2014, **114**, 10613-10653.
3. C. A. Carrero, R. Schloegl, I. E. Wachs and R. Schomaecker, *ACS Catalysis*, 2014, **4**, 3357-3380.
4. O. O. James, S. Mandal, N. Alele, B. Chowdhury and S. Maity, *Fuel Processing Technology*, 2016, **149**, 239-255.
5. S. Sugiyama, T. Osaka, Y. Hirata and K. Sotowa, *Applied Catalysis A: General*, 2006, **312**, 52-58.
6. L. Silvester, J. F. Lamonier, R. N. Vannier, C. Lamonier, M. Capron, A. S. Mamede, F. Pourpoint, A. Gervasini and F. Dumeignil, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 11073.
7. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2009, **52**, 51-59.
8. S. Sebti, R. Tahir, R. Nazih and S. Boulaajaj, *Applied Catalysis A: General*, 2001, **218**, 25-30.
9. S. Sebti, R. Tahir, R. Nazih, A. Saber and S. Boulaajaj, *Applied Catalysis A: General*, 2002, **228**, 155-159.
10. T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45**, 8634-8642.
11. S. Sugiyama, N. Sugimoto, Y. Hirata, K. Nakagawa and K. I. Sotowa, *Phosphorus Research Bulletin*, 2008, **22**, 13-16.
12. V. D. B. C. Dasireddy, S. Singh and H. B. Friedrich, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **421-422**, 58-69.
13. M. Ben Osman, S. Diallo Garcia, J. M. Krafft, C. Methivier, J. Blanchard, T. Yoshioka, J. Kubo and G. Costentin, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2016, **18**, 27837-27847.



**Chapitre I :**

**Etat de l'art**



## I. Introduction

La catalyse hétérogène est à la base de divers procédés industriels. Environ 90 % des produits de l'industrie chimique sont produits par voie catalytique<sup>1</sup>. L'oxydation hétérogène d'hydrocarbures permet d'obtenir la plupart des monomères et représente, à elle seule, près de 25 % des réactions catalytiques<sup>2</sup>. Ces dernières années, depuis l'exploitation du pétrole et du gaz naturel, la transformation des hydrocarbures par catalyse hétérogène est un domaine de recherche dynamique en pleine croissance. Moins de déchets et plus d'efficacité sont les points clés qui doivent caractériser les futurs procédés y compris ceux basés sur la catalyse hétérogène<sup>3</sup>. Les progrès dans l'exploration des combustibles fossiles ont notamment contribué à la disponibilité d'alcane légers comme précurseurs potentiels pour de nombreux produits chimiques à valeur ajoutée.

### 1. Contexte énergétique : exploitation du gaz naturel

Bien que sujet à de nombreuses controverses, la révolution récente des gaz de schiste est une source abondante et peu coûteuse de gaz naturel. Celui-ci est utilisé comme combustible fossile malgré une influence négative sur la révolution énergétique orientée vers l'utilisation de sources d'énergie renouvelables et la transition vers une production chimique plus écologique et respectueuse de l'environnement<sup>4</sup>. En 2015, la consommation mondiale annuelle de gaz naturel a été évaluée à  $3574.10^9 \text{ m}^3$ .<sup>5</sup> D'après l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), avec une augmentation de la demande énergétique mondiale de 30 % d'ici 2040, le gaz naturel reste le combustible fossile le plus dynamique. En effet, une augmentation de sa consommation de 50 %<sup>6</sup> est attendue, avec une part des gaz non-conventionnels de l'ordre de 33 %<sup>5</sup>. L'émergence d'un tel marché du gaz impliquerait une croissance annuelle élevée de 1,5 % de la demande en gaz naturel par rapport aux autres énergies fossiles<sup>6</sup>. Avec une part de production de 22 %, les Etats-Unis sont le premier producteur mondial de gaz naturel ( $769.10^9 \text{ m}^3$ )<sup>5</sup> devant la Russie (16,7 %), l'Iran (5,4 %) et le Qatar (5,1 %)<sup>7</sup>. L'exploitation de gaz de schiste est devenue une partie intégrante du marché gazier dont la production croissante devrait transformer les Etats-Unis en un pays exportateur net de gaz naturel d'ici 2020<sup>8</sup>, contribuant à la diminution régulière du prix du gaz naturel face à celui du pétrole brut<sup>9</sup>. Dans ce contexte, d'ici 2035,  $780.10^9 \text{ m}^3$  de gaz naturel seraient produit aux Etats-Unis dont 50 % seraient issus de l'extraction des gaz de schiste et 20 % du pétrole brut (**Figure I-1**)<sup>4</sup>. La Chine, riche de vastes réserves de gaz non-conventionnel, qui n'exploitait en 2015 que  $4,5.10^9 \text{ m}^3$  de gaz de schiste, s'est fixée un objectif

d'une production de  $30.10^9 \text{ m}^3$  d'ici 2020<sup>5</sup>. Bien que les ressources totales de gaz (conventionnels ou non) soient assurées pour satisfaire les consommations de gaz sur 220 ans<sup>5</sup>, la durabilité de la production de pétrole brut et de gaz de schiste à plus long terme reste incertaine<sup>10</sup>. Outre un épuisement inéluctable, l'exploitation des combustibles fossiles est aussi à l'origine de problèmes environnementaux liés à leurs conditions d'extraction (fracturation hydraulique) et à leur utilisation qui sont responsables de la contamination des eaux potables et souterraines et d'une fragilité des sols induite par l'élimination des eaux usées et des émissions de gaz fugitives<sup>11</sup>.

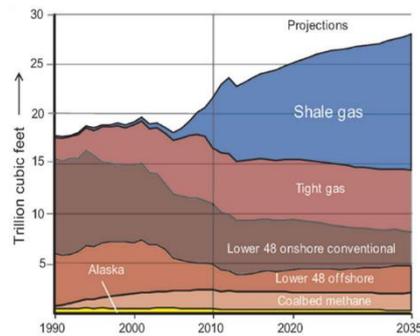


Figure I-1 : Source de production de gaz naturel au Etats-Unis<sup>4</sup>.

## 2. Valorisation des alcanes légers : combler le gap en propène

Essentiellement composés de méthane, les gisements de gaz de schiste sont aussi source d'une quantité considérable d'alcanes légers tels que l'éthane et le propane, facilement séparables du méthane et qui nécessitent d'être valorisés<sup>9, 12, 13</sup>. En raison de l'épuisement du pétrole et de l'exploitation des gaz de schiste, l'augmentation de l'approvisionnement en alcanes légers et la baisse des prix font de ces produits une matière brute attractive pour la production d'alcènes<sup>14</sup>. De par leur importante utilisation dans l'industrie pétrochimique en tant que matière première dans la conception de nombreux produits chimiques dérivés, la demande en alcènes et plus spécifiquement en éthylène et en propène ne cesse d'augmenter. En 2014, pour une demande évaluée à 89 Mt/an<sup>15</sup>, la production en propène n'atteint que 72 Mt/an avec une croissance annuelle estimée à 5 %<sup>16</sup>. Environ 60 % du propène total produit est transformé en résines de polypropylène. Moins de 10 % du propène est consommé dans la production d'oxyde de propylène et d'acrylonitrile tandis que les 30 % restants entrent dans la fabrication d'intermédiaires chimiques tels que l'acide acrylique, le cumène et les oxo-alcools<sup>17</sup> (**Figure I-2 a**). Les principaux marchés du propène sont la Chine, les États-Unis et l'Europe occidentale,

qui représentaient environ 74 % de la consommation mondiale en 2016<sup>17</sup>. Si le propène est principalement produit par vapocraquage (steam cracking : SC) ou par craquage catalytique fluidisé (fluid catalytic cracking : FCC) du naphta (diesel léger et autres sous-produits du pétrole) principalement utilisés pour la production d'éthylène et d'essence, le propène est obtenu par ces technologies uniquement comme sous-produit. Cette production reste néanmoins très inférieure à la quantité nécessaire pour satisfaire la forte demande en propène qui est attendue d'ici 2021 à 110 Mt/an (**Figure I-2 b**).

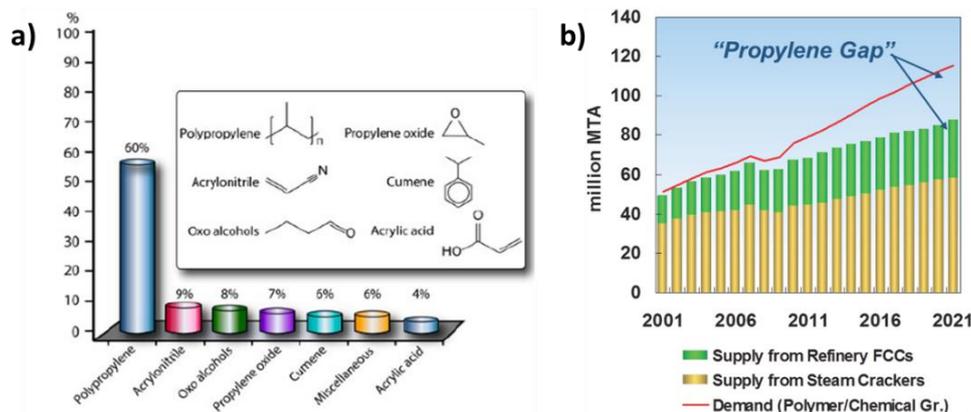


Figure I-2 : a) Dérivés majeurs du propène<sup>18</sup> et b) Gap en propène : écart croissant entre l'offre et la demande de propylène<sup>19</sup>.

### 3. Procédés alternatifs à la production de propène

Compte tenu de l'importante disponibilité du gaz naturel relativement bon marché, le passage de l'utilisation du naphta vers une alimentation à base d'huile dérivée de l'éthane dans le procédé de vapocraquage (SC) conduit à la formation d'une quantité négligeable d'alcènes autres que l'éthylène. Par conséquent, l'offre en propène se voit diminuée et son prix fortement augmenté, créant ainsi des opportunités pour le développement de procédés catalytiques alternatifs capables de combler l'écart entre l'offre et la demande<sup>13</sup>. Dans un premier temps, puisque le procédé FCC reste très compétitif, de nombreux efforts d'optimisation ont été réalisés afin de maximiser le rendement en propène. Ceci repose sur l'utilisation d'un catalyseur transférant peu d'hydrogène, une configuration du réacteur et des conditions de réaction adaptées (rapport catalyseur sur huile, temps de contact, température de réaction...)<sup>20</sup>.

Une des autres alternatives offrant des solutions pour remédier à cet écart d'approvisionnement en propène est basée sur la technologie de conversion des oléfines (Olefins conversion technology : OCT). La réaction de métathèse (MT) peut être utilisée avec l'éthylène et une variété de butènes<sup>21</sup>, y compris ceux provenant du vapocraquage, du raffinat

issus de l'extraction du méthyl tert-butyl éther (MTBE) ou ceux produits dans des unités FCC<sup>22</sup>. De plus, les alcènes C<sub>5</sub> issus des raffineries ou du vapocraquage peuvent être aussi utilisés pour augmenter la production de propène par l'unité de conversion des oléfines. La majorité des réactions de métathèse des oléfines industrielles sont catalysées par des oxydes métalliques supportés (ReO<sub>x</sub>, MoO<sub>x</sub>, WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)<sup>23</sup>. La variabilité économique du procédé de métathèse des alcènes est dépendante des prix relatifs de l'éthylène et du propène<sup>15</sup>. Actuellement, ces oléfines légères peuvent être obtenues après transformation du gaz naturel en gaz de synthèse puis converties en une seule étape par le procédé de Fisher-Tropsch-to-olefins (FTO)<sup>13, 24</sup>.

Autre possibilité, la réaction méthanol-to-olefins (MTO) est l'une des réactions les plus importantes dans la chimie C<sub>1</sub> qui offre une opportunité de produire des produits pétrochimiques de base à partir de ressources non pétrolières comme le charbon et le gaz naturel. La transformation du méthanol peut être catalysée par des zéolites acides pour former des hydrocarbures<sup>25</sup>. Basé sur la technologie DMTO de l'Institut de Physique Chimie de Dalian (DICP, Chine), la première unité MTO a été construite et démarrée en 2010 en Chine, et est considérée comme une étape importante et critique pour la production d'oléfines légères provenant du charbon. En 2015, vingt licences ont été acquises pour une capacité totale de production en éthylène et en propène de 11 Mt/an<sup>25</sup>.

#### 4. Déshydrogénation du propane : description du procédé Oleflex et inconvénients

Outres ces procédés alternatifs, la déshydrogénation du propane (propylene dehydrogenation : PDH) est la voie la plus directe et actuellement la plus rentable pour produire du propène. En effet, la rentabilité de cette réaction est déterminée dans une large mesure par la différence de prix entre le propane et le propène, ce qui rend les conditions actuelles du marché très favorables. En 2014, 5 Mt de propène ont pu être produites par PDH et sa production devrait augmenter dans les prochaines années puisqu'une dizaine d'installations sont planifiées ou actuellement en construction dans le but de produire 14 Mt de propène supplémentaires d'ici 2018<sup>13, 26-28</sup>. Les matériaux les plus couramment utilisés pour ce type de procédés commerciaux sont les oxydes métalliques à base de platine, de chrome ou encore de d'étain<sup>13, 14, 29</sup>. La majorité des nouvelles installations attendues en Chine et aux Etats-Unis utiliseront les technologies Catofin (CB&I Lummus) et Oleflex (UOP, Honeywell)<sup>13</sup>. En tant que principale technologie PDH au monde, la technologie Oleflex présente un coût de

production le plus bas et un rendement d'investissement le plus élevé par rapport aux procédés concurrents<sup>30</sup>. A ce jour, 11 unités UOP C<sub>3</sub> Oleflex en exploitation<sup>30</sup> représentent 50 % de la capacité de production mondiale en propène. L'unité catalytique Oleflex est divisée en trois sections : la section réacteur, la section de récupération des produits et la section de régénération du catalyseur (**Figure I-3**). La réaction se déroule entre 525 et 705 °C sous une pression comprise entre 1 et 3 bar et en utilisant un catalyseur de type Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Quatre réacteurs adiabatiques à écoulement radial contenant le catalyseur sont connectés en série et séparés par des préchauffeurs. L'effluent du dernier réacteur est refroidi, comprimé et envoyé à un système cryogénique pour séparer l'hydrogène des hydrocarbures. Ces derniers sont envoyés vers une unité d'hydrogénation afin d'éliminer les dioléfines et l'acétylène. Le propane non converti est recyclé. Le dernier réacteur relié à une unité de régénération du catalyseur permet de régénérer le catalyseur par combustion du coke et le platine est redispersé sur le support par traitement au chlore et à l'air<sup>13,31</sup>. Le catalyseur régénéré est ensuite réintroduit dans le premier réacteur. Un cycle dure entre 5 à 10 jours avec une durée de vie du catalyseur allant de 1 à 3 ans<sup>32</sup>. L'ensemble du système est conçu pour fonctionner en continu afin d'obtenir un flux ininterrompu de produits de réaction.

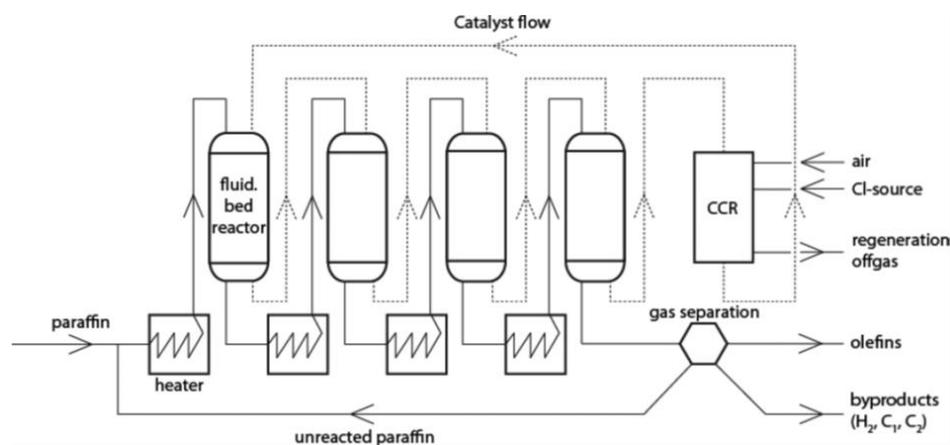


Figure I-3 : Représentation schématique d'une unité Oleflex<sup>13</sup>.

Bien que ces catalyseurs supportés au platine montrent une excellente sélectivité, la réaction pose cependant des difficultés inhérentes au niveau de conversion et aux contraintes techniques dans le développement des procédés. En effet, la faible réactivité des molécules d'alcane légers font de l'activation des liaisons C-H et C-C un véritable défi<sup>14,33</sup>. Du fait de l'hybridation sp<sup>3</sup> du carbone des alcanes ainsi que de l'absence de polarité des liaisons, l'activation des liaisons C-H d'un alcane requiert plus d'énergie que celle d'un alcène, 401 et 361 kJ/mol respectivement<sup>18</sup>. Cela entraîne un faible rendement de réaction et l'utilisation de

conditions réactionnelles sévères<sup>29,34</sup>. A pression atmosphérique, la température nécessaire pour obtenir une conversion identique diminue avec la longueur de la chaîne de l'alcane et sa ramification<sup>29</sup>. De plus, l'endothermicité de la réaction de déshydrogénation du propane ( $\Delta H_{700K} = 1288 \text{ kJ/mol}^{34}$ ) nécessite des températures élevées pour surmonter les limitations thermodynamiques. Ces hautes températures favorisent en retour des réactions secondaires conduisant à la formation de coke qui est responsable de la désactivation rapide du catalyseur<sup>33, 35, 36</sup>.

Pour remédier à ces limitations, la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane (ODHP) est une alternative prometteuse pour assurer la production de propène en évitant les problèmes liés à la déshydrogénation. La transformation sélective par oxydation des alcanes légers en alcènes, en phase gazeuse, est un enjeu majeur qui a pour objectif la réduction du nombre d'étape du procédé, la diminution de l'énergie requise et des émissions de  $\text{CO}_2$ , et une économie d'atomes<sup>16</sup>. En effet, contrairement à la déshydrogénation du propane, les avantages de l'ODHP sont d'être une réaction (i) exothermique, (ii) thermodynamiquement non restrictive, (iii) opérant à plus basse température et (iv) minimisant le dépôt de coke responsable de la désactivation du catalyseur. Pourtant, malgré plus de deux décennies de recherches sur l'oxydation déshydrogénante des alcanes légers, et en raison de rapides réactions de combustion indésirables, les rendements et sélectivités en alcène ne sont pas suffisants pour être industriellement attractifs et assurer une faisabilité économique<sup>2, 18, 29, 37</sup>. Par conséquent, une augmentation de la productivité en propène par la réaction d'oxydation déshydrogénante est un challenge qui doit être relevé.

## II. Mode de fonctionnement des catalyseurs d'oxydation déshydrogénante du propane (ODHP)

### 1. Description du mécanisme

Le point clé de la réaction d'oxydation déshydrogénante consiste à développer des systèmes catalytiques capables d'activer la liaison C-H de l'alcane sous atmosphère oxydante pour *in fine* conduire à l'alcène correspondant, tout en limitant la formation de dérivés carbonés ( $\text{CO}_x$ ). En réaction d'ODHP (Eq. 1), une conversion significative du propane est obtenue à plus basse température que dans le cas de la réaction de déshydrogénation<sup>33, 38</sup>. Dans ce contexte, le dioxygène gazeux est utilisé comme agent oxydant attractif à des fins industrielles, le dioxygène

permettant également de brûler le coke déposé en surface protège ainsi le catalyseur de la désactivation<sup>39-41</sup>.



Il est généralement considéré que les réactions d'oxydation en catalyse hétérogène mettent en œuvre un mécanisme réactionnel de type Mars et Van Krevelen (MvK). Bien que l'expression « mécanisme de Mars et Van Krevelen » soit communément employée, selon Vannice et al., cette expression décrit davantage un mode de fonctionnement qu'un mécanisme au sens cinétique<sup>42</sup>. Il implique l'abstraction d'un proton du substrat, l'implication d'un cation métallique (métal de transition), une insertion d'oxygène réticulaire exposé en surface au sein des intermédiaires et produits oxygénés de réaction associée à la réduction du métal, suivie d'une réoxydation *via* l'oxygène gazeux. Outre le processus redox intervenant en surface du catalyseur qui suppose un transfert d'électrons<sup>43-45</sup>, il est souvent considéré que la réoxydation de la lacune d'oxygène laissée vacante n'est pas directement comblée par l'incorporation d'oxygène d'origine gazeuse, mais après une étape de diffusion d'anion  $\text{O}^{2-}$  (**Figure I-4 a**). Cela suppose donc une migration d'oxygène au sein du réseau qui implique le cœur du matériau. C'est un des éléments qui justifient que les réactions d'oxydation sélectives sont réputées sensibles à la structure.

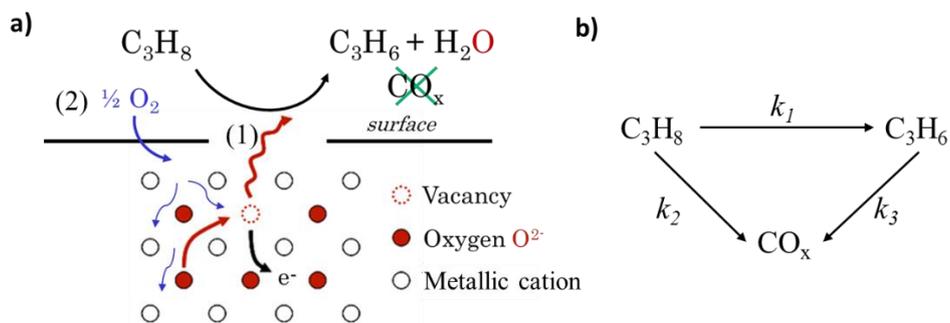


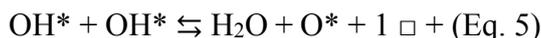
Figure I-4 : a) Représentation schématique du mécanisme de Mars et Van Krevelen<sup>44</sup> et b) réseau de réactions d'oxydation du propane.

Ce mécanisme est décrit suivant une succession d'étapes élémentaires. Dans une première étape (1), le propane est adsorbé par interaction avec un oxygène de surface. La liaison C-H du propane est activée par l'extraction d'un proton par un oxygène de réseau voisin (Eq. 2 et Eq. 3, où  $\text{O}^*$  symbolise un oxygène  $\text{O}^{2-}$  de réseau en surface).

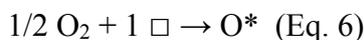




Le propène désorbe par  $\beta$ -élimination d'un groupement OH (Eq. 4) alors que l'eau, sous-produit de la réaction, est formée par la recombinaison de ces derniers (Eq. 5). Cette étape est accompagnée d'un transfert de deux électrons réduisant le cation métallique et de la formation d'une lacune d'oxygène.



Au cours de la seconde étape (2), le cation métallique est ré-oxydé par l'oxygène gazeux (Eq. 6)



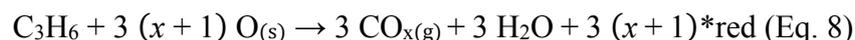
Les sites où interviennent la réduction (départ d'oxygène) et la réoxydation seraient distincts, les sites vacants sont comblés par diffusion d'oxygène au sein du réseau tel « un mouvement de respiration réversible »,<sup>16</sup> tandis qu'une molécule de dioxygène gazeuse adsorbée est incorporée au sein du réseau par un processus de réduction séquentielle mettant en jeu une série d'équilibres dans lesquels des électrons (4 e<sup>-</sup> par molécule de O<sub>2</sub>) sont transférés du métal vers l'oxygène<sup>29, 46</sup> (Eq. 7).



## 2. Thermodynamique et cinétique de la réaction

Du point de vue thermodynamique, contrairement à la déshydrogénation du propane, la réaction d'ODHP est exothermique ( $\Delta H^\circ_{420^\circ\text{C}} = -116,7 \text{ kJ/mol}$ ) et correspond à un processus irréversible ( $\Delta G^\circ_{420^\circ\text{C}} = -176,1 \text{ kJ/mol}$ )<sup>47</sup>. Toutefois la sélectivité en propène est limitée par la formation de CO<sub>x</sub> (CO + CO<sub>2</sub>) qui sont les produits les plus stables thermodynamiquement ( $\Delta H^\circ_{25^\circ\text{C}} \text{CO} = -1194 \text{ kJ/mol}$  et  $\Delta H^\circ_{25^\circ\text{C}} \text{CO}_2 = -2043 \text{ kJ/mol}$ )<sup>48</sup>. L'énergie d'activation de la combustion du propène est généralement inférieure à celle de la réaction d'ODH<sup>49</sup>. En effet, la réaction d'ODHP se produit *via* une combinaison de réactions d'oxydation parallèles et consécutives<sup>18, 38, 47</sup>. Les réactions primaires d'oxydation directe du propane en propène ou CO<sub>x</sub> ont pour constantes de vitesse k<sub>1</sub> et k<sub>2</sub>, et la réaction secondaire d'oxydation du propène en CO<sub>x</sub> a pour constante de vitesse k<sub>3</sub> (**Figure I-4 b**). Ainsi une forte sélectivité en propène peut être attendue si l'étape de transformation des espèces intermédiaires ( $\beta$ - élimination du propane

oxydé<sup>50</sup>) au cours du mécanisme est rapide, et dans le cas contraire, l'oxydation totale sera favorisée<sup>38</sup>. Des études cinétiques ont conclu à un ordre un par rapport au propane et à un ordre zéro par rapport à l'oxygène révélant que l'activation de la liaison C-H est l'étape cinétiquement déterminante<sup>18, 45</sup>. Ceci est conforté par des expériences de marquage isotopique ( $C_3H_8/C_3D_8$ ) qui indiquent que l'étape déterminant la vitesse est irréversible et qu'elle implique la rupture d'une liaison C-H qui présente la force de liaison la plus faible (groupement  $CH_2$  plutôt que  $CH_3$ )<sup>18, 50</sup>. Pour l'oxydation totale, l'étape cinétiquement déterminante est aussi l'activation de la liaison C-H allylique<sup>51</sup>. Le rendement en propène dépend fortement de la température et du catalyseur utilisé<sup>45</sup>. D'après de nombreuses études cinétiques, les dérivés  $CO_x$  sont plus majoritairement formés par oxydation consécutive de l'alcène ( $k_3$ ) que par la réaction parallèle d'oxydation directe de l'alcane ( $k_2$ )<sup>18, 45, 47</sup> (Eq. 8, où  $x$  est égal à 1 ou 2 pour la formation de CO et  $CO_2$  respectivement et \*red est le site réduit). De plus, il est souvent accepté que les réactions de combustion se produisent avec la participation d'espèces actives de l'oxygène adsorbé plutôt que des espèces oxygène réticulaires<sup>18, 37</sup>.



Concernant les propriétés redox, l'ordre zéro par rapport à l'oxygène indique que la cinétique de réaction est indépendante de la pression en  $O_2$  et par conséquent que la réoxydation du catalyseur est plus rapide ( $\sim 10^5$  fois) que l'oxydation du propane<sup>18</sup>.

### 3. Rôle des propriétés acido-basiques

S'il est souvent souligné que les propriétés acide-base du catalyseur jouent un rôle important dans la réaction d'ODHP,<sup>43, 52-54</sup> ces considérations restent la plupart du temps au niveau conceptuel pour traiter de l'adsorption/désorption des réactifs et produits de réactions,<sup>52, 53, 55, 56</sup> ou encore de l'activation de la liaison C-H par un oxygène nucléophile<sup>46, 57</sup>. Cependant peu d'études expérimentales ont été dédiées à cette question<sup>55</sup>. Evidemment, une surface acide favorise l'adsorption d'un réactif basique et la désorption d'un produit acide et *vice versa*<sup>52, 53, 56</sup>. Pour la réaction d'ODH, compte tenu des valeurs de pKa du propène et du propane (pKa  $C_3H_6 = 42$  et pKa  $C_3H_8 \sim 54$ ), il est considéré qu'une faible acidité de Brønsted est nécessaire pour faciliter une désorption rapide du propène et éviter l'oxydation en  $CO_x$ <sup>52</sup>. Néanmoins, l'acidité doit être conservée à un niveau suffisant permettant aussi l'adsorption du propane afin de présenter une activité catalytique globale acceptable. Toutefois, il est aussi rapporté qu'une acidité trop forte peut être responsable de la faible activité<sup>58</sup>.

Au-delà de la question de l'adsorption du propane, son activation est reconnue comme étant l'étape qui détermine la vitesse de la réaction. En ce sens, c'est également la basicité de la surface qu'il conviendrait de considérer. En effet, il est souvent considéré que le clivage de la liaison C-H de l'alcane est assuré par une paire acide-base  $M^{n+}-O^{2-}$ , impliquant à la fois un site acide de Lewis (cation métallique), capable de changer de degré d'oxydation, mais aussi un site basique nucléophile (oxygène  $O^{2-}$ )<sup>39, 43, 54, 59-62</sup>. Suivant les propriétés acido-basiques de surface de l'oxyde, plusieurs voies de conversion du propane sont possibles et dépendent du mode d'activation de la liaison C-H (**Figure I-5**)<sup>2, 59</sup>.

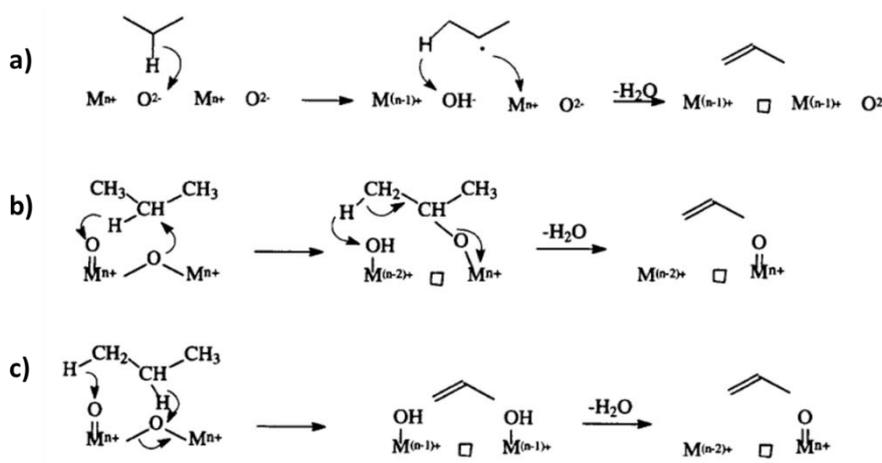


Figure I-5 : Voies possibles de conversion du propane en propène<sup>59</sup>.

Dans le premier cas, la voie de conversion du propane radicalaire intervient après le clivage homolytique de la liaison C-H par l'extraction d'un atome  $H\cdot$  par un oxygène  $O^{2-}$ , conduisant à la formation d'un fragment radicalaire (**Figure I-5 a**)<sup>62</sup>. Généralement, ce type de mécanisme intervient en phase homogène pour des températures de réaction d'ODH relativement élevée  $T > 550^\circ C$  qui sont favorables à la réaction d'oxydation totale<sup>18, 55</sup>. Le deuxième cas présente la voie de conversion du propane après l'extraction d'un proton par un oxygène du centre actif  $M^{n+}=O$  (vanadyle) (**Figure I-5 b**) tandis que le dernier cas illustre la conversion du propane après l'extraction d'un proton par l'oxygène pontant d'un centre actif  $M^{n+}-O-M^{n+}$  (**Figure I-5 c**). Quelle que soit la voie de conversion, l'activation de la liaison C-H de la molécule de propane est assurée par un oxygène basique et repose sur l'interaction entre les orbitales  $\sigma_{C-H}$  et les orbitales d du cation métallique. Cette interaction donne lieu directement au transfert d'un couple d'électron du propane réduit vers l'oxydant (cation métallique), laissant un proton et un carbocation qui donneront un groupement hydroxy ou alkoxy respectivement après interaction avec les oxygènes de réseau<sup>60, 62</sup>. La nature de l'oxygène intervenant dans l'activation de la liaison C-H fait débat et sera discutée dans la section suivante. La

caractérisation de la basicité pourrait bénéficier à ces discussions. Le manque de données expérimentales s'explique par le fait que la notion de basicité n'a pas toujours été clairement explicitée dans la littérature et demeure complexe à étudier (multiplicité des espèces formées par interaction d'une surface basique avec  $\text{CO}_2$ ...) <sup>63</sup>. Il est toutefois rapporté que l'acidité de Brønsted créée en cours de réaction par protonation d'oxygène de la liaison  $\text{M}^{n+}=\text{O}$  serait bénéfique à la désorption du propène<sup>60, 64, 65</sup>. Par ailleurs, s'agissant du système VMgO, outre le caractère nucléophile des groupements vanadyles, le rôle du support MgO qui coexiste avec les phases mixte V-Mg au sein des systèmes riches en vanadium<sup>66, 67</sup> n'a pas vraiment été pris en compte dans l'analyse des performances. Plus généralement, Bordes et al. ont proposé une approche pour rendre compte de l'importance de la basicité dans les réactions d'oxydation basée sur l'estimation de la basicité optique (méthode calculatoire susceptible d'estimer la basicité de Lewis des oxygènes au sein d'oxydes métalliques). Ces approches concernent davantage un lien entre la basicité et la sélectivité qu'avec l'activité<sup>68</sup>.

Ainsi, s'il est admis qu'un catalyseur d'ODH doit présenter à la fois des propriétés acides et basiques, il existe encore peu de données sur ce point. Il est seulement considéré de manière assez elliptique qu'une balance délicate des propriétés acido-basiques du support catalytique est nécessaire dans les réactions d'ODH<sup>52, 56</sup>. L'acido-basicité d'un catalyseur d'ODHP intervient à trois niveaux, à savoir, l'activation de la molécule d'hydrocarbure, la transformation des intermédiaires et l'adsorption/désorption des réactifs et des produits.

#### 4. Propriétés redox

Un autre aspect essentiel des catalyseurs d'ODH repose sur les propriétés redox du système catalytique. Le mécanisme de Mars et Van Krevelen n'est efficace que si le catalyseur est aussi constitué d'un site suffisamment réductible avec un cation métallique à haut degré d'oxydation et un oxygène<sup>65</sup>. Pour autant si l'on peut s'attendre à ce qu'un catalyseur plus réductible soit plus sélectif, la réductibilité doit être contrôlée et réversible afin d'éviter l'oxydation totale<sup>69</sup>. L'aptitude à la mobilité des électrons est donc un point clé pour assurer la rapidité de la réaction<sup>56</sup>. Il a été possible de caractériser cette capacité d'échanges redox au sein de systèmes catalytiques par des mesures de conductivité électronique sous conditions réactionnelles<sup>54, 67, 70</sup>. En complément de ce type de mesure, la réductibilité des systèmes est souvent évaluée par TPR- $\text{H}_2$  (réduction par  $\text{H}_2$  en température programmée), ou par

comparaison des degrés d'oxydation avant et après réduction par des techniques massiques (XANES, RPE) et de surface (XPS)<sup>71-74</sup>.

Si les propriétés d'oxydo-réduction reposent en partie sur la réductibilité du catalyseur, il est généralement énoncé qu'un système redox est plus actif quand la structure est adaptable et permet de petits changements de structure locale et d'état d'oxydation. C'est le cas pour les ions à haut degré d'oxydation tels que  $V^{5+}$  et  $Mo^{6+}$ , cations très petits et fortement polarisés assurant facilement le transfert réversible d'électron contrairement à d'autres éléments comme  $Fe^{3+}$  ou encore  $Cu^{2+}$ , pour lesquels il existerait plus de contraintes en termes de coordinence<sup>16</sup>. Les degrés d'oxydation maximum et minimum du cation peuvent varier d'une réaction à une autre puisqu'ils sont dépendants du réactif et du nombre d'électrons mis en jeu au cours de la réaction. En effet, la réductibilité du catalyseur se révèle être sensible à la géométrie et la nucléarité des sites actifs. La nucléarité renvoie au nombre de polyèdres contenant l'élément de transition qui sont directement associés entre eux au sein de la structure *via* des ponts simples ou doubles M-O-M. A ce jour, les avis divergent quant à la pertinence pour la réaction catalytique d'entités actives isolées ou bien polymériques<sup>75, 76</sup>. Cet élément est un point essentiel dans la détermination de la taille minimum des sites actifs requis pour convertir une molécule de propane, réaction qui met en jeu deux électrons<sup>16, 18</sup>.

## 5. Diffusion des oxygènes

Au sein des catalyseurs d'ODHP, le processus redox mis en jeu dans la réaction catalytique doit avant tout être réversible, et outre la bonne réductibilité du système, l'aptitude aisée à la réoxydation doit aussi être considérée. Si l'ordre zéro de la réaction par rapport à l'oxygène mis en évidence pour plusieurs systèmes traduit que l'oxydation n'est pas l'étape déterminant la vitesse, le processus d'oxydation illustre le mode de fonctionnement particulier des catalyseurs fonctionnant sous un mécanisme de Mars et Van Krevelen.

Sur la base de ce mécanisme, sachant que l'oxygène est initialement extrait du catalyseur puis régénéré par l'oxygène gazeux, il est souvent considéré que ces étapes s'effectuent séparément et que le site actif oxydé par le dioxygène gazeux n'est pas le même que celui à partir duquel l'oxygène réticulaire s'est inséré dans le substrat<sup>69</sup>. Bien que cet élément soit parfois controversé dans la littérature,<sup>37, 77</sup> il suppose qu'un tel mécanisme réactionnel fasse intervenir une diffusion d'oxygènes réticulaires. Même si la réaction catalytique d'ODH a lieu en surface, le cœur du matériau, en tant que réservoir d'atomes d'oxygène réticulaires, est un

partenaire actif de la réaction. La migration d'oxygène de réseau dans la réaction d'oxydation sélective a pu être mise en évidence dans la littérature par des études d'échanges isotopiques de l'oxygène ou d'autres traceurs ( $D_2O$ ,  $C_3D_6$ ,  $C_3D_8\dots$ )<sup>50, 78-80</sup>. L'implication des atomes d'oxygène réticulaires a notamment pu être démontrée par l'utilisation d'un flux d'oxygène  $^{18}O/C_3H_8$  sur un catalyseur supporté  $Mo^{16}O_x/ZrO_2$  en suivant les concentrations relatives en  $^{18}O$  et  $^{16}O$  dans les produits  $H_2O$  et  $CO_x$  formés<sup>50</sup>. Initialement, l'eau est principalement constituée de  $H_2^{16}O$  comme attendu lorsque le propane réagit avec les oxygènes de réseau  $^{16}O$  du catalyseur  $Mo^{16}O$ . A mesure que le temps de travail avec le marqueur isotopique augmente, la concentration en  $H_2^{18}O$  augmente car les atomes  $^{16}O$  sont progressivement remplacés par  $^{18}O$  provenant de la phase gazeuse. Ces résultats mettent en évidence que les oxygènes de réseau sont nécessaires à l'activation de la liaison C-H et à l'incorporation d'oxygène réticulaire dans les réactifs.

La participation d'oxygène réticulaire de cœur s'accorde aussi avec le fait que le catalyseur est capable de fonctionner un certain temps en absence de dioxygène gazeux dans le flux réactionnel<sup>81, 82</sup>. Par ailleurs, après une exposition prolongée du catalyseur uniquement sous flux de propane suivi d'un dégazage rapide et d'une nouvelle alimentation par l'oxygène gazeux, l'activité du système est restaurée, confirmant la réversibilité du processus redox<sup>70</sup>. Cela démontre que le dioxygène gazeux ne contribue pas directement à la formation des produits mais intervient uniquement dans le processus de ré-oxydation du site actif réduit<sup>33</sup>.

## 6. Nature des oxygènes

Le débat reste ouvert quant au rôle et à la nature exacte des différents types d'oxygène présents en surface d'un oxyde. En présence de dioxygène gazeux dans le flux réactionnel, les nombreuses variétés d'espèces oxygénées en surface du catalyseur ( $O_{ads}$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}_{réseau}$  (eux même de différents types)) font de l'incidence de la nature de ces espèces oxygénées une question primordiale pour les réactions d'oxydation. En effet, ces espèces oxygénées présentent des caractères plus ou moins électrophiles ( $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O^-$ ) et nucléophiles ( $O^{2-}_{réseau}$ )<sup>18, 57, 65</sup>. Alors que les oxygènes nucléophiles vont permettre l'abstraction d'un proton, les oxygènes électrophiles conduisent à la rupture de la liaison  $\pi$  de l'alcène, puis à la formation de dérivés d'alcane oxygénés conduisant à l'oxydation totale (**Figure I-6**)<sup>49, 57</sup>.

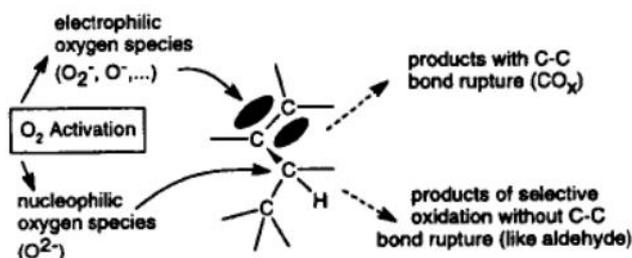


Figure I-6 : Modèles d'attaques électrophile et nucléophile par les espèces oxygénées<sup>59</sup>.

D'après des études cinétiques réalisées par Haber et al.<sup>57</sup> sur trois types de catalyseurs oxydes ( $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ ), la concentration en oxygène nucléophile de surface repose sur l'équilibre dynamique entre les taux de dissociation de  $\text{O}_2$  et d'incorporation dans le réseau. Le niveau de conversion selon la voie d'oxydation nucléophile est proportionnel à la pression du propane et au nombre d'ions oxyde de réseau exposés à la surface. Dans tous les cas, l'ordre de réaction de l'oxydation nucléophile est de un par rapport au propane et de zéro par rapport à l'oxygène, alors que celui de l'oxydation électrophile est proche de un par rapport à l'oxygène. Par ailleurs, la création de lacunes au cours du mécanisme réactionnel peut modifier la structure électronique du cation. Suivant sa nature, son état d'oxydation et son environnement, la liaison métal-oxygène peut être plus ou moins polarisée en exposant des oxygènes aux propriétés électrophiles ou nucléophiles<sup>43</sup>. Dans ce cas, les espèces super oxo ( $\text{M}^{\text{n}+}-\text{O}-\text{O}^\ominus$ ) ou peroxy sont considérées comme électrophiles tandis que les centres oxo ( $\text{M}^{\text{n}+}=\text{O}$ ) sont nucléophiles. Ainsi, puisque la réactivité et la sélectivité dépendent de la nature de l'espèce oxygénée ( $\text{O}^{2-}$ ) de surface associée au cation  $\text{M}^{\text{n}+}$ , de leur énergie de liaison et de leur distribution en surface, il peut être conclu que la réaction d'oxydation est particulièrement sensible à la structure de l'oxyde étudié.

Par conséquent, la structure locale autour de l'élément de transition du catalyseur est un élément capital. D'ailleurs, les réactions d'oxydation ne sont pas catalysées par toute la surface du catalyseur mais uniquement par certains sites ou centres actifs<sup>16, 83</sup>. Ces sites actifs doivent être composés par un atome ou un ensemble d'atomes espacés en surface entourés d'un réseau d'anions oxygénés  $\text{O}^{2-}$  susceptibles d'intervenir en tant espèces actives du fait de leur caractère nucléophile<sup>56, 65, 84</sup>. Il semble admis que les structures au sein desquelles les entités associant un grand nombre de noyaux d'élément de transition (entités polyédriques étendues comme dans  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) soient néfastes pour la sélectivité<sup>49, 52, 73</sup>. Cela correspond au principe d'isolation du site actif, qui limite la taille de ces entités afin de restreindre la suroxydation<sup>85, 86, 87</sup>. Pour autant, les considérations basées sur la nucléarité de l'élément de transition restent controversées, tant

pour les systèmes supportés que massiques, avec des tendances opposées, notamment entre les monomères isolés (tétraèdre isolé au sein de zéolithes<sup>74</sup> ou dans  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ <sup>88</sup>) qui optimisent la dispersion du métal de transition contrairement aux dimères sur  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$ <sup>84</sup> ou dans  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ <sup>81</sup> qui faciliteraient les échanges redox.

Au-delà de la nucléarité, le type d'oxygène réticulaire apparaît primordial. Parmi ces types de centres actifs constituant un oxyde, les nombreuses controverses présentes dans la littérature illustrent la confusion souvent faite entre les deux types d'oxygène importants pour la réaction, le premier basique (nucléophile) requis pour l'activation et le second, nécessaire à l'insertion d'oxygène réticulaire dans les produits de réaction et doit donc être particulièrement labile. Si de nombreux auteurs discutent de la liaison  $\text{V}=\text{O}$ , certains lui attribuent un rôle dans l'activation de l'alcane, d'autres dans l'insertion dans le substrat, et ce malgré la force particulière de cette liaison très courte<sup>29</sup>. Bien que le rôle des différents types d'oxygène réticulaires soit difficile à discriminer expérimentalement, des calculs DFT apportent des éclairages intéressants sur la réaction d'ODHP. Ainsi, de nombreux auteurs soutiennent que les oxygènes terminaux vanadyles ( $\text{V}^{\text{n}+}=\text{O}$ ) sont les plus réactifs et seraient responsables de l'activation de la molécule de propane<sup>18, 75, 89, 90</sup>. Rozanska et al. ont montré que seuls les sites vanadyles sont impliqués dans la première étape d'activation du propane alors que la seconde extraction de proton peut se produire également sur des oxygènes pontés sans modification de la cinétique globale de réaction<sup>90</sup>. Cet argument est aussi supporté par Lo et al. qui indiquent que le mécanisme d'activation du propane sur un oxygène pontant est une voie de réaction moins favorisée en raison des intermédiaires très énergétiques et de l'importante énergie d'activation de transformation des espèces dioxo<sup>91</sup>. L'équipe de Nguyen et al. a aussi conclu que les centres actifs vanadyles jouent un rôle crucial dans la réaction d'ODHP et plus particulièrement dans l'étape d'activation de la liaison C-H en initiant la première extraction d'un proton du groupement méthylène pour former un isopropoxyde, cette étape présentant l'énergie d'activation la plus élevée parmi toutes les étapes de la réaction<sup>92</sup>. En revanche, les oxygènes pontés de réseau ( $\text{M}^{\text{n}+}-\text{O}-\text{M}^{\text{n}+}$ ) sont décrits comme des sites plus sélectifs, capables de s'insérer dans la molécule d'hydrocarbure<sup>18, 37, 53, 77</sup> et à la stabilisation des intermédiaires<sup>93</sup> en facilitant l'oxy-déshydrogénation par formation d'eau<sup>43, 81</sup>. Cela pourrait être lié à l'allongement des longueurs de liaisons au sein des ponts  $\text{M}^{\text{n}+}-\text{O}-\text{M}^{\text{n}+}$  et à leur affaiblissement rendant ces oxygènes plus labiles. Ainsi, le lien entre sélectivité et réductibilité reposerait sur la nature de la liaison M-O responsable de l'insertion d'oxygène.

### III. Matériaux performants à base de vanadium pour la réaction d'ODHP

De nombreux auteurs ont orientés leurs recherches vers le développement de nouveaux catalyseurs ou l'amélioration de ceux déjà existants dans le but d'atteindre des rendements en propène suffisants pour envisager un développement industriel. Les catalyseurs d'oxydation sélective peuvent se regrouper en deux catégories de matériaux : les systèmes supportés et massiques. Le vanadium reste l'un des éléments de transition les plus étudiés en catalyse d'oxydation, du fait de son caractère réductible, mais aussi pour l'inter-conversion facile entre ses hauts degrés d'oxydation stables, et de sa capacité à se structurer au sein d'oxydes de différentes stœchiométries présentant des géométries de site variées<sup>40, 61, 84</sup>.

#### 1. Catalyseurs supportés

En catalyse hétérogène, supporter une phase active sur un oxyde de grande surface spécifique est l'approche la plus couramment suivie puisque la dispersion de la phase active permet d'optimiser l'accessibilité aux sites actifs. Cette approche est également répandue en catalyse d'oxydation,<sup>40</sup> et de nombreux systèmes à base de vanadium déposé à la surface d'un support oxyde ont été étudiés.

L'imprégnation est la méthode de synthèse des catalyseurs d'oxyde de vanadium la plus utilisée pour une application à la réaction d'ODHP<sup>18</sup>. La distribution et l'environnement de ces espèces vanadium en surface sont fortement dépendants des conditions de synthèse, du précurseur de vanadium, de la nature du support, de leur interaction mutuelle et du taux de recouvrement. De cette façon, différents types d'espèces vanadium peuvent se former à la surface du support (**Figure I-7**).

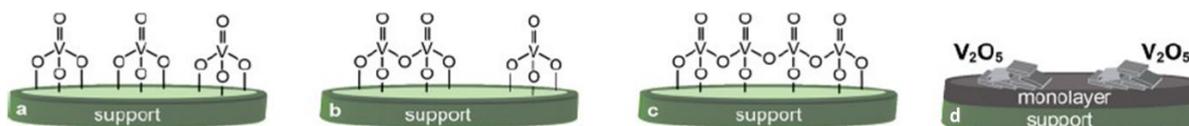


Figure I-7 : Structures des entités vanadium supportées en fonction du taux de recouvrement.<sup>18</sup>

L'augmentation de la charge en élément de transition déposé en surface fait généralement évoluer la nucléarité des sites. De faibles taux de recouvrement ( $< 8 \text{ V nm}^{-2}$  et  $< 2 \text{ V nm}^{-2}$  sur  $\text{SiO}_2$ <sup>94</sup>) conduisent préférentiellement à des espèces  $\text{VO}_4$  isolées (**Figure I-7 a**), alors qu'à de plus hauts taux de recouvrement est rapportée la formation de dimères (**Figure I-7 b**) ou d'entités polynucléaires isolées (**Figure I-7 c**)<sup>95</sup>. Enfin pour des teneurs supérieures à

celle nécessaire à la formation d'une monocouche, la croissance de nanoparticules de  $V_2O_5$  est observée (**Figure I-7 d**)<sup>52</sup>. Ces espèces disposent de trois types d'atomes d'oxygène distincts : les atomes d'oxygène des groupements vanadyles ( $V=O$ ), les atomes d'oxygène pontants ( $V-O-V$ ) et enfin les atomes d'oxygène liant le cation au support ( $V-O$ -support). Ces différents environnements du vanadium peuvent être caractérisés par spectroscopie Raman et UV-Vis<sup>18</sup>.

Outre MgO qui constitue un cas particulier compte tenu des spécificités du système V-MgO sur lequel nous reviendrons plus en détails par la suite, un grand nombre de supports oxyde ont été étudiés dans la littérature tels que  $SiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  ou encore  $Nb_2O_5$ . La **Figure I-8** présente l'étude comparative de Dinse et al.<sup>94</sup> portant sur des catalyseurs à base de vanadium supportés sur différents supports oxyde ( $< 2 \text{ V nm}^{-2}$ ) pour la réaction d'ODHP. L'ensemble de ces systèmes présente en Raman une bande de vibration entre  $1015\text{-}1045 \text{ cm}^{-1}$  associée aux liaisons vanadyles ( $V=O$ ) d'entités vanadium dispersées.

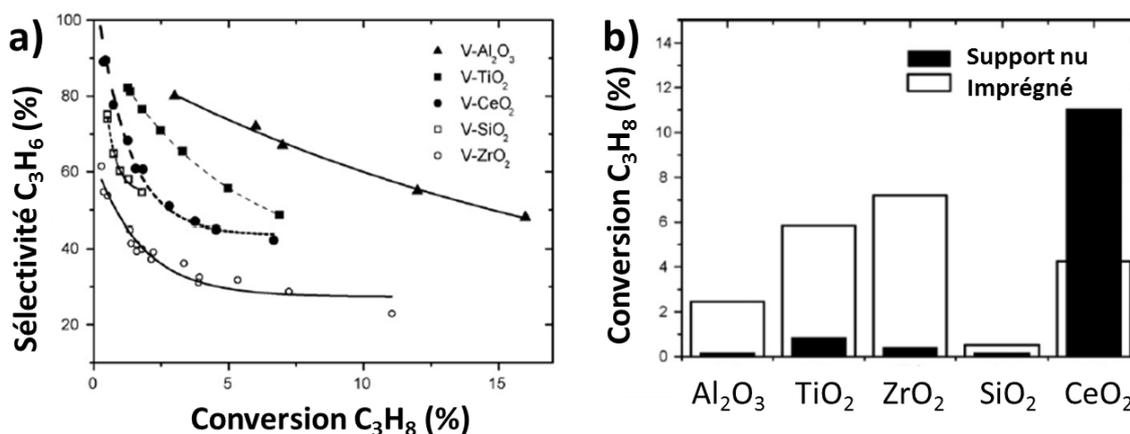


Figure I-8 : a) Courbes conversion-sélectivité à 400 °C pour différents supports oxyde supportés par du vanadium,  $C_3H_8/O_2/N_2 = 29,1/14,5/56,4$ , débit total  $F = 60 \text{ ml min}^{-1}$  et b) Comparaison de la conversion en propane à 400 °C entre le support nu et le support imprégné au vanadium<sup>94</sup>.

A l'exception de  $CeO_2$  qui présente une forte activité, la contribution du support nu exempt de vanadium reste négligeable pour la plupart des associations vanadium/support (**Figure I-8 b**). Cette particularité s'explique par le fait que l'oxyde de cérium est lui-même un catalyseur d'oxydation capable d'activer le propane. Selon Carrero et al., l'énergies d'activation en ODH du propane varie entre 45 et 150 kJ/mol et reflète la forte influence du support dans la cinétique de la réaction d'ODHP. Cette énergie diminue dans l'ordre  $V_2O_5/Nb_2O_5$ ,  $V/SiO_2$ ,  $V/Al_2O_3$ ,  $V/ZrO_2$ ,  $V/CeO_2$ ,  $V/TiO_2$ <sup>18</sup>.

La nature du support influence la sélectivité en propène : à iso-conversion, la sélectivité décroît selon  $V-Al_2O_3 > V-TiO_2 > V-CeO_2 > V-SiO_2 > V-ZrO_2$  (**Figure I-8 a**). S'il est considéré que les métaux en configuration M-O-M et M=O sont plus réductibles que les liaisons M-O-support<sup>52, 97</sup>, des auteurs ont mis en évidence l'influence de la force des liaisons métal-support sur l'activité catalytique<sup>18, 75, 98</sup>. En particulier, selon Carrero et al.<sup>18</sup> le support d'oxyde se comporte comme un ligand et la liaison V-O-support influence la cinétique de la réaction d'ODHP et le potentiel redox des espèces  $V_xO_y$  de surface. La force de l'interaction métal-support contribuerait à la stabilité du cycle redox en agissant sur la réduction et la ré-oxydation du catalyseur<sup>18, 35, 65, 98, 99</sup>. Outre l'influence du support sur la réductibilité, la sélectivité en propène est modulée par des modifications de l'acidité du support. En effet, le point de charge nul augmente dans l'ordre V-ZrO<sub>2</sub>, V-TiO<sub>2</sub>, V-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en lien avec la tendance de la sélectivité en propène observée<sup>94</sup>.

Par ailleurs, pour de faibles teneurs en vanadium, la nucléarité des sites vanadium peut varier selon le support, ce qui rend difficile leur comparaison. Selon Corma et al., la dispersion des espèces vanadium dépend fortement des propriétés acido-basiques du support et décroît suivant V-Mg > V-Ti > V-Al > V-Si. Ainsi, même pour de faibles teneurs en vanadium, la formation de particules de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est favorisée sur des surfaces plus acides<sup>77</sup>. De plus, de meilleures performances en ODH sont obtenues pour de faibles teneurs en cation M<sup>n+</sup>, exposant des sites M<sup>n+</sup>-O-support plus efficaces<sup>18, 75, 98</sup>. Ces travaux posent la question de l'influence de la nucléarité des sites qui croit avec la teneur en vanadium. Si une augmentation de l'activité catalytique est très souvent rapportée avec l'augmentation de la charge en élément de transition, certains auteurs précisent que la présence de liaisons V-O-V ne conduit pas à une amélioration de l'activité catalytique par atome de vanadium : en présence de nanoparticules, l'activité par atome de vanadium chute du fait de l'inaccessibilité de nombreux sites,<sup>52, 73</sup> et la formation de liaisons M<sup>n+</sup>-O-M<sup>n+</sup> en surface engendre une perte de réactivité due à la diminution de la basicité des oxygènes<sup>65, 99</sup>. Les espèces isolées seraient ainsi intrinsèquement plus actives en étant les seules impliquées dans l'activation du propane<sup>75</sup>, en accord avec des valeurs de TOF obtenues identiques pour des espèces VO<sub>4</sub> isolées ou bien polymériques<sup>18</sup>. En revanche, il est aussi rapporté que, sur les catalyseurs présentant une faible densité de vanadium en surface, les sites acides du support nu favoriseraient l'adsorption du propène, et donc, sa décomposition consécutive via une oxydation profonde<sup>94</sup> Il est toutefois également mentionné que la sélectivité diminue pour un taux de couverture de la surface correspondant à la monocouche cristalline

$M_xO_y$ <sup>49</sup>. Ces tendances contradictoires soulignent qu'il est difficile de décorrélérer les effets inhérents à la nucléarité et ceux du support.

D'autres auteurs mettent en avant la plus grande réductibilité des espèces polymériques  $VO_x$ , avec des degrés d'oxydation pouvant aller de  $V^{5+}$  à  $V^{4+}$  ou  $V^{3+}$  selon la densité en vanadium<sup>52, 69, 97</sup>. Ceci est attesté par les isothermes de réduction des systèmes  $V_2O_5/Al_2O_3$  qui présentent des valeurs de  $\Delta G_{red}$  de 343 kJ/mol et 286 kJ/mol pour les teneurs à 5 wt % et 15 wt % de  $V_2O_5$  respectivement<sup>69</sup>. L'espèce  $V^{3+}$  reste cependant plus difficilement caractérisable (RPE) étant considérée comme une espèce à courte durée de vie, voire inexistante, au cours de la réaction d'ODH<sup>29</sup>. Selon Al-Ghamdi et al., sur  $\gamma-Al_2O_3$ , la plus grande réductibilité des espèces polymériques s'expliquerait par l'augmentation de l'acidité de Brønsted par rapport à l'acidité de Lewis<sup>39, 52</sup>.

De nombreux auteurs ont insisté sur l'importance de posséder des entités isolées de type « single site » à la surface du catalyseur. Dans le cas de la catalyse hétérogène fonctionnant via un single site (SSCH), tous les sites actifs sont identiques dans leur environnement atomique et dans leur énergie d'interaction avec le réactif. En outre, ces sites sont facilement accessibles en raison d'une distribution spatiale uniforme en surface.<sup>100</sup> Une telle dispersion optimale des sites actifs en surface contribuerait à l'activité et à la sélectivité en ODHP<sup>55</sup>. Les études réalisées sur la notion de « singles sites » ont montré que des sites actifs sous forme de structure tétraédrique isolée, comportant une liaison courte  $M^{n+}=O$  et trois liaisons  $M-O$  liées au support présentent un environnement favorable à l'activation de la molécule d'hydrocarbure.<sup>72, 101</sup> En particulier, la préparation par greffage de précurseurs organométalliques moléculaires purs en surface a permis d'augmenter l'activité catalytique du système  $VO_x/SiO_2$  par rapport aux catalyseurs synthétisés par la méthode traditionnelle d'imprégnation.<sup>75</sup> Il est souligné que les entités monomères isolées et bien dispersées obtenues par chimie organométallique de surface (SOMC) conduisent non seulement à une meilleure conversion en propane mais aussi à une meilleure sélectivité en propène que le mélange d'espèces monomères et polymères obtenues par imprégnation.<sup>75</sup> La même tendance est observée lors de l'incorporation d'espèces vanadate tétraédriques isolées au sein de la charpente zéolitique par rapport à la formation d'espèces polymériques sur le même support<sup>74, 101</sup>.

Cependant, d'autres études remettent en cause le bénéfice d'entités isolées. Cheng et al. concluent que les entités dimériques  $VO_x$  supportées de coordinence bipyramide à base carrée obtenues par greffage sur un support  $TiO_2$  anatase,<sup>84</sup> sont beaucoup plus actives en termes

d'activation du propane que les entités tétraédriques isolées. Ces auteurs soulignent que le vanadium en coordinance bipyramide à base carrée permettrait une stabilisation plus efficace des espèces vanadium réduites qu'au sein des tétraèdres.<sup>84</sup> Ceci souligne une nouvelle fois l'importance de la réductibilité du cation métallique lors de la réaction. De même, récemment, des résultats très prometteurs ont été obtenus en réaction d'ODHP avec des catalyseurs supportés à base de cobalt et de zinc dans un réseau organique-métallique bien défini (MOFs)<sup>102</sup>. Ces systèmes sont constitués de nœuds  $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(H_2O)_4(OH)_4$  et de ligands TBAPy<sup>4-</sup>, sur lesquels des ions  $Co^{2+}$  ont été déposés par voie liquide ou en phase vapeur, (**Figure I-9 a**). Ces derniers systèmes se révèlent être les plus actifs en ODHP pour de très faibles températures de réaction comprises entre 190 et 230 °C (**Figure I-9 b et c**) en raison de faibles énergies d'activation de liaison C-H ( $\Delta H^\circ \sim 62$  kJ/mol), favorables à la formation du propène. La différence de réactivité catalytique entre ces deux modes de préparation du catalyseur s'expliquerait par la structure différente des entités  $Co^{2+}$  générées. Alors que le catalyseur préparé par dépôt en phase liquide présente plutôt des atomes de cobalt en coordination tétraédriques, le catalyseur synthétisé par dépôt en phase vapeur présente des ions cobalt répartis sous forme d'une spinelle  $Co_3O_4$  avec des ions Co relativement proches après activation à 230 °C sous  $O_2$ .

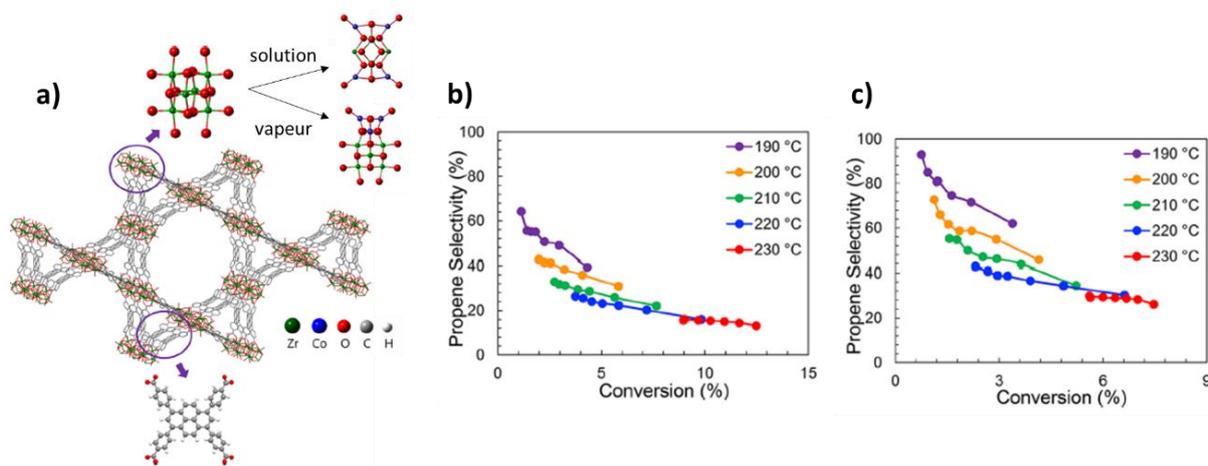


Figure I-9 : a) Représentation structurale du support à base de MOF et de l'organisation des ions  $Co^{2+}$  en fonction du mode de préparation. b) et c) Courbes de conversion-sélectivité à différentes températures de réaction pour une méthode de préparation du catalyseur par voie liquide ou en phase vapeur respectivement.<sup>102</sup>

Parmi les systèmes au vanadium supporté, le système V-MgO a été le premier à présenter une très bonne sélectivité en ODHP. Aussi, ce système qui a été très largement étudié, repose sur la combinaison d'un oxyde basique MgO et d'un oxyde acide  $V_2O_5$  souvent obtenu après imprégnation du support basique MgO par un précurseur de vanadium acide ( $NH_4VO_3$  ou oxalate de vanadium) suivie d'une étape de calcination. La composition des matériaux est

généralement exprimée selon les pourcentages massiques en équivalent  $V_2O_5$  (wt %  $V_2O_5$ ) qui peut atteindre un taux de charge de 80 wt % environ. Par rapport au support seul, la surface spécifique du matériau final obtenu diminue très fortement avec la teneur en vanadium<sup>35, 81, 88, 101</sup>. En revanche, l'ajout de vanadium à la surface du MgO augmente significativement l'activité et la sélectivité en propène.<sup>101</sup> S'il est considéré que l'oxyde de vanadium  $V_2O_5$  est plus réactif que l'oxyde de magnésium MgO seul, il est néanmoins peu sélectif en propène alors que les catalyseurs VMgO présentent une sélectivité élevée en propène<sup>66, 101</sup>.

Le comportement catalytique typique des systèmes VMgO se décrit par une diminution de la sélectivité en propène lorsque la conversion en propane augmente,<sup>66, 81, 88, 101</sup> en raison de l'intervention de réactions secondaires d'oxydation<sup>39, 103</sup> (**Figure I-10 a**). On précise que ces systèmes sont actifs mais dans un domaine de températures de réaction relativement élevées (500-550 °C). Si l'augmentation de la température a pour effet d'exalter la conversion en propane entre 450 et 550 °C (**Figure I-10 b**), la sélectivité en propène ne semble pas être significativement affectée<sup>88</sup> puisque celle-ci augmente même légèrement entre 500-540 °C à iso conversion<sup>101</sup>.

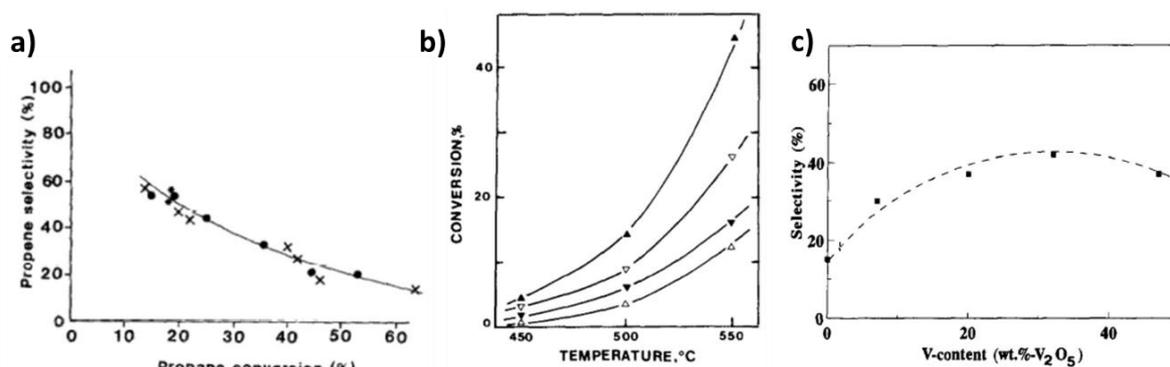


Figure I-10 : a) Courbe de sélectivité en propène en fonction de la conversion en propane à 550°C : (x) 40VMgO et (•) 60VMgO<sup>81</sup>. b) Influence de la température de réaction sur la conversion en propane : (Δ) 7V/MgO, (▲) 20V/MgO, (▽) 34V/MgO et (▼) 48V/MgO<sup>88</sup>. c) Variation de la sélectivité en propène en fonction de la teneur en vanadium à 500° C<sup>38</sup>. Les nombres associés au vanadium correspondant au taux de charge massique en  $V_2O_5$  supporté sur MgO.

Ces systèmes se caractérisent par de très bonnes performances catalytiques en ODHP obtenues pour des teneurs importantes en vanadium. Il apparaît qu'un maximum d'activité est obtenu pour un catalyseur chargé à 20 wt % en  $V_2O_5$ <sup>39, 88</sup>. Par ailleurs, il est aussi observé que de forts taux de charge en vanadium provoquent une diminution de la sélectivité en propène (**Figure I-10 c**).

Compte tenu de la teneur élevée en vanadium, on ne peut plus réellement considérer ces systèmes comme des matériaux supportés, mais davantage comme des oxydes mixtes VMgO.

D'ailleurs, selon le teneur en vanadium, la formation de différentes phases cristallines a pu être mise en évidence. Le fonctionnement de ces systèmes correspond alors à celui d'un système massique et sera détaillé dans la section suivante.

## 2. Catalyseurs massiques

Le mode de fonctionnement des catalyseurs d'oxydation décrit par le mécanisme de MvK suppose une sensibilité à la structure. Celle-ci s'illustre en particulier par une influence de la nature des faces cristallines exposées sur la réactivité<sup>104-107</sup> et s'explique par le fait que les performances d'un système ne sont pas simplement gouvernées par sa surface spécifique. En catalyse d'oxydation, le caractère massique du catalyseur n'intervient pas uniquement pour son rôle dans la structuration des espèces actives en surface mais comme « réservoir » d'oxygène et d'électrons. C'est en particulier le cas si on considère la diffusion d'oxygène au sein du matériau lors de l'étape de réoxydation. Cela explique que les systèmes massiques aient une place particulière dans le domaine de la catalyse d'oxydation. Du fait de la structuration de ces matériaux, les modes de fonctionnement de plusieurs systèmes actifs en ODHP ont été discutés par le biais de recherche de relations structure-activité.

### a) Identification des phases actives au sein des systèmes VMgO

Comme mentionné ci-dessus, l'étude de catalyseurs VMgO particulièrement chargés en  $V_2O_5$  (jusqu'à 80 wt %) a permis d'identifier trois phases cristallines, formées dans des proportions différentes selon la méthode de synthèse :  $Mg_3V_2O_8$  (orthovanadate),  $Mg_2V_2O_7$  (pyrovanadate) et  $Mg_2V_2O_6$  (métavanadate). Ces phases cristallines se distinguent les unes des autres par des environnements du vanadium différents (**Figure I-11**). La structure de la phase  $Mg_3V_2O_8$  est décrite par des sites tétraédriques de  $VO_4$  isolés répartis entre des octaèdres de  $MgO_6$ . Celle de  $Mg_2V_2O_7$  se caractérise par des enchainements de dimères de tétraèdres  $VO_4$  connectés par les sommets par des ponts V-O-V présentant des liaisons V-O longues. Enfin, la phase  $Mg_2V_2O_6$  associe des sites octaédriques  $VO_6$  distordus joints par les arêtes. Enfin, bien que rarement mentionné ou pris en compte dans l'analyse des performances, du MgO en excès est toujours présent<sup>66, 67</sup>.

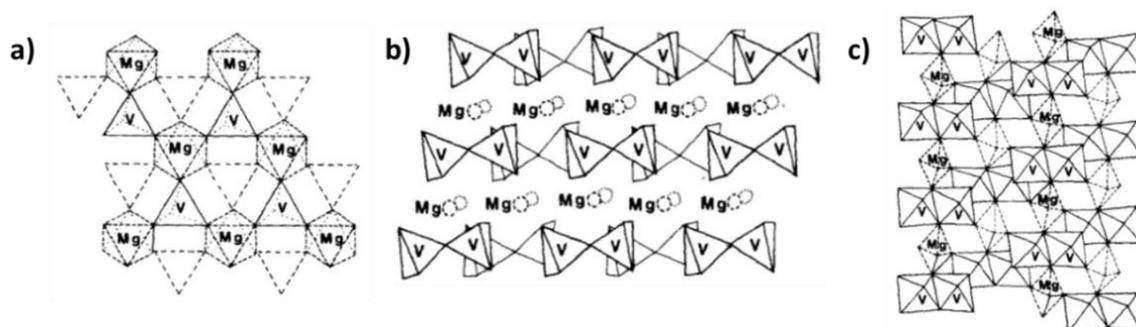


Figure I-11 : Environnement du vanadium au sein des phases actives des systèmes VMgO a)  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , b)  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  et c)  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_6$ .<sup>81</sup>

La nature de la phase active responsable des performances du système VMgO chargé en vanadium a longuement été discutée dans la littérature. Selon les travaux pionniers de Kung et al. en 1988, la réaction d'ODHP (entre 500 et 540 °C, rapport  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2 = 2$ ), est initiée par la rupture d'une liaison méthylène C-H par une espèce oxygénée de surface très réactive pour former un radical alkyl<sup>108</sup>. En l'absence de liaisons V=O, l'orthovanadate de magnésium ( $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ) a été considéré comme la composante active du fait de son caractère basique qui favorise la désorption de molécules d'alcène basiques (on note toutefois qu'aucune donnée expérimentale sur la caractérisation de la basicité de cette phase n'est rapportée). En 1993, l'étude de Corma et al. reprend les conclusions de Kung et al.<sup>108</sup>, en s'appuyant sur la grande réductibilité observée pour les systèmes VMgO au sein desquels la phase orthovanadate est dominante<sup>88</sup>. Dans ce cas, la sélectivité élevée en propène est associée, selon ces auteurs, à la présence de sites  $\text{VO}_4$  isolés qui présentent des oxygènes faiblement nucléophiles, au contraire de ceux du groupement V=O. Cela limiterait alors l'incorporation possible d'oxygène dans les produits intermédiaires de réaction et la formation de liaisons C-O responsables de l'oxydation totale.

Pourtant, dès 1990 Volta et coll.<sup>81</sup> concluent différemment des travaux de Kung et Corma sur la base d'une étude réalisée (réaction à 550 °C en présence de dioxygène en excès (rapport  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2 = 0,1$ )) sur les composés de référence présentant des surfaces spécifiques très faibles ( $< 2 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Cependant, on notera que la méthode de synthèse ne conduit pas à l'obtention des phases parfaitement pures, qui coexistent avec une seconde phase mixte présente à l'état de traces ou encore avec  $\text{V}_2\text{O}_5$  (~ 5 %). Cette approche a amené les auteurs à considérer que la phase la plus active et la plus sélective est le pyrovanadate alors que la phase méthanvanadate serait responsable de l'oxydation totale. Contrairement à Corma et al., Volta et coll. mettent quant à eux en avant le caractère spécifique de  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  du fait de la présence de liaisons vanadyles V=O observées par IR susceptibles d'initier l'extraction d'un proton. De plus,

l'oxygène ponté de la liaison V-O-V entre les deux espèces tétraédriques pourrait être impliqué dans la formation d'eau<sup>81</sup>. L'étude des profils H<sub>2</sub>-TPR de ces trois systèmes vanadates révèle que la phase pyrovanadate est aussi plus facilement réductible. Cela s'expliquerait par la présence initiale au sein du catalyseur frais d'ions V<sup>4+</sup> détectés par XPS et RPE,<sup>71</sup> mais également par la présence de liaisons V-O longues au sein des ponts V-O-V de V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. L'incorporation de ce type d'oxygène dans la molécule d'eau génère la formation de lacunes anioniques stabilisant les ions V<sup>4+</sup> responsables de la sélectivité élevée en propène<sup>71</sup>. D'ailleurs, la labilité des oxygènes de surface de la phase pyrovanadate a été mise en évidence par des mesures de conduction électroniques mises en œuvre *in situ*<sup>70</sup> ainsi que par la persistance de l'activité catalytique en l'absence d'oxygène gazeux dans le flux réactionnel<sup>109</sup>.

Finalement, d'autres travaux relatifs à l'obtention de ces phases pures par la méthode des citrates<sup>103</sup> ont permis de comparer leur comportement catalytique en ODHP. Cette méthode de préparation conduit elle aussi à des matériaux de faibles surfaces spécifiques. Cette étude révèle qu'au-delà de la baisse de la surface spécifique, la pureté des phases vanadate de magnésium affecte leur comportement catalytique. Les auteurs soulignent que la présence d'une seule phase n'est pas suffisante pour expliquer les performances catalytiques des catalyseurs VMgO. Si, considérée séparément, la phase pyrovanadate est la plus sélective en propène à 500 et 540 °C ( $X_{C_3H_8} = 20-27\%$  et  $S_{C_3H_6} = 62-53\%$  respectivement)<sup>66</sup>, l'existence d'un mélange entre les phases Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (en proportion 1/1) améliore aussi considérablement la sélectivité en propène par rapport aux phases pures considérées séparément. Ces résultats suggèrent l'existence d'un effet de synergie entre les deux phases. Les auteurs attribuent cet effet à une modification des propriétés redox, de la basicité (d'après Kung et al. Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> est basique<sup>108</sup>) et probablement du type d'oxygène impliqué dans la déshydrogénation<sup>66</sup>.

## b) Systèmes VPO

Les matériaux massiques mixtes au vanadium et au phosphore (VPO) sont connus comme catalyseurs de transformation d'hydrocarbures depuis leur utilisation industrielle dans la conversion du n-butane en anhydride maléique<sup>40, 83</sup>. L'aspect particulier de ces catalyseurs résulte de la formation *in situ* en température de la phase active à partir des précurseurs hydratés<sup>83</sup>. L'oxydation du butane est catalysée par la face (100) de la phase active (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Celle-ci est constituée de dimères d'octaèdres  $V^{IV}O_6$  joints par des arêtes et présentant des groupements vanadyle dont les oxygènes sont répartis en position trans par rapport aux ions vanadium voisins. Des ions pyrophosphate assurent le lien entre les entités réparties dans des feuillets empilés<sup>110</sup> (**Figure I-12**). Une telle organisation d'entités identiques en surface a été qualifiée de « single site » par Zanthoff et al. sur la base d'échanges isotopiques par l'oxygène  $^{18}O_2$ <sup>37</sup>

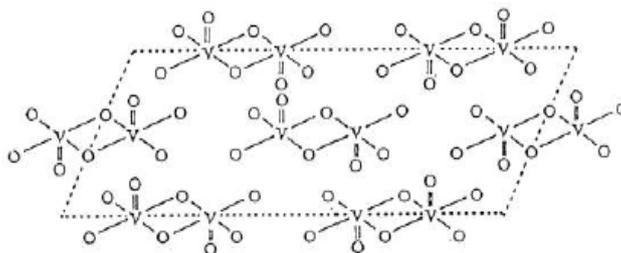


Figure I-12 : Représentation de la surface du plan (100) de la phase  $(VO)_2P_2O_7$ <sup>110</sup>

L'insaturation de coordination de la moitié des atomes de vanadium en surface génère des sites acides de Lewis forts. Les anions phosphate en dehors du plan de cette surface adsorbent  $H_2O$  pour former des acides de Brønsted. Le caractère acide de ce système augmente avec la distorsion de la liaison V-O-P. Dans le cas de l'oxydation du butane, la molécule de butane est activée par les sites acides de Lewis forts de vanadium de faible degré d'oxydation ( $V^{4+}$ )<sup>37</sup> et est oxydée par l'oxygène du groupement vanadyle ( $V=O$ ) voisin pour former l'anhydride maléique.

Concernant la réaction d'ODHP, une étude récente a été menée par Valero-Romero et al.<sup>40</sup> sur des systèmes VPO à morphologie sphérique synthétisés à l'aide d'un template de cellulose. Les auteurs montrent que les matériaux contenant de plus grandes quantités de phosphore présentent une bonne sélectivité en propène (80-50 %) entre 500-550 °C mais avec de faibles taux de conversion (5-10 %). A 600 °C, la conversion en propane augmente, mais l'oxydation totale devient alors significative. La présence de phosphore au sein du matériau contribue à l'augmentation du nombre d'espèces réduites  $V^{4+}$  par la formation d'une phase  $(VO)_2P_2O_7$  en surface qui favorise la sélectivité en propène. En revanche, en présence d'une faible quantité de phosphore, une plus importante quantité d'espèces  $V^{5+}$  est détectée par XPS, ce qui indique la présence d'oxyde de vanadium  $V_2O_5$  et d'espèces oxydées VPO telles que  $VOPO_4$  moins sélectives en propène<sup>40</sup>. Ces études montrent que le rapport P/V est donc un facteur important pour contrôler les propriétés redox et acido-basiques des catalyseurs VPO<sup>58</sup>. Le rôle bénéfique du phosphore a ainsi été décrit comme un « isolant stérique de sites actifs »

capable de limiter la nucléarité des entités vanadium, protégeant de fait, le substrat de la suroxydation<sup>87</sup>.

Le comportement de ce système a aussi été analysé par le biais de l'influence de ses propriétés acides<sup>58, 64</sup>. Le fait que les performances de ce système restent très limitées en termes de sélectivité en propène pourrait être lié à une trop forte acidité de surface<sup>58</sup>. En couplant l'adsorption-désorption de pyridine avec des expériences *operando* sur un catalyseur VPO, Savary et al.<sup>64</sup> ont suivi l'influence de l'empoisonnement des sites acides de Lewis sur la sélectivité de la réaction. Ces auteurs concluent que l'acidité de Lewis est responsable de la formation de CO<sub>x</sub> tandis que la formation du propène serait liée aux sites acides de Brønsted formés pendant la réaction.

#### IV. Cas des hydroxyapatites

Les hydroxyapatites modifiées par des éléments à caractère redox ont récemment été proposées comme un système prometteur pour les réactions d'ODH<sup>55, 61, 111</sup>. L'originalité de ce système est que le vanadium y est soit déposé en surface par imprégnation du support, soit incorporé au sein de la charpente de l'hydroxyapatite en substitution des sites du phosphore. Dans l'objectif de mieux cerner les particularités de ce système que nous étudierons pour la réaction d'ODHP dans le cadre de cette thèse, ses principales caractéristiques structurales à l'origine de ses propriétés intéressantes dans différents domaines, y compris la catalyse vont être décrites dans cette section.

##### 1. Structure

De la famille des phosphates de calcium, l'hydroxyapatite (HAp) de formule générale Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH) est usuellement écrite sous la formulation Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> pour mettre en évidence la présence de deux groupements unitaires par maille (**Figure I-13 a**).

La plupart des hydroxyapatites bio-minérales cristallisent en symétrie hexagonale de groupe spatial  $P6_3/m$  ( $a = b = 9,36-9,64 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,78-6,90 \text{ \AA}$ )<sup>112</sup> et plus rarement en symétrie monoclinique  $P2_1/b$  ( $a = 9,42 \text{ \AA}$ ,  $b = 2a$ ,  $c = 6,88 \text{ \AA}$  et  $\beta = 120^\circ$ )<sup>113</sup>. La symétrie est dépendante des conditions de synthèse et de la température. L'obtention d'une phase hexagonale résulte de la transformation à haute température via une transition ordre/désordre de la phase monoclinique<sup>113</sup>.

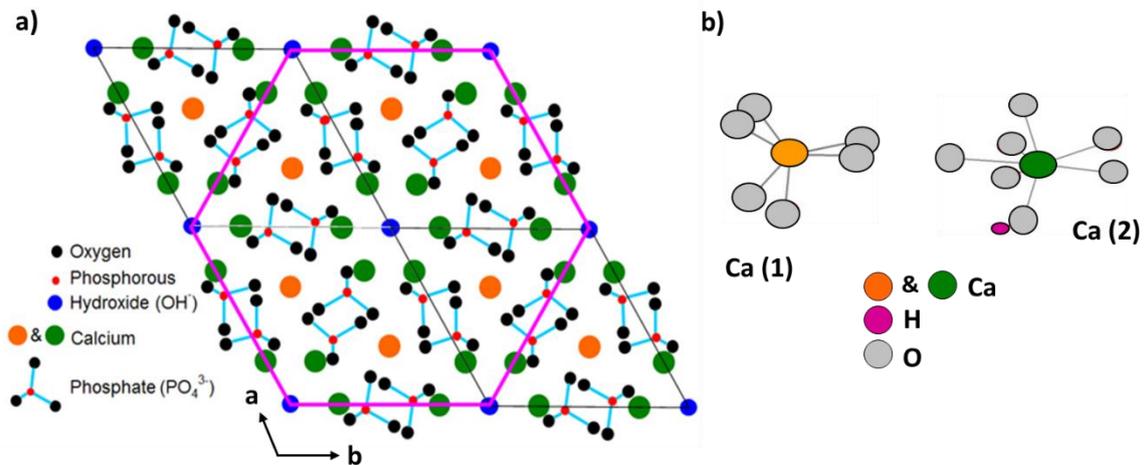


Figure I-13 : a) Structure de la maille hexagonale d'hydroxyapatite en projection suivant l'axe  $c$  et b) représentation de l'environnement des deux types de sites cationiques  $\text{Ca}^{2+}$  dans l'HAp.

La structure cristalline idéale de l'HAp est constituée de tétraèdres d'ions phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), d'ions hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) et d'ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) pour un rapport stœchiométrique  $\text{Ca}/(\text{P}+\text{V}) = 1,67$ . Une des particularités structurales de l'HAp est de présenter deux sites cationiques distincts : les premiers notés Ca (1) sont hexacoordonnés exclusivement avec des atomes d'oxygène des groupements phosphate alors que les seconds Ca (2) sont liés à sept oxygènes donc l'un est issu d'un groupe hydroxyle (**Figure I-13 b**). Les groupements hydroxyles s'organisent sous forme de colonnes dans des tunnels parallèles à l'axe  $c$  ( $\varnothing = 0,27$  nm) et sont situés au centre de triangles constitués d'ions calcium (**Figure I-14 a**).

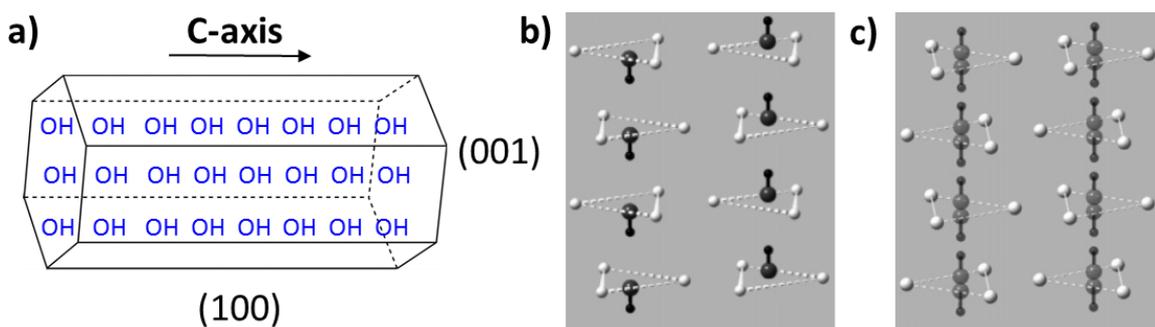


Figure I-14 : Distribution des groupements hydroxyle selon l'axe  $c$  dans les tunnels du réseau apatitique et orientation des protons des groupements  $\text{OH}^-$  entre les triangles de calcium selon la structure a) monoclinique ou b) hexagonale.<sup>113</sup>

Suivant la structure cristalline de l'HAp considérée, l'empilement des ions  $\text{OH}^-$  peut varier. Dans le cas d'une HAp cristallisée en système monoclinique qui se distingue du système hexagonal par le doublement de la longueur de l'axe  $b$ , les protons au sein d'une même colonne

sont tous orientés selon la même direction supérieure (up) ou inférieure (down) dans le plan parallèle à l'axe  $c$  tandis que les protons de deux colonnes adjacentes sont orientés dans des directions opposées créant ainsi un réseau monoclinique cristallin (**Figure I-14 b**). Dans une HAp de structure hexagonale, les protons des hydroxyles sont aléatoirement localisés en position supérieure (up) ou inférieure (down) par rapport à l'anion oxyde  $O^{2-}$  donnant lieu à un arrangement antiparallèle (**Figure I-14 c**)<sup>113-115</sup>.

La charpente des hydroxyapatites est particulièrement flexible et permet de nombreuses substitutions cationiques sur les sites du calcium et anioniques sur les sites des hydroxyles et des anions phosphate. La substitution par des ions de charge identique aux sites de référence ( $Ca^{2+}$  par la série des alcalino-terreux<sup>116</sup>,  $Cu^{2+}$ <sup>117</sup>,  $Co^{2+}$ <sup>99</sup>... ;  $OH^-$  par  $F^-$ <sup>118</sup>,  $Cl^-$ ... ,  $(PO_4)^{3-}$  par  $(VO_4)^{3-}$ <sup>119, 120</sup>...) dépend essentiellement de la taille respective des ions et de la méthode de synthèse<sup>121</sup>. Les hydroxyapatites ont aussi une affinité particulière pour l'incorporation d'ions de charges différentes, notamment pour les ions carbonates  $(CO_3)^{2-}$ <sup>122</sup>. C'est notamment le cas pour les apatites d'origines biologiques qui peuvent comporter jusqu'à 5% wt de carbonates. Ces ions  $CO_3^{2-}$  sont localisés sur les sites des  $OH^-$  (carbonates de type A) ou des  $(PO_4)^{3-}$  (carbonates de type B). Pour contrebalancer les différences de charges, des lacunes sur les sites des  $OH^-$  vont être formées. De même l'incorporation d'ions hydrogénophosphate à cœur sur les sites des ions phosphate va induire des lacunes cationiques sur les sites du calcium. L'ensemble de ces défauts est à l'origine d'une grande variabilité de la structure en termes de stœchiométrie : une étude réalisée au LRS a récemment montré que la formule générale des hydroxyapatites correspond à  $Ca_{10-x-B} \square_{Cax+B} (PO_4)_{6-x-B} (HPO_4)_x (CO_3)_{A+B} (OH)_{2-x-2A-B} \square_{OHx+A+B}$ , avec  $Ca/P = (10-x-B)/(6-B)$  qui peut finalement varier entre 1.5 (sous stœchiométrie) et 1.8 (sur stœchiométrie)<sup>123</sup>. Cette modularité de composition est un élément crucial qui gouverne l'ensemble des propriétés des HAPs dans leurs différents domaines d'applications.

## 2. Applications des hydroxyapatites

### a) Domaine biologique

L'hydroxyapatite est connue pour être la composante minérale principale des os et des dents. Du fait de ses excellentes propriétés de biocompatibilité et de bioactivité, les HAPs sont des biomatériaux très utilisés dans le secteur pharmaceutique et médical<sup>124</sup>. Notamment, l'HAP est intéressante en tant que vecteur de médicaments grâce à une nanostructure à porosité

contrôlée permettant le relargage de principes actifs vers des cellules cibles<sup>124-126</sup>. En raison de ses capacités ostéoconductive et ostéoinductive, les HAps sont aussi utilisées dans le processus de régénération osseuse (remplacement d'un défaut osseux ou substitution) comme supports biocéramiques alternatifs en remplacement des biomatériaux inertes tels que l'alumine ou la zircone<sup>127</sup>. En effet, au cours de la colonisation cellulaire et tissulaire, l'HAp assure une liaison interfaciale entre l'implant (à base de titane) et les tissus environnants conduisant ainsi à une bonne fixation<sup>128, 129</sup>. Ces matériaux sont aussi très largement utilisés comme implants dentaires ou encore oculaires<sup>129</sup>.

## b) Applications en chimie

### i. Propriété d'adsorption

Du fait de leur capacité d'échanges d'ions, ces matériaux se sont récemment révélés être des candidats prometteurs en tant qu'adsorbants de métaux lourds (Cu, Cd, Co, Pb, Zn, Hg, As, ou Ni), mais aussi de molécules organiques et de colorants pour la dépollution des eaux et des sols contaminés<sup>130, 131</sup>. Les particules d'HAp magnétiques contenant du Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont notamment l'un des adsorbants les plus populaires de ce type de système permettant la séparation de nano-adsorbants<sup>130, 132</sup>. Ces propriétés remarquables d'adsorption permettent aussi l'utilisation des HAps en chromatographie pour la séparation de protéines ou autres biomolécules<sup>133</sup>.

La spéciation de différents types de carbonates dans les squelettes fossiles humains ou animaux sur différents sites archéologiques ont permis de définir la nature des aliments ingérés, de reconstituer ainsi la flore et remonter aux données climatiques des lieux concernés<sup>134, 135</sup>, ce qui confère à l'étude ces matériaux une place particulière dans le domaine de la paléontoclimatologie.

### ii. Propriétés de conduction

Les possibles substitutions cationiques ou anioniques par des éléments redox ainsi que la configuration singulière des groupements hydroxyle au sein des tunnels dotent les HAps d'excellentes propriétés conductrices (électronique et ionique). Dans ce contexte, d'autres applications des HAps se développent aujourd'hui concernant leurs rôles comme capteurs de gaz de composés organiques volatiles (VOC)<sup>136, 137</sup> ainsi qu'en tant qu'élément conducteur membranaire échangeur de protons intervenant dans les dispositifs de piles à combustible<sup>138-</sup>

<sup>140</sup>. Un état de l'art plus approfondi relatif aux propriétés conductrices des HAp sera détaillé dans le **chapitre III**.

La variabilité des HAp en termes de composition est aussi à l'origine de leurs propriétés catalytiques, tant dans le domaine de la catalyse acido-basique, qu'en catalyse bi fonctionnelle redox et acido-basique.

### iii. Catalyse acido-basique

Avec une structuration de surface particulière présentant à la fois des sites actifs acides et basiques, les HAp ont fait récemment l'objet de nombreuses recherches dans le domaine de la catalyse hétérogène. En effet, l'intérêt de ces matériaux s'est étendu au secteur de la catalyse hétérogène soit comme support de phase active, soit comme phase active en catalyse acido-basique ou bien comme catalyseur bi-fonctionnel aux propriétés acido-basiques/redox. La capacité à moduler les propriétés acido-basiques des HAp en modifiant le rapport Ca/P en font des catalyseurs intéressants pour des réactions dont le rendement et la sélectivité vis-à-vis des produits souhaités dépendent en grande partie de l'équilibre entre ces sites actifs acido-basiques<sup>141</sup>. Selon les travaux réalisés au LRS, cette modularité induite par la stœchiométrie est notamment liée à la variation de concentration en ions OH<sup>-</sup> que nous avons identifiés comme sites basiques au sein de ces matériaux. La balance acido-basique est aussi dépendante de l'accessibilité relative en surface de deux catégories de sites acides, des cations Ca<sup>2+</sup> (acidité de Lewis) versus PO-H terminaux (acidité de Brønsted)<sup>142</sup>. Dans ce contexte, ces matériaux ont été utilisés dans diverses réactions plutôt liées à la catalyse acide, telles que la déshydratation des alcools<sup>99, 141, 143</sup>, l'alkylation de Friedel-Crafts<sup>144</sup> et les réactions de Diels-Alder<sup>145</sup>, la réaction de gaz à l'eau (Water Gas Shift : WGS)<sup>48, 146</sup>, ou à la catalyse basique telles que la déshydrogénation des alcools<sup>99, 143</sup>, les réactions d'additions de Michael<sup>147</sup>, les réactions de condensation de Knoevenagel<sup>148</sup>, et enfin à celles requérant une bi-fonctionnalité acide et basique. C'est en particulier le cas de la réaction de Guerbet qui consiste à convertir l'éthanol en *n*-butanol.<sup>149</sup> Selon les travaux réalisés au LRS, des ions OH<sup>-</sup> basiques en association avec les cations acides de calcium, lorsqu'ils sont accessibles en surface, limitent la réaction à la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde, alors que l'implication conjointe des ions OH<sup>-</sup> basiques avec des PO-H acides permet la formation de *n*-butanol<sup>142</sup>.

## iv. Catalyse bi-fonctionnelle acido-basique/redox

L'ajout d'un élément de transition ( $V^{55, 120}$ ,  $Cr^{150}$ ,  $Fe^{65}$ ,  $Co^{99, 151, 152}$ ,  $Cu^{117}$ ) a permis de conférer des propriétés redox additionnelles à ces matériaux en plus de leurs propriétés acido-basiques intrinsèques. En particulier, les catalyseurs d'HAp modifiés par du vanadium ont été étudiés pour l'oxydation aérobie des alcools propargyliques en composés carbonyle sous pression atmosphérique d'oxygène<sup>153</sup>, la réaction de Michael en phase liquide<sup>154</sup> et la condensation d'aldol<sup>154</sup>.

Outre ces réactions, la combinaison des propriétés acido-basiques et redox des HAp en présence de l'élément vanadium a été plus particulièrement investie dans le domaine des réactions d'oxydation déshydrogénante d'alcanes tels que le propane<sup>111</sup>, le *n*-pentane<sup>155</sup>, l'heptane<sup>55</sup> et le *n*-octane<sup>61, 156</sup>. Dans ce contexte, deux types de systèmes catalytiques peuvent alors se distinguer, à savoir les systèmes supportés où le vanadium est imprégné en surface du support apatitique pouvant conduire à des espèces actives du vanadium présentant différentes nucléarités (V-HAp),<sup>55, 61, 155</sup> et les systèmes massiques où le vanadium est incorporé au sein de la structure en substitution des groupements phosphate conduisant à une solution solide de formule générale  $(Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(VO_4)_x(OH)_2)^{111, 119, 157}$ .

Les systèmes V-HAp supportés sont généralement obtenus par imprégnation « humide » du support par une solution aqueuse concentrée en précurseur de vanadium ( $NH_4VO_3$ ), après évaporation de l'excédent d'eau suivie d'étapes de séchage et de calcination sous air du solide. En catalyse d'ODHP, la présence de vanadium en surface permettrait de multiplier d'un facteur 2 la conversion en propane et la sélectivité en propène par rapport au support nu et ce pour de faibles teneurs en vanadium (de 1 à 5 % wt  $V_2O_5$ )<sup>158, 159</sup>. Comme observé généralement dans le cas des systèmes supportés, l'augmentation de la concentration en vanadium tend à limiter les performances avec la formation en surface d'entités polymériques étendues qui affecteraient la réductibilité du catalyseur. Des études de profils  $H_2$ -TPR ont montré que la réduction du vanadium supporté sur HAp intervient à plus basse température pour des teneurs inférieures ou égales à la monocouche que pour des teneurs supérieures en vanadium (15 wt %  $V_2O_5$ ), qui conduisent à la formation de  $V_2O_5$  cristallin<sup>155</sup>. Sur un tel système, selon Sugiyama, le clivage de la liaison C-H s'effectue plus rapidement et les atomes d'oxygène sont plus labiles avec le système HAp qu'avec un support  $CaO$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$  ou  $CaSO_4$ .<sup>160</sup> Ceci suggère l'existence de propriétés spécifiques de l'hydroxyapatite qui seraient bénéfiques à la réaction. Les travaux rapportés suggèrent que la réactivité des HAp en catalyse

d'ODHP serait associée à des espèces actives des oxygènes dérivés des OH<sup>-</sup><sup>55</sup>. Il a notamment été rapporté par l'équipe de Sugiyama et al. que les hydrogènes des groupements hydroxyle peuvent être échangés avec du deutérium provenant des sondes D<sub>2</sub>O et CH<sub>3</sub>OD<sup>151, 152</sup>. Il est souligné que l'augmentation de la capacité d'échange H-D dans les HAp entraîne une amélioration de la formation d'une espèce active d'oxygène qui contribuerait directement à l'extraction de l'hydrogène de l'alcane au cours de la réaction<sup>151, 152</sup>.

Outre cette propriété apportée par le support, les espèces vanadates, comme on l'a déjà vu pour les supports oxyde, constituent en tant que tel un site actif en catalyse redox, et sa présence en surface peut aussi modifier la balance acide par l'introduction en surface d'acidité de Lewis (groupement vanadyle insaturé) et / ou d'acidité de Brønsted (VO-H)<sup>158</sup>. La balance acido-basique est aussi modulée selon la nature du cation présent au sein de la charpente apatitique. Selon des études TPD-NH<sub>3</sub>, l'acidité totale du catalyseur décroît selon l'ordre VMg-HAp, VSr-HAp, VCa-HAp et VBa-HAp<sup>55, 61</sup>. Selon ces auteurs, une forte interaction entre les sites VO<sub>x</sub> et les supports HAp améliore les échanges redox et favorise l'activité<sup>158</sup>. Cet exemple met une fois de plus en avant l'importance des liaisons M<sup>n+</sup>-O-support dans les systèmes supportés et leur rôle dans l'insertion d'oxygène réticulaire dans les produits de réaction.

Quelques études concernent les HAp substituées par le vanadium Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>. Dans ce cas, le vanadium incorporé est réparti au sein du réseau sous forme d'entités vanadate (VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) tétraédriques isolées<sup>111, 119, 157</sup>. En raison de la difficulté soulignée quant à la capacité à incorporer le vanadium dans la structure apatitique au-delà d'un taux de substitution de 13 % (soit  $x$  de 0,78), seules des faibles teneurs en vanadium ont été évaluées en ODHP jusqu'à présent<sup>111</sup>. On note aussi que l'incorporation de vanadium s'accompagne d'une diminution du rapport Ca/(P+V). Néanmoins, il est rapporté que, dans les mêmes conditions opératoires, les HAp faiblement substituées par du vanadium sont des catalyseurs plus sélectifs en propène que leurs homologues supportés.<sup>111</sup>. Du fait du manque de caractérisations effectuées sur ce système, le mode de fonctionnement de ce système demeure incertain<sup>111</sup>.

## V Conclusion

La réaction d'oxydation déshydrogénante du propane répond à une problématique économique importante pour développer une nouvelle voie d'obtention du propène. Cette

réaction est très exigeante et les enjeux pour atteindre un rendement élevé en propène se concentrent autour :

- de l'activation de la liaison C-H du propane à température modérée,
- de la réversibilité des échanges redox,
- du contrôle de la sélectivité
- du contrôle des échanges thermiques au sein du réacteur (éviter les points chauds).

Pour atteindre ces objectifs, et à travers la description des systèmes à base de vanadium étudiés dans la littérature pour la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane, on retrouve les problématiques que Grasselli a énoncé comme étant les sept principes gouvernant la catalyse d'oxydation sélective à savoir : i) la nature des anions oxygénés de réseau, ii) les propriétés redox de l'oxyde métallique, iii) la structure, iv) la coopération des phases dans le cas de catalyseurs multi-composants ou supportés, v) la multifonctionnalité en termes d'activation et d'insertion, vi) l'isolation du site actif et enfin vii) la force de la liaison métal-oxygène<sup>85, 86</sup>.

Malgré ces bases conceptuelles, il demeure de nombreux éléments contradictoires dans la littérature quant (i) au bénéfice ou non d'espèces monomères isolées, (ii) au rôle joué par les entités vanadyle, liaisons V-O-V ou V-O-support, (iii) à l'aptitude du système vis-à-vis des échanges redox, ou encore (iv) à l'influence des propriétés acido-basiques. En particulier, on peut souligner que même si les systèmes supportés visent à optimiser la dispersion du vanadium, la nucléarité des entités déposées par imprégnation est difficile à contrôler, ce qui rend ces systèmes complexes à étudier. En dépit d'un effet coopératif parfois amené par les interactions métal support, la présence du métal de transition uniquement en surface prive cependant le système d'une contribution du cœur du matériau via une diffusion à cœur des oxygènes réticulaires. Pourtant le contrôle de l'environnement local du vanadium est un élément essentiel, et le concept de « single site » usuellement réservé au domaine de la catalyse supportée, a même été étendu à la description du mode de fonctionnement de catalyseurs massiques tel que le système VPO qui est constitué uniquement de dimères de vanadium. Au sein du système VMgO, les deux phases qui se disputent le titre de phase active dans la littérature ( $Mg_3V_2O_8$  et  $Mg_2V_2O_7$  avec des monomères ou dimères tétraédriques isolés respectivement) pourraient répondre aux critères du « single site », mais plusieurs phases co-existent dans le système réel. A ce titre, l'étude de l'hydroxyapatite substituée par le vanadium, à condition que sa teneur puisse être augmentée par rapport aux travaux rapportés jusqu'alors,

constitue un cas d'étude intéressant. Par ailleurs, bien que jouant un rôle indéniable tant sur l'activation du propane que sur la sélectivité en propène, les propriétés acido-basiques des catalyseurs d'ODHP ont très peu été étudiées de ce point de vue. Là encore, compte tenu de la co-existence de sites à la fois acides et basiques en surface de l'HAp, l'étude de ce système pourrait permettre de mieux rendre compte notamment de l'importance de la basicité dans le fonctionnement d'un catalyseur d'ODHP.

## Références

1. E. V. Kondratenko, *Topics in Catalysis*, 2013, **56**, 858-866.
2. J. C. Védrine and I. Fechete, *Comptes Rendus Chimie*, 2016, **19**, 1203-1225.
3. B. Farin, P. Eloy, P. Poleunis, M. Devilliers and E. M. Gaigneaux, *Catalysis Science & Technology*, 2016, **6**, 6046-6056.
4. P. C. Bruijninx and B. M. Weckhuysen, *Angew Chem Int Ed Engl*, 2013, **52**, 11980-11987.
5. Engie, 2016, **Edition 2016**, 1-154.
6. I. E. A. Résumé, 2016, 1-11.
7. BP, 2016, 1-48.
8. I. E. A. Résumé, 2012, 1-10.
9. J. J. Siirola, *AIChE Journal*, 2014, **60**, 810-819.
10. J. D. Hughes, *Nature*, 2013, **494**, 307-308.
11. R. S. Middleton, R. Gupta, J. D. Hyman and H. S. Viswanathan, *Applied Energy*, 2017, **199**, 88-95.
12. E. E. Stangland, Irvine, California, 2014.
13. J. J. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez and B. M. Weckhuysen, *Chem Rev*, 2014, **114**, 10613-10653.
14. Z. J. Zhao, C. C. Chiu and J. Gong, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 4403-4425.
15. J. S. Plotkin, The Propylene Gap: How Can It Be Filled?, [www.acs.org/content/acs/en/pressroom/cutting-edge-chemistry/the-propylene-gap-how-can-it-be-filled.html](http://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/cutting-edge-chemistry/the-propylene-gap-how-can-it-be-filled.html).
16. J. C. Vedrine, *Journal of Energy Chemistry*, 2016, **25**, 936-946.
17. I. Markit, Chemical Economics Handbook Propylene, [www.ihs.com/products/propylene-chemical-economics-handbook.html](http://www.ihs.com/products/propylene-chemical-economics-handbook.html).
18. C. A. Carrero, R. Schloegl, I. E. Wachs and R. Schomaecker, *ACS Catalysis*, 2014, **4**, 3357-3380.
19. J. Bricker, *Chemical Sciences and Technology Workshop on The Changing Landscape of Hydrocarbon Feedstocks for Chemical Production: Implications for Catalysis*, 2016.
20. A. Akah and M. Al-Ghrami, *Applied Petrochemical Research*, 2015, **5**, 377-392.
21. E. Mazoyer, K. C. Szeto, J. M. Basset, C. P. Nicholas and M. Taoufik, *Chem Commun (Camb)*, 2012, **48**, 3611-3613.
22. CBI, 2014.
23. S. Lwin and I. E. Wachs, *ACS Catalysis*, 2014, **4**, 2505-2520.
24. H. M. Torres Galvis and K. P. de Jong, *ACS Catalysis*, 2013, **3**, 2130-2149.
25. P. Tian, Y. Wei, M. Ye and Z. Liu, *ACS Catalysis*, 2015, **5**, 1922-1938.
26. I. Amghizar, L. A. Vandewalle, K. M. Van Geem and G. B. Marin, *Engineering*, 2017, **3**, 171-178.
27. C. Boswell, On-purpose technologies ready to fill propylene gap, [www.icis.com/resources/news/2012/04/16/9549968/on-purpose-technologies-ready-to-fill-propylene-gap/](http://www.icis.com/resources/news/2012/04/16/9549968/on-purpose-technologies-ready-to-fill-propylene-gap/).
28. T. Potter, personal communication.
29. O. O. James, S. Mandal, N. Alele, B. Chowdhury and S. Maity, *Fuel Processing Technology*, 2016, **149**, 239-255.
30. UOP, 2015.
31. UOP, 2004.
32. Z. Nawaz, *Reviews in Chemical Engineering*, 2015, **31**, 1-24.
33. V. S. Arutyunov, V. I. Savchenko, I. V. Sedov, A. V. Nikitin, R. N. Magomedov and A. Y. Proshina, *Russ. Chem. Rev.*, 2017, **86**, 47-74.

34. X. K. Zhang, Q. X. Luo, J. G. Chen, Z. W. Liu and Z. T. Liu, *25<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting*, 2017.
35. R. X. Valenzuela and V. C. Corberan, *Topics in Catalysis*, 2000, **11/12**, 153-160.
36. F. Cavani, N. Ballarini and A. Cericola, *catalysis Today*, 2007, **127**, 113-131.
37. H. W. Zanthoff, S. A. Bucholz, A. Pantazidis and C. Mirodatos, *Chemical Engineering Science*, 1999, **54**, 4397-4405.
38. T. Blasco and J. M. L. Nieto, *Applied Catalysis A: General*, 1997, **157**, 117-142.
39. E.A. Mamedov and V. C. Corberan, *Applied Catalysis A: General*, 1995, **127**, 1-40.
40. M. J. Valero-Romero, A. Cabrera-Molina, M. O. Gomero-Pérez, J. Rodriguez-Mirasol and T. Cordero, *Catalysis Today*, 2014, 233-241.
41. Ph. Bastian, M. Genet, L. Dana, D. Acosta, P. Ruiz and B. Delmon, *New developments in selective oxidation by heterogeneous catalysis*, 1992, **72**, 267-278.
42. M. A. Vannice, *Catalysis Today*, 2007, **123**, 18-22.
43. J. C. Vedrine, J. M. M. Millet and J. C. Volta, *Catalysis Today*, 1996, **32**, 115-123.
44. P. Mars and D. W. v. Krevelen, *Chemical Engineering Science*, 1954, **3**, 41-59.
45. D. Shee, T. Rao and G. Deo, *Catalysis Today*, 2006, **118**, 288-297.
46. J. Haber and E. M. Serwicka, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1987, **35**, 369-379.
47. R. Grabowski, *Catalysis Reviews*, 2006, **48**, 199-268.
48. N. Ballarini, A. Battisti, F. Cavani, A. Cericola, C. Cortelli, M. Ferrari, F. Trifirò and P. Arpentiner, *Applied Catalysis A: General*, 2006, **307**, 148-155.
49. M. Hoj, T. Kessler, P. Baeto, A. D. Jensen and J. D. Grunwaldt, *Applied Catalysis A: General*, 2014, **472**, 29-38.
50. K. Chen, E. Iglesia and A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 646-653.
51. C. Zhao and I. E. Wachs, *Journal of Catalysis*, 2008, **257**, 181-189.
52. S. A. Al-Ghamdi and H. I. d. Lasa, *Fuel*, 2014, **128**, 120-140.
53. M. Sun, J. Zhang, P. Putaj, V. Caps, F. Lefebvre, J. Pelletier and J. M. Basset, *Chemical Reviews*, 2014, **114**, 981-1019.
54. A. Pantazidis, A. Auroux, J. M. Herrmann and C. Mirodatos, *Catalysis Today*, 1996, **32**, 81-88.
55. V. D. B. C. Dasireddy, S. Singh and H. B. Friedrich, *Catalysis Letters*, 2015, **145**, 668-678.
56. J. C. Védrine, *Catalysts*, 2016, **6**, 22.
57. J. Haber and W. Turek, *Journal of Catalysis*, 2000, **190**, 320-326.
58. S. Arias-Perez, R. Garcia-Alamilla, M. G. Cardenas-Galindo, B. E. Handy, S. Robles Andrade and G. Sandoval-Robles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 1215-1219.
59. J. C. Vedrine, *Topics in Catalysis*, 2002, **21**, 97-106.
60. G. Busca, E. Finocchio, G. Ramis and G. Ricchiardi, *Catalysis Today*, 1996, **32**, 133-143.
61. V. D. B. C. Dasireddy, S. Singh and H. B. Friedrich, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **421-422**, 58-69.
62. E. A. Mamedov, V. P. Vislovskii, R. M. Talyshinski and R. G. Rizayev, *New developments in selective oxidation by heterogeneous catalysis*, 1992, **72**, 379-386.
63. A. Auroux and A. Gervasini, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 6371-6379.
64. L. Savary, J. Saussey, G. Costentin, M. M. Bettahar, M. Gubelmann-Bonneau and J. C. Lavalley, *Catalysis Today*, 1996, **32**, 57-61.
65. M. Khachani, M. Kacimi, A. Ensuque, J. Y. Piquemal, C. Connan, F. Bozon-Verduraz and M. Ziyad, *Applied Catalysis A: General*, 2010, **388**, 113-123.
66. X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo and B. Delmon, *Journal of Catalysis*, 1994, **148**, 56-67.

67. A. Pantazidis, A. Burrows, C. J. Kiely and C. Mirodatos, *Journal of Catalysis*, 1998, **177**, 325–334.
68. P. Moriceau, A. Leboutellier, E. Bordes and P. Courtine, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 5735-5744.
69. I. Baldychev, R. J. Gorte and J. M. Vohs, *Journal of Catalysis*, 2010, **269**, 397-403.
70. V. Soenen, J. M. Herrmann and J. C. Volta, *Journal of Catalysis*, 1996, **159**, 410–417.
71. A. Guerrero Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, J. L. G Fierro, J. M. Herrmann and J. C. Volta, *New developments in selective oxidation by heterogeneous catalysis*, 1992, **72**, 203-212.
72. K. Fukudome, N. Ikenaga, T. Miyake and T. Suzuki, *Catalysis Science & Technology*, 2011, **1**, 987-998.
73. C. Oliva, S. Cappelli, I. Rossetti, N. Ballarini, F. Cavani and L. Forni, *Chemical Engineering Journal*, 2009, **154**, 131-136.
74. K. Chalupka, C. Thomas, Y. Millot, F. Averseng and S. Dzwigaj, *Journal of Catalysis*, 2013, **305**, 46-55.
75. S. Barman, N. Maity, K. Bhatte, S. Ould-Chikh, O. Dachwald, C. Haeßner, Y. Saih, E. Abou-Hamad, I. Llorens, J. L. Hazemann, K. Köhler, V. D' Elia and J. M. Basset, *ACS Catalysis*, 2016, **6**, 5908-5921.
76. P. Kube, B. Frank, S. Wrabetz, J. Krohnert, M. Havecker, J. Velasco-Velez, J. Noack, R. Schlogl and A. Trunschke, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 573–585.
77. A. Corma, J. M. Lopez Nieto, N. Paredes, M. Perez, Y. Shen, H. Cao and S. L. Siub, *New developments in selective oxidation by heterogeneous catalysis*, 1992, **72**, 213-220.
78. K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A. T. Bell and E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, 1999, **186**, 325-333.
79. L. T. Weng, P. Ruiz and B. Delmon, *Journal of Molecular Catalysis* 1989, **52**, 349-360.
80. A. Guerrero Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, P. Ferreira-Aparicio and J. C. Volta, *Catalysis Letters*, 1997, **45**, 113-118.
81. D. Siew Hew Sam, V. Soenen and J. C. Volta, *Journal of Catalysis*, 1990, **123**, 417-435.
82. S. Sugiyama, T. Hashimoto, Y. Morishita, N. Shigemoto and H. Hayashi, *Applied Catalysis A: General*, 2004, **270**, 253-260.
83. J. C. Védrine, *Applied Catalysis A: General*, 2014, **474**, 40-50.
84. L. Cheng, G. L. Ferguson, S. A Zygmunt and L. A. Curtiss, *Journal of Catalysis*, 2013, **302**, 31-36.
85. J. L. Callahan and R. K. Grasselli, *AIChE Journal*, 1983, **9**, 755-760.
86. R. K. Grasselli, *Topics in Catalysis*, 2001, **15**, 93-101.
87. M. R. Thompson and J. R. Ebner, *New developments in selective oxidation by heterogeneous catalysis*, 1992, **72**, 353-362.
88. A. Corma, L. N. J. M and N. Parades, *Journal of Catalysis*, 1993, **144**, 425-438.
89. K. Alexopoulos, M. F. Reyniers and G. B. Marin, *Journal of Catalysis*, 2012, **289**, 127-139.
90. X. Rozanska, R. Fortrie and J. Sauer, *J. Chem. C.*, 2007, **111**, 6041-6050.
91. J. M. H. Lo, Z. A. Premji, T. Ziegler and P. D. Clark, *J. Phys. Chem. C.*, 2013, **117**, 11258-11274.
92. N. H. Nguyen, T. H. Tran, M. T. Nguyen and M. C. Le, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2010, **110**, 2653-2670.
93. M. J. Cheng, K. Chenoweth, J. Oxgaard, A. van Duin and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, 2007, **111**, 5115-5127.
94. A. Dinse, B. Frank, C. Hess, D. Habel and R. Schomacker, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, **289**, 28–37.
95. I. E. Wachs, *Dalton Trans*, 2013, **42**, 11762-11769.

96. Z. Wu, H. S. Kim, P. C. Stair, S. Rugmini and S. D. Jackson, *J. phys. Chem. B.*, 2005, **109**, 2793-2800.
97. G. Liu, Z. J. Zhao, T. Wu, L. Zeng and J. Gong, *ACS Catalysis*, 2016, **6**, 5207-5214.
98. S. Sugiyama, N. Sugimoto, Y. Hirata, K. Nakagawa and K. I. Sotowa, *Phosphorus Research Bulletin* 2008, **22**, 13-16.
99. K. El Kabouss, M. Kacimi, M. Ziyad, S. Ammar, A. Ensuque, J. Y. Piquemal and J. Bozon-Verduraz, *J. Mater. Chem*, 2006, **16**, 2453-2463.
100. J. M. Thomas, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2012, **468**, 1884-1903.
101. M. A. Char, D. Patel, M.C. Kung and H. H. Kung, *Journal of Catalysis*, 1987, **105**, 483-498.
102. Z. Li, A. W. Peters, V. Bernales, M. A. Ortuno, N. M. Schweitzer, M. R. DeStefano, L. C. Gallington, A. E. Platero-Prats, K. W. Chapman, C. J. Cramer, L. Gagliardi, J. T. Hupp and O. K. Farha, *ACS Cent Sci*, 2017, **3**, 31-38.
103. X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo and B. Delmon, *Catalysis Letters*, 1994, **23**, 321-337.
104. J. C. Volta, M. Forissier, F. Theoba and T. P. Pham, 1981, 225-233.
105. K. Bruckman, R. Grabowski, J. Haber, A. Mazurkiewicz, J. Sloczynski and T. Wiltowski, *Journal of Catalysis*, 1987, **104**, 71-79.
106. M. Abon, J. Massardier, M. B, J. C. Volta, N. Floquet and O. Bertrand, *Journal of Catalysis*, 1992, **134**, 542-548
107. J. C. Volta and J. M. Tatibouet, *Journal of Catalysis*, 1985, **93**, 467-470.
108. M. A. Char, D. Patel and H. H. Kung, *Journal of Catalysis*, 1988, **109**, 463-467.
109. S. Sugiyama, T. Hashimoto, N. Shigemoto and H. Hayashi, *Catalysis Letters*, 2003, **89**, 229-233.
110. I. Matsumura, *New developments in selective oxidation by heterogeneous catalysis*, 1992, **72**, 247-254.
111. S. Sugiyama, T. Osaka, Y. Hirata and K. Sotowa, *Applied Catalysis A: General*, 2006, **312**, 52-58.
112. N. H. de Leeuw, J. R. Bowe and J. A. L. Rabone, *Faraday Discuss.*, 2007, **134**, 195-214.
113. O. Hochrein, R. Kniep and D. Zahn, *Chem. Mater*, 2005, **17**, 1978-1981.
114. T. Ikoma and A. Yamazaki, *Journal of materials science letters*, 1999, **18**, 1225– 1228.
115. M. Yashima, Y. Yonehara and H. Fujimori, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 25077-25087.
116. L. Medvecky, R. Stulajterova, L. Parilak, J. Trpcevska, J. Durisin and S. M. Barinov, *Colloids and surfaces A : Physiochem. Eng. Aspects*, 2006, **281**, 221–229.
117. Z. Qu, Y. Sun, D. Chen and Y. Wang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **393**, 182-190.
118. N. Horiuchi, J. Endo, K. Nozaki, M. Nakamura, A. Nagai, K. Katayama and K. Yamashita, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2013, **121**, 770-774.
119. C. Bauer Boechat, J. G. Eon, A. Malta Rossi, C. Andre de Castro Perez and R. A. d. S. S. Gil, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, **2**, 4225-4230.
120. S. Ogo, A. Onda and K. Yanagisawa, *Applied Catalysis A: General*, 2008, **348**, 129-134.
121. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2009, **52**, 51-59.
122. L. Silvester, J. F. Lamonier, R. N. Vannier, C. Lamonier, M. Capron, A. S. Mamede, F. Pourpoint, A. Gervasini and F. Dumeignil, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 11073.

123. M. Ben Osman, J. M. Krafft, Y. Millot, F. Averseng, T. Yoshioka, J. Kubo and G. Costentin, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, **2016**, 2709-2720.
124. H. Zhou and J. Lee, *Acta Biomater*, 2011, **7**, 2769-2781.
125. N. Horiuchi, M. Nakamura, A. Nagai, K. Katayama and K. Yamashita, *Journal of Applied Physics*, 2012, **112**, 074901-074906.
126. H.-W. Kim, J. C. Knowles and H.-E. Kim, *Biomaterials*, 2004, **25**, 1279-1287.
127. M. Vallet-Regi and J. M. Gonzalez-Calbet, *Progress in Solid State Chemistry*, 2004, **32**, 1-31.
128. H. Jena, Ch. Venkateswara Rao, F. Posey Eddy, J. Dooley and B. Rambabu, *Physica Status Solidi A*, 2009, **206**, 2536-2541.
129. S. R. Paital and N. B. Dahotre, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2009, **66**, 1-70.
130. Y. Wang, L. Hu, G. Zhang, T. Yan, L. Yan, Q. Wei and B. Du, *J Colloid Interface Sci*, 2017, **494**, 380-388.
131. Y. Yuan, L. Chai, Z. Yang and W. Yang, *Journal of Soils and Sediments*, 2017, **17**, 432-439.
132. Q. Zhang, S. Dan and K. Du, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, **56**, 8705-8712.
133. Y. Hou, C. J. Morrison and S. M. Cramer, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 3709-3716.
134. D. Roche, L. Segalen, Etienne Balan and S. Delattre, *Journal of Archaeological Science*, 2010, **37**, 1690-1699.
135. B. Reynard, C. Lecuyer and P. Grandjean, *Chemical Geology*, 1999, **155**, 233-241.
136. L. Huixia, L. Yong, T. Yanni, L. Lanlan, Z. Qing, L. Kun and T. Hanchun, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 3865-3874.
137. R. U. Mene, M. P. Mahabole, K. C. Mohite and R. S. Khairnar, *Materials Research Bulletin*, 2014, **50**, 227-234.
138. D. Liu, K. Savino and M. Z. Yates, *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**, 3941-3947.
139. X. Wei and M. Z. Yates, *Chemistry of Materials*, 2012, **24**, 1738-1743.
140. Y. Zhao, Z. Jiang, L. Xiao, T. Xu, S. Qiao and H. Wu, *Solid State Ionics*, 2011, **187**, 33-38.
141. D. Stošić, S. Bennici, S. Sirotin, C. Calais, J. L. Couturier, J. L. Dubois, A. Travert and A. Auroux, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **447-448**, 124-134.
142. M. Ben Osman, S. Diallo Garcia, J. M. Krafft, C. Methivier, J. Blanchard, T. Yoshioka, J. Kubo and G. Costentin, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2016, **18**, 27837-27847.
143. H. Monma, *Journal of Catalysis*, 1982, **75**, 200-203.
144. S. Sebtı, R. Tahir, R. Nazih and S. Boulaajaj, *Applied Catalysis A: General*, 2001, **218**, 25-30.
145. K. Mori, T. M. T. Hara, K. Ebitani and K. Kaneda, *J. AM. CHEM. SOC*, 2003, **125**, 11460-11461.
146. A. Venugopal and M. S. Scurrrell, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **245**, 137-147.
147. M. Gruselle, T. Kanger, R. Thouvenot, A. Flambard, K. Kriis, V. Mikli, R. Traksmaa, B. Maaten and K. Tõnsuaadu, *ACS Catalysis*, 2011, **1**, 1729-1733.
148. S. Sebtı, R. Tahir, R. Nazih, A. Saber and S. Boulaajaj, *Applied Catalysis A: General*, 2002, **228**, 155-159.
149. T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45**, 8634-8642.
150. C. Boucetta, M. Kacimi, A. Ensueque, J. Y. Piquemal, F. Bozon-Verduraz and M. Ziyad, *Applied Catalysis A: General*, 2009, **356**, 201-210.

151. S. Sugiyama, T. Shono, D. Makino, T. Moriga and H. Hayashi, *Journal of Catalysis*, 2003, **214**, 8-14.
152. S. Sugiyama and H. Hayashi, *International Journal of Modern Physics B*, 2003, **17**, 1476-1481.
153. Y. Maeda, Y. Washitake, T. Nishimura, K. Iwai, T. Yamauchi and S. Uemura, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 9031-9036.
154. S. K. T. Hara, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. J. a. K. Kaneda, *J. Org. Chem*, 2006, **71**, 7455-7462.
155. S. Singh and S. B. Jonnalagadda, *Catalysis Letters*, 2008, **126**, 200-206.
156. V. D. B. C. Dasireddy, H. B. Friedrich and S. Singh, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **467**, 142-153.
157. C. Bauer Boechat, J. Terra, J. G. Eon, D. E. Ellis and A. M. Rossi, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, **5**, 4290.
158. S. Sugiyama, N. Sugimoto, Y. Hirata, K. Nakagawa and K. I. Sotowa, *Phosphorus Research Bulletin*, 2008, **22**, 13-16.
159. T. O. Shigeru Sugiyama, Yohei Ueno and Ken-Ichiro Sotowa, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2008, **51**, 50-57.
160. S.Sugiyama, E. Nitta, H. Hayashi and J. B. Moffat, *Catalysis Letters*, 1999, **59**, 67-72.

## **Chapitre II:**

**Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite:**

**Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH  
durant l'étape de précipitation**

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

Ce chapitre a pour objectif la synthèse de solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  d'hydroxyapatite au sein de laquelle les ions vanadates substituent progressivement les ions phosphates. Jusqu'alors, argumentant de la difficulté à insérer le vanadium dans cette structure, seules des compositions correspondant à de très faibles teneurs en vanadium  $x \leq 0,78$ .<sup>25</sup> ont été évaluées en oxydation déshydrogénante du propane (ODHP). Pourtant, selon d'autres auteurs, il serait possible d'incorporer des fortes teneurs de vanadium au sein de la charpente, et la phase complètement substituée  $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ <sup>32, 33</sup> pourrait être synthétisée. On note cependant, que les ratios Ca/(P+V) obtenus par cette équipe sont très supérieurs (de 1,72 à 1,83)<sup>32</sup> à celui attendu pour des matériaux stœchiométriques (1,67). Un tel écart, attribué selon les auteurs à la présence de lacunes anioniques, pourrait être dû à l'incorporation d'ions carbonates, comme cela a été montré récemment dans le cas des hydroxyapatites classique.<sup>15</sup> Pour ce dernier système, il est connu que les conditions de synthèse, (nature des précurseurs, température, durée et vitesse d'agitation, nature de l'atmosphère et pH) influencent fortement les caractéristiques du matériau final, en particulier en termes de morphologie et de surface spécifique. Parmi ces paramètres, le contrôle du pH influe sur la teneur en carbonates, et donc sur la composition finales des HAs.<sup>15, 34, 35</sup> Bien qu'il soit communément admis que la précipitation des HAs intervient pour des valeurs élevées du pH,<sup>34, 36, 37</sup> de manière surprenante, aucune étude portant sur la préparation d'hydroxyapatites modifiées par le vanadium ne rapporte d'élément sur les conditions de pH appliquées au cours de la synthèse. Pour évaluer l'incidence de ce paramètre, un réacteur automatisé va être utilisé et deux protocoles différents de contrôle du pH du milieu de synthèse seront comparés. La spéciation du vanadium sera discutée selon le protocole de contrôle du pH et de la quantité de vanadium introduite. Les matériaux seront caractérisés par diffraction des rayons X, RMN du <sup>51</sup>V et du <sup>31</sup>P, Raman et spectroscopie UV-Vis.

Les résultats relatifs à ce chapitre ayant été récemment publiés dans la revue *Physical Chemistry Chemical Physics*, ce chapitre est présenté sous la forme de la publication, précédé du résumé en français. Une conclusion en français sera également fournie en fin de chapitre.

\*Les références mentionnées dans cette introduction portent les mêmes numéros que celles de l'article.

### **Résumé en français de la publication**

Si les hydroxyapatites modifiées au vanadium ( $V_x$ -HAp) sont des systèmes prometteurs pour la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane, l'incorporation de vanadium au sein du réseau apatitique reste limitée et conduit en outre à la formation d'hydroxyapatites sur-stœchiométriques. Dans ce premier chapitre, la synthèse par co-précipitation de solutions solides stœchiométriques  $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(VO_4)_x(OH)_2$  sera réalisée à l'aide d'un réacteur automatisé, en contrôlant le pH du milieu réactionnel par addition continue (première série  $V_x$ -HAp-pH-9) ou périodique (seconde série  $V_x$ -HAp-pH-per) de base  $NH_4OH$  au cours de l'étape de précipitation ou de l'étape de maturation respectivement. Il est démontré que les variations de pH induites par ces deux protocoles conduisent à des matériaux présentant une différence substantielle en termes de composition finale. Selon les diffractogrammes DRX et les affinements Rietveld, une solution solide  $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(VO_4)_x(OH)_2$  s'est révélée être exclusivement obtenue pour la première série de matériaux avec une valeur de  $x$  variant de 0 à 6. Une telle phase est également obtenue pour la seconde série mais uniquement pour des valeurs de  $x < 4$ . Pour des valeurs  $4 \leq x \leq 5,22$ , on obtient un mélange de phases  $Ca_{10}(PO_4)_{6-y}(VO_4)_y(OH)_2$  ( $y < x$ ) et  $Ca_2V_2O_7$ , alors que pour la valeur  $x = 6$  seule une phase  $Ca_2V_2O_7$  est formée. Selon le diagramme de spéciation du vanadium établi en fonction de la concentration en vanadium, dans les conditions particulières de synthèse mises en œuvre, la prédominance d'espèces polymériques est favorable à la formation préférentielle d'une phase  $Ca_2V_2O_7$ . Cependant, pourvu qu'une valeur de pH élevée soit maintenue, les espèces isolées  $VO_3(OH)_2$  restent prédominantes, ce qui explique l'incorporation d'espèces vanadate isolées dans la charpente de la HAp et le contrôle de la stœchiométrie avec des ratios  $Ca/(P+V)$  proches de 1,67. Cet arrangement optimal du vanadium au sein du réseau apatite sera illustré par des caractérisations de l'environnement local des espèces du phosphore et du vanadium par spectroscopie RMN  $^{31}P$  et  $^{51}V$ , Raman et UV-Visible.

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

Article paru dans : S. Petit, T. Gode, C. Thomas, S. Dzwigaj, Y. Millot, D. Brouri, J. M. Krafft, G. Rousse, C. Laberty-Robert and G. Costentin, Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, **19**, 9630-9640.

## I. Introduction

As calcium phosphate materials, hydroxyapatites (HAPs) are known to be the main mineral component of bones and teeth. Because of their high biocompatibility and biodegradability, they are promising candidates for biomedical applications such as bone tissue engineering,<sup>1, 2</sup> drug vectors<sup>3, 4</sup> and fluorescent probes for optical imaging.<sup>5</sup> In line with these biomedical targets; HAPs have been mainly studied for their interaction with small representative molecules (citrate,<sup>6</sup> polyaspartate,<sup>7</sup> or amino acid<sup>8</sup>). More recently, hydroxyapatites have also met a raising interest for their use as heterogeneous catalysts due to their tunable properties.<sup>9-13</sup>

With a generic  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  formula, HAPs exhibit a flexible hexagonal crystal structure (space group  $P6_3/m$ ), built up from phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) tetrahedra surrounded by two cationic sites of calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) and resulting in the formation of channels along the c-axis in which hydroxyl groups ( $\text{OH}^-$ ) are stacked.<sup>14</sup> Whereas the ideal composition of this system is associated to a stoichiometric molar Ca/P ratio of 1.67, HAPs are very often obtained as non-stoichiometric compounds due to the ability of their lattice to incorporate carbonates,<sup>15</sup> resulting in tuning their acid-base properties.<sup>11, 16</sup> Indeed, HAPs reveal a catalytic reactivity particularly sensitive to their bulk composition despite the reaction occurs on the surface of the catalyst.<sup>11, 12, 15, 17, 18</sup> In addition to the tuning of the acid-base properties,<sup>15</sup> HAPs can also be modified by redox heteroatoms thus leading to bifunctional materials exhibiting both acid-base and redox properties.<sup>19-23</sup> In particular, vanadium-modified HAPs have been found of interest in the oxidation of numerous alkanes and alcohols<sup>24-29</sup> or in C-C bond-forming reactions.<sup>30, 31</sup> To date, vanadium has been deposited mostly on the surface of HAPs using an impregnation method.<sup>27, 28</sup> Few reports deal with the influence of the vanadium content in  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  solid solutions, which is expected to promote a synergy between redox and acid-base properties. Up to now, attempts to evaluate the oxidative dehydrogenation of propane (ODPH) were strictly restricted to low vanadium contents due to the difficulty of substituting phosphates by vanadates, leading to value of  $x \leq 0.78$ .<sup>25</sup> Despite other authors have claimed that high vanadium contents could be incorporated in HAPs,<sup>32</sup> as supported by the identification of the  $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$  phase,<sup>32, 33</sup> the catalytic properties of these highly-loaded V-HAPs materials

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

have not been investigated to our knowledge. Besides, it must be stressed that the Ca/(P+V) molar ratios of the materials synthesized by Boechat et al. were found to be substantially higher (from 1.72 to 1.83)<sup>32</sup> than that expected for stoichiometric HAps (1.67). Such a discrepancy, which was originally assigned to the presence of anionic vacancies, might also be indicative of the incorporation of carbonates as recently shown for classical HAps.<sup>15</sup> It is well known that for the classical hydroxyapatite system, the synthesis conditions (nature of the precursors, temperature, stirring time and reactor atmosphere, pH) greatly impact the final material, in particular in terms of morphology and surface areas. Among these parameters, the pH control during synthesis is of the utmost importance since it impacts the carbonate content, and thus the final composition of HAps.<sup>15, 34, 35</sup> It is commonly accepted that the precipitation of HAps occurs under high pH conditions.<sup>34, 36, 37</sup> Despite this, it may appear surprising that none of the studies dealing with the preparation of V-HAps reported any data on the pH conditions applied during their synthesis.

The aim of this work was to synthesize stoichiometric ( $\text{Ca}/(\text{V}+\text{P}) = 1.67$ )  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6-x(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  vanadium-containing HAps materials by a co-precipitation method at various V contents covering the whole range of compositions of the corresponding solid solution ( $0 \leq x \leq 6$ ). In order to assess the influence of the preparation parameters on the final composition and structure of the samples, an automated reactor was used and two different protocols have been applied to control the pH of the reacting medium. Vanadium speciation was studied as a function of the pH protocol used and of the vanadium content introduced in the V-HAps samples. For this purpose, the prepared samples were thoroughly characterized by X-ray diffraction,  $^{51}\text{V}$  and  $^{31}\text{P}$  solid state nuclear magnetic resonance, Raman and UV-Vis spectroscopies.

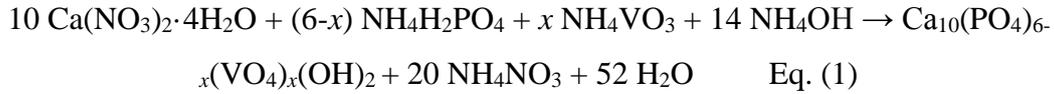
## II. Experimental

### 1. Sample preparation

Several nominal compositions of V-modified HAps of chemical formulae  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6-x(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  with  $x$  equal to 0, 0.28, 0.55, 0.78, 1.38, 2.00, 3.00, 4.00, 5.22, 6.00 were prepared by adapting the method described by Boechat et al.<sup>32</sup> This method is based on the co-precipitation of phosphate and vanadate anions through the stoichiometric addition of ammonium phosphate and vanadate solution to calcium nitrate at 353 K under reflux conditions.

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

The concentrations of precursors in solution correspond to a nominal Ca/(P+V) molar ratio of 1.67 (Equation (1)):



An automated reactor (Optimax 1001 synthesis workstation from Mettler Toledo, **Annexe II-I**) was used to prepared 10 g batches of samples with different nominal compositions controlling the temperature, the solution addition rate, the stirring speed, and the pH of the reacting medium. Calibration of the pHmeter integrated to the Optimax automated workstation (with accuracy  $\pm 0.1$  pH unit) was performed at room temperature (RT) using buffer solutions with pH of 4 and 7. Firstly, 500 mL of an aqueous solution of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich,  $\geq 99.0\%$ ,  $0.216 \text{ mol L}^{-1}$ , adjusted to pH 10 by addition of  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ )) was heated at 353 K in a 1000 mL pyrex glass reactor under nitrogen flow to limit carbonatation. An aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Acros, 99.9%) and  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Sigma Aldrich,  $\geq 99.0\%$ ), referred to as P-V solution, with a total concentration of vanadium and phosphorus of  $0.13 \text{ mol L}^{-1}$  was prepared (transient heating was required to fully solubilize the vanadium precursor). The pH of this solution was adjusted to 10 by addition of a concentrated aqueous  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution. This solution was then added dropwise under mechanical stirring (400 rpm) to the calcium solution with a rate of  $2.2 \text{ mL min}^{-1}$ .

Two different protocols were then applied to maintain a basic pH. The description of the associated pH profiles is detailed in the result section.

The as-prepared white precipitate was then matured under stirring (400 rpm) and  $\text{N}_2$  flow for 4 h under reflux. Finally, the precipitate was cooled down to RT, centrifuged at 8500 rpm for 7 min and washed with ultra-pure water until a neutral supernatant was obtained. The solid was then dried under static air at 373 K overnight, and then thermally-treated under argon flow ( $150 \text{ mL min}^{-1}$ ) up to 773 K ( $5 \text{ K min}^{-1}$ ) and maintained at this temperature for 90 min.

## 2. Characterization methods

Elemental analyses and Ca/(P+V) molar ratios were determined by ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) from the Service Central d'Analyse of the CNRS (Solaize, France). Laboratory X-ray diffraction (XRD) patterns were

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

recorded with a Bruker D8 Advance diffractometer equipped with a copper source ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 2} = 1.54439 \text{ \AA}$ ) and a LynxEye detector. XRD patterns were recorded by  $0.02^\circ$  steps in the  $2\theta$  range of  $10\text{-}90^\circ$  (**Annexe II-2**). The recorded patterns were refined using the Rietveld<sup>38</sup> method as implemented in the FullProf<sup>39</sup> program.

After outgassing of the samples at 573 K overnight, specific surface areas were obtained by nitrogen sorption performed on a Belsorp-max apparatus and were deduced from the BET method (**Annexe II-3**). TEM characterization was performed with a JEOL JEM 1100 using a 100 keV electron beam (**Annexe II-4**). The samples were suspended in ethanol, dispersed with using an ultrasonic bath, and then rapidly deposited onto a copper grid. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) experiments were performed at RT on a Bruker Advance spectrometer operating in a static field of 11.7 T. The resonance frequency of  $^{51}\text{V}$  and  $^{31}\text{P}$  were 131.5 and 202.5 MHz, respectively. A Bruker 4 mm MAS probe was used to perform all experiments at a spinning speed of 12 kHz. The  $^{31}\text{P}$  CP MAS NMR spectra were acquired with 3.4  $\mu\text{s}$  for proton  $\pi/2$  pulse duration, a contact time, a scan number and a recycle delay of 3 ms, 64 and 5 s, respectively. The  $^{51}\text{V}$  MAS NMR spectra are performed with a pulse duration of 1  $\mu\text{s}$ , a recycle delay of 0.5 s and a scan number of 128. The  $^{51}\text{V}$  and  $^{31}\text{P}$  chemical shifts were referenced to  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  and of 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aqueous solution external standards, respectively. Raman spectra were collected with a Kaiser Optical system equipped with a charge couple detector (CCD) and a LASER with  $\lambda = 785 \text{ nm}$  ( $P = 15 \text{ mW}$ , resolution  $4 \text{ cm}^{-1}$ , accumulation time: 10 s, 30 scans per spectrum). UV-Vis DRS spectra were recorded in the range of 200-500 nm on a Cary 5000 Varian Spectrometer equipped with double a integration sphere and using V-free HAp materials as standard references from the corresponding synthesis method to make the baseline correction.

### III. Results and discussion

#### 1. pH regulation protocols

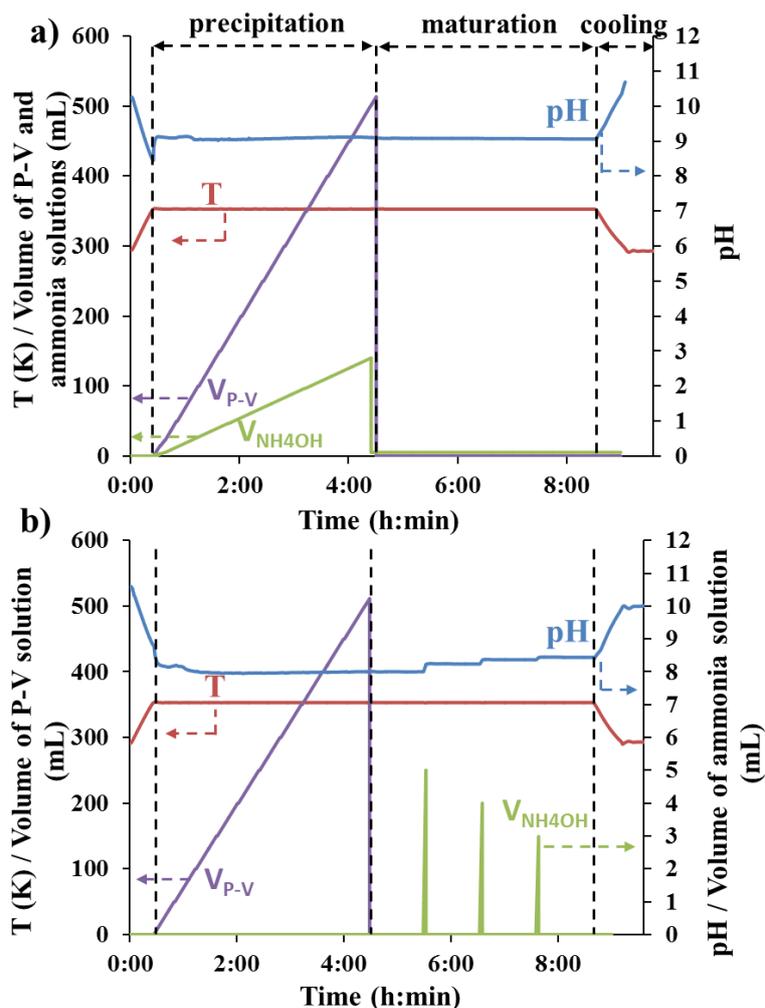
In the literature, there is obviously a lack of experimental details on pH regulation during the co-precipitation of V-HAp samples when dealing with the introduction of vanadates in the hydroxyapatite framework<sup>32, 40-42</sup>. The precipitation of HAp is expected to occur under high pH conditions. As the precipitation step leads to a proton release, this results in a progressive decrease in the pH of the reacting medium. This decrease has to be counter balanced by the addition of a base during the synthesis, in particular when the preparation of stoichiometric

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

HAp is targeted.<sup>15, 34, 36, 37</sup>. In the present work, peculiar attention was paid to the conditions of pH regulation by ammonia. Note that ammonia was preferred to NaOH, which was used previously by Ogo et al.,<sup>24, 33</sup> in order to avoid any misleading effect induced by the likely incorporation of Na<sup>+</sup> cations in HAp.

Two different protocols were used for the addition of NH<sub>4</sub>OH, with either a continuous addition of 28% NH<sub>4</sub>OH during the whole precipitation step to maintain a constant pH value of 9 (measured at 353 K) of the reacting medium, or with a periodic addition of 28% NH<sub>4</sub>OH during the four hours of the maturation step, as adapted from Ben Osman et al.<sup>15</sup>. The samples with different nominal compositions ( $0 \leq x \leq 6$ ) within the two series will be hereafter referred to as V<sub>x</sub>-HAp-pH-9 or V<sub>x</sub>-HAp-pH-per, respectively.

**Figure II-1** reports the experimental parameters used for the synthesis of V<sub>5,22</sub>-HAp of both series. Increasing the temperature of the calcium nitrate solution initially adjusted to pH 10 at RT up to 353 K causes a loss of 1.5 pH unit. This phenomenon, which has been already reported by Ben Osman et al.,<sup>15</sup> results from changes in the water ionization constant K<sub>e</sub> due to the temperature rise of the aqueous solution ( $10^{-14}$  and  $10^{-12.65}$  at r.t and 353 K, respectively).<sup>43</sup> In the first series (**Figure II-1-a**), NH<sub>4</sub>OH was continuously added from the beginning of the introduction of the P-V solution. This rapidly led to the stabilization of the reacting medium to pH 9 (measured at 353 K). Note that no additional NH<sub>4</sub>OH was required to keep this value constant along the maturation step. At the end of the precipitation step, a total amount of 160 mL of ammonia solution had been added for all samples. For the second series of samples (V<sub>x</sub>-HAp-pH-per), the pH of the aqueous medium decreased slightly during the precipitation step (**Figure II-1-b**) and then stabilized between 7.6 and 8.2 (measured at 353 K) depending on the vanadium content. Then, the pH of the aqueous medium was periodically increased during the maturation step upon adding successive amounts of 5, 4 and 3 mL of ammonia solution every one hour to finally reach a value ranging from 8.2 to 8.7 at 353 K. In both series, cooling of the solution down to RT similarly led to an increase of ~1.5 pH unit, resulting in final pH values measured at RT around 10.5 and 10.0 for the V<sub>x</sub>-HAp-pH-9 and V<sub>x</sub>-HAp-pH-per series, respectively. From these experimental data, it is concluded that the pH regulation should be applied from the beginning of the precipitation step in order to maintain the pH at a constant value for the synthesis of V<sub>x</sub>-HAp materials.



**Figure II-1.** Synthesis parameters (temperature (K, red), volume of P-V precursors (purple) and ammonia (green) solutions (mL) and measured pH (blue) as a function of the reaction time (h:min) for (a) V<sub>5.22</sub>-HAp-pH-9 and (b) V<sub>5.22</sub>-HAp-pH-per samples.

## 2. Structural characterizations

### a) Composition, structure and textural properties

Based on chemical analysis, the elementary compositions were estimated (**Supporting information S1**) and the resulting Ca/(P+V) molar ratios were deduced for both series of samples (**Table II-1**). For the V<sub>x</sub>-HAp-pH-9 series, except V<sub>6</sub>-HAp-pH-9, the chemical compositions of the samples determined experimentally were found to be in good agreement with the theoretical ones. Hence, the synthesis carried out with a continuous control of the pH value succeeded in the formation of stoichiometric compounds, thus exhibiting Ca/(P+V) ratios of  $1.67 \pm 0.03$ . In previous works, substantially higher Ca/(P+V) molar ratios were reported, which may be related to the absence of the pH control during the precipitation step.<sup>32</sup> The

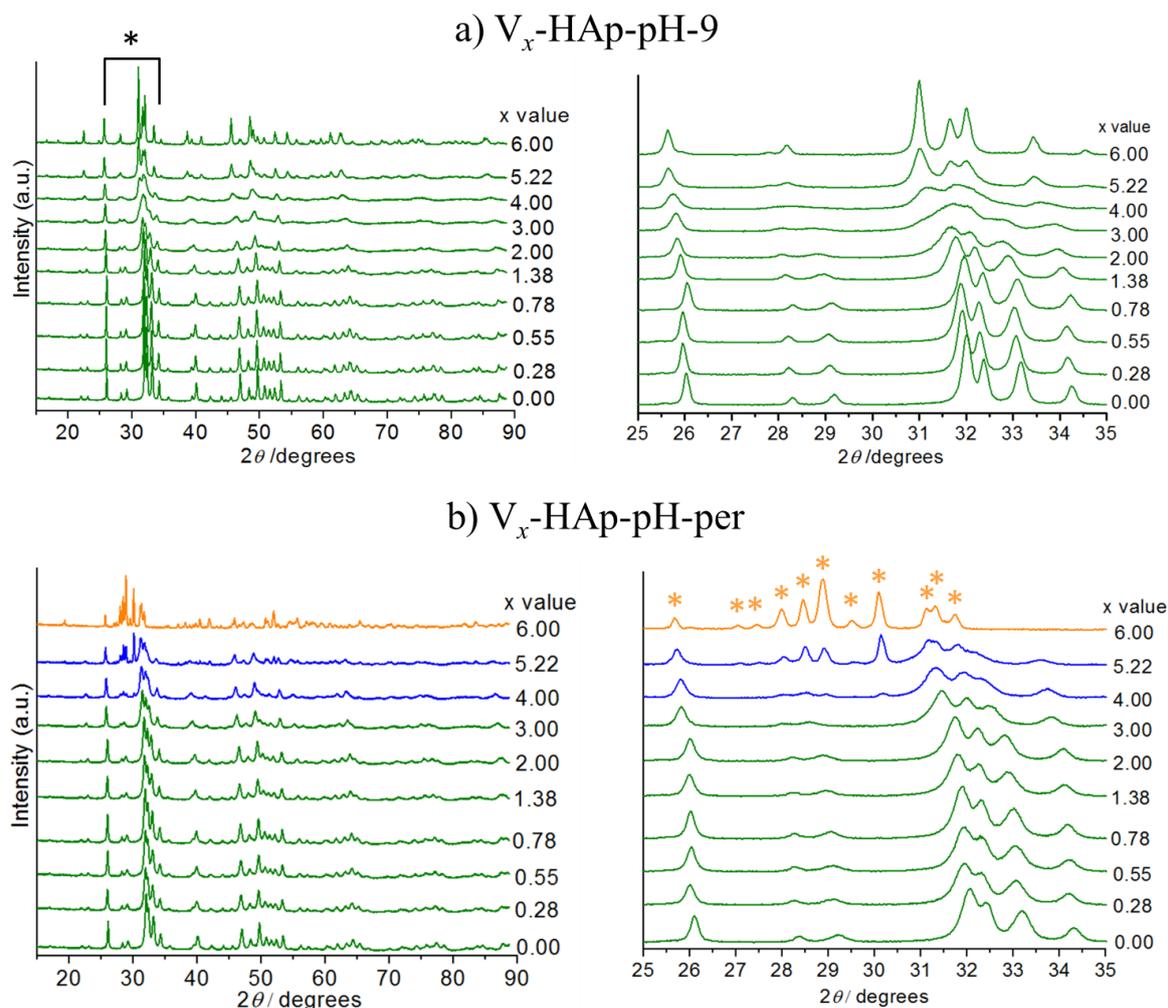
Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

limited deficiency in vanadium observed in V<sub>6</sub>-HAp-pH-9 (Ca/(P+V) ratio of 1.76) might be related to carbonate incorporation, that is likely to be favored under such high pH conditions.<sup>15</sup>

For the V<sub>x</sub>-HAp-pH-per series, it appears that most of the Ca/(P+V) ratios are substantially different from 1.67, which is characteristic of either under-stoichiometric and over-stoichiometric samples. This illustrates that the formation of the HAp solid solution under these conditions is not straightforward and probably leads to quite defective materials and/or to the additional presence of other impurities involving different Ca/(P+V) molar ratios. In particular, the low Ca/(P+V) values obtained for *x* values of 5.22 and 6 are not compatible with the formation of a single hydroxyapatite phase.

**Table II-1.** Chemical composition and specific surface areas for the two series of samples

	<i>x</i> value	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Ca/(P+V)	
			theoretical	experimental
V <sub><i>x</i></sub> -HAp-pH-9	0.00	35	1.67	1.65
	0.28	42	1.67	1.70
	0.55	36	1.67	1.70
	0.78	44	1.67	1.67
	1.38	48	1.67	1.67
	2.00	43	1.67	1.66
	3.00	40	1.67	1.66
	4.00	38	1.67	1.67
	5.22	20	1.67	1.66
	6.00	20	1.67	1.76
V <sub><i>x</i></sub> -HAp-pH-per	0.00	50	1.67	1.65
	0.28	36	-	-
	0.55	35	1.67	1.71
	0.78	28	1.67	1.56
	1.38	31	1.67	1.64
	2.00	27	1.67	1.61
	3.00	35	-	-
	4.00	34	-	-
	5.22	28	1.67	1.44
	6.00	3	1.67	1.02

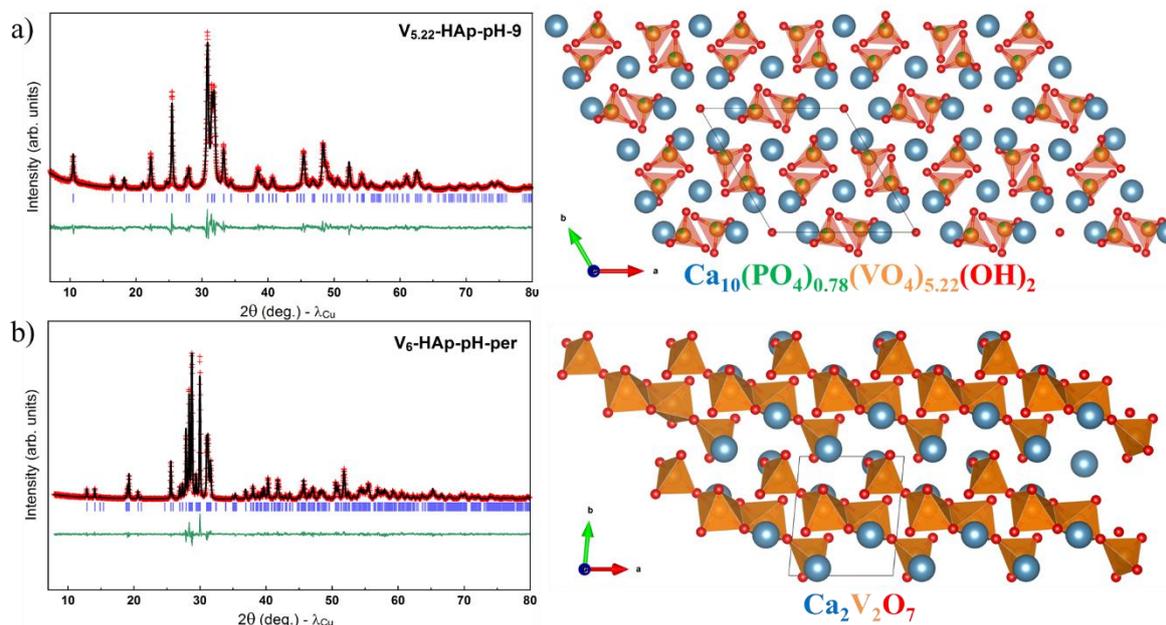


**Figure II-2.** XRD patterns for the samples obtained in the 15–90°  $2\theta$  range and the black frame marked with a black star to a zoom in the 25–35°  $2\theta$  range for (a)  $V_x$ -HAp-pH-9 and (b)  $V_x$ -HAp-pH-per. The green, blue and orange XRD patterns correspond to  $V_x$ -HAp solid solutions, a mixture of  $V_x$ -HAp solid solutions and  $Ca_2V_2O_7$  and  $Ca_2V_2O_7$ , respectively.

XRD patterns of the prepared materials are gathered in **Figure II-2**. Except for the vanadium-rich pH periodic series, all patterns present diffraction peaks characteristic of HAp. The presence of a weak peak at 10.8° (not shown)-rules out the assignment of the corresponding diffraction peaks to an octacalcium phase (OCP), whose structure is close to that of HAp.<sup>44</sup> Also, it is worth mentioning that diffraction peaks are sharper for  $V_0$ -HAp-pH-9 (**Figure II-2-a**) compared to those for  $V_0$ -HAp-pH-per (**Figure II-2-b**), indicating a higher crystallinity of the prepared materials when the pH was maintained constant during the precipitation step. This is supported by the lower specific surface area (**Table II-1**) of  $V_0$ -HAp-pH-9 ( $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) compared with that of  $V_0$ -HAp-pH-per ( $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and the TEM pictures reported in **Figure II-5-a,e**.

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

The progressive shift of the diffraction peaks of the  $V_x$ -HAp-pH-9 series towards low angles, as clearly shown in the case of the peak at  $\sim 26^\circ$  reported in **Figure II-2-a**, indicates that vanadium was successfully incorporated into the HAp framework.

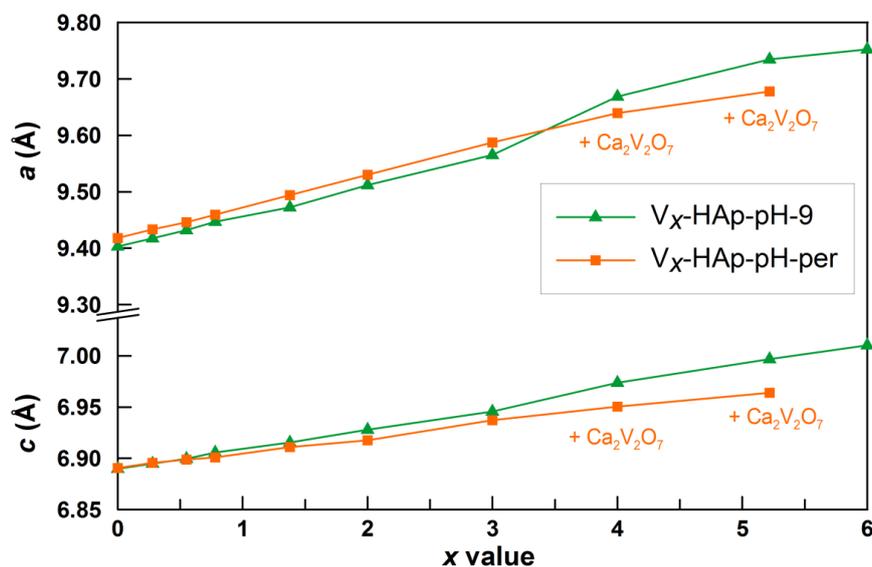


**Figure II-3.** Rietveld refinements of the X-ray diffraction patterns of a)  $V_{5.22}$ -HAp-pH-9 (Bragg R-factor = 3.27%,  $\chi^2 = 2.46$ ) and b)  $C_2V_2O_7$  (Bragg R-factor = 4.42%,  $\chi^2 = 1.71$ ). The red crosses, black line, and green line represent the observed, calculated and difference patterns, respectively. The positions of the Bragg reflections are shown as vertical blue bars. Structure of  $Ca_{10}(PO_4)_{0.78}(VO_4)_{5.22}(OH)_2$  and  $Ca_2V_2O_7$ , where the  $PO_4$  tetrahedra and  $VO_4$  tetrahedra and  $VO_5$  square pyramid are shown in orange. V, Ca and O atoms are illustrated as orange, blue and red spheres, respectively in both structures. In the case of hydroxyapatite solid solution, the P and V atoms are represented by spheres, which green and orange fractions correspond to P and V occupancies, respectively.

Rietveld refinements were undertaken to confirm this conclusion, with the hexagonal (space group  $P 6_3/m$ ) structure of HAp as an initial model. P was replaced with V according to the expected ratio, and zero shift, background coefficients, profile parameters and lattice parameters were the only parameters refined. The typical refinement shown in **Figure II-3-a** for  $V_{5.22}$ -HAp-pH-9 indicates that all patterns correspond to single-phase powders, with phosphorus being substituted with vanadium. This results in a monotonous increase in the lattice parameters as the vanadium content increases (**Figure II-4**), which is in line with the higher ionic radius size of vanadium compared to phosphorus.<sup>25, 32, 33, 45-47</sup> Note that all of the patterns present (001) ( $l = 2n$ ) peaks sharper than other (hkl) peaks, indicating that the coherent diffusion length is greater along the [001] direction than perpendicular to this direction. This is in full agreement with the rod-like morphologies observed by TEM (**Figure II-5**). Lastly, patterns observed for intermediate  $x$  values show a peak broadening likely resulting from microstrain effects arising from the V/P mixture. In the case of  $V_6$ -HAp-pH-9, the diffraction

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

pattern shows sharper peaks attributed to the  $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$  phase, *i.e.* HAp fully substituted by vanadium. Note also that the high crystallinity of  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$  can be assigned to a particle growth, as supported by TEM images (**Figure II-5-d**) and the decrease in specific surface area of the corresponding sample (**Table II-1**).

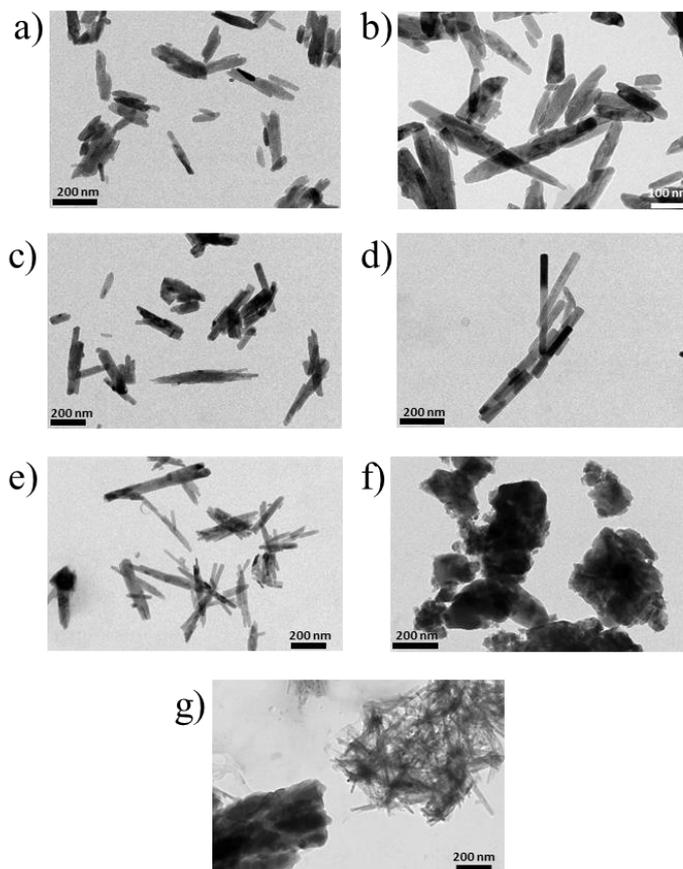


**Figure II-4.** Evolution of the hexagonal unit cell parameters  $a$  and  $c$  as a function of the vanadium content for the  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  (green) and  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  series (orange).

For the  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  series, an identical approach was followed. The shift of the diffraction peaks characteristic of the formation of a single solid solution phase to lower angles was also observed (**Figure II-2-b**). The increase in the cell parameter deduced from Rietveld refinements (**Figure II-4**) was found to be slightly less pronounced compared to that found for the  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  series, however. This might be indicative of a lower efficiency to incorporate vanadium in the HAp framework under these particular synthesis conditions. This is fully corroborated by the appearance of new peaks around  $28\text{-}30.5^\circ$  that grow at the expense of the HAp peaks (**Figure II-2-b**). Those new peaks are observed for  $x$  values higher than or equal to 4.00 and can be attributed to a  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  phase.<sup>48</sup> For the  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$  sample,  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  is seen as a single crystalline phase, as confirmed by the Rietveld refinement shown in **Figure II-3-b**. Such occurrence of the  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  phase is fully consistent with the data reported for chemical compositions (**Table II-1**). For the  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  series, the specific surface areas were found to be comparable to those reported for the  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  series for  $x$  values lower than 6 (**Table II-1**). In contrast,  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$  showed a drastic decrease in specific surface area which may be attributed to the formation of the  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  phase. This is supported by the modification of the particle size and shape for this particular sample, as

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

illustrated by the TEM image displayed in **Figure II-5-f**. Note that from **figure II-5-g**, the  $V_{5.22}$ -HAp-pH-per sample presents both rods and bigger particles domains characteristic of hydroxyapatite and  $Ca_2V_2O_7$ , respectively, that confirms the bi-phasic character of this sample.



**Figure II-5.** Transmission electron micrographs of a)  $V_0$ -HAp-pH-9, b)  $V_2$ -HAp-pH-9, c)  $V_4$ -HAp-pH-9, d)  $V_6$ -HAp-pH-9, e)  $V_0$ -HAp-pH-per, f)  $V_6$ -HAp-pH-per and g)  $V_{5.22}$ -HAp-pH-per. The scale bar is 100 nm for b) and 200 nm for a) and c-g).

#### b) Local surroundings of P and V atoms

Structural sensitive techniques (solid state NMR, Raman and UV-Vis DRS) other than XRD have been also used to better describe the local surrounding of vanadium and phosphorus species in the various samples as a function of both the synthesis route and the vanadium content.

$^{31}P$  solid state NMR was extensively used to characterize HAp,<sup>49-52</sup> whereas the use of  $^{51}V$  solid state NMR can hardly be found in earlier reports.<sup>41</sup> In the present work,  $^{51}V$  solid state NMR was used to ascertain the effect of vanadium incorporation on the local structure of the P and V atoms. For the V-free samples of the two series, the  $^{31}P$  solid state NMR spectra exhibit

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

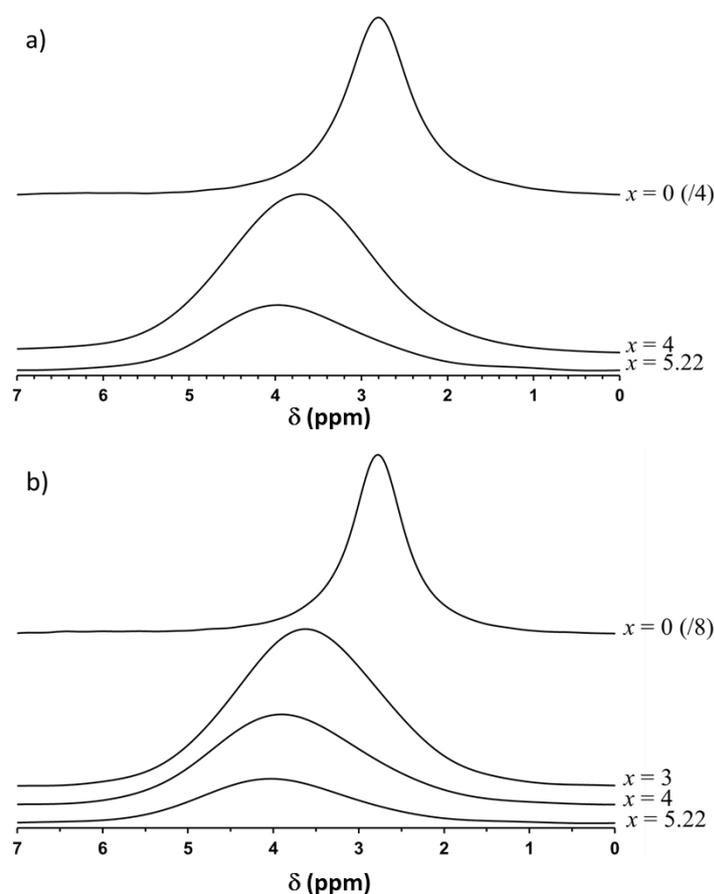
a main resonance peak at 2.8 ppm (**Figure II-6**) that is typical of bulk phosphates.<sup>49-51</sup> The very narrow linewidth of this peak for our  $V_0$ -HAp samples compared to that reported for biomimetic materials is consistent with the high crystallinity of our samples.<sup>52</sup> Within the  $V_x$ -HAp-pH-9 series, the  $^{31}\text{P}$  signal decreases in intensity and shifts to 4.0 ppm on the incorporation of increasing amounts of vanadium (**Figure II-6-a**). Considering  $^{51}\text{V}$  NMR, the spectra reported in **Figure II-7-a** exhibit a main resonance peak at about -600 ppm ( $\delta_{\text{iso}}$ ). This main signal confirms the insertion of vanadium as  $Q^0$  species, i.e. isolated  $\text{VO}_4^{3-}$  tetrahedra, in substitution of the phosphate groups in the HAp framework.<sup>30, 32, 53, 54</sup> Beside the expected increase in the area of the  $^{51}\text{V}$  peak, this peak also progressively shifts to higher chemical shift values with increasing vanadium content (from -603 to -600 ppm for  $x = 4$  and 6, respectively, **Figure II-7-a**). The shift of the  $^{31}\text{P}$  and  $^{51}\text{V}$  signals can be ascribed to a variation of the oxygen shielding in relation with a modification of the P-O and V-O distances upon random substitution of phosphates by vanadates. Moreover, the increasing and decreasing broadening of the  $^{31}\text{P}$  and  $^{51}\text{V}$  peaks, respectively (**Figures II-6-a, II-7-a**), as  $x$  increases from 4.00 to 6.00 indicates a progressive disorganization and organization of the corresponding  $\text{PO}_4$  and  $\text{VO}_4$  tetrahedra, respectively.

In the case of the  $V_x$ -HAp-pH-per series (except for  $V_6$ -HAp-pH-per), the  $^{31}\text{P}$  and  $^{51}\text{V}$  peaks (**Figures II-6-b** and **II-7-b**) were found to be similar to those found for the  $V_x$ -HAp-pH-9 series. These peaks are characteristic of the  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  solid solution. The incorporation of increasing amounts of vanadium results in an opposite evolution of the areas of the two  $^{31}\text{P}$  and  $^{51}\text{V}$  peaks, but only for  $x$  values lower than 4.00. Although there is still a shift of the position of maxima of these two characteristic peaks upon increasing vanadium content, there is no self-consistency, neither for the position, nor for the broadness of these peaks between the two series of samples for a given  $x$  value. For instance, the maxima of the  $^{31}\text{P}$  and  $^{51}\text{V}$  peaks ascribed to the HAp solid solution are observed at 3.70 and -603 ppm for  $V_4$ -HAp-pH-9, whereas these peaks are shifted to 3.90 and -611 ppm, for  $V_4$ -HAp-pH-per, respectively. Such chemical shift together with the broadening of the  $Q^0$   $^{31}\text{P}$  and  $^{51}\text{V}$  signals underline a higher distortion of the surrounding of the isolated vanadium and phosphorus species in the solid solution for samples where ammonia was added periodically during the maturation step. For  $x$  values lower than 4.00, no additional signal to that at about -600 ppm was detected for  $^{51}\text{V}$  NMR (**Figure II-7-b**). This shows that pure solid solution  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  was formed in the  $V_x$ -HAp-pH-per series. This is no longer the case for  $x$  values greater than or equal to 4.00 since new  $^{51}\text{V}$  contributions are observed at about -575 and -540

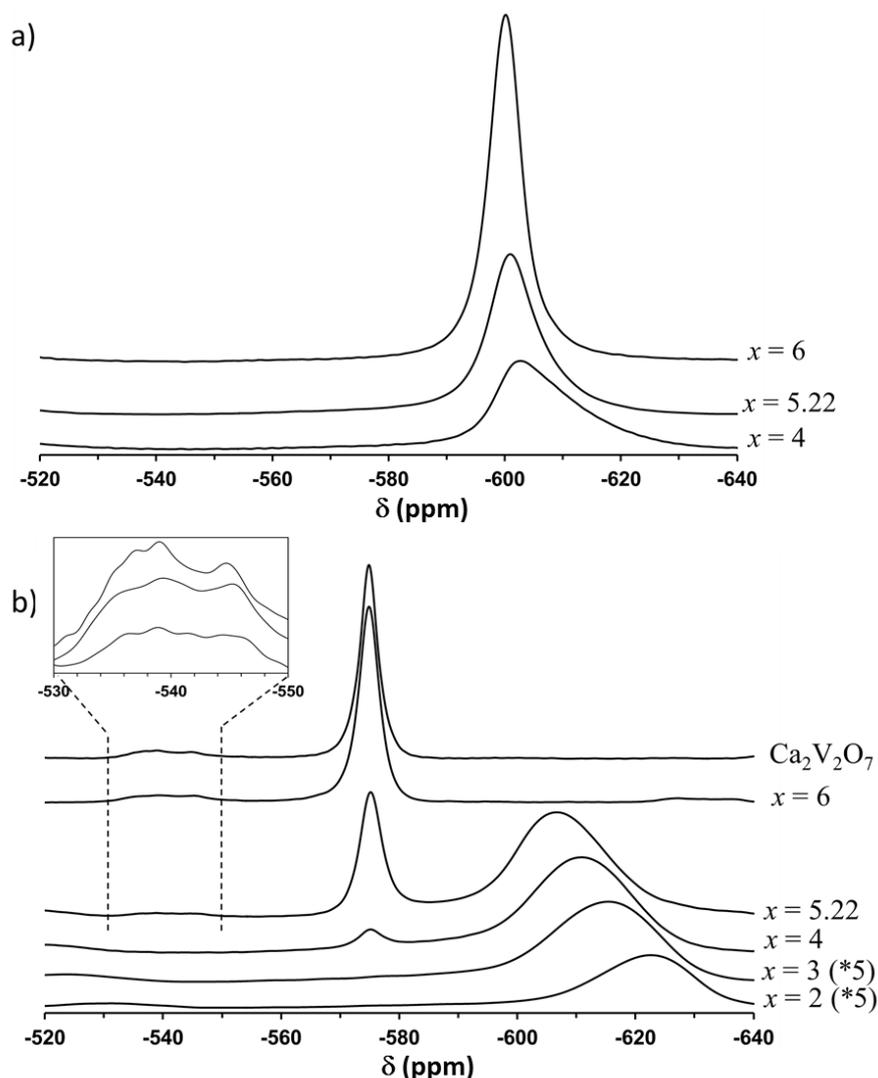
Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

ppm ( $\delta$ ) (inset of **Figure II-7-b**). These new  $^{51}\text{V}$  signals can be assigned to the formation of the  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  phase that is made of  $\text{V}_4\text{O}_{14}$  entities (**Figure II-3**) corresponding to two edge sharing  $\text{VO}_5$  square pyramids, each of them being connected by a corner to a distorted tetrahedron: in agreement with earlier literature data, the  $^{51}\text{V}$  signals at -540 and -575 ppm are assigned to V species present as  $\text{VO}_5$  square pyramids and distorted  $\text{VO}_4$  tetrahedrons respectively.<sup>55-57</sup> Such assignments are supported by the  $^{51}\text{V}$  spectra of reference  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (**Figure II-7-b**) synthesized via a citrate method adapted from Gao et al.,<sup>58</sup> which was originally developed for the preparation of  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (**Supporting Information S2**).

The  $^{51}\text{V}$  NMR signal due to isolated vanadate ions in the vanadium hydroxyapatite solid solution vanished for  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$ , as only fingerprint of the  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  phase is observed (**Figure II-7-b**). For  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  and  $\text{V}_{5.22}\text{-HAp-pH-per}$ , a mixture of  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  and the vanadium hydroxyapatite solid solution is obtained.



**Figure II-6.**  $^{31}\text{P}$  CP MAS NMR spectra recorded for the (a)  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  and (b)  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  series. For a sake of clarity, the intensity of the reported spectra corresponding to  $\text{V}_0\text{-HAp}$  samples have been adapted.



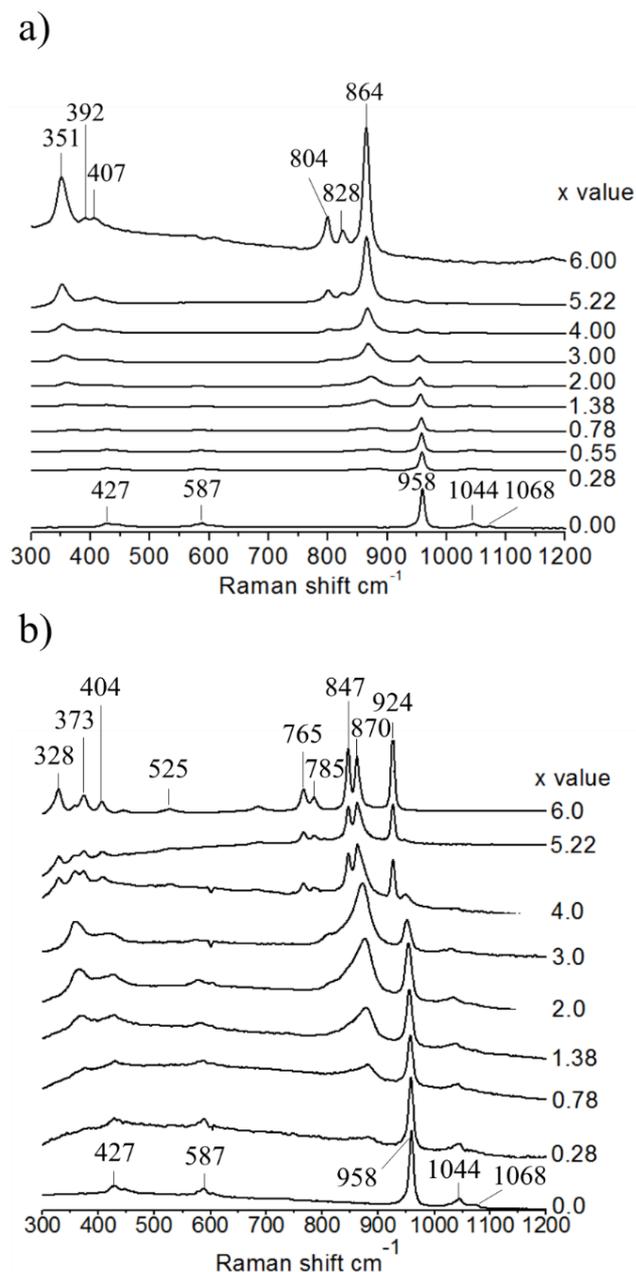
**Figure II-7.**  $^{51}\text{V}$  NMR spectra recorded for the (a)  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ , (b)  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  series and reference  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  synthesized from a protocol adapted from Gao et al.<sup>58</sup>. For a sake of clarity, the intensity of the reported spectra corresponding to  $\text{V}_3\text{-HAp-pH-per}$  and  $\text{V}_2\text{-HAp-pH-per}$  have been adapted.

Raman spectroscopy was carried out to investigate the structural modifications occurring with the increase in the vanadium content for the HAp system. **Figure II-8** reports the Raman spectra recorded on both series of samples.  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  shows an intense contribution at  $958\text{ cm}^{-1}$  and bands of much weaker intensity at  $427$ ,  $587$  and  $1044\text{ cm}^{-1}$  (**Figure II-8-a**), which are characteristic of the  $\nu_1\text{PO}_4$  (stretching),  $\nu_2\text{PO}_4$ ,  $\nu_4\text{PO}_4$  and  $\nu_3\text{PO}_4$  vibration modes of phosphate groups of HAp, respectively.<sup>59-62</sup> The band of weak intensity at  $1068\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the  $\nu_1$  vibration mode of type B carbonates ( $\text{PO}_4^{3-}$  of the HAp framework substituted by  $\text{CO}_3^{2-}$ )<sup>60, 63</sup>. Increasing the vanadium content in this series of samples results in a progressive decrease in the intensity of the  $\nu_1\text{PO}_4$  contribution ( $\sim 958\text{ cm}^{-1}$ ) and the appearance of new vibration modes due to vanadate species. In analogy with earlier studies dealing with a HAp system for which calcium was replaced by lead ( $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{X}$  with  $\text{X} = \text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  or  $\text{F}^-$ ) and

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

phosphorus was fully substituted by vanadium, the intense band observed at  $864\text{ cm}^{-1}$  on  $V_6\text{-HAp-pH-9}$  is attributed to the  $\nu_1\text{VO}_4$  symmetric stretching vibration, whereas the two bands at  $828$  and  $804\text{ cm}^{-1}$  are assigned to the stretching asymmetric vibration modes of  $\nu_3\text{VO}_4$ . The most intense band at  $351\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the  $\nu_2\text{VO}_4$  bending vibration and those at  $392$  and  $407\text{ cm}^{-1}$  to  $\nu_4\text{VO}_4$  bending vibrations.<sup>45, 47, 64, 65</sup> It can also be seen that the  $\nu_1\text{PO}_4$  band ( $958\text{ cm}^{-1}$  on  $V_0\text{-HAp-pH-9}$ ) shifts to lower frequencies ( $950\text{ cm}^{-1}$  on  $V_{5.22}\text{-HAp-pH-9}$ ) and broadens (increase in the full width at half maximum (FWHM)) with increasing V content (**Figure II-8-a**). This broadening is indicative of the progressive distortion of the phosphorus surrounding upon vanadium incorporation in the HAp framework. In addition, the bands related to vanadate species shift to lower frequencies (from  $882\text{ cm}^{-1}$  on  $V_{0.28}\text{-HAp-pH-9}$  to  $864\text{ cm}^{-1}$  on  $V_6\text{-HAp-pH-9}$ ) while their FWHM decreases progressively as the vanadium content increases, indicating a lower distortion of the vanadates groups in the HAp framework.

Similar trends are observed for the  $V_x\text{-HAp-pH-per}$  series, but on a narrower range of  $x$  composition ranging from 0.00 to 3.00 (**Figure II-8-b**). At higher V contents, the  $\nu_1\text{VO}_4$  band ( $\sim 880\text{ cm}^{-1}$ ) vanishes, while new bands appear. The bands detected at  $924$ ,  $870$ ,  $847$ ,  $785$ , and  $765\text{ cm}^{-1}$  are assigned to the stretching vibrations of  $\nu(\text{VO}_3)$ , that at  $683\text{ cm}^{-1}$  is attributed to the asymmetric  $\nu_{\text{as}}(\text{VOV})$  vibration, that at  $525\text{ cm}^{-1}$  to the symmetric stretching vibration of  $\nu_{\text{s}}(\text{VOV})$  and finally those at  $404$ ,  $373$  and  $328\text{ cm}^{-1}$  to the bending mode  $\delta(\text{VO}_3)$  of the  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  phase.<sup>66</sup> An excellent concordance of the  $V_6\text{-HAp-pH-per}$  Raman spectrum was found with that of the newly-prepared reference  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  material reported in **Supporting Information S2**, as also confirmed by comparison with the work of Occelli et al.<sup>56</sup> The interpretation of the Raman data is supported by XRD (**Figure II-2-a,b**) and  $^{51}\text{V}$  NMR (**Figure II-7-b**) analyses. It is noteworthy that FWHM of the  $\nu_1\text{VO}_4$  stretching vibration at about  $880\text{ cm}^{-1}$  increases when  $x$  increases from 0.28 to 3.00. This indicates an increase in the distortion of the vanadate groups resulting from the difficulty in incorporating vanadium under these particular synthesis conditions. In some cases, this led to the formation of a  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  phase for the highest V contents.



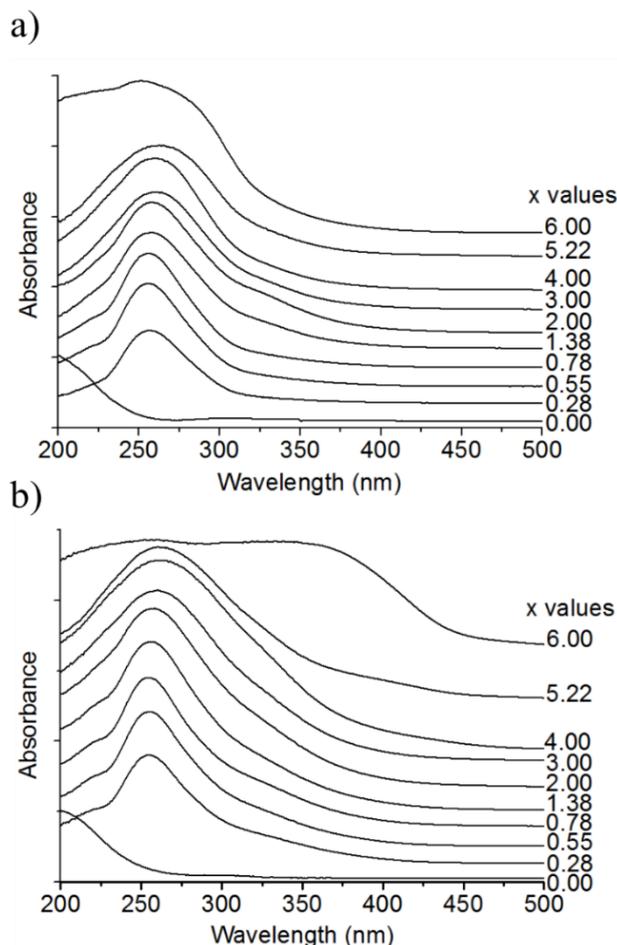
**Figure II-8.** Raman spectra recorded in the 300-1200 cm<sup>-1</sup> range for the two series (a) V<sub>x</sub>-HAp-pH-9 and (b) V<sub>x</sub>-HAp-pH-per.

UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy can also provide useful information to describe the vanadium surrounding since the energy of the absorption edge of the V<sup>5+</sup> cations depends on the coordination geometry, on the second coordination sphere around vanadium and on the nuclearity of the vanadium species.<sup>67</sup> UV-Vis diffuse reflectance spectra of V<sub>x</sub>-HAp samples are shown in **Figure II-9**. The V-free samples (V<sub>0</sub>-HAp) did not exhibit any absorption band between 250 and 500 nm. As soon as V is incorporated into HAp, a band is observed at about 255 nm in the V<sub>x</sub>-HAp-pH-9 series (**Figure II-9-a**), which was shown to be exclusively

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

constituted of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  solid solution. This band is due to ligand to metal charge transfer (LMCT) O- $\text{V}^{5+}$  of isolated tetrahedral  $\text{VO}_4^{3-}$  species in the HAp framework.<sup>30, 32, 68</sup> Its absorption edge shifts slightly to higher wavelengths with increasing vanadium content in relation with the progressive substitution of phosphate by vanadate ions.<sup>42</sup> This shift is indicative of the increase of the V-O distances, as also reported previously for vanadate species in different lattices.<sup>69</sup>

The LMCT band around 255 nm is also detected in the  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  series (**Figure II-9-b**). An additional LMCT broad signal can be observed at around 400 nm on the  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  samples displaying the highest V contents ( $x \geq 4$ ), for which XRD, and  $^{51}\text{V}$  NMR and Raman spectroscopies provided evidence for the formation of  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Such a broad band around 400 nm has been already reported by Li et al. for  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  and assigned to LMCT of the  $\text{O}^{2-}$  ligand to  $\text{V}^{5+}$  related to the two different V environments present in the  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  structure.<sup>70</sup> Hence, considering that the two contributions at 255 and 400 nm are clearly observed for  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$  sample that was deduced to be  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , these contributions can be ascribed to O- $\text{V}^{5+}$  LMCT of  $\text{VO}_4$  tetrahedra and  $\text{VO}_5$  square pyramid, respectively. Such assignment is consistent with the decrease in intensity of the contribution at 400 nm due to a decrease in the  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  content with decreasing content of V (**Figure II-9-b**). Note that the band at 255 nm is observed in the whole composition range due to the presence of  $\text{VO}_4$  tetrahedra in both  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  and V-HAp solid solutions. The assignment of the band at 400 nm is also supported by the fact that a LMCT contribution at 410 nm was attributed to the square pyramidal environment of vanadium in a  $\alpha\text{VPO}_5$  material.<sup>68</sup> Finally, the present results illustrate the influence of coordination geometry on UV-Vis spectra. In particular, the energy of the O- $\text{V}^{5+}$  charge transfer band is noticeably dependent on the number of oxygen atoms surrounding the vanadium cation.<sup>67</sup>



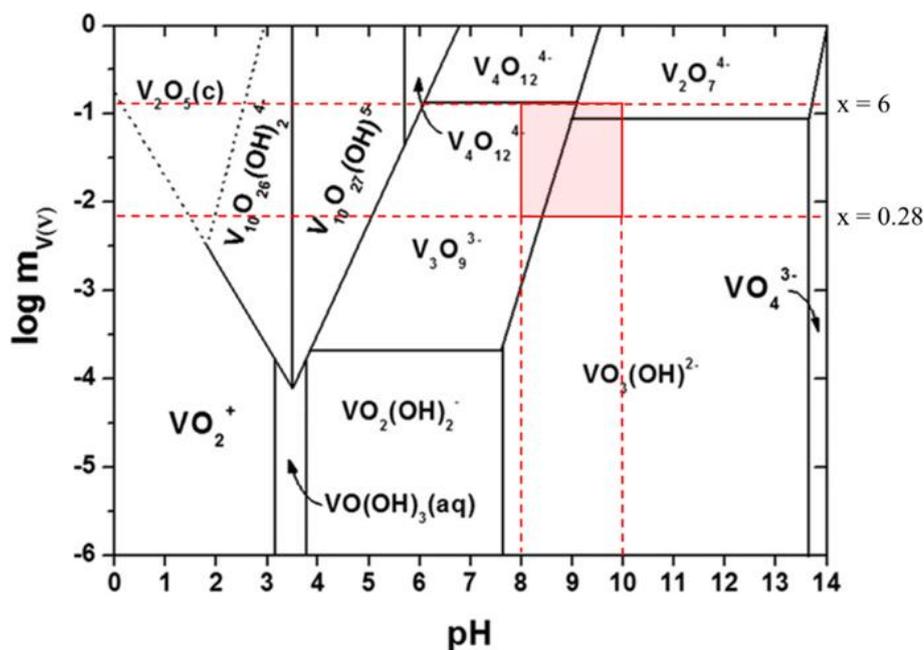
**Figure II-9.** UV-Vis DR spectra in 200-500 nm range of (a)  $V_x$ -HAp-pH-9 and (b)  $V_x$ -HAp-pH-per. The spectra reported for  $V_x$ -HAp samples ( $x > 0$ ) have been obtained using that of  $V_0$ -HAp as reference.

### 3. Origin of the formation of $Ca_2V_2O_7$ phase in $V_x$ -HAp-pH-per at high V contents

This work clearly shows how important is the addition conditions of  $NH_4OH$  for controlling the pH during the synthesis of V-modified HAp materials. Indeed, depending on whether the  $NH_4OH$  is added continuously or steeply, and whether this pH regulation is performed from the beginning of the precipitation step or during the maturation step only (as most often performed in earlier studies because of being much easier to set up experimentally), the evolution of the pH value in the reacting medium varies. The present study shows that subtle modifications of the pH values leads to significant changes in terms of final compositions of the materials (stoichiometry) and on the selectivity in the formation of the V-HAp solid solution. In particular, the formation of  $Ca_2V_2O_7$  phase was demonstrated by XRD,  $^{51}V$  NMR,

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

Raman and UV-vis DR spectroscopies for the highest V contents ( $x \geq 4$ ) of the  $V_x$ -HAp-pH-per series, whereas V-HAp solid solutions were exclusively formed in the  $V_x$ -HAp-pH-9 series. Such a peculiarity may be discussed in line with the predominance diagram of vanadium species in aqueous solution, depending on both the vanadium concentration and the pH of the solution. In the present study, the logarithm of the vanadium concentration in the solution varies between -2.19 ( $x = 0.28$ ) and -0.89 ( $x = 6$ ). According to **Figure II-10**, in the corresponding domains of vanadium concentrations and pH conditions (red square), vanadium may be found as monomeric  $VO_3(OH)^{2-}$ , and polymeric  $V_4O_{12}^{4-}$ ,  $V_3O_9^{3-}$  and  $V_2O_7^{4-}$  species.<sup>53, 71, 72</sup> Under high vanadium content, **Figure II-10** shows that polymeric V species are favored as the pH value decreases. This may explain the difficulties in incorporating high amounts of vanadium as isolated  $VO_4^{3-}$  species in HAp when pH is not controlled during the synthesis.<sup>25</sup> This difficulty can be overcome, however, by maintaining high pH value during the precipitation step. Due to the slightly higher pH conditions during the precipitation step of the first series of samples ( $V_x$ -HAp-pH-9), the condensation of the vanadium species should be prevented. Under such conditions, the precipitation of the  $Ca_2V_2O_7$  phase should therefore be inhibited leading to the preferential incorporation of  $VO_4^{3-}$  species in the HAp framework within the range of compositions investigated in the present study (i.e. from  $x = 0.28$  to  $x=6$ ).



**Figure 10.** Aqueous phase equilibrium chemistry of vanadium species as a function of the concentration of vanadium and pH of the solution, adapted from.<sup>71</sup> The red square highlights the domains of vanadium concentrations and pH conditions investigated in the present study.

#### IV. Conclusion

The present study underlines that the ability of the hydroxyapatite structure on the incorporation of vanadium in framework positions depends both on the vanadium content and on the preparation conditions. This work puts particular emphasis on how important is the pH conditions under which syntheses are carried out: the vanadium-modified hydroxyapatites ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ ) could be successfully prepared in the whole range of the solid solution provided that the reacting medium was maintained at a high pH value (pH value of 9, measured at 353 K) with continuous addition of a base during the precipitation step. In the case of slightly lower pH value, and despite periodic addition of a base during the maturation step, the formation of the lone V-hydroxyapatite solid solutions phase is restricted to limited vanadium content ( $x < 4$ ). Under these conditions, the formation of an additional  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  phase was demonstrated by XRD,  $^{51}\text{V}$  NMR, Raman and UV-vis DR spectroscopies for the highest V contents ( $x \geq 4$ ). Pure  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  phase was obtained in absence of phosphorus ( $x$  value of 6). Based on the predominance diagram of vanadium species in aqueous solution, the formation of  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  is inferred to the occurrence of polymeric V species in the precipitation medium for high vanadium concentrations, except if the pH is maintained to a high value. This peculiar sensitivity to the pH conditions of the vanadium speciation accounts for the difficulties in incorporating high amounts of V as isolated  $\text{VO}_4^{3-}$  species in the hydroxyapatite framework reported previously.<sup>25</sup> This study may thus provide additional insight into the fact that it has been found that V-HAp materials could only accommodate a limited quantity of V, which may be due to the pH conditions used in these studies.<sup>25</sup> Indeed, we have demonstrated that phosphates of HAp could be fully substituted by vanadates successfully as long as well-chosen pH conditions are selected. Moreover, in these conditions, the stoichiometry of the vanadium-substituted hydroxyapatite compounds could be maintained, which accounts for limited amount of structural defects, as supported by the examination of progressive modifications of the local environment of phosphorus and vanadium induced by the increasing vanadium content thanks to solid state NMR, Raman and UV-vis DR spectroscopies. Mastering both the stoichiometry and the incorporation of vanadium in the hydroxyapatite framework are key points for the rationalization of the catalytic behavior of this system. The bifunctional redox and acid-base catalytic properties of these materials are currently being investigated.

## References

1. M. Dapporto, S. Sprio, C. Fabbi, E. Figallo and A. Tampieri, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, **36**, 2383-2388.
2. S. Oh, N. Oh, M. Appleford and J. L. Ong, *Am. J. Biochem. Biotech.*, 2006, **2**, 49-56.
3. M. Y. Ma, Y. J. Zhu, L. Li and S. W. Cao, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2722.
4. S. Dasgupta, S. S. Banerjee, A. Bandyopadhyay and S. Bose, *Langmuir*, 2010, **26**, 4958-4964.
5. H. Liu, F. Chen, P. Xi, B. Chen, L. Huang, J. Cheng, C. Shao, J. Wang, D. Bai and Z. Zeng, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 18538-18544.
6. I. Cifuentes, P. F. Gonzalez-Diaz and L. Cifuentes-Delatte, *Calcified Tissue Int.*, 1980, **31**, 147-151.
7. E. D. Eanes and A. W. Hailer, *Calcified Tissue Int.*, 2000, **66**, 449-455.
8. E. Boanini, M. Fini, M. Gazzano and A. Bigi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 4821-4826.
9. S. Sebti, R. Tahir, R. Nazih and S. Boulaajaj, *Appl. Catal. A*, 2001, **218**, 25-30.
10. M. Zahouily, Y. Abrouki, B. Bahlaouan, A. Rayadh and S. Sebti, *Catal. Commun.*, 2003, **4**, 521-524.
11. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Catal.*, 2008, **259**, 183-189.
12. L. Silvester, J. F. Lamonier, R. N. Vannier, C. Lamonier, M. Capron, A. S. Mamede, F. Pourpoint, A. Gervasini and F. Dumeignil, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 11073-11090.
13. J. Scalbert, F. Thibault-Starzyk, R. Jacquot, D. Morvan and F. Meunier, *J. Catal.*, 2014, **311**, 28-32.
14. J. C. Elliot, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates.*, Elsevier, Amsterdam, Neth., 1994.
15. M. Ben Osman, J. M. Krafft, Y. Millot, F. Averseng, T. Yoshioka, J. Kubo and G. Costentin, *J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016(17)**, 2709-2720.
16. N. Cheikhi, M. Kacimi, M. Rouimi, M. Ziyad, L. F. Liotta, G. Pantaleo and G. Deganello, *J. Catal.*, 2005, **232**, 257-267.
17. T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 8634-8642.
18. B. Yan, L.-Z. Tao, Y. Liang and B.-Q. Xu, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 1931-1943.
19. A. Venugopal and M. S. Scurrrell, *Appl. Catal. A*, 2003, **245**, 137-147.
20. A. Hassine, S. Sebti, A. Solhy, M. Zahouily, C. Len, M. N. Hedhili and A. Fihri, *Appl. Catal. A*, 2013, **450**, 13-18.
21. J. Huang, L. C. Wang, Y. M. Liu, Y. Cao, H. Y. He and K. N. Fan, *Appl. Catal. B*, 2011, **101**, 560-569.
22. M. I. Dominguez, F. Romero-Sarria, M. A. Centeno and J. A. Odriozola, *Appl. Catal. B*, 2009, **87**, 245-251.
23. K. Zhao, B. Qiao, J. Wang, Y. Zhang and T. Zhang, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1779-1781.
24. S. Ogo, A. Onda and K. Yanagisawa, *Appl. Catal. A*, 2008, **348**, 129-134.
25. S. Sugiyama, T. Osaka, Y. Hirata and K. I. Sotowa, *Appl. Catal. A*, 2006, **312**, 52-58.
26. Y. Maeda, Y. Washitake, T. Nishimura, K. Iwai, T. Yamauchi and S. Uemura, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 9031-9036.
27. V. D. B. C. Dasireddy, S. Singh and H. B. Friedrich, *Appl. Catal. A*, 2012, **421-422**, 58-69.
28. D. B. C. D. Venkata, B. F. Holger and S. Sooboo, *Appl. Catal. A*, 2013, **467**, 142-153.
29. V. D. B. C. Dasireddy, S. Singh and H. B. Friedrich, *J. Mol. Catal. A*, 2014, **395**, 398-408.

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

30. K. Kaneda, T. Hara, N. Hashimoto, T. Mitsudome, T. Mizugaki and K. Jitsukawa, *Catal. Today*, 2010, **152**, 93-98.
31. T. Hara, S. Kanai, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jisukawa and K. Kaneda, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 7455-7462.
32. C. Bauer Boechat, J. G. Eon, A. Malta Rossi, C. A. de Castro Perez and R. Aguiar da Silva San Gil, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 4225-4230.
33. A. Onda, S. Ogo, K. Kajiyoshi and K. Yanagisawa, *Mater. Lett.*, 2008, **62**, 1406-1409.
34. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Japan Petrol. Inst.*, 2009, **52**, 51-59.
35. V. C. Ghantani, S. T. Lomate, M. K. Dongare and S. B. Umbarkar, *Green Chem.*, 2013, **15**, 1211-1217.
36. T. I. Ivanova, O. V. Frank-Kamenetskaya, A. B. Kol'tsov and V. L. Ugolkov, *J. Solid State Chem.*, 2001, **160**, 340-349.
37. H. Zhang, Y. Yan, Y. Wang and S. Li, *Mater. Res.*, 2002, **6**, 111.
38. H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 1969, **2**, 65-71.
39. J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B*, 1993, **192**, 55-69.
40. C. Bauer Boechat, J. Terra, J. G. Eon, D. E. Ellis and A. Malta Rossi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 4290-4298.
41. H. Pizzala, S. Caldarelli, J. G. Eon, A. M. Rossi, D. Laurencin and M. E. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 5145-5152.
42. M. Nishikawa, L. H. Tan, Y. Nakabayashi, T. Hasegawa, W. Shiroishi, S. Kawahara, N. Saito, A. Nosaka and Y. Nosaka, *J. Photochem. Photobio. A : Chem.*, 2015, **311**, 30-34.
43. A. V. Bandura, *J. Phys. Chem.*, 2006, **35**, 15-30.
44. Y. Sugiura, K. Onuma, Y. Kimura, H. Miura and K. Tsukamoto, *J. Crystal Growth*, 2011, **332**, 58-67.
45. S. B. Etcheverry, M. C. Apella and E. J. Baran, *J. Inorg. Biochem.*, 1984, **20**, 269-274.
46. S. Ogo, A. Onda, K. Kajiyoshi and K. Yanagisawa, *Phosphorus Res. Bull.*, 2007, **21**, 84-87.
47. Q. He, X. Liu, X. Hu, S. Li and H. Wang, *Phys Chem Minerals*, 2011, **38**, 741-752.
48. A. O. Saleck, A. Assani, M. Saadi and L. El Ammari, *Acta Cryst.*, 2013, **E69**, i79.
49. T. Isobe, S. Nakamura, R. Nemoto, M. Senna and H. Sfihi, *J. Phys. Chem. B.*, 2002, **106**, 5169-5176.
50. C. Jäger, T. Welzel, W. Meyer-Zaika and M. Epple, *Magn. Reson. Chem.*, 2006, **44**, 573-580.
51. M. Jarlbring, D. E. Sandström, O. N. Antzutkin and W. Forsling, *Langmuir*, 2006, **22**, 4787-4792.
52. M. Ben Osman, S. Diallo-Garcia, V. Herledan, T. Yoshioka, K. Kubo, Y. Millot and G. Costentin, *J. Phys. Chem. C* 2015, **119**, 23008-23020.
53. V. Luca and J. M. Hook, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 2731-2744.
54. H. Pizzala, S. Caldarelli, J. G. Eon, A. Malta Rossi, D. Laurencin and M. E. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 5145-5152.
55. O. B. Lapina, V. M. Mastikhin, A. A. Shubin, V. N. Krasilnikov and K. I. Zamaraev, *Progress in NMR Spectroscopy*, 1992, **24**, 457-525.
56. M. L. Occelli, R. S. Maxwell and H. Eckert, *Microp. Mesop. Mater.*, 1994, **3**, 305-318.
57. U. G. Nielsen, H. J. Jakobsen and J. Skibsted, *J. Phys. Chem. C*, 2001, **105**, 425-429.
58. X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo and B. Delmon, *Catal. Lett.*, 1994, **23**, 321-337.
59. S. Koutsopoulos, *J. Biomed. Mater. Res.*, 2002, **62**, 600-612.
60. A. Antonakos, E. Liarokapis and T. Leventouri, *Biomaterials* 2007, **28**, 3043-3054.

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

61. V. Aina, G. Lusvardi, B. Annaz, I. R. Gibson, F. E. Imrie, G. Malavasi, L. Menabue, G. Cerrato and G. Martra, *J Mater Sci Mater Med*, 2012, **23**, 2867-2879.
62. A. Anwar, M. N. Asghar, Q. Kanwal, M. Kazmi and A. Sadiqa, *J. Mol. Structure*, 2016, **1117**, 283-286.
63. L. Borkowski, A. Sroka-Bartnicka, P. Draczkowski, A. Ptak, E. Zieba, A. Slosarczyk and G. Ginalska, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2016, **62**, 260-267.
64. M. Zhang, E. R. Maddrell, P. K. Abraitis and E. K. H. Salje, *Mater. Sci. Eng.*, 2007, **B137**, 149-155.
65. R. L. Frost, M. Crane, P. A. Williams and T. Kloprogge, *J. Raman Spectroscopy*, 2003, **34**, 214-220.
66. S. Hayakawa, T. Yoko and S. Sakka, *J. Ceram. Soc. Jap.*, 1994, **102**, 522-529.
67. X. Gao, S. R. Bare, B. M. Weckhuysen and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B.*, 1998, **102**, 10842-10852.
68. P. Van Der Voort, M. G. White, M. B. Mitchell, A. A. Verberckmoes and E. F. Vansant, *Spectrochimica Acta Part A*, 1997, **53**, 2181-2187.
69. H. Ronde and J. G. Snijders, *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **50**, 282-283.
70. L. Li, X. Liu, H. M. Noh, S. H. Park, J. H. Jeong and K. H. Kim, *J. Luminescence*, 2015, **161**, 318-322.
71. I. E. Wachs, *Dalton Trans*, 2013, **42**, 11762-11769.
72. M. Aureliano, C. A. Ohlin, M. O. Vieira, M. P. Marques, W. H. Casey and L. A. Batista de Carvalho, *Dalton Trans*, 2016, **45**, 7391-7399.

## Electronic Supplementary Information

### Incorporation of Vanadium in the Framework of Hydroxyapatites: Importance of the Vanadium Content and pH Conditions during the Precipitation Step.

#### S1: Chemical composition obtained by ICP analysis.

**Table S1** reports the results from ICP analysis. The theoretical composition reported correspond to the target prepared compound  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  (started from stoichiometric precursors) The chemical compositions deduced from ICP analysis for the  $\text{V}_x$ -HAp-pH-9 series are in good agreement with the theoretical ones, leading to stoichiometric compounds ( $\text{Ca}/(\text{P}+\text{V}) \sim 1.67$ , except for  $x$  value = 6. For the  $\text{V}_x$ -HAp-pH-per series, it appears that most of the  $\text{Ca}/(\text{P}+\text{V})$  ratios are substantially different from 1.67, which is characteristic of either under-stoichiometric or over-stoichiometric samples and was further explained by the concomitant formation of  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  phase from  $x \geq 4$  values, and even for the formation of this lone phase for  $x = 6$ .

In addition, the good concordances obtained for the chemical compositions measured for  $\text{V}_6$ -HAp-pH-per and for  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sample are consistent with the identification of pure  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  phase formed in  $\text{V}_6$ -HAp-pH-per sample.

**Table S1.** Chemical composition for the two series of samples

	$x$ value	Composition ( $\text{mol g}^{-1} \times 10^{-5}$ )									
		Ca		P		V		P+V		Ca/(P+V)	
		th	exp	th	exp	Th	exp	th	exp	th	exp
$\text{V}_x$ -HAp-pH-9	0.00	9.95	9.68	5.98	5.86	0	0	5.98	5.86	1.67	1.65
	0.28	9.90	9.76	5.66	5.49	0.27	0.25	5.93	5.73	1.67	1.70
	0.55	9.85	9.78	5.37	5.30	0.55	0.45	5.952	5.75	1.67	1.70
	0.78	9.75	9.57	5.15	4.11	0.76	0.64	5.92	5.75	1.67	1.67
	1.38	9.70	9.54	4.48	4.50	1.3	1.20	5.81	5.70	1.67	1.67
	2.00	9.58	9.45	3.83	3.86	1.92	1.82	5.75	5.68	1.67	1.66
	3.00	9.40	9.27	2.82	2.87	2.82	2.71	5.64	5.58	1.67	1.66
	4.00	9.23	9.09	1.85	1.88	3.69	3.65	5.53	5.53	1.67	1.67

	5.22	8.95	8.87	0.25	0.74	5.12	4.61	5.37	5.35	1.67	1.66
	6.00	8.90	8.76	0	0	5.33	4.96	5.33	4.96	1.67	1.76
V <sub>x</sub> -HAp- pH-per	0.00	9.95	9.75	5.98	5.89	0	0	5.98	5.89	1.67	1.65
	0.28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.55	9.85	9.90	5.37	5.31	0.55	0.49	5.92	5.31	1.67	1.71
	0.78	9.75	9.53	5.15	5.35	0.76	0.76	5.92	6.11	1.67	1.56
	1.38	9.70	9.68	4.48	4.60	1.33	1.29	5.81	5.90	1.67	1.64
	2.00	9.58	9.61	3.83	4.04	1.92	1.93	5.75	5.97	1.67	1.61
	3.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5.22	8.95	8.87	0.25	0.94	5.12	5.20	5.37	6.14	1.67	1.44
	6.00	8.90	6.81	0	0	5.33	6.71	5.33	6.71	1.67	1.02
Ca <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	6.66	6.80	0	0	6.80	6.57	6.80	6.57	1.00	1.04

### S2 : Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> synthesis :

The synthesis of the pure Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phase was adapted from Gao and al. who described a preparation of Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>1</sup> by the citrate method with the nominal Ca/V atomic ratio equal to 1/1. First, 250 mL of an aqueous solution of 0.1 mol. L<sup>-1</sup> of NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (beforehand heated to 333 K to dissolve the solid) was mixed to the equivalent of 0.1 mol. L<sup>-1</sup> of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and heated under reflux at 363 K during two hours. The resulting color of the solution is light yellow (**Fig S2.1a**). After cooling down to RT, 2 mL of nitric acid 68% were added to prevent the precipitation. The solution turned to orange, reaching a pH value of 3 and was left under magnetic stirring overnight (**Fig S2.1b**). Citric acid was added in order to counterbalance all the positive charges of cations (2 Ca<sup>2+</sup> and 2 V<sup>5+</sup> in Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Given the 3 negative charges per molecules of citric acid, 22.430 g (0.467 moles) of citric acid was incorporated within 10 minutes and the solution was left under stirring at RT for 3h. It turned to olive green (**Fig S2-1.c**). A progressive and slow evaporation of the solution under vacuum by using a Rotavapor was started at 333K. The solution turned emerald green and then royal blue (**Fig S2-1.d**). By increasing the temperature to 353 K, the solution became viscous and at 363 K a green foam was formed which turned brown as it was totally dried (**Fig S2-1.e**) The obtained solid was crushed and calcined at 653K for 18h and then at 823K for 6h. A final light yellow powder was obtained (**Fig S2-1.f**).

Chapitre II: Incorporation de vanadium dans le réseau hydroxyapatite. Importance de la teneur en vanadium et des conditions de pH durant l'étape de précipitation.

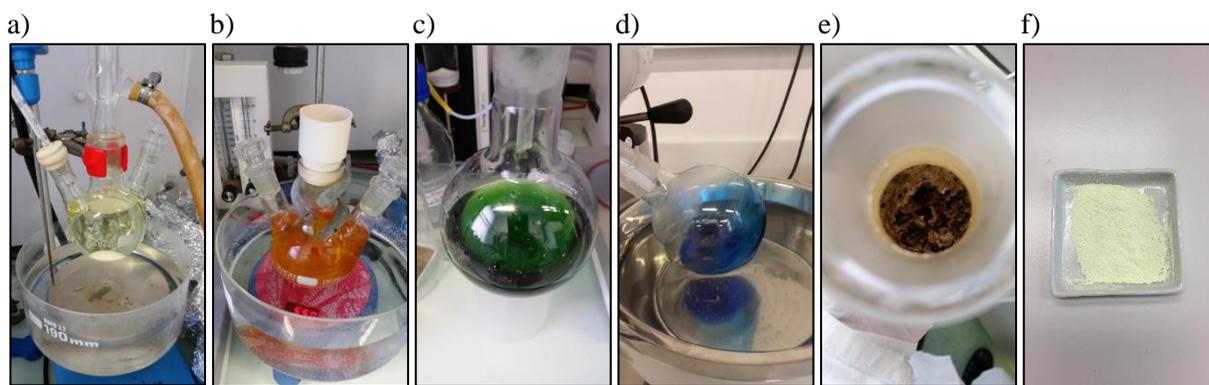


Figure S2-1: Change of color during the different steps of the synthesis of the solid  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .

The XRD pattern of the powder reported in **figure S2-2** could be indexed using the JCPDS 038–0284 file, which is indicative of the formation of crystalline  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  phase. This result is fully consistent with the chemical analysis data reported above in **Table S1**.

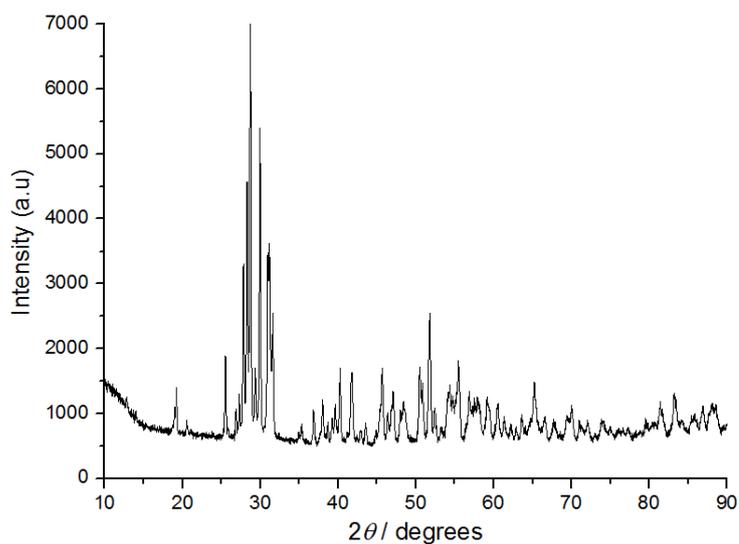


Figure S2-2: XRD pattern obtained in the  $10\text{-}90^\circ$  range for  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .

The Raman spectrum of this compound (**Fig.S2-3**) is a very good concordance with that published by Occelli et al. <sup>2</sup>.

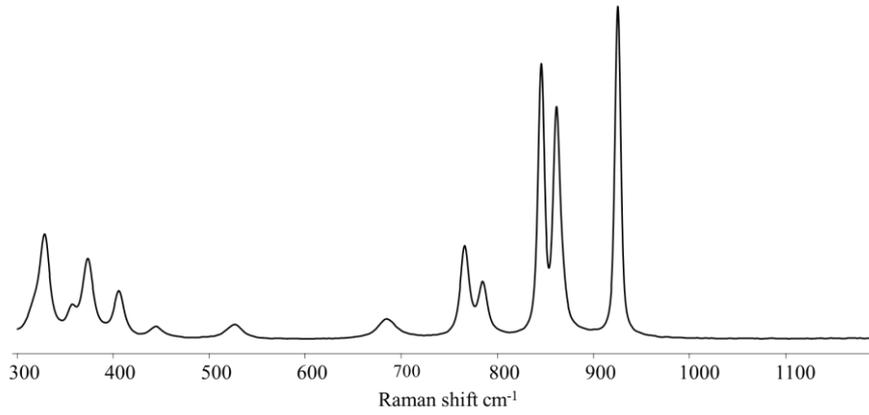


Figure S2-3: Raman spectra recorded in the 300-1200 cm<sup>-1</sup> range for the Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

## References

1. X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo and B. Delmon, *Catal. Lett.*, 1994, **23**, 321-337.
2. M. L. Occelli, R. S. Maxwell and H. Eckert, *Microp. Mesop. Mater.*, 1994, **3**, 305-318.

### Conclusion en français

Cette étude souligne la capacité du réseau hydroxyapatite à incorporer le vanadium qui dépend à la fois de la teneur en vanadium et des conditions de préparation. Ce travail souligne à quel point les conditions de pH appliquées au cours de la synthèse sont déterminantes : une solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  peut être préparée avec succès sur toute la plage de composition ( $x \ 0 \rightarrow 6$ ), pourvu que le pH du milieu soit maintenu à une valeur constante et élevée (pH = 9 à 80 °C) au cours de l'étape de précipitation par addition continue de base. Dans le cas d'une valeur de pH plus faible et malgré l'addition périodique de base au cours de l'étape de maturation, la formation de la solution solide est restreinte à une valeur de  $x \leq 4$ . Dans ces conditions, la formation d'une phase additionnelle  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  pour de fortes teneurs en vanadium ( $x \geq 4$ ) a pu être démontrée et caractérisée par DRX et spectroscopies RMN du  $^{51}\text{V}$ , Raman et UV-Vis DR. La phase pure  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  est quant à elle obtenue en absence de phosphore (soit pour  $x = 6$ ). D'après le diagramme de spéciation du vanadium en solution, la formation de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  résulte de la présence d'espèces polymériques du vanadium dans le milieu de précipitation pour une forte concentration en vanadium, sauf si la valeur de pH est maintenue très élevée. Cette sensibilité particulière de la spéciation du vanadium aux conditions de pH explique les difficultés rencontrées par certains auteurs <sup>25</sup> à incorporer une quantité élevée de vanadium en tant qu'entités  $\text{VO}_4^{3-}$  isolées dans le réseau apatitique. En ce sens, notre étude apporte un nouvel éclairage sur les travaux antérieurs qui affirmaient à tort que la charpente de l'hydroxyapatite ne pouvait accommoder qu'une quantité limitée de vanadium, sans doute du fait de conditions de pH inappropriées. <sup>25</sup> En effet, nous avons démontré que les groupements phosphates de l'HAp pouvaient être complètement substitués par des groupements vanadates pourvu que les conditions de pH choisies soient bien sélectionnées. En outre, dans ces conditions, la stœchiométrie du composé substitué est conservée, révélateur d'une quantité limitée de défauts au sein de la structure comme l'atteste le suivi par spectroscopie RMN, Raman et UV-Vis DR des modifications progressives de l'environnement du phosphore et du vanadium induites par le taux croissant de vanadium. La maîtrise de la stœchiométrie et de l'incorporation du vanadium dans la charpente de l'hydroxyapatite apparaissent comme des éléments essentiels pour la rationalisation du comportement catalytique de ce système. Les propriétés catalytiques bi-fonctionnelles acide-base et redox de ces matériaux seront étudiées dans les deux prochains chapitres.

**Chapitre III :**

**Performances et mode de fonctionnement en ODHP :**

**Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$**



## I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit les conditions d'obtention d'une solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  pour  $x = 0 \rightarrow 6$ . Compte tenu des propriétés acido-basiques intrinsèques des hydroxyapatites et des propriétés redox conférées par l'incorporation d'un élément de transition dans cette phase, cette série de matériaux constitue une série potentiellement intéressante pour les réactions d'oxydation sélective. Jusqu'alors, seules des compositions associées à un faible taux de substitution en vanadium ( $x_{\text{max}}$  de 0,78) ont été évaluées pour la réaction de déshydrogénation oxydante du propane en propène (ODHP)<sup>1,2</sup>, et ont conduit à des performances prometteuses. Dans ces travaux, néanmoins, le manque de précision sur les conditions de synthèse et les caractérisations fournies limitées posent question sur la composition chimique exacte du système examiné.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le comportement catalytique en ODHP de la solution solide hydroxyapatite substituée par le vanadium ( $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ ). On discutera en particulier de l'influence du vanadium au sein de la structure : outre son apport dans les échanges redox, il pourrait a priori modifier les propriétés acido-basiques du système, mais aussi influencer la stabilité thermique de la solution solide dans le domaine de température exploré lors de la mise en œuvre du catalyseur. Ce point sera en particulier étudié par un suivi en température par DRIFT *in situ*. Pour ce qui est de l'acido-basicité, compte tenu que l'analyse de la littérature en oxydation déshydrogénante du propane a souligné l'importance de la notion de basicité pour l'activation de la liaison C-H, on cherchera à identifier quels sites basiques pourraient être impliqués. D'après les caractérisations Raman présentées dans le chapitre précédent, il n'existe aucune évidence de groupements vanadyle au sein de ce système. Pour des réactions d'oxydation, il a été suggéré, mais sans évidence expérimentale, que « des espèces oxygénées comparables à celles d'un réseau d'oxygène dans un oxyde », seraient formées et que « les  $\text{OH}^-$  pourraient être à l'origine de la formation de ces oxygène actifs »<sup>1,3</sup>. La littérature associée au domaine des hydroxyapatites céramiques propose l'existence d'une phase métastable de type oxyapatite au sein de laquelle des anions  $\text{O}^{2-}$  remplacent les  $\text{OH}^-$  présents dans les tunnels de la structure hydroxyapatite<sup>4-7</sup>. Cette transition de phase jouerait d'ailleurs un rôle dans les propriétés de conduction ionique de ces matériaux. On peut alors s'interroger sur l'incidence d'une telle propriété physique massique de ce système sur ses propriétés chimiques en surface, en particulier sur ses propriétés en catalyse. Pour explorer cette voie, des mesures de conduction ionique par spectroscopie d'impédance ont été mises en œuvre *in situ* et en mode *operando*. Ces données seront complétées par des caractérisations de surface

incluant une étude de la composition chimique surfacique par XPS et des propriétés acido-basiques par adsorption de molécule-sonde et la mise en œuvre d'une réaction modèle. L'ensemble de ces données nous permettra de proposer un mode de fonctionnement de ce système dans la réaction d'ODHP.

## II. Performances catalytiques en ODH du propane

### 1. Description du montage expérimental

Le montage expérimental utilisé pour réaliser la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane est un bâti permettant d'étudier la réactivité en phase gazeuse de divers réactifs (**Figure III-1**). Dans le cas présent, trois bouteilles de gaz contenant du dioxygène dilué à 50 % dans l'hélium, de l'hélium pur et du propane sont utilisées. Le mélange de gaz, de composition prédéfinie, est effectué dans la zone d'alimentation *via* une série de vannes et de débitmètres massiques pré-étalonnés. Le mélange gazeux correspondant soit au gaz de prétraitement, soit au mélange réactionnel est envoyé vers la zone réacteur.

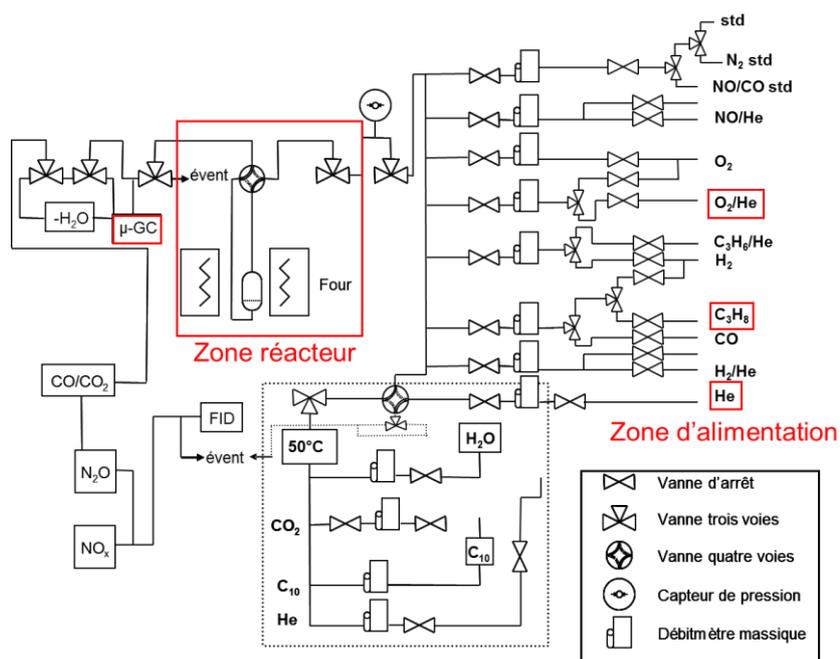


Figure III-1 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane

Le réacteur utilisé est un tube en U en quartz de diamètre interne 10 mm. Il est placé dans un four tubulaire dont la température est réglée par un Eurotherm 2408 à l'aide d'un thermocouple de type K. Le catalyseur est déposé sur un bouchon de laine de quartz. Le flux gazeux traverse le lit catalytique, et les effluents en sortie du réacteur sont analysés par un

**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

micro-chromatographe en phase gazeuse ( $\mu$ -GC Varian, CP-4900) alimenté par de l'hélium comme gaz vecteur. Ce micro-chromatographe comporte trois modules d'analyse permettant de séparer les composés mentionnés dans le **Tableau III-1**. Les conditions opératoires utilisées pour séparer les réactifs ( $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) et produits d'intérêt pour l'application concernée ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) sont listées dans le **Tableau III-1**. L'acroléine, l'acétone, le méthane, l'éthane et l'éthylène, détectés à l'état de traces dans toutes les expériences réalisées ont été comptabilisés dans les calculs de sélectivités et les bilans carbone et oxygène présentés ci-après.

Tableau III-1 : Conditions d'analyse des gaz réactionnels

	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3
	Tamis 5A	Poraplot Q	CP-Sil 5
Température de colonne ( $^{\circ}\text{C}$ )	80	100	45
Temps d'injection (ms)	200	50	50
Composés analysés	$\text{H}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{CH}_4$ , $\text{CO}$	$\text{CO}_2$ , $\text{C}_2\text{H}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_6$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_3\text{H}_6$ , $\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

## 2. Exploitation des données chromatographiques

Avant chaque réaction, le mélange réactionnel est analysé en by-passant le réacteur, afin de contrôler les pourcentages initiaux en oxygène et en propane. Aucune désactivation du catalyseur n'étant observée au cours du temps, les données analytiques présentées par la suite, pour une température de réaction donnée, résultent de la moyenne des concentrations de chacun des produits et réactifs mesurées sur les quatre dernières analyses effectuées à la fin d'un palier de température. Les résultats sont alors exprimés à l'aide des équations suivantes :

- Conversion en propane sur les produits de la réaction (ne fait pas intervenir le propane) :

$$X_{\text{C}_3\text{H}_8} (\%) = \frac{\sum ([\text{produits carbonés}] \times \text{nombre d'atomes de carbone})}{[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{initiale}} \times 3} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

- Sélectivité en propène :

$$S_{\text{C}_3\text{H}_6} (\%) = \frac{[\text{C}_3\text{H}_6] \times 3}{\sum ([\text{produits carbonés}] \times \text{nombre d'atomes de carbone})} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

- Rapport  $\text{CO}/\text{CO}_2$  :

$$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} \quad (\text{Eq. 3})$$

– Bilan carbone :

$$C(\%) = \frac{\Sigma ([\text{produits carbonés}] \times \text{nombre d'atomes de carbone})}{[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{initiale}} \times 3} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

– Bilan oxygène :

$$O(\%) = \frac{\Sigma ([\text{produits oxygénés}] \times \text{nombre d'atomes d'oxygène})}{[\text{O}_2]_{\text{initiale}} \times 2} \times 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

### 3. Recherche des conditions opératoires

#### a) Etude préliminaire

Dans un premier temps, les conditions de temps de contact définies par Sugiyama et al. ont été utilisées et testées sur des échantillons des deux séries de catalyseurs<sup>1</sup>. Pour limiter la quantité d'échantillon pour chaque expérience à 0,2 g (0,5 g dans le cas de Sugiyama et al.<sup>1</sup>), les masses et les débits gazeux ont été adaptés. Une masse (W) de 200 mg d'échantillon est initialement prétraitée à 500 °C (2 °C/min) durant 3 h sous 4,6 % d'O<sub>2</sub> / He (F<sub>total</sub> de 10,8 ml/min) puis la température est fixée à 400 °C. Le propane est alors ajouté au flux gazeux de manière à obtenir la composition du mélange réactionnel décrite dans le **Tableau III-2**. La réaction est ensuite réalisée à différentes températures variant de 400 à 500 °C avec des paliers de 6 h tous les 25 °C, comme décrit sur la **Figure III-2**. Le débit total de réactifs est fixé à F = 12,5 ml/min.

Tableau III-2 : Conditions d'étude préliminaires

	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	O <sub>2</sub>	He	Total
Proportion dans le mélange (%)	14,2	4,1	81,7	100
Débit (ml/min)	1,7	0,5	10,3	12,5
P(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )/P(O <sub>2</sub> )		3,5		
Masse W (mg)		200		
W/F <sub>total</sub> (mg.min.ml <sup>-1</sup> )		16		
W/F <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> (mg.min.ml <sup>-1</sup> )		118		

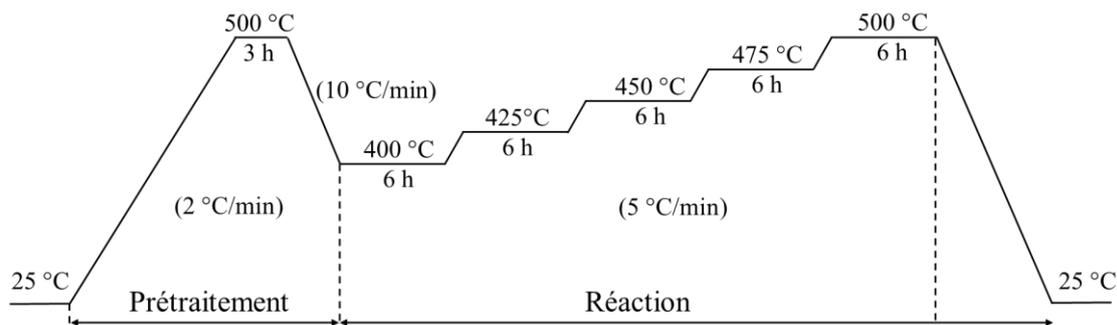


Figure III-2 : Profil de température au cours du prétraitement et de la réaction d'ODHP

Pour toute notre étude, nous avons choisi de comparer les performances des catalyseurs à une température modérée de 450 °C, afin de s'affranchir des inconvénients liés aux hautes températures. De cette façon, la plage de température de réaction étudiée ici (400-500 °C) est suffisamment éloignée des températures où peuvent se produire des réactions en phase homogène indésirables (mécanisme d'activation radicalaire homolytique,  $T > 550^\circ\text{C}$ )<sup>8,9</sup>.

Dans ces conditions opératoires, le niveau de conversion en propane à 450 °C (3,3 %) est inférieur à celui rapporté par Sugiyama et al. pour une teneur en vanadium  $x$  de 0,78 (16,5 %)<sup>1</sup>. La sélectivité en propène est également inférieure (10 % contre 54,2 %). Malgré une variation linéaire de la conversion en fonction de la masse de catalyseur (**Figure III-3**), un changement non homogène de couleur du catalyseur le long du lit catalytique, passant de blanc sur la partie supérieure (couleur initiale du catalyseur) à gris sur la fraction inférieure, est observé pour les systèmes les plus actifs de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ . Ceci indique que toute l'épaisseur du lit catalytique ne travaille pas de manière identique au cours de la réaction. Dans ces conditions, la conversion en  $\text{O}_2$  dépasse les 90 % dès 450 °C pour les échantillons les plus actifs, limitant probablement la ré-oxydation du catalyseur par l'oxygène gazeux.

Les données de Sugiyama et al.<sup>1</sup> correspondent aussi à un niveau de conversion en oxygène très élevé (92 %), voire total dès que la masse de catalyseur utilisée est de 250 mg. Ces conditions opératoires apparaissent donc inadaptées pour réaliser l'étude comparative catalytique des catalyseurs. Par conséquent, nous avons adapté les conditions réactionnelles afin de comparer les performances catalytiques des différents échantillons.

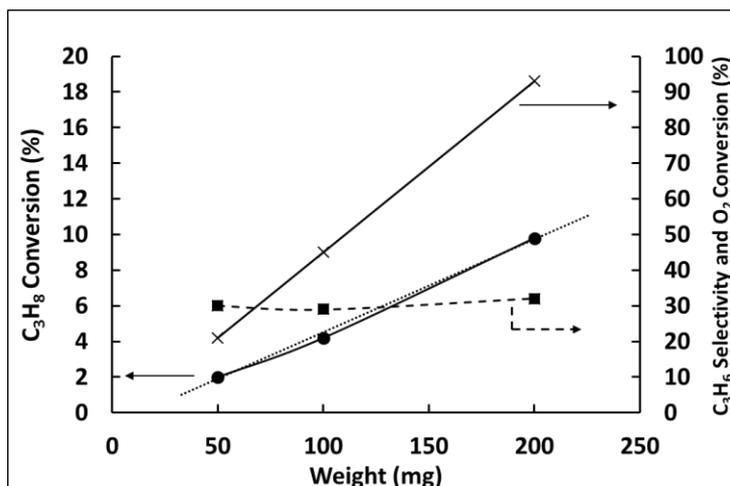


Figure III-3 : Evolution de la conversion en propane (●), et en oxygène (×) et de la sélectivité en propène (■) en fonction de la masse de catalyseur  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  dans les conditions de Sugiyama <sup>1</sup> (( $F= 12,5$  ml/min,  $W/F = 16$  mg.min.ml<sup>-1</sup> et  $P(\text{C}_3\text{H}_8)/P(\text{O}_2) = 3,5$ ).

#### b) Critique analytique

Par ailleurs, cette étude préliminaire a montré un bilan en oxygène déficitaire (non rapporté par Sugiyama <sup>1</sup>), compris entre 50 et 70 %. Cela est attribué à une mauvaise séparation de l'eau, du propène et du propane par la seconde colonne chromatographique selon leurs proportions relatives. Ce phénomène altère non seulement le bilan en oxygène mais peut aussi, dans certains cas, affecter l'estimation de la sélectivité en propène.

#### c) Choix des conditions réactionnelles

Dans le but d'assurer une meilleure séparation des produits et d'obtenir des bilans massiques satisfaisants, les conditions réactionnelles ont été adaptées. Les nouvelles conditions sont rapportées dans le **Tableau III-3**. Afin de limiter la conversion en oxygène, la masse de catalyseur a été réduite à 100 mg. Le débit total (F) du flux réactionnel a été conservé, et le rapport en gaz réactifs a été très légèrement modifié à  $P(\text{C}_3\text{H}_8)/P(\text{O}_2) = 3,6$ .

Dans ces conditions, la méthode d'analyse a été optimisée de façon à séparer l'ensemble des produits et réactifs, comme attesté par le chromatogramme présenté en **Annexe III-1**. Ainsi, les bilans massiques obtenus sont très satisfaisants (carbone > 98 % et oxygène ~ 92 %). Il a également été vérifié que le propane n'est pas converti en l'absence de catalyseur.

**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

Par ailleurs, compte tenu qu'aucune désactivation du catalyseur n'a été observée aux différentes températures au cours des 6 h de réaction, la durée de réaction sur chacun des paliers a été réduite à 1 h 30 (**Annexe III-2**).

Tableau III-3: Choix des nouvelles conditions réactionnelles en ODH du propane.

	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{O}_2$	He	Total
Proportion dans le mélange (%)	7,3	2	90,7	100
Débit (ml/min)	0,8	0,25	11,5	12,5
$\text{P}(\text{C}_3\text{H}_8)/\text{P}(\text{O}_2)$			3,6	
Masse W (mg)			100	
$\text{W}/\text{F}_{\text{total}}$ (mg.min.ml <sup>-1</sup> )			8	
$\text{W}/\text{F}_{\text{C}_3\text{H}_8}$ (mg.min.ml <sup>-1</sup> )			125	

Le prétraitement thermique suit le même profil de température que précédemment (500 °C, 2 °C/min, durant 3 h) sous un mélange à 2,1% d' $\text{O}_2$  / He ( $\text{F}_{\text{total}} = 11.8$  ml/min). La réaction se déroule sur cinq paliers de température de 400 à 500 °C (2 °C / min) durant 1 h 30 sous le mélange réactionnel indiqué dans le **Tableau III-3**. Dans ces nouvelles conditions, aucune limitation en oxygène gazeux, ni de changement de couleur des catalyseurs n'a été observé.

#### 4. Performances catalytiques

##### a) Influence de la masse de catalyseur

L'influence de la masse de catalyseur sur les performances catalytiques à 450 °C est illustrée dans le cas de l'échantillon  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$  (**Figure III-4**). En présence d'oxygène dans le flux réactionnel, la conversion en propane augmente proportionnellement avec la masse de catalyseur, ce qui valide l'absence de limitations diffusionnelles. La sélectivité en propène reste du même ordre de grandeur lorsque la conversion est augmentée d'un facteur 2,4. Une telle conservation de la sélectivité est intéressante puisque pour les catalyseurs massiques de références  $\text{V}_2\text{O}_5$  ou bien V-MgO une décroissance de la sélectivité en propène est généralement observée lorsque la conversion en propane augmente<sup>10-13</sup>.

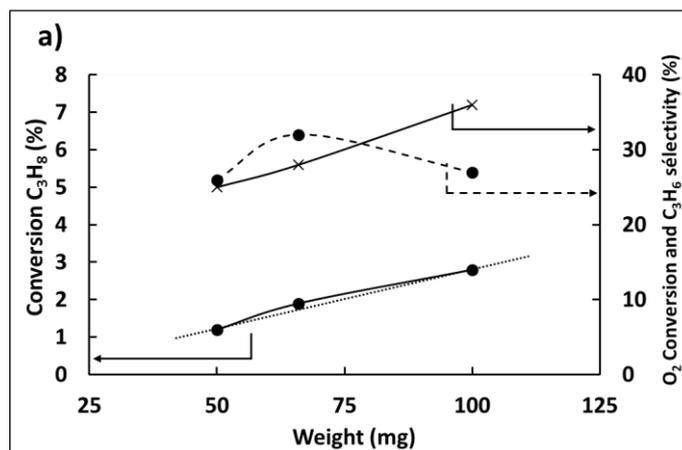


Figure III-4: Influence de la masse de catalyseur de  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$  sur la conversion en propane (●), en oxygène (×) et la sélectivité en propène (●) à 450 °C.

b) Influence du degré de substitution en vanadium

La **Figure III-5** présente la conversion en propane ( $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ ) et la sélectivité en propène ( $S_{\text{C}_3\text{H}_6}$ ) obtenues à 450 °C après 1 h 30 de réaction pour la série de catalyseurs constituée de solutions solides d'hydroxyapatite substituées par différents teneurs en vanadium ( $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ ).

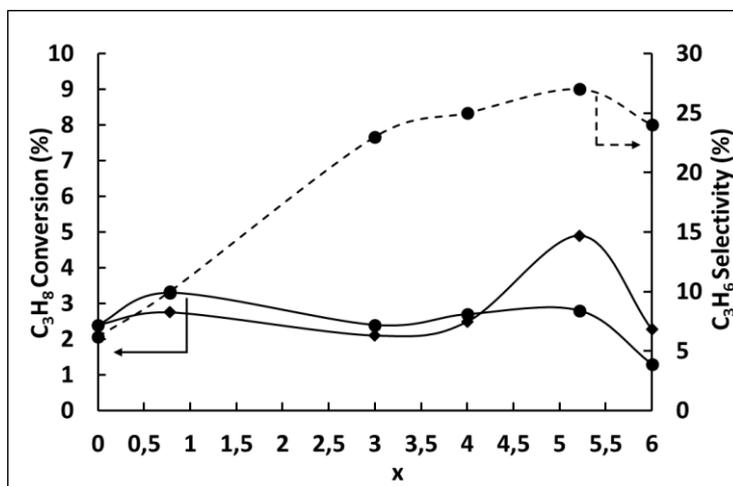


Figure III-5 : (●) Conversion en propane et sélectivité en propène obtenues à 450 °C après 1 h 30 de réaction et (◆) courbe de conversion en propane après normalisation par la surface spécifique par rapport à l'échantillon  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$ .

L'hydroxyapatite non substituée ( $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$ ) conduit aux plus faibles performances de la série, avec une conversion en propane de 2,4 % et une sélectivité en propène de 6,2 %. On note toutefois qu'en absence de vanadium (et de tout autre élément susceptible de lui conférer des propriétés redox), l'hydroxyapatite est capable d'activer le propane malgré une faible

**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

sélectivité en propène. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Sugiyama et al. dans lesquels de faibles activités catalytiques ont été rapportées pour différentes hydroxyapatites non substituées<sup>2, 14, 15</sup>.

L'ajout d'un élément redox a été rapporté comme permettant de conférer au système une activité en catalyse d'oxydation déshydrogénante. C'est d'ailleurs sur cette base que les systèmes HAp modifiées par le Fe, le Co, le Cr et le V ont été étudiés en utilisant notamment la grande capacité d'échange ionique du réseau apatitique dans le cadre de l'oxydation déshydrogénante du propane et de l'éthane<sup>1, 16-18</sup>. De manière à priori inattendue, d'après la **Figure III-5**, la substitution progressive des groupements phosphate par des groupements vanadate au sein de la structure de l'hydroxyapatite n'impacte pas significativement la conversion en propane. La **Figure III-5** rapporte également l'évolution de la conversion en propane corrigée des variations de surface spécifique. En effet, dans le chapitre précédent (**Table II-1**), il a été montré que la surface spécifique de cette série de catalyseurs diminue lorsque la quantité de vanadium augmente (de 44 m<sup>2</sup>/g pour V<sub>0.78</sub>-HAp-pH-9 à 20 m<sup>2</sup>/g pour V<sub>5.22</sub>-HAp-pH-9 et V<sub>6</sub>HAp-pH-9). La surface de référence présente dans le réacteur est celle correspondant au catalyseur V<sub>0</sub>-HAp-pH-9 (35 m<sup>2</sup>/g). La courbe obtenue permet de comparer l'activité intrinsèque des catalyseurs au sein de la série en s'affranchissant des variations de surfaces spécifiques. Il apparaît que le niveau de conversion est stable et indépendant de la quantité de vanadium, à l'exception du matériau V<sub>5.22</sub>-HAp-pH-9 qui est le catalyseur le plus actif (activité multipliée par un facteur deux par rapport aux autres matériaux).

Contrairement à la conversion en propane, une augmentation de la sélectivité en propène est observée avec l'augmentation de la teneur en vanadium (**Figure III-5**) jusqu'à  $x = 5,22$ . En effet, à partir de la valeur  $x \geq 3$ , la sélectivité en propène est supérieure à 20 % et atteint 27 % pour une valeur de  $x$  de 5,22.

Concernant la phase entièrement substituée au vanadium V<sub>6</sub>-HAp-pH-9, une diminution de la conversion en propane (1,3 %) et de la sélectivité en propène (24 %) sont observées. Pour cette substitution totale en vanadium, il a été rapporté dans le chapitre précédent que, outre une augmentation de la taille de particule, la cristallinité du matériau augmentait. Cette particularité pourrait être responsable d'une diminution du nombre de défauts, connus pour favoriser l'activité en catalyse d'oxydation<sup>19, 20</sup>.

c) Influence de la température de réaction

i Evolution des concentrations des différents produits de réaction et du dioxygène

L'évolution des concentrations des différents produits majoritaires de la réaction et du dioxygène est présentée sur la **Figure III-6** en fonction de la température pour les différentes valeurs de  $x$ .

Tout d'abord, il est important de souligner que dans ces conditions réactionnelles, et même si la concentration en oxygène présent dans le flux gazeux diminue avec l'élévation de la température de réaction, il reste toujours suffisamment d'oxygène dans le flux gazeux au cours de la réaction.

Les produits majoritairement formés sont le propène, l'eau, le monoxyde et le dioxyde de carbone. D'après la littérature, l'ODH du propane se produit via une combinaison de réactions d'oxydation parallèles et consécutives par oxydation directe du propane (réactions primaires) ou bien secondaires par oxydation du propène en  $\text{CO}_x$ <sup>8, 10, 21</sup>.



La déshydrogénation oxydante est favorisée thermodynamiquement par rapport à la déshydrogénation directe, qui nécessite des températures de réactions plus élevées. Cependant, la présence d'oxygène dans le flux gazeux favorise l'oxydation totale conduisant à la formation d'oxydes de carbone  $\text{CO}_x$ , qui sont les produits les plus stables thermodynamiquement comparés au propène<sup>21</sup>. Quelle que soit la composition des matériaux  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ , les concentrations en CO et  $\text{CO}_2$  augmentent avec la température de réaction et la conversion en propane.

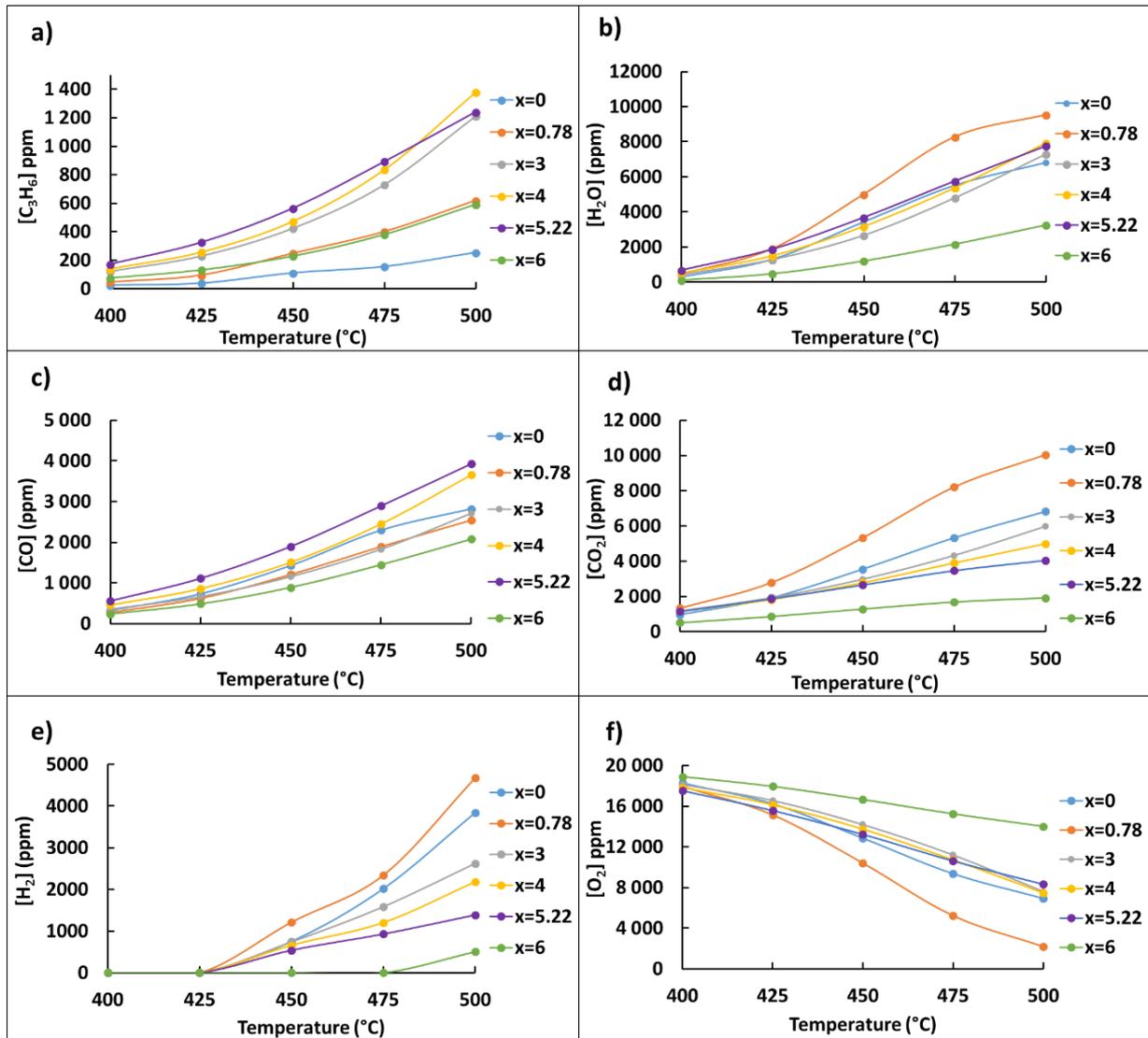


Figure III-6 : Evolutions des concentrations en a)  $\text{C}_3\text{H}_6$ , b)  $\text{H}_2\text{O}$ , c)  $\text{CO}$  d)  $\text{CO}_2$ , e)  $\text{H}_2$  et f)  $\text{O}_2$  en fonction de la température et de la valeur de  $x$  pour la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ .

Outre la formation de propène, d'eau et de  $\text{CO}_x$ , de manière beaucoup plus surprenante, et alors même que tout l'oxygène gazeux présent dans le flux réactionnel n'est pas consommé (**Figure III-6-f**), la formation d'hydrogène gazeux est observée à partir de 450 °C (**Figure III-6-e**). Son seuil de détection ne permet sa quantification que pour une conversion en propane supérieure à ~ 2,5%. Si pour une teneur en vanadium donnée, la concentration en  $\text{H}_2$  augmente avec la conversion en propane et la température de réaction, la quantité de  $\text{H}_2$  produite diminue globalement lorsque la valeur de  $x$  augmente (sauf entre  $x=0$  et  $x=0,78$ ). Les origines possibles de la formation de  $\text{H}_2$  seront discutées plus loin dans ce chapitre.

ii Conversions et sélectivités

Les courbes de conversion en propane et sélectivité en propène sont rapportées en fonction de la température de réaction sur les **Figures III-7-a** et **III-7-b**.

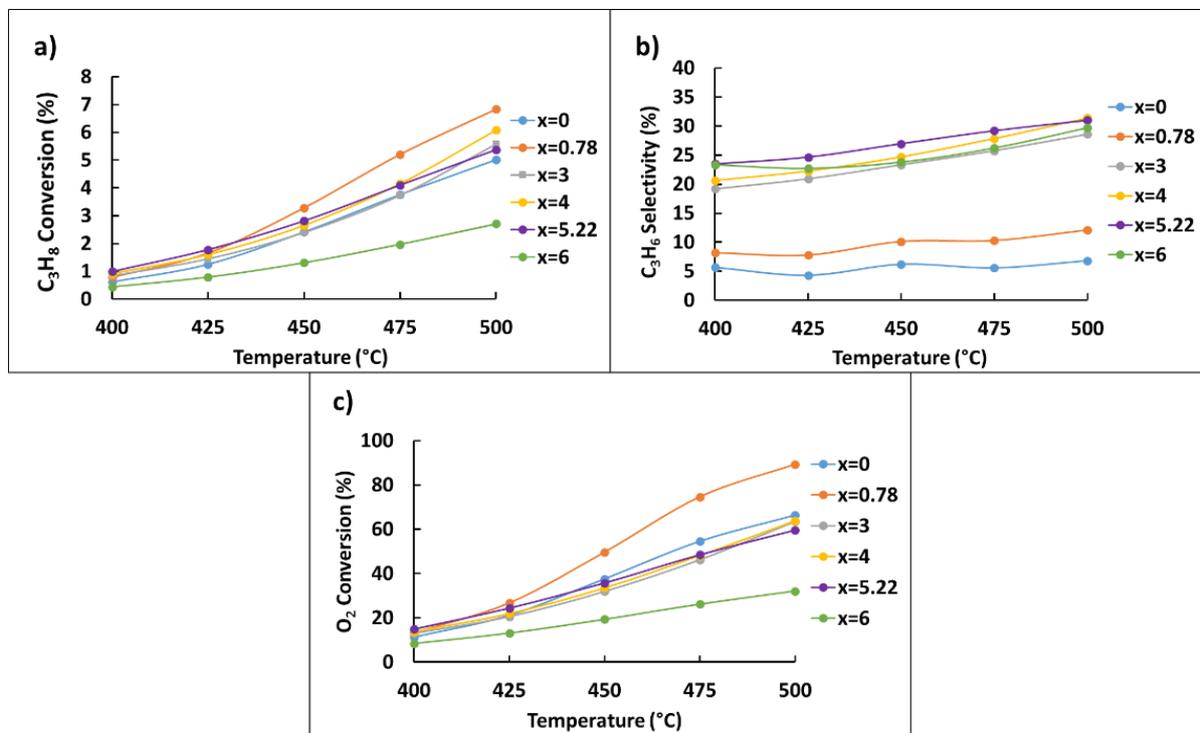


Figure III-7: Conversion en propane a) Sélectivité en propène b) et conversion en  $\text{O}_2$  c) en fonction de la température de réaction pour la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ .

De manière attendue, et comme déjà montré entre 500 et 550 °C sur les systèmes V-MgO en oxydation sélective du propane et du butane,<sup>11-13</sup> la conversion en propane croît avec la température de réaction, quelle que soit la teneur en vanadium. De plus, par rapport aux systèmes V-MgO, les catalyseurs d'HAp substitués au vanadium sont significativement plus actifs dans une plage de température inférieure (400-500 °C).

La sélectivité en propène (**Figure III-7-b**) augmente légèrement avec la température, et ce pour toutes les teneurs en vanadium au sein de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ . Concernant la conversion en dioxygène gazeux (**Figure III-7-c**), celle-ci augmente à mesure que la température de réaction augmente. Dans ces conditions réactionnelles, la conversion en oxygène ne dépasse jamais 89 %. Le fait que la sélectivité en propène augmente légèrement avec la température (**Figure III-7-b**) alors que le mélange réactionnel contient encore de l'oxygène est particulièrement intéressant dans la mesure où une des difficultés principales de ce type de réaction est de concilier activité et sélectivité puisque les réactions secondaires

**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

conduisant à l'oxydation totale de l'hydrocarbure sont généralement favorisées avec l'élévation de température.

Les échantillons les plus faiblement substitués en vanadium ( $x = 0$  et  $x = 0,78$ ) conduisent préférentiellement à l'oxydation totale avec des sélectivités en composés  $\text{CO}_x$  de 92 et 88 % respectivement à 450 °C. L'oxydation totale du propane diminue à mesure que le degré de substitution en vanadium devient plus important avec une sélectivité en  $\text{CO}_x$  de 72 % pour le catalyseur  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$ . Mamedov et al. ont rapporté aussi un comportement catalytique comparable dans le cas de la déshydrogénation oxydante de l'éthane par  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Ils attribuent la faible variation de sélectivité en éthylène avec la température au faible écart entre les énergies d'activation des réactions de déshydrogénation oxydante et de combustion<sup>22</sup>. Nous avons déterminé les énergies d'activation de formation des produits de réaction pour  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$  en représentant le logarithme des concentrations en propène et en composés  $\text{CO}_x$  en fonction de  $1/T$ . Ces énergies sont de 37  $\text{kJmol}^{-1}$  pour  $\text{C}_3\text{H}_6$  et de 29  $\text{kJmol}^{-1}$  pour  $\text{CO}_x$ . Même si ces énergies sont plus faibles, cet écart, du même ordre que celui rapporté dans l'étude de Mamedov et al.<sup>22</sup>, pourrait expliquer la faible variation de sélectivité avec la température.

d) Influence de la pression en dioxygène dans le réacteur au cours de la réaction

L'objectif des expériences présentées ci-après est d'étudier l'influence de la teneur en dioxygène sur les performances catalytiques du catalyseur  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$ . En effet, l'appauvrissement progressif de la concentration en oxygène présent dans le réacteur dû à l'augmentation de la conversion pourrait limiter la sur-oxydation des produits. Ce phénomène expliquerait l'absence de diminution de la sélectivité en propène lors de l'augmentation de la masse de catalyseur ou de la température.

Une nouvelle expérience a été réalisée en augmentant progressivement la pression partielle en  $\text{O}_2$  à chaque palier de température. Le **Tableau III-4** permet de comparer les conversions et sélectivités obtenues en fonction du rapport  $P(\text{C}_3\text{H}_8)/P(\text{O}_2)$ .

**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

Tableau III-4: Influence du rapport  $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_8)/\text{P}(\text{O}_2)$  entrant sur les conversions en propane et en oxygène, et la sélectivité en propène. Les 1<sup>ère</sup> et 2<sup>nde</sup> colonnes rapportent les données obtenues pour la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>nde</sup> expérience, respectivement.

	Température de réaction (°C)							
	425		450		475		500	
$\text{P}(\text{C}_3\text{H}_8)/\text{P}(\text{O}_2)$	3,5	3,0	3,5	2,8	3,5	2,5	3,5	2,3
Conversion $\text{C}_3\text{H}_8$ (%)	1,3	1,1	2,3	2,1	3,6	3,6	5,1	5,7
Sélectivité $\text{C}_3\text{H}_6$ (%)	15	11	17	16	20	18	21	20
Conversion $\text{O}_2$ (%)	16	3	27	6	41	13	56	22

Malgré des quantités d'oxygène différentes dans les deux expériences, aucune modification des performances catalytiques n'est observée comme le montre le **Tableau III-4**. L'augmentation de la pression partielle en oxygène introduit dans le flux réactionnel au cours de la réaction ne modifie ni la conversion en propane ni les sélectivités. Comme mentionné précédemment (cf § II-4.c ii) l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la conversion en propane et une légère augmentation de la sélectivité en propène. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence que l'évolution de la sélectivité en propène ne dépend pas de la concentration en oxygène gazeux. Ces résultats sont donc cohérents avec les études cinétiques rapportées dans la littérature pour cette réaction qui concluent à un ordre zéro vis-à-vis de l'oxygène<sup>11, 21, 23-25</sup>. Dans le cadre d'un mécanisme de Mars et Van Krevelen communément accepté pour cette réaction, il semble donc que la réoxydation du catalyseur par l'oxygène gazeux ne soit pas l'étape déterminant la vitesse pour ce système.

e) Origine de la formation de dihydrogène

La formation de dihydrogène est très rarement discutée dans le contexte des réactions d'ODH.<sup>26, 27</sup>. Selon le mode analytique utilisé, il se peut qu'une telle production de dihydrogène n'ait pu être révélée. A noter que dans le cas d'hydroxyapatites modifiées par du vanadium, Sugiyama et al., bien qu'ils ont utilisé un détecteur TCD n'en font pas mention<sup>1</sup>.

Si on se réfère aux données de la littérature, plusieurs voies de formation possible pour le dihydrogène peuvent être envisagées.

i. Déshydrogénation assistée par l'oxygène

Selon Mamedov et al.,<sup>22</sup> la déshydrogénation du propane en propène s'opère *via* une déshydrogénation assistée par l'oxygène gazeux selon les équations (12) et (13). L'oxygène facilite la déshydrogénation via une réaction avec le dihydrogène pour former de l'eau et en déplaçant l'équilibre vers la formation de l'hydrocarbure déshydrogéné :



Dans le cas où la vitesse de la réaction d'oxydation du dihydrogène serait équivalente à la vitesse de la réaction de déshydrogénation du propane,<sup>22</sup> l'hydrogène ne devrait pas être détecté. En outre, ce type de mécanisme est envisagé dans une gamme de température supérieure ( $> 550$  °C) à celle de l'apparition de la formation de dihydrogène dans la présente étude (425 °C).

Nous avons procédé à une série d'expériences complémentaires réalisées en absence d'oxygène gazeux dans le flux réactionnel qui seront détaillées dans le chapitre suivant (**Chap. IV**). Dans ces conditions, aucune formation de propène et d'hydrogène n'est observée.

Ainsi, l'hydrogène formé ne semble pas être un produit primaire de réaction *via* la déshydrogénation directe du propane en propène (réaction non favorisée thermodynamiquement dans cette plage de température) mais plutôt un produit secondaire.

#### ii. Réaction de gaz à l'eau

Dans le cadre du suivi de la réaction d'oxydation deshydrogénante du propane opérée entre 400 et 550 °C sur des catalyseurs de type  $\text{V}_2\text{O}_5$ , Cavani et al.<sup>28</sup> démontrent que la formation de  $\text{H}_2$  est dépendante de la température. Ils envisagent la possibilité de déroulement d'autres procédés catalytiques tels que la déshydrogénation du propane ou bien la formation de coke. Cette étude précise que lorsque l'oxygène du mélange gazeux est totalement consommé, (ce qui n'est pas le cas dans notre étude) la sélectivité en propène n'augmente que légèrement avec la température avant de rapidement atteindre une valeur constante alors que la sélectivité en  $\text{CO}$  décroît et celle en  $\text{CO}_2$  augmente. Suivant la température, en condition anaérobie le  $\text{V}_2\text{O}_5$  est réduit en  $\text{V}_2\text{O}_4$  et  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Selon ces auteurs, le dihydrogène proviendrait aussi de la réaction de gaz-à-l'eau, plus communément désignée en anglais sous le terme de water-gas shift (WGS). En effet, Cavani et al. ont vérifié que cette réaction ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) est efficacement catalysée par  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

De la même manière Schlögl mentionne que dans le cas d'un catalyseur  $\text{MoVNbTeO}_x$  mis en œuvre dans la réaction d'ODHP à 400 °C, pour lequel tout l'oxygène gazeux a été consommé, le catalyseur est réduit et la réaction de WGS se produit.<sup>29</sup>

Dans notre travail, pour de faibles teneurs en vanadium ( $x = 0$  et  $x = 0,78$ ), si on considère les données obtenues au cours des expériences préliminaires (opérées dans les conditions de Sugiyama :  $F = 12,5$  ml/min,  $W/F = 16$  mg.min.ml<sup>-1</sup> et  $P(\text{C}_3\text{H}_8)/P(\text{O}_2) = 3,5$ ), pour lesquelles la conversion en oxygène gazeux est très élevée, un comportement analogue à ceux rapportés par Cavani et al. et Schlögl pour leurs systèmes est observé: la concentration en  $\text{H}_2$  augmente d'un facteur 1,9 entre 475 et 500 °C (**Tableau III-5**) en conditions quasi anaérobiques.

Pourtant une production de dihydrogène deux fois plus importante est également observée dans cette gamme de température lorsque la réaction est réalisée dans des conditions où de l'oxygène gazeux est présent dans les effluents gazeux (**Figure III-6 f**). Pour évaluer si la réaction de WGS pourrait être compatible avec les résultats obtenus dans ces conditions, l'évolution des concentrations relatives en  $[\text{CO}/\text{CO}_2]$  est étudiée en lien avec l'évolution de la concentration en  $\text{H}_2$  formé (**Figure III-6 e**). En effet, une diminution du ratio  $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$  serait attendue avec l'augmentation de la concentration en  $\text{H}_2$  si  $\text{CO}_2$  était produit par l'intermédiaire de la réaction de WGS. La **Figure III-8** montre l'évolution du ratio  $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$  en fonction de la température de réaction pour les différentes valeurs de  $x$ . Les catalyseurs  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  et  $\text{V}_{0,78}\text{-HAp-pH-9}$ , qui produisent le plus de  $\text{H}_2$ , présentent le ratio  $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$  le plus faible (0,2 et 0,3 respectivement) et constant sur toute la gamme de températures de réaction au sein de la série de catalyseurs. Pour les plus fortes teneurs en vanadium,  $x = 5,22$  et  $x = 6$ , la quantité de  $\text{H}_2$  détecté est plus faible et le rapport  $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$  est significativement plus élevé : 1 et 1,1 pour  $x = 5,22$  et pour  $x = 6$ , respectivement à 500 °C. Il semblerait donc que la réaction de WGS soit favorisée pour les plus faibles valeurs de  $x$ .

Tableau III-5: Evolution de la concentration en  $\text{H}_2$  à 475 et 500 °C suivant les conditions catalytiques.

Température de réaction	[H <sub>2</sub> ] (ppm)			
	475 °C		500 °C	
Valeur de $x$	0	0,78	0	0,78
[C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ] = 14,2 %, [O <sub>2</sub> ] = 4,1 %	4700	5175	9140	9580
[C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ] = 7,3 % [O <sub>2</sub> ] = 2 %	2020	2340	3845	4675

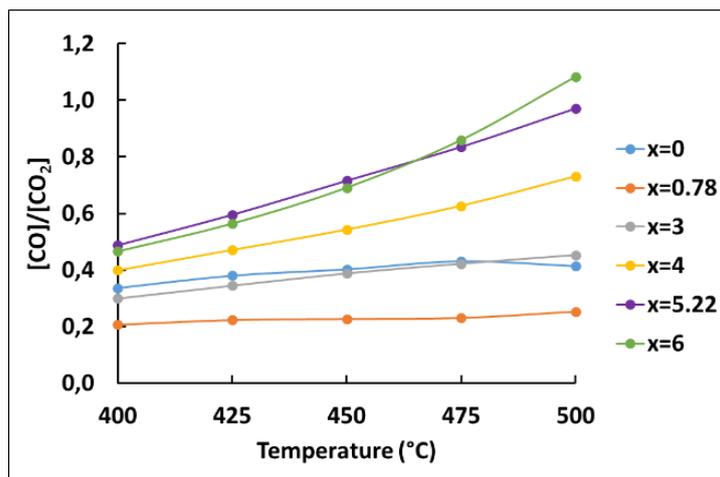


Figure III-8 : Evolution du rapport  $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$  en fonction de la température et du degré de substitution en vanadium.

Ainsi, le système étudié se distingue des systèmes cités précédemment<sup>28, 29</sup> dans la mesure où la réaction de WGS interviendrait en présence d'oxygène. Aucune étude de la réaction de WGS dans la littérature n'a jusqu'alors porté sur le système hydroxyapatite modifié par le vanadium ou sur l'hydroxyapatite non modifiée. Cependant, les systèmes or, platine ou ruthénium supportés sur hydroxyapatite relatent que ces systèmes sont performants pour la réaction de WGS.<sup>30-32</sup> Les métaux permettraient l'activation des molécules de CO. On peut donc s'interroger sur le rôle du vanadium dans les systèmes  $\text{V}_x\text{-HAp}$  pour la réaction de WGS. Des études de modélisation réalisées « ab initio »<sup>33, 34</sup> montrent que la coordination simultanée de molécules d'eau à des sites  $\text{Ca}^{2+}$  acide de Lewis ainsi qu'aux atomes d'oxygène des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  (par liaison hydrogène) polariserait fortement ces molécules d'eau, rendant la surface des HAp active pour la réaction de WGS.

Même si ces différents éléments font de la réaction de WGS une hypothèse plausible quant à l'origine du dihydrogène formé, cette proposition devra être validée par l'étude de cette réaction sur ce système particulier.

En résumé, pour la série de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ , même si une diminution de la surface spécifique est constatée en passant de  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  en l'absence de vanadium à  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  pour la teneur maximale en vanadium, le niveau de conversion du propane n'est pas significativement impacté par la teneur en vanadium, excepté pour le catalyseur  $\text{V}_{5.22}\text{-HAp-pH-9}$ . Néanmoins, la substitution des groupements phosphate par des groupements vanadate permet d'augmenter la sélectivité en propène de plus de 20 % à partir d'une teneur suffisante en

vanadium ( $x \geq 3$ ). La formation de produits d'oxydation totale ( $\text{CO}_x$ ) et d'eau pourrait favoriser la réaction de water-gas-shift à haute température lorsque la conversion en oxygène gazeux est plus importante. L'absence d'effet probant de la teneur en vanadium sur la conversion et le comportement atypique en termes de sélectivité questionnent sur le mode de fonctionnement de ce système catalytique. Si un ordre zéro vis-à-vis de l'oxygène est compatible avec un mécanisme de type Mars et Van Krevelen, la nature des sites impliqués dans l'activation du propane reste ouverte.

### III. Caractérisation des $\text{OH}^-$ des hydroxyapatites substituées par du vanadium.

Selon notre analyse de la littérature présentée dans le chapitre I, une activation de la liaison C-H pourrait s'opérer via l'implication d'un site basique, donc un anion  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$ . Les hydroxyapatites sont en effet reconnues pour leurs propriétés basiques. Concernant leur mode d'action lors de l'oxydation déshydrogénante d'alcane, certains auteurs évoquent que les groupements  $\text{OH}^-$  pourraient être impliqués dans « la formation d'espèces oxygénées actives en surface contribuant directement à l'arrachement du proton de l'hydrocarbure »<sup>1, 15, 35, 36</sup>. Ainsi, dans la suite de ce chapitre une caractérisation des  $\text{OH}^-$  des hydroxyapatites modifiées par du vanadium par RMN du proton et spectroscopie infra-rouge a été effectuée. Compte tenu de l'évolution des performances catalytiques (conversion et sélectivité) avec l'augmentation de la température, l'influence de la température sur l'environnement de ces espèces  $\text{OH}^-$  a été étudiée.

#### 1. RMN du proton à l'état solide

Il a été montré dans le chapitre précédent que la RMN du solide est un outil performant pour caractériser ce système (**Figures II-6 et II-7**). L'effet de l'incorporation de vanadium sur l'organisation structurale de la charpente apatitique a été décrit via la mise en œuvre de la RMN du  $^{31}\text{P}$  et du  $^{51}\text{V}$ . Des informations complémentaires peuvent être obtenues par RMN du proton. Le signal principal, vers 0 ppm correspond aux hydroxyles organisés sous forme de chaînes le long de l'axe *c*. Dans le cas de l'HAp non substituée, l'organisation à cœur au sein des colonnes d'ions  $\text{OH}^-$  a été précisée par Ben Osman et al. en combinant des expériences d'échanges isotopiques H/D et de RMN mettant en œuvre une séquence double quanta/simple quanta (DQSQ) qui permet d'étudier la proximité spatiale des protons. En particulier, deux contributions relatives aux  $\text{OH}^-$  des colonnes ont été mises en évidence et attribuées à des

orientations différentes des protons en position up ou down par rapport à l'oxygène du groupement hydroxyle (à 0,10 et à - 0,13 ppm)<sup>37</sup>.

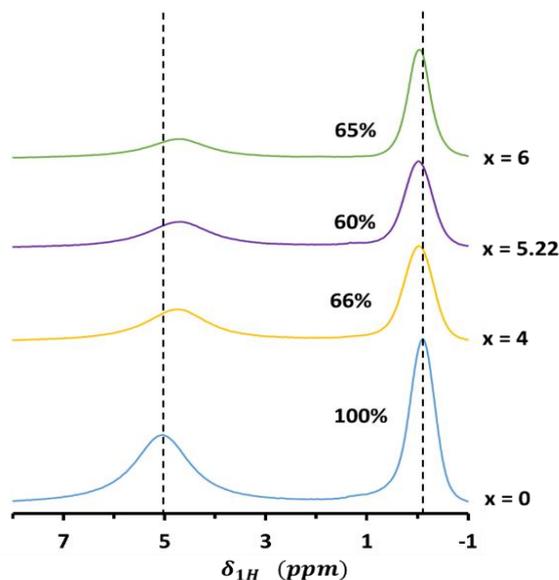


Figure III-9 : Spectres RMN  $^1\text{H}$ -DP enregistrés pour une sélection de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ . Indication du pourcentage relatif à l'aire du pic à 0 ppm.

La **Figure III-9** présente les spectres RMN  $^1\text{H}$ -DP (polarisation directe) obtenus pour une sélection de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ . Deux contributions principales relatives aux protons des groupements  $\text{OH}^-$  sont observées vers 0 ppm d'une part, et ceux associés aux molécules d'eau physisorbées vers 5 ppm, d'autre part. Pour les échantillons sans vanadium ( $x = 0$ ) ou complètement substitués par du vanadium ( $x = 6$ ), des pics fins associés aux  $\text{OH}^-$  des colonnes sont observés, ce qui est en bon accord avec la très bonne cristallinité de ces matériaux déjà soulignée dans le chapitre précédent. En revanche, le déplacement chimique est légèrement décalé (de  $\delta = -0,2$  à 0 ppm, respectivement pour  $x = 0$  et  $x = 6$ ), ce qui s'explique par un environnement un peu différent des  $\text{OH}^-$  au sein des colonnes induit par le remplacement des anions phosphate par des anions vanadate. Le déplacement chimique des pics relatifs aux compositions intermédiaires ( $x = 4$  et  $5,22$ ) est identique à celui observé pour  $x = 6$ , mais leur largeur à mi-hauteur est plus grande. Cet élargissement peut provenir d'une part d'une plus faible cristallinité de ces échantillons comme précédemment souligné dans le **chapitre II**, et/ou de la présence simultanée des deux contributions liées aux environnements vanadate et phosphate de ces  $\text{OH}^-$ .

Par ailleurs, l'aire des signaux relatifs aux  $\text{OH}^-$  de colonne diminue avec l'augmentation de la teneur en vanadium, passant de 100% pour le composé  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  pris comme

**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

référence, à 66, 60 et 65 % respectivement pour les échantillons  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-9}$ ,  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$  et  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$ . La concentration en ions  $\text{OH}^-$  au sein des colonnes est donc impactée par la présence de vanadium. Les caractérisations rapportées dans le chapitre II ont montré la formation d'une solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  pure au sein de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ . Cependant, Boechat et al.<sup>38</sup> montrent que l'ajout de vanadium contribue à la formation d'une phase métastable oxyapatite (OAp) iso-structurale à la phase HAp. Cette phase  $\text{Ca}_{10}(\text{MO}_4)_6\text{O}$  est obtenue par déshydratation de l'HAp et les  $\text{OH}^-$  des colonnes y sont remplacés par des anions  $\text{O}^{2-}$  et des lacunes. Les phases OAp et HAp ne peuvent être discriminées par DRX. La RMN du proton est particulièrement utile pour mettre en évidence un mélange de phases HAp/OAp ou plus probablement d'une solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_{2-2z}\text{O}_z$  ( $\text{V}_x\text{-OHAp}$ ).

Dans des travaux antérieurs ciblés sur des réactions acido-basiques exclusivement, Ben Osman et al. montrent que la concentration en  $\text{OH}^-$  au sein des colonnes de l'HAp influence la réactivité acido-basique<sup>39, 40</sup>. Par conséquent, la mise en évidence au sein du système étudié d'une solution solide  $\text{V}_x\text{-OHAp}$  pourrait être une caractéristique essentielle pour expliquer le mode d'activation du propane (le **chapitre I** a conclu que la basicité du système est considérée comme un point clé de l'activation de la liaison C-H). Les caractérisations RMN révèlent que la phase qui présente la conversion en propane intrinsèque la plus élevée,  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$ , qui serait aussi la plus enrichie en OAP (intensité du signal des  $\text{OH}^-$  la plus faible). La moindre concentration en  $\text{OH}^-$  bénéficie ainsi à la formation d'anions  $\text{O}^{2-}$  entourés de cations calcium.

Outre l'information importante relative à la modification de la concentration en ions hydroxydes induite par l'incorporation de vanadium dans la charpente de l'apatite, l'intensité du pic à  $\sim 5$  ppm relatif à l'eau physisorbée est également impactée, ce qui montre une modification de l'état de surface des catalyseurs. Si comme proposé précédemment dans le cas de la réaction de WGS,<sup>33, 34</sup> les molécules d'eau s'adsorbent sur les sites  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  de l'HAp, le remplacement progressif du phosphore par le vanadium pourrait diminuer l'affinité de la surface avec l'eau.

D'après cette étude RMN, l'insertion de vanadium dans la structure hydroxyapatite semble impacter la concentration en ions hydroxydes. La plus faible concentration en ions hydroxydes a été obtenue pour le catalyseur  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$  qui se révèle être le plus actif de la série pour la réaction d'ODHP.

## 2. Spectroscopie infra-rouge *in situ* en mode réflexion diffuse (DRIFT)

La spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisation couramment utilisée pour caractériser les hydroxyapatites. Elle a notamment été utilisée en mode transmission ou réflexion diffuse pour identifier et suivre les modes de vibrations caractéristiques des principaux groupements constitutifs de la charpente de l'hydroxyapatite massive, à savoir les hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) et les phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) mais aussi des défauts structuraux tels que les carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ou les hydrogénophosphates ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ).<sup>41-43</sup> Cette technique permet également de révéler les contributions de ces groupements en surface.<sup>44</sup> Le mode réflexion diffuse (DRIFT) permet la mise en œuvre d'analyses, en conditions *in situ* sur poudre, qui peuvent être réalisées à différentes températures et permettre non seulement d'éliminer la contribution de l'eau physisorbée (bande large qui rend difficile la caractérisation des groupements  $\text{OH}^-$ ), mais aussi de suivre l'évolution du matériau en température.

Le spectre DRIFT typique d'une hydroxyapatite non substituée ( $x = 0$ ) est présenté sur la **Figure III-10**. La région  $\nu_{\text{OH}}$  comporte une bande de vibration intense à  $3570 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique des ions  $\text{OH}^-$  de colonnes structuraux, des contributions de faibles intensités entre  $3700\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$  relatives à des groupements  $\text{PO-H}$ <sup>43, 45</sup> et une bande large de faible intensité entre  $3500\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'eau résiduelle adsorbée. La région entre  $2200\text{-}1900 \text{ cm}^{-1}$  présente de faibles contributions associées à différents modes de combinaison des bandes phosphates. Enfin, les bandes de vibration multi-composantes entre  $1550\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de groupements carbonate et phosphate<sup>40</sup>. La bande principale des  $\text{OH}^-$  de colonnes est une bande fine bien résolue. Cela s'explique par l'absence de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles (groupements  $\text{OH}^-$  distants de  $0,344 \text{ nm}$ ).

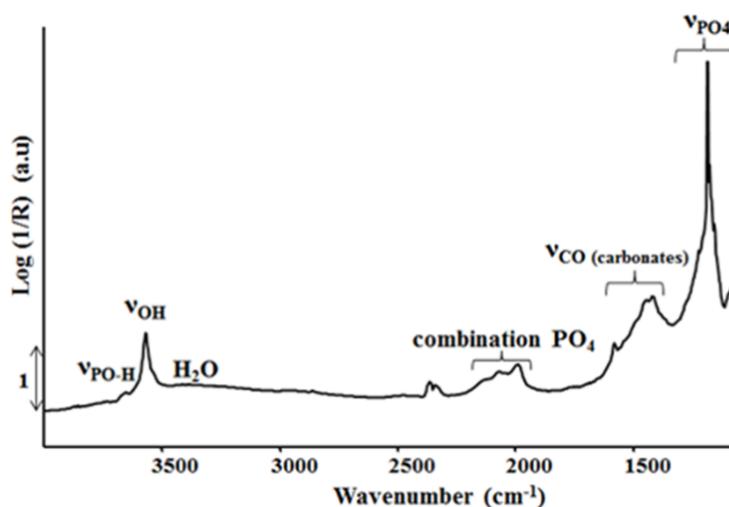


Figure III-10 : Spectre DRIFT d'une HAp non substituée) enregistré à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>40</sup>

a) Conditions de mesure DRIFT *in situ*

Les expériences sont réalisées sur un spectromètre infra-rouge Bruker Vector22 (détecteur, résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ ) équipé d'une cellule-réacteur (Thermo Spectra-Tech) constituée d'un creuset en céramique associé à une résistance chauffante et un thermocouple, et alimentée par un flux gazeux. La cellule est isolée par un dôme équipé de fenêtres en ZnSe refroidies par une circulation d'eau thermostatée à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (**Annexe III-3**). Une quantité de 30 mg d'échantillon pur (non dilué) est chauffée à une vitesse de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sous flux d'argon à 20 ml/min de 35 à 350 puis à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  avant d'être progressivement refroidie pour atteindre successivement les mêmes paliers de température, selon le profil présenté sur la **Figure III-11**. Les spectres sont enregistrés toutes les 15 minutes pour suivre l'évolution des bandes caractéristiques lors de montée et de la descente en température.

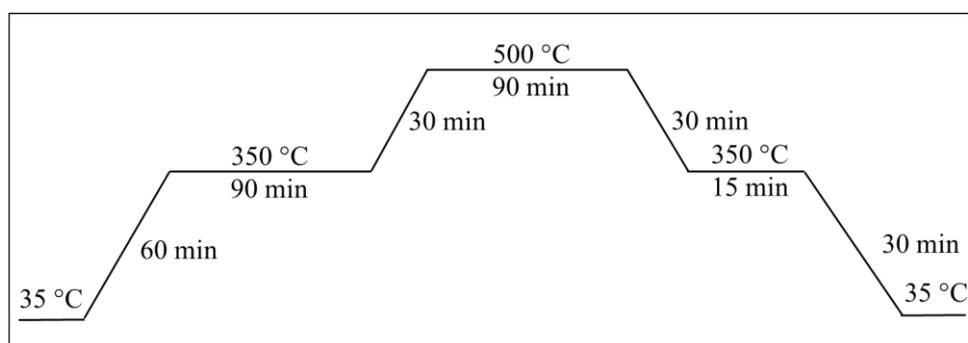


Figure III-11 : Profil de température suivi pour l'enregistrement des spectres DRIFT

Les spectres DRIFT sont présentés en  $\log(1/R)$ , la réflectance  $R$  étant obtenue par le rapport des intensités des spectres de l'échantillon et du KBr enregistrés dans les mêmes conditions.

b) Influence de l'incorporation de vanadium

L'incorporation de vanadium au sein de la charpente apatite entraîne des modifications sur les spectres (**Figure III-12**). Dans la région des  $\nu_{\text{OH}}$ , la bande caractéristique des  $\text{OH}^-$  de colonnes se déplace vers les bas nombre d'onde avec l'incorporation de vanadium (i.e.  $3570 \text{ cm}^{-1}$  vers  $3550 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>46, 47</sup>. Dans la zone comprise entre  $1800$  et  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , de faibles contributions attribuées aux différents modes de combinaison des groupements vanadates sont observées. Des bandes multi-composantes liées à la présence de carbonates sont également présentes entre  $1500$  et  $1250 \text{ cm}^{-1}$ . Enfin, la bande de vibration principale caractéristique des

groupements  $\text{VO}_4^{3-}$  attendue dans le domaine de  $1000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  n'est pas montrée sur ces spectres<sup>46</sup>.

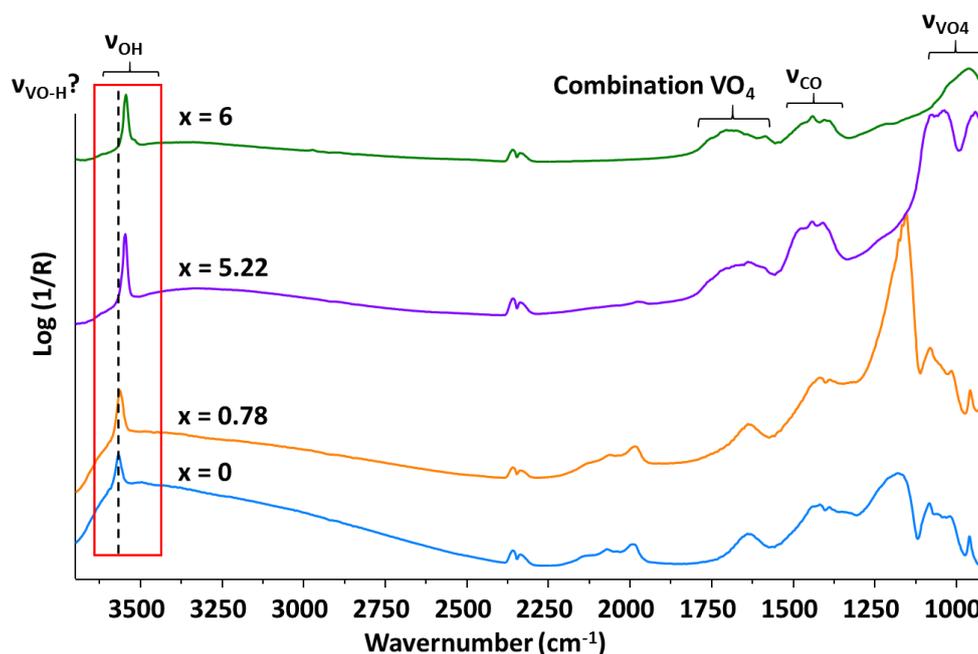


Figure III-12: Spectres DRIFT obtenus à 190 °C pour une sélection de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$

c) Effet de la température sur la bande relative aux  $\text{OH}^-$  des hydroxyapatites

La **Figure III-13** présente l'évolution des contributions observées dans la région des  $\nu_{\text{OH}}$  ( $3750\text{--}3400$ ) en fonction de la température pour une sélection de matériaux de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ . L'élévation de la température permet d'éliminer rapidement (dès  $190\text{ °C}$ ), une grande partie de l'eau adsorbée à la surface des particules de nos matériaux en accord avec la disparition de la bande large entre  $3500\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ . On remarquera également, que les bandes  $\nu_{\text{OH}}$  sont systématiquement déplacées vers les bas nombre d'onde d'environ  $4\text{ cm}^{-1}$ . Ce décalage est attribué au seul effet thermique<sup>40</sup>.

Pour comparer les spectres relatifs à des échantillons différents, une normalisation est habituellement effectuée en utilisant les bandes de combinaison des groupements phosphates (i.e. interaction entre les modes de vibration des liaisons P-O,  $\nu_{\text{comb}} = \nu_1 + \nu_2$ ) dans la région  $1900\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$  (**Figure III-10**). Une telle procédure ne peut cependant être appliquée pour les échantillons étudiés en raison de leur teneur variable en phosphate. On se limitera donc à la description des évolutions induites par l'élévation de la température au sein d'un même échantillon, et à une comparaison des effets relatifs obtenus selon la valeur de  $x$ .

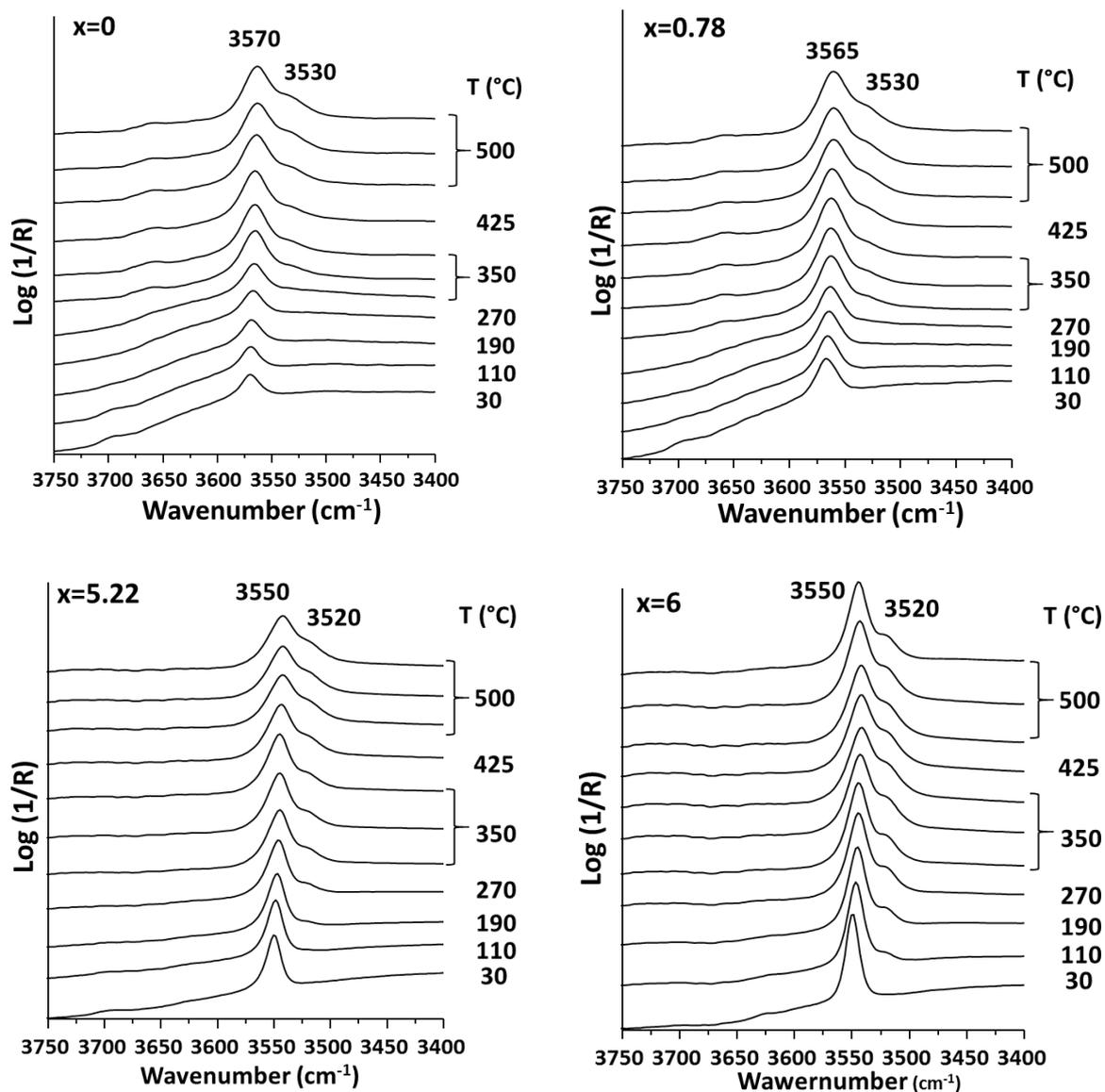
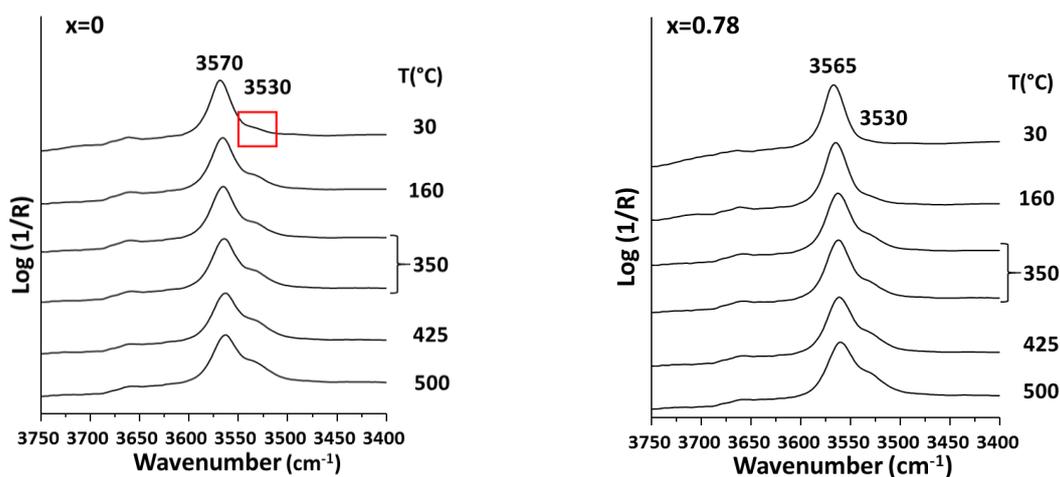


Figure III-13 : Evolution de la région des  $\nu_{\text{OH}}$  entre 3750 et 3400  $\text{cm}^{-1}$  des spectres DRIFT pour une sélection de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  pendant la montée de température de 30 à 500 °C.

Comme mentionné précédemment, la bande de vibrations principale attribuée aux  $\text{OH}^-$  structuraux de l'hydroxyapatite est observée pour tous les échantillons<sup>40, 48</sup>. Quand le degré de substitution en vanadium augmente, cette bande se déplace vers les bas nombres d'onde de 3570  $\text{cm}^{-1}$  pour  $x = 0$  jusqu'à 3550  $\text{cm}^{-1}$  pour les plus fortes teneurs en vanadium ( $x = 5,22$  et  $x = 6$ ). Le décalage de la bande  $\text{OH}^-$  vers les bas nombres d'onde lorsque la teneur en vanadium augmente peut être attribué à une déformation de la maille cristalline avec la substitution des groupements phosphate par des groupements vanadate. Comme indiqué précédemment dans le **chapitre II**, cette substitution s'accompagne d'une augmentation des paramètres de maille  $a$  et  $c$  ainsi que d'un élargissement progressif des canaux conduisant à une modification des longueurs de liaisons O-H.

Au-delà d'une certaine température, un épaulement apparaît vers  $3530 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci révèle une modification de l'environnement de certains hydroxyles au sein des colonnes d' $\text{OH}^-$ . Cette bande relativement large semble particulièrement sensible au degré de substitution en vanadium. La **Figure III-13** montre que la température d'apparition de cet épaulement diminue à mesure que le taux en vanadium substitué au sein de la structure augmente. Pour l'HAp non substituée ( $x = 0$ ), il faut attendre le second spectre enregistré à  $350 \text{ °C}$  pour le voir apparaître alors que pour la teneur  $x = 0,78$ , la contribution est déjà visible dès le premier spectre obtenu à  $350 \text{ °C}$ . Pour les fortes quantités de vanadium  $x = 5,22$  et  $x = 6$ , cet épaulement est observé à plus basse température, dès  $270$  et  $110 \text{ °C}$  respectivement.

Les spectres enregistrés au cours de la descente de température sont présentés dans la **Figure III-14**. Pour l'ensemble des échantillons, la contribution principale liée aux groupements  $\text{OH}^-$  tend à retrouver sa position initiale en se déplaçant vers les hauts nombres d'onde soit  $3570 \text{ cm}^{-1}$  pour  $x = 0$ ,  $3565 \text{ cm}^{-1}$  pour  $x = 0,78$  et  $3550 \text{ cm}^{-1}$  pour  $x = 5,22$  et  $6$ . L'épaulement observé entre  $3530\text{-}3520 \text{ cm}^{-1}$ , est encore visible dans le cas de l'HAp non substituée ( $x = 0$ ) après retour à température ambiante ( $30 \text{ °C}$ ). En revanche, en présence de vanadium, cet épaulement diminue fortement en descendant à  $160 \text{ °C}$  avant de disparaître totalement à température ambiante. Ceci suggère que la présence de vanadium au sein de la structure influence la formation et la disparition de cet épaulement suivant la température.



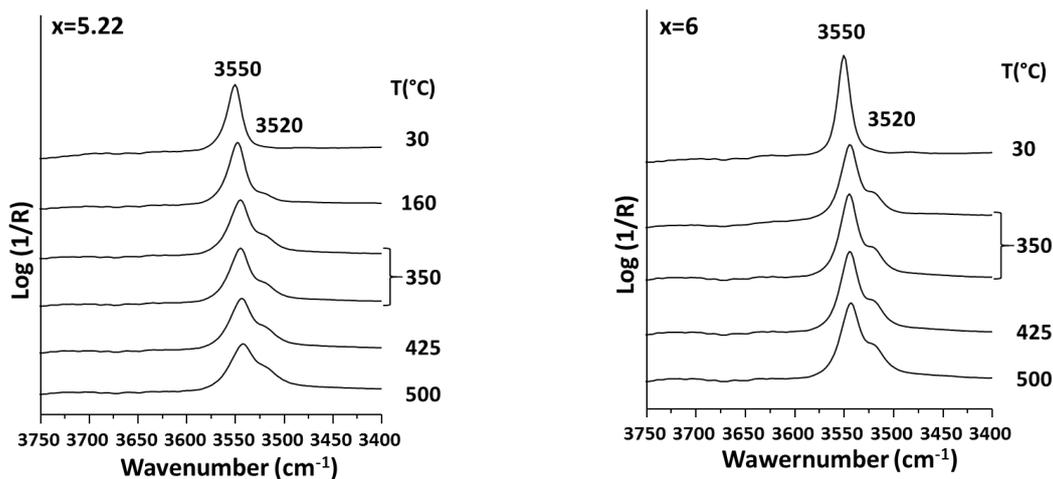


Figure III-14: Evolution de la région des  $\nu_{\text{OH}}$  entre 3750 et 3400  $\text{cm}^{-1}$  des spectres DRIFT in situ pour une sélection de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  pendant la descente de température de 500 à 30  $^{\circ}\text{C}$ .

#### d) Attribution de la bande vers 3530 $\text{cm}^{-1}$ dans le système $\text{V}_x\text{-HAp}$

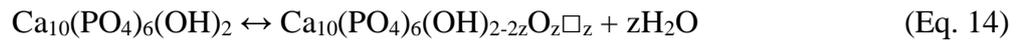
Dans le cas des hydroxyapatites non substituées, il a été proposé que l'apparition de la bande vers 3530–3520  $\text{cm}^{-1}$  est due à une modification de la concentration en  $\text{OH}^-$  sous l'effet de la température, par déshydratation progressive du matériau.<sup>39, 49</sup> Selon Bertinetti et al.<sup>50, 51</sup> qui relatent que la diminution de l'intensité de la bande vers 3570–3550  $\text{cm}^{-1}$  est liée à une déshydroxylation suite à un phénomène de condensation des  $\text{OH}^-$  des colonnes, l'épaulement proviendrait alors d'un couplage de deux oscillateurs  $\text{OH}^-$ . Cette interprétation ne prend cependant pas en compte le mécanisme de déshydratation décrit pour les HAp.

La bande à 3530  $\text{cm}^{-1}$  étant observée dès 175  $^{\circ}\text{C}$  sur les HAp, il a été proposé de manière alternative que son apparition pourrait être liée à l'orientation des  $\text{OH}^-$  au sein des colonnes qui serait modifiée lors de la transformation des hydroxyapatites de la phase monoclinique en la phase hexagonale. En effet, les symétries hexagonale et monoclinique, obtenues selon la température et la pression du milieu de synthèse, se distinguent par le mode d'empilement des groupements  $\text{OH}^-$  au sein des colonnes (cf. **Chap I**). Les mécanismes de polarisation de l'HAp sont principalement attribués à la présence de défauts (impuretés ou lacunes) au sein de la structure, initiateurs du phénomène de transformation de la phase cristalline monoclinique vers une phase hexagonale. Par élévation de la température, une rotation des protons autour de leur atome d'oxygène peut être déclenchée aux alentours de 207–211  $^{\circ}\text{C}$ <sup>52-54</sup> et provoquer une transition de phase. Les protons plus désordonnés vont alors occuper des positions supérieures (up) et inférieures (down) aléatoires en égale probabilité dans la structure hexagonale de l'HAp

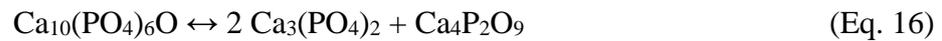
**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

en raison d'une rotation de  $6^\circ$  des tétraèdres de phosphate<sup>53</sup>. Notons que les propriétés relatives à l'orientation de ces sites anioniques, jouant le rôle de dipôle, suscitent un intérêt dans les matériaux céramiques d'hydroxyapatite vis-à-vis de leur faculté à se polariser par stimulation thermique<sup>55-57</sup>. Toutefois, ce réarrangement structural ne permet pas de décrire le comportement des  $\text{OH}^-$  de colonne à longue distance dans le réseau et à plus haute température. Compte tenu des différences d'intensité des contributions à  $3570$  et  $3530 \text{ cm}^{-1}$  observées sur les différents matériaux, il est peu convaincant d'attribuer ces deux contributions à deux types d' $\text{OH}^-$  orientés différemment. En revanche, la RMN du proton a pour sa part permis de mettre en évidence les signatures de deux signaux d'égale intensité relatifs à ces deux types d' $\text{OH}^-$  de cœur.<sup>37</sup>

Plusieurs études ont montré que l'activation thermique entraîne une déshydratation au sein de la colonne d' $\text{OH}^-$  due à une condensation d'ions hydroxyles. Ce phénomène conduit à la formation d'une solution solide oxy-hydroxyapatite (OHAp)<sup>4</sup>, où  $\square$  correspond à des lacunes de proton (Eq. 14):



A partir de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , la phase OHAp continue à se déshydrater pour conduire à la formation d'une phase oxyapatite (OAp) exempte de proton (Eq. 15) qui est métastable. En présence de traces d'eau, cette dernière phase se transforme de manière réversible en HAp, et peut aussi se décomposer à très haute température (au-delà de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en phosphate tricalcique et en phosphate tétracalcique (Eq. 16)<sup>58-60</sup> :



Compte tenu de tous ces éléments, ainsi que de l'apparition de l'épaulement vers  $3530\text{--}3520 \text{ cm}^{-1}$  observée par DRIFT avec l'augmentation de la température sur la série d'échantillons  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ , nous proposons la formation d'une phase  $\text{V}_x\text{-OHAp}$ . La présence de contributions relatives aux  $\text{OH}^-$  en DRIFT et RMN atteste de l'absence d'une phase OAp pure et confirme la formation d'une solution solide OHAp. Dans ce cas, les anions  $\text{O}^{2-}$  formés sont susceptibles de se déplacer légèrement depuis leur position initiale par un effet de relaxation et ainsi permettre une interaction avec les groupements  $\text{OH}^-$  adjacents par liaison hydrogène<sup>61</sup>. Cette analyse est cohérente avec le cas des apatites fluorées au sein desquelles une bande à  $3542 \text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à des  $\text{OH}^-$  en interaction avec des ions  $\text{F}^-$ <sup>62, 63</sup>.

La diminution de la température d'apparition de l'épaulement avec la teneur croissante en vanadium traduit une transition vers la phase OHAp facilitée par l'incorporation de vanadium. La transition inverse est observée lors de la redescente en température, ce qui peut s'expliquer par la présence de traces d'eau dans le flux gazeux. La stabilisation de la phase OAp en présence de vanadium bien que proposée dans la littérature<sup>38</sup> n'est pas confirmée par cette étude en raison du caractère réversible accru de la transformation OHAp en HAp attesté par la disparition de l'épaulement vers  $3530\text{--}3520\text{ cm}^{-1}$  lors de la redescente en température en présence de vanadium par rapport à l'hydroxyapatite sans vanadium (**figure III-14**). Par contre, l'abaissement de la température d'apparition (et de disparition) de la phase OHAP en présence de vanadium indique que la transition de la forme hydroxy- à oxy-apatite est facilitée en présence de vanadium.

Pour résumer, une nouvelle contribution  $\text{OH}^-$  a été mise en évidence par DRIFT sous l'effet de l'augmentation de température. Cette contribution est liée aux processus intervenant au niveau moléculaire lors de la déshydratation progressive en température au sein des tunnels de la structure apatitique au cours de laquelle des  $\text{OH}^-$  de colonnes disparaissent au profit de la formation d'anions  $\text{O}^{2-}$  et de lacunes. Cette nouvelle contribution traduit l'interaction par liaison hydrogène des anions « oxyde » avec des  $\text{OH}^-$  adjacents. En température, une phase métastable de type oxy-hydroxyapatite substituée ou non par du vanadium ( $\text{V}_x\text{-OHAp}$ ) est donc formée et la transition de la forme hydroxy- à oxy-apatite est facilitée par la présence de vanadium.

L'objectif est à présent d'évaluer l'influence de cette modification de phase intervenant lors de l'activation thermique dans le processus catalytique. On peut à priori envisager que le remplacement d'anions  $\text{OH}^-$  par des  $\text{O}^{2-}$  au sein des tunnels, donc dans le cœur du matériau, et potentiellement aussi en surface, puisse modifier *in situ* les propriétés basiques du système. En particulier, la formation *in situ* de tels ions  $\text{O}^{2-}$  attendus plus basiques que les groupements  $\text{OH}^-$  originaux pourraient intervenir dans l'activation du propane par l'arrachement du proton de l'alcane au sein de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ . Dans le cas présent, la réaction d'ODHP étant opérée entre  $400$  et  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , la présence et l'influence d'une telle solution solide  $\text{V}_x\text{-HOAp}$  sur le processus catalytique peut être considérée, tout en conservant à l'esprit que de l'eau est formée au cours de la réaction catalytique.

### 3. Conduction ionique

Les processus dynamiques associés à la déshydratation des colonnes d' $\text{OH}^-$  peuvent être suivis par la mise en œuvre de mesures de conduction ionique sous activation thermique. En effet, ce mécanisme de déshydratation est décrit au niveau moléculaire par une migration d'ions. Les hydroxyapatites ont ainsi été également étudiées pour leurs propriétés de conducteurs ioniques<sup>5, 64-67</sup>. L'un des points clé permettant d'activer une mobilité d'atomes ou d'ions au sein d'une structure cristalline est la présence de défauts<sup>68</sup>. À température modérée, dès 200–250 °C<sup>69</sup>, la conduction ionique serait assurée par migration de protons. Cependant Au-delà d'une certaine température (> 600 °C), l'énergie thermique serait suffisante pour envisager une mobilité d'espèces oxygénées ( $\text{OH}^-$  ou  $\text{O}^{2-}$ ) au sein des colonnes<sup>5, 70</sup>. Pour appréhender ces processus, nous avons entrepris des études de conductivité ionique de nos matériaux en conditions *in situ* puis en mode *operando*. Une telle étude demeure à ce jour inédite et les résultats rapportés doivent être considérés à titre d'étude préliminaire. Avant de décrire la mise en œuvre de telles expériences, nous allons au préalable rappeler les travaux bibliographiques sur les mécanismes associés à la conduction ionique au sein des hydroxyapatites et les paramètres susceptibles de les influencer.

#### a) Mécanismes associés à la mobilité ionique des HAp

Plusieurs mécanismes ont été rapportés dans la littérature pour décrire la mobilité des protons dans la structure des hydroxyapatites. D'après Nakamura et al.<sup>55</sup>, le mécanisme de conduction des protons est basé sur la présence de défauts au sein des colonnes d' $\text{OH}^-$  induits par la déshydratation de l'HAp : il peut s'agir de lacunes d'ions  $\text{OH}^-$  ou encore de lacunes de proton (inhérentes à la formation d'ions  $\text{O}^{2-}$ ). Dans un premier temps, le proton du site  $\text{OH}^-$  adjacent à un défaut subit une polarisation, il s'oriente en pivotant autour de l'anion oxyde, puis une fois proche d'un site lacunaire en proton voisin (ion  $\text{O}^{2-}$ ), migre pour combler cette lacune comme illustré dans la **Figure III-15-a**. Ce processus se produit en continu en température et permet ainsi un transport de protons sur une longue distance le long des colonnes. Il est précisé que pour que ce mécanisme opère, le nombre de protons mobiles doit être inférieur au nombre de lacunes présentes au sein des colonnes. Selon Horiuchi et al.<sup>7</sup>, les paires de défauts que constituent les lacunes de proton (ou la présence d'ions  $\text{O}^{2-}$ ) mais aussi les lacunes d'ions  $\text{OH}^-$  sont impliqués de la même manière dans le transfert de proton le long de l'axe c (**Figure III-**

15-b). Dans ces deux propositions de mécanismes, les concentrations en défauts sont des paramètres qui gouvernent la conduction ionique au sein de la structure des HAp.

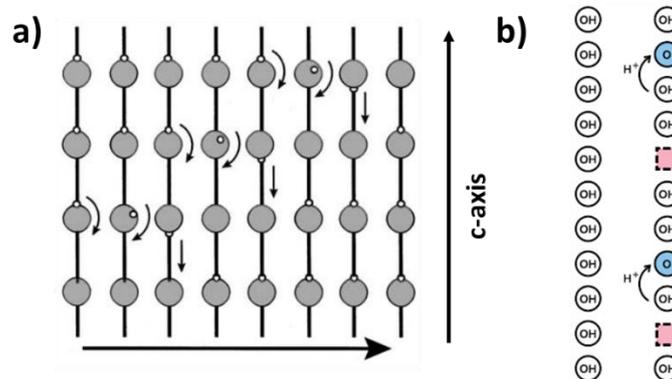
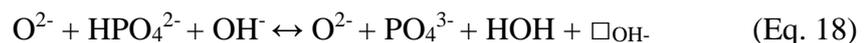


Figure III-15: Mécanismes de conduction ionique par les protons selon l'axe c décrits par a) Nakamura et al.<sup>55</sup> et b) Horiuchi et al.<sup>7</sup>

En accord avec ces deux mécanismes, il est généralement énoncé que la migration des protons est favorisée selon l'axe c. Cependant, il existe des controverses qui s'appuient sur le fait que la distance entre deux  $\text{OH}^-$  adjacents estimée à 0,34 nm exclurait la possibilité d'interaction de liaison hydrogène entre deux sites et donc le saut de protons décrit dans les deux modèles proposés<sup>55, 63, 71</sup>. Cependant, la présence de la bande IR vers  $3530\text{-}3520\text{ cm}^{-1}$  est le résultat de la formation d'une liaison hydrogène entre un hydroxyle et un  $\text{O}^{2-}$  (autrement dit, une lacune de proton) adjacent. Ceci est certainement rendu possible par un raccourcissement de la distance entre ces espèces. D'autres sites susceptibles de jouer un rôle dans la conduction protonique peuvent cependant aussi être considérés. En effet, des auteurs précisent que la distance entre un ion  $\text{OH}^-$  et un site  $\text{PO}_4^{3-}$  est suffisamment courte (0,307 nm) pour permettre l'établissement d'une liaison hydrogène entre un proton de l'ion hydroxyle et l'oxygène du groupement phosphate. Ce phénomène pourrait amorcer un saut de proton pour former *in fine* des ions  $\text{O}^{2-}$  et des lacunes d'ions  $\text{OH}^-$  (Eq. 17 et 18)<sup>70-73</sup>.



Par ailleurs, Yashima et al.<sup>74, 75</sup> envisagent aussi la possibilité d'un second chemin de migration du proton à deux-dimensions dans les plans (b) de la maille HAp noté « diffusion path 2 » comme indiqué dans la **Figure III-16**. Dans ce cas, la distance entre la position d'un proton stable et le plus proche voisin est très grande, 0,95 nm, soit presque trois fois supérieure à celle que doit parcourir un proton suivant la diffusion le long de l'axe c, noté « diffusion path

1 ». Ainsi, il est donc considéré que le chemin de diffusion au sein des colonnes d'HAp suivant l'axe c est prédominant. Précisons que selon ces auteurs,<sup>74, 75</sup> la migration des protons le long de l'axe c, se déroulerait via un procédé sinusoïdale complexe autour des cations  $\text{Ca}^{2+}$ .

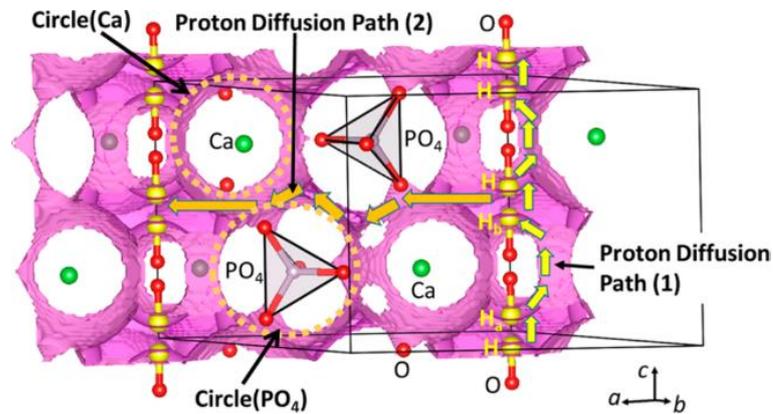


Figure III-16: Voies de diffusion possibles du proton dans le réseau apatitique<sup>74</sup>.

A ce jour, l'influence de la présence de vanadium dans les matériaux de structure apatitique a seulement été étudiée dans le cas d'oxyapatite vanadocalcique au lanthane (CaLaVOAP) qui est un système connu pour ses propriétés conductrices d'ions  $\text{O}^{2-}$  le long de l'axe c<sup>65, 76</sup>.

#### b) Paramètres influençant les propriétés de conduction des protons

Certains paramètres peuvent influencer la formation de la phase oxy-hydroxyapatite décrite comme étant une phase métastable, et par là même, les propriétés de conduction.

##### i. La substitution

Très souvent les études de stabilité chimique et thermique des HAp stœchiométriques suscitent de l'intérêt dans le domaine biomédical pour la prévention d'attaque acide sur les dents<sup>42, 62</sup>. Cette stabilité est renforcée par la substitution de groupements  $\text{OH}^-$  par des ions fluorures ( $\text{F}^-$ ). Le pouvoir fortement polarisant de l'atome de fluor contribue à la formation de liaison hydrogène entre les ions  $\text{F}^-$  et  $\text{OH}^-$ . S'il est montré que l'incorporation de fluor n'empêche pas la polarisation des  $\text{OH}^-$ , au-dessus de 50 % de substitution, les fluorures bloquent la diffusion des protons au sein des colonnes<sup>62, 63</sup>. Un tel effet « barrière » à la mobilité ionique

Chapitre III : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

de nature électrostatique souligne la sensibilité de l'ion migrant à la distribution de charge dans le réseau<sup>77</sup>.

L'influence de la présence de carbonates sur la mobilité protonique a aussi été étudiée par le groupe de Tanaka<sup>64</sup>. La teneur en carbonate de type B en substitution partielle des groupements phosphate du réseau d'apatite biologique est généralement estimée entre 4 à 7 %. Selon ces auteurs, cela se traduit par une composition donnée par la formulation suivante  $\text{Ca}_{10-z}\text{Na}_{2z/3}(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{CO}_3)_z(\text{H}_2\text{O})_z(\text{OH})_{2-z/3}$  avec z compris entre 0,6–1,2. Une telle substitution d'un ion phosphate trivalent sur six par un ion carbonate divalent s'accompagne, du fait de la compensation de la balance de charges requises, par la formation de lacunes. Ceci entraîne une augmentation de l'instabilité stérique autour des ions  $\text{OH}^-$  et par conséquent favorise donc la conductivité.

Concernant une substitution d'origine cationique, certaines études suggèrent que la substitution d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  par un cation monovalent tel qu' $\text{Ag}^+$  ou  $\text{K}^+$  améliore la mobilité protonique à 650 °C des HAps<sup>67</sup>. L'existence de sites cationiques vacants permet un déplacement modéré d'ions  $\text{O}^{2-}$  dans les tunnels créant des chemins de conduction «interstitiels» qui seraient à l'origine des valeurs élevées de conductivité de ces matériaux<sup>61</sup>. De plus, l'élargissement des tunnels par l'accroissement du rayon ionique du cation dopant et sa forte polarisabilité augmentent sensiblement la conductivité par les protons lorsque l'on substitue le calcium par du baryum (BaHAp) ou encore du plomb (PbHAp)<sup>78</sup>.

## ii. Nature de l'atmosphère lors du traitement thermique

La transformation de la phase oxyapatite vers la phase hydroxyapatite est très sensible à la présence d'eau. Comme le processus de conduction protonique conduit à la formation d'eau, ce qui *in fine* appauvrit la concentration en hydroxyles au sein des colonnes, une pression de vapeur d'eau fixe est nécessaire pour assurer la stabilité du matériau afin de maintenir une quantité d'ions hydroxyles suffisante<sup>58</sup>. Hammari et al.<sup>79</sup> ont étudié l'évolution de la conductivité ionique à température ambiante d'HAps préalablement séchées à 100 °C. L'augmentation du taux d'humidité (de 19 à 88 %) lors des mesures de conductivité ionique modifie la concentration en ions  $\text{OH}^-$  au cœur du matériau et améliore sensiblement la mobilité protonique.

La nature de l'atmosphère gazeuse au cours des étapes de frittage du matériau ou des traitements thermiques influence considérablement la concentration des  $\text{OH}^-$  au sein du matériau. Suivant l'atmosphère utilisée ( $\text{N}_2$ , air ou vapeur d'eau) lors du frittage de particules d'HAp à 1200 °C, la concentration en ions  $\text{OH}^-$  a pu être suivie par IR par Horiuchi et al.<sup>7, 80</sup>. L'augmentation du rapport des intensités des bandes relatives aux groupements  $\text{OH}^-$  (3570  $\text{cm}^{-1}$ ) et  $\text{PO}_4^{3-}$  (1040  $\text{cm}^{-1}$ ) indique que la concentration en  $\text{OH}^-$  structuraux croît avec la teneur en eau contenue dans l'atmosphère.

### iii. Réversibilité du processus

Yamashita et al.<sup>71</sup> ont montré que des HAp massiques ayant subi un traitement thermique à 800 °C sous air ou sous vapeur d'eau ne présentent pas la même intensité de bande relative des ions  $\text{OH}^-$  en IR. Le chauffage sous air contribue à une perte considérable de groupements hydroxyles. La réversibilité de ce processus a pu être démontrée en utilisant de la vapeur deuterée ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Ces travaux montrent d'une part l'apparition de la bande de vibration  $\text{OD}^-$  à 2600  $\text{cm}^{-1}$ , confirmant une consommation des molécules de  $\text{D}_2\text{O}$ , et d'autre part l'augmentation de la conductivité due à la diffusion d'ions au sein du réseau. Même si l'auteur ne le commente pas, un épaulement proche de la contribution principale des  $\text{OH}^-$  est visible pour les échantillons traités en présence de vapeur d'eau ou d'oxyde de deutérium. Ces travaux confirment le caractère dynamique du processus de conduction protonique des HAp et sa dépendance à la teneur en eau présente dans l'atmosphère.

## 4. Etude des propriétés de conduction des catalyseurs $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$

### a) Mise en œuvre

#### i. Description de la cellule de mesure

Les études de conductivité ionique ont été réalisées à l'aide d'un dispositif ProboStat<sup>TM</sup> ACIS du groupe norvégien NorECs. Ce système permet des mesures de conductivité sous atmosphère contrôlée et en température sur des échantillons pressés sous la forme de pastille. La cellule de mesure de l'appareil décrite dans la **Figure III-17** est constituée d'un support tubulaire vertical creux en alumine contenant un thermocouple en platine. Dans la zone supérieure du tube, la pastille d'échantillon est déposée entre deux électrodes conductrices de 15 mm de diamètre et surmontée d'une pastille d'alumine et d'un second tube court en alumine.

Le contact est assuré par pression de trois tubes de force à ressort en alumine. Les électrodes sont des grilles de Pt. Un second thermocouple en platine connecté à la base de la cellule est placé à l'extérieur pour mesurer la différence de température. L'ensemble du support d'échantillon est alors isolé thermiquement à l'aide d'une cloche en alumine vissée par une bague métallique et dans laquelle une circulation d'eau froide est maintenue pour éviter la destruction du joint de contact.

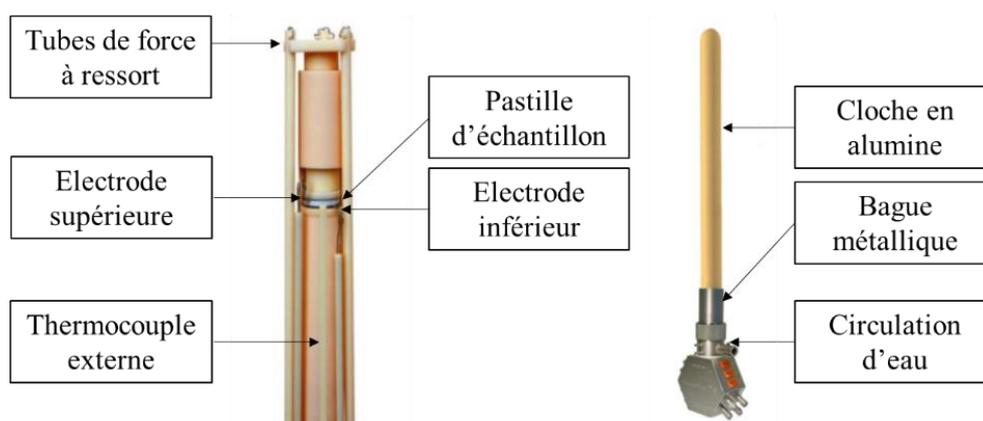


Figure III-17 : Description du porte-échantillon de l'appareil de mesure de conductivité ionique

Pour permettre des mesures en température, la cellule est placée au centre d'un four tubulaire vertical constitué de résistances chauffantes dont la température est contrôlée par les thermocouples et un boîtier de régulation eurotherm de type 2416.

## ii. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de la conductivité ionique sont effectuées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour cela, la base de la cellule de mesure est reliée à un spectromètre d'impédance de type Solartron SI1260. L'impédance électrochimique  $Z(\omega)$  de l'échantillon est alors mesurée par application d'un potentiel stationnaire et d'une fréquence variable. L'amplitude du signal sinusoïdal de la tension appliquée est fixée à 200 mV avec un balayage en fréquence de  $5 \cdot 10^6$  à 1 Hz. 11 points sont enregistrés par décade. Les spectres d'impédance complexe obtenus sont directement visualisés par l'intermédiaire du logiciel Zview avec une représentation des parties imaginaire  $Z''(\omega)$  et réelle de l'impédance  $Z'(\omega)$  en fonction de la fréquence dans un diagramme orthonormé de type Nyquist (**Figure III-18**).

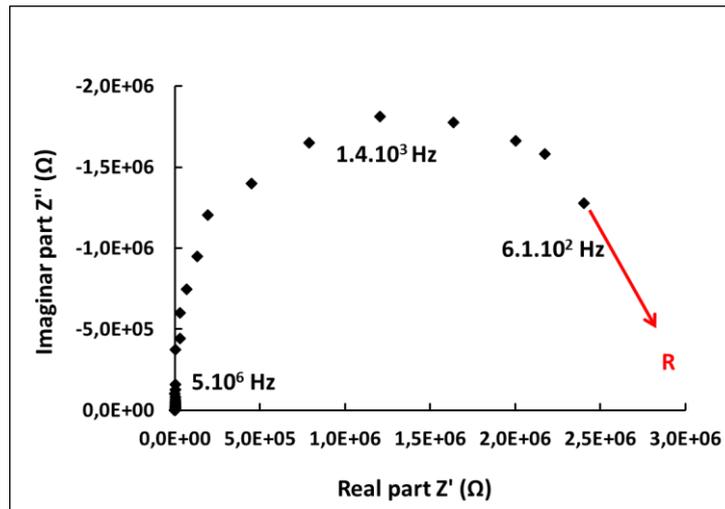


Figure III-18: Représentation de l'impédance  $Z(\omega)$  dans un repère orthonormé dans la représentation de Nyquist

Le diagramme d'impédance d'un système électrochimique peut être modélisé par un système électrique équivalent, où chacun des éléments représente un phénomène physico-chimique.

Le diagramme obtenu est modélisé par le circuit équivalent décrit dans la Figure III-19. Nous avons utilisé une résistance en parallèle avec une capacité pour décrire le matériau et un Warburg pour décrire l'interface entre la céramique et l'électrode. L'électrode est bloquante et l'interface est rugueuse du fait de la présence de pores. Dans ce modèle,  $R_p$  représente la résistance du matériau, qui inclut la résistance des grains, des joints de grain et de la porosité. A noter que nous avons travaillé à porosité constante et comparable pour chacun des échantillons étudiés.

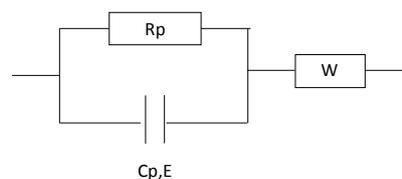


Figure III-19 : Circuit équivalent caractéristique des catalyseurs  $V_x\text{-HAp-pH-9}$

Les valeurs de conductivité seront estimées à partir de la valeur de  $R_p$ , en tenant compte de l'épaisseur de l'échantillon ( $e = 2 \text{ mm}$ ) et de la surface ( $S = 5,3 \text{ cm}^2$ ). La relation qui relie la conductivité à la résistance est donnée par l'équation 19:

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{e}{S} \quad (\text{Eq. 19})$$

avec la résistance en Ohm, l'épaisseur en cm et la surface en  $\text{cm}^2$ .

iii. Préparation des pastilles d'échantillon

L'échantillon sous forme de poudre (0,5 g) de poudre est déposé dans un moule cylindrique en inox de 13 mm de diamètre et comprimé entre deux palettes métalliques pendant une minute à l'aide d'une presse exerçant une pression de 5 tonnes/cm<sup>2</sup>. Pour améliorer la cohésion entre les particules, les pastilles positionnées sur une nacelle en alumine subissent un traitement thermique sous argon (150 ml/min) pendant deux heures à 500 °C (2 °C/min), soit à la température maximale subie par le matériau lors de sa dernière étape de synthèse (cf chapitre II). L'épaisseur des pastilles après traitement thermique, mesurée à l'aide d'un pied à coulisse électronique, est de l'ordre de 2 mm.

b) Influence de l'atmosphère sur les mesures de conductivité

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au comportement du matériau en fonction de la température et de l'atmosphère gazeuse. Pour cela, les mesures de résistance présentées dans la **Figure III-20** ont été réalisées entre 25 et 800 °C par paliers de 50 °C (10 °C/min) sur deux échantillons de la série  $V_x\text{-HAp-pH-9}$  ( $x = 0$  et  $x = 5,22$ ) sous air statique et sous débit d'argon (alphagaz 1,  $\text{H}_2\text{O} < 3$  ppm) de 30 ml/min. Les points de mesures sont relevés après stabilisation de 5 minutes à une température donnée.

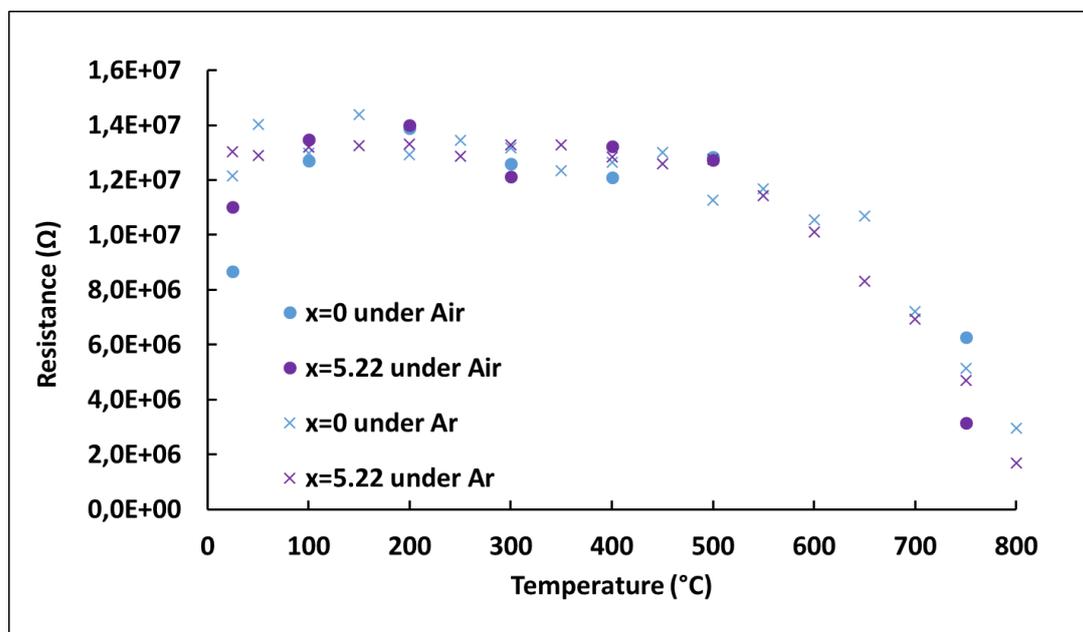


Figure III-20: Evolution de la résistance des matériaux de la série  $V_x\text{-HAp-pH-9}$  avec  $x = 0$  et  $x = 5,22$  en fonction de la température et de l'atmosphère gazeuse.

Comparativement, pour un même échantillon, les valeurs de résistance diffèrent peu en fonction de l'atmosphère choisie même si les mesures effectuées sous argon conduisent à des mesures moins dispersées que celles obtenues sous air. Sous argon, la teneur en eau apportée par le flux gazeux est constante et l'eau formée *in situ* par le processus de conduction protonique (qui conduit à une déshydratation) peut progressivement être évacuée ce qui *in fine* participe à la stabilité des mesures. Sous air statique, l'eau qui est formée par déshydratation progressive ne peut être évacuée, s'ajoutant ainsi à celle préexistante initialement dans l'enceinte fermée. Cette eau pourrait altérer la stabilité du système et entraîner de faible fluctuation de la résistivité. Par la suite, les mesures de conductivité présentées seront réalisées sous flux de gaz inerte pour assurer une meilleure stabilité et se rapprocher des conditions catalytiques.

Pour l'ensemble des échantillons, la résistance demeure constante et égale à une valeur de  $1,3 \cdot 10^7 \Omega$  entre 25 et 500 °C. A partir de 550 °C, la résistance diminue drastiquement avec l'augmentation de la température, atteignant à 800 °C une valeur de  $3 \cdot 10^6 \Omega$  pour  $x = 0$  et  $1,5 \cdot 10^6 \Omega$  pour  $x = 5,22$ .

c) Description du comportement des catalyseurs en fonction de la température

L'évolution de la conductivité ionique des matériaux  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  sous flux d'argon en fonction de la température est présentée sur la **Figure III-21**.

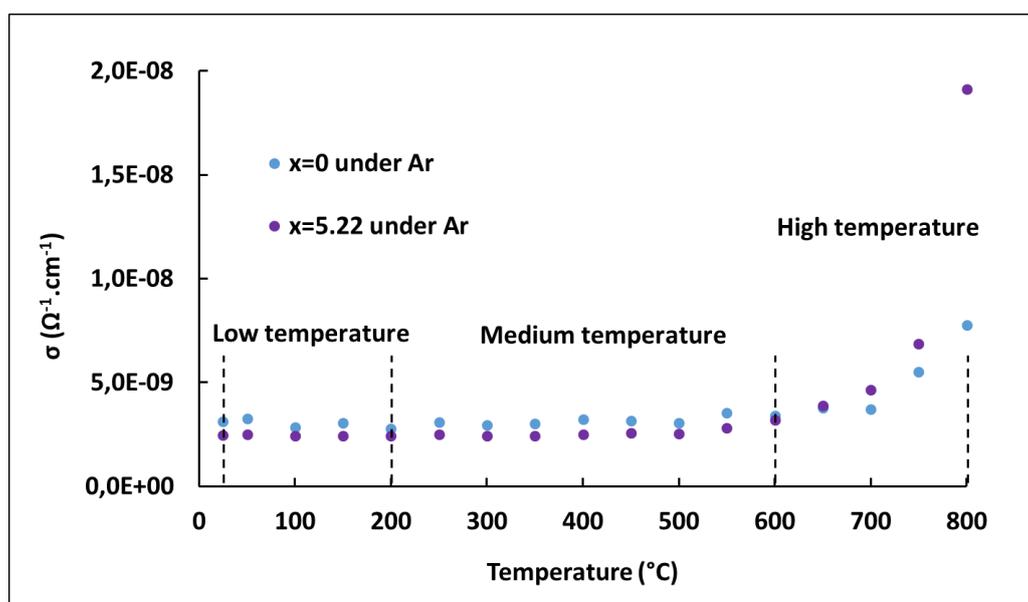


Figure III-21: Evolution de la conductivité ionique sous argon en fonction de la température des matériaux  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  et  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$ .

Nous constatons i) aucune variation de la conductivité en fonction de la température dans le domaine des basses températures, ii) un léger changement de la conductivité entre 300 et 600 °C (domaine des températures moyennes) et iii) une augmentation plus marquée de cette dernière entre 600 et 800 °C (domaine des hautes températures). Afin de mieux comprendre ces variations de conductivité, nous avons calculé les énergies d'activation pour ces domaines de température.

En effet, la loi d'Arrhenius (Eq. 20) relie la conductivité, la température (K) et l'énergie d'activation qui est caractéristique du mécanisme de diffusion de l'ion au sein de la structure :

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k \cdot T}\right) \quad (\text{Eq. 20})$$

où  $\sigma$  représente la conductivité totale, T la température en Kelvin,  $\sigma_0$  le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  l'énergie d'activation et k la constante de Boltzmann.

Ainsi, cette énergie d'activation peut être calculée à partir de la pente de la droite ( $-E_a/R$ ) déterminée par régression linéaire de la courbe  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  sur la gamme de température étudiée.

i. Comportement à basse température (25-300 °C)

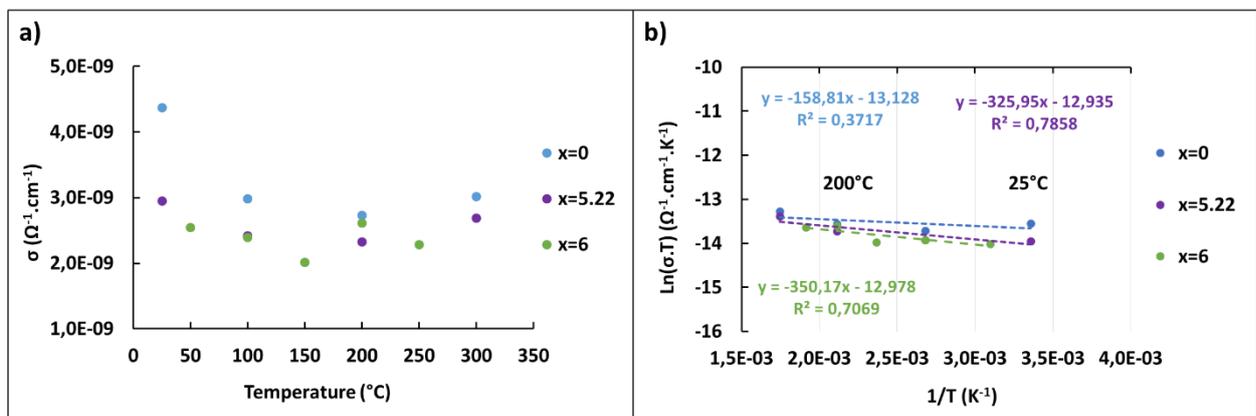


Figure III-22 : a) Evolution de la conductivité en fonction de la température et b)  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  entre 25 et 300 °C pour les catalyseurs de teneur  $x = 0$ ,  $x = 5,22$  et  $x = 6$ .

Dans cette gamme de température, les matériaux sont peu conducteurs avec une conductivité de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (Figure III-22-a). On remarque initialement une légère diminution de la conductivité entre 25 et 150 °C, attribuée à l'élimination de l'eau physisorbée en surface<sup>6, 55, 66, 81</sup>. D'après la Figure III-22-b, entre 25 °C et 300 °C, les énergies d'activation obtenues sont très faibles pour l'ensemble des échantillons et égales à 0,01 eV pour

**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

$x = 0$ , et 0,03 eV pour  $x = 5,22$  et 6. Ces faibles valeurs d'énergie d'activation indiquent que les protons sont peu mobiles dans ces conditions. Cette valeur est caractéristique de l'énergie nécessaire à la polarisation des ions  $\text{OH}^-$  au sein des colonnes du réseau, phénomène qui a été mis en évidence par courant de dépolarisation thermiquement stimulé (TSDC)<sup>55</sup>. Ainsi dans cette gamme de température, les hydroxyles subissent uniquement une polarisation.

ii. Comportement à température intermédiaire (300-600 °C)

Pour des températures intermédiaires, on observe que l'élévation de la température entraîne une légère augmentation de la conductivité pour toutes les teneurs en vanadium (**Figure III-23** et **Tableau III-6**).

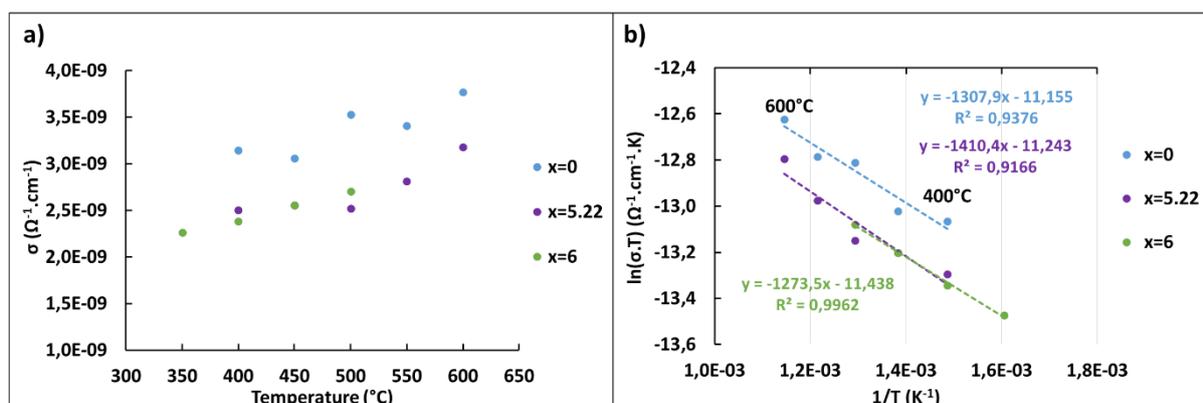


Figure III-23: a) Evolution de la conductivité en fonction de la température et b)  $\ln(\sigma.T) = f(1/T)$  pour les teneurs de  $x = 0$ ,  $x = 5,22$  et  $x = 6$  entre 350 et 600 °C

Tableau III-6 : Evolution de la conductivité en fonction de la teneur en vanadium et de la température.

Valeur de $x$	Conductivité ( $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	
	400 °C	600 °C
0	$3,15\cdot 10^{-9}$	$3,8\cdot 10^{-9}$
5,22	$2,5\cdot 10^{-9}$	$3,2\cdot 10^{-9}$
6	$2,3\cdot 10^{-9}$	$2,7\cdot 10^{-9}$

Par application de la loi d'Arrhenius entre 400 et 600 °C (**Figure III-23-b**), les énergies d'activation calculées dans cette gamme de température sont de l'ordre de 0,12 eV pour l'ensemble des échantillons. Très souvent, les études de mobilité ionique pour les matériaux purs d'HAp rapportées par la littérature ont été effectuées par des mesures d'impédance électrochimique ou par application d'un courant de dépolarisation thermiquement stimulé

**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

(TSDC) sur des pastilles préalablement frittées à très haute température (1250 °C) sous vapeur d'eau afin de limiter la déshydroxylation des groupements  $\text{OH}^-$  (**Tableau III-7**). Pour ces études, on peut constater que les énergies d'activation sont généralement supérieures à celles que nous avons obtenues (**Tableau III-6**).

Tableau III-7 : Données de conductivité ionique sur des HAps céramiques entre 300 et 600 °C

Conditions du frittage	Ca/P	Température (°C)	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	Ea (eV)	Ion mobile	Référence
1250 °C, eau	1,66	300-400	TDSC	0,12-0,24	H <sup>+</sup>	55
1250 °C, eau	1,53	500-600	5.10 <sup>-9</sup> à 1,7.10 <sup>-9</sup>	Non linéaire	H <sup>+</sup>	66
1250 °C, eau, air, azote	1,67	350-400 400-500	TDSC	0,67-0,86 1,01-1,02	H <sup>+</sup>	7
1250 °C, eau, air	1,67	300-500	TDSC	0,73-0,81	H <sup>+</sup>	80
1200 °C	1,67	450-600	8,2.10 <sup>-7</sup> à 2.8.10 <sup>-5</sup>	0,39	H <sup>+</sup>	67

Ces écarts pourraient provenir des conditions de frittage très différentes, de l'ordre de 1200 °C dans la littérature, contre seulement 500 °C dans notre cas. Il est important de prendre en considération dans la mesure de conductivité globale du matériau, la mobilité ionique intervenant au niveau des joints de grains. En effet, un mauvais contact entre les particules contribue à la diminution de la distance migratoire des ions et les joints de grain sont considérés comme des sites piègeurs de proton par accumulation de charges à l'extrémité des grains<sup>7, 55</sup>. Ce phénomène peut être notamment limité en jouant sur la taille des particules<sup>57, 71</sup>. La **Figure III-24** illustre l'état de surface des pastilles avant et après l'étape de frittage à 500 °C. Le recuit a visiblement permis d'établir plus de contacts entre les particules, même si le système obtenu reste très éloigné d'une céramique et n'est donc pas optimisé pour la conduction ionique. Nous avons choisi de travailler dans ces conditions, échantillons peu frittés, pour se placer dans des conditions au plus proches de celles mises en œuvre pour la catalyse.

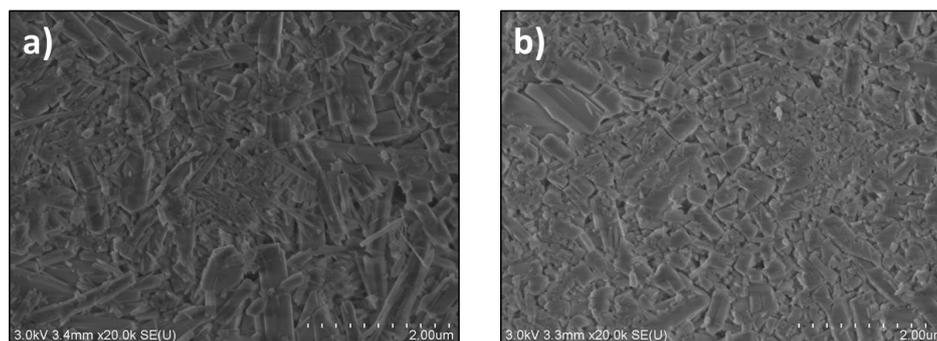


Figure III-24 : Images de microscopie électronique à balayage à 3 kV et une échelle de 2  $\mu\text{m}$  d'une pastille a) avant frittage et b) après frittage à 500 °C.

Les valeurs d'énergies d'activation obtenues, bien qu'inférieures à celles généralement rapportées dans les travaux de la littérature, restent cependant caractéristiques d'une migration de protons au sein de la structure. En particulier, le modèle de transport coopératif de type Grotthus, qui s'applique aux conducteurs protoniques solides implique une faible énergie d'activation ( $\sim 0,3$  eV). Dans ce modèle, le proton migre dans un réseau infini grâce à la formation et à la rupture de liaisons O-H assisté par l'établissement de liaisons hydrogène entre un anion oxygène et un hydroxyle comme illustré sur la **Figure III-25**. On notera que ce mécanisme est tout à fait compatible avec l'attribution de la bande vers  $3540\text{ cm}^{-1}$  en IR proposée dans la section précédente.

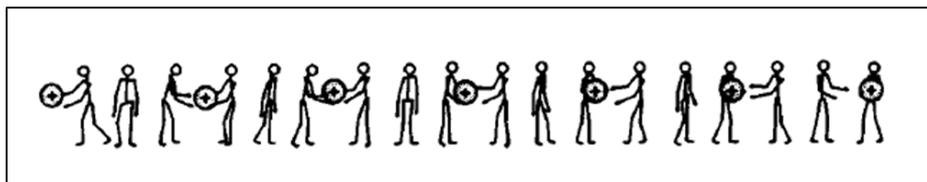


Figure III-25 : Mécanisme de transport protonique de type Grotthus qui illustre la formation et la coupure de liaisons permettant la migration de protons <sup>82</sup>.

Formellement, les molécules d'eau formées par le rapprochement d'un anion  $\text{O}^{2-}$  et d'un groupement hydroxyle peuvent être considérées comme les porteurs de charge. Elles sont alternativement « donneuses » et « acceptrices », elles assurent la mobilité du proton  $\text{H}^+$ . Le déplacement de protons s'effectue alors sans diffusion des porteurs de charge et nécessite la réorientation séquentielle des ions hydroxyles par rotation, destruction et formation des liaisons hydrogène <sup>82</sup>.

iii. Comportement à haute température (600-1050 °C)

Le comportement à haute température de la série d'échantillon  $V_x\text{-HAp-pH-9}$  est présenté sur la **Figure III-26**. La résistance des matériaux diminue à partir de 600 °C et cette tendance est d'autant plus marquée pour les hydroxyapatites fortement substituées en vanadium (**Tableau III-8**). Ainsi, la conductivité ionique des matériaux augmente considérablement avec l'élévation de température et la teneur en vanadium.

Tableau III-8 : Evolution de la résistance et de la conductivité des matériaux  $V_x\text{-HAp-pH-9}$  entre 600 et 1050 °C.

Valeur de $x$	Résistance ( $\Omega$ )		Conductivité ( $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	
	600 °C	1050 °C	600 °C	1050 °C
0	$8.10^6$	$6.10^4$	$4,1.10^{-9}$	$5,4.10^{-7}$
0,78	$2,7.10^7$	$2,9.10^4$	$1,4.10^{-9}$	$1,3.10^{-6}$
3	$2,2.10^7$	$2,1.10^4$	$1,7.10^{-9}$	$1,7.10^{-6}$
5,22	$3,3.10^7$	$2,1.10^4$	$1,1.10^{-9}$	$1,7.10^{-6}$
6	$6.10^7$	$2,1.10^4$	$5,5.10^{-10}$	$1,6.10^{-6}$

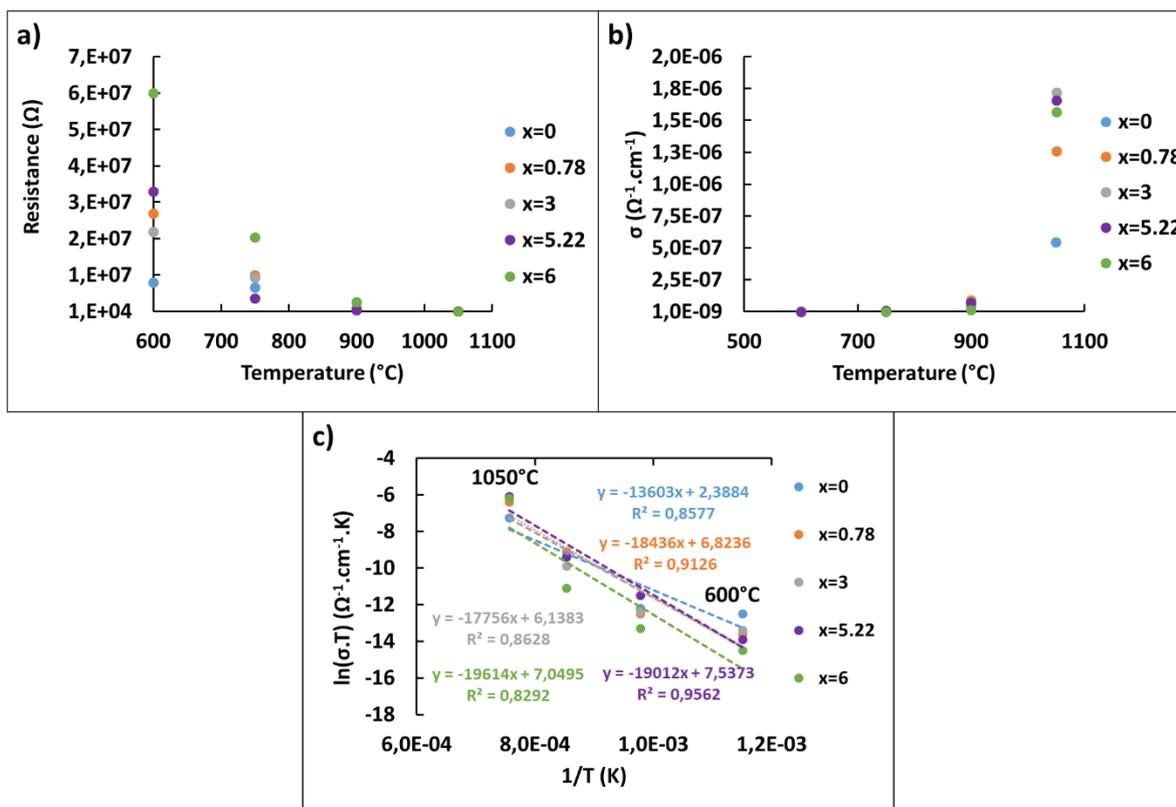


Figure III-26 : Evolution a) de la résistance et b) de la conductivité des matériaux  $V_x\text{-HAp-pH-9}$  à haute température. c)  $\ln(\sigma.T) = f(1/T)$  entre 600 et 1050°C.

**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

Comparativement aux données bibliographiques relatives à des HAp non substituées par du vanadium regroupées dans le **Tableau III-9**, une augmentation prononcée de la température rend les matériaux apatitiques plus conducteurs. Dans cette gamme de température et d'après les valeurs d'énergie d'activation présentées dans la littérature, la nature de l'ion migrant est associée à une espèce oxygénée telles que les ions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{O}^{2-}$ . En effet, les énergies d'activation augmente avec la quantité de vanadium incorporé de 1,17 eV pour  $x = 0$  jusqu'à 1,69 eV pour  $x = 6$ . Les espèces mobiles sont ici soit le proton ou l'oxygène. De la même manière que pour des oxyapatites vanadocalciques au lanthane,<sup>65</sup> le choix d'insérer du vanadium en substitution des groupements phosphate dans la structure contribue à un élargissement des tunnels de la maille élémentaire et favorise à haute température la mobilité d'ions de rayon ionique plus grand tel que les atomes d'oxygène ( $\text{O}^{2-}$  : 0,14 nm).

Tableau III-9 : Mesures de conductivité ionique sur des HApS céramiques entre 600 et 1000 °C.

Conditions du frittage	Ca/P	Température (°C)	$\sigma$ ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	Ea (eV)	Ion mobile	Référence
1250 °C, eau	1,67	550-850	$6,02.10^{-9}$ à $1,77.10^{-7}$	1,05	$\text{H}^+$	57
1250 °C, eau	1,53	600-800	$10^{-9}$ à $10^{-8}$	1,09	$\text{H}^+$	66
1250 °C, air	1,67	600-800	$10^{-7}$ à $10^{-3}$	1,30	$\text{H}^+$	71
1200 °C, air	1,67	800	$10^{-6}$	1,21	$\text{H}^+$	72
1250°C, eau	1,67	900	$10^{-5,7}$	1,17	$\text{OH}^-$	5
1300 °C, eau, air	1,67	700-1000	/	1,86 (*eau) 2,14 (*air)	$\text{OH/O}^{2-}$	70

Ces mesures de conduction ionique réalisées sous gaz inerte en fonction de la température ont permis de démontrer le caractère conducteur des hydroxyapatites substituées au vanadium. La mobilité, majoritairement protonique à température modérée (entre 200 et 600 °C) est assurée par un mécanisme de type Grotthus et tend vers une mobilité d'anions oxygénés à haute température (au-delà de 600 °C). Ainsi, en accord avec les évolutions thermiques observées par DRIFT, dans la gamme de température concernée par les mesures de réactivité catalytiques comprise entre 400 et 500 °C, le processus de conductivité ionique par les protons

génère des ions  $\text{O}^{2-}$  depuis le cœur vers la surface, espèces qui sont susceptibles d'être très réactives. Qu'advient-il de ce phénomène dans les conditions de mise en œuvre de la réaction catalytique d'ODHP ? Qu'en est-il de la mobilité ionique et des sites actifs en surface pouvant contribuer à l'activation de la molécule de propane ? Les plages de température caractéristiques respectivement de la mobilité protonique ou par des  $\text{O}^{2-}$  sous gaz inerte seront-elles modifiées sous conditions réactionnelles ? Cette question est primordiale dans le cas d'un mécanisme de type Mars et Van Krevelen pour lequel une mobilité des anions  $\text{O}^{2-}$  est souvent considérée comme essentielle. Pour répondre à ces questions, nous avons modifié le dispositif de conductivité électronique afin de réaliser les mesures de conductivité ionique en conditions *operando*.

d) Mesures de conductivité ionique en conditions *operando*

i. Amélioration du montage et conditions opératoires

Pour parvenir à réaliser ces mesures dans les conditions représentatives de celles d'un test catalytique réel, les lignes d'arrivée et de sortie de gaz du montage catalytique ont été reliées à la base de la cellule de mesure de conductivité par l'intermédiaire de connectiques adaptées en laiton. Le sens de circulation des gaz a été paramétré de manière à traverser la pastille d'échantillon de haut en bas. Pour cela, comme décrit dans **la Figure III-27**, le flux gazeux entre par la chambre « outer chamber gas IN » et sort de la chambre réactionnelle « inner chamber gas OUT » pour être ensuite analysé par le chromatographe  $\mu$ -GC.

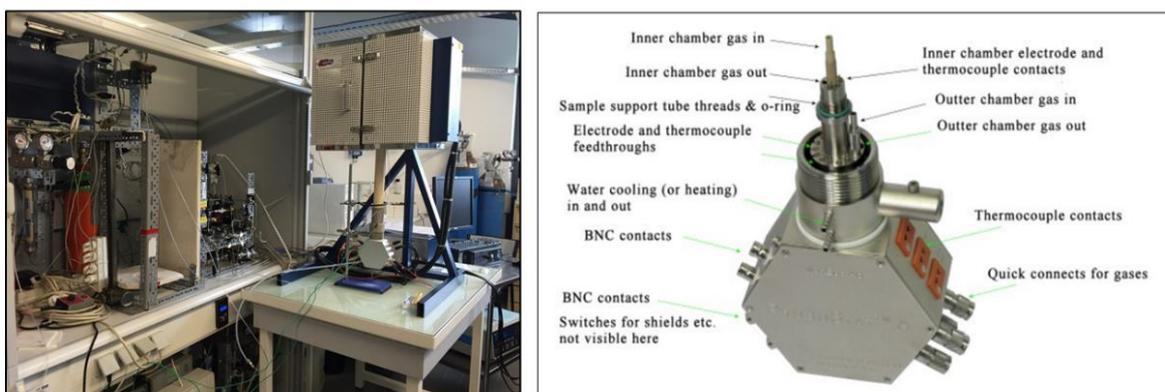


Figure III-27 : Montage de mesure de conductivité ionique en conditions *operando* et schéma descriptif de la circulation des gaz.

Pour cette partie de l'étude, la masse des pastilles a été réduite à 0,3 g, pressée à 5 tonnes/cm<sup>2</sup> dans un moule en inox de 13 mm de diamètre, avant de subir un traitement

thermique à 500 °C durant 1 h 30 sous air. L'épaisseur des pastilles est de l'ordre de 1,2 mm. Les électrodes utilisées sont en or. Les débits de gaz ont été ajustés ( $F_{\text{total}} = 18,8 \text{ ml/min}$ ) dans le but d'appliquer un temps de contact identique à celui utilisé pour les tests catalytiques réalisés dans un réacteur classique, tel que décrit en début de chapitre.

Concernant le profil de température appliqué (**figure III-28**), de la même manière que pour les catalyseurs non mis en forme sous forme de pastille, un prétraitement à 500 °C (16,5 °C/min) durant 3 h est réalisé sous un mélange d'oxygène à 4,8 % dans l'hélium ( $F = 15,5 \text{ ml/min}$ ) avant de redescendre la température à 400 °C et de la maintenir constante pendant une nuit. La réaction se déroule alors pendant deux heures sur chaque palier de température à 400, 450 et 500 °C.

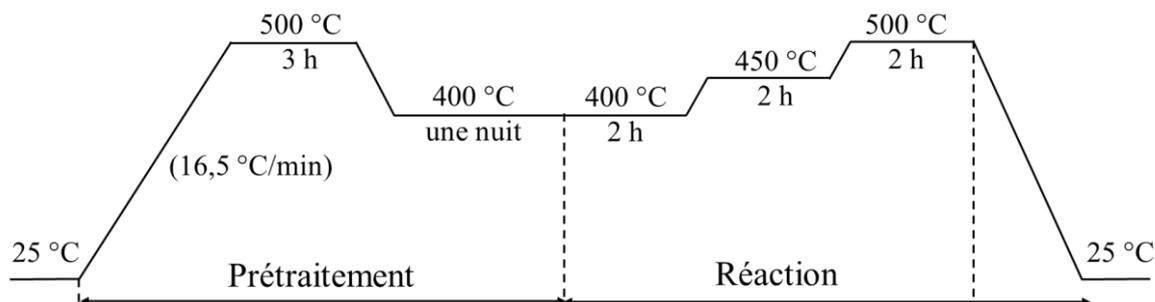


Figure III-28 : Profil de température suivi pour les mesures de conductivité en conditions *operando*

Un premier essai réalisé sur une pastille d'échantillon test a révélé un dysfonctionnement du dispositif puisque le propane consommé était alors transformé en  $\text{CO}_x$  avec une sélectivité très élevée, supérieure à 90 %. Ceci a été attribué à la réactivité des électrodes de platine du dispositif qui oxydent totalement le propane en  $\text{CO}_2$ . Afin de remédier à ce problème, les contacts électroniques ont été remplacés par des électrodes d'or moins réactives. Deux expériences préliminaires dites « à blanc » ont été menées sur une pastille d'alumine de référence avec et sans la présence des électrodes d'or afin de valider la non réactivité du système seul. On note qu'en présence ou non des électrodes d'or, les niveaux de conversion en propane et en oxygène ne sont pas très différents (**Annexe III-4**). Dans ces conditions, la conversion en propane est de 0,6 % à 400 °C, de 0,7 % à 450 °C et de 1,5 % à 500 °C. Bien que l'oxygène gazeux soit significativement converti (de 30 à 55 %) pour conduire à la formation de  $\text{CO}_2$ , la concentration en oxygène disponible dans le flux reste néanmoins suffisante pour mener à bien la réaction d'ODHP.

ii. Suivi du prétraitement

Le comportement conducteur des matériaux a tout d'abord été étudié au cours de l'étape de prétraitement sous un environnement d'oxygène dilué dans l'hélium. Une première mesure d'impédance est initialement effectuée à 25 °C puis toutes les 5 minutes par tranche de 100 °C pendant la montée de température jusqu'à atteindre 500 °C. Les mesures sont ensuite effectuées toutes les 30 minutes pendant les trois heures de prétraitement à 500 °C avant de réaliser une mesure après retour à 400 °C. Les courbes correspondantes aux évolutions de la résistance et de la conductivité ionique au cours de l'étape de prétraitement sous un mélange gazeux  $\text{O}_2/\text{He}$  sont présentées sur la **Figure III-29**.

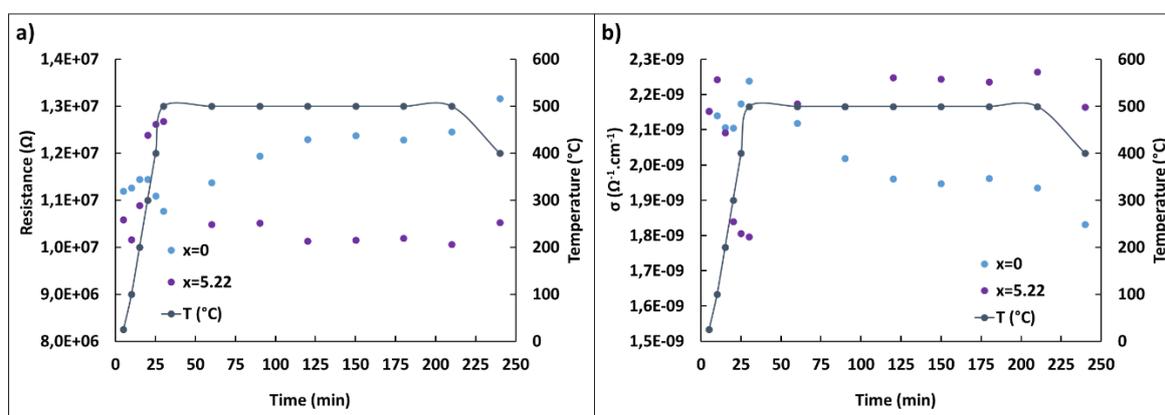


Figure III-29 : Evolution de la résistance a) et de la conductivité b) des matériaux  $\text{V}_x\text{-HAP-pH-9}$  pendant le prétraitement à 500 °C sous le mélange à 4,8 % d' $\text{O}_2$  dans l'hélium gazeux en fonction du temps.

La montée rapide en température joue sur les valeurs de résistance mesurées. Initialement pour les deux échantillons, par effet de dilatation thermique du matériau avec la température, les résistances augmentent avec une croissance plus marquée pour la teneur en vanadium de  $x = 5,22$ , avant de finalement se stabiliser autour de valeurs constantes à 500 °C de  $1,24 \cdot 10^7 \Omega$  pour  $x = 0$  et de  $1,02 \cdot 10^7 \Omega$  pour  $x = 6$ . Ces effets sont à relier aux modifications de contact entre les électrodes et la pastille de l'échantillon.

En fin de prétraitement, lors de la redescente à 400 °C, les valeurs de résistance augmentent à  $1,32 \cdot 10^7 \Omega$  pour  $x = 0$  et  $1,05 \cdot 10^7 \Omega$  pour  $x = 5,22$ . L'échantillon le plus substitué en vanadium ( $x = 5,22$ ) se comporte comme observé sous flux de gaz inerte puisqu'il est moins résistif que l'hydroxyapatite sans vanadium.

Les courbes de conductivité des deux échantillons sont présentées dans la **Figure III-29-b**. On observe premièrement pendant la montée rapide de température une décroissance de la conductivité. A partir de 400 °C, la conductivité augmente avant de progressivement se

**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

stabiliser à des valeurs de  $1,95 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour  $x = 0$  et de  $2,25 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour  $x = 5,22$  à  $500^\circ\text{C}$ . L'eau présente dans l'atmosphère contribue au caractère dynamique du processus de conduction. D'après les travaux de thèse de M. Ben Osman, l'intensité de la bande caractéristique des ions  $\text{OH}^-$  en DRIFT dépend fortement de la teneur en eau contenue dans l'atmosphère de mesure utilisée. Un taux d'humidité trop faible dans le flux gazeux tend à diminuer la concentration en  $\text{OH}^-$  et limiterait le caractère réversible de la formation des ions  $\text{O}^{2-39}$ .

On retiendra du suivi de l'étape de prétraitement, que le système est stable du point de vue des propriétés de conduction dès 120 minutes, c'est-à-dire au bout d'une heure passée au palier de température à  $500^\circ\text{C}$ .

### iii. Suivi de la réaction catalytique d'ODHP

Une fois le prétraitement des deux catalyseurs  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  et  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$  réalisé, le dispositif est alors alimenté par le flux réactionnel. La **Figure III-30** présente les conversions en propane et dioxygène et la sélectivité en propène obtenues avec la cellule de conductivité comme porte échantillon, après deux heures de réaction à chaque palier de température.

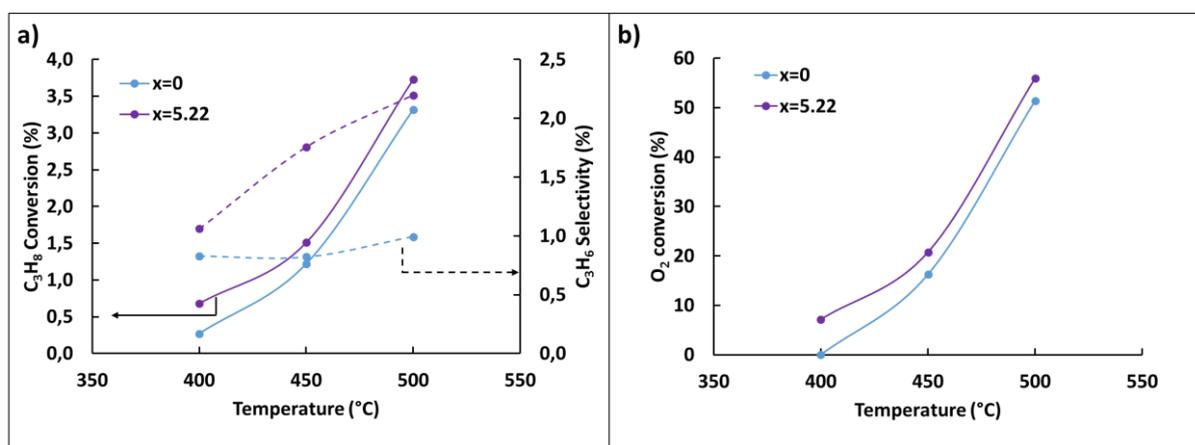


Figure III-30: a) Conversion en propane et sélectivité en propène obtenues en ODHP dans la cellule de mesure de conductivité pour les pastilles de catalyseurs  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  et  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$ , b) Conversion du dioxygène gazeux en fonction de la température.

Comparé aux expériences réalisées sur poudre en réacteur classique, une diminution importante de la conversion en propane (3,3 et 3,7 % à  $500^\circ\text{C}$  pour  $x = 0$  et 5,22 respectivement) et de la sélectivité en propène (1 et 2,2 % pour  $x = 0$  et 5,22 respectivement) sont observées. La

conversion en oxygène est quant-à-elle proportionnellement moins affectée, ce qui est attribué à une surproduction de  $\text{CO}_x$ .

Il est important de préciser que cette étude de la conductivité ionique de catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées par le vanadium en condition *operando* est la première à être rapportée. Un certain nombre de paramètres restent encore à être optimisés vis-à-vis des conditions expérimentales qui peuvent influencer les résultats catalytiques obtenus :

- Par rapport au réacteur classique, la mise en forme du catalyseur sous la forme d'une pastille « compacte » (taux de compacité  $\tau = 50\%$ ), des chemins préférentiels de circulation des gaz pourraient intervenir avec un contournement de la pastille par une fraction du flux réactionnel. Ainsi, la pastille échantillon ne serait pas, ou de manière très imparfaite, traversée par les effluents gazeux. Le temps de contact effectif serait alors très inférieur à celui recherché et conduirait à des niveaux de conversion plus faibles. Ainsi, la réactivité catalytique mesurée serait plus représentative d'une réactivité de la surface externe de la pastille. Il faudrait alors diminuer les débits pour que le temps de contact effectif soit plus représentatif de celui appliqué dans le réacteur classique.
- Outre les électrodes initialement en Pt qui ont été remplacées par des électrodes en or, les thermocouples mesurant la température à l'intérieur de la cellule de mesure sont eux aussi constitués de fils de platine. Ceci pourrait expliquer notamment la faible sélectivité en propène, le Pt participant à la suroxydation du propane.
- Enfin, le volume mort au sein de la cellule pourrait à haute température (500 °C) favoriser une activation du propane en phase gazeuse défavorable à la sélectivité (mécanisme radicalaire).

Malgré la faible efficacité de ce réacteur, ces résultats préliminaires sont néanmoins cohérents avec les tendances décrites dans la première partie de ce chapitre et démontrent que la présence de groupements vanadate en substitution des groupements phosphate dans le réseau apatitique contribue à l'amélioration de la sélectivité en propène. L'analyse des données de conduction ionique devrait apporter des indications pertinentes quant à l'influence de la réaction sur le processus de conduction.

Les valeurs de résistance et de conductivité rapportées pour chaque température sur la **Figure III-31** ont été obtenues en moyennant les valeurs mesurées au palier de température correspondant.

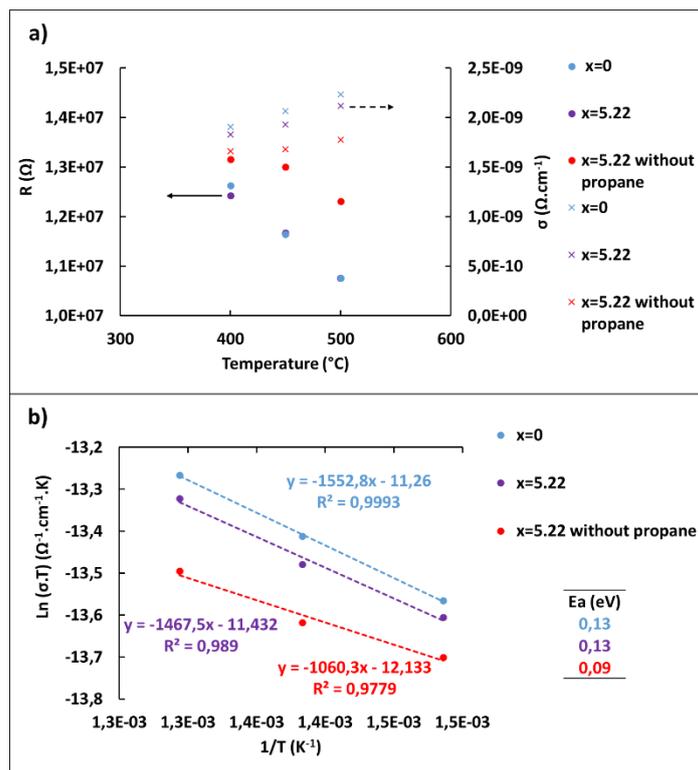


Figure III-31 : a) Evolution des valeurs moyennes des résistances et de la conductivité ionique mesurée en conditions *operando* en fonction de la température de la réaction d'ODHP et b) détermination des énergies d'activation entre 400 et 500  $^{\circ}\text{C}$ .

On observe que la résistivité des catalyseurs diminue avec l'élévation de la température de réaction de  $1,25 \cdot 10^7 \Omega$  à 400  $^{\circ}\text{C}$  à  $1,08 \cdot 10^7 \Omega$  à 500  $^{\circ}\text{C}$ . Cela traduit une augmentation de la mobilité ionique (**Tableau III-10**).

Tableau III-10 : Evolution de la conductivité en conditions *operando* pour la réaction d'ODHP entre 400 et 500  $^{\circ}\text{C}$ .

Valeur de $x$	Conductivité ( $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	
	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$
0	$1,91 \cdot 10^{-9}$	$2,24 \cdot 10^{-9}$
5,22	$1,84 \cdot 10^{-9}$	$2,12 \cdot 10^{-9}$

L'application de la loi d'Arrhenius conduit à l'obtention de droites présentant de très bons coefficients de corrélation et les valeurs d'énergie d'activation calculées sont du même ordre de grandeur que pour les mesures réalisées sous gaz inerte, soit 0,13 eV. En conséquence, la possibilité de conduction par des ions oxygénés de type  $\text{OH}^-$  ou  $\text{O}^{2-}$  au sein du réseau pendant la réaction catalytique peut être exclue. La gamme de température de réaction est sans doute trop faible pour autoriser la diffusion d'ions oxygénés. De plus, la valeur d'énergie d'activation est cohérente avec un mécanisme de type Grotthuss déjà décrit. C'est donc bien une conduction

**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

par les protons qui est mise en évidence au cours de la réaction d'ODHP opérant entre 400 et 500 °C.

Une troisième expérience de mesure de conductivité a été réalisée sur une nouvelle pastille d'échantillon  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$ , mais cette fois sans introduire de propane dans le flux gazeux. Dans ce cas, le matériau se révèle être beaucoup plus résistif avec des valeurs comprises entre  $1,32 \cdot 10^7$  et  $1,23 \cdot 10^7 \Omega$ , soit une conductivité moindre comprise entre  $1,67 \cdot 10^{-9}$  et  $1,78 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . La valeur d'énergie d'activation correspondante est inférieure à 0,09 eV comparé à celle obtenue en présence de propane (0,12 eV).

Ces résultats indiquent que la réaction catalytique d'ODHP contribue de manière dynamique à maintenir la mobilité protonique. Compte tenu de l'influence de l'eau sur le processus déjà mentionné et que la réaction produit de l'eau, il est légitime de se demander si l'augmentation de la conduction mesurée dans les conditions de la réaction n'est pas attribuable à la présence d'eau dans l'atmosphère gazeuse.

#### iv. Influence de l'eau générée par la réaction sur la mobilité protonique

L'objectif de cette expérience est de mesurer la conductivité sous gaz inerte en y ajoutant une quantité d'eau représentative de celle formée en cours de réaction. Le montage a été adapté pour permettre à l'hélium de se charger en eau en le faisant barboter dans de l'eau maintenue à une température fixée grâce à l'utilisation d'un bain thermostaté. Les teneurs en eau étudiées (**Tableau III-11**) correspondent à celles mesurées lors de la réaction d'ODHP à 450 et 500 °C sur le catalyseur  $\text{V}_{5,22}\text{HAp-pH-9}$  dans les conditions standards. Le **Tableau III-11** rassemble les concentrations en eau produite pendant la réaction d'ODHP opérée à 450 et 500 °C. Pour introduire dans le flux gazeux traversant dans la cellule de mesure de conductivité une concentration équivalente en eau, la température du bain thermostaté permettant d'entraîner une pression partielle eau équivalente a été déterminée.

Tableau III-11 : Concentration en eau générée pendant la réaction à 450 et 500 °C et température du bain thermostaté permettant de reproduire la pression de vapeur saturante équivalente.

Température de réaction (°C)	450	500
Concentration en eau (%)	1,27	1,58
Pression de vapeur saturante (kPa)	1,28	1,6
Température du bain (°C)	11	14

Une fois le premier palier de température de 450 °C atteint, 1,27 % d'eau a été introduit dans le flux d'hélium (18,8 ml/min pendant 1h). La cellule est ensuite balayée sous hélium pur pendant 45 minutes et la température est portée à 500 °C. 1,58 % d'eau est alors introduit dans le flux gazeux pendant 1 h 30 et la température est finalement portée à 700 °C, toujours en présence d'eau pendant 35 minutes. Enfin, le système est balayé sous hélium pendant 15 minutes. Pour vérifier le fonctionnement du dispositif, la quantité d'eau présente dans le flux est analysée par CPG. Cette donnée ainsi que la mesure de la résistance sont présentées sur la **Figure III-32**.

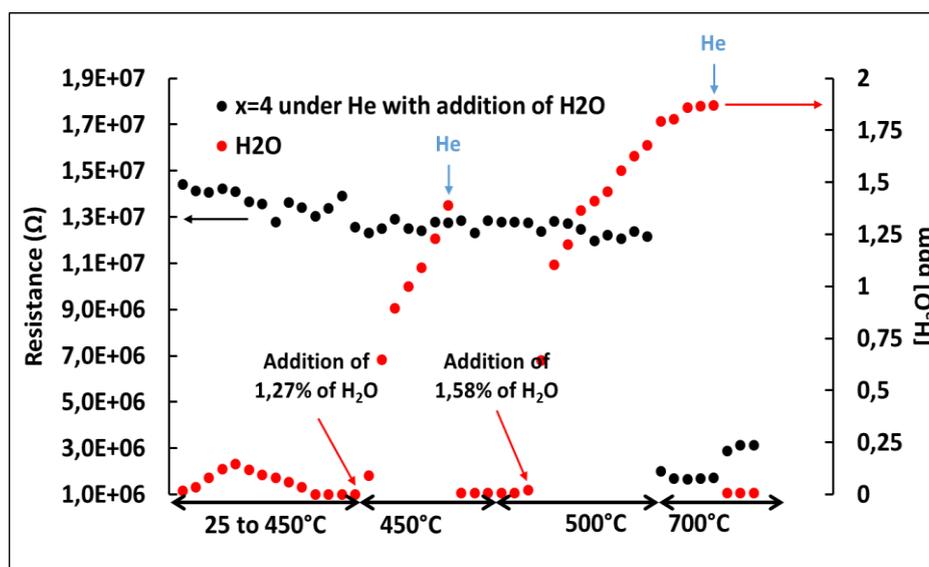


Figure III-32 : Evolution de la résistance du matériau  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  en fonction de la quantité d'eau détectée présente dans le flux gazeux.

Entre 25 et 200 °C, l'élévation de la teneur en eau détectée par le CPG résulte de la désorption des molécules physisorbées en surface de l'échantillon. A partir de 450 °C, 1,27 % d'eau est introduit volontairement et se traduit par une légère augmentation de la résistance du matériau puisque à cette température, la conductivité passe de  $1,68 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( $R=1,33 \cdot 10^7 \Omega$ ) sous gaz inerte à  $1,75 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( $R=1,28 \cdot 10^7 \Omega$ ) au contact de l'eau ajoutée. En repassant sous He, l'eau contenue dans l'environnement gazeux est bien évacuée puisque la concentration chute brutalement autour d'une valeur quasi nulle. A 500 °C, la valeur de la conductivité reste stationnaire sous He à  $1,76 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( $R = 1,27 \cdot 10^7 \Omega$ ). Sous 1,58 % d'eau, la résistance évolue très peu et atteint une valeur de  $1,22 \cdot 10^7 \Omega$  et une conductivité ionique supérieure de  $1,83 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Même si il semble que l'ajout d'eau favorise la mobilité protonique, l'effet observé est très faible et reste difficilement mesurable dans cette gamme de température (450–500 °C).

Pour approfondir le rôle de l'eau sur la mobilité ionique, on s'est ensuite placé dans une zone de température plus élevée, 700 °C, soit dans la plage de température dans laquelle nous avons mis en évidence une mobilité des anions oxyde sous gaz inerte. Une telle mobilité des anions oxyde est confirmée sous hélium seul puisque l'exploitation des données de conductivité reportées sur la **Figure III-33** permet de calculer une énergie d'activation de 1,6 eV entre 600 et 700 °C : l'oxygène est devenu suffisamment labile pour enclencher le processus de conduction. Sous flux d'He humide à 700 °C, la résistance chute drastiquement et atteint  $1,72 \cdot 10^6 \Omega$  et la conductivité s'élève à  $1,26 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Cette modification confirme que si la mobilité par les anions oxygène intervient lorsque la phase est très appauvrie en  $\text{OH}^-$  (plutôt de type OAP), la re-hydroxylation induite par l'ajout d'eau réalimente les colonnes en  $\text{OH}^-$ , et relance le processus de mobilité ionique par les protons. Après balayage du système sous hélium pur, la résistance du matériau augmente à nouveau à une valeur de  $3,16 \cdot 10^6 \Omega$ , correspondant donc à une diminution de la conductivité ionique à  $7,07 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (mobilité par les  $\text{O}^{2-}$ ).

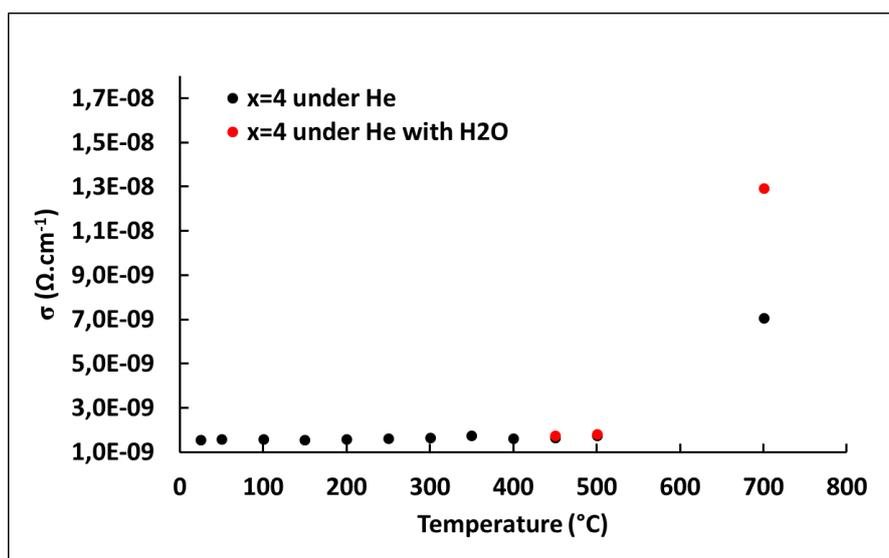


Figure III-33 : Comparaison de la conductivité ionique à haute température sous gaz inerte et en présence de 1,58 % d'eau.

Dans la gamme de température de la réaction, l'ajout d'eau au flux gazeux n'a qu'un faible effet sur la conduction des protons (**Figure III-33**), effet qui reste bien inférieur à celui mesuré dans les conditions catalytiques. Ce résultat est particulièrement intéressant, puisque même dans des conditions non optimisées du point de vue de la cellule réacteur, il semble que la réaction catalytique exalte la mobilité protonique, sans que cela ne soit dû à l'eau formée au cours de la réaction. A ce stade, on peut formuler l'hypothèse, qu'outre l'eau qui maintient la concentration en  $\text{OH}^-$  dans le cœur du système, un équilibre dynamique  $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$  entre les

Chapitre III : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

espèces émergeant en surface des colonnes pourrait être modifié en présence du propane, du fait de l'activation de la liaison C-H du propane par ces sites basiques selon l'équation (Eq. 21) :



Pour résumer, grâce aux mesures d'impédance électrochimique menées en milieu inerte, l'évolution en température du comportement conducteur de la série de matériaux  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  a pu être décrite suivant trois domaines de température, avec :

- pour une température inférieure à 200 °C, l'énergie d'activation est caractéristique d'un phénomène de réorientation des ions  $\text{OH}^-$ ,
- entre 300 à 600 °C, l'énergie d'activation de 0,12 eV est représentative d'une mobilité d'origine protonique mettant en jeu des formations et ruptures de liaisons O-H,
- et enfin à plus haute température, l'énergie d'activation supérieure à 1 eV, est suffisante pour déclencher la migration d'espèces oxygénées.

Par ailleurs, la présence d'eau dans le flux même à l'état de trace participe au caractère dynamique du processus de conduction.

Le montage a été adapté pour des études en mode *operando* opéré entre 400 et 500 °C. Le processus de conductivité ionique par les protons est exalté par la réaction catalytique sans que cette exaltation ne puisse être attribuée à l'eau formée au cours de la réaction catalytique. L'activation du propane par les sites basiques  $\text{O}^{2-}$  générés en température et émergeant en surface pourrait contribuer à une modification de l'équilibre  $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$ , et par conséquent alimenter le processus de conductivité. En revanche, dans les conditions opératoires de la réaction, les résultats de conduction ionique indiquent l'absence de mobilité ionique par des ions oxygénés. Ces résultats mettent cependant en exergue la contribution du cœur du matériau à un processus dynamique d'enrichissement de la surface en sites actifs, dans la mesure où une propriété massique est responsable de la formation de sites basiques en surface capables d'activer le propane. Ce processus participe donc au contrôle de l'activité catalytique.

#### IV. Propriétés de surface des solutions solides $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$

Dans cette partie, les propriétés de surface des catalyseurs de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  sont étudiées afin de mieux appréhender leur mode de fonctionnement. A ce stade, l'implication directe du vanadium dans le processus d'activation de la liaison C-H est loin d'être évidente en raison du niveau de conversion peu sensible au degré de substitution. Ainsi la détermination de la nature des sites actifs et de leur force acido-basique responsables de l'activation de la molécule de propane est nécessaire.

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) permettra d'évaluer si la composition de surface est représentative du cœur du matériau. Des informations complémentaires sur la composition de l'extrême surface seront obtenues par adsorption d'une molécule sonde, le CO. Le suivi par infrarouge du cycle d'adsorption-désorption de cette molécule permettra de caractériser les propriétés d'acidité de surface. Enfin, la réactivité acido-basique de la surface sera étudiée grâce à la mise en œuvre d'une réaction modèle, la conversion du 2-méthyl-3-butyn-2-ol (MBOH)<sup>83</sup>.

##### 1. Composition surfacique (XPS)

L'XPS sonde la couche de surface jusqu'à une profondeur d'environ 10 nm. L'analyse semi-quantitative de la couche de surface permet de déterminer les proportions relatives des espèces phosphate, vanadate et calcium présentes en surface des catalyseurs (**Annexe III-5**). Le spectre XPS de référence d'un catalyseur HAp substituée en vanadium est présenté sur la **figure III-34**. Les signaux relatifs aux orbitales 2p des atomes de phosphore, calcium et vanadium sont utilisés pour estimer la composition en surface.

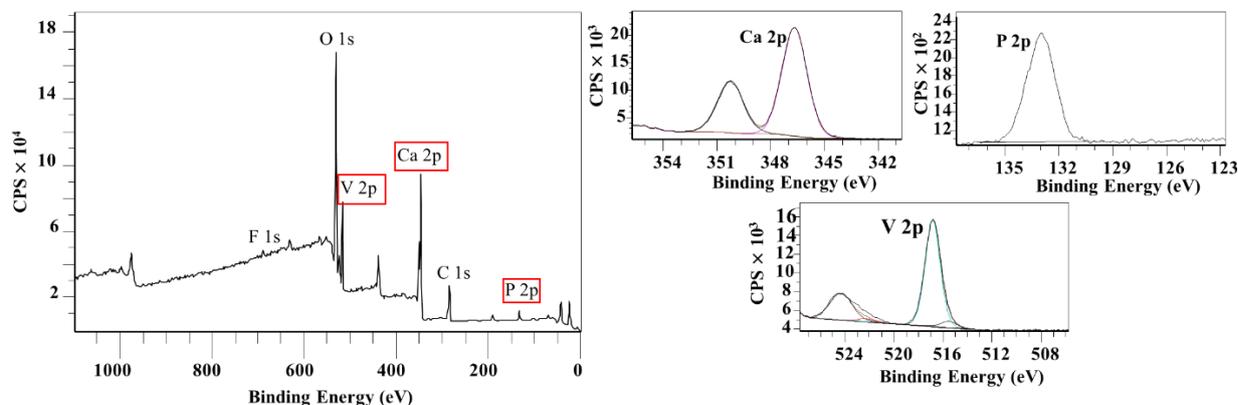


Figure III-34: Spectres XPS de référence du catalyseur  $\text{V}_4\text{HAp-pH-9}$

**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

Les valeurs des énergies de liaisons associées au V 2p (516,8 eV) confirment que le vanadium est majoritairement présent sous le degré d'oxydation  $\text{V}^{5+}$  (à 94 % pour  $x = 4$  et à 97 % pour  $x = 5,22$ ), ce qui est attendu lors d'une substitution de groupements phosphate par des groupements vanadate (**Tableau III-11**).

Tableau III-11: Energie de liaison du vanadium (orbitale 2p) incorporé dans la matrice hydroxyapatite et comparaison des analyses surfaciques et à cœur obtenues par XPS et ICP, respectivement.

Catalyseurs	Energie de liaison V 2p (eV)	(V/P)	(V/P)	Ca/(P+V)	Ca/(P+V)
		ICP	XPS	ICP	XPS
$\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$	-	-	-	1,67	1,3
$\text{V}_{0,78}\text{-HAp-pH-9}$	516,8	0,12	0,04	1,67	1,49
$\text{V}_3\text{-HAp-pH-9}$	517,0	0,94	0,82	1,66	1,82
$\text{V}_4\text{-HAp-pH-9}$	516,8	1,95	1,66	1,67	2,06
$\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$	516,8	6,24	4,28	1,66	2,27
$\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$	517,0	-	-	1,76	2,53

Les rapports V/P obtenus par XPS sont tous inférieurs à ceux déterminés par ICP, même s'ils augmentent avec la valeur de  $x$ . Ceci indique qu'il existe un déficit en vanadium en surface. Les rapports Ca/(P+V) en surface (de 1,49 à 2,27), sont supérieurs à la valeur obtenue en l'absence de vanadium (1,3 pour  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$ ) et augmentent avec la valeur de  $x$ . D'ailleurs, pour les échantillons analysés les plus enrichis en vanadium à cœur, soit pour  $x$  égal à 4 et 5,22, les rapports Ca/(P+V) de surface  $> 2$ , sont bien supérieurs à la composition à cœur (1,67). Ceci traduit une tendance très différente par rapport aux hydroxyapatites non substituées pour lesquelles les données de la littérature, <sup>84-87</sup> en accord avec celles obtenues pour  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$ , rapportent systématiquement un déficit en calcium en surface. Ainsi, dès l'introduction d'une faible quantité de vanadium à cœur ( $x = 0,78$ ), des surfaces significativement plus enrichies en calcium sont mises en évidence. En l'absence de vanadium, les surfaces sont au contraire enrichies en groupements phosphate, le calcium étant relaxé en sub-surface, comme le montre le gradient de concentration Ca/P révélé par ISS <sup>87</sup>. Pour les faces (100) majoritairement exposées dans les bâtonnets décrits sur la **figure II-5**, Ospina et al. ont effectivement montré l'existence de deux types de terminaison sur la base de calculs DFT et d'études HRTEM, l'une enrichie en calcium, l'autre en ions phosphate<sup>88</sup>.

Ainsi, la nature et les concentrations relatives des sites actifs exposés en surface des catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  est modifiée du fait de la présence de vanadium au sein de la charpente apatite. Malgré le déficit relatif en vanadium en surface par rapport au cœur, les données XPS montrent que cet élément est présent dans la couche superficielle, et ce de manière croissante avec la valeur de  $x$ . Cependant, qu'en est-il de sa présence à l'extrême surface ?

## 2. Etudes des propriétés acido-basiques des solutions solides $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$

### a) Caractérisation de l'acidité par adsorption de CO

Le CO est une molécule sonde couramment utilisée à basse température pour caractériser de sites acides de surface<sup>50, 89-93</sup>. L'interaction de la molécule de CO avec un site acide exposé en extrême surface conduit à un déplacement de la fréquence de vibration  $\nu_{\text{CO}}$  vers des valeurs de nombre d'onde plus élevés par rapport celle de la molécule libre en phase gazeuse ( $\nu_{\text{CO}} = 2143 \text{ cm}^{-1}$ ). L'écart ( $\Delta\nu_{\text{CO}}$ ) est d'autant plus important que la force de l'acidité du site impliqué est élevée.

#### i. Mode opératoire et méthodologie

Une pastille autosupportée de 25 mg d'échantillon est préalablement prétraitée à 450 °C sous oxygène pendant 2 h avant d'être évacuée une heure sous vide à 300 °C. L'utilisation du dioxygène permet d'être au plus proche de l'état de surface opérant au cours de la réaction catalytique et d'éviter la réduction du  $\text{V}^{5+}$ . La cellule de mesure est ensuite refroidie à 77 K, température d'enregistrement des spectres pour éviter l'hydratation de l'échantillon. Une quantité de 0,9  $\mu\text{mol}$  d'hélium est introduite afin d'améliorer la conductivité thermique et stabiliser la température. Les spectres FTIR sont enregistrés à 77 K avant et après introduction de doses croissantes de CO (de 0,09  $\mu\text{mol}$  à  $\sim 4 \mu\text{mol}$ ), puis après saturation de la surface via l'introduction d'une pression à l'équilibre de 1 Torr ainsi qu'au cours de l'étape de désorption par évacuation sous vide jusqu'à l'obtention d'une pression résiduelle de  $10^{-6}$  mbar.

Pour discuter des contributions présentes dans le massif formé par interaction de CO avec la surface, une comparaison des processus intervenant au cours de l'étape d'adsorption mais aussi de celle de désorption permet une analyse plus fine des processus. Au cours de l'étape d'adsorption, les espèces formées sont impactées par les accessibilités préférentielles aux différents types de sites acides, et seule l'étape de désorption permet de discriminer la force

relative des différents sites. Par ailleurs, pour discuter de l'implication de sites de Brønsted *versus* sites de Lewis, les modifications intervenant dans les zones des  $\nu_{\text{OH}}$  et  $\nu_{\text{CO}}$  sont examinées en parallèle.

ii. Nature et accessibilité des sites acides sur l'HAp non substituée

Dans un premier temps nous examinerons les résultats obtenus pour  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$ . Des études antérieures sur des échantillons de même type (sans vanadium) ont permis d'identifier les différentes contributions observées<sup>44, 87, 89</sup>. Les résultats obtenus pour cet échantillon seront utilisés comme référence pour discuter de l'influence de l'ajout de vanadium pour d'autres compositions.

Sur le spectre FTIR enregistré à 77 K, outre la bande intense caractéristique des OH de colonne, trois bandes à 3678, 3671 et 3622  $\text{cm}^{-1}$  de faible intensité sont observées. Elles sont attribuées à des vibrations d'élongation de liaisons O-H appartenant à des groupements PO-H de surface<sup>43,50</sup> (**Figure III-35**). La multiplicité de ces bandes PO-H de surface peut être attribuée à des environnements locaux différents et / ou à degrés de protonation différents des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  par analogie avec les résultats obtenus en RMN du proton par Jarlbring et al. Ces auteurs mentionnent l'existence d'au moins deux formes protonées en surface,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .<sup>94</sup>

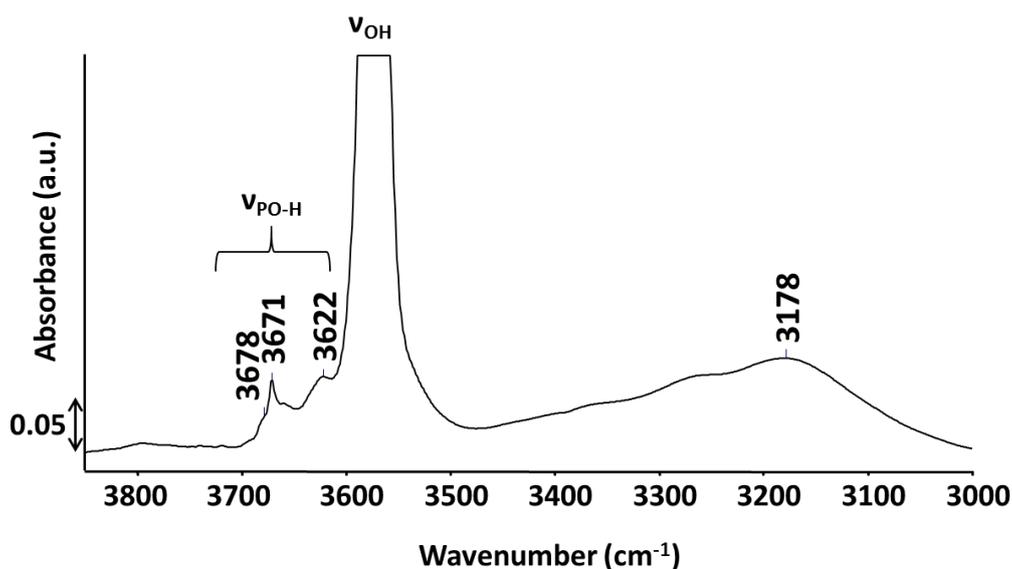


Figure III-35: Spectre FTIR de  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  enregistré à 77 K après traitement thermique sous  $\text{O}_2$  à 450 °C dans la région des  $\nu_{\text{OH}}$  entre 3850-3000  $\text{cm}^{-1}$ .

L'introduction de doses croissantes de CO (**figure III-36-a**) conduit à l'apparition d'une bande de vibration multi-composante dont le maximum se déplace progressivement de  $2178 \text{ cm}^{-1}$  à  $2173 \text{ cm}^{-1}$ . L'épaule observée à  $2145 \text{ cm}^{-1}$  visible sur le dernier spectre d'adsorption disparaît très rapidement au cours de la désorption. Il est attribué à des molécules de CO physisorbées<sup>95, 96</sup>. Par contre, le reste du massif n'évolue pas de manière strictement parallèle au cours de la désorption (**figure III-36-b**) : à mesure que l'intensité de la bande décroît, le maximum du massif se déplace de  $2173 \text{ cm}^{-1}$  pour atteindre un nombre d'onde plus élevé que celui relevé au début de l'adsorption, à savoir  $2184$  contre  $2178 \text{ cm}^{-1}$ . Cette contribution à  $2184 \text{ cm}^{-1}$  est persistante sous vide, révélant l'implication de sites acides relativement forts. Au cours de l'adsorption, les spectres différences obtenus dans la zone des  $\nu_{\text{OH}}$  (**figure III-36-c**) montrent une perturbation des bandes à  $3678$  et  $3671 \text{ cm}^{-1}$  : la molécule sonde interagit avec des sites de Brønsted de type PO-H. Ces perturbations disparaissent rapidement au cours de l'étape de désorption (non montré).

Les contributions à basses fréquences ( $2150\text{-}2170 \text{ cm}^{-1}$ ) ont donc été associées à des interactions entre les molécules de CO et des PO-H alors que celle à haute fréquence ( $2184 \text{ cm}^{-1}$ ) a été associée au CO adsorbé sur les sites  $\text{Ca}^{2+}$  en surface<sup>89</sup>. On notera que, dans le cas d'échantillons enrichis en calcium en surface obtenus via une méthode de synthèse un peu différente, deux contributions ont pu être discriminées à  $2182$  et  $2185 \text{ cm}^{-1}$  et ont été attribuées aux deux environnements cristallographiques différents des ions calcium au sein de la structure hydroxyapatite<sup>89</sup>. Cependant, pour les matériaux synthétisés selon le mode opératoire suivi pour  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$ , compte tenu de la faible intensité de la contribution associée au calcium, qui est cohérente avec les données XPS, il n'a été possible de distinguer ces deux types de sites.

L'échantillon  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  présente donc deux types de sites acides, des sites acides faibles et des sites plus forts, que sont respectivement les groupements PO-H acides de Brønsted et des groupements  $\text{Ca}^{2+}$  acides de Lewis. En dépit de l'absence des coefficients d'extinction molaires correspondants, l'intensité très différente des bandes associées indique, en accord avec l'XPS que l'échantillon  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  présente peu de cations calcium exposés en surface.

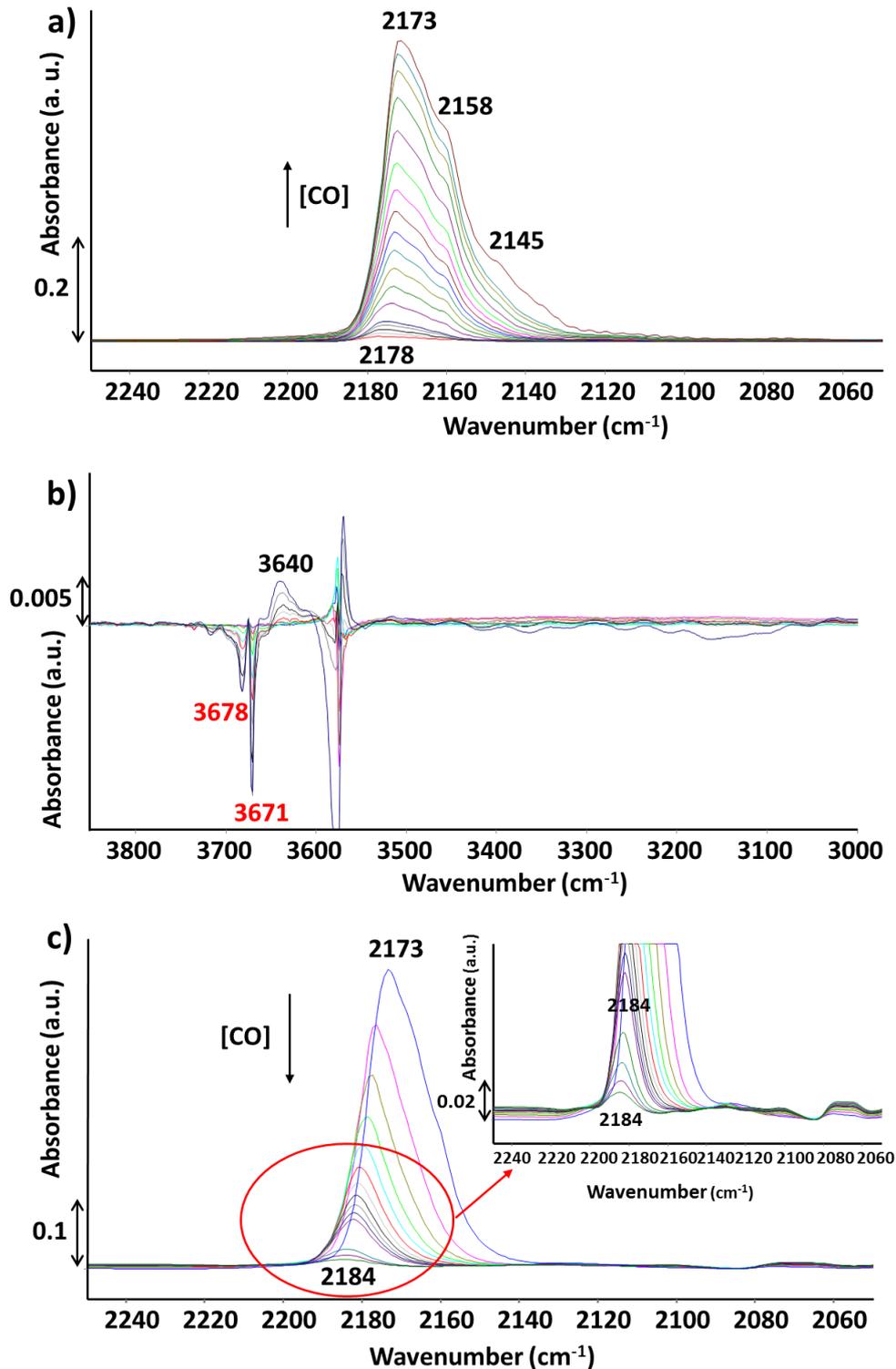


Figure III-36 : Suivi de l'interaction de la molécule de CO à 77 K avec  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  : a) spectres FTIR dans la zone  $\nu_{\text{CO}}$  obtenus au cours de l'étape d'adsorption b) spectres FTIR différence dans la région 3850-3000  $\text{cm}^{-1}$  obtenus au cours de l'étape d'adsorption et c) spectres FTIR dans la zone  $\nu_{\text{CO}}$  obtenus au cours de l'étape de désorption.

- iii. Accessibilité des sites acides en surface d'une HAp substituée au vanadium

Le spectre FTIR du matériau  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$  enregistré à 77 K après un traitement thermique à 450 °C sous oxygène est présenté sur la **figure III-37**.

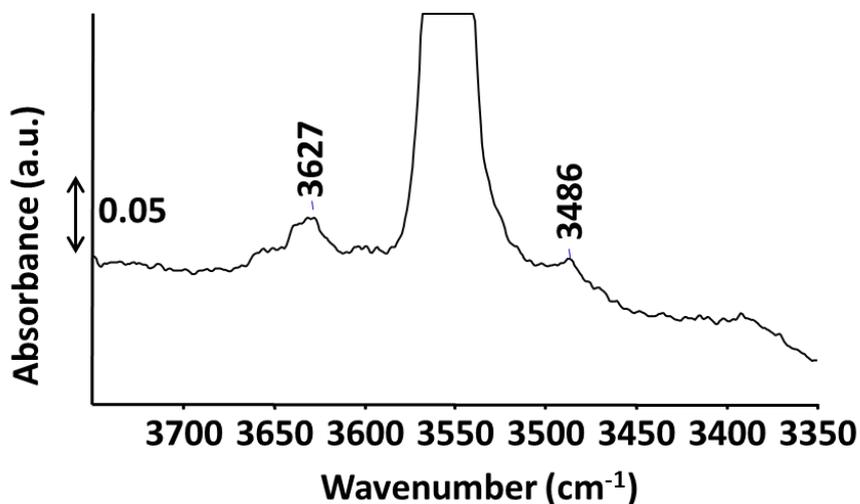


Figure III-37: Spectre FTIR de la région des  $\nu\text{OH}$  entre 3750-3350  $\text{cm}^{-1}$  enregistré à 77 K du catalyseur  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$  après traitement thermique à 450 °C sous  $\text{O}_2$ .

Outre la bande principale caractéristique des  $\text{OH}^-$  structuraux de la structure apatitique vers 3550  $\text{cm}^{-1}$ , des bandes de faibles intensités à 3627 et 3486  $\text{cm}^{-1}$  sont également observées. Compte tenu du remplacement complet des groupements phosphate par des groupements vanadate pour cet échantillon, ces bandes pourraient être attribuées aux vibrations de groupements  $\text{VO-H}$ . En effet, des vibreurs hydroxyyles de type  $\text{V}^{\text{V}}\text{O-H}$  ont été rapportées à 3645 et 3617  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas de zéolites au vanadium ( $\text{VSiBEA}$ )<sup>97</sup>. A ce stade, il n'est pas possible d'attribuer l'origine massique (par analogie avec l'existence de contribution  $\text{PO-H}$  de cœur dans les hydroxyapatites) ou surfacique de ces contributions.

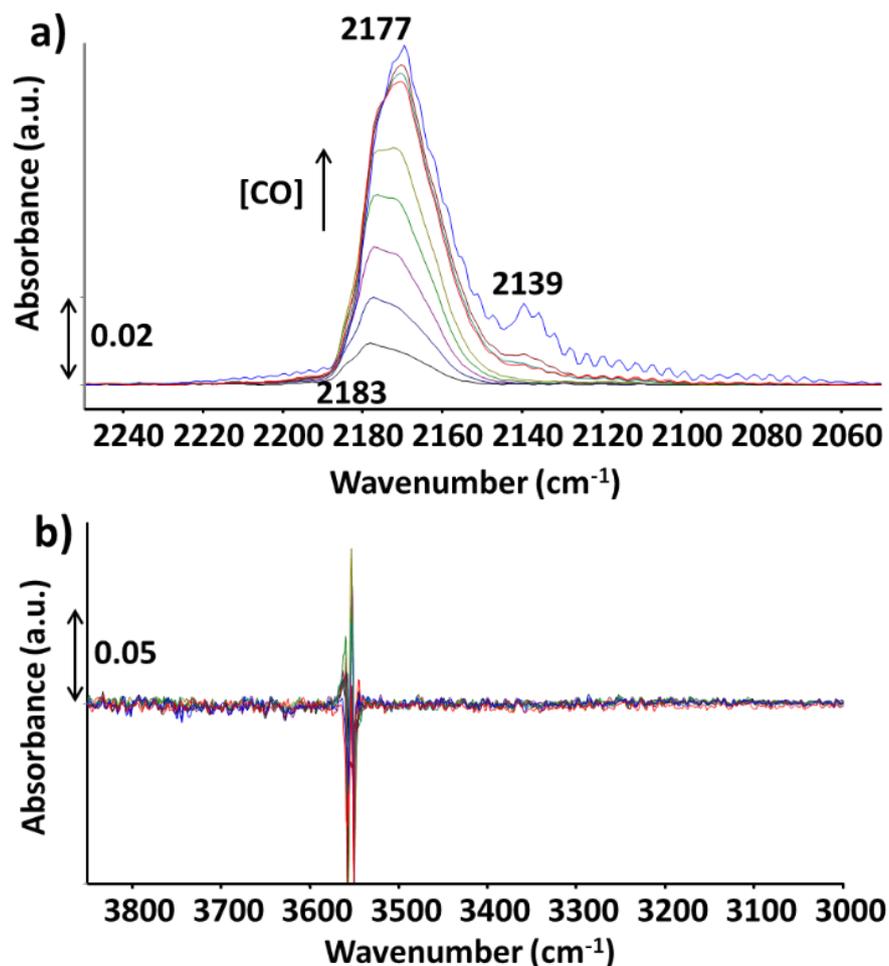


Figure III-38 : a) Spectres FTIR de la zone  $\nu_{\text{CO}}$  obtenus au cours de l'étape d'adsorption et b) spectres FTIR différence dans la région 3850-3000  $\text{cm}^{-1}$  obtenus au cours de l'étape d'adsorption sur le catalyseur  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$ .

Contrairement au cas de  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$ , une contribution à 2183  $\text{cm}^{-1}$  est observée dès l'introduction des premiers incréments de CO (**Figure III-38-a**). Avec l'augmentation de l'intensité de la bande, son maximum est progressivement déplacé vers 2177  $\text{cm}^{-1}$ . Ce décalage du maximum de cette bande d'absorption est donc moins marqué que dans le cas de  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  (2173  $\text{cm}^{-1}$ ). L'apparition d'une bande à 2139  $\text{cm}^{-1}$  traduit l'apparition de CO physisorbé. On note qu'une saturation des bandes est atteinte pour des doses plus faibles de CO, ce qui est en accord avec la surface spécifique plus faible de cet échantillon par rapport à  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  (**Table II-1**).

L'absence de perturbation dans la zone des OH sur les spectres différences présentés sur la **Figure III-38-b** permet de conclure à l'absence de contribution VO-H d'origine surfacique dans cette région et indique une origine massique des contributions observées à 3627 et 3486  $\text{cm}^{-1}$ .

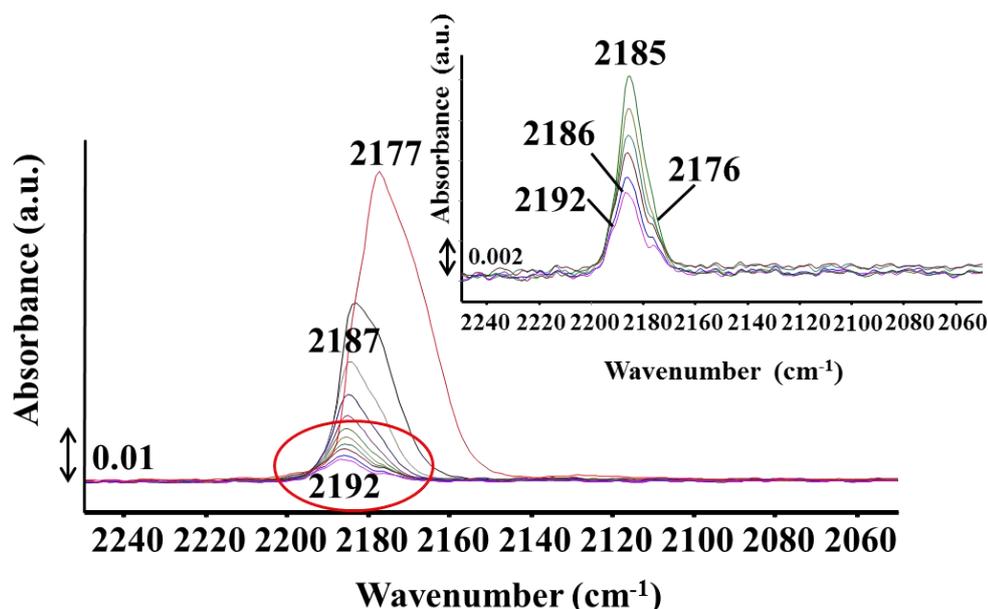


Figure III-39 Spectres FTIR du matériau  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$  au cours de l'étape de désorption de CO.

Comme pour l'échantillon précédent, au cours de la désorption, le maximum de la bande d'absorption se déplace vers les grands nombres d'onde. De plus, des contributions à plus haut nombre d'onde (jusqu'à  $2192\text{ cm}^{-1}$ ) sont observées. En outre, comme illustré dans l'insert de la **Figure III-39**, plusieurs contributions persistantes sous vide sont observées : -celles vers  $2185\text{ cm}^{-1}$ , comparables en position à celles observées sur l'échantillon  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  mais d'intensité relative plus grande, sont attribuées au CO adsorbé sur des cations  $\text{Ca}^{2+}$  ; - des contributions additionnelles à  $2192$  et  $2176\text{ cm}^{-1}$  : qui sont les dernières à disparaître. La bande à  $2192\text{ cm}^{-1}$  correspondrait à des interactions de type monocarbonyle  $\text{V}^{n+}\text{-CO}$  déjà rapportées dans la littérature pour d'autres systèmes<sup>96, 97</sup>. Les contributions les moins stables à plus bas nombre d'onde,  $2176\text{ cm}^{-1}$  pourraient être attribuées à des interactions de type multicarbonyle soit avec du vanadium  $\text{V}^{n+}\text{-(CO)}_2$  soit avec du calcium<sup>97</sup>. Elles sont apparues à l'adsorption pour les plus forts taux de recouvrement et disparaissent rapidement lors de la désorption<sup>97</sup>. Sur la base de l'XPS, la proportion d'espèces multicarbonyles sur des ions calcium est attendue de manière prépondérante. Ces résultats montrent que la surface de  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$  expose des sites acides de Lewis associés au calcium en proportions relatives supérieures par rapport à  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$ . Enfin, l'exposition de vanadium acide de Lewis, attendu en plus faibles proportions sur la base de l'étude XPS, est également révélée.

L'état de surface de  $\text{V}_3\text{-HAp-pH-9}$  a été caractérisé de la même manière. D'après la **figure III-40**, la surface comporte des contributions  $\nu_{\text{PO-H}}$  de très faible intensité entre  $3700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ .

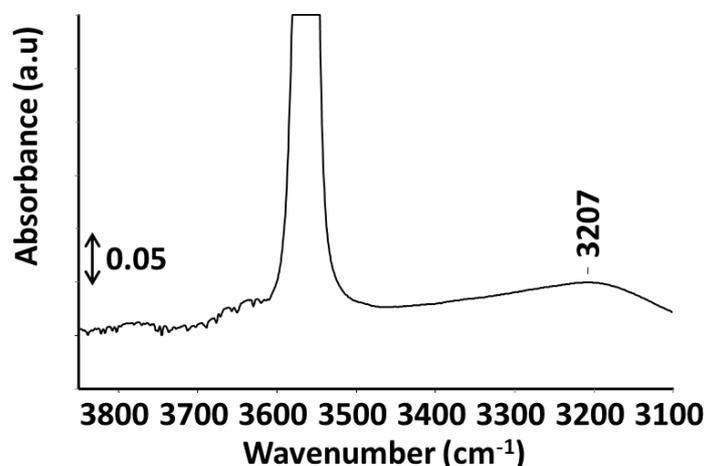


Figure III-40: Spectre FTIR de la région des  $\nu_{\text{OH}}$  entre  $3850\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  enregistré à  $77\text{ K}$  du catalyseur  $\text{V}_3\text{-HAp-pH-9}$  après traitement thermique à  $450^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$ .

Comme dans le cas de  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$ , les premiers incréments de CO conduisent à une bande dont le maximum est situé à  $2174\text{ cm}^{-1}$  (**Figure III-41-a**), correspondant à la région du CO en interaction avec des PO-H, avec un shift à  $2171\text{ cm}^{-1}$  après introduction de  $1\text{ Torr}$  à l'équilibre. Ceci montre que les ions calcium sont moins accessibles que les PO-H. En accord avec cette conclusion, une perturbation dans la zone des vibrateurs des PO-H est observée (**Figure III-41-b**). Ces perturbations sont moins intenses que celles détectées pour  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  (**Figure III-36-b**), ce qui s'explique par leur moindre concentration attendue avec les valeurs croissantes de  $x$ . A la désorption (**Figure III-41c**), on observe également le comportement décrit pour  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$ , avec une contribution résiduelle à  $2185\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de CO interagissant avec des ions calcium. Ainsi, sur cet échantillon, contrairement au cas de  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$ , aucune contribution à plus haut nombre d'onde ( $2192\text{ cm}^{-1}$ ) susceptible de révéler la présence d'espèces  $\text{V}^{n+}\text{-CO}$  monocarbyle interagissant avec un ion vanadium acide de Lewis n'est observée.

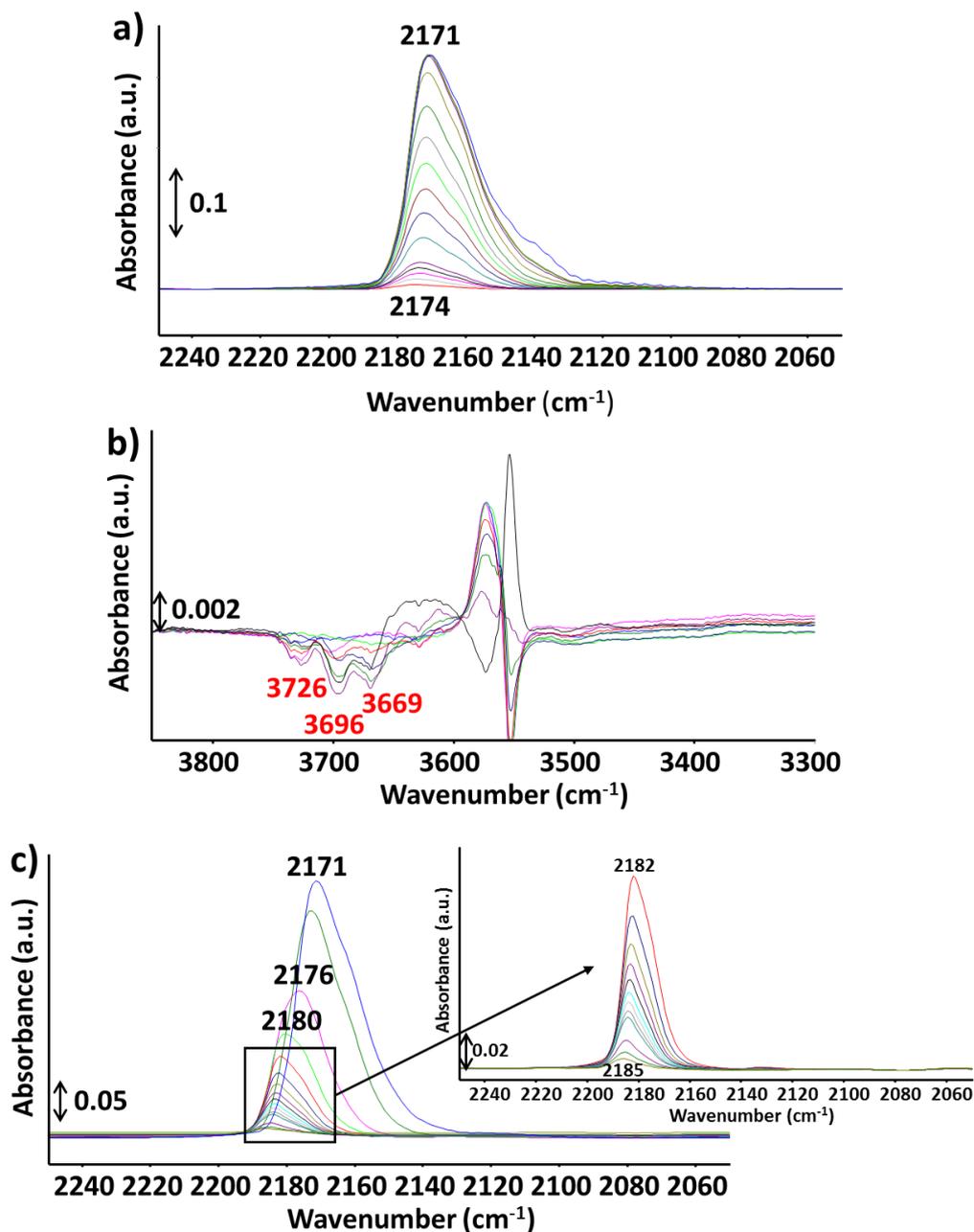


Figure III-41 : Suivi FTIR de l'interaction de CO à 77 K avec la surface de  $\text{V}_3\text{-HAp-pH-9}$  : a) spectres dans la zone  $\nu_{\text{CO}}$  obtenus au cours de l'étape d'adsorption, b) spectres différence dans la région 3850-3000  $\text{cm}^{-1}$  obtenus au cours de l'étape d'adsorption, c) spectres dans la zone  $\nu_{\text{CO}}$  obtenus au cours de l'étape de désorption sous vide.

Les mesures FTIR effectuées, associées aux mesures XPS nous permettent de conclure que l'incorporation de vanadium se fait préférentiellement dans le cœur du matériau. Ces mesures montrent également que l'insertion de vanadium dans le matériau provoque un réarrangement de la terminaison de surface avec une diminution des phosphates au profit des ions calcium. Parmi les échantillons caractérisés, une faible exposition en surface du vanadium, de type acide de Lewis est mise en évidence uniquement dans le cas de  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$ . Enfin,

ces tendances devront être confirmées après avoir étendu l'étude aux autres compositions de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ .

b) Réaction modèle : étude de la conversion du MBOH

i. Principe et mode opératoire

Les propriétés acide-base des hydroxyapatites peuvent être évaluées par la réaction modèle de conversion du 2-méthyl-3-butyn-2-ol (MBOH) en phase gazeuse<sup>83</sup>. Suivant la nature des sites actifs en surface, le MBOH peut se transformer selon deux voies de réactivité distinctes décrites sur la **Figure III-42**.

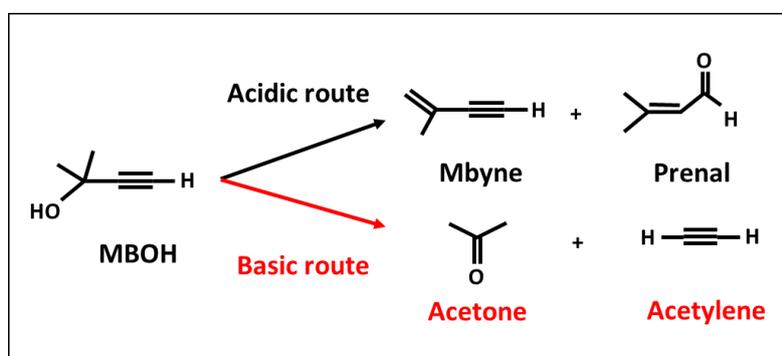


Figure III-42: Voies de réactivité du MBOH suivant les propriétés acido-basiques de surface du catalyseur

Dans le cas d'une réactivité impliquant uniquement des sites acides, la déshydratation du MBOH conduit à la formation du 3-méthyl-butène-1-yne (Mbyne) et du 3-méthylbut-2-enal (prénal). La voie de réactivité basique, donne lieu à la formation en quantité équimolaire d'acétone et d'acétylène. Cette dernière implique une paire acide-base comme sites actifs<sup>98, 99</sup>.

Des études précédentes ont montré que seule une réactivité basique est observée dans le cas des hydroxyapatites. La comparaison du taux de conversion permet alors de classer les différents matériaux sur une échelle de réactivité basique. L'influence du vanadium présent dans le réseau apatitique sur la conversion du MBOH n'a jusqu'alors pas été évaluée. Usuellement, le vanadium est connu pour conférer de l'acidité au sein des oxydes métalliques ( $\text{VMgO}$ )<sup>100-102</sup> ou  $\text{VPO/TiO}_2$ <sup>103, 104</sup>. On notera d'ailleurs qu'à 180 °C le pyrophosphate de vanadium ( $\text{VO}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) convertit le MBOH avec une sélectivité de l'ordre de 90 % en Mbyne<sup>105, 106</sup>. Dans le cas présent, d'après les données obtenues par adsorption de CO, le vanadium n'est exposé qu'en faible proportion dans le cas de  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$ , et peu (ou pas) dans le cas des autres échantillons riches en vanadium. La diminution des sites PO-H en surface attendue avec

**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

l'augmentation de la teneur en vanadium est en revanche exaltée par le passage de terminaisons enrichies en phosphate à des terminaisons enrichies en calcium révélé par XPS.

Les expériences ont été réalisées sur un bâti présenté dans l'**Annexe III-6**. Une masse de 25 mg de catalyseur est placée dans un réacteur en U de 10 mm de diamètre interne. Le catalyseur subit alors un prétraitement dans des conditions comparables à celles mises en œuvre pour la réaction d'ODHP, soit 450 °C (5 °C/min) sous flux d'azote (20 ml/min) pendant deux heures. La température est ensuite portée à 140 °C pour procéder à la réaction en phase gazeuse. Le flux réactionnel est constitué de MBOH (1,73 kPa) dans  $\text{N}_2$  (45 ml/min). La tension de vapeur du MBOH est ajustée en faisant barboter l'azote dans un saturateur contenant le MBOH maintenu à une température de 20 °C à l'aide d'un cryostat. Les analyses en ligne des effluents gazeux sont collectées toutes les deux minutes à l'aide d'un analyseur  $\mu\text{-GC}$  2300 utilisant de l'azote comme gaz vecteur et équipé d'un module CP WAX 52 CB.

## ii. Conversion du MBOH

Pour toute la série  $\text{V}_x\text{-HAP-pH-9}$ , une réactivité exclusivement basique du MBOH est observée avec la formation unique des produits de la voie basique, l'acétone et l'acétylène détectés dans des proportions équivalentes. L'absence de formation de MByne en présence de vanadium traduit, en accord avec les résultats obtenus par adsorption de CO, un manque d'accessibilité des sites acides de Lewis correspondants, et/ou le fonctionnement préférentiel de paires acide-base.

En dépit des conversions élevées observées pour certains matériaux, les conditions appliquées permettent tout de même une comparaison du comportement d'échantillons au sein de la série. Les résultats rassemblés dans la **Figure III-43** ont été corrigés des variations de surfaces spécifiques (référence utilisée :  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$ ) pour permettre de discuter de l'influence de l'incorporation de vanadium au sein de la série.

L'incorporation de vanadium au sein de la structure conduit globalement à une diminution de la réactivité basique. La conversion du MBOH diminue en effet de 78 % pour  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  à 10 % pour  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$  après environ 20 minutes de temps de travail. Les catalyseurs  $\text{V}_{0,78}\text{-HAp-pH-9}$  et  $\text{V}_3\text{-HAp-pH-9}$  font exception avec une conversion très légèrement augmentée ou comparable à celle obtenue pour  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$ . La réactivité basique est par contre très significativement diminuée pour des teneurs supérieures en vanadium, bien que  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$  présente une réactivité basique supérieure à celle mesurée pour  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-}$

pH-9. En outre, une désactivation lente intervient au cours des 20 premières minutes de réaction pour les catalyseurs les plus enrichis en vanadium, (pour  $x \geq 4$ ).

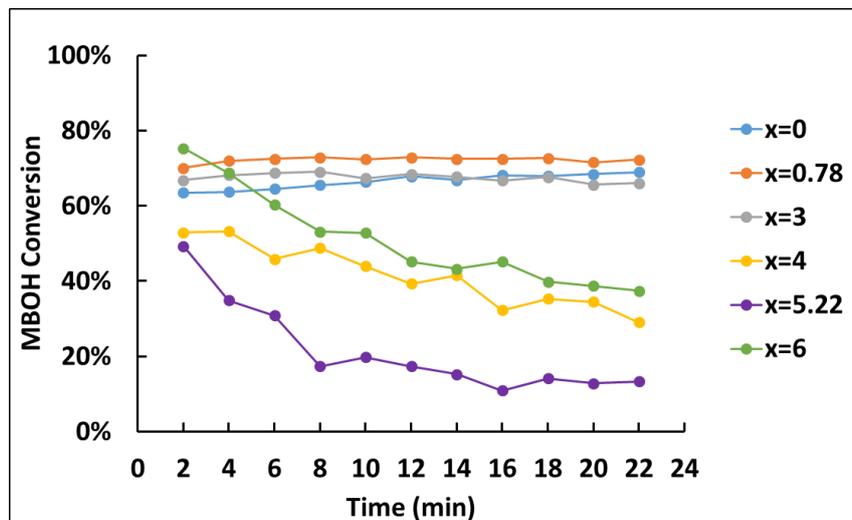


Figure III-43: Conversion du MBOH en fonction du temps et du degré de substitution (après correction des variations de surfaces spécifiques)

Une désactivation de la réactivité basique de MBOH a déjà été observée sur certains systèmes (zéolithes basiques<sup>107</sup>,  $\text{ZnO}$ <sup>108</sup>...) en raison d'une forte adsorption des réactifs ou des produits de réaction pouvant entraîner dans certains cas une polymérisation de l'acétone. Une autre explication doit être envisagée compte tenu que d'une part les catalyseurs n'ont pas changé de couleur et que, d'autre part, la désactivation intervient sur les matériaux les moins actifs initialement. La réactivité basique du MBOH dépend de la balance acido-basique au sein de la paire acide-base impliquée<sup>98, 99</sup>. Dans le cas présent, la nature de la paire acide-base qui fonctionne au cours de la réaction est susceptible de changer selon la composition au sein de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ , mais aussi au cours du temps sous flux réactionnel.

En effet, pour ce qui est de l'acidité, l'ajout de vanadium contribue à diminuer la concentration en groupements PO-H acide de Brønsted en surface du fait de la substitution par des groupements vanadate à cœur qui entraîne l'exposition en surface de sites cationiques  $\text{Ca}^{2+}$  de surface acide de Lewis plutôt que celle de site de vanadium acide (selon les analyses XPS et l'adsorption-désorption de CO). Cet effet reste très relatif dans le cas de  $x=0.78$ : malgré une augmentation légère de la teneur en calcium, le rapport  $\text{Ca}/(\text{P}+\text{V})$  de surface de 1,49 reste inférieur à 1,67, ce qui indique que la terminaison reste enrichie en PO-H. Le cas de  $\text{V}_3\text{-HAp-pH-9}$  constitue une situation intermédiaire avec une augmentation du rapport  $\text{Ca}/(\text{P}+\text{V})$ , qui demeure toutefois moins marquée que pour les plus fortes valeurs de  $x$ .

Pour les fortes teneurs en vanadium, même si on ne peut pas exclure *a priori* une influence directe du vanadium avec une faible proportion de vanadium acide de Lewis en surface selon les données IR, il a été montré que l'enrichissement progressif de la surface en ions calcium au détriment des espèces PO-H au sein d'une série homogène d'échantillons conduit à une diminution de la conversion en MBOH (qui reste stable dans le temps)<sup>87</sup>. L'inversion de la tendance entre une surface enrichie en PO-H ou  $\text{Ca}^{2+}$  avec l'augmentation de la valeur de  $x$  pourrait donc suffire à expliquer le classement obtenu dans de cette série.

Pour ce qui est d'une éventuelle influence du site basique, une conversion accrue en MBOH associée à une réactivité basique supérieure des anions  $\text{O}^{2-}$  versus  $\text{OH}^-$  au sein d'HAp a été mise en évidence par M. Ben Osman<sup>39</sup>. En effet, une activation du catalyseur à 600 °C (responsable d'un épaulement plus marqué en IR vers 3540  $\text{cm}^{-1}$  qu'après activation à 350 °C) a conduit à une augmentation de la conversion en MBOH (stable au cours du temps) de 20 à 35%, selon la stœchiométrie des échantillons hydroxyapatite (sans vanadium). Dans le cas présent, ce n'est pas le changement de la température d'activation qui module la concentration en  $\text{O}^{2-}$  versus  $\text{OH}^-$ , mais l'incorporation de vanadium. Selon les analyses RMN du proton, les échantillons les plus riches en vanadium ( $x = 4, 5,22$  et 6) contiennent une moindre concentration en  $\text{OH}^-$ , ce qui a été attribué à la formation de domaines d'oxyapatite et ou d'oxyhydroxyapatite. Ces échantillons comportent donc davantage d'anions  $\text{O}^{2-}$ . C'est d'ailleurs le catalyseur  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$  qui est le plus impacté. Comme déjà mentionné dans ce chapitre, l'hydroxyapatite se transformant en solution solide  $\text{V}_x\text{-OHAp}$  sous l'effet du prétraitement à 450 °C et des anions  $\text{O}^{2-}$  sont également générés *in situ*. D'après les spectres DRIFT présentés **Figure III-14**, une fraction d'entre eux existe encore à 140 °C sous gaz inerte. Un tel changement de la nature de site basique,  $\text{OH}^-$  au profit d'ions  $\text{O}^{2-}$  devrait donc participer à l'augmentation de la réactivité, agissant de manière opposée avec l'évolution induite par la modification d'acidité. Pourtant, le MBOH formant un azéotrope avec l'eau, le flux réactionnel contient toujours des traces d'eau qui favorisent la transition d'une phase à l'autre (OAp vers HAp). Ainsi l'évolution *in situ* du système pourrait expliquer la désactivation observée en début de réaction pour les plus fortes teneurs en vanadium du fait de la transformation progressive des anions très basiques  $\text{O}^{2-}$  en  $\text{OH}^-$  qui sont des bases plus faibles.

On ne peut non plus exclure *a priori* que le changement de partenaire acide, de PO-H à  $\text{Ca}^{2+}$ , et la modification de la balance acide-base qui en résulte ne participe pas à la désactivation. De même, pour les plus faibles valeurs de  $x$ , la stabilité de la conversion pourrait résulter soit de la transformation complète des ions  $\text{O}^{2-}$  en  $\text{OH}^-$  à 140 °C dès le début de la

**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

réaction, soit de leur proportion relative initiale plus faible et/ou de la nature différente du partenaire acide impliqué. Des études de suivi de la réaction par DRIFT *operando* seraient nécessaires pour aller plus loin dans cette discussion.

La réactivité basique évaluée par la conversion du MBOH diminue globalement avec la teneur en vanadium, ce qui s'explique par un changement de la balance acido-basique. L'évolution résulterait à la fois d'une modification de l'acidité avec un changement de la nature du site impliqué, mais aussi de la basicité associée à l'équilibre  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  dépendant à la fois de la teneur en vanadium et de la durée de contact avec les traces d'eau introduite avec les réactifs. Ainsi, compte tenu de la mise en œuvre de la réaction de conversion du MBOH à 140 °C, soit à une température très inférieure au domaine exploré pour la réaction d'ODHP (entre 400-500 °C), et de l'effet de la température sur la stabilité des  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ , l'état de surface des catalyseurs en début de réaction peut différer sensiblement dans les deux réactions. L'évaluation de la basicité des catalyseurs fonctionnant dans la réaction d'ODHP ne peut donc être appréhendée de manière classique par la mise en œuvre d'une réaction modèle opérée à une température très inférieure par rapport à l'application et encore moins par thermo-désorption de sondes ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ) préalablement adsorbées à température ambiante. Ces contraintes pointent la difficulté à appréhender la basicité dans des conditions représentatives de l'application.

## **V. Mode de fonctionnement et ouverture vers un système aux propriétés basiques renforcées.**

Si l'on considère qu'une basicité forte est requise pour activer le propane par abstraction d'un  $\text{H}^+$ , le système  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  présente des limitations intrinsèques qui pourraient expliquer que le niveau de conversion en propane reste limité pour l'ensemble des échantillons de la série mais aussi qu'il reste stable avec la teneur croissante en vanadium (sauf pour  $\text{V}_{5.22}\text{-HAp-pH-9}$ ). Bien que déficitaire dans la couche de surface, le vanadium y est présent en quantité croissante en surface (XPS), mais peu ou pas accessible en top surface (adsorption de CO). Ce résultat conforte ainsi la proposition émise que le contrôle de l'activation du propane s'opère par l'intervention de sites basiques relatifs à la structure apatitique. L'abstraction d'un  $\text{H}^+$  du propane nécessitant des sites basiques forts, le rôle prépondérant des anions  $\text{O}^{2-}$  générés *in situ* à haute température par rapport aux  $\text{OH}^-$  apparaît donc crucial. La phase active ne serait

**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

pas l'hydroxyapatite au vanadium, mais la solution solide de type oxy-hydroxyapatite dont la formation est favorisée en présence de vanadium et en température. La formation de cette phase est attestée indirectement par la caractérisation des hydroxyles (RMN du proton sur les catalyseurs frais et DRIFT *in situ* en température) ainsi que par la mise en évidence de la mobilité de protons par mesure d'impédance en conditions *operando*, un processus favorisé par la réaction catalytique. Pourtant, la modification d'acidité intervenant en parallèle (diminution du nombre et de l'accessibilité des PO-H au bénéfice d'une exposition préférentielle en ions calcium induite par l'incorporation de vanadium) pourrait quant à elle diminuer l'efficacité de la paire acide-base impliquée dans la déprotonation. Ceci expliquerait *in fine* que la conversion n'augmente pas avec la valeur de  $x$ , ou uniquement de manière intrinsèque dans le cas pour  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$ .

Ainsi, l'introduction de vanadium, bien que requise pour conférer à ce système les propriétés redox, induirait une limitation liée au changement d'acidité induit. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons décidé d'introduire du cobalt comme autre élément redox, dans le cadre d'une étude très préliminaire. En effet, la littérature rapporte la possibilité d'échanges partiels (post synthèse) du calcium par le cobalt au sein de la charpente hydroxyapatite<sup>3, 109-112</sup>. En outre, selon Carvalho et al., qui ont étudié les propriétés acides et basiques d'un tel matériau par TPD de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{CO}_2$ , respectivement, la basicité est fortement exaltée par l'introduction de cobalt<sup>113</sup>. On note également que le cobalt permettrait aussi de favoriser la mobilité ionique par la formation de lacune au sein des hydroxyapatites<sup>18</sup>.

Du fait de son caractère divalent, le cobalt peut substituer partiellement le calcium au sein de la structure hydroxyapatite modifiée ou non par le vanadium sous la forme  $\text{Ca}_{(10-y)}\text{Co}_y(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ . Nous nous sommes limités dans le cadre de cette thèse à une teneur massique en cobalt de 5,7 % soit l'équivalent d'un taux de substitution de 10 % par rapport aux ions calcium. Deux échantillons  $\text{Co}_y\text{-V}_x\text{-HAp-pH-9}$  avec «  $y = 1, x = 0$  » et «  $y = 1, x = 5,22$  » ont été préparés par co-précipitation en adaptant la synthèse décrite dans le chapitre précédent (**Annexe III-7**).

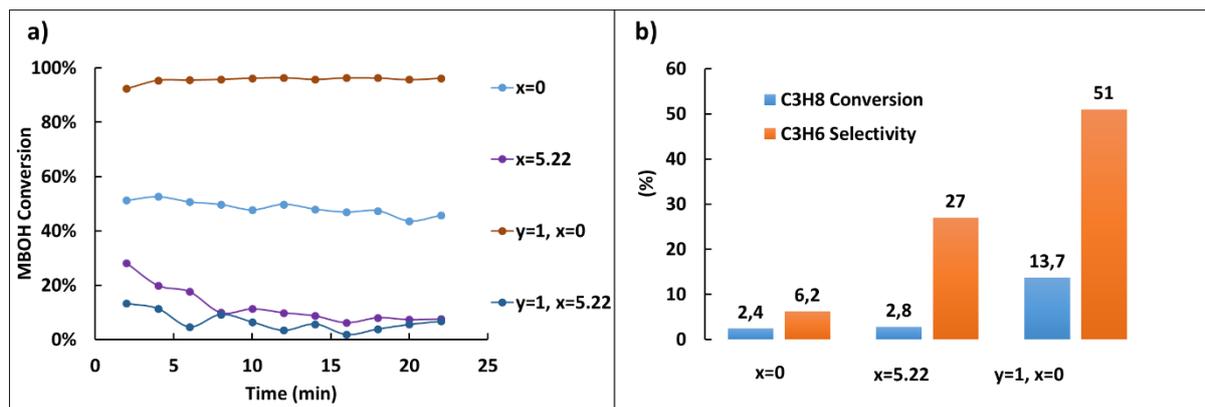


Figure III-44: a) Conversion en MBOH en fonction du temps et du degré de substitution en vanadium et en cobalt et b) comparaison des performances catalytiques en ODHP à 450 °C.

Si l'on compare une HAp non substituée en vanadium  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  à une HAp uniquement substituée par du cobalt  $\text{Co}_1\text{-V}_0\text{-HAp-pH-9}$ , on observe que la réactivité basique du catalyseur est sensiblement améliorée avec un niveau de conversion du MBOH supérieur de 95 % par rapport au 65% (**Figure III 44-a**). En présence à la fois de cobalt et de vanadium au sein de la structure  $\text{Co}_1\text{-V}_{5.22}\text{-HAp-pH-9}$ , la réactivité basique du catalyseur chute drastiquement. Cela confirme que l'incorporation de vanadium modifie la balance acido-basique (soit de par son acidité intrinsèque s'il est exposé en surface, soit par la modification de la terminaison en surface en favorisant alors le calcium), ce qui conduit à une réactivité basique inférieure à celle obtenue pour le catalyseur  $\text{V}_{5.22}\text{-HAp-pH-9}$ . De plus, d'après les performances catalytiques obtenues en ODHP à 450 °C présentées sur la **Figure III-44-b**, la réactivité de  $\text{Co}_1\text{-V}_0\text{-HAp-pH-9}$  est bien meilleure en termes de conversion du propane et de sélectivité en propène que pour le catalyseur  $\text{V}_{5.22}\text{-HAp-pH-9}$  qui est l'échantillon le plus performant de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ . La présence conjointe de cobalt et de vanadium ne bénéficie pas au système puisque que le catalyseur  $\text{Co}_1\text{-V}_{5.22}\text{-HAp-pH-9}$  est nettement moins performant que  $\text{Co}_1\text{-V}_0\text{-HAp-pH-9}$ , et aussi que  $\text{V}_{5.22}\text{-HAp-pH-9}$ .

Des caractérisations de surface par XPS et adsorption de CO devront être réalisées pour analyser la composition de surface et l'acidité en présence de cobalt. De même, il faudra évaluer l'incidence de l'incorporation de cobalt dans l'équilibre  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  par RMN du proton dans les catalyseurs frais, et sous l'effet de la température par DRIFT et mesure de conduction ionique. On ne peut pas exclure que les modifications des propriétés redox du système associées au changement de métal puissent aussi participer des bonnes performances obtenues.

Néanmoins, la comparaison des données obtenues en MBOH et ODHP conforte la proposition que maintenir une forte basicité bénéficie à la conversion en propane. Il est

également remarquable que cela ne se fasse pas au détriment de la sélectivité en propène. Les paramètres associés à l'obtention d'une bonne sélectivité ont été mentionnés dans le premier chapitre et certains de ces aspects seront discutés dans le chapitre suivant.

## VI. Conclusion

Dans ce chapitre, pour la première fois, les performances en ODHP d'une série de matériaux formant une solution solide d'hydroxyapatite substituée par du vanadium dans toute la gamme de composition  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2)$  ont été étudiées. L'incorporation de vanadium en quantité croissante au sein de la structure n'impacte pas significativement le niveau de conversion en propane, sauf pour la teneur associée à  $x = 5,22$  pour laquelle la concentration en OH à cœur est significativement diminuée (RMN). En revanche, la présence de vanadium en site tétraédrique isolé contribue à une augmentation significative de la sélectivité en propène (plus de 20 % à 450 °C pour  $x \geq 3$ ), sélectivité qui a même tendance à augmenter avec l'augmentation de la température de réaction. Cependant, l'absence d'influence probante de la teneur en vanadium sur l'activité, en lien avec le déficit en surface de vanadium (XPS, adsorption de CO), oriente vers une activation de la liaison C-H propane liée à une propriété intrinsèque de l'hydroxyapatite substituée plutôt que plus directement par le vanadium, peu ou pas exposé à l'extrême surface et qui ne présente pas d'ailleurs de liaison vanadyle. La basicité modérée des  $\text{OH}^-$  de la structure hydroxyapatite avait amené différents auteurs à proposer la formation d'une « espèce active dérivée des ions  $\text{OH}^-$  » pour envisager une possible activation du propane par le système. Sous l'effet de l'élévation de la température, une déshydratation partielle intervient au sein des colonnes d'hydroxyapatite, et se traduit au niveau macroscopique par la formation d'une phase métastable oxy-hydroxyapatite, et au niveau moléculaire à une transformation d'ions  $\text{OH}^-$  en anions  $\text{O}^{2-}$  que son environnement rend très basique. Nous avons montré par spectroscopie DRIFT que la présence de vanadium facilite la transition vers l'oxy-hydroxyapatite, mais aussi l'interconversion  $\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}^{2-}$ . Ces processus dynamiques activés en température sont responsables des propriétés de conducteur ionique des hydroxyapatites. Aussi, bien que réalisées dans des conditions défavorables pour la mesure (nombreux joints de grain au sein des pastilles traitées thermiquement dans les conditions respectueuses de celles mises en œuvre en catalyse), des mesures de conductivité sous gaz inerte ont été réalisées. Elles ont été complétées par des mesures réalisées en mode *operando*, dont la cellule-réacteur, bien que très imparfaite du point de vue de la réaction, a permis de vérifier les

tendances obtenues dans un réacteur classique. Cette étude a permis de mettre en évidence une mobilité protonique dans le domaine de température correspondant à la mise en œuvre de la réaction catalytique, alors qu'une mobilité des anions  $\text{O}^{2-}$  n'intervient que dans une plage de température supérieure. Ce n'est donc pas *via* sa propriété de conduction par des  $\text{O}^{2-}$  que le système catalytique fonctionne, comme cela aurait pu être attendu pour une réaction qui procède par le mécanisme de Mars et Van Krevelen. Par contre, la mobilité des protons procède ici par un mécanisme de type Grotthus qui met en jeu des formations et ruptures successives de liaisons O-H assistées par l'établissement de liaison hydrogène qui ont pu être observées par DRIFT. D'après les expériences menées en conditions *operando*, ce processus de conductivité ionique par les protons est sensiblement exalté par la réaction catalytique sans que l'eau formée par la réaction ne soit responsable de cet effet. Ainsi, nous concluons que c'est l'activation du propane par les sites basiques  $\text{O}^{2-}$  générés en température et émergeant en surface qui, en contribuant à une modification de l'équilibre  $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$ , alimente le processus de conductivité. De même, c'est la participation d'une propriété de cœur du matériau, la conduction ionique, qui contribue de manière dynamique à l'enrichissement de la surface en sites actifs  $\text{O}^{2-}$ , impliqués dans l'activation de la liaison C-H du propane. Ce processus dynamique participe donc au contrôle de l'activité catalytique. Le vanadium incorporé dans la charpente de l'hydroxyapatite facilite indirectement ces processus puisque qu'il favorise la transition dynamique entre  $\text{OH}^-$  et  $\text{O}^{2-}$  (via la transition réversible accrue entre oxy- et hydroxy-apatite. De même, d'après l'examen des propriétés de la surface, son incorporation contribue à modifier la nature et la proportion relative des sites exposés en surface : si sa propre exposition est démentie par l'XPS et les expériences d'adsorption de CO à basse température, on observe un enrichissement en calcium en surface. Parallèlement, la diminution de la réactivité basique avec l'augmentation de la quantité de vanadium constatée par l'étude de la conversion du MBOH contribue à diminuer la réactivité basique du fait du changement d'acidité. Cela peut finalement limiter l'efficacité de ce système pour activer le propane, limitation qui semble pouvoir être levée sur la base d'une étude préliminaire réalisée sur la modification du système hydroxyapatite par le cobalt, puisqu'on augmente à la fois la réactivité basique et la conversion en propane. Ces premières données très encourageantes devront bien sûr être complétées d'une caractérisation plus fine de ce système, notamment sur la question de la substitution, et/ou de dépôt de petits clusters d'oxyde de cobalt.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre souligne donc le rôle crucial de la basicité dans l'activation du propane, basicité qui est générée *in situ* au sein du système grâce à l'influence d'une propriété physique massique caractéristique des matériaux apatitiques. Pour autant, la sélectivité au sein de la série de catalyseurs constitués de la solution solide oxy-

Chapitre III : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

hydroxyapatite an vanadium. L'ordre zéro de la réaction vis-à-vis du propane montre que, dans le cadre d'un mécanisme de Mars et Van Krevelen l'étape de ré-oxydation du matériau n'est pas limitante, mais qu'en est-il de l'aptitude des entités vanadium en sites tétraédriques isolés à se réduire ? Cette question relative à la capacité des échanges électroniques selon l'environnement du vanadium sera abordée dans le prochain chapitre.

**Références:**

1. S. Sugiyama, T. Osaka, Y. Hirata and K. Sotowa, *Applied Catalysis A: General*, 2006, **312**, 52-58.
2. S. Sugiyama, T. Osaka, T. Hashimoto and K. I. Sotowa, *Catalysis Letters*, 2005, **103**, 121-123.
3. S. Sugiyama, T. Shono, D. Makino, T. Moriga and H. Hayashi, *Journal of Catalysis*, 2003, **214**, 8-14.
4. P. Alberius-Henning, E. Adolfsson, J. Grins and A. Fitch, *Journal of Materials Science*, 2001, **36**, 663-668.
5. K. Yamashita, H. Owada, T. Umegaki, T. Kanazawa and T. Futagami, *Solid State Ionics*, 1988, 660-663.
6. J. P. Gittings, C. R. Bowen, I. G. Turner, A. C. E. Dent, F. R. Baxter and J. B. Chaudhuri, *Multi-Material Micro Manufacture*, 2008.
7. N. Horiuchi, M. Nakamura, A. Nagai, K. Katayama and K. Yamashita, *Journal of Applied Physics*, 2012, **112**, 074901-074906.
8. C. A. Carrero, R. Schloegl, I. E. Wachs and R. Schomaecker, *ACS Catalysis*, 2014, **4**, 3357-3380.
9. V. D. B. C. Dasireddy, S. Singh and H. B. Friedrich, *Catalysis Letters*, 2015, **145**, 668-678.
10. T. Blasco and J. M. L. Nieto, *Applied Catalysis A: General*, 1997, **157**, 117-142.
11. M. A. Chaar, D. Patel and H. H. Hung, *Journal of Catalysis*, 1988, **109**, 463-467.
12. X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo and B. Delmon, *Journal of Catalysis*, 1994, **148**, 56-67.
13. A. Corma, L. N. J. M and N. Parades, *Journal of Catalysis*, 1993, **144**, 425-438.
14. S. Sugiyama, E. Nitta, H. Hayashia and J. B. Moffat, *Applied Catalysis A: General*, 2000, **198**, 171-178.
15. S. Sugiyama, N. Sugimoto, Y. Hirata, K. Nakagawa and K. I. Sotowa, *Phosphorus Research Bulletin*, 2008, **22**, 13-16.
16. M. Khachani, M. Kacimi, A. Ensuque, J. Y. Piquemal, C. Connan, F. Bozon-Verduraz and M. Ziyad, *Applied Catalysis A: General*, 2010, **388**, 113-123.
17. C. Boucetta, M. Kacimi, A. Ensuque, J. Y. Piquemal, F. Bozon-Verduraz and M. Ziyad, *Applied Catalysis A: General*, 2009, **356**, 201-210.
18. K. El Kabouss, M. Kacimi, M. Ziyad, S. Ammar, A. Ensuque, J. Y. Piquemal and J. Bozon-Verduraz, *J. Mater. Chem*, 2006, **16**, 2453-2463.
19. J. C. Vadrine, J. M. M. Millet and J. C. Volta, *Catalysis Today*, 1996, **32**, 115-123.
20. G. J. Hutchings, A. Desmartin-Chomel, R. Ollier and J. C. Volta, *Letter to nature*, 1994, **368**, 41-45.
21. R. Grabowski, *Catalysis Reviews*, 2006, **48**, 199-268.
22. E.A. Mamedov and V. C. Corberan, *Applied Catalysis A: General*, 1995, **127**, 1-40.
23. N. Boisdrion, A. Monnier, L. Jalowiecki-Duhamel and Y. Barbaux, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1995, **91**, 2899-2905.
24. O. O. James, S. Mandal, N. Alele, B. Chowdhury and S. Maity, *Fuel Processing Technology*, 2016, **149**, 239-255.
25. K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A. T. Bell and E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, 1999, **186**, 325-333.
26. M. Y. Sinev, Z. T. Fattakhova, Y. P. Tulenin, P. S. Stennikov and V. P. Vislovskii, *Catalysis Today*, 2003, **81**, 107-116.
27. T. García, J. M. López, J. M. López Nieto, R. Sanchis, A. Dejoz, M. I. Vázquez and B. Solsona, *Fuel Processing Technology*, 2015, **134**, 290-296.

28. N. Ballarini, A. Battisti, F. Cavani, A. Cericola, C. Cortelli, M. Ferrari, F. Trifirò and P. Arpentinier, *Applied Catalysis A: General*, 2006, **307**, 148-155.
29. R. Schlögl, *Topics in Catalysis*, 2011, **54**, 627-638.
30. A. Venugopal and M. S. Scurrrell, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **245**, 137-147.
31. D. Miao, A. Goldbach and H. Xu, *ACS Catalysis*, 2016, **6**, 775-783.
32. D. Miao, G. Cavusoglu, H. Lichtenberg, J. Yu, H. Xu, J. D. Grunwaldt and A. Goldbach, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **202**, 587-596.
33. R. Astala and M. J. Stott, *Physical Review B*, 2008, **78**.
34. M. Corno, C. Busco, V. Bolis, S. Tosoni and P. Ugliengo, *Langmuir*, 2009, **25**, 2188-2198.
35. V. D. B. C. Dasireddy, S. Singh and H. B. Friedrich, *Catalysis Letters*, 2015, **145**, 668-678.
36. S. Sugiyama and H. Hayashi, *International Journal of Modern Physics B*, 2003, **17**, 1476-1481.
37. M. Ben Osman, S. Diallo-Garcia, V. Herledan, D. Brouri, T. Yoshioka, J. Kubo, Y. Millot and G. Costentin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**, 23008-23020.
38. C. Bauer Boechat, J. Terra, J. G. Eon, D. E. Ellis and A. M. Rossi, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, **5**, 4290.
39. M. B. Osman, Université Pierre et Marie Curie, 2014.
40. M. Ben Osman, J. M. Krafft, Y. Millot, F. Averseng, T. Yoshioka, J. Kubo and G. Costentin, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, **2016**, 2709-2720.
41. K. Ramesh, E. Ling, C. G. Gwie, T. J. White and A. Borgna, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 18736-18745.
42. E. Tkalcec, J. Popovic, S. Orlic, S. Milardovic and H. Ivankovic, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2014, **42**, 578-586.
43. S. Diallo-Garcia, M. Ben Osman, J. M. Krafft, S. Boujday and G. Costentin, *Catalysis Today*, 2014, **226**, 81-88.
44. S. Diallo-Garcia, M. Ben Osman, J. M. Krafft, S. Casale, C. Thomas, J. Kubo and G. Costentin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 12744-12757.
45. H. Tanaka, T. Watanabe, M. Chikazawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Journal of Colloid and Interface Science* 1999, **214**, 31-37.
46. C. Bauer Boechat, J. G. Eon, A. Malta Rossi, C. Andre de Castro Perez and R. A. d. S. S. Gil, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, **2**, 4225-4230.
47. A. Onda, S. Ogo, K. Kajiyoshi and K. Yanagisawa, *Materials Letters*, 2008, **62**, 1406-1409.
48. S. Koutsopoulos, *Wiley Periodicals, Inc.*, 2002, 600-612.
49. S. Diallo-Garcia, Université Pierre et Marie Curie, 2013.
50. L. Bertinetti, A. Tampieri, E. Landi, G. Martra and S. Coluccia, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26**, 987-991.
51. L. Bertinetti, A. Tampieri, E. Landi, C. Ducati, P. A. Midgley, S. Coluccia and G. Martra, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 4027-4035.
52. H. Suda, M. Yashima, M. Kakihana and M. Yoshimura, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 6752-6754.
53. T. Ikoma, A. Yamazaki, S. Nakamura and M. Akao, *Netsu Sokutei*, 1998, **25**, 141-149.
54. N. Hitmi, C. LaCabane and R. A. Young, *J. Phys. Chem. Solids*, 1986, **47**, 533-546.
55. S. Nakamura, H. Takeda and K. Yamashita, *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**, 5386.
56. I. M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova and A. Katerinopoulou, *Journal of Applied Physics*, 2002, **92**, 406-414.

57. Y. Tanaka, T. Iwasaki, M. Nakamura, A. Nagai, K. Katayama and K. Yamashita, *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**, 014107-014101-014107-014109.
58. K.A. Gross, C. C. Berndt, P. Stephens and R. Dinnebier, *Journal of materials science*, 1998, **33**, 3985—3991.
59. T. Wang and A. Dorner-Reisel, *Materials Letters*, 2004, **58**, 3025-3028.
60. A. M. Sofronia, R. Baies, E. M. Anghel, C. A. Marinescu and S. Tanasescu, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2014, **43**, 153-163.
61. P. J Panteix, I. Julien, P. Abelard and D. Bernache-Assollant, *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28**, 821-828.
62. N. Horiuchi, J. Endo, K. Nozaki, M. Nakamura, A. Nagai, K. Katayama and K. Yamashita, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2013, **121**, 770-774.
63. G. C. Maiti and F. Freund, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1981, DOI: 10.1039/dt9810000949, 949.
64. Y. Tanaka, M. Kikuchi, K. Tanaka, K. Hashimoto, J. Hojo, M. Nakamura, A. Nagai, T. Sugiyama, F. Munakata and K. Yamashita, *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93**, 3577-3579.
65. A. Bouhaouss, A. Laghzizil, A. Bensaoud, M. Ferhat, G. Lorent and J. Livage, *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, **3**, 743–747.
66. Y. Tanaka, M. Nakamura, A. Nagai, T. Toyama and K. Yamashita, *Materials Science and Engineering: B*, 2009, **161**, 115-119.
67. B. Singh, S. Kumar, B. Basu and R. Gupta, *Materials Letters*, 2013, **95**, 100-102.
68. L. E. Smart and E. A. Moore, *Solid State Chemistry : An Introduction, 2nd Edition*, Chapman & Hall, 1996.
69. D. Liu, K. Savino and M. Z. Yates, *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**, 3941-3947.
70. J. P. Gittings, C. R. Bowen, A. C. Dent, I. G. Turner, F. R. Baxter and J. B. Chaudhuri, *Acta Biomaterialia*, 2009, **5**, 743-754.
71. K. Yamashita, K. Kitagaki and T. Umegaki, *J. Am. Ceram. Soc*, 1995, **78**, 1191-1197.
72. A. Laghzizil, N. Elherch, A. Bouhaouss, G. Lorente, T. Coradin and J. Livage, *Materials Research Bulletin*, 2001, **36**, 953-962.
73. A. Laghzizil, N. El Herch, A. Bouhaouss, G. Lorente and J. Macquete, *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, **156**, 57-60.
74. M. Yashima, N. Kubo, K. Omoto, H. Fujimori, K. Fujii and K. Ohoyama, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 5180-5187.
75. M. Yashima, Y. Yonehara and H. Fujimori, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 25077-25087.
76. H. Benmoussa, M. Mikou, A. Bensaoud, A. Benhaouss and R. Morineaux, *Materials Research Bulletin*, 2000, **35**, 369–375.
77. B. S. H. Royce, *Le Journal de Physique Colloques*, 1973, **34**, C9-327-C329-332.
78. A. Laghzili, N. El Herch, A. Bouhaouss and M. Ferhat, *Phys. Chem. News*, 2001, **2**, 73-78.
79. L. El Hammari, A. Laghzizil, P. Barboux, A. Saoiabi and K. Lahlil, *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**, 134-138.
80. N. Horiuchi, J. Endo, N. Wada, K. Nozaki, M. Nakamura, A. Nagai, K. Katayama and K. Yamashita, *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**, 134905.
81. H. Jena, Ch. Venkateswara Rao, F. Posey Eddy, J. Dooley and B. Rambabu, *Physica Status Solidi A*, 2009, **206**, 2536-2541.
82. K. D. Kreuer, A. Rabenau and W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 1982, **21**, 2008-2009.
83. H. Lauron-Pernot, *Catalysis Reviews*, 2006, **48**, 315-361.

84. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of Catalysis*, 2008, **259**, 183-189.
85. L. Silvester, J. F. Lamonier, R. N. Vannier, C. Lamonier, M. Capron, A. S. Mamede, F. Pourpoint, A. Gervasini and F. Dumeignil, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 11073.
86. H. Tanaka, T. Watanabe and M. Chikazawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1997, **93**, 4377-4381.
87. M. Ben Osman, S. Diallo Garcia, J. M. Krafft, C. Methivier, J. Blanchard, T. Yoshioka, J. Kubob and G. Costentin, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**, 27837-27847.
88. C. A. Ospina, J. Terra, A. J. Ramirez, M. Farina, D. E. Ellis and A. M. Rossi, *Colloids and surfaces B*, 2012, **89**, 15-22.
89. S. Diallo-Garcia, D. Laurencin, J. M. Krafft, S. Casale, M. E. Smith, H. Lauron-Pernot and G. Costentin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 24317-24327.
90. I. M. Hill, S. Hanspal, Z. D. Young and R. J. Davis, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**, 9186-9197.
91. Y. Sakhno, L. Bertinetti, M. Iafisco, A. Tampieri, N. Roveri and G. Martra, *J. Phys. Chem.*, 2010, **114**, 16640-16648.
92. Y. Pekounov, K. Chakarova and K. Hadjiivanov, *Materials Science and Engineering C*, 2009, **29**, 1178-1181.
93. K. I. Hadjiivanov and G. N. Vayssilov, *Advances in Catalysis*, 2002, **47**, 307-511.
94. M. Jarlbring, D. E. Sandstrom, O. N. Antzutkin and W. Forsling, *Langmuir*, 2006, **22**, 4787-4792.
95. K. Hadjiivanov and H. Knozinger, *the Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**, 4531-4534.
96. P. Concepcion, K. Hadjiivanov and H. Knozinger, *Journal of Catalysis*, 1999, **184**, 172-179.
97. S. Dzwigaj, E. Ivanova, R. Kefirovb, K. Hadjiivanov, F. Averseng, J. M. Krafft and M. Che, *Catalysis Today*, 2009, **142**, 185-191.
98. C. Chizallet, M.L. Bailly, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, P. B. J.M. Krafft, J. Saussey and M. Che, *Catalysis Today*, 2006, **116**, 196-205.
99. M. L. Bailly, C. Chizallet, H. Lauron-Pernot, G. Costentin and M. Che, *Journal of Catalysis*, 2005, **235**, 413-422.
100. J. C. Vedrine, *Topics in Catalysis*, 2002, **21**, 97-106.
101. G. Busca, E. Finocchio, G. Ramis and G. Ricchiardi, *Catalysis Today*, 1996, **32**, 133-143.
102. A. Pantazidis, A. Auroux, J. M. Herrmann and C. Mirodatos, *Catalysis Today*, 1996, **32**, 81-88.
103. L. Savary, J. Saussey, G. Costentin, M. M. Bettahar and J. C. Lavalley, *Catalysis Letters*, 1996, **38**, 197-201.
104. L. Savary, J. Saussey, G. Costentin, M. M. Bettahar, M. Gubelmann-Bonneau and J. C. Lavalley, *Catalysis Today*, 1996, **32**, 57-61.
105. L. Thomas, R. Tanner, P. Gill, R. Wells, J. E. Bailie, G. Kelly, S. David Jackson and G. Hutchings, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, **4**, 4555-4560.
106. V. A. Zazhigalov, *Kinetics and Catalysis*, 2002, **43**, 514-521.
107. J. F. Groust, G. Costentin, J. M. Krafft and P. Massiani, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12**, 937-946.
108. C. Drouilly, J. M. Krafft, F. Averseng, H. Lauron-Pernot, D. Bazer-Bachi, C. Chizalletc, V. Lecocqc and G. Costentin, *Catalysis Today*, 2013, **205**, 67-75.

**Chapitre III** : Performances et mode de fonctionnement en ODHP. Cas des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ .

109. Z. Boukha, J. González-Prior, B. de Rivas, J. R. González-Velasco, R. López-Fonseca and J. I. Gutiérrez-Ortiz, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **190**, 125-136.
110. K. Elkabouss, M. Kacimi, M. Ziyad and F. Bozon-Verduraz, *Journal of Catalysis*, 2004, **226**, 16-24.
111. E. Kramer, E. Itzkowitz and M. Wei, *Ceramics International*, 2014, **40**, 13471–13480.
112. S. Singh, *S. Afr. J. Chem.*, 2016, **69**, 1-8.
113. D. C. Carvalho, L. G. Pinheiro, A. Campos, E. R. C. Millet, F. F. de Sousa, J. M. Filho, G. D. Saraiva, E. C. da Silva Filho, M. G. Fonseca and A. C. Oliveira, *Applied Catalysis A: General*, 2014, **471**, 39-49.



**Chapitre IV :**

**Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites  
modifiées au vanadium pour la réaction d'oxydation  
déshydrogénante du propane :**

**Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$**

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

## I. Introduction

Nous avons mis en évidence dans le chapitre III le comportement singulier d'une série de catalyseurs d'hydroxyapatites substituées par le vanadium ( $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ ) vis-à-vis de la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane (ODHP). L'incorporation du vanadium dans le réseau apatitique influence les propriétés acido-basiques du fait de la modification de la nature des sites actifs de surface. Il a été proposé qu'une propriété structurale intrinsèque à l'hydroxyapatite, avec la formation activée thermiquement d'anions  $\text{O}^{2-}$  soit impliquée dans l'activation du propane. Par contre la sélectivité en propène reste limitée, peut être en lien avec l'organisation du vanadium sous la forme d'entités tétraédriques isolées. Une telle configuration structurale du métal de transition en site monomérique est parfois considérée comme néfaste pour la sélectivité en oxydation ménagée, des entités polynucléaires présentant une nucléarité limitée sont proposées comme étant plus favorables du point de vue du contrôle des échanges électroniques<sup>1-5</sup>.

Dans le 2<sup>nd</sup> chapitre de cette thèse, des conditions de pH différentes au cours de la synthèse ont conduit à une seconde série de matériaux,  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  dont la composition correspond également à la solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  pour des valeurs de  $x < 4$ . En revanche, un mélange de phases entre la solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{VO}_4)_y(\text{OH})_2$  (avec  $y < x$ ) d'hydroxyapatite substituée par du vanadium et une phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  est obtenu pour des valeurs  $4 \leq x < 6$ . Enfin la phase pure  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  est obtenue pour la valeur  $x = 6$ . La structure de cette dernière comporte des entités tétramères vanadium  $\text{V}_4\text{O}_{14}$ . Cette phase n'est donc pas isostructurale de la phase pyrovanadate de magnésium  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ <sup>6-8</sup>, identifiée par Siew Hew Sam et al. comme la phase active en ODHP au sein du système VMgO<sup>8</sup>.

Dans ce chapitre, une étude des performances catalytiques en ODHP de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  sera menée dans le but de discuter des relations structure - réactivité au sein de ces matériaux. Nous évaluerons en particulier l'influence de la présence de la phase additionnelle  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  par rapport à la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  (**Chap. III**) sur la composition surfacique et sur les propriétés acido-basiques évaluées par i) XPS, ii) adsorption de CO suivie par FTIR et iii) l'étude de la réactivité vis-à-vis du 2-méthyl-3-butyn-2-ol (MBOH). Une comparaison des performances de l'échantillon  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  avec celles d'un mélange mécanique sera réalisée. Pour cela, les proportions relatives des deux phases seront au préalable

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

estimées par affinement de Rietveld. L'origine du processus de synergie sera ensuite discutée en termes de proximité spatiale entre les deux phases et de structure à l'interface via des caractérisations fines par TEM, HRTEM, EDX, RMN  $^{31}\text{P}$ -DP, corrélation hétéro- et homo-nucléaires du vanadium et RPE. Enfin, la réductibilité de ces systèmes sera étudiée par  $\text{H}_2$ -TPR, *in situ* Raman-DRIFT sous atmosphères réductrice et oxydante et caractérisation par RPE des catalyseurs après réaction.

## II. Performances catalytiques en ODH du propane

### 1. Vérification de l'absence de limitation diffusionnelle pour le catalyseur $\text{V}_4$ -HAp-pH-per

La **Figure IV-1** décrit l'évolution des performances catalytiques obtenues à 450 °C en fonction de la masse de catalyseur  $\text{V}_4$ -HAp-pH-per utilisée. La conversion en propane augmente d'un facteur 2,2 lorsque la quantité de catalyseur est doublée, ce qui confirme l'absence de limitation diffusionnelle dans les conditions utilisées. Comme observé pour la première série  $\text{V}_x$ -HAp-pH-9, la sélectivité en propène demeure constante en dépit de l'augmentation de la conversion en propane.

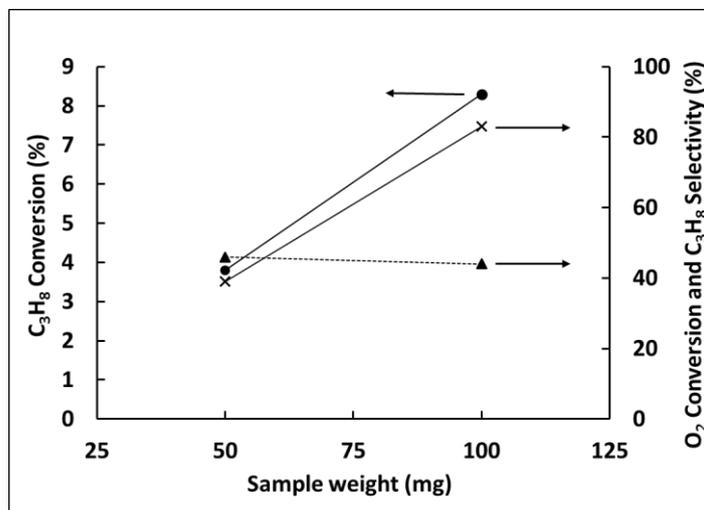


Figure IV-1 : Influence de la masse du catalyseur  $\text{V}_4$ -HAp-pH-per sur la conversion en propane (●), en oxygène (×) et la sélectivité en propène (▲) à 450 °C,  $F_{\text{total}} = 12,5 \text{ ml/min}$ ,  $W/F = 8 \text{ mg.min.ml}^{-1}$  et  $P(\text{C}_3\text{H}_8)/P(\text{O}_2) = 3,6$ .

### 2. Conditions expérimentales

L'étude comparative au sein de cette série est réalisée dans les conditions réactionnelles identiques à celles utilisées pour la série de catalyseurs  $\text{V}_x$ -HAp-pH-9, soit avec  $F_{\text{total}} = 12,5$

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

ml/min,  $W/F = 8 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{ml}^{-1}$  et  $P(\text{C}_3\text{H}_8)/P(\text{O}_2) = 3,6$  (**Chap. III, Tableau III-3**). Le catalyseur (100 mg) est initialement prétraité ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 3 h) sous 2,1 % d' $\text{O}_2 / \text{He}$ . La réaction se déroule sur cinq paliers de température de 400 à 500  $^\circ\text{C}$  ( $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pendant 1 h 30 au palier de température.

### 3. Influence de la teneur en vanadium

Les performances catalytiques obtenues pour la série de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  en ODHP à 450  $^\circ\text{C}$  sont rapportées sur la **Figure IV-2**.

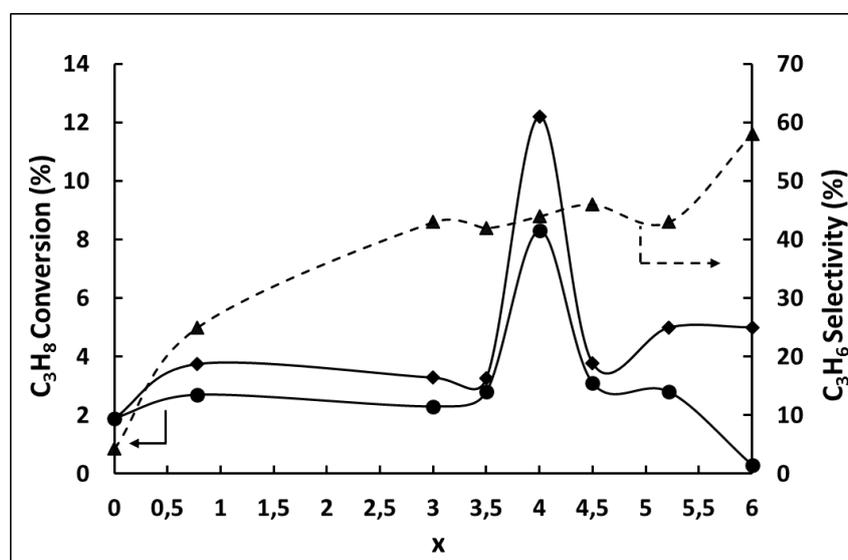


Figure IV-2 : Conversion en propane (●) et sélectivité en propène (▲) obtenues à 450  $^\circ\text{C}$  pour la série de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ . Conversion en propane après normalisation de la surface spécifique (◆),  $F_{\text{total}} = 12,5 \text{ ml}/\text{min}$ ,  $W/F = 8 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{ml}^{-1}$  et  $P(\text{C}_3\text{H}_8)/P(\text{O}_2) = 3,6$ .

Comme attendu, l'hydroxyapatite sans vanadium ( $\text{V}_0\text{-HAp-pH-per}$ ) est très peu réactive avec une conversion en propane de 1,9 % et une sélectivité en propène de 4 %. Cet échantillon  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-per}$  est moins actif que  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  (1,9 *versus* 2,4 %) bien que présentant une surface spécifique supérieure (50 *versus* 35  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Il existe aussi pour cette composition d'HAp une certaine disparité des performances dans la littérature<sup>9-11</sup>, ce qui traduit probablement un état de surface différent induit par des conditions de synthèse différentes.

Pour les échantillons  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  associés à  $x < 4$ , qui sont constitués uniquement de la solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  comme dans le cas de la série d'échantillons  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ , l'incorporation de vanadium en substitution des groupements phosphates au sein de la structure ne contribue pas de manière significative à une amélioration de la conversion en propane. Pour les compositions associées à des valeurs de  $x \geq 4$ , soit en présence de la solution

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

solide et de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , la conversion en propane, corrigée des variations de surface spécifique, augmente avec un optimum de conversion pour  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$ . Cet optimum n'est pas attribué à un artéfact de mesure, les résultats obtenus pour  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  ayant été reproduits trois fois.

Par ailleurs, la sélectivité en propène obtenue pour la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  (**Figure IV-2**) est supérieure à celle observée pour la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  (**Figure III-5**). En effet, dès la valeur de  $x \geq 3$ , la sélectivité en propène est doublée (43 % contre 23 % pour  $\text{V}_3\text{-HAp-pH-9}$ ) et reste relativement stable lorsque la quantité de vanadium augmente (une incertitude importante peut affecter la valeur obtenue pour  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$  compte tenu de son très faible niveau de conversion). Ainsi, le meilleur rendement en propène est obtenu pour le catalyseur  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  avec une conversion en propane de 8,3 % et une sélectivité en propène de 44 %.

L'effet promoteur d'une phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  formée après imprégnation d'une HAp par du vanadium correspondant à des teneurs massiques en  $\text{V}_2\text{O}_5$  de 10 et 15 wt % a déjà été rapporté dans la littérature sur la sélectivité en ODH du *n*-octane<sup>12</sup>. Par contre, ces auteurs évoquaient une structure pyrovanadate (dimères de tétraèdres), alors que dans notre étude, il s'agit d'une structure comportant des tétramères  $\text{V}_4\text{O}_{14}$ . Sugiyama et al. qui ont étudié l'influence de l'introduction d'une quantité limitée de calcium au sein de la phase pyrovanadate de magnésium  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  qui a été considérée comme la phase active en ODH du propane dans le système  $\text{VMgO}^{1, 2, 8}$ , ont conclu à un effet bénéfique du calcium en termes de sélectivité en propène, mais à une diminution de la conversion<sup>13</sup>.

#### 4. Influence de la température de réaction

##### a) Evolution des concentrations en produits de réaction et en dioxygène

La **Figure IV-3** présente l'évolution des concentrations des différents produits de réaction et du dioxygène en fonction de la température de réaction et de la valeur de  $x$ .

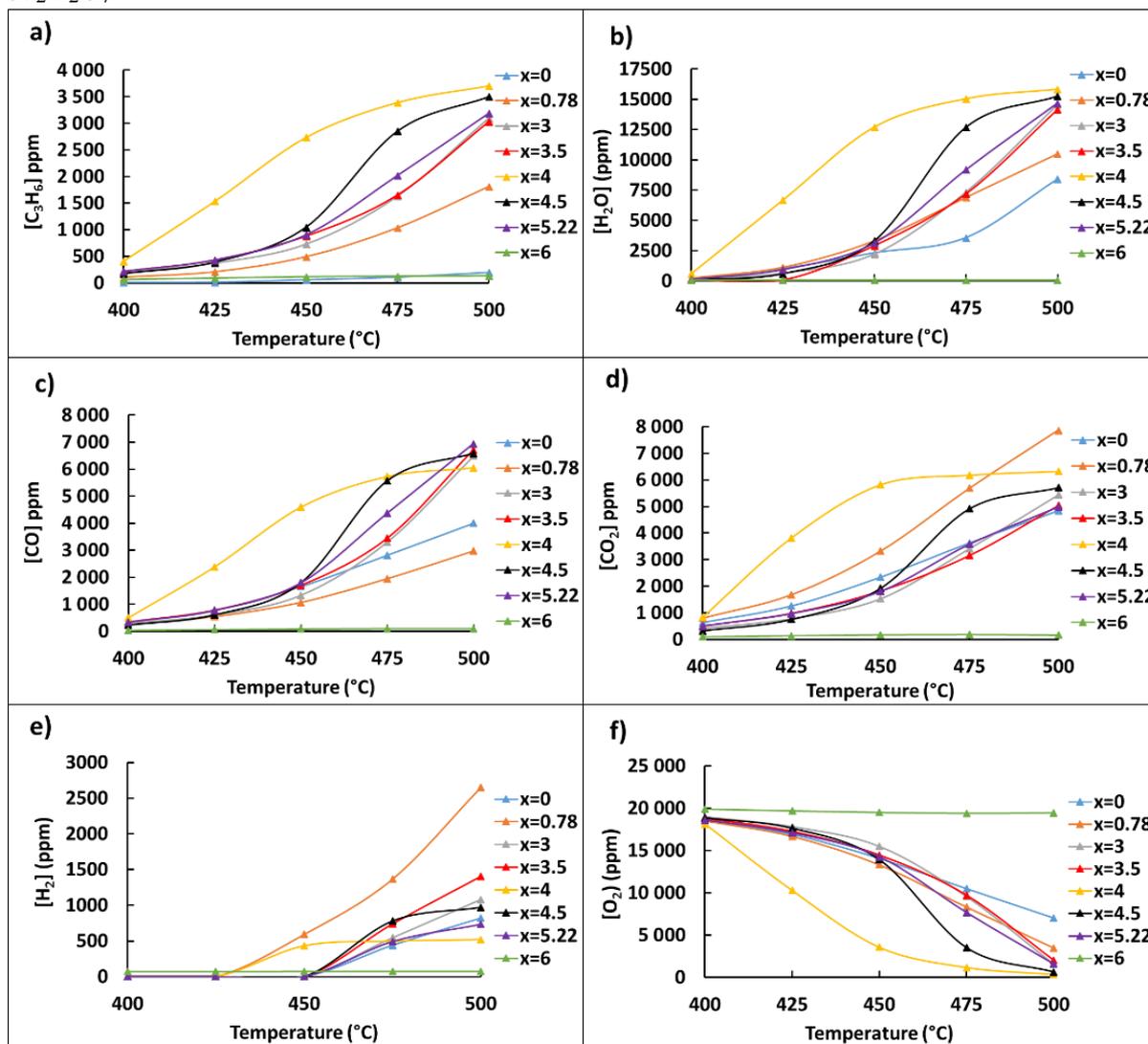


Figure IV-3 : Evolution des concentrations en produits formés de a)  $\text{C}_3\text{H}_6$ , b)  $\text{H}_2\text{O}$ , c)  $\text{CO}$ , d)  $\text{CO}_2$ , e)  $\text{H}_2$  et f)  $\text{O}_2$  suivant la température de réaction et la valeur de  $x$  pour la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ .  $F_{\text{total}} = 12,5 \text{ ml/min}$ ,  $W/F = 8 \text{ mg.min.ml}^{-1}$  et  $P(\text{C}_3\text{H}_8)/P(\text{O}_2) = 3,6$ .

On observe une forte augmentation des quantités de produits de réaction avec l'élévation de la température entre 400 et 500 °C, excepté pour  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$  qui demeure très peu actif dans tout le domaine de température considéré.

On remarquera que pour  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  et  $\text{V}_{4,5}\text{-HAp-pH-per}$  qui présentent les conversions en propane les plus élevées, les concentrations des différents produits atteignent des valeurs plateau dès 475 °C, ce qui semble lié à une consommation importante du dioxygène à ces températures (**Figure IV-3 f**).

D'après le **Tableau IV-1**, si on compare des échantillons présentant des conversions et des valeurs de  $x$  similaires, on remarque que la sélectivité en propène est bien plus élevée pour la série de matériaux  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ . De plus, on peut observer que les quantités produites en

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

$\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_x$  sont plus élevées sur la série de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  que sur la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ , alors qu'une tendance inverse est observée pour la production d' $\text{H}_2$  (détecté à partir de 475 °C). L'augmentation du rapport  $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$  observé pour les échantillons de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ , associée à la moindre production d' $\text{H}_2$  serait cohérente avec une production de ce dernier par réaction secondaire du WGS ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ).

Tableau IV-1 : Comparaison des performances catalytiques en ODHP et des concentrations en CO,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  à 475 °C pour les deux séries de catalyseurs.

x	$\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$			$\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$		
	0	0,78	3	0	0,78	3
Conversion en $\text{C}_3\text{H}_8$ (%)	3,8	5,2	3,7	3,2	5,0	5,2
Sélectivité en $\text{C}_3\text{H}_6$ (%)	5,6	10	26	4,7	28	42
[CO] (ppm)	2297	1892	1828	2815	1950	3305
[ $\text{CO}_2$ ] (ppm)	5331	8211	4327	3627	5686	3410
[CO]/[ $\text{CO}_2$ ]	0,43	0,23	0,42	0,78	0,34	0,97
[ $\text{CO}_x$ ] (ppm)	7628	10103	6155	6442	7630	6715
[ $\text{H}_2$ ] (ppm)	2018	2342	1585	440	1365	544
[ $\text{H}_2\text{O}$ ] (ppm)	5523	8293	4809	3592	6908	7352

#### b) Conversions et sélectivités

La **Figure IV-4** présente l'évolution des conversions en propane et en dioxygène ainsi que de la sélectivité en propène en fonction de la température.

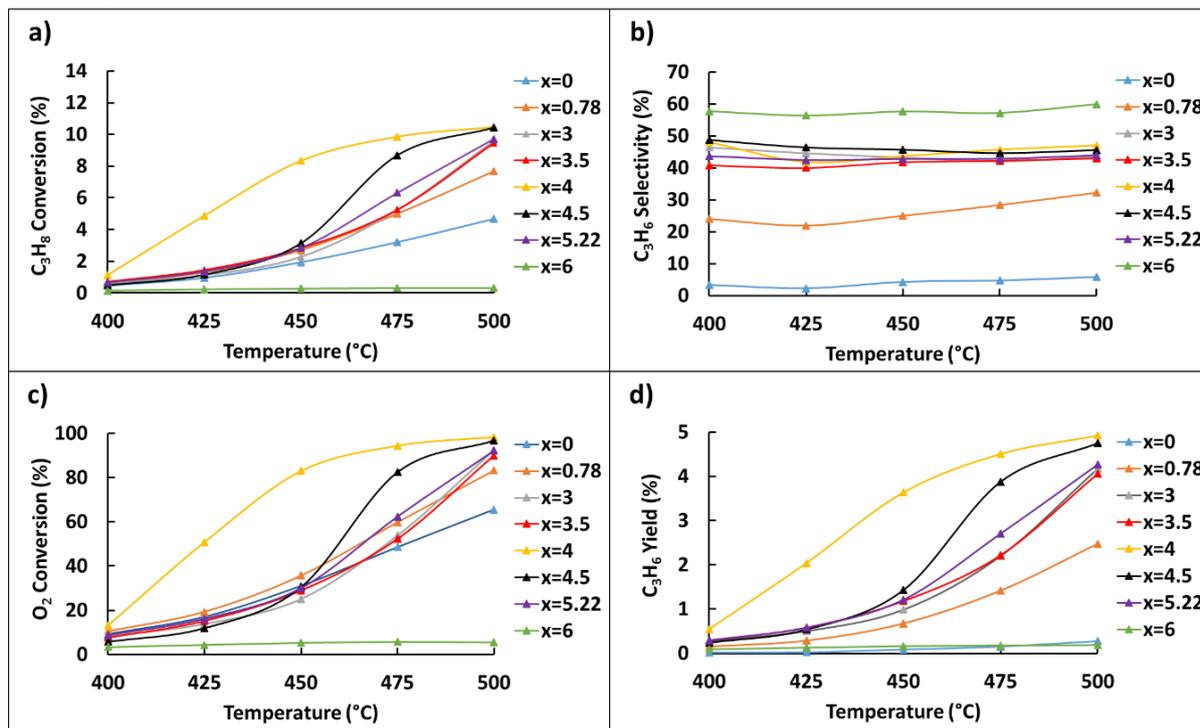


Figure IV-4 : Conversion en propane a), sélectivité en propène b), conversion en O<sub>2</sub> c) et rendement en propène d) en fonction de la température de réaction pour la série de catalyseurs V<sub>x</sub>-HAp-pH-per. F<sub>total</sub> = 12,5 ml/min, W/F = 8 mg.min.ml<sup>-1</sup> et P(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)/P(O<sub>2</sub>) = 3,6.

Pour la série V<sub>x</sub>-HAp-pH-per, la conversion en propane augmente entre 400 et 500 °C à l'exception de l'échantillon V<sub>6</sub>-HAp-pH-per (Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) qui demeure pratiquement inactif dans cette gamme de température. Il ne peut être exclu que la très faible activité observée pour le catalyseur V<sub>6</sub>-HAp-pH-per (phase Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> uniquement) soit liée à la faible surface spécifique de l'échantillon. Des travaux antérieurs ont montré que le composé massif Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, de structure pyrovanadate et de surface spécifique comparable à celle de V<sub>6</sub>-HAp-pH-per, ne présente une activité qu'à très haute température (540-550 °C)<sup>4, 8, 14, 15</sup>. De plus, l'introduction de calcium dans cette structure sous forme de solution solide Mg<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a tendance à diminuer la conversion en propane<sup>5</sup>.

Pour les matériaux les plus actifs présentant un rendement en propène supérieur à 4 % (x = 4 et x = 4,5), les conversions en propane entre 475 et 500 °C se stabilisent à environ 10 % du fait de l'appauvrissement important du flux réactionnel en oxygène gazeux à haute température (conversion en O<sub>2</sub> à 500 °C > 95 %). A partir d'une valeur de x = 3, la conversion en oxygène est supérieure à 90 % à 500 °C et pour x = 4, cette valeur est atteinte dès 475 °C.

Ainsi, même en présence de la phase Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> entraînant une augmentation très significative de la sélectivité en propène au sein de la série, le comportement en température des compositions de la série V<sub>x</sub>-HAp-pH-per présentant un mélange de phases reste inchangée

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

par rapport à celui de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ , à savoir que la sélectivité en propène n'est pas affectée par l'augmentation de la température ou du niveau de conversion. Le rendement en propène augmente ainsi avec la température de réaction (**Figure IV-4 d**). En cela, ce comportement est intéressant puisque dans ce type de réaction la sélectivité a tendance à diminuer avec l'augmentation de la conversion.

On peut donc souligner l'intérêt des matériaux  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  et  $\text{V}_{4,5}\text{-HAp-pH-per}$  qui permettent de convertir le propane à plus basse température (450-475 °C) que le système VMgO et présentent un rendement en propène dans cette plage de température aussi élevé que celui obtenu pour le système VMgO à plus haute température (500 °C).

### c) Influence de la pression en dioxygène

Dans le but d'évaluer l'influence de la concentration en oxygène sur les performances catalytiques des catalyseurs en présence de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , le rapport  $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_8)/\text{P}(\text{O}_2)$  a été modifié. Cette étude a été réalisée sur l'échantillon bi-phasique  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  dans les conditions :  $F_{\text{total}} = 12,5 \text{ ml/min}$ ,  $W/F = 4 \text{ mg.min.ml}^{-1}$  et  $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_8)/\text{P}(\text{O}_2) = 3,5$ . Deux expériences sont comparées : dans une première expérience, le ratio  $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_8)/\text{P}(\text{O}_2)$  de 3,5 reste inchangé pendant toute l'expérience, alors que dans la seconde expérience, la pression partielle en oxygène introduite dans le réacteur à chaque palier de température est augmentée (de manière à ne plus être limité en  $\text{O}_2$  à haute température). Les conversions en propane et en dioxygène et la sélectivité en propène sont comparées en fonction du rapport  $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_8)/\text{P}(\text{O}_2)$  dans **Tableau IV-2**.

Tableau IV-2 : Influence du rapport  $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_8)/\text{P}(\text{O}_2)$  sur les conversions en propane, en oxygène et la sélectivité en propène, les 1<sup>ère</sup> et 2<sup>nde</sup> colonnes rapportent les données obtenues pour la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>nde</sup> expérience, respectivement.

	Température de réaction (°C)									
	$x = 5,22, W = 50 \text{ mg}$	400		425		450		475		500
Ratio $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_8)/\text{P}(\text{O}_2)$	3,5	3,5	3,5	3,1	3,5	2,9	3,5	2,4	3,5	2,0
Conversion $\text{C}_3\text{H}_8$ (%)	0,4	0,4	0,9	0,9	2,0	2,0	5,1	4,7	9,3	12,6
Sélectivité $\text{C}_3\text{H}_6$ (%)	24	28	29	28	30	29	32	30	37	36
Conversion $\text{O}_2$ (%)	4	6	9	3	21	8	52	23	87	67

Selon les résultats rassemblés dans le **Tableau IV-2**, la pression partielle en oxygène gazeux n'influence ni la conversion en propane, ni la sélectivité en propène entre 400 et 475

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

°C. En revanche, à 500 °C, température pour laquelle la conversion en  $\text{O}_2$  était très élevée (87 %) au cours de la première expérience, l'augmentation de la pression partielle en oxygène permet d'augmenter la conversion en propane de 9,3 % à 12,6 % alors que la sélectivité demeure constante (~ 36 %). Ceci confirme que les conditions opératoires mises en œuvre jusqu'alors n'étaient pas optimales du point de vue de la conversion en propane. Par ailleurs, on confirme au cours de cette seconde expérience, que l'augmentation de la température permet d'accroître la conversion en propane sans nuire à la sélectivité en propène. Ces résultats attestent d'un ordre zéro vis-à-vis de l'oxygène comme il a déjà pu être vérifié pour la série de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  (Chap. III) et dans le cas des systèmes  $\text{VMgO}^{2, 15, 16}$ .

#### d) Comparaison avec le système VMgO

Compte tenu des performances présentées par l'échantillon  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$ , ce catalyseur a également été testé dans de nouvelles conditions de manière à pouvoir comparer ses performances à celles du système  $\text{VMgO}^8$ . Ces conditions correspondent à des conditions riches en oxygène avec un rapport  $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_8)/\text{P}(\text{O}_2)$  égal à 0,09, ce qui garantit que les performances ne seront pas limitées par une conversion trop élevée en  $\text{O}_2$ . Dans ces conditions, la composition du mélange réactionnel comprend 19,7 % de  $\text{O}_2$  et 1,7 % de propane ( $W = 100$  mg,  $F = 16,7$  ml/min et  $W/F = 6$  mg.min.ml<sup>-1</sup>). Compte tenu du domaine de températures étudié par Siew Hew Sam et al.<sup>8</sup>, la réaction a été étudiée jusqu'à 550 °C. Les performances obtenues pour  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  dans ces conditions catalytiques sont présentées dans la **Figure IV-5**. Dans ces conditions, la conversion en oxygène gazeux n'est pas un facteur limitant sur toute la gamme de températures (conversion en  $\text{O}_2$  de 11 % à 550 °C).

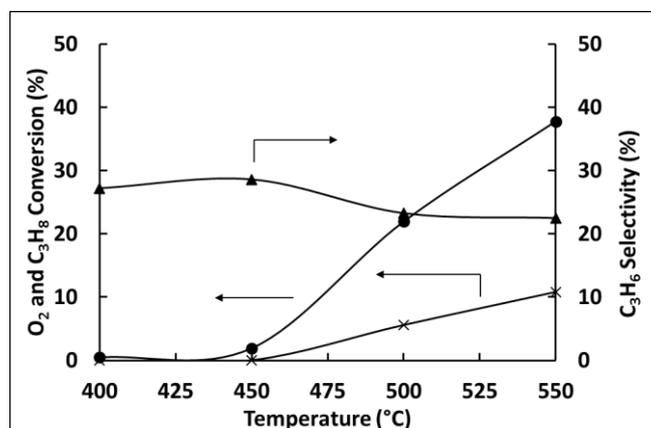


Figure IV-5 : Conversion en propane (●) et en dioxygène (×) et sélectivité en propène (▲) du catalyseur  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  en fonction de la température de réaction pour un rapport  $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_8)/\text{P}(\text{O}_2) = 0,09$ ,  $F = 16,7$  ml/min et  $W/F = 6$  mg.min.ml<sup>-1</sup>.

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Dans les conditions de Siew Hew Sam et al.,<sup>8</sup> la conversion en propane est promue et augmente de 22 % à 500 °C (contre 10 % dans les conditions utilisées lors de l'étude précédente,  $W/F = 8 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) à 38 % à 550 °C. La sélectivité en propène diminue à 29 % à 450 °C (contre 43 % dans les conditions précédentes). La sélectivité en propène diminue de 29 à 23 % entre 450 et 550 °C quand la conversion en propane augmente drastiquement, sans pour autant affecter le rendement en propène qui augmente de 0,6 à 8,5 %.

Dans le cas d'un catalyseur 60-VMgO (MgO imprégné à 60 wt % en  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) de Siew Hew Sam et al.<sup>8</sup>, l'augmentation de la température de réaction entre 550 et 650 °C à isoconversion entraîne une diminution de la sélectivité en propène de 10 %.

Ainsi, les performances de  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  rivalisent avec celles rapportées, dans les mêmes conditions d'évaluation, pour le système VMgO obtenu par imprégnation de vanadium pour différents teneurs massiques en  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Le **Tableau IV-3** rapporte les performances mentionnées par Siew Hew Sam et al. pour les deux compositions les plus performantes (13 et 69 % massiques en  $\text{V}_2\text{O}_5$ )<sup>8</sup>. On note que la teneur massique équivalente en vanadium dans le matériau  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  est comparable à celle du système 69-VMgO, avec cependant une introduction du vanadium à cœur et en surface, respectivement. Selon ces auteurs, le matériau le plus chargé en vanadium (69-VMgO) conduit après traitement thermique à la formation d'un système multiphasique qui comprend notamment une composante  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , identifiée comme étant la phase active au sein du système VMgO<sup>8</sup>.

Tableau IV-3 : Comparaison des résultats catalytiques obtenus en ODHP pour le catalyseur  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  et les catalyseurs VMgO rapportés par Siew Hew Sam and al.<sup>8</sup>

	$\text{V}_2\text{O}_5$	V wt	Conversion		Sélectivité		Rendement		Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
	wt (%)	(%)	$\text{C}_3\text{H}_8$ (%)		$\text{C}_3\text{H}_8$ (%)		(%)		
Température (°C)			500	550	500	550	500	550	
13-VMgO <sup>8</sup>	12,8	3,6	33	70	22	10	7,2	7,0	118
69-VMgO <sup>8</sup>	66,4	18,6	18	42	44	32	7,9	13,4	11
$\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$	67,1	18,8	22	38	23	23	5,1	8,7	34

Pour le système VMgO, l'augmentation de la teneur en vanadium conduit à une diminution de la surface spécifique et de la conversion en propane et à augmentation de la sélectivité en propène. Malgré une conversion en propane légèrement inférieure à 550 °C pour le système  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  par rapport aux systèmes VMgO, le rendement obtenu démontre

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

qu'il est tout aussi concurrentiel par rapport à ce système réputé parmi les plus actifs en catalyse d'ODHP. De plus, dans nos conditions réactionnelles ( $F_{\text{total}} = 12,5 \text{ ml/min}$ ,  $W/F = 8 \text{ mg.min.ml}^{-1}$  et  $P(\text{C}_3\text{H}_8)/P(\text{O}_2) = 3,6$ ), ce catalyseur présente une activité dès les basses températures (dès  $475 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un rendement de  $4,9 \%$ ).

En résumé, le comportement des catalyseurs de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  peut être décrit suivant deux domaines de composition. Pour les teneurs  $x < 4$ , une solution solide d'HAp substituée au vanadium est obtenue et l'incorporation du vanadium dans la structure apatitique n'influe pas de manière significative sur la conversion du propane. Ces résultats sont en accord avec le comportement déjà observé pour la première série de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ . Néanmoins à partir d'une valeur de  $x = 3$ , la sélectivité en propène est doublée et atteint  $43 \%$  contre  $23 \%$  pour l'échantillon  $\text{V}_3\text{-HAp-pH-9}$  ce qui souligne l'impact des différences de conditions de synthèse de ces catalyseurs sur la réactivité de surface. Pour les teneurs en vanadium de  $x > 4$ , l'apparition d'un mélange bi-phasique constitué de la solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{VO}_4)_y(\text{OH})_2$  ( $y < x$ ) et de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  permet de conserver une sélectivité élevée en propène. Un optimum de réactivité est obtenu pour l'échantillon  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  qui s'avère tout aussi compétitif que les systèmes supportés VMgO lorsqu'il est évalué dans les mêmes conditions réactionnelles<sup>8</sup>.

Pour permettre une meilleure compréhension du mode de fonctionnement de ce système bi-phasique, la question relative au mode d'activation du propane se pose. Dans le chapitre précédent, l'activation du propane a été attribuée au mode de fonctionnement particulier de la phase active hydroxy-oxyapatite. Ici, bien que le système soit bi-phasique, nous pensons que le mécanisme est identique. En effet, les mesures de conductivité réalisées sur ces matériaux permettent également de conclure à une mobilité d'origine protonique dans la gamme de température comprise entre  $400$  et  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Si le catalyseur  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$  ( $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ) n'est pas a priori le matériau le plus conducteur, une conductivité ionique a cependant été mesurée. Celle-ci provient de l'organisation structurale de cette phase sous forme de feuillets entre lesquels le transport du proton est facilité, grâce au déplacement de molécules d'eau (mécanisme véhiculaire<sup>17</sup>). Un nouvel état de surface induit par la formation de la seconde phase pourrait-il expliquer les modifications catalytiques observées ? Pour rationaliser le comportement de ce système, nous allons vérifier si la surface des matériaux a été modifiée.

### III. Caractérisation des surfaces

Tenant compte du fait qu'une amélioration significative des performances catalytiques en ODHP est observée pour les compositions bi-phasiques (§ II), on peut s'interroger sur l'origine de cette exaltation de la sélectivité en propène pour cette série de catalyseurs et en particulier sur la nature et les proportions relatives des sites actifs de surface. L'objectif de cette partie est de caractériser les propriétés surfaciques des matériaux de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  en termes de composition et de propriétés acido-basiques.

#### 1. Caractérisation de la surface par XPS

Les énergies de liaison relatives au signal de l'orbitale V 2p indiquées dans le **Tableau IV-4** confirme que le vanadium est présent au degré d'oxydation +V ( $> 95\%$  pour  $3 < x < 5,22$  et à  $93\%$  pour  $x = 6$ ). Les énergies de liaison du  $\text{V}^{5+}$  sont similaires à celles relevées pour les solutions solides de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  (**Tableau III-11**).

La légère augmentation de l'énergie de liaison (517,2 eV) obtenue pour  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$  peut être attribuée à la disparition complète de la solution solide d'hydroxyapatite au vanadium au profit de la seule phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , l'environnement du vanadium étant très différent dans les deux phases. Par ailleurs, pour ce catalyseur, un épaulement à 516,2 eV caractéristique de la présence de  $\text{V}^{4+}$  est plus marqué, et correspond à une proportion relative de  $7\%$  de  $\text{V}^{4+}$  (**Figure IV-6 b**).

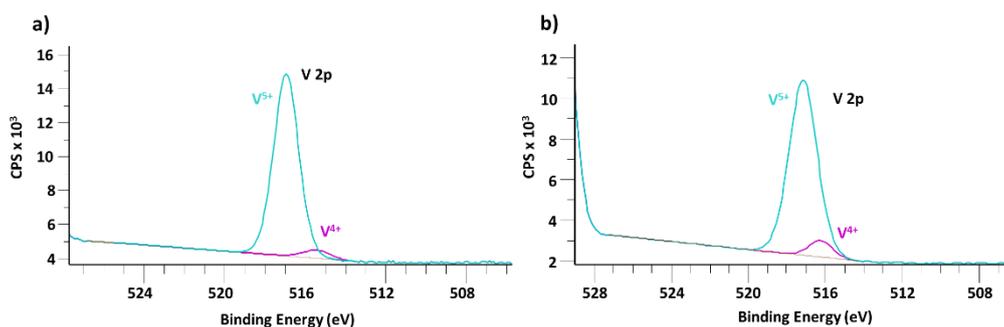


Figure IV-6: Spectres XPS du vanadium obtenu pour les catalyseurs a)  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  et b)  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$ .

Un résultat similaire a été observé par Guerrero-Ruiz et al. dans le cas d'un système pyrovanadate  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , avec l'apparition d'un épaulement à 515,5 eV ( $\text{V}^{4+}$ ) sur le signal V 2p ( $\text{V}^{5+}$ ) à 517,3 eV (un tel épaulement n'était pas visible pour les systèmes ortho ou méthavanadate ( $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$  et  $\text{MgV}_2\text{O}_6$ )<sup>1</sup>. Song et al. ont montré la formation d'une phase

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

$\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  avec une proportion relative en  $\text{V}^{4+}$  (516,3 eV), de 36 % déterminée par XPS lorsqu'un mélange  $\text{CaO-V}_2\text{O}_5$  est chauffé à 1450 °C sous atmosphère oxydante <sup>18</sup>.

Tableau IV-4 : Energies de liaison du vanadium (orbitale 2p) au sein des catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  et comparaison des analyses surfaciques et à cœur obtenues par XPS et ICP. \* Les valeurs nominales correspondent aux compositions massiques ne tenant compte que de la seule solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$

$\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$	$x$			
	3	4	5,22	6
V 2p (eV)	516,9	516,9	516,9	517,2
$(\text{Ca}/(\text{P}+\text{V}))_{\text{nominal}*}$	1,67	1,67	1,67	1,67
$(\text{Ca}/(\text{P}+\text{V}))_{\text{ICP}}$	1,59	1,48	1,44	1,02
$(\text{Ca}/(\text{P}+\text{V}))_{\text{XPS}}$	1,63	1,73	1,91	1,66
$(\text{V}/\text{P})_{\text{nominal}*}$	1,00	2,00	6,69	/
$(\text{V}/\text{P})_{\text{ICP}}$	0,92	1,93	5,52	/
$(\text{V}/\text{P})_{\text{XPS}}$	0,5	0,88	1,56	/

Comme déjà mentionné dans le chapitre II, le rapport  $\text{Ca}/(\text{P}+\text{V})$  massique mesuré par ICP est très sensiblement inférieur à celui attendu de la composition nominale (correspondant à celle de la solution solide associée à la valeur de  $x$   $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ ) (**Tableau IV-4**). Dans le cas de  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$  cet écart est très important, puisque le matériau préparé ne correspond pas à l'hydroxyapatite totalement substituée par du vanadium, mais à la seule phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ca}/\text{V} = 1$ ). Cependant, la composition surfacique obtenue par XPS révèle un ratio  $\text{Ca}/(\text{P}+\text{V})$  très supérieur à celui mesuré dans le cœur. L'enrichissement en calcium en surface est en particulier très élevé pour la composition  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$ . Compte tenu du caractère lamellaire de la structure de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ <sup>7,19</sup>, ces résultats suggèrent une terminaison en surface par des plans exposant préférentiellement des ions calcium. En outre, le rapport  $\text{V}/\text{P}$  en surface est aussi inférieur à celui mesuré dans le cœur par ICP, cet écart étant d'autant plus marqué en présence du mélange de phases. Ces données indiquent une tendance identique à celle observée pour la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ , à savoir un déficit relatif en vanadium dans la couche superficielle par rapport au calcium. Qu'en est-il de la nature des sites exposés en extrême surface ?

## 2. Etude des propriétés acido-basiques des catalyseurs $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$

### a) Caractérisation de l'acidité par adsorption de CO

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Le mode opératoire utilisé pour l'adsorption de la molécule sonde CO à basse température est identique à celui décrit pour les catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  dans le chapitre précédent (**chap III, § IV. 2. a. i**).

Afin d'étudier l'influence de la présence de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sur la nature des sites de surface des matériaux, nous avons étudié l'accessibilité des sites acides en surface des systèmes bi-phasiques  $x = 4$  et  $x = 5,22$  qui sont les plus actifs en ODHP au sein de la série et du catalyseur  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$  qui est représentatif du comportement de la phase pure  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .

i. Etat de la surface prétraitée à 450 °C

Les spectres FTIR enregistrés à 77 K après un traitement thermique à 450 °C sous oxygène sont présentés sur la **Figure IV-7**.

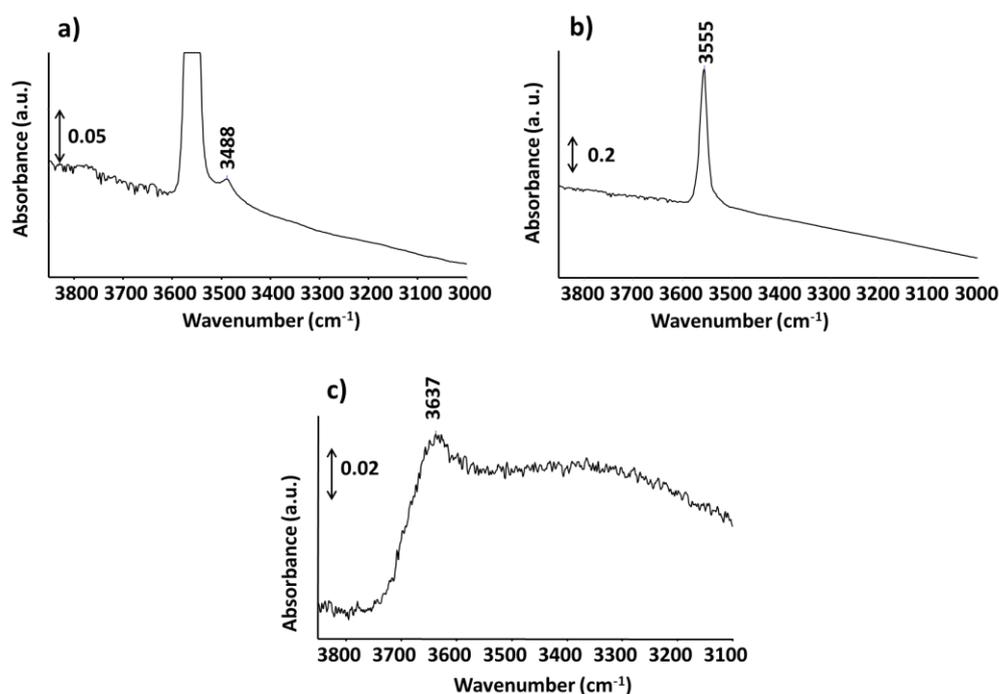


Figure IV-7 : Spectres FTIR de la région des  $\nu_{\text{OH}}$  entre 3800-3000  $\text{cm}^{-1}$  des catalyseurs a)  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$ , b)  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  et c)  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$  enregistrés à 77 K après traitement thermique à 450 °C sous  $\text{O}_2$ .

Pour les catalyseurs constitués en partie d'une solution solide d'hydroxyapatite ( $x = 4$  et  $x = 5,22$ ), la présence d'une bande large vers 3550  $\text{cm}^{-1}$  d'intensité décroissante lorsque la valeur de  $x$  augmente est caractéristique des groupements  $\text{OH}^-$  structuraux de la phase apatitique. Aucune contribution relative à des groupements PO-H de surface ( $\nu_{\text{OH}} > 3600 \text{ cm}^{-1}$ ) n'est observée sur ces spectres. Il est possible que des contributions de très faible intensité

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

soient masquées par le signal bruité du spectre FTIR dans cette zone. Seule une bande de faible intensité à  $3488\text{ cm}^{-1}$  apparaît pour l'échantillon  $x = 4$ , dont l'origine à ce stade reste incertaine puisque les bandes de vibration relatives aux groupements VO-H ou P-OH sont attendues à des valeurs de nombre d'onde plus élevées<sup>20-22</sup>. On note par ailleurs une bande large à  $3637\text{ cm}^{-1}$  pour le matériau  $x = 6$  qui pourrait être caractéristique de la présence de groupements VO-H.

## ii. Etude de l'adsorption

Au cours de l'étape d'adsorption (**Figure IV-8**), une contribution est observée à  $2178\text{ cm}^{-1}$  dès les premiers incréments de CO pour l'ensemble des échantillons. L'intensité de cette bande augmente et se décale légèrement vers les plus bas nombres d'onde ( $\sim 2173\text{ cm}^{-1}$ ) dans le cas des mélanges bi-phasiques. Pour la phase pure  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , les spectres obtenus à l'adsorption sont un peu différents avec deux maxima dès la première dose de CO à  $2177$  et  $2169\text{ cm}^{-1}$  (**Figure IV-8 c**). En outre, l'échantillon  $x = 6$  adsorbe comparativement moins de CO que les échantillons bi-phasiques, du fait d'une saturation de sa surface par CO plus rapide inhérente à sa très faible surface spécifique. Dans tous les cas, l'apparition d'une bande à  $2140\text{ cm}^{-1}$  indique la formation d'espèces CO physisorbées.

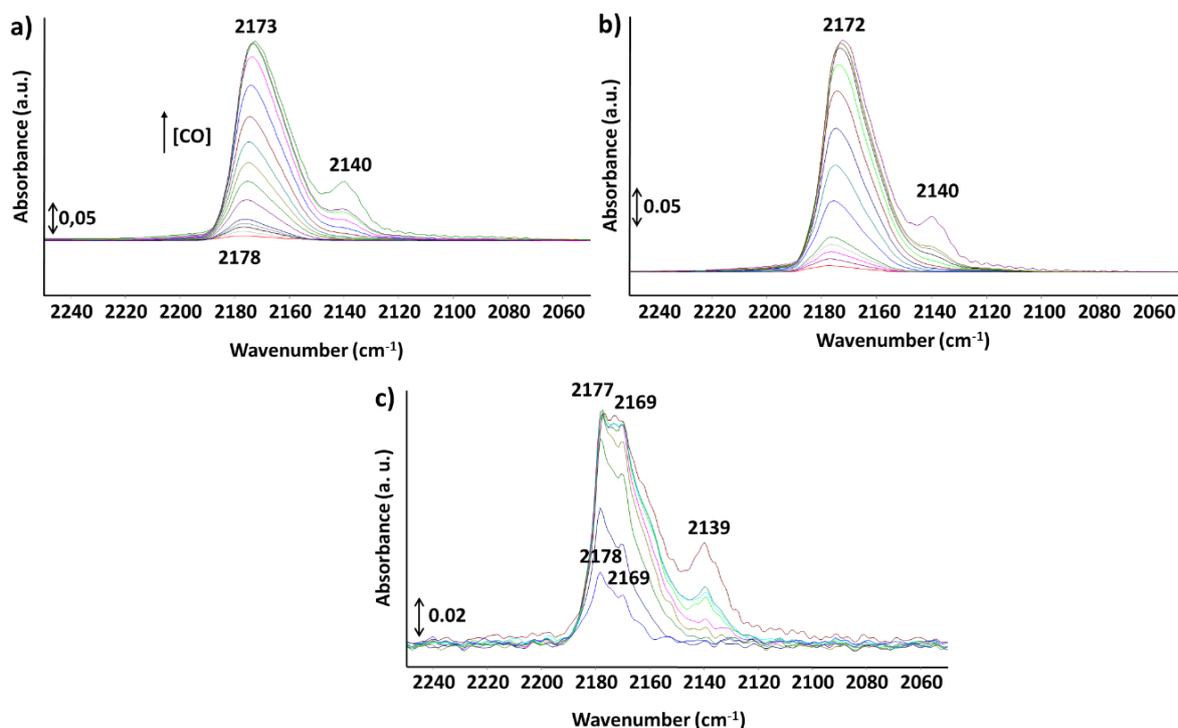


Figure IV-8: Spectres FTIR de la zone  $\nu_{\text{CO}}$  entre  $2440\text{-}2060\text{ cm}^{-1}$  au cours de l'étape d'adsorption de CO des catalyseurs a)  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$ , b)  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  et c)  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$ .

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Alors que difficilement observables sur le spectre absolu initial, les spectres différences présentés sur la **Figure IV-9** révèlent, dans le cas de  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$ , des contributions négatives à 3727, 3690 et 3625  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de la présence des sites acides de Brønsted de type PO-H en surface perturbés par l'adsorption de CO. Pour les systèmes  $x = 5,22$  et  $x = 6$ , aucune perturbation de bandes dans la région des hydroxyles n'est en revanche observée. Ainsi la bande à 3627  $\text{cm}^{-1}$  observée sur le spectre FTIR de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  ( $x = 6$ ) (**Figure IV-7 c**) n'est pas représentative de VO-H de surface mais plutôt de contributions relatives au cœur du matériau.

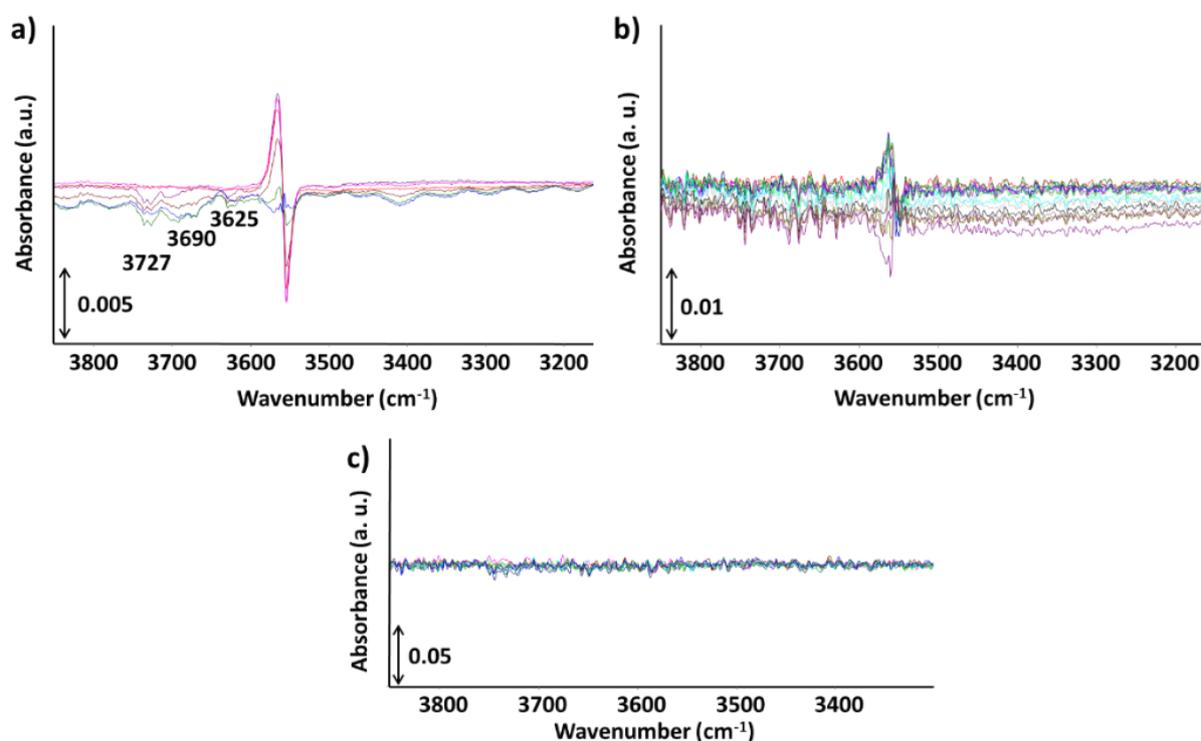


Figure IV-9 : Spectres FTIR différence dans la région 3850-3200  $\text{cm}^{-1}$  obtenus au cours de l'étape d'adsorption de CO pour les catalyseurs a)  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$ , b)  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  et c)  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$ .

### iii. Etude de la désorption

Les spectres FTIR obtenus au cours de l'étape de désorption du CO sont décrits dans la **Figure IV-10**.

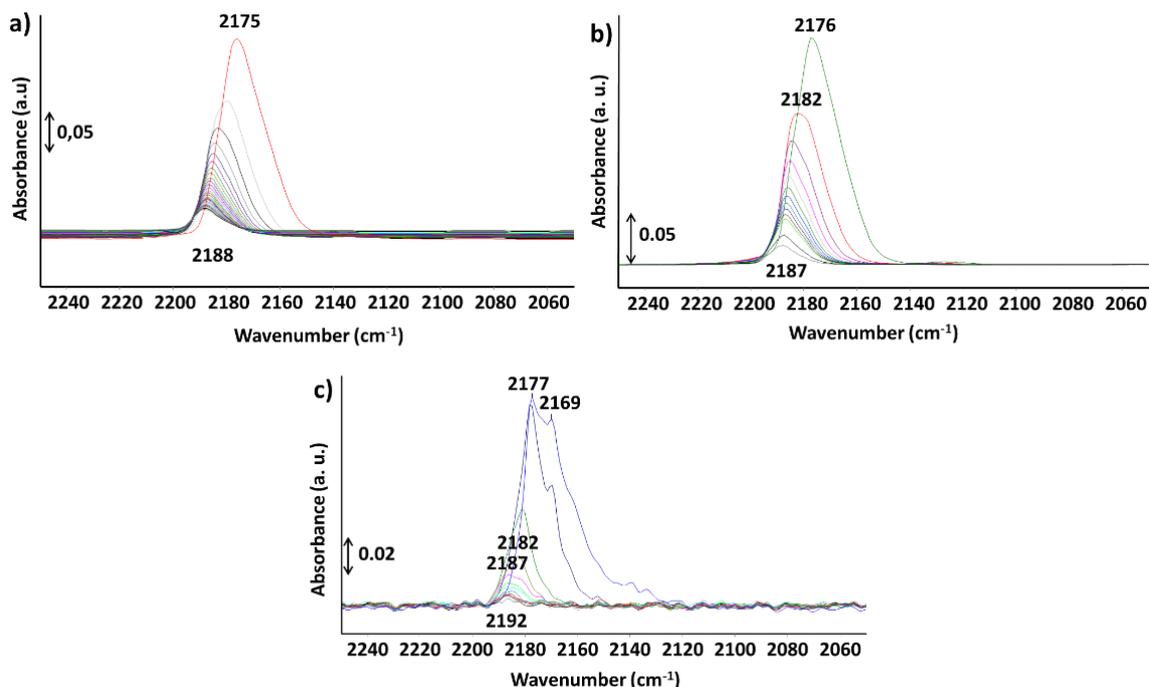


Figure IV-10 : Spectres FTIR dans la zone  $\nu_{\text{CO}}$  de 2240-2060  $\text{cm}^{-1}$  obtenus au cours de l'étape de désorption de CO pour les catalyseurs a)  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$ , b)  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  et c)  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$ .

Pour les échantillons bi-phasiques  $x = 4$  et  $x = 5,22$ , les évolutions sont identiques à celles décrites dans le cas de la présence de la seule solution solide (**Chapitre II**). Ainsi, les contributions initiales et finales à 2175 et 2188  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques d'interactions entre le CO et des sites acides de Brønsted PO-H et des sites acides de Lewis  $\text{Ca}^{2+}$  respectivement<sup>23</sup>. Ainsi, malgré la présence de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  dans ces deux échantillons, aucune modification significative des propriétés acides n'est observée.

En présence de la seule phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  ( $x = 6$ ), l'ensemble des contributions observées sont compatibles avec l'interaction de CO avec des sites acides de Lewis de type multicarboyles, qu'il s'agisse de  $\text{Ca}^{2+}\text{-(CO)}_n$  ou encore de  $\text{V}^{n+}\text{-(CO)}_n$  dont les signatures IR sont très proches<sup>21, 24-26</sup>. L'existence d'espèces multicarboyles surfaciques est confirmée par l'évolution des différentes composantes au cours du temps pendant l'étape de désorption du CO sous vide secondaire dynamique (**Figure IV-11**). Une décomposition systématique des bandes FTIR a été réalisée pour les spectres enregistrés successivement au cours de l'étape de désorption (**Figure IV-11-d**). Alors que la plupart des contributions diminuent au cours du temps (2179 et 2170  $\text{cm}^{-1}$ ), la bande vers 2186  $\text{cm}^{-1}$  augmente transitoirement de manière significative pendant plusieurs minutes avant de progressivement décroître. Un tel optimum pour cette bande indique que des espèces multicarboyles se transforment en monocarboyles,

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

faisant ainsi croître l'intensité cette bande. Les contributions de type monocarbyle sont les dernières à disparaître dans le cas des mélanges de phases.

Les analyses XPS ayant montré une surface déficitaire en vanadium, en accord avec l'absence de contributions VO-H de surface, ces données indiquent que l'interaction de CO avec la surface se fait avec des ions calcium de surface. Il a d'ailleurs été rapporté sur d'autres systèmes calciques (zéolite Ca-FER) que l'adsorption de CO sur des ions  $\text{Ca}^{2+}$  conduit à des bandes de vibrations comprises entre  $2197$  et  $2184\text{ cm}^{-1}$ , selon l'environnement du site et le taux de couverture<sup>25</sup>. Ainsi, les bandes observées dans notre cas entre  $2187$  et  $2182\text{ cm}^{-1}$  peuvent être associées à des espèces multicarbyles tandis que la bande à  $2192\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à des espèces monocarbyles. Les bandes observées à plus bas nombre d'onde ( $2177\text{-}2169\text{ cm}^{-1}$ ) pour une plus forte couverture en CO pourraient, selon une analogie avec les travaux de Dzwigaj et al. sur des zéolithes échangées au vanadium,<sup>21</sup> correspondre à des espèces multicarbyles impliquant des espèces réduites de vanadium comme  $\text{V}^{4+}\text{-(CO)}_2$ .

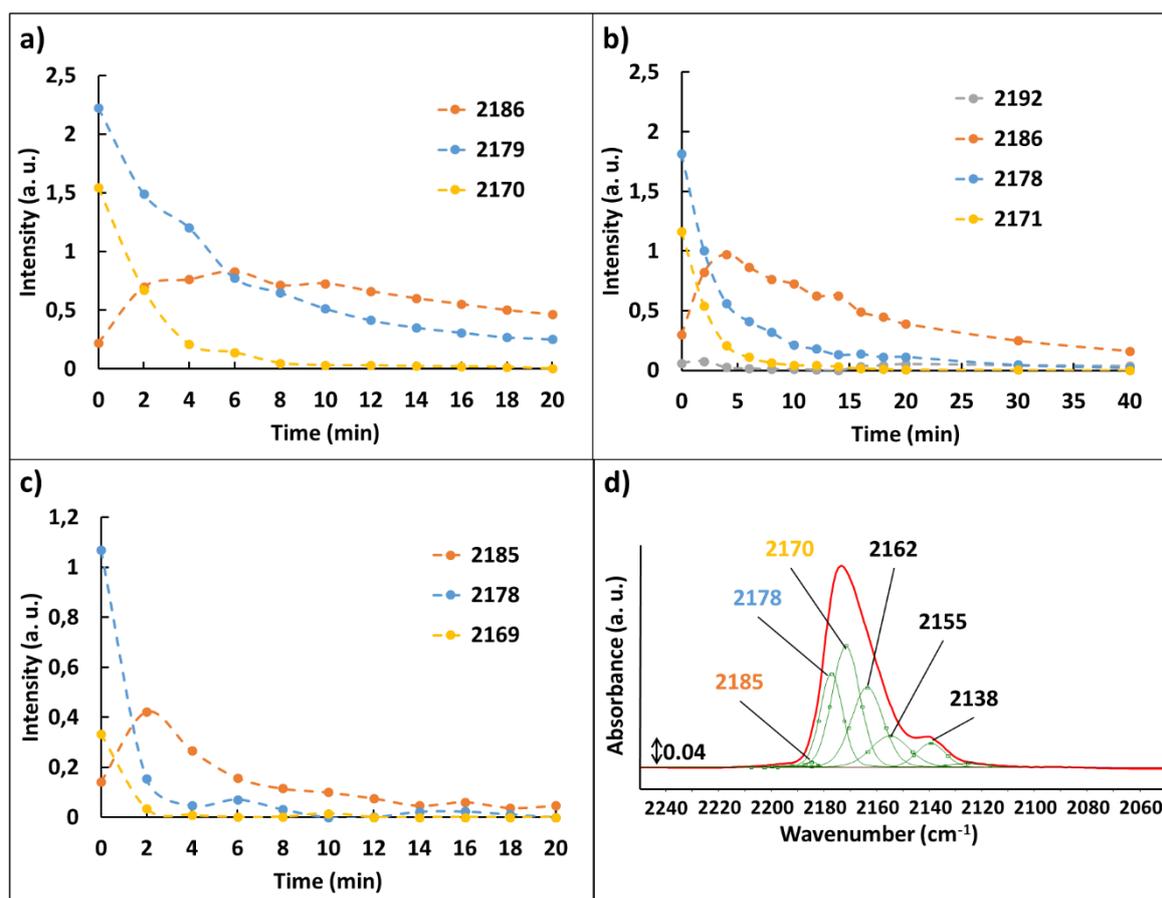


Figure IV-11 : Evolution de l'aire de trois composantes déterminées par décomposition des bandes FTIR pendant la désorption du CO sous vide pour les échantillons a)  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$ , b)  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  et c)  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$ . d) Exemple de décomposition des bandes spectrales.

b) Etude de la réactivité basique des catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$

Même si la nature des sites exposés en surface pour les systèmes bi-phasiques semble très peu différer de celle observée pour les matériaux constitués uniquement de la solution solide d'hydroxyapatite au vanadium, une étude de la réactivité basique a été effectuée à l'aide de la réaction modèle de conversion du MBOH pour les échantillons de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ .

Les résultats décrits dans la **Figure IV-12** sont corrigés des variations de surfaces spécifiques par rapport à l'échantillon de référence  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-per}$ . Tout comme pour la série de catalyseurs précédente, les matériaux de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  présentent une réactivité exclusivement basique avec la formation d'acétone et d'acétylène uniquement.

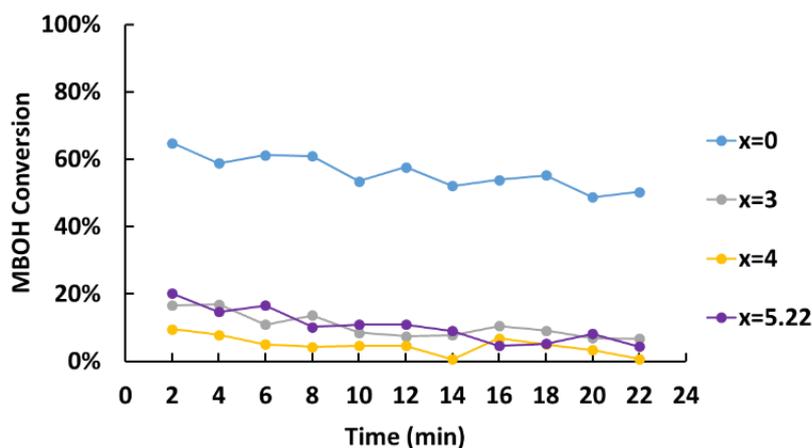


Figure IV-12 : Conversion du MBOH en fonction du temps et de la valeur de  $x$  (après correction des variations de surface spécifiques).

Pour les matériaux constitués uniquement d'une solution solide ( $x < 4$ ), contrairement au système de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ , l'incorporation de vanadium dans la structure apatitique réduit sensiblement la réactivité basique en passant de 50 % de conversion pour  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-per}$  à 7 % pour  $\text{V}_3\text{-HAp-pH-per}$  après 20 minutes de réaction. La moindre réactivité basique de  $\text{V}_3\text{-HAp-pH-per}$  par rapport à  $\text{V}_3\text{-HAp-pH-9}$  pourrait être liée à son caractère sous stœchiométrique ( $\text{Ca}/(\text{P} + \text{V})$  de 1.59 *versus* 1.66). En effet, il est généralement observé que la sous stœchiométrie entraîne une baisse de la basicité<sup>27-29</sup>. De plus, l'enrichissement de la surface en calcium contribue également à diminuer la réactivité basique<sup>30</sup>. En présence du mélange de phases ( $4 \leq x \leq 6$ ), la réactivité basique des systèmes chute drastiquement avec de faibles niveaux de conversion (inférieurs à 20 %) et ce, dès les premières minutes de réaction, sans doute en lien avec l'enrichissement de la surface en calcium<sup>30</sup>.

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

La croissance au sein des mélanges bi-phasiques d'une phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , elle-même terminée par des ions calcium, contribue, du fait de la modification d'acidité associée, à la diminution de la réactivité basique. De plus, la réactivité basique mesurée ici ne correspond pas à l'état réel de la surface dans les conditions de réaction d'ODHP.

Les caractérisations de la couche superficielle (XPS) ou de l'extrême surface (adsorption de sonde et réaction modèle) révèlent non seulement un déficit en vanadium mais aussi un excédent en calcium. Cet enrichissement en calcium est responsable d'une diminution drastique de la réactivité basique vis-à-vis du MBOH. D'après les conclusions du chapitre précédent, ceci devrait contribuer à limiter les performances en ODHP du propane. De meilleures performances en ODHP ont été cependant obtenues par ces catalyseurs bi-phasiques. La question de l'origine des meilleures performances de ce système reste ouverte. Nous avons poursuivi notre travail sur la caractérisation de ce système bi-phasique par l'étude des effets de synergie dus à la coexistence de ces deux phases.

#### IV. Relation entre structure et réactivité

Des différences de réactivité en ODHP ont été observées entre les deux séries de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  et  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  sans pour autant que les caractérisations de l'état de surface n'apportent d'éléments probants susceptibles d'expliquer l'amélioration des performances observées pour les mélanges bi-phasiques. Dans le cas du système VMgO, l'origine des performances de ce système avait été attribuée à la formation *in situ* de la phase  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  identifiée comme étant la phase active au sein du mélange de phase obtenu<sup>2, 8, 31</sup>. Certains auteurs ont aussi évoqué une possible synergie entre la phase  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  et  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ <sup>31</sup>, voir avec MgO, ce dernier étant présent en excès dans les compositions les plus performantes<sup>15, 31-33</sup>. Nous vérifierons dans cette partie s'il existe des éléments pour certains catalyseurs de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  susceptibles de supporter l'hypothèse d'une synergie entre les deux phases. En particulier, quelle particularité structurale pourrait expliquer l'exaltation de la conversion observée dans le cas du catalyseur  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  ? Si l'activation de la liaison C-H du propane nécessite l'implication de sites basiques  $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$  en surface de la phase hydroxyapatite, qu'apporte la présence simultanée de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  ? Pour approfondir les points précédents, différentes compositions vont être étudiées plus en détail. Pour cela, nous allons dans un premier temps comparer nos résultats à ceux obtenus dans

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

le cas de mélanges mécaniques constitués des deux phases identifiées au sein de la série  $\text{V}_x$ -HAp-pH-per. Cette approche requiert donc une quantification préalable des deux phases présentes au sein des systèmes bi-phasiques. Dans un second temps, l'architecture du mélange et l'intimité entre les deux phases seront étudiées aux différentes échelles (des échelles micro, nano à l'Angström) en mettant en œuvre des techniques de caractérisation complémentaires telles que la microscopie électronique à transmission, la RMN et la RPE.

### 1. Quantification des mélanges de phases par affinements Rietveld

On rappelle, qu'il a été rapporté dans le **chapitre II** que les catalyseurs  $\text{V}_3$ -HAp-pH-per et  $\text{V}_6$ -HAp-pH-per sont constitués d'une phase unique,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$  ou  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , respectivement, alors que les compositions intermédiaires contiennent un mélange de phases. A partir des diffractogrammes RX de la série de catalyseurs  $\text{V}_x$ -HAp-pH-per, les pourcentages massiques des deux phases contenues dans les matériaux bi-phasiques ( $x = 4$  et  $x = 5,22$ ) ont pu être déterminés par la méthode d'affinement Rietveld<sup>34, 35</sup>. Les affinements obtenus sont présentés dans la **Figure IV-13**.

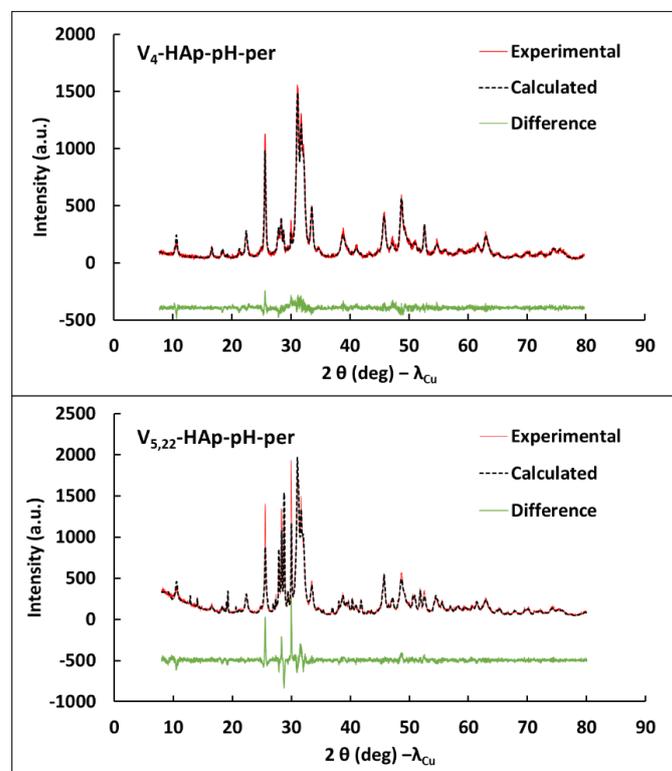


Figure IV-13 : Affinements Rietveld des diffractogrammes DRX des matériaux  $\text{V}_4$ HAp-pH-per (facteur de Bragg  $R = 7,53$ ,  $\chi^2 = 5,29$ ) et  $\text{V}_{5,22}$ HAp-pH-per (facteur de Bragg  $R = 7,63$ ,  $\chi^2 = 5,84$ ). Les lignes rouge, noir et verte représentent les données mesurées, calculées et différences respectivement.

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Le catalyseur  $\text{V}_4$ -HAp-pH-per est constitué à 95 % de la solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_4(\text{OH})_2$  et à 5 % de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Le matériau  $\text{V}_{5,22}$ -HAp-pH-per est pour sa part composé à 66 % de la solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{VO}_4)_y(\text{OH})_2$  où la valeur de  $y$  est inférieure à la valeur de  $x$  nominale attendue ( $y \sim 4$ , selon les résultats de l'affinement Rietveld) et à 34 % de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Notons que, d'après ces analyses, la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  n'est jamais la composante majoritaire au sein des catalyseurs bi-phasiques de la série  $\text{V}_x$ -HAp-pH-per, présentant des valeurs de  $x$  égales à 4 et 5,22.

## 2. Comparaison des performances catalytiques avec un mélange mécanique

Il a été montré que le matériau présentant les meilleures performances catalytiques en ODHP est celui comprenant 5 % de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  ( $\text{V}_4$ -HAp-pH-per, **Figure IV-2**). Lorsque la teneur de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  augmente à 34 % au sein du matériau, la conversion en propane chute à 2,8 % (**Figure IV-2**) alors que la sélectivité élevée en propène de 43 % à 450 °C est conservée (dans les conditions de test correspondant à  $F_{\text{total}} = 12,5 \text{ ml/min}$ ,  $W/F = 8 \text{ mg.min.ml}^{-1}$  et  $P(\text{C}_3\text{H}_8)/P(\text{O}_2) = 3,6$ ). Ainsi, les proportions relatives de ces deux phases influencent de manière très significative le niveau de conversion. En fait, cette tendance apparaît cohérente avec le fait que l'oxy-hydroxyapatite associée à la solution solide serait responsable de l'activation du propane alors que la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  favoriserait la sélectivité. Dans le but de comprendre le mode de fonctionnement de ces catalyseurs multiphasiques, les performances catalytiques en ODHP du système  $\text{V}_{5,22}$ -HAp-pH-per sont comparées à celles de mélanges mécaniques constitués de ces phases pures associées dans des proportions correspondantes, soit 34 % de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  et 66 % de solution solide au vanadium.

Le protocole de mise en œuvre des mélanges mécaniques consiste à mettre en contact les différentes phases par broyage au mortier avant de traiter thermiquement le mélange à 500 °C sous flux d'argon (150 ml/min). La solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  utilisée provient de l'échantillon  $\text{V}_{5,22}$ -HAp-pH-9 (20  $\text{m}^2/\text{g}$ ) tandis que pour la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , deux matériaux d'origine différente seront considérés : le catalyseur  $\text{V}_6$ -HAp-pH-per, dont les caractérisations ont montré qu'il s'agissait d'une phase pure  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , et un matériau  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  synthétisé d'après le protocole adapté de Gao et al <sup>4</sup> (supplementary information, **Chap II**). Rappelons qu'indépendamment de la méthode de synthèse, les surfaces spécifiques obtenues pour les systèmes  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sont très faibles ( $\leq 3 \text{ m}^2/\text{g}$ ). La caractérisation par DRX des

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

mélanges mécaniques formés attestent que la structure des deux phases incorporées dans le mélange n'est pas affectée par le traitement thermique post broyage.

Les performances catalytiques obtenues pour les mélanges mécaniques pour la réaction d'ODHP à 450 °C dans les conditions  $F_{\text{total}} = 12,5 \text{ ml/min}$ ,  $W/F = 6 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{ml}^{-1}$  et  $P(\text{C}_3\text{H}_8)/P(\text{O}_2) = 3,5$ , sont rapportées sur la **Figure IV-14** et comparées à celles obtenues pour le catalyseur bi-phasique  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$ .

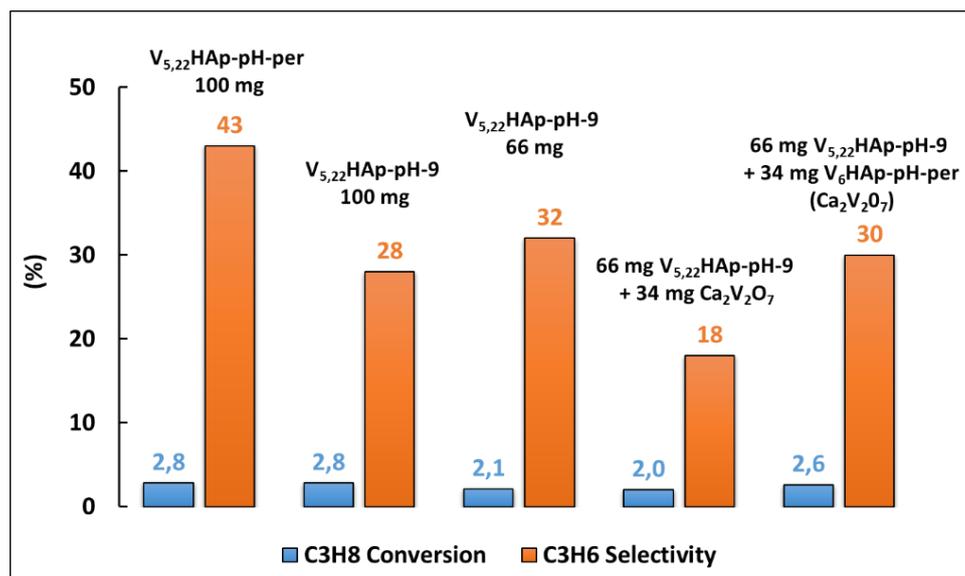


Figure IV-14 : Comparaison des performances catalytiques en ODHP à 450 °C du catalyseur bi-phasique  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  avec les mélanges mécaniques.  $F_{\text{total}} = 12,5 \text{ ml/min}$ ,  $W/F = 6 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{ml}^{-1}$  et  $P(\text{C}_3\text{H}_8)/P(\text{O}_2) = 3,5$ .

Comme mentionné précédemment, pour 100 mg de catalyseur, le matériau  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$  est moins sélectif en propène que le système bi-phasique  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  pour une conversion identique. Pour mieux appréhender les effets respectifs des deux phases au sein du mélange bi-phasique et des mélanges mécaniques, les performances catalytiques de la solution solide au vanadium introduite dans les mélanges mécaniques ont aussi été évaluées (66 mg du catalyseur  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$ ). La diminution de la masse du catalyseur  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$  de 100 à 66 mg entraîne une diminution de la conversion en propane de 2,8 à 2,1 % alors que la sélectivité en propène demeure pratiquement constante (**Figure IV-14**). Il est important de préciser que les performances catalytiques en ODHP de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sont très faibles (**Figure IV-2**) dans ces conditions.

Pour les mélanges mécaniques, indépendamment de l'origine de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , la conversion en propane reste du même ordre de grandeur que celles mesurées pour le système bi-phasique  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  ou pour le système présentant uniquement la fraction

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

correspondante de la solution solide (66 mg de  $\text{V}_{5,22}$ -HAp-pH-9). De même, la sélectivité en propène reste du même ordre de grandeur que celle obtenue avec la seule solution solide (~30%), voire inférieure (18 %) dans le cas de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  synthétisé selon la méthode de Gao et al.<sup>4</sup>. D'après la **Figure IV-15**, le comportement catalytique des mélanges mécaniques en fonction de la température de réaction est identique à celui des composés de référence puisqu'une élévation de la température provoque une augmentation de la conversion en propane alors que la sélectivité en propène demeure constante.

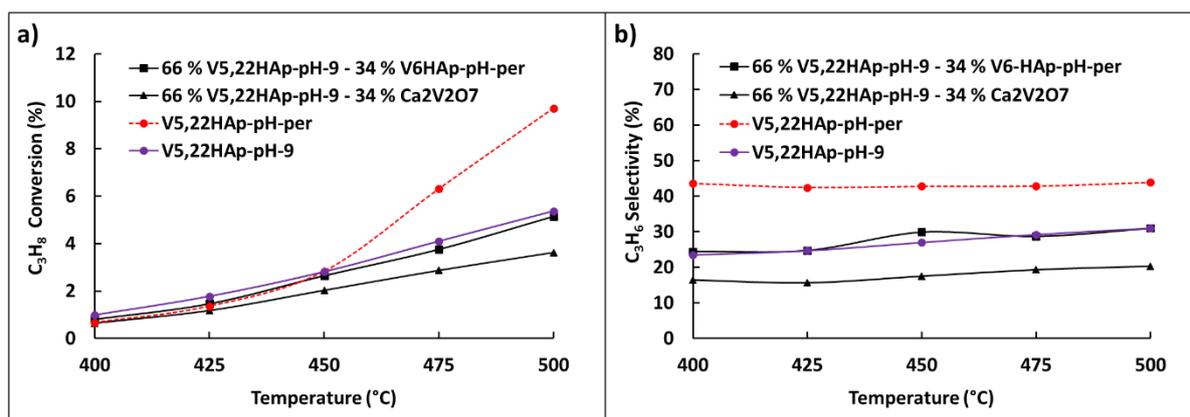


Figure IV-15 : Comparaison de a) la conversion en propane et b) de la sélectivité en propène en fonction de la température pour les matériaux  $\text{V}_{5,22}$ -HAp-pH-per,  $\text{V}_{5,22}$ -HAp-pH-9 et les mélanges mécaniques (▲), (■).

Les performances obtenues pour les mélanges mécaniques ne parviennent pas à égaler celles obtenues pour le système bi-phasique  $\text{V}_{5,22}$ -HAp-pH-per. On rappelle cependant que de nombreuses études montrent que des mélanges mécaniques peuvent conduire à un effet de synergie avec des propriétés catalytiques remarquablement différentes de celles des constituants individuels considérés séparément. En général, de tels effets résultent de la formation d'une nouvelle phase ou d'espèces actives au cours de la réaction catalytique,<sup>36, 37</sup> ce qui n'est pas le cas dans cette étude. Dans d'autres cas, comme pour les mélanges  $\text{MgMoO}_4$ - $\text{MoO}_3$ <sup>38</sup> ou encore  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ <sup>39</sup>, l'amélioration des performances catalytiques est liée à une modification des propriétés redox du système en présence d'une phase secondaire, l'association des deux phases jouant un rôle complémentaire dans les échanges redox (donneur et accepteur d'espèces oxygène). Une telle synergie suppose toutefois que le traitement thermique ait permis un contact intime entre ces phases.

Ainsi, dans notre cas, au sein des mélanges mécaniques, l'absence de synergie signifie que l'intimité des phases n'a pas été obtenue par le traitement thermique post broyage. En effet, l'effet bénéfique de la présence simultanée des deux phases ne s'exprime que lorsque les deux

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

phases sont formées simultanément. Du fait de la modification du pH au cours de l'étape de maturation des particules d'hydroxyapatite, la nucléation et la croissance de la phase secondaire  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  interviennent. Pour caractériser le contact entre ces deux phases et l'existence éventuelle d'une interface bien définie, les échantillons seront caractérisés par microscopie électronique à transmission.

### 3. Analyse par microscopie électronique

#### a) Calibration de la sonde EDX

Les matériaux de la série  $\text{V}_x$ -HAp-pH-per ont été observés par Microscopie Electronique en Transmission (MET). Afin de discriminer les différentes phases contenues dans les mélanges bi-phasiques, des analyses chimiques en spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (X-EDS ou plus simplement EDX) ont été réalisées en sondant des zones délimitées de particules observées par ailleurs en haute résolution (HR-TEM). La calibration du détecteur a pu être validée par les analyses quantitatives des éléments Ca, P et V, effectuées sur les phases pures  $\text{V}_{5,22}$ -HAp-pH-9 et  $\text{V}_6$ -HAp-pH-per ( $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ) (**Figure IV-16**).

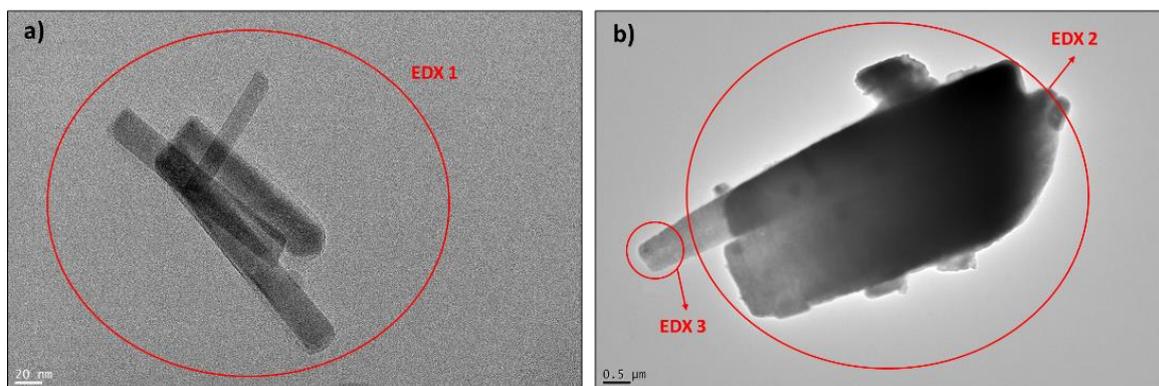


Figure IV-16 : Images HR-TEM des catalyseurs a)  $\text{V}_{5,22}$ -HAp-pH-9 à l'échelle de 20 nm et b)  $\text{V}_6$ -HAp-pH-per à l'échelle de 0,5  $\mu\text{m}$  et indication des zones sondées EDX 1, EDX 2 et EDX 3 pour les analyses EDX.

En comparaison des bâtonnets obtenus pour les solutions solides d'HAp substituées au vanadium (**Figure IV-16-a**), les particules de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sont à la fois de forme moins bien définie et de taille beaucoup plus grande (**Figure IV-16-b**).

Tableau IV-5 : Comparaison des rapports atomiques Ca/(P+V) déterminés par analyse ICP et EDX.

Pourcentage atomique (%)	Ca/(P+V) <sub>ICP</sub>	Ca/(P+V) <sub>EDX</sub>
V <sub>5,22</sub> -HAp-pH-9		
EDX 1	1,67	1,68
V <sub>6</sub> -HAp-pH-per		
EDX 2		1,00
EDX 3	1,02	0,96

Le **Tableau IV-5** montre que le rapport Ca/(P+V) calculé à partir des pourcentages atomiques de l'analyse EDX 1 appliquée sur les particules se présentant sous la forme de bâtonnets du système V<sub>5,22</sub>-HAp-pH-9 est conforme à celui déterminé par analyse ICP (Ca/(P+V) = 1,67). De même, pour le matériau V<sub>6</sub>-HAp-pH-per, les deux zones sondées correspondant respectivement à une zone large (EDX 2) et à une zone focalisée sur l'extrémité d'une particule de terminaison en forme de bâtonnet (EDX 3), conduisent à un ratio très voisin de celui obtenu par ICP, et conforme à la stœchiométrie de la phase Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

b) Caractérisation de la série de catalyseurs V<sub>x</sub>-HAp-pH-per par microscopie électronique et analyse EDX

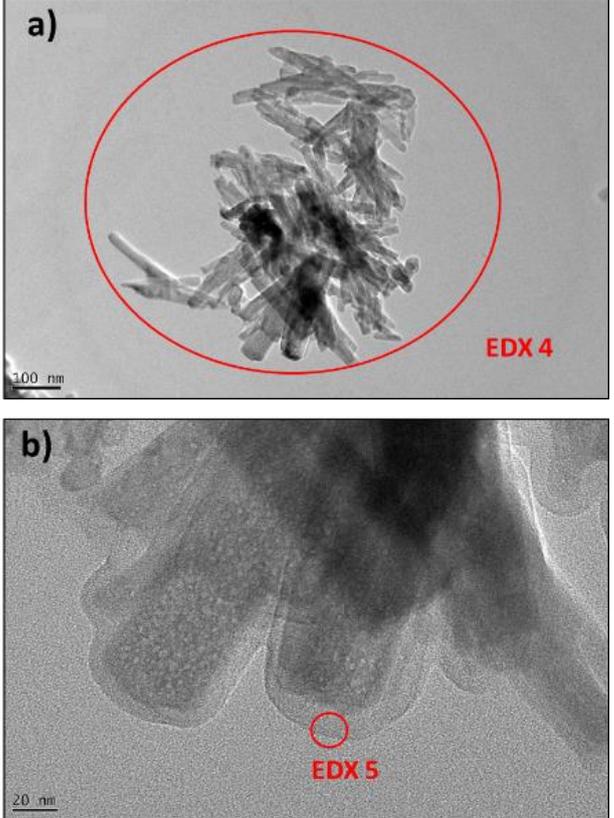
Dans cette étude, nous nous intéressons à l'évolution des rapports Ca/V qui permettra de distinguer les zones associées à la présence de la solution solide et / ou de la phase Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Les rapports obtenus par EDX sont discutés en lien avec les données attendues quant à la composition globale du matériau, constitué soit exclusivement de la solution solide Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>, soit d'un mélange bi-phasique dont les proportions relatives ont été déterminées par affinement Rietveld. Les rapports (Ca/V)<sub>attendu</sub> valent respectivement 10/x ou (10/y \* % solide + 1 \* % CaV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), avec y ≤ x. Le **Tableau IV-6** met en perspectives les images TEM et les analyses EDX associées pour certains catalyseurs V<sub>x</sub>-HAp-pH-per.

Dans le cas de x = 3,5 et x = 4,5, il n'y a pas eu d'affinement de Rietveld réalisé. Pour x = 3,5, compte tenu de l'absence de raies de diffraction supplémentaires par rapport à celles de la solution solide, on peut formuler l'hypothèse que le matériau ne serait constitué que de la

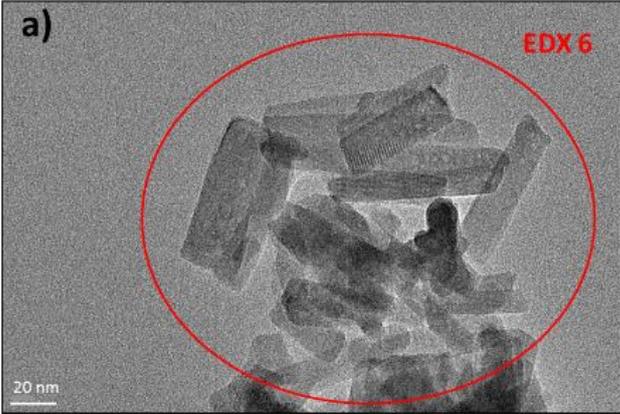
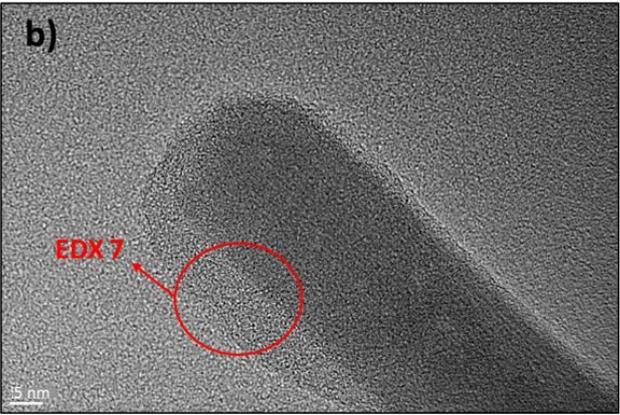
Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

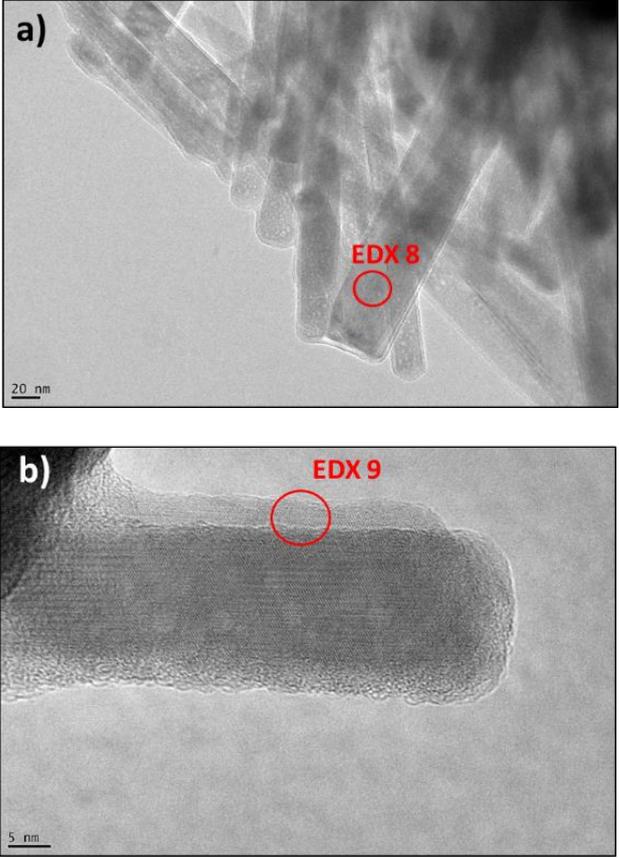
seule solution solide, même si on ne peut exclure a priori la présence d'une phase non cristallisée. Par contre, le diffractogramme RX de  $\text{V}_{4,5}\text{-HAp-pH-per}$  présente des raies caractéristiques de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .

Tableau IV-6 : Images TEM de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  et analyses EDX correspondantes comparées aux valeurs attendues selon la composition globale issue des études DRX (et affinements de Rietveld).

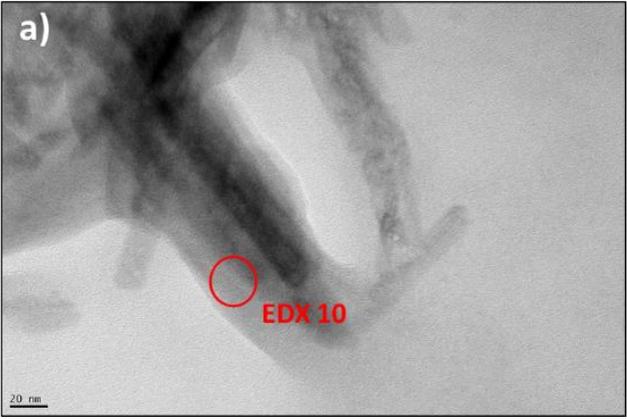
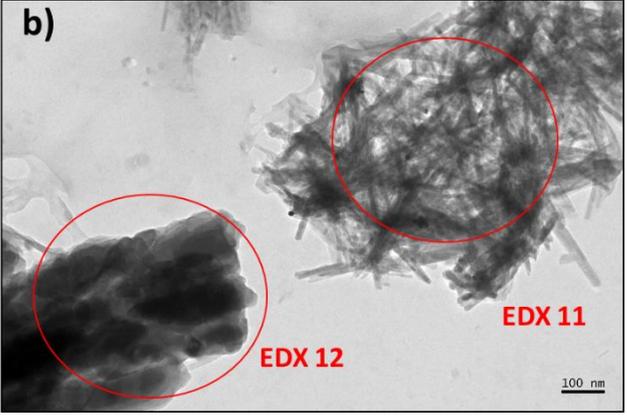
$\text{V}_{3,5}\text{-HAp-pH-per}$ A priori Solution-solide	$(\text{Ca}/\text{V})_{\text{attendu}}$ 2,86
	$(\text{Ca}/\text{V})_{\text{EDX}}$ 2,5  2,58
<p>Les rapports (Ca/V) mesurés par EDX sur deux zones distinctes dont la première englobe une large zone et la seconde est centrée sur une extrémité d'un bâtonnet, sont inférieurs au rapport attendu dans l'hypothèse formulée de la présence unique de la solution solide. Cela indique un excédent relatif en vanadium.. La présence d'une couche fine non cristalline aux extrémités des bâtonnets, jamais observé dans le cas de la série <math>\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}</math>, pourrait traduire la présence de zones plus riches en vanadium au sein de ce catalyseur.</p>	

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

<p>V<sub>4</sub>-HAp-pH-per : 95 % sol .sol. + 5 % <math>\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7</math></p>	<p><math>(\text{Ca}/\text{V})_{\text{attendu}}</math> 2,425</p>
<p>a)</p>  <p>b)</p> 	<p><math>(\text{Ca}/\text{V})_{\text{EDX}}</math>  2,47   2,04</p>
<p>Le matériau se présente toujours sous forme de bâtonnets et l'analyse EDX 6 d'une large zone est conforme à ce qui est attendu d'après la composition globale du matériau estimée par affinement de Rietveld. Par contre, on observe là encore une couche autour des bâtonnets et si on focalise l'analyse sur une telle zone (EDX 7), sans pour autant pouvoir exclure une contribution du bâtonnet compte tenu du large diamètre de la zone d'analyse EDX (~ 10 nm), le rapport Ca/V mesuré diminue de manière très significative. Cela oriente vers une composition du bâtonnet et de la gangue associée respectivement à la solution solide et à la phase <math>\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7</math>.</p>	

V <sub>4,5</sub> -HAp-pH-per	$(\text{Ca}/\text{V})_{\text{attendu}}$ ?
	$(\text{Ca}/\text{V})_{\text{EDX}}$  1,96    2,01
<p>Par rapport au rapport théorique estimé sur l'hypothèse de la seule solution solide (<math>\text{Ca}/\text{V} = 2,22</math>), les analyses EDX réalisées sur différentes zones donnent des rapports inférieures. Cela renforce la probabilité de présence, outre de la solution solide, de la phase <math>\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7</math>. C'est d'ailleurs cohérent avec la présence d'une couche à la périphérie de tous les bâtonnets (a, b).</p>	

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

<p style="text-align: center;"><math>\text{V}_{5,22}</math>-HAp-pH-per 66 % sol .sol. + 34 % <math>\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7</math></p>	<p style="text-align: center;"><math>(\text{Ca}/\text{V})_{\text{attendu}}</math> 1,99</p>
<p><b>a)</b></p>  <p><b>b)</b></p> 	<p style="text-align: center;"><math>(\text{Ca}/\text{V})_{\text{EDX}}</math> 2,07</p> <p style="text-align: center;">2,43</p> <p style="text-align: center;">0,92</p>
<p>Contrairement aux compositions moins riches en vanadium, cet échantillon est moins homogène et présente trois types de zones. Dans la première zone, la plus caractéristique de l'ensemble de l'échantillon, coexistent des bâtonnets avec une épaisse gangue. L'analyse EDX 10 de cette zone est en bon accord avec la valeur attendue en prenant en compte la composition moyenne globale.</p> <p>On peut aussi distinguer une seconde zone constituée très majoritairement d'amas de bâtonnets, dont l'analyse EDX 11 est cohérente avec la composition nominale de la solution solide <math>\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{VO}_4)_4(\text{OH})_2</math> déterminé par affinement Rietveld. Enfin, une troisième zone est associée à des particules plus grosses et de morphologie comparable à celle observée pour le catalyseur <math>\text{V}_6</math>-HAp-pH-per (<b>Figure IV-16 b</b>). Le rapport <math>(\text{Ca}/\text{V})</math> obtenu (EDX 12) confirme d'ailleurs le lien avec la phase <math>\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7</math>.</p>	

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Ainsi, l'observation de ces différents catalyseurs par TEM montre la formation d'une gangue sur le pourtour de bâtonnets dont l'épaisseur croît de  $x = 3$  à  $x = 5,22$ . Les analyses EDX associées indiquent que les bâtonnets seraient constitués de solutions solides d'hydroxyapatite modifiée par du vanadium, alors que la couche qui les entoure serait constituée de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Dans les conditions de synthèse appliquées pour la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ , il semble donc que l'enrichissement de la surface des particules en calcium pourrait favoriser la croissance de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sous forme d'une « gangue » et ce dès la valeur de  $x = 3,5$ .

Nous avons ensuite tenté de caractériser la zone où est présente la gangue par HR-TEM. Nous n'avons pu mettre en évidence dans cette zone des franges de diffraction que dans le cas de  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  (**Figure IV-17 a et b**) et, ce bien que l'épaisseur de la couche soit plus limitée que pour les compositions comportant davantage de vanadium. Des transformations de Fourier sur les différentes zones (bâtonnet ou gangue) de la micrographie HR-MET ont été réalisées (**Figure IV-17 c**). Sur le cœur de la particule en forme de bâtonnet, une périodicité spatiale est observée sur les franges de diffraction, correspondant à une distance  $d = 2,63 \text{ \AA}$ , caractéristique d'une orientation hkl suivant l'axe [202] et un angle de  $-8,1^\circ$  par rapport à l'axe horizontal de la transformée de Fourier. Concernant la « gangue », la distance  $d = 2,73 \text{ \AA}$  visualisée pourrait correspondre aux plans [012], [201] ou [221] de la phase cristalline  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  avec un angle de  $-5,6^\circ$ . Entre ces deux familles de plans, la désorientation mesurée sur la transformée de Fourier est inférieure à  $3^\circ$ , ce qui atteste d'une croissance épitaxiale de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sur les extrémités des bâtonnets d'hydroxyapatite. Cette étude haute résolution de microscopie électronique démontre qu'il y a au sein de l'échantillon  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  plus qu'une proximité intime entre les deux phases cristallines, avec l'existence d'une interface cohérente entre ces deux phases.

Contrairement au cas des mélanges mécaniques pour lesquels il n'existe pas de contact proche entre les différentes particules cristallines constitutives du mélange (**Annexe IV-1**), il existe manifestement, dans les mélanges bi-phasiques de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ , une grande intimité du fait de la croissance de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sur les pourtours des bâtonnets d'hydroxyapatite. Cette grande proximité participe très certainement à l'origine de l'amélioration des performances au sein de cette série. Toutefois, il est important de souligner, qu'au-delà du contact intime, c'est précisément l'échantillon pour lequel une interface cohérente a pu être mise en évidence,  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$ , qui présente un optimum de rendement en propène (**Figure IV-2**).

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

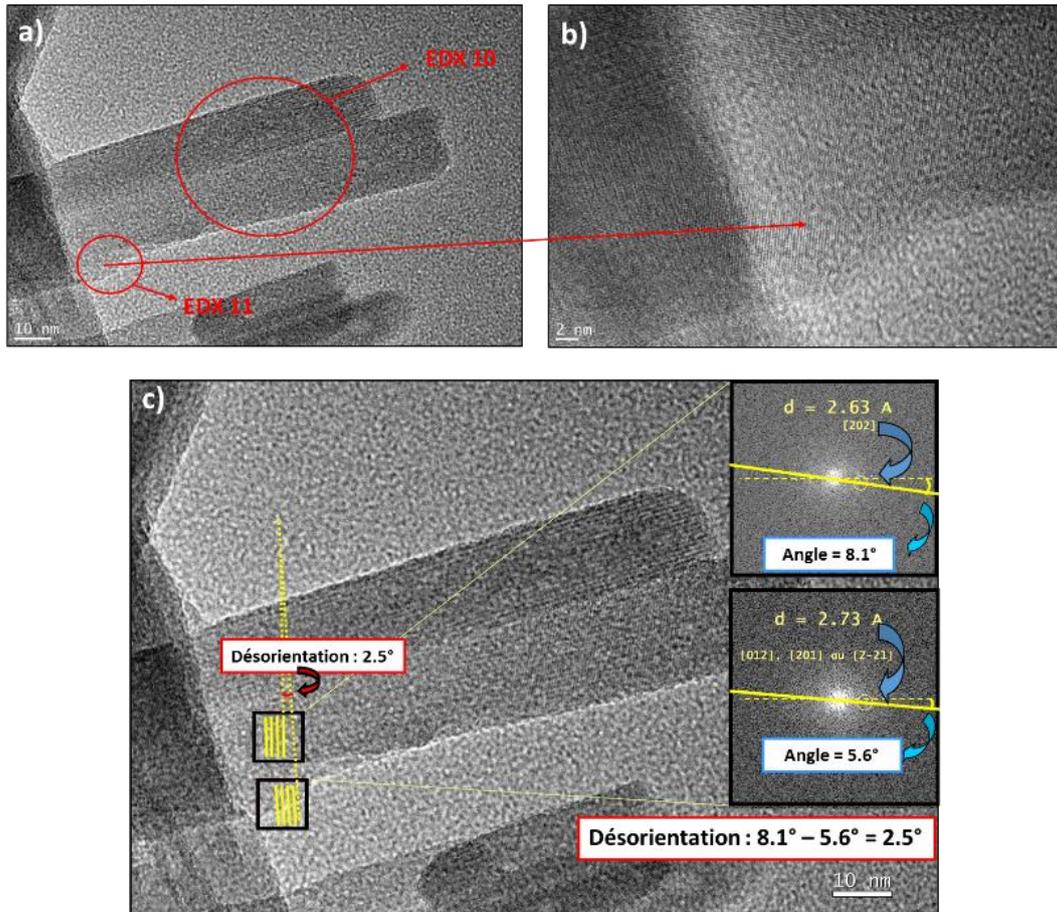


Figure IV-17 : Micrographies HR-MET en champ clair du matériau  $\text{V}_4$ -HAp-pH-per représentant la croissance épitaxiale de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sur une échelle de a) 10 nm, b) 2 nm et c) comparaison des transformations de Fourier.

En résumé, les affinements Rietveld réalisés sur les catalyseurs bi-phasiques  $\text{V}_4$ -HAp-pH-per et  $\text{V}_{5,22}$ -HAp-pH-per ont permis de quantifier les proportions relatives de la solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{VO}_4)_y(\text{OH})_2$  et de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Au sein des systèmes bi-phasiques, la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  reste minoritaire, de 5 à 34 % massique pour  $x = 4$  et 5,22, respectivement. Pour comprendre le mode de fonctionnement de ces systèmes bi-phasiques, une étude comparative de la réactivité en ODHP du catalyseur  $\text{V}_{5,22}$ -HAp-pH-per et des mélanges mécaniques associant les phases pures dans les mêmes proportions a été réalisée. Quelle que soit la méthode de synthèse du composé  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  utilisée, les performances catalytiques des mélanges mécaniques sont toujours inférieures à celles obtenues par le mélange bi-phasique, ce qui souligne une synergie inhérente aux conditions de synthèse du matériau. En effet, une grande intimité de contact entre la solution solide d'hydroxyapatite au vanadium et  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  a été mise en évidence par des études de microscopie électronique, couplées à des analyses EDX. La phase

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

$\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  se forme au contact des bâtonnets de la solution solide d'hydroxyapatite, sous la forme d'une gangue qui s'épaissit progressivement avec l'augmentation de la valeur de  $x$ . En outre, pour les plus fortes teneurs en vanadium des zones d'amas de particules de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  séparées sont observées, ce qui explique les plus faibles surfaces spécifiques et les plus faibles performances catalytiques de ces catalyseurs. C'est seulement dans le cas de  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$ , qui présente une épaisseur limitée de la gangue autour des bâtonnets d'hydroxyapatite, que l'organisation semble optimale avec d'une part la détection de franges de diffraction et une composition fournie par EDX qui sont compatibles avec la formation de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  cristallin et, d'autre part, la mise en évidence d'une interface cohérente entre les deux phases. On peut proposer qu'au cours de la préparation, le changement de pH pendant la synthèse induit une croissance épitaxiale de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sur la solution solide d'hydroxyapatite. L'optimum de performances catalytiques en ODHP obtenu pour cette composition semble montrer que, au-delà de la teneur en  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , c'est l'existence de l'interface cohérente qui est primordiale pour le bon fonctionnement de ce catalyseur.

#### 4. Structure de l'interface

La microscopie électronique a révélé l'existence d'une grande intimité entre les phases des systèmes bi-phasiques, une interface cohérente ayant été mise en évidence dans le cas du catalyseur  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  qui présente un optimum de rendement en propène. Il apparaît donc important d'analyser plus en détail l'organisation de cette interface.

##### a) RMN du solide

Nous avons souligné que la RMN du solide permet une caractérisation fine des hydroxyapatites substituées par le vanadium, mais aussi de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , les signatures du vanadium au sein de ces deux phases étant clairement différenciées (**Chap. II, figure II-7**). Notre objectif ici est d'étudier plus précisément la proximité spatiale de ces phases, en mettant en œuvre des expériences de corrélation hétéro- et homo-nucléaires. En particulier, ces expériences permettront d'évaluer la proximité du phosphore avec celle du vanadium ( $^{51}\text{V}\text{-}^{31}\text{P}$  D-HMQC) et de différentes espèces du vanadium entre elles par RMN à double quanta ( $^{51}\text{V}$  DQ/SQ). Cette étude requiert au préalable l'obtention de spectres par polarisation directe du phosphore ( $^{31}\text{P}$ -DP) alors que dans le chapitre II, seuls des spectres  $^{31}\text{P}$  CPMAS ont été présentés (**Annexe IV-2**).

i. RMN du phosphore par polarisation directe ( $^{31}\text{P}$ -DP)

Les expériences permettant d'acquérir des données quantitatives en polarisation directe du phosphore sont très longues. En effet, il est nécessaire d'appliquer un temps de répétition correspondant à  $\sim 5 \times T_1$ , et pour les HAp, cette valeur  $T_1$  du temps de relaxation spin-réseau du phosphore peut être supérieur à plusieurs dizaines, voire centaines, de secondes<sup>40, 41</sup>. Sachant que l'on dispose déjà, par d'autres techniques, de la quantification des différents éléments (ICP) et des phases constitutives des systèmes (affinements Rietveld), nous avons choisi d'utiliser des conditions d'enregistrement identiques. Cette approximation permet en général, un bon suivi des tendances quantitatives au sein d'une série homogène d'échantillons.

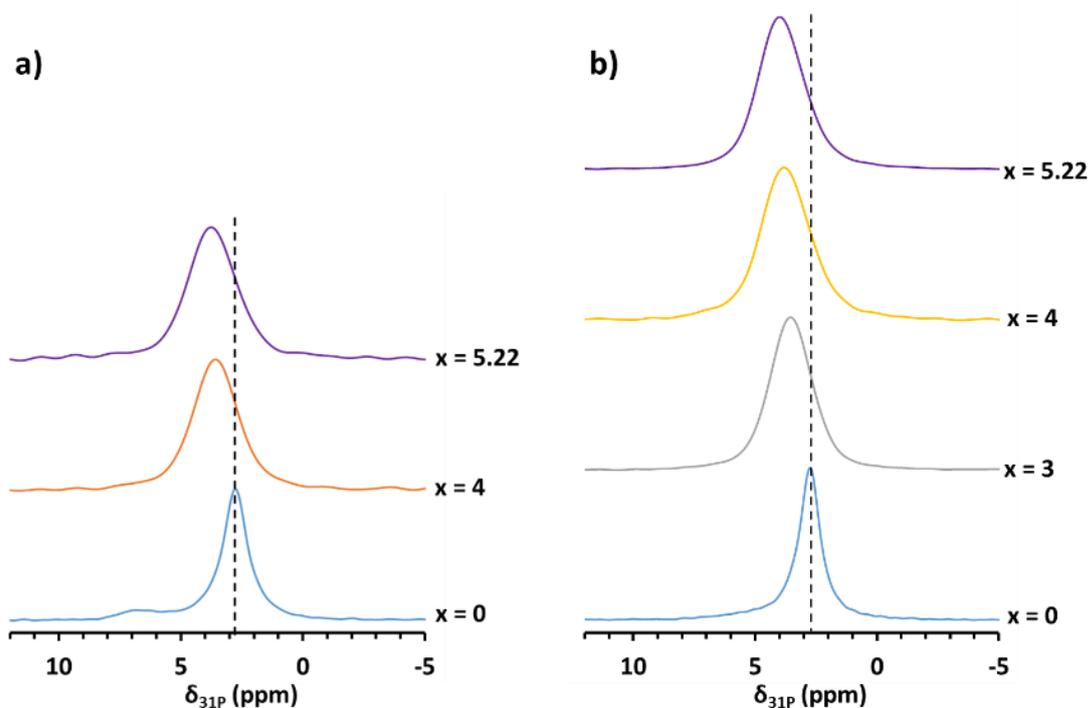


Figure IV-18 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$ -DP enregistrés pour une sélection de catalyseurs des séries a)  $\text{V}_x$ -HAp-pH-9 et b)  $\text{V}_x$ -HAp-pH-per. (Spectres normalisés sur les HAp de référence  $x = 0$ , pour un temps de relaxation de 10 s).

Les spectres de la **Figure IV-18** présentent les caractéristiques qualitatives déjà rapportées dans le chapitre II, à savoir : i) un signal principal  $^{31}\text{P}$  fin à 2,8 ppm pour les HAp de référence  $\text{V}_0$ -HAp-pH-9 et  $\text{V}_0$ -HAp-pH-per, caractéristique du haut degré de cristallinité de ces échantillons, ii) une augmentation du déplacement chimique du phosphore  $\delta_{31\text{P}}$  de 2,8 ppm ( $x = 0$ ) à 4 ppm ( $x = 5,22$ ) lorsque la valeur de  $x$  augmente sur les spectres normalisés au sein de chaque série (par rapport au composé de référence sans vanadium  $x = 0$ ), iii) des signaux plus larges avec des largeurs à mi-hauteur croissantes avec la quantité de vanadium contenue dans l'échantillon. Cela confirme la présence de la solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

pour des valeurs de  $x$  intermédiaires avec des environnements différents autour des groupements phosphate (modification du nombre de groupements vanadate avec la valeur de  $x$ ).

Comme attendu, la **Figure IV-19** montre que pour des spectres sans normalisation au sein de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ , l'intensité du signal du phosphore diminue quand la teneur en vanadium augmente. En revanche, cette tendance n'est pas observée pour la seconde série d'échantillons (**Figure IV-20 a**). L'application d'un temps de répétition de 450 s au lieu de 10 s (**Figure IV-20 b**), permet d'observer un signal du  $^{31}\text{P}$  de  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  d'intensité inférieure à celui du matériau non substitué  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-per}$ . On peut toutefois noter que l'intégrale de ce signal pour  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  (23% de celle du signal de référence mesuré pour  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-per}$ ) demeure supérieure à celle attendue pour ce matériau sur la base de son taux de substitution en vanadium ( $5,22/6 = 13\%$ ). Cette différence est attribuée au fait qu'un temps de répétition de 450 s n'est toujours pas suffisant pour que le spectre enregistré pour  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-per}$  soit quantitatif. Ce résultat rend compte d'une perturbation du temps de relaxation du phosphore au sein de cette série d'échantillons.

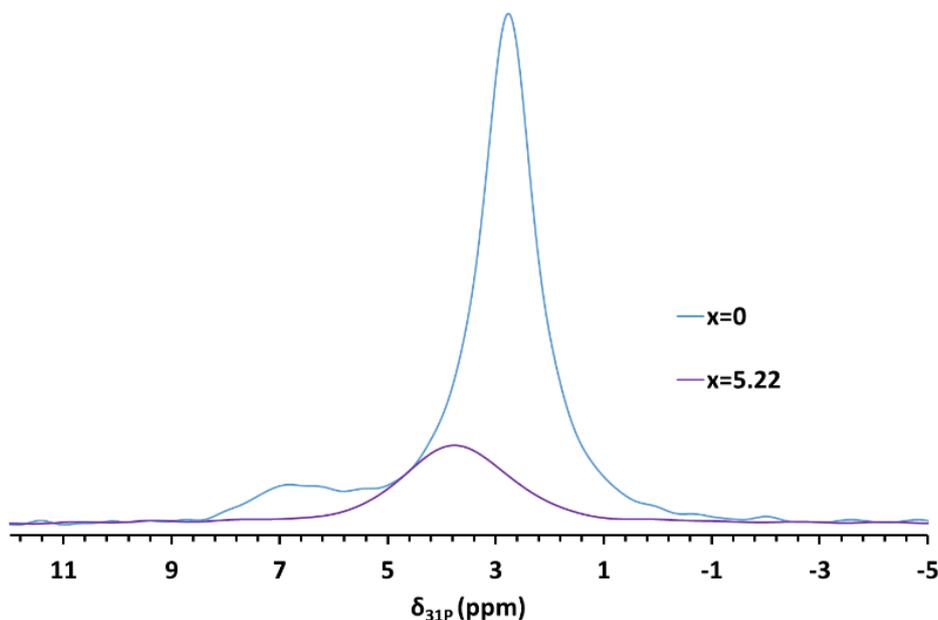


Figure IV-19 : Spectres  $^{31}\text{P}$ -DP non normalisés pour les échantillons de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ .

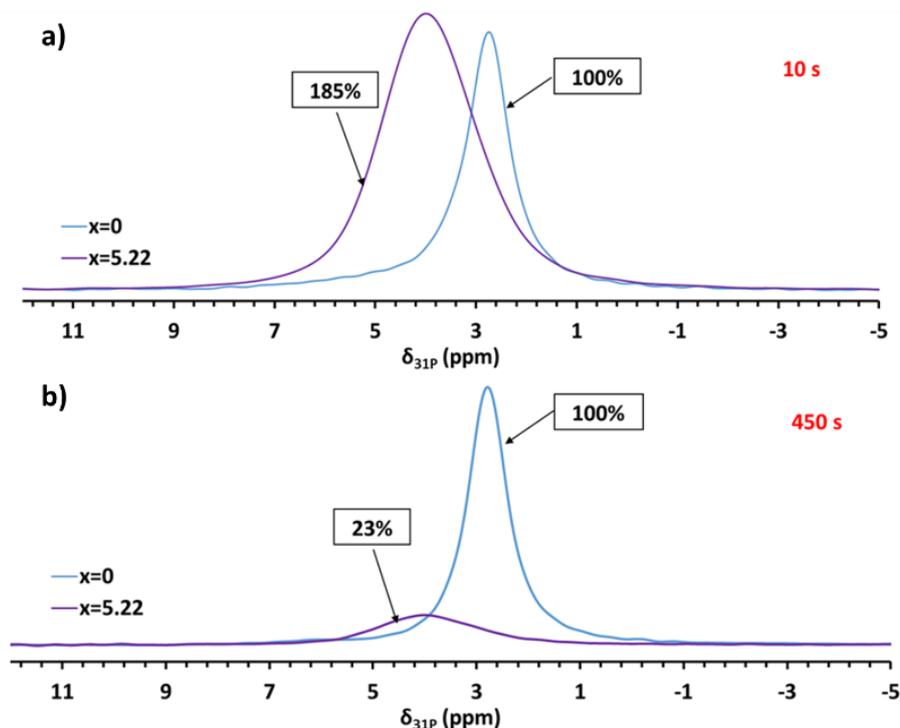


Figure IV-20 : Spectres  $^{31}\text{P}$ -DP enregistrés pour les échantillons  $\text{V}_0$ -HAp-pH-per et  $\text{V}_{5.22}$ -HAp-pH-per pour des temps de répétition de a) 10 s et b) 450 s.

Compte tenu de ce résultat, les temps de relaxation du  $^{31}\text{P}$  ont été déterminés par application de la séquence saturation-récupération pour différentes compositions des deux séries de matériaux (Figure IV-21).

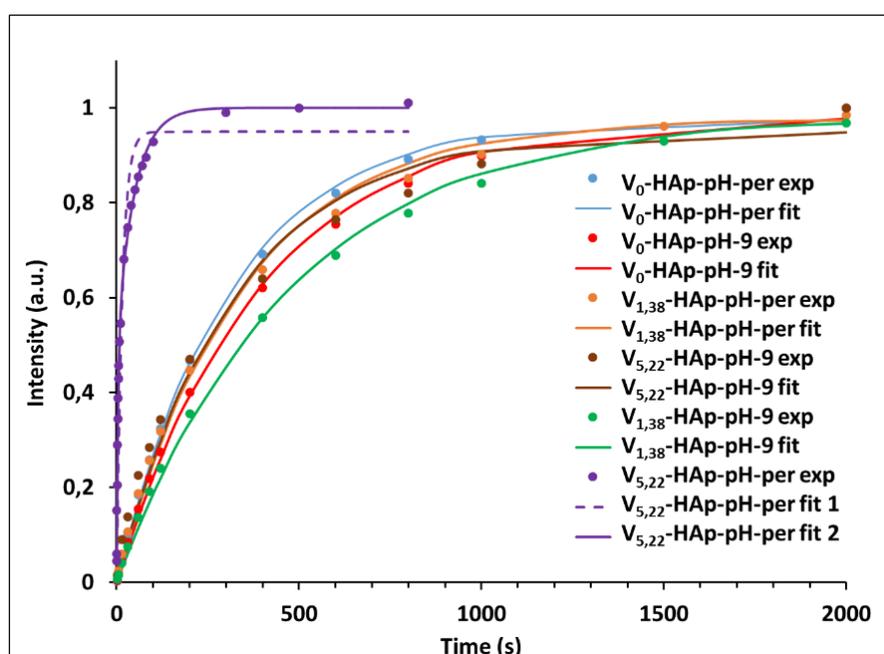


Figure IV-21 : Points expérimentaux et ajustement de ces points pour les différents matériaux obtenus par la séquence de saturation-récupération.

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Le **Tableau IV-7** rassemble les temps de relaxation correspondants, déterminés par ajustement des points expérimentaux obtenus lors des expériences RMN saturation-récupération pour les différents échantillons (**Annexe IV-2, d.**).

Tableau IV-7 : Comparaison des temps de relaxation du phosphore mesurés au cours des expériences RMN  $^{31}\text{P}$ -DP pour les séries de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ ,  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  et le mélange mécanique 34 wt %  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$ -66 wt %  $\text{V}_{5,22}\text{HAp-pH-9}$ .

	$x$	Temps de relaxation (s)
$\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$	0	393
	1,38	470
	5,22	289
$\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$	0	313
	1,38	340
	5,22	9,8
Mélange mécanique	34 wt % $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$ et 66 wt % $\text{V}_{5,22}\text{HAp-pH-9}$	293

Pour la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ , les temps de relaxation du phosphore sont longs, en accord avec les données de la littérature pour des HAp biologiques<sup>40-42</sup>. Pour la série de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ , les temps de relaxation sont comparables à ceux de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  pour les matériaux où seule la solution solide au vanadium est présente ( $x = 0$  et  $x = 1,38$ ). En revanche, dans le cas de l'échantillon bi-phasique  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$ , la relaxation du phosphore est beaucoup plus rapide (9,8 s). Une telle modification du temps de relaxation du phosphore explique les anomalies quantitatives rapportées précédemment (**Figure IV-20**).

En revanche, dans le cas du mélange mécanique obtenu en associant les phases pures dans des proportions représentatives de celles présentes dans l'échantillon bi-phasique  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$ , le temps de relaxation ( $t = 293$  s) (**Tableau IV-7**) est identique à celui obtenu dans le cas de la présence seule de la solution solide.

Ces mesures de temps de relaxation permettent à nouveau de mettre en évidence une proximité particulière entre les deux phases pour les matériaux de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  présentant des valeurs de  $x$  comprises entre 4 et 5,22. Ce résultat indique qu'il existe au moins une interconnexion spécifique entre les deux phases qui influence fortement les signaux  $^{31}\text{P}$

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

RMN. Un tel effet sur le temps de relaxation du phosphore pourrait être associé à une perturbation induite par la présence d'une espèce paramagnétique.

ii. Corrélation hétéro- et homo-nucléaires  $^{51}\text{V}$ - $^{31}\text{P}$  D-HMQC

Une première série d'expériences a été réalisée pour mettre en évidence la proximité éventuelle du phosphore présent au sein de la solution solide avec des espèces vanadium présentes dans la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (en plus de celles présentes dans la solution solide).

La technique D-HMQC (dipolar heteronuclear multiple-quantum coherence) permet d'étudier la proximité spatiale entre un noyau quadripolaire (ici le vanadium-51 de spin 7/2) et un noyau de spin 1/2 (ici le phosphore-31). Un spectre  $^{51}\text{V}$ - $^{31}\text{P}$  D-HMQC correspond à un spectre  $^{51}\text{V}$  ne montrant que les espèces vanadium proches d'espèces phosphore. La **Figure IV-22** présente une comparaison des spectres  $^{51}\text{V}$ -DP et  $^{51}\text{V}$ -D-HMQC pour les teneurs en vanadium correspondant à  $x = 1,38$  et  $x = 5,22$  au sein des deux séries de catalyseurs. On remarque que l'échantillon  $\text{V}_{1,38}\text{-HAp-pH-9}$  présente un déplacement chimique  $\delta_{^{51}\text{V}}$  identique à - 625 ppm dans les deux spectres (**Figure IV-22 a**), signifiant que tout le vanadium présent dans la solution solide d'hydroxyapatite substituée est proche du phosphore (distribution). Pour  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$ , le décalage observé entre les signaux  $^{51}\text{V}$  à - 610 ppm ( $^{51}\text{V}$ - $^{31}\text{P}$  D-HMQC) et - 602 ppm ( $^{51}\text{V}$ -DP) indique que le vanadium des groupements  $\text{VO}_4^{3-}$  est en moyenne plus éloigné du phosphore que pour l'échantillon  $\text{V}_{1,38}\text{-HAp-pH-9}$ . Cet écart entre les signaux  $^{51}\text{V}$  est d'autant plus marqué que la quantité de vanadium incorporé dans la structure HAp augmente et qu'un atome de vanadium a une probabilité plus grande d'être proche d'un autre atome de vanadium quand la valeur de  $x$  augmente. Les atomes de vanadium proches d'atomes de phosphore sont détectés à plus bas déplacement chimique que ceux entourés d'atomes de vanadium.

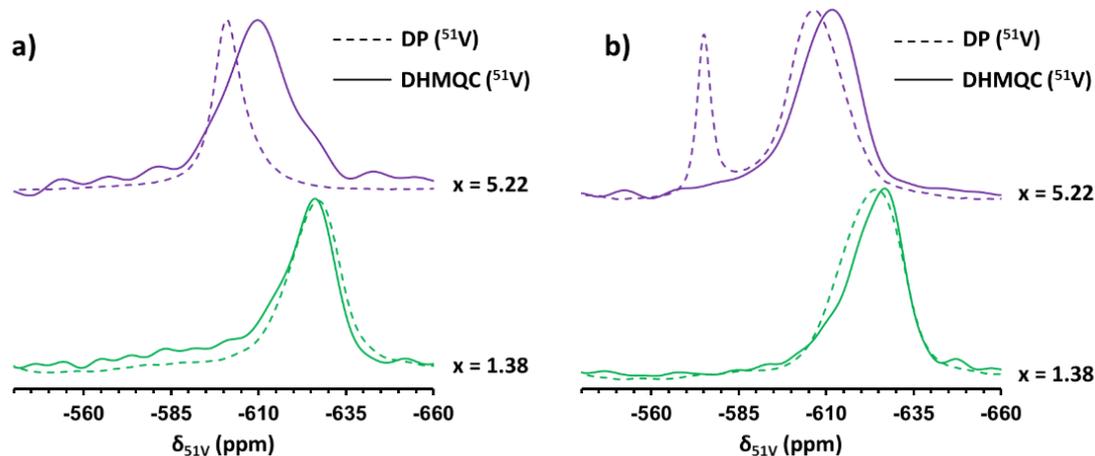


Figure IV-22 : Comparaison des spectres  $^{51}\text{V}$ -DP et  $^{51}\text{V}$ - $^{31}\text{P}$  D-HMQC pour les échantillons de la série a)  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  et b)  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ .

Dans le cas de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  (**Figure IV-22 b**), un décalage minime (seulement 4 ppm) de la position du pic à -625 ppm est observé pour l'échantillon  $x = 1,38$  entre les deux types d'expériences. Ceci est cohérent avec le faible taux de substitution du vanadium et de la forte probabilité du vanadium d'être à proximité d'un atome de phosphore dans cet échantillon. Pour le matériau bi-phasique  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$ , la modification du déplacement chimique du signal  $^{51}\text{V}$  présent dans la solution solide entre les deux spectres  $^{51}\text{V}$ -DP et  $^{51}\text{V}$ - $^{31}\text{P}$  D-HMQC de -605 à -611 ppm révèle que des atomes de vanadium de la solution solide sont environnés par d'autres atomes de vanadium de cette phase. Cependant sur le spectre  $^{51}\text{V}$ - $^{31}\text{P}$  D-HMQC, l'absence d'un signal à -574 ppm, caractéristique du signal le plus intense du  $\text{V}^{5+}$  en position tétraédrique dans la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  indique qu'au sein du mélange bi-phasique, le phosphore de la solution solide n'est pas à proximité du vanadium  $\text{V}^{5+}$  de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .

Pour examiner si, au niveau de l'interface entre les deux phases, le vanadium  $\text{V}^{5+}$  de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  est proche du  $\text{V}^{5+}$  présent dans la solution solide, nous avons utilisé une expérience de RMN  $^{51}\text{V}$  DQ/SQ double quanta.

### iii. RMN à double quanta ( $^{51}\text{V}$ DQ/SQ)

Une expérience DQ/SQ (double quanta/simple quanta) à deux dimensions appliquée au noyau quadripolaire est plus complexe que pour les spins  $1/2$ <sup>43</sup> et n'avait jamais été utilisée dans notre laboratoire. Pour l'enregistrement des expériences  $^{51}\text{V}$  DQ/SQ, Y. Millot (Maître de Conférence au LRS) a mis au point une séquence spécifique à partir des données de la littérature<sup>44,45</sup>. Pour valider le bon paramétrage de cette expérience, le cas relativement simple de la phase

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

$\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , a d'abord été étudié. L'expérience a été réalisée sur un échantillon synthétisé au laboratoire suivant la méthode de synthèse de Gao et al. <sup>4</sup> (structure cristalline validée par analyse DRX, cf. **Annexe IV-3**). Ce pyrovanadate de magnésium ne présente que des entités  $\text{V}_2\text{O}_7$  (tétraèdres de vanadium liés entre eux par le sommet d'un atome d'oxygène) qui conduisent à deux signaux du vanadium distincts V1 et V2 (**Figure IV-23 a**). La **Figure IV-23 b** montre deux taches d'autocorrélation sur la diagonale correspondant aux types d'espèces de vanadium V1 et V2. De plus, cette expérience révèle l'existence de deux taches de corrélations hors diagonale (corrélation croisée) qui indiquent que chacun des atomes de vanadium est proche du second atome, ce qui valide la présence d'un pont (V1-O-V2) au sein de cette structure. Ce résultat valide donc la séquence utilisée.

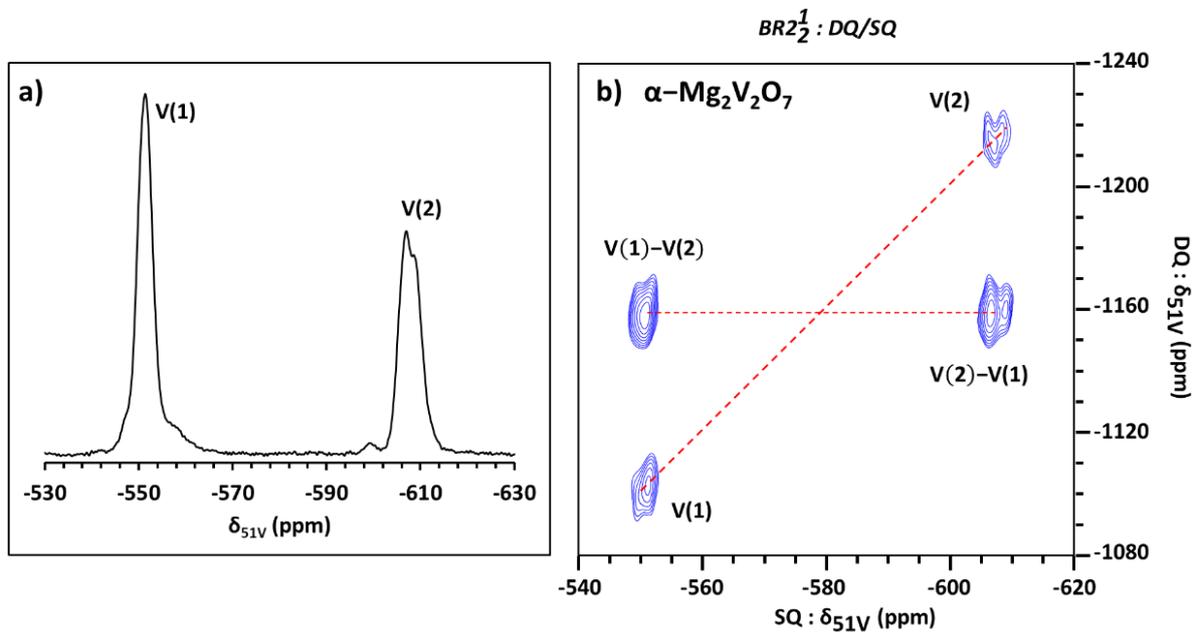


Figure IV-23 : Etude par RMN  $^{51}\text{V}$  du matériau  $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  a) spectre  $^{51}\text{V}$ -DP et b) spectre  $^{51}\text{V}$  DQ/SQ double quanta.

Cette séquence a ensuite été appliquée au cas du catalyseur bi-phasique  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  et le spectre  $^{51}\text{V}$  DQ/SQ double quanta obtenu est présenté sur la **Figure IV-24**.

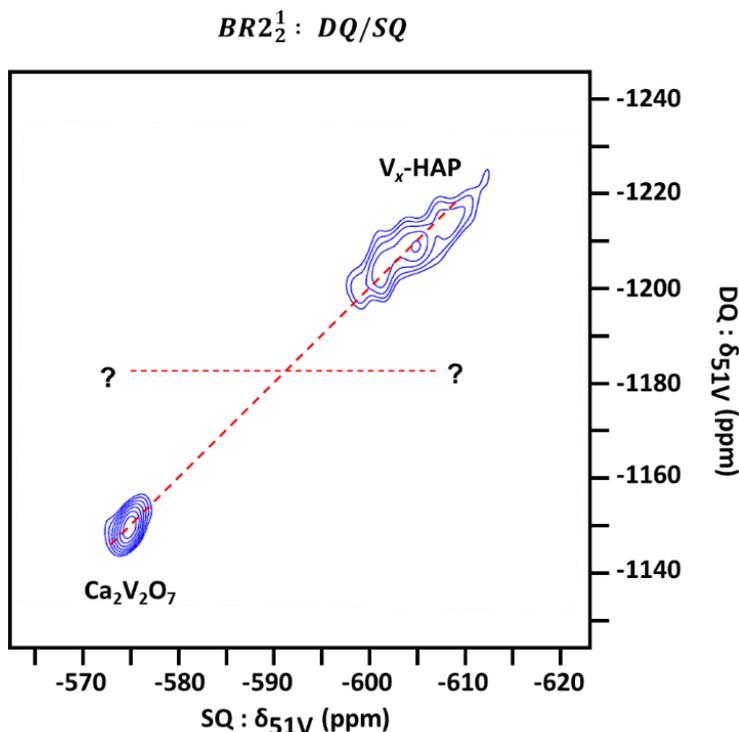


Figure IV-24 : Spectre  $^{51}\text{V}$  DQ/SQ de l'échantillon  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$

Seules deux taches d'autocorrélation sont présentes sur la diagonale. Elles correspondent au signal du  $^{51}\text{V}$  présent dans la solution solide ( $\sim -605$  ppm) et à la composante  $^{51}\text{V}$  la plus intense de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  ( $-575$  ppm) relative aux tétraèdres distordus de  $\text{VO}_4$  aux extrémités de l'entité  $\text{V}_4\text{O}_{14}$  (**chapitre II**). La seconde composante associée à cette phase ( $\text{V}^{5+}$  d'entités  $\text{VO}_5$ ) n'est pas détectée du fait de sa faible intensité (**Figure II-7**). On retiendra l'absence de taches de corrélation en dehors de la diagonale. Ceci indique que le vanadium  $\text{V}^{5+}$  des groupements vanadate de la solution solide d'hydroxyapatite substituée au vanadium n'est pas suffisamment proche des sites  $\text{V}^{5+}$  tétraédriques de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .

Ainsi, les expériences de corrélation hétéro- et homo-nucléaire n'ont pas permis de mettre en évidence une proximité spatiale particulière ni entre le phosphore présent dans la solution solide avec les  $\text{V}^{5+}$  de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , ni entre les espèces  $\text{V}^{5+}$  de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  et de la solution solide. On pourrait invoquer un manque de sensibilité de ces expériences pour révéler l'interface. La présence de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  perturbe cependant le temps de relaxation du phosphore de la phase solution solide et le spectre DQ/SQ, ce qui suggère néanmoins qu'il existe « une proximité » de ces deux phases. Des expériences RPE permettront de vérifier si l'existence d'espèces paramagnétiques au sein des systèmes bi-phasiques pourrait être à l'origine de la perturbation du temps de relaxation.

b) Etude par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La RPE est une technique spectroscopique permettant d'étudier des espèces paramagnétiques (présentant des électrons non appariés) (**Annexe IV-4**). Ainsi, contrairement à la RMN du solide  $^{51}\text{V}$ , qui permet de caractériser le vanadium diamagnétique  $\text{V}^{5+}$ , la RPE permet de vérifier la présence éventuelle d'une espèce paramagnétique  $\text{V}^{4+}$  au sein des matériaux (configuration électronique  $3d^1$  et spin nucléaire  $I = 7/2$ ).

Une quantité de catalyseur frais comprise entre 50 et 100 mg est utilisée et déposée au fond d'un tube en quartz suprasil de 4 mm de diamètre intérieur. Les mesures RPE sont réalisées à l'aide d'un spectromètre bande X FA300 travaillant à 9-9,5 GHz. Les spectres sont enregistrés avec une puissance micro-onde de 2 mW, à température ambiante (R.T.) ou à 77 K en plongeant le tube dans un Dewar d'insertion rempli d'azote liquide. Selon l'intensité et la finesse des signaux obtenus, des facteurs d'amplifications différents et une largeur de modulation de 0,25 à 1 mT ont été adaptés pour chacun des spectres. Pour compenser l'impact de ces différents paramètres d'acquisition sur l'intensité des spectres obtenus, une normalisation est alors appliquée, permettant une comparaison des intensités des différents spectres présentés.

La RPE est une technique extrêmement sensible, ce qui se traduit par la détection possible d'espèces présentes en très faible quantité dans les échantillons. Les spectres RPE de la plupart des échantillons étudiés dans cette thèse présentent ainsi un signal asymétrique centré à  $g \approx 4,24$ , de faible intensité. Ce signal, très souvent observé dans les oxydes naturels ou synthétiques, est attribué à des ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés dans des géométries tétraédriques ou octaédriques fortement déformées <sup>46-48</sup>. Un tel signal pourrait être attribué à la présence de traces de fer dans les précurseurs utilisés pour la synthèse des matériaux.

i. Etude des matériaux constitués de la seule solution solide ( $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ )

Le spectre enregistré à 77 K du solide  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$  associé à la seule solution solide de composition  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{0,78}(\text{VO}_4)_{5,22}(\text{OH})_2$  est présenté sur la **Figure IV-25**.

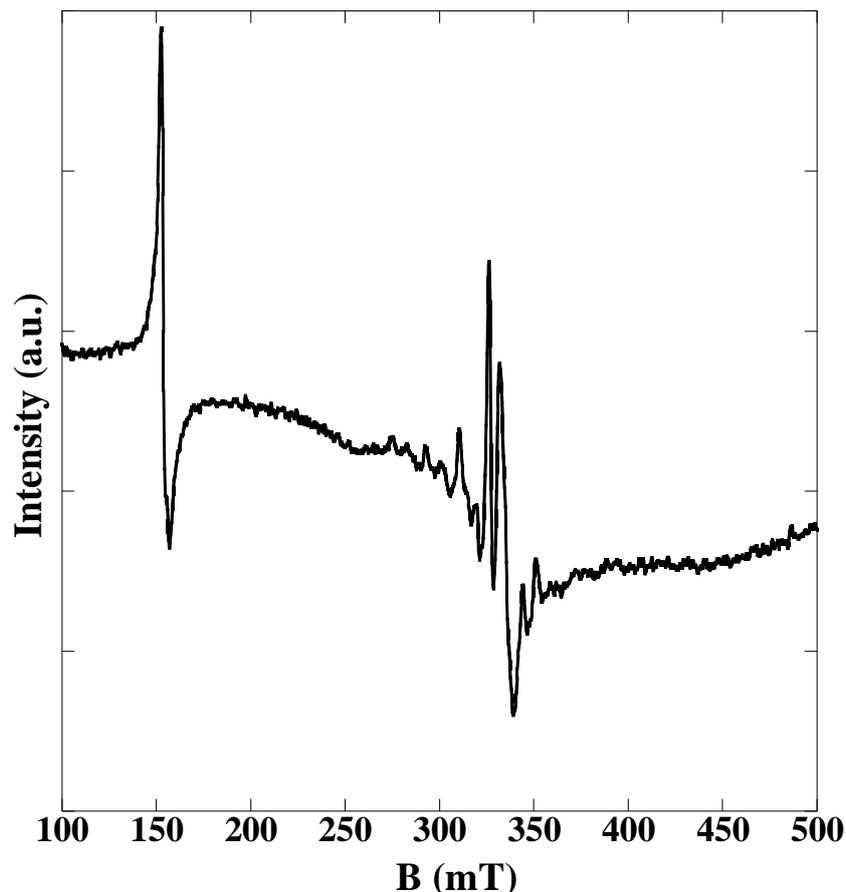


Figure IV-25 : Spectre RPE du catalyseur  $\text{V}_{5,22}$ -HAp-pH-9 enregistré à 77 K

Le spectre RPE est composé de deux signaux distincts de faible intensité, un à champ faible ( $\sim 150$  mT,  $g = 4,24$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  isolés) et un à champ moyen (250-450 mT). Ce second signal est un multiplet typique d'ions  $\text{V}^{4+}$  isolés. Malgré la faible intensité de ce signal, et donc la difficulté de le simuler, nous pouvons noter les caractéristiques suivantes : (i) il semble correspondre à la superposition de deux signaux A et B attribués à des ions  $\text{V}^{4+}$  isolés dans des géométries différentes. (ii) A et B présentent une déformation axiale importante ( $|A_{\parallel}| \gg |A_{\perp}|$  et  $g_{\parallel} < g_{\perp}$ ).

Boechat et al. ont également observé un signal attribué à des ions  $\text{V}^{4+}$  pour des solutions solides  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  ( $0,3 \leq x \leq 6$ ) après réduction sous 6 % d' $\text{H}_2$  dilué dans l'hélium à 1000 °C durant deux heures<sup>49</sup>. En effet, selon la teneur en vanadium, deux espèces paramagnétiques peuvent être observées : un signal fin attribué à des ions  $\text{V}^{4+}$  isolés dans la structure HAp et, pour les fortes teneurs en vanadium, un signal large représentatif des ions  $\text{V}^{4+}$  en forte interaction dipolaire avec des ions  $\text{V}^{4+}$  voisins. On peut souligner que les valeurs du

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

facteur  $g$  et de  $A$ , constante de couplage hyperfin, de l'espèce isolée  $\text{V}^{4+}$  sont proches de ceux relatifs au signal A de notre échantillon  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$ . Du fait de la très faible intensité du signal RPE de ces ions  $\text{V}^{4+}$  isolés, le problème de l'attribution de ces signaux se pose : sont-ils représentatifs de l'ensemble des ions vanadium présents dans la solution solide, ou ne sont-ils que des espèces mineures de surface ou des « impuretés » ( $\text{V}^{4+}$  dans une impureté  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ) ?

L'analyse d'autres échantillons de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  avec  $x > 0$ , mais aussi de  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  avec  $0 < x \leq 3$  conduit également à des signaux de très faible intensité correspondant à des ions  $\text{V}^{4+}$  isolés.

## ii. Etude de $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$

Nous avons vu précédemment que cet échantillon correspond à une phase pure de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . L'échantillon  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$  présente un signal très intense caractéristique d'ions  $\text{V}^{4+}$  (**Figure IV-26**) et environ 300 fois plus intense que celui obtenu pour  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$ . Ce signal complexe présente à la fois des structures hyperfines, traduisant les interactions entre l'électron  $3d^1$  et le noyau de  $^{51}\text{V}$  ( $I = 7/2$ ), et des structures superhyperfines indiquant des interactions à plus longue distance entre l'électron  $3d^1$  et des noyaux voisins. La résolution du couplage superhyperfin ( $A_{\text{SHF}}$ ) est assez exceptionnelle.

Comme indiqué sur la **Figure IV-26**, les composantes RPE parallèles ( $g_{\parallel}$ ,  $A_{\text{HF},\parallel}$  et  $A_{\text{SHF},\parallel}$ ) peuvent être obtenues avec une bonne précision (**Tableau IV-8**). Les composantes perpendiculaires ( $g_{\perp}$ ,  $A_{\text{HF},\perp}$  et  $A_{\text{SHF},\perp}$ ) centrées dans la gamme 300-360 mT se superposent aux composantes axiales centrales et empêchent leur détermination précise.

Tableau IV-8 : Paramètres RPE obtenus par simulation du spectre de  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$  à 77 K

Echantillon	$g_{\parallel}$	$A_{\text{HF},\parallel}$ (mT)	$A_{\text{SHF},\parallel}$ (mT)	$g_{\perp}$	$A_{\text{HF},\perp}$ (mT)	$A_{\text{SHF},\perp}$ (mT)
$\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$	1,935 ( $\pm 0,005$ )	18,2 ( $\pm 0,2$ )	2,0 ( $\pm 0,2$ )	1,960 ( $\pm 0,015$ )	5,5 ( $\pm 1,0$ )	1,0 ( $\pm 0,5$ )

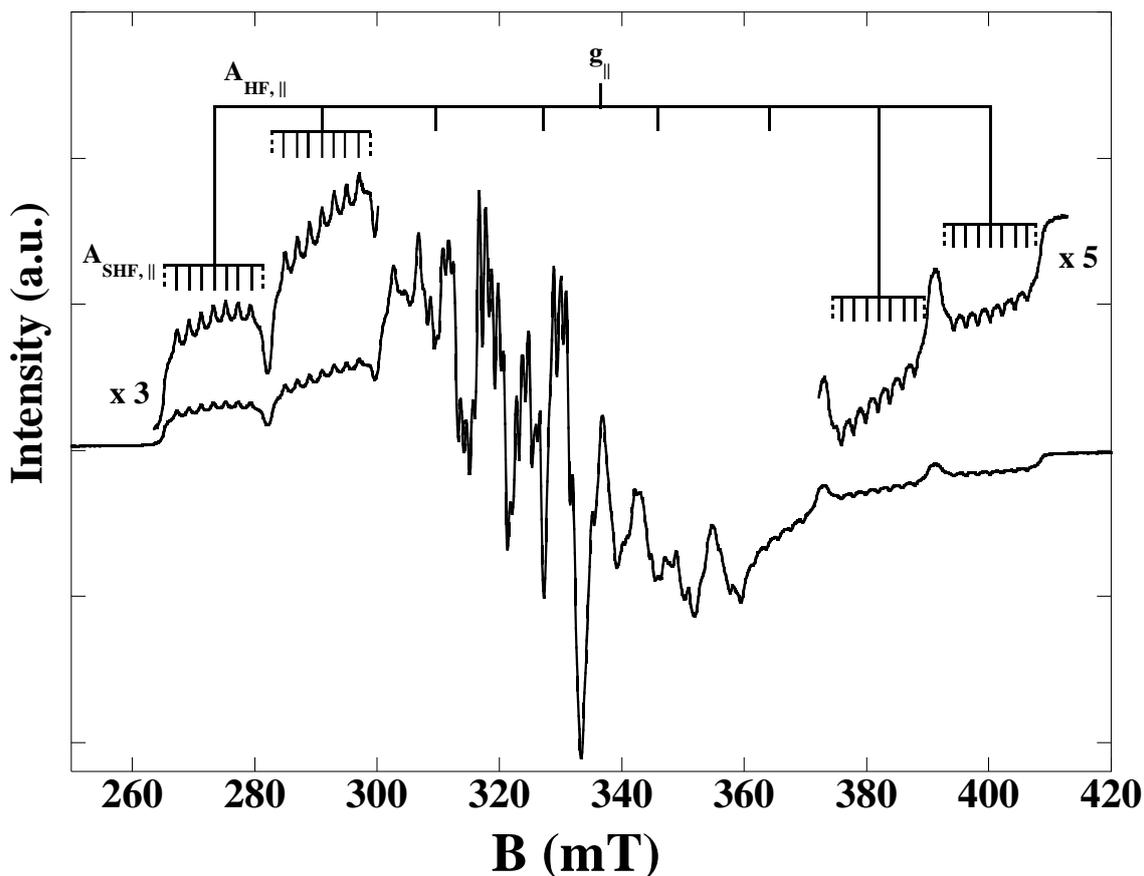


Figure IV-26 : Spectre RPE du catalyseur  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$  enregistré à 77 K et présentation des composantes hyperfines et superhyperfines parallèles à la symétrie axiale

### *Structure hyperfine*

Très souvent, l'espèce  $\text{V}^{4+}$  ( $3d^1$ ) est associée dans la littérature à un groupement cationique vanadyle ( $\text{VO}^{2+}$ )<sup>46, 49, 50</sup>. La présence d'une telle fonction vanadyle  $\text{V}=\text{O}$  se traduit par une liaison  $\text{V}-\text{O}$  plus courte que les autres, entraînant notamment une forte distorsion axiale du facteur  $g$  et du couplage hyperfin  $A$ . Une telle liaison courte  $\text{V}=\text{O}$  n'a pas été mise en évidence par spectroscopie Raman bien que le signal RPE indique néanmoins un environnement oxyde fortement distordu autour de l'ion  $\text{V}^{4+}$ .

### *Structure superhyperfine*

La rareté d'une telle structure superhyperfine dans la littérature, notamment absente dans le cas de la phase  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  qui présente cependant un signal  $\text{V}^{4+}$  sur le catalyseur frais,<sup>1</sup> indique l'existence d'une géométrie et d'un environnement bien particuliers de l'ion  $\text{V}^{4+}$ . Des structures superhyperfines, bien que peu communes, ont été observées pour les espèces moléculaires

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

(Couplage superhyperfin avec des ligands phosphines ou amines de complexes de V(IV)) ou inorganiques (Couplage superhyperfin V-Al ( $I_{27\text{Al}} = 5/2$ ) dans des matériaux V-ZSM5, V-Sn ( $I_{117,119\text{Sn}} = 1/2$ ) dans V-SnO<sub>2</sub>, ...) de l'ion V<sup>4+</sup>. Dans notre cas, les seuls éléments présents dans le matériau V<sub>6</sub>-HAp-pH-per et possédant un spin nucléaire  $I \neq 0$  sont le <sup>51</sup>V ( $I = 7/2$ ) et l'hydrogène ( $I = 1/2$ ) (existence d'une bande  $\nu_{\text{VO-H}}$  d'après l'étude infrarouge présentée § III. 2. a).

Les structures hyperfines parallèles sont constituées de deux épaulements (traits pointillés (**Figure IV-26**) et de 7 raies d'égale intensité (traits pleins). Sachant que l'interaction hyperfine ou superhyperfine avec un seul noyau donne une multiplicité du signal de  $2I + 1$ , le couplage avec un noyau voisin de <sup>51</sup>V transformerait chaque pic (i.e. chaque composante hyperfine) en octuplet de même intensité, ce qui n'est pas observé ici. Un couplage superhyperfin avec un noyau de spin  $I = 3$  (septuplet) ou  $I = 4$  (nonuplet) n'est pas non plus envisageable étant donné qu'il n'existe pas d'isotopes « classiques » présentant une telle valeur.

Une hypothèse serait alors de considérer deux couplages superhyperfins d'égale intensité, l'un traduisant l'interaction  $3d^1$  (V<sup>4+</sup>)-V<sup>5+</sup> ( $A_{\text{SHF-V}^{5+}}$ ), et l'autre l'interaction  $3d^1$  (V<sup>4+</sup>)-H ( $A_{\text{SHF-H}}$ ). Ceci résulterait en une structure superhyperfine de nonuplets d'intensité 1 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 1 comme indiqué dans la **Figure IV-27**.

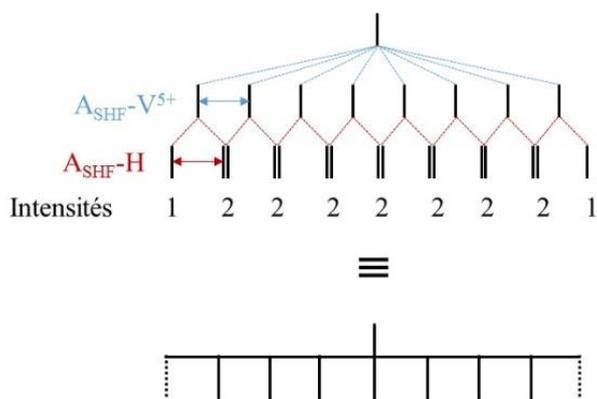


Figure IV-27 : Structure superhyperfine et intensités relatives des raies attendues pour des couplages V<sup>4+</sup>-V<sup>5+</sup> et V<sup>4+</sup>-H équivalents.

Le signal RPE présenté sur la **Figure IV-26** pourrait donc être interprété par l'existence d'une espèce H-O-V<sup>4+</sup>-O-V<sup>5+</sup>, en accord avec l'existence des groupements V-OH de cœur mises en évidence par IR dans ce matériau (**Figure IV-7 c**). Dans la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , au sein du tétramère V<sub>4</sub>O<sub>14</sub>, deux sites vanadium existent : un site pyramide à base carrée (PBC) et un site tétraédrique (Td) (**Figure IV-28**). Deux pyramides à base carrée partagent une arête au travers

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

d'un double pont oxyde V-O-V et les pyramides à base carrée (PBC) et les tétraèdres (Td) sont reliés par des ponts simples V-O-V.

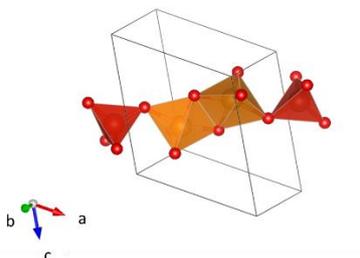


Figure IV-28 : Représentation des entités tétramères  $\text{V}_4\text{O}_{14}$  de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Les ions de configuration  $3d^1$  ( $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$ ,  $\text{Mn}^{6+}$ ) en coordination tétraédrique sont connus pour présenter des temps de relaxation très courts, ce qui impose des basses températures pour les observer en RPE <sup>22, 51-53</sup>. La **Figure IV-29** montre néanmoins que le signal à température ambiante est très similaire à celui obtenu à 77 K. La différence d'intensité (environ 4 fois plus faible à RT) est très proche du ratio  $298 \text{ K} / 77 \text{ K} = 3,9$ , caractéristique de la loi de Curie (Intensité  $\propto 1/T$ ), ce qui traduit un temps de relaxation moyen. Le signal  $\text{V}^{4+}$  observé semble donc incompatible avec une coordination tétraédrique.

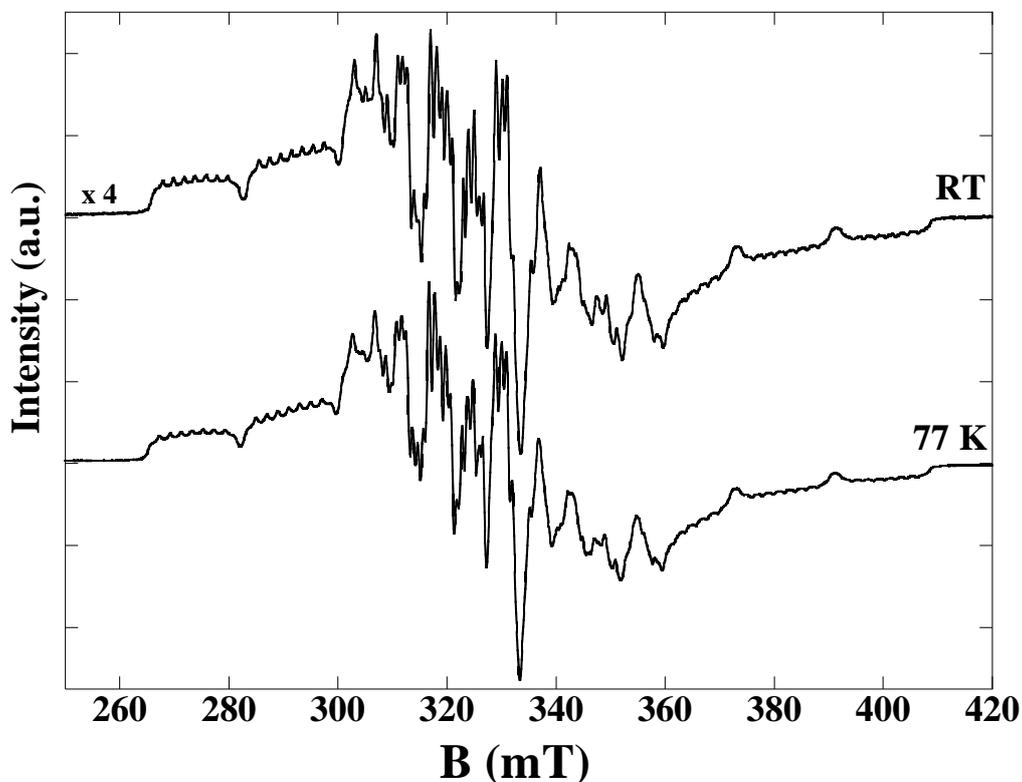


Figure IV-29 : Comparaison des spectres RPE du catalyseur  $\text{V}_6$ -HAp-pH-per enregistrés à température ambiante (RT) et 77 K.

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Ce signal pourrait être attribué en revanche à un ion  $\text{V}^{4+}$  dans une géométrie pyramide à base carrée ( $\text{V}^{4+}\text{PBC}$ ) (ou octaédrique avec une forte déformation axiale). Dans ce cas de figure, il existe deux types de vanadium qui sont proches voisins de cet ion  $\text{V}^{4+}\text{PBC}$ : un autre vanadium  $\text{V}^{5+}$ , lui-même en configuration PBC qui est relié à l'ion  $\text{V}^{4+}\text{PBC}$  par un double pont V-O-V et le vanadium  $\text{V}^{5+}\text{Td}$  relié à cet ion  $\text{V}^{4+}\text{PBC}$  par un seul pont V-O-V (**Figure IV-28**). Le double pont entre  $\text{V}^{4+}\text{PBC}$  et  $\text{V}^{5+}\text{PBC}$  rapprochant davantage les deux ions vanadium que le pont unique  $\text{V}^{4+}\text{PBC}-\text{O}-\text{V}^{5+}\text{Td}$ , nous proposons que le couplage superhyperfín  $A_{\text{SHF}}-\text{V}^{5+}$  observé se produise entre les ions centraux au sein du tétramère, soit  $\text{V}^{4+}$  et  $\text{V}^{5+}$  en géométrie PBC. Le couplage superhyperfín  $A_{\text{SHF}}-\text{H}$  étant proposé de même intensité que  $A_{\text{SHF}}-\text{V}^{5+}$ , il est probable que le proton (ou H) soit dans le plan défini par les ions  $\text{V}^{4+}$  et  $\text{V}^{5+}\text{PBC}$  et les deux oxygènes pontants (**Figure IV-30**). Une étude RPE plus approfondie (RPE bande Q, ENDOR, voire ESEEM) est cependant nécessaire pour mieux comprendre ce système et valider ces hypothèses.

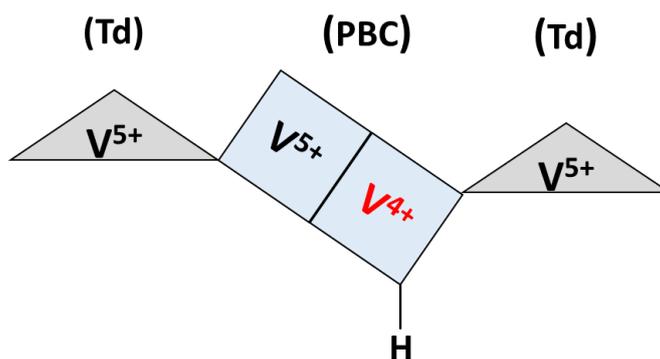


Figure IV-30 : Représentation des entités tétramères  $\text{V}_4\text{O}_{14}$  de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  et du couplage superhyperfín entre  $\text{V}^{4+}\text{PBC}$  et un proton.

- iii. Etude des mélanges bi-phasiques  $x = 4$  et  $x = 5,22$  de la série de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$

La **Figure IV-31** présente les spectres RPE enregistrés à 77 K pour  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  et  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  au sein desquels la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  a été détectée. A titre de comparaison, le spectre obtenu pour  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$  (phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  pure) est également rapporté.

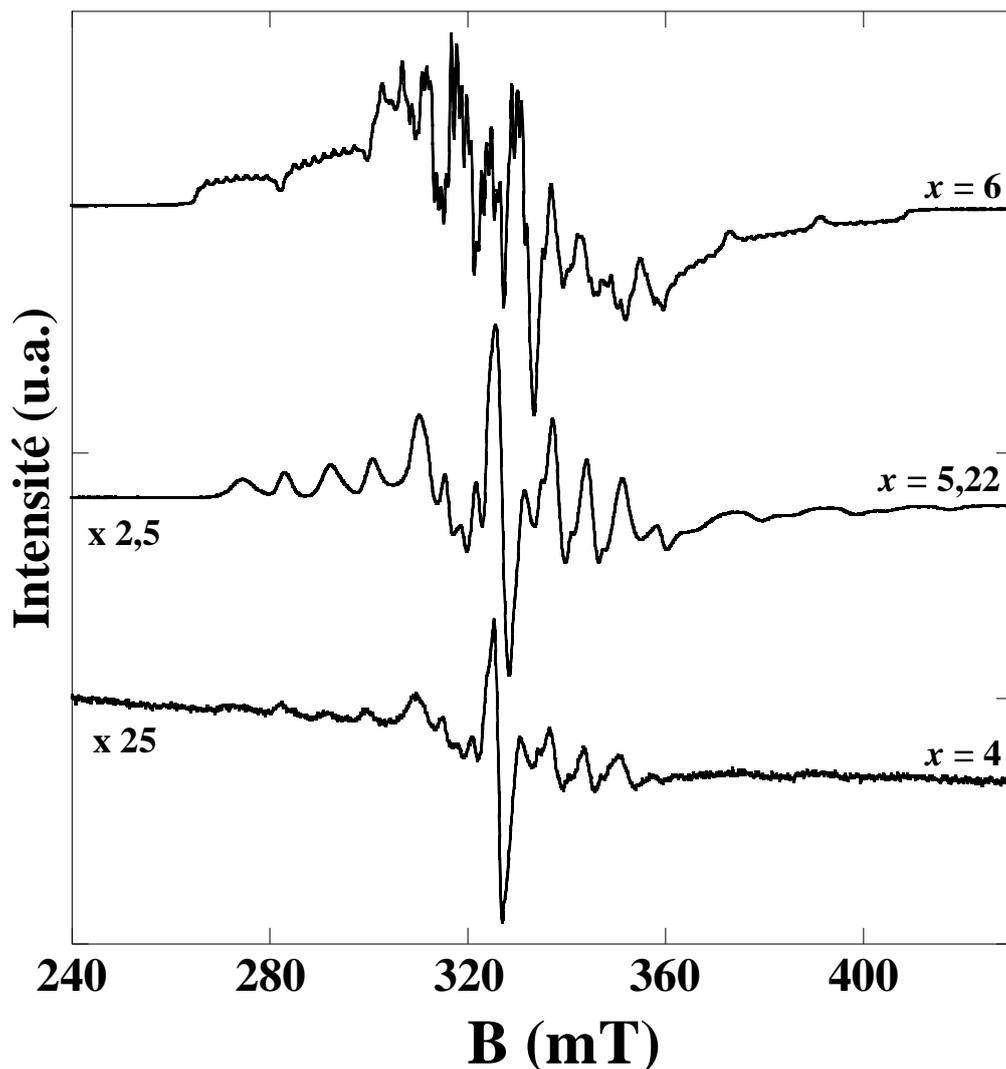


Figure IV-31 : Spectres RPE de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  enregistrés à 77 K

L'intensité du signal RPE est d'autant plus élevée que la quantité de phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  augmente (**Figure IV-31**), sans pour autant être strictement proportionnelle. En effet, du mélange de phase constitué à 5 wt % de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  ( $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$ ), à celui composé à 34 wt % ( $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$ ) pour finir par la phase pure  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  ( $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$ ), la double-intégration des signaux de  $\text{V}^{4+}$  isolés passe de 1 à 10 puis 45, respectivement (unités arbitraires). Sachant que le matériau  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$ , qui n'est constitué que la solution solide, ne présente qu'un signal très faible de  $\text{V}^{4+}$ , cette tendance suggère une origine du paramagnétisme liée à la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , voire à la formation d'une interface solution solide/ $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . En effet, le temps de relaxation du phosphore au sein de la solution solide, obtenu par RMN, est affecté par du paramagnétisme uniquement lorsqu'il existe une telle interface (**Tableau IV-7**).

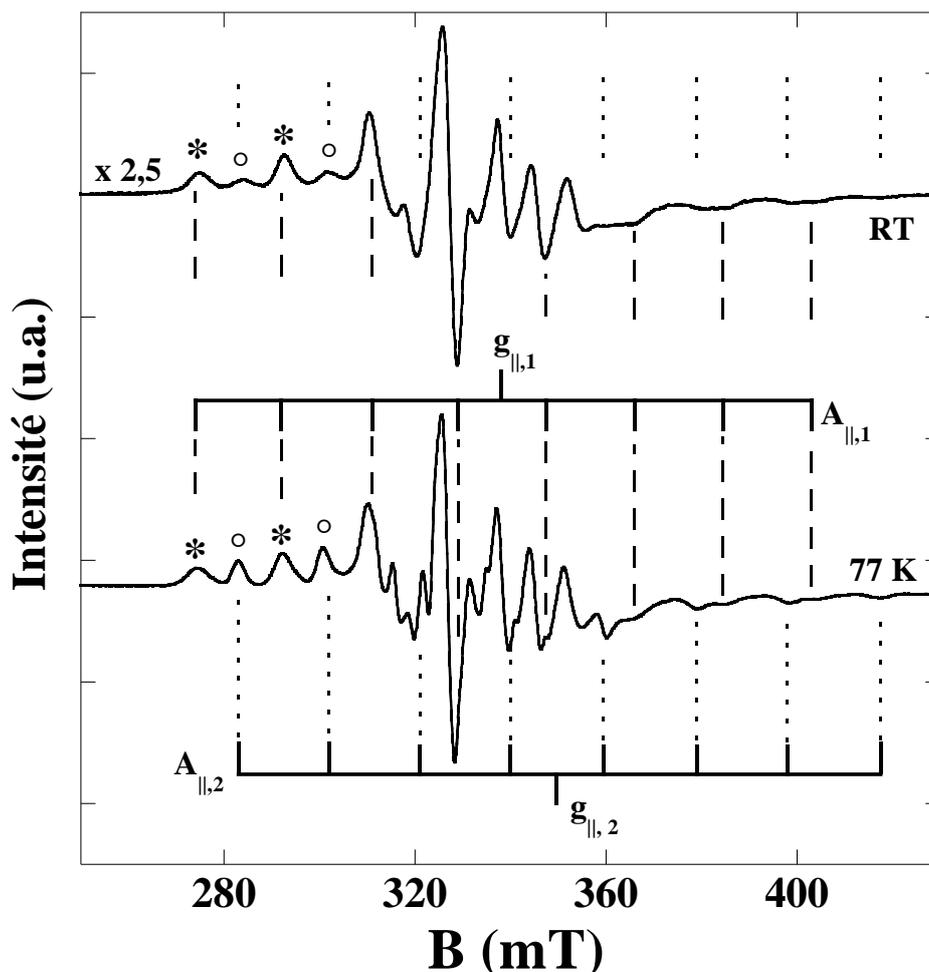


Figure IV-32 : Spectres RPE à température ambiante (RT) et 77 K de  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$ . Les symboles \* et ° indiquent les positions des structures hyperfines des espèces 1 et 2, respectivement.

Contrairement à  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$ , les signaux RPE obtenus pour les catalyseurs présentant un mélange de phases ne présentent qu'une structure hyperfine, classique d'ions  $\text{V}^{4+}$  isolés, sans structure superhyperfine. De plus, une observation attentive montre que les deux matériaux  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  et  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  présentent un nombre de raies supérieur à celui attendu pour un seul type d'ions  $\text{V}^{4+}$ . L'abaissement de température de l'ambiante à 77 K montre (**Figure IV-32**, échantillon  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$ ) une augmentation des intensités relatives de certaines raies. Ceci est observable plus particulièrement sur les quatre premières raies à champ faible (**Figure IV-32**). Les raies repérées par ° voient leur intensité relative fortement augmenter par rapport à celles repérées par \* en abaissant la température de mesure. Ceci peut être attribué à la présence de deux espèces  $\text{V}^{4+}$  présentant des géométries/environnements différents (facteur-g et A différents), mais également des temps de relaxation différents. L'espèce notée 2, repérée par le symbole °, voit l'intensité de son signal

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

RPE augmenter plus fortement que pour l'espèce 1, désignée par \*, lorsque la température diminue, indiquant que l'espèce 2 présente un temps de relaxation plus faible.

Dans le cas de  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$ , il a été indiqué précédemment que du fait de la présence de structures superhyperfines, les composantes parallèles ( $g_{\parallel}$ ,  $A_{\text{HF},\parallel}$  et  $A_{\text{SHF},\parallel}$ ) pouvaient être modélisées avec une précision plus grande que les composantes perpendiculaires. Ceci est également le cas pour le composé  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$ , en raison de la présence de deux espèces  $\text{V}^{4+}$ . La **Figure IV-32** présente ainsi les composantes parallèles ( $g_{\parallel}$  et  $A_{\parallel}$ ) des espèces 1 et 2 avec une plus grande précision que les composantes perpendiculaires. Les résultats des premières simulations sur l'échantillon  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  sont donnés dans le **Tableau IV-9**.

Tableau IV-9 : Valeur de g et constantes de couplage hyperfin  $\text{V}^{4+}$  des espèces 1 et 2 déterminées par simulation du spectre de l'échantillon  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$ .

Echantillon		$g_{\parallel}$	$A_{\parallel}(\text{mT})$	$g_{\perp}$	$A_{\perp}(\text{mT})$	Temps de relaxation
$\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$	Espèce 1 *	1,920 ( $\pm 0,005$ )	18,6 ( $\pm 0,2$ )	1,96 ( $\pm 0,01$ )	5,5 ( $\pm 0,5$ )	Moyen
	Espèce 2 °	1,860 ( $\pm 0,005$ )	19,3 ( $\pm 0,2$ )	1,930 ( $\pm 0,015$ )	5,2 ( $\pm 0,5$ )	Court

Bien que non présentées, les valeurs utilisées pour modéliser le spectre de l'échantillon  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  sont proches de celles obtenues pour  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  avec des variations d'environ 0,015 pour les facteurs g ( $\parallel$  et  $\perp$ ) et de 0,5 mT pour A ( $\parallel$  et  $\perp$ )

L'espèce 1 présente des caractéristiques RPE proches de celles modélisées pour la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  pure sans structure superhyperfine, i.e. interaction avec un ion  $\text{V}^{5+}$  et un H voisins. La formation d'une interface cohérente entre solution solide et phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  semble donc modifier suffisamment l'environnement du  $\text{V}^{4+}\text{PBC}$  pour « perdre » la structure superhyperfine ( $A_{\text{SHF}} < 0,3 \text{ mT}$ ).

L'espèce 2, présente, pour sa part, des caractéristiques RPE inhabituelles quand elles sont combinées : (i) une déformation axiale forte, (ii) une valeur de  $g_{\parallel} = 1,86$  faible, (iii) une composante  $A_{\parallel}$  élevée et (iii) un temps de relaxation relativement court se traduisant par un signal beaucoup plus intense à basse température (qui ne suit pas la loi de Curie en  $1/T$ ).

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

En ce qui concerne le point (ii), des espèces  $\text{V}^{4+}$  présentant une valeur  $g_{\parallel}$  (ou  $g_z$ , pour une symétrie orthorhombique) proche ont été rapportées, par exemple, dans  $\text{ThSiO}_4$ ,  $\text{ThGeO}_4$ ,  $\text{CaYAlO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ , des zéolites ZSM-12 et des silices vitreuses dopés au vanadium,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  ou des grenats ( $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  garnets) (**Tableau IV-10**).

Tableau IV-10 : Composantes  $\text{V}^{4+}$  obtenues pour différents matériaux en fonction de la géométrie du site étudié. Le symbole \$ indique l'absence de signal à température ambiante et £ l'absence de spectre mesuré à température ambiante.

Matériau	$g_{\parallel}$ ou $g_z$	$A_{\parallel}$ en mT	$g_{\perp}$ ou $g_x$	$A_{\perp}$ ou $A_x$ en mT	$g_y$	$A_y$ en mT	Géométrie
$\text{ThSiO}_4$ <sup>52</sup>	1,84	19,1	1,99	3,6	-	-	Td (\$)
$\text{ThGeO}_4$ <sup>52</sup>	1,83	19,4	1,98	3,5	-	-	Td (\$)
Grenats <sup>54</sup>	1,86	17,5	1,98	3,4	-	-	Td (\$)
$\text{SiO}_2$ vitreuse <sup>55</sup>	1,89	16,7	1,95	6,3	-	-	Td (\$)
ZSM-12 <sup>56</sup>	1,88	19,5	1,99	7,2	-	-	Td (\$)
$\text{CaYAlO}_4$ <sup>57</sup>	1,84	16,5	1,94	6,5	1,90	4,3	Oh
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ <sup>58</sup>	1,86	14,3	1,98	7,4	1,92	9,6	? (£)
$\text{MoO}_3$ <sup>59</sup>	1,87	20,5	1,97	6,8	1,97	6,5	Oh
$\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$ Espèce 2	1,86	19,3	1,93	5,2	-	-	-

Comme nous pouvons le constater, les espèces  $\text{V}^{4+}$  peuvent être classées en deux catégories, en suivant l'attribution des auteurs : (1) des ions  $\text{V}^{4+}$  dans des environnements tétraédriques déformés ou non, observables seulement à basse température ou (2) des ions  $\text{V}^{4+}$  dans des environnements octaédriques déformés (déformation orthorhombique souvent proposée) observables à température ambiante mais avec des raies s'élargissant assez fortement en augmentant la température.

L'espèce 2 présente ainsi certaines caractéristiques communes à l'une ou l'autre de ces deux catégories :  $A_{\parallel}$  proche de celles de la catégorie (1) ;  $g_{\perp}$  plus faible que ceux des deux catégories ;  $A_{\perp}$  intermédiaire entre les valeurs des deux catégories ; un temps de relaxation à priori intermédiaire également avec une forte augmentation du signal à 77 K bien que visible à la température ambiante. Sachant que cette espèce 2 n'est observée qu'en présence d'une interface cohérente solution solide/ $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  et sur la base des comparaisons précédentes, nous

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

proposons l'attribution suivante : l'ion  $\text{V}^{4+}$  responsable de ce signal est situé dans une géométrie initialement tétraédrique dans la phase pure  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  mais désormais très fortement déformée suite à la formation de l'interface par croissance épitaxiale. Il est donc proposé que c'est par l'intermédiaire d'un tel ion  $\text{V}^{4+}$  que se crée l'interface cohérente entre les deux phases tel que schématisé sur la **Figure IV-33**.

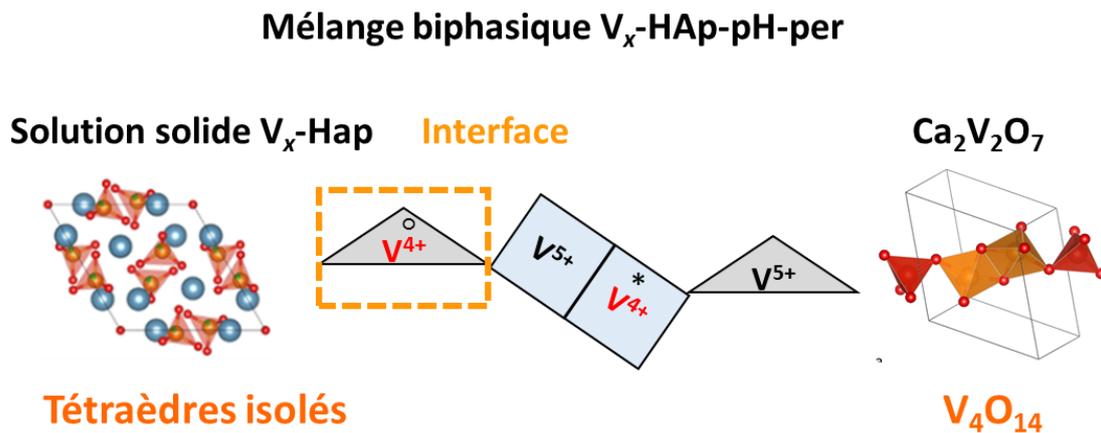


Figure IV-33 : Schéma descriptif de l'interface entre la solution solide d'hydroxyapatite et la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  au sein des catalyseurs bi-phasiques de la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  : la jonction est réalisée via un  $\text{V}^{4+}$  en coordination tétraédrique déformée provenant d'un tétraèdre  $\text{VO}_4$  originellement isolé au sein de la solution solide d'hydroxyapatite qui est commun avec le tétraèdre situé à l'extrémité du tétramère  $\text{V}_4\text{O}_{14}$  de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Les performances plus faibles obtenues en ODHP pour les mélanges mécaniques ainsi que la grande intimité de contact entre les deux phases au sein des systèmes bi-phasiques nous ont poussés à comprendre l'origine de cette différence. Ce travail nous a permis de mettre en évidence la formation d'une interface cohérente, que nous avons caractérisée en combinant différentes techniques de spectroscopie, RMN et RPE à l'état solide. D'après les études  $^{51}\text{V}\text{-}^{31}\text{P}$  D-HMQC et  $^{51}\text{V}$  DQ/SQ, il n'existe pas de proximité spatiale entre les différents constituants (P et  $\text{V}^{5+}$ ) de la solution solide et les  $\text{V}^{5+}$  de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Pourtant, des expériences RMN  $^{31}\text{P}\text{-DP}$  ont révélé une modulation du temps de relaxation du phosphore au sein de la solution solide 30 fois plus faible en présence de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , laissant supposer une intervention d'espèces paramagnétiques. De fait, la spectroscopie RPE a permis de vérifier qu'en présence de la seule solution solide (série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  et  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  avec  $x < 4$ ), seules des traces de  $\text{V}^{4+}$  sont détectées. Par contre, en présence du mélange de phases (série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  avec  $x \geq 4$ ), un signal d'intensité croissante et caractéristique de l'implication de deux espèces  $\text{V}^{4+}$  est observé lorsque la proportion de la phase secondaire  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  constituant le mélange

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

augmente. En fait, la phase pure  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (obtenue pour  $x = 6$ ) présente un signal superhyperfine d'une qualité assez exceptionnelle qui pourrait provenir de deux couplages superhyperfine d'égale intensité. Compte tenu de la structure de l'entité  $\text{V}_4\text{O}_{14}$ , du comportement du signal en température et de la présence d'OH révélée par IR, nous proposons qu'il s'agisse d'un  $\text{V}^{4+}$  d'une pyramide à base carrée en interaction via un double pont V-O-V avec un  $\text{V}^{5+}$  de la pyramide à base carrée adjacente et avec un OH. Cette même espèce, bien qu'ayant perdu sa structure superhyperfine est également présente dans les mélanges bi-phasiques, tout comme le signal d'un  $\text{V}^{4+}$  dans une coordinence tétraédrique très déformée (qui permet sa détection à R.T en RPE). Cette distorsion pourrait provenir des contraintes géométriques exercées sur ce polyèdre localisé à l'interface entre les deux phases, assurant un contact très intime par croissance épitaxiale (cf. **Figure IV-33**) entre les deux phases. Il semble donc que la jonction entre les deux phases entraîne la réduction du vanadium à l'interface dans les catalyseurs frais. Par ailleurs, la structure de l'entité  $\text{V}_4\text{O}_{14}$  semble aussi pouvoir présenter des valences mixtes.

La question du contrôle des échanges redox au sein des catalyseurs d'oxydation est un élément clé qui influence la sélectivité. Il se pourrait ainsi qu'on ait identifié une caractéristique essentielle de ce système qui expliquerait l'augmentation de la sélectivité en présence du système bi-phasique par rapport à la seule solution solide. La section suivante étudiera l'aptitude du vanadium au sein de ce système vis à vis des échanges électroniques sous différentes atmosphères, le contrôle de ces échanges étant en effet considéré comme un élément clé de la sélectivité au sein des réactions d'oxydation sélective.

## V. Influence des conditions réactionnelles sur les changements du degré d'oxydation du vanadium

Dans un premier temps, nous étudierons le comportement catalytique du système bi-phasique  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  opérant en absence d'oxygène. Ensuite, la réductibilité des catalyseurs sera évaluée dans un premier temps par  $\text{H}_2\text{-TPR}$  et par couplage DRIFT-Raman opéré *in situ* sous atmosphère réductrice puis oxydante. Enfin, l'influence de la réaction sur le degré d'oxydation du vanadium sera examinée par RPE par comparaison de catalyseurs avant et après réaction.

1. Comportement catalytique du catalyseur  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  en absence d'oxygène

Nous avons conclu à un ordre zéro de la réaction d'ODHP vis à vis de l'oxygène. Dans le cadre de réactions impliquant un mécanisme de Mars et Van Krevelen, cela signifie que les systèmes catalytiques sont facilement ré-oxydables par l'oxygène gazeux<sup>2</sup>. Dans ce cas de figure, il a déjà été rapporté que, du fait de l'implication des oxygènes de réseau dans le processus d'oxydation, les catalyseurs d'oxydation peuvent fonctionner pendant un temps limité en l'absence d'oxygène gazeux dans le flux réactionnel, en se réduisant<sup>2,8,13</sup>. Ainsi, nous allons évaluer la sensibilité du catalyseur  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  à la présence de dioxygène en effectuant des coupures intermittentes du débit d'oxygène présent dans le flux réactionnel à 450 °C (**Figure IV-34**).

Après une première séquence réactionnelle (zone 1) opérée en augmentant graduellement la température de réaction de 400 à 500 °C, (**Figure IV-34 a**), une seconde séquence réactionnelle (zone 2) opérée à 450 °C (sans redescente préalable à 400 °C) conduit à une légère augmentation de la conversion en propane de 4,6 %. Le passage préalable à haute température (500 °C) pourrait avoir favorisé la formation d'ions  $\text{O}^{2-}$  plus basiques et plus réactifs. On remarque aussi que bien que le niveau de conversion en propane soit suffisant (4,6 %) à 450 °C dans la zone 2, on ne détecte pas de formation de  $\text{H}_2$  (**Chap. III**) Ceci montre que la réaction responsable de la formation du dihydrogène, (WGS selon notre proposition), nécessite une température supérieure à 450 °C ( $\text{H}_2$  observé à 475 et 500 °C en zone 1).

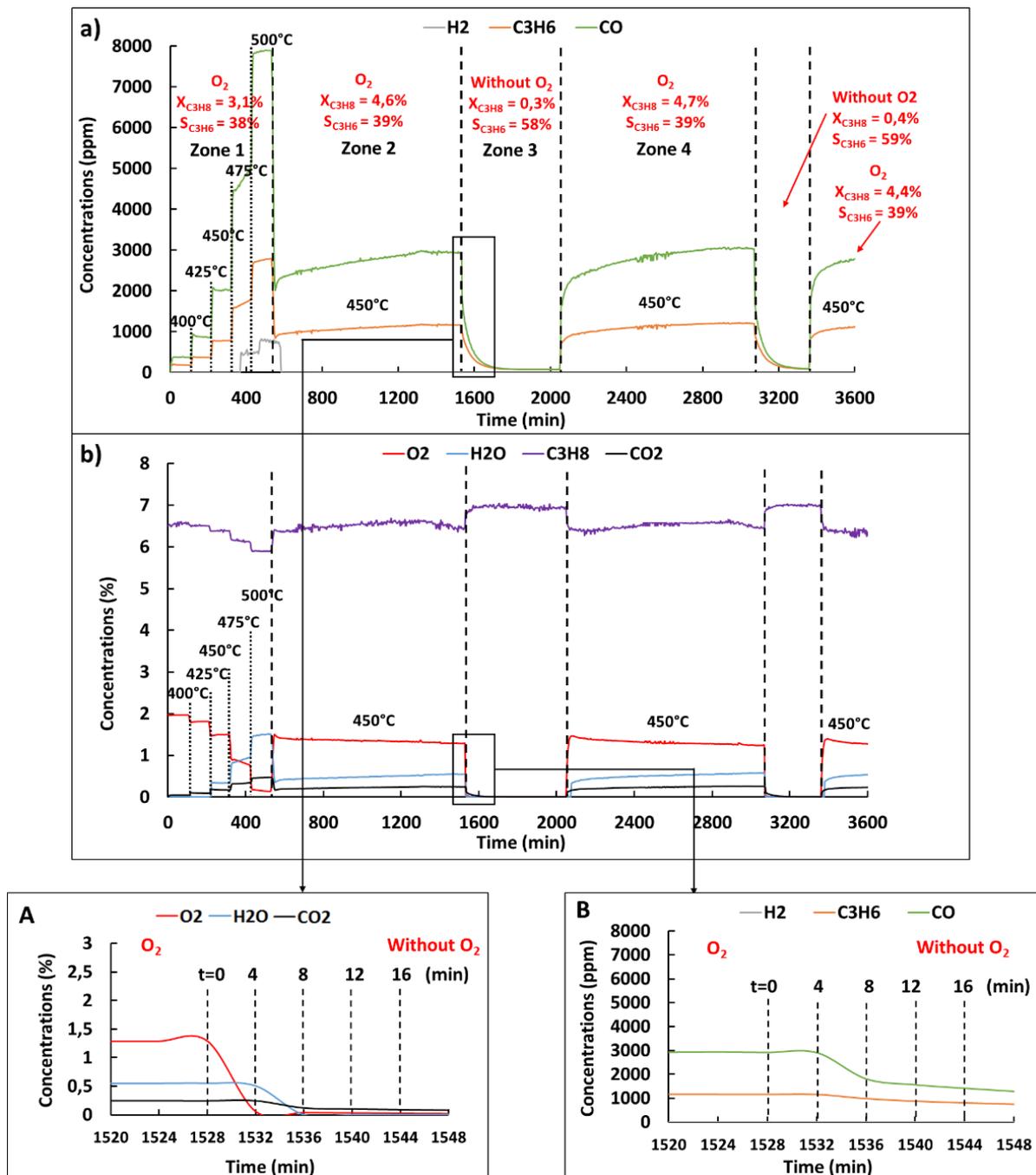


Figure IV-34 : Effet de la pression en dioxygène gazeux à 450 °C sur les concentrations a) en H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CO et b) en O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et CO<sub>2</sub>. Insert A et B : zoom des figures a et b pour le début de la zone 3. F<sub>total</sub> = 12,5 ml/min, W/F = 8 mg.min.ml<sup>-1</sup> et P(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)/P(O<sub>2</sub>) = 3,6.

Lorsque le débit en dioxygène est coupé (début zone 3), le dioxygène disparaît de l'analyse des effluents gazeux très rapidement, (détecté seulement sous forme de traces après 4 minutes (**Figure IV-34 B, Tableau IV-11**). En revanche, les concentrations en H<sub>2</sub>O, CO et CO<sub>2</sub> diminuent drastiquement à partir de 4 minutes (2<sup>ème</sup> analyse après l'interruption de O<sub>2</sub>) (**Figure IV-34 a, b**) puis continuent à diminuer progressivement. La production de propène (**Figure IV-34 a, Tableau IV-11**) est comparativement moins rapidement impactée, et sa production décroît

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

lentement et perdure pendant 180 min. Cette persistance de la formation des produits de réaction, même en l'absence d' $\text{O}_2$  dans le flux réactionnel, montre que le propane continue à être converti dans la zone 3, comme rapporté dans le **Tableau IV-11**. Alors que le niveau de conversion diminue progressivement, la sélectivité en propène augmente dans ces conditions. Ces résultats indiquent, en accord avec le mécanisme de Mars et Van Krevelen, que le catalyseur parvient à convertir le propane uniquement par l'intermédiaire de l'oxygène réticulaire du catalyseur.

Tableau IV-11 : Influence du temps de travail après interruption du débit en  $\text{O}_2$  (comptabilisé comme  $t = 0$  min) du flux réactionnel entrant au cours de la zone 3 sur les concentrations des produits de réaction et d' $\text{O}_2$  dans les effluents gazeux, sur la conversion en propane et la sélectivité en propène. \*Les conditions d'analyse utilisées dans cette expérience ne permettent pas une détection précise de l'eau.

Temps (min)	$\text{C}_3\text{H}_6$ (ppm)	CO (ppm)	$\text{O}_2$ (%)	$\text{CO}_2$ (%)	$\text{X}_{\text{C}_3\text{H}_8}$ (%)	$\text{S}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ (%)
0	1171	2952	1,29	0,25	4,6	39
4	986	1813	0,060	0,12	2,9	49
8	877	1564	0,040	0,1	2,5	50
12	808	1417	0,032	0,09	2,5	51
16	752	1289	0,026	0,08	2,1	52
32	567	924	0,015	0,05	1,6	53
60	357	540	0,011	0,03	0,9	55
120	168	219	0,010	0,01	0,4	58
180	106	122	0,010	0,007	0,3	59

Un tel comportement en l'absence de  $\text{O}_2$  dans le flux réactionnel a déjà été rapporté dans le cas du système  $\text{VMgO}$ <sup>8</sup>. Selon Sugiyama et al., la phase  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  fonctionne en l'absence de  $\text{O}_2$  gazeux pendant 6 h, certes avec une conversion diminuée, mais avec une sélectivité en propène accrue<sup>13</sup>.

Dès le début de la zone 4, les performances de notre système sont restaurées quasi instantanément et  $\text{O}_2$  est à nouveau détecté dans les effluents gazeux dès la première analyse effectuée dans la zone 4. Dans le cas de  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , après un cycle de 2 h 25 sans dioxygène dans le flux réactionnel, l'oxygène gazeux réintroduit n'est détecté qu'au bout de 9 minutes, mais cet écart est difficile à commenter compte tenu de la masse de catalyseur supérieure dans ces travaux<sup>13</sup>. Cela dit, Sugiyama et al. rapportent également que pour le système analogue

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

substitué au calcium,  $\text{Mg}_{2-x}\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_7$  de structure pyrovanadate, la réduction du catalyseur pendant la conversion du propane en absence de dioxygène est moins prononcée pour ce catalyseur, et l'oxygène gazeux est détecté dans le flux réactionnel seulement 2 minutes après avoir été réintroduit <sup>13</sup>. Cela pourrait traduire une différence de réductibilité des systèmes au calcium.

Le comportement observé sur le catalyseur  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  est compatible avec le mécanisme de Mars et Van Krevelen. La durée relativement courte de fonctionnement sans  $\text{O}_2$  ainsi que le temps de perçage court de  $\text{O}_2$  lorsqu'il est réintroduit dans le flux réactionnel doivent cependant être rapprochés du fait que, selon les mesures de conduction ionique, dans cette gamme de température les anions  $\text{O}^{2-}$ , au contraire des protons, ne sont pas capables de migrer au sein de la matrice d'HAp. Le processus de réduction et de réoxydation du catalyseur pourrait alors intervenir sur des sites assez rapprochés, ce qui ne nécessiterait donc pas une diffusion des anions  $\text{O}^{2-}$  sur une grande distance. L'aptitude vis-à-vis de la réduction à cœur va être étudiée à l'aide d'expériences de réduction en température programmée.

## 2. Etude de la réductibilité des catalyseurs sous $\text{H}_2$ selon l'environnement du vanadium

Des expériences de réduction en température programmée sous un mélange  $\text{Ar}/\text{H}_2$  ( $\text{H}_2$ -TPR) ont été réalisées sur les deux séries de catalyseurs à l'aide de l'appareil Micromeritics - Autochem 2910. Ces expériences sont effectuées sur 0,1 g de catalyseur sous un flux de 5 % d' $\text{H}_2$  dilué dans l'argon (25 ml/min). La consommation de dihydrogène a été mesurée à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique (TCD) entre 30 et 850 °C (7,5 °C/min). Les profils TPR des échantillons obtenus en fonction de la température sont présentés sur la **Figure IV-35** et les températures des pics de consommation d'hydrogène sont regroupées dans le **Tableau IV-12**.

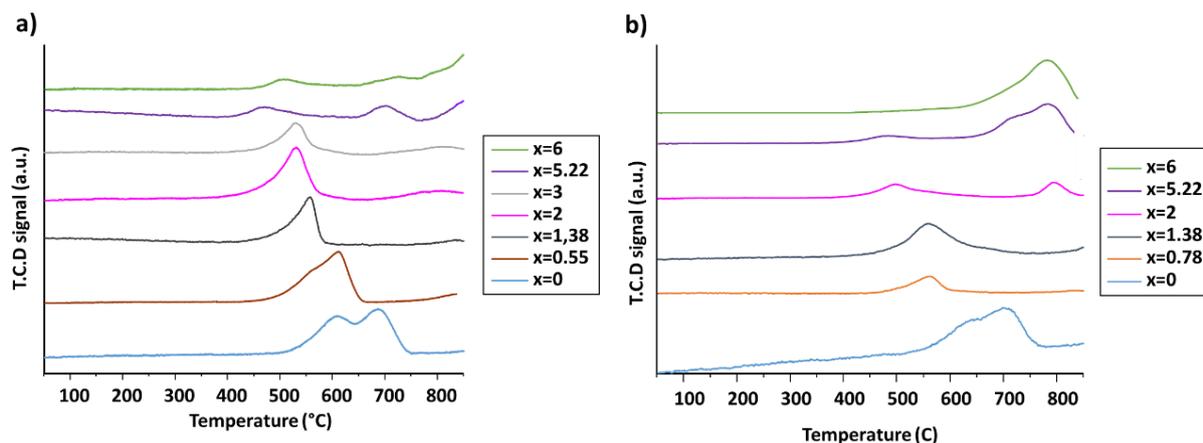


Figure IV-35 : Profils TPR obtenus entre 50 et 850 °C pour une sélection d'échantillons des séries a)  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  et b)  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ .

Tableau IV-12 : Température des pics de consommation de  $\text{H}_2$  pour une sélection d'échantillons des séries de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  et  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ .

$x$	$\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$	$\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$
0	610	634
	690	703
0,55	560	
	610	
0,78		560
1,38	560	560
2	530	500
		790
3	530	
	470	490
	700	710
5,22		790
6	500	720
	720	780

Alors que la littérature décrit l'hydroxyapatite sans vanadium comme un système stable et non réductible (de fait, ce matériau ne comporte a priori aucun élément susceptible de se réduire) dans cette gamme de températures<sup>60-63</sup>, deux signaux sont détectés entre 600-700 °C pour les échantillons de référence  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-9}$  et  $\text{V}_0\text{-HAp-pH-per}$ . Par couplage de l'analyse  $\text{H}_2\text{-TPR}$  avec un spectromètre de masse, il est confirmé que, outre la formation d'eau, le double pic correspond bien à une consommation de dihydrogène (**Figure IV-36**). On note aussi qu'aucune formation de  $\text{CO}_2$  (non montré), qui aurait pu résulter de la décomposition de carbonates de cœur, n'est observée. Stosic et al. ont aussi rapporté l'apparition de deux contributions à 766 et 825 °C dans le cas d'une HAp de rapport  $\text{Ca/P}=1,66$ <sup>64</sup>. Du fait de la

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

modification des signaux XPS de l'oxygène après traitement thermique sous  $\text{H}_2$ , ces auteurs ont attribué les signaux observés en  $\text{H}_2$ -TPR à une dissociation de  $\text{H}_2$  par les ions  $\text{O}^{2-}$  des groupements phosphate et par les groupements hydroxyles. Pour autant l'implication des groupements phosphate (et probablement aussi des  $\text{OH}^-$ ) dans la dissociation du  $\text{H}_2$  reste discutable étant donné leur caractère basique faible. Il faut rappeler qu'une déshydratation des ions  $\text{OH}^-$  des colonnes de l'HAp a été mise en évidence dans ce domaine de température (**chap. III**), génère des anions  $\text{O}^{2-}$  (OAp) dont une fraction émerge *in fine* en surface du fait du processus de conduction ionique par les protons. Ce phénomène est d'ailleurs responsable de la formation d'eau entre 600 et 700 °C. Nous proposons ainsi que la consommation de  $\text{H}_2$  dans cette plage de température est associée à la dissociation du dihydrogène par des  $\text{O}^{2-}$  générés *in situ*. L'existence d'un double pic sur les hydroxyapatites sans vanadium est surprenante. Existe-t-il deux types d'anions  $\text{O}^{2-}$  et / ou des environnements légèrement différents des ions calcium qui permettraient une stabilisation différente de l'hydrure résultant de la dissociation hétérolytique de  $\text{H}_2$  ?

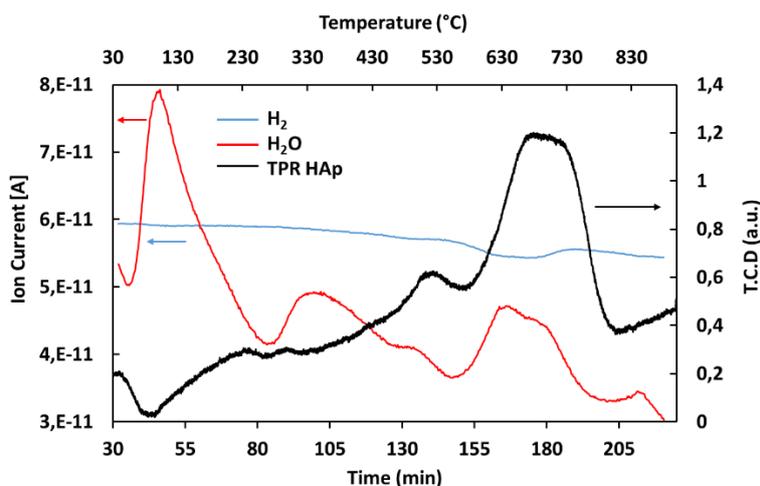


Figure IV-36 : Profil TPR obtenu pour une hydroxyapatite en fonction de la température et suivi de masse de l'eau et  $\text{H}_2$  en fonction du temps.

En présence de vanadium, ce double signal est progressivement modifié : il apparaît à plus basse température à mesure que  $x$  augmente au sein des solutions solides au vanadium (de 690 à 500 °C pour  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  et de 700 à 490 °C pour  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ , **Figure IV-35 a et b**). Cela est cohérent avec l'abaissement de la température d'apparition de la phase oxyapatite à mesure que la quantité de vanadium incorporé augmente (**chap. III, Figure III-13**). Les intensités relatives des deux contributions sont aussi modifiées avec la teneur en vanadium, peut être en lien avec la modification de la répartition des ions calcium en surface. De même, la

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

quantité d'hydrogène consommé dans cette plage de température décroît avec la teneur en vanadium. Cela rejoint dans une certaine mesure la diminution de la réactivité basique mesurée par le MBOH. A noter que l'élargissement du pic de consommation du dihydrogène pour les solutions solides de la série de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  (**Figure IV-35 b**) pourrait s'expliquer par le caractère moins bien organisé de ces structures.

Un pic de consommation de  $\text{H}_2$  est également observé à plus haute température. Il est observé à 700 et 720 °C pour  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$  et  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$ , respectivement. Un pic comparable est aussi observé pour  $\text{V}_2\text{-HAp-pH-per}$  (790 °C), alors qu'il n'est pas détecté dans la plage de températures considérées pour  $\text{V}_2\text{-HAp-pH-9}$ . Ce pic est attribué à la réduction d'ions  $\text{V}^{5+}$  en site tétraédrique isolé au sein des solutions solides en ions  $\text{V}^{4+}$  (**Figure IV-35 a**). Boechat et al. ont confirmé la présence d'ions  $\text{V}^{4+}$  par RPE et ENDOR pour des solutions solides d'HAp au vanadium après réduction à 1000 °C sous  $\text{H}_2$ .<sup>49</sup> Par ailleurs, l'observation d'un pic de réduction unique dans cette gamme de température s'accorde avec ce qui a été rapporté pour d'autres systèmes catalytiques comportant des espèces  $\text{V}^{5+}$  bien dispersées en coordinence tétraédrique (par exemple  $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ )<sup>65, 66</sup>. Ainsi, la réduction à cœur par  $\text{H}_2$  intervient dans une gamme de température très supérieure à celle opérée lors de la réaction d'ODHP. Toutefois, la réduction du vanadium intervient à plus basse température pour  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$  que pour les teneurs inférieures en vanadium. Pourvu que cette tendance soit représentative de celle de la réductibilité des espèces en surface sous conditions réactionnelles, elle pourrait peut-être expliquer l'optimum de sélectivité obtenu pour  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$  au sein de la série. De la même manière, pour les faibles valeurs de  $x$  (avant l'apparition de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ), l'abaissement de la température de réduction du vanadium présent dans les solutions solides dans la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  par rapport à la série  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  pourrait aussi expliquer l'augmentation de la sélectivité en propène observée au sein de cette série dès les faibles teneurs en vanadium. (**Figure IV-2**).

Pour les plus fortes teneurs en vanadium ( $x = 5,22$  et 6) au sein de  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ , la présence de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  se traduit par un pic de réduction à haute température qui apparaît multicomposant, avec deux signaux centrés vers 720 et 780 °C. Il est lié à la réduction du vanadium au sein des entités  $\text{V}_4\text{O}_{14}$  de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Même si l'attribution plus précise de ces deux contributions à la réduction de tel ou tel polyèdre reste délicate, la réductibilité des espèces vanadium apparaît particulièrement sensible à leur environnement local (tétraèdre isolé

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  dans la solution solide ou tétraèdre et pyramide à base carrée dans  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ) et à leur concentration.<sup>67</sup>

Cependant, compte tenu des conditions d'analyse, et au vu des faibles écarts de température de réduction des ions  $\text{V}^{5+}$  entre les deux séries de catalyseurs, il reste difficile de conclure quant à la réductibilité du vanadium en configuration tétraédrique isolé au sein de la solution solide et dans les entités  $\text{V}_4\text{O}_{14}$ . D'ailleurs, la réduction du vanadium à cœur par  $\text{H}_2$  intervient à une haute température très supérieure à celle opérée dans la réaction d'ODHP, et n'est pas forcément représentative des processus redox intervenant en cours de réaction, de par leur localisation (surface *versus* cœur, voire interface entre les deux phases) et aussi de la réversibilité nécessaire des échanges redox au cours d'un cycle catalytique.

### 3. Etude de l'état de surface sous atmosphère réductrice et oxydante par couplage *in situ* Raman-DRIFT

Avant de pouvoir discuter des échanges redox impliquant le vanadium sous les conditions réactionnelles, l'état de surface d'une série d'échantillons a été étudié sous atmosphère réductrice ( $\text{H}_2/\text{Ar}$ ) puis oxydante ( $\text{O}_2/\text{Ar}$ ) afin d'examiner les modifications éventuelles d'environnement du vanadium au cours des processus redox.

Un montage expérimental permettant le couplage des mesures DRIFT et RAMAN sur un dispositif unique pouvant opérer en température et sous un flux gazeux a été conçu et mis au point par J.M. Krafft (Ingénieur de recherche CNRS au LRS). La focalisation du LASER Raman et la collection des données ( $P = 300 \text{ mW}$ , résolution  $4 \text{ cm}^{-1}$ , temps d'accumulation de 10 minutes, 128 scans par spectres) utilisent la même optique que celle de la cellule réacteur DRIFT (Thermo Spectro-tech) schématisé dans l'**Annexe IV-5**. Ce montage permet ainsi d'enregistrer alternativement les spectres IR et Raman. L'échantillon (30 mg) sous forme de poudre est d'abord traité thermiquement sous flux d' $\text{H}_2$  à 5 % dilué dans l'argon (30 ml/min) puis sous  $\text{O}_2$  à 2,5 % dilué dans l'argon (30 ml/min). Le profil de température et les conditions utilisées au cours de l'acquisition des spectres sont décrits sur la **Figure IV-37**. L'ensemble des spectres DRIFT et Raman sont enregistrés à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  dans le but de pouvoir comparer les spectres en s'affranchissant des effets purement thermiques.

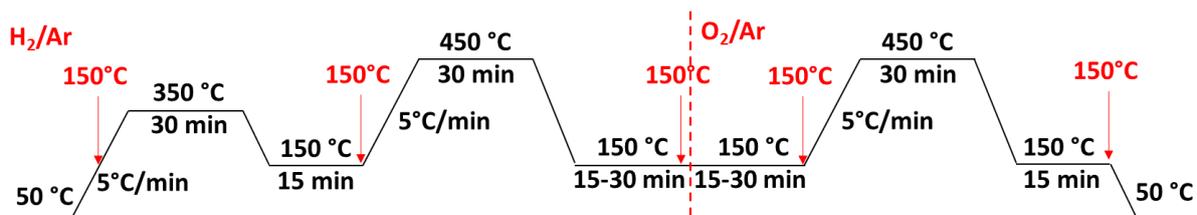


Figure IV-37 : Profil de température et atmosphères appliquées aux échantillons introduits dans la cellule réacteur. Les flèches ( $\downarrow$ ) indiquent à quels moments les spectres IR et Raman sont alternativement enregistrés à 150 °C.

#### a) Observations par DRIFT *in situ*

La **Figure IV-38** présente les spectres différence des catalyseurs  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$  et  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  obtenus à 150 °C après traitement à 450 °C sous atmosphère réductrice.

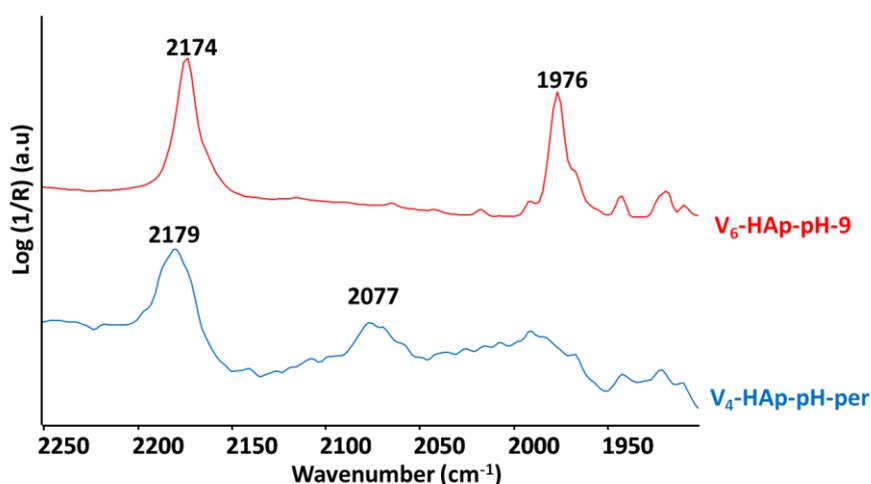


Figure IV-38 : Spectres différence des catalyseurs  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$  et  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  enregistrés à 150 °C après traitement à 450 °C sous  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (le spectre référence est le premier spectre enregistré à 150 °C).

Ces deux échantillons présentent deux nouvelles contributions positives à 2174 et 1976  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$  et à 2179 et 2077  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  (**Figure IV-38**) qui ne sont pas dues à l'effet thermique mais bien au traitement en milieu réducteur. Alors que la première bande vers 2170  $\text{cm}^{-1}$  est commune aux deux échantillons, la seconde varie suivant la composition du matériau.

La contribution la plus intense vers 2170  $\text{cm}^{-1}$  est commune aux deux échantillons. Elle pourrait être attribuée à une bande de combinaison associée à la formation d'un vibreur généré par interaction de  $\text{H}_2$  avec ces surfaces. La dissociation de  $\text{H}_2$  qui intervient dans cette plage de température (**Tableau IV-12**) sur ces deux catalyseurs implique une paire acide-base avec notamment la formation d'un ion hydrure stabilisé sur un site acide. L'implication du calcium

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

en interaction avec l'hydrure formé est donc attendue. Ce processus peut être favorisé par l'enrichissement des surfaces en ions calcium du fait de l'incorporation de vanadium au sein des matériaux. Des auteurs ont par ailleurs montrés par IR, la formation d'une bande de vibration  $\nu_{\text{Mg}_3\text{-H}}$  à  $1125\text{ cm}^{-1}$ , relative à la stabilisation d'un hydrure par trois atomes de  $\text{Mg}^{2+}$  au cours de la dissociation de  $\text{H}_2$  par du  $\text{MgO}$  <sup>68</sup>. Si comme proposé, la dissociation de l'hydrogène est activée par les anions  $\text{O}^{2-}$  très basiques localisés à la sortie des colonnes d'OH, les cations susceptibles de stabiliser l'hydrure associé sont des ions calcium, précisément organisés sous forme d'un triangle (**Figure I-14 b**). Par ailleurs, la modification de la masse critique du vibreur  $\text{Ca}_3\text{-H}$  par rapport à  $\text{Mg}_3\text{-H}$  est tout à fait compatible avec l'observation de mode de combinaison correspondante vers  $2170\text{ cm}^{-1}$ .

Concernant les deux contributions moins intenses, elles pourraient traduire des modifications ou déformation des polyèdres de coordination du vanadium sous l'effet de la réduction, avec l'apparition de liaisons vanadyle. Malgré la saturation des spectres dans la zone associées au  $\nu_{\text{V=O}}$  ( $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ), Topsøe a pu mettre en évidence par IR pour le système  $\text{V}_2\text{O}_5$  (octaèdres) des bandes de vibration correspondantes aux bande de combinaison de ces  $\nu_{\text{V=O}}$  qui sont détectées à  $2021$  et  $1972\text{ cm}^{-1}$  <sup>69</sup>. Ainsi, la bande observée à  $1976\text{ cm}^{-1}$  pour le catalyseur  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-9}$  est tout à fait compatible avec une liaison courte vanadyle au sein d'un environnement tétraédrique du vanadium ( $\nu_{\text{V=O}}$  attendu entre  $970$  et  $1030\text{ cm}^{-1}$ )<sup>24, 70, 71</sup>. Par analogie, la bande à  $2077\text{ cm}^{-1}$  qui apparaît au sein du système  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  pourrait aussi être relative à une liaison  $\text{V=O}$  encore davantage raccourcie au sein de  $\text{V}_4\text{O}_{14}$  après réduction.

#### b) Observations par Raman *in situ*

L'évolution des spectres Raman des matériaux  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  et  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  après traitement sous milieu réducteur sont présentés sur la **Figure IV-39**. Contrairement aux données obtenues par DRIFT, aucune bande nouvelle n'apparaît dans la région des vibreurs des vanadyles. La spectroscopie DRIFT étant une technique plus sensible à la surface que le Raman, ceci indique que les modifications observées par DRIFT concernent essentiellement la surface.

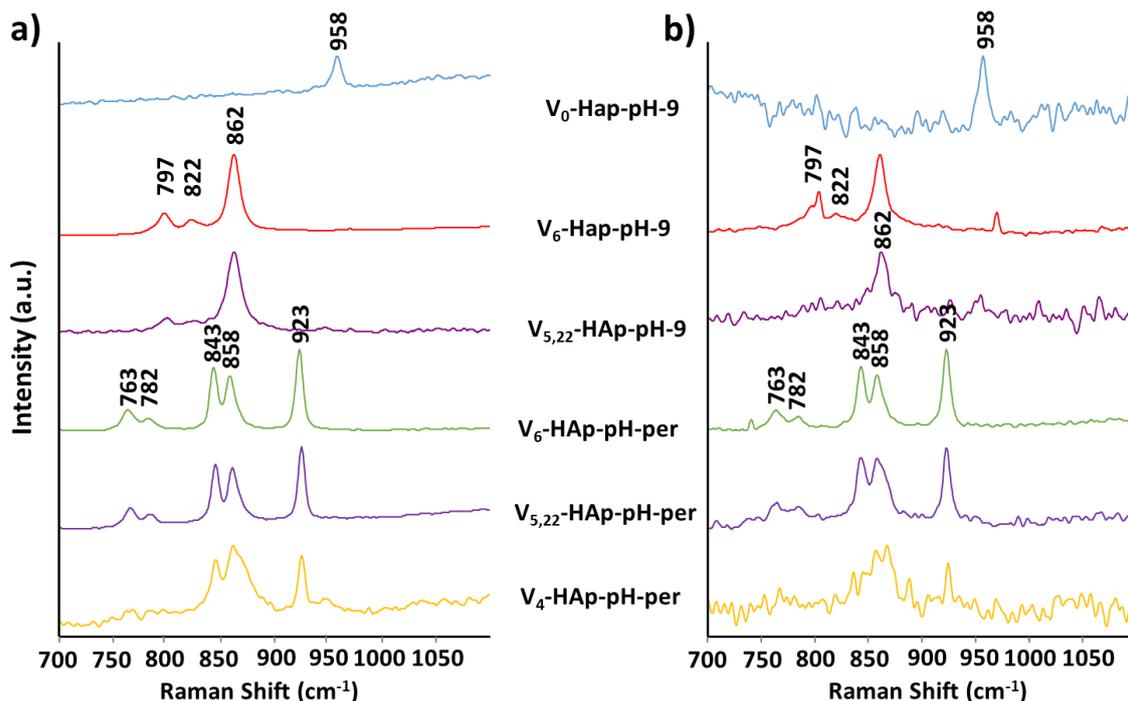


Figure IV-39 : Spectres Raman d'une sélection d'échantillon des séries  $V_x$ -Hap-pH-9 et  $V_x$ -Hap-pH-per enregistrés a) à 150 °C avant traitement et b) à 150 °C après traitement à 450 °C sous  $\text{H}_2/\text{Ar}$ . Les échelles d'intensité entre les spectres de la figure a et b ainsi que entre les différents spectres de la figure b sont différentes.

L'effet le plus marquant révélé par spectroscopie Raman concerne la perte d'intensité des bandes caractéristiques des vibrations de réseau associées à la solution solide et à la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  déjà décrite dans le **Chap II, (Figure II-8)**. La bande à  $862\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration  $\nu_1(\text{VO}_4)$  des groupements vanadates présents dans la solution solide et celles à  $923$ ,  $843$ ,  $782$  et  $763\text{ cm}^{-1}$  sont relatives aux modes de vibrations des liaisons  $\nu(\text{VO}_3)$  et  $\nu_{\text{as}}(\text{VOV})$  de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ <sup>19</sup>. En effet, par rapport aux spectres relatifs aux catalyseurs frais (**Figure IV-39 a**), la perte d'intensité est marquée et il est nécessaire de zoomer pour visualiser les bandes des différents catalyseurs après traitement à 450°C sous gaz réducteur (le rapport signal sur bruit sur les spectres comparés à échelle commune n'est pas affecté et le grossissement appliqué sur les spectres reportés sur la **Figure IV-39 b** est d'autant plus important que la ligne de base semble « bruitée »). On peut souligner que le matériau  $V_6$ -Hap-pH-per est le moins affecté par le traitement sous  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , peut-être du fait de sa faible surface spécifique qui le rend moins réactif. L'effet de ce traitement sous gaz réducteur est moindre pour la série  $V_x$ -Hap-pH-9 que pour  $V_x$ -Hap-pH-per. C'est l'échantillon  $V_4$ -Hap-pH-per (le plus performant en ODHP) qui est le plus affecté tandis que l'échantillon  $V_{5,22}$ -Hap-pH-per tend à se rapprocher de certaines caractéristiques observées pour  $V_4$ -Hap-pH-per (épaulement vers  $870\text{ cm}^{-1}$ ) (**Figure IV-39 a, b**). Cette perte d'intensité du signal est illustrée sur la **Figure**

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

**IV-40** dans le cas de  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  avec diminution progressive de l'intensité des bandes lorsque la température de traitement sous atmosphère réductrice augmente. Paradoxalement, aucun élargissement des signaux n'est observé : il ne s'agit pas tant d'une déformation de la structure que d'une perte de vibrateurs V-O, qui traduit une perte d'oxygène au sein du matériau. Il est possible que l'apparition de liaison vanadyle (DRIFT) résulte de la relaxation du système à cause de la perte de certains oxygènes des polyèdres. L'aptitude au départ d'oxygène réticulaire sous atmosphère réductrice est un prérequis pour les matériaux susceptibles de fonctionner sous mécanisme de Mars et Van Krevelen<sup>72</sup>. Un autre prérequis est l'aptitude du matériau à régénérer son réseau oxygéné via l'oxygène gazeux. De fait, après introduction d' $\text{O}_2$  dans le flux et traitement à 450 °C, l'intensité du signal Raman revient à son état initial (**Figure IV-40**). Ainsi, les modifications structurales associées aux processus redox intervenant sous atmosphère réductrice à 450 °C sont réversibles sous  $\text{O}_2$ .

Des expériences similaires devront être reproduites en conditions *operando* au cours de la réaction d'ODHP (avec ou sans  $\text{O}_2$ ).

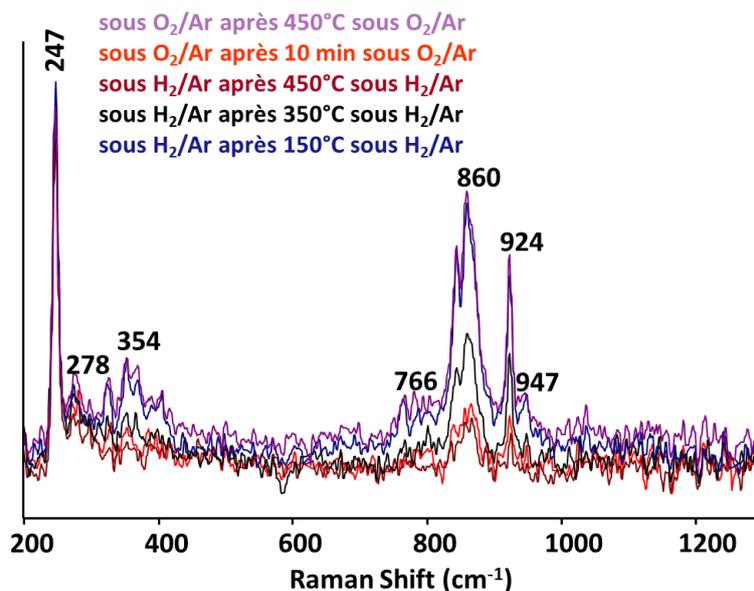


Figure IV-40: Evolution des spectres Raman enregistrés à 150 °C du catalyseur  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  en fonction du traitement thermique réducteur ou oxydant subi.

#### 4. Réductibilité des catalyseurs sous conditions réactionnelles

Avant un tel suivi en mode *operando* qui sera nécessaire, on peut évaluer si des modifications non réversibles sont intervenues au cours de la réaction par comparaison des spectres RPE enregistrés avant et après réaction en mode *in situ*.

a) Conditions expérimentales

Les expériences catalytiques ont été reproduites pour 70 mg de catalyseur en utilisant un réacteur en U surmonté d'un tube RPE perpendiculaire et équipé de deux vannes « SVT » en entrée et en sortie assurant la possibilité d'isoler le réacteur (**Annexe IV-6**). Les paramètres réactionnels ont été conservés avec  $F_{\text{total}} = 12,5 \text{ ml/min}$ ,  $W/F = 5,6 \text{ mg.min.ml}^{-1}$  et  $P(\text{C}_3\text{H}_8)/P(\text{O}_2) = 3,6$ . La réaction est réalisée sur deux paliers de température 400 et 450 °C pendant 1 h 30. En fin de réaction, le catalyseur est balayé à 450 °C sous hélium afin d'éliminer les traces de dioxygène et de propane avant d'être isolé (fermeture des vannes SVT) et rapidement refroidi sous « hélium en conditions statiques ». L'échantillon est alors directement transféré *in situ* dans le tube RPE pour enregistrer les spectres à température ambiante et 77 K (les paramètres de mesures RPE étant identiques à ceux utilisés précédemment § IV, 4. b.).

Il a été vérifié que dans ces conditions opératoires, malgré un changement du réacteur, les conversions en propane et sélectivités en propène sont très similaires à celles décrites précédemment pour les séries de catalyseur  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$  (**chap. III, § II. 4. b**) et  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  (**chap IV, § II. 1.**).

b) Comparaison des spectres RPE des catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  avant et après réaction d'ODHP

Nous avons choisi de ne pas présenter les spectres RPE obtenus pour le catalyseur  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$  en raison de la faible intensité du signal RPE des ions  $\text{V}^{4+}$ , qui ne permet pas d'évaluer avec précision les modifications éventuelles.

Les spectres RPE avant et après réaction à 450 °C des échantillons  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$ ,  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  et  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$  sont présentés dans la **Figure IV-41**, des facteurs multiplicatifs ayant été appliqués pour faciliter une bonne visualisation des différents spectres. Les signaux sont caractéristiques des mêmes espèces 1 et 2 décrites précédemment pour les catalyseurs frais. Après réaction, seules des modifications d'intensités relatives des signaux sont observées par rapport au spectre de référence du catalyseur  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  avant réaction.

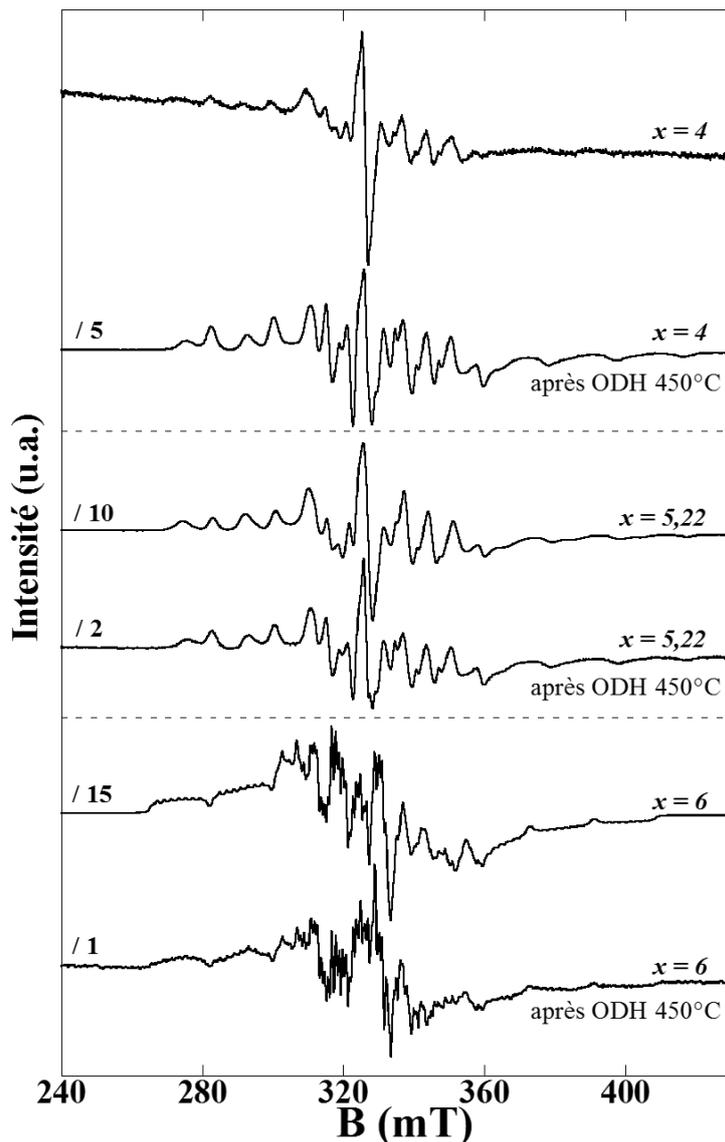


Figure IV-41 : Comparaison des spectres RPE à 77 K obtenus avant et après réaction à 450 °C pour les échantillons  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$ ,  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  et  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$ .

La comparaison en termes de quantité de spin nécessite une évaluation de l'intensité par double intégration du signal (**Tableau IV-13**). Ainsi pour chaque valeur de  $x$ , le spectre RPE enregistré avant réaction sera utilisé comme référence.

Tableau IV-13: Comparaison des doubles intégrations (unité arbitraire) (des échantillons  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$  avant et après réaction d'ODHP à 450°C.

$\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$	4		5,22		6	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
	ODHP	ODHP	ODHP	ODHP	ODHP	ODHP
Double intégration	1	6	10	3	45	2
(u.a.)						

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Pour le système bi-phasique  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$ , le plus performant de la série de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ , l'intensité du signal des ions  $\text{V}^{4+}$  est six fois supérieure après la réaction. On distingue toujours la présence de deux espèces : l'espèce 1 (ion  $\text{V}^{4+}$  PBC de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ) et l'espèce 2 ( $\text{V}^{4+}$  Td déformé) et l'intensité relative du signal de l'espèce 2 (Td) augmente davantage que celle de l'espèce 1 après ODHP.

En revanche, pour le système bi-phasique  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$ , l'intensité du signal des ions  $\text{V}^{4+}$  après réaction est quatre fois plus faible qu'avant réaction. Toutefois, on note une variation des intensités relatives entre les deux espèces d'ions  $\text{V}^{4+}$  avant et après réaction, l'espèce 2 (Td) étant comparativement moins impactée que l'espèce 1 (PBC).

Concernant le catalyseur  $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$  ( $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ), qui s'avère être le matériau le moins actif de la série de par sa très faible surface spécifique, il présente un signal d'ions  $\text{V}^{4+}$  vingt fois plus faible après réaction. Cependant, on remarque que la structure superhyperfine est conservée après catalyse.

Ainsi, la variation de quantités de spins n'est pas uniforme. Si avant réaction, la concentration en ions  $\text{V}^{4+}$  augmente avec la valeur de  $x$  (§ IV. 4. b. iii), après réaction, les écarts s'amenuisent (**Tableau IV-13**) (double intégration en unité arbitraire de 6 à 3 et 2 pour les teneurs de  $x = 4, 5,22$  et 6 respectivement). Il reste difficile de présumer de l'équilibre réel entre espèces  $\text{V}^{5+}$  et  $\text{V}^{4+}$  dans les conditions réactionnelles. Des expériences de RPE *operando* ou de XANES *operando* pourraient permettre de le préciser.

Les modifications structurales intervenues dans les catalyseurs après réaction (RPE), mais aussi sous atmosphère alternativement réductrice puis oxydante (couplage Raman-DRIFT sous conditions TPR- $\text{H}_2$  puis sous  $\text{O}_2$ ) démontrent l'aptitude de ces systèmes à échanger des électrons en cours de la réaction pour tendre vers l'établissement d'une valence mixte. Le fait, qu'au sein du système le plus performant,  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$ , ce soit l'intensité de l'espèce 2 (Td déformé) assurant la jonction entre la solution solide et  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , qui est la plus modifiée souligne le rôle crucial de l'interface dans la réaction. En particulier l'existence d'une interface cohérente entre les fonctions assurant d'une part l'activation du propane ( $\text{O}^{2-}$  formé *in situ* suffisamment basique pour activer la dissociation de  $\text{H}_2$  dès  $450^\circ\text{C}$ , TPR- $\text{H}_2$  et DRIFT) et d'autre part l'abstraction et la régénération d'un oxygène réticulaire (redox) (Raman) explique les effets de synergie en ODHP observés pour  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$ .

## VI. Conclusion

Dans ce chapitre, le comportement d'une seconde série de catalyseurs d'hydroxyapatite modifiée par du vanadium a été étudié ( $\text{V}_x\text{-HAp-pH-per}$ ). La particularité de cette série de matériaux repose sur la formation à forte concentration en vanadium ( $x \geq 4$ ) d'un mélange de phases de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  et de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  lorsque le pH du milieu de synthèse n'est pas contrôlé ( $8 < \text{pH} < 9$ , **Chap II**). Les proportions relatives de chaque composante ont pu être déterminées par affinements Rietveld et concluent à une augmentation de la quantité de phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  entre 5, 34 et 100 wt % pour les valeurs de  $x$  comprises entre 4 à 6 respectivement.

Du point de vue des performances catalytiques, pour des valeurs de  $x < 4$ , l'incorporation de vanadium dans la charpente apatitique n'influence pas la conversion en propane de manière significative comme cela avait déjà été observé pour la série de catalyseurs  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ . Pour autant, l'augmentation d'un facteur deux de la sélectivité en propène (43 % contre 23 %) dès la valeur  $x = 3$  démontre un effet important des conditions de synthèse sur la réactivité de surface des catalyseurs. De plus, la présence du mélange bi-phasique pour les valeurs  $x > 4$  permet de conserver cette excellente sélectivité en propène. Un optimum de réactivité a été obtenu avec le catalyseur bi-phasique  $\text{V}_4\text{-HAp-pH-per}$  constitué d'une faible quantité de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  mais dont les performances se sont révélées compétitives par rapport aux systèmes connus supportés VMgO.

Les analyses surfaciques réalisées par XPS et adsorption de CO révèlent des surfaces déficitaires en vanadium et enrichies en calcium et ne permettent pas d'expliquer l'amélioration des performances vis-à-vis de la réaction d'ODHP observée pour cette série de catalyseurs. Par contre, en comparaison avec un mélange mécanique composé des phases pures dans les mêmes proportions, la réactivité du système bi-phasique  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-per}$  demeure supérieure, ce qui souligne une synergie des propriétés liée aux conditions de synthèse du matériau. La croissance épitaxiale d'une couche de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sur des bâtonnets d'hydroxyapatite au vanadium est mise en évidence par HRTEM et la structure de l'interface a pu être définie à l'aide d'expériences de RMN et de RPE. Bien que les expériences RMN de corrélations hétéro- et homo-nucléaires ( $^{51}\text{V}$ - $^{31}\text{P}$  D-HMQC) et double quanta ( $^{51}\text{V}$  DQ/SQ) ne montrent aucune proximité spatiale impliquant les  $\text{V}^{5+}$ , l'influence de la présence de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sur le temps de relaxation du phosphore de la phase hydroxyapatite atteste de la proximité des deux phases et suggère l'intervention d'ions  $\text{V}^{4+}$ . Cela a été confirmé par RPE : présents uniquement à l'état de traces pour les solutions solides ( $x < 4$ ) deux composantes d'ions  $\text{V}^{4+}$  sont détectées en quantité

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

croissante lorsque la proportion de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  dans le mélange augmente. La première, bien qu'ayant perdu sa structure superhyperfine a les caractéristiques du signal RPE superhyperfin très intense détecté pour la phase pure  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  ( $\text{V}_6\text{-HAp-pH-per}$ ) et correspond à un ion  $\text{V}^{4+}$  en coordinence pyramide à base carrée au centre de l'entité  $\text{V}_4\text{O}_{14}$ . La seconde correspond au signal d'un ion  $\text{V}^{4+}$  dans une coordinence tétraédrique très déformée. Une telle distorsion résulterait des contraintes géométriques exercées par la mise en commun du tétraèdre normalement isolé au sein de la structure hydroxyapatite avec celui localisé à l'extrémité de l'entité  $\text{V}_4\text{O}_{14}$  dans  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Cette structuration particulière de l'interface est responsable de l'amélioration de la sélectivité en propène observée en ODHP puisqu'elle favorise les échanges électroniques intervenant pendant la réaction. En effet, même si le caractère métastable du système en fonctionnement nécessiterait la mise en œuvre d'un suivi *operando*, c'est surtout l'intensité du signal RPE du  $\text{V}^{4+}$  situé à la jonction des deux phases qui est modifié après réaction.

Par ailleurs, la participation active des oxygènes réticulaires dans les processus réactionnels a été mise en évidence. La réductibilité des catalyseurs a été suivie par TPR- $\text{H}_2$  et RAMAN *in situ* et les modifications associées sont réversibles en présence d'oxygène à la température de la réaction. Par ailleurs la combinaison des données issues de la TPR- $\text{H}_2$  et de DRIFTS *in situ* suggèrent fortement que, sous l'effet de la température la phase hydroxy-oxyapatite, est capable de dissocier l'hydrogène et renforcent donc la proposition déjà émise dans le **chapitre III** d'une basicité des anions  $\text{O}^{2-}$  formés en température qui les rendrait capables d'activer le propane (basicité, par ailleurs difficile à révéler directement du fait de leur caractère métastable par des caractérisations mises en œuvre à plus basse température). Ainsi, la coopération au sein du système bi-phasique hydroxyapatite au vanadium- $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  provient d'une part de l'aptitude  $\text{O}^{2-}$  basiques générés *in situ* thermiquement dans la phase hydroxy-oxyapatite à activer le propane, et d'autre part à la capacité d'échanges redox facilitée au contact d'entités  $\text{V}_4\text{O}_{14}$  avec la phase solution solide, et la synergie est quant à elle favorisée par un contact très intime entre les deux phases avec la formation d'une interface cohérente.

## Références

1. A. Guerrero Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, J. L. G Fierro, J. M. Herrmann and J. C. Volta, *New developments in selective oxidation by heterogeneous catalysis*, 1992, **72**, 203-212.
2. V. Soenen, J. M. Herrmann and J. C. Volta, *Journal of Catalysis*, 1996, **159**, 410-417.
3. J. C. Vedrine, J. M. M. Millet and J. C. Volta, *Catalysis Today*, 1996, **32**, 115-123.
4. X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo and B. Delmon, *Catalysis Letters*, 1994, **23**, 321-337.
5. S. Sugiyama, T. Hashimoto, N. Shigemoto and H. Hayashi, *Catalysis Letters*, 2003, **89**, 229-233.
6. U. G. Nielsen, H. J. Jakobsen and J. Skibsted, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 420-429.
7. A. Ould Saleck, A. Assani, M. Saadi and L. E. Ammari, *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, 2013, **69**, i79.
8. D. Siew Hew Sam, V. Soenen and J. C. Volta, *Journal of Catalysis*, 1990, **123**, 417-435.
9. S. Sugiyama, E. Nitta, H. Hayashia and J. B. Moffat, *Applied Catalysis A: General*, 2000, **198**, 171-178.
10. S. Sugiyama, T. Osaka, T. Hashimoto and K. I. Sotowa, *Catalysis Letters*, 2005, **103**, 121-123.
11. S. Sugiyama, N. Sugimoto, Y. Hirata, K. Nakagawa and K. I. Sotowa, *Phosphorus Research Bulletin*, 2008, **22**, 13-16.
12. V. D. B. C. Dasireddy, S. Singh and H. B. Friedrich, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **421-422**, 58-69.
13. S. Sugiyama, T. Hashimoto, Y. Morishita, N. Shigemoto and H. Hayashi, *Applied Catalysis A: General*, 2004, **270**, 253-260.
14. V. Soenen, J. M. Herrmann and J. C. Volta, *Journal of Catalysis*, 1996, **159**, 410-417.
15. H. H. Kung and M. C. Kung, *Applied Catalysis A: General*, 1997, **157**, 105-116.
16. M. A. Chaar, D. Patel and H. H. Kung, *Journal of Catalysis*, 1988, **109**, 463-467.
17. K. D. Kreuer, A. Rabenau and W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, **21**, 208-209.
18. W. Song, H. Li, F. Zhu, K. Li and Q. Zheng, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, **24**, 2687-2694.
19. S. Petit, T. Gode, C. Thomas, S. Dzwigaj, Y. Millot, D. Brouri, J. M. Krafft, G. Rouse, C. Laberty-Robert and G. Costentin, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2017, **19**, 9630-9640.
20. S. Diallo-Garcia, M. Ben Osman, J. M. Krafft, S. Boujday and G. Costentin, *Catalysis Today*, 2014, **226**, 81-88.
21. S. Dzwigaj, E. Ivanova, R. Kefirov, K. Hadjiivanov, F. Averseng, J. M. Krafft and M. Che, *Catalysis Today*, 2009, **142**, 185-191.
22. R. Baran, Y. Millot, T. Onfroy, F. Averseng, J. M. Krafft and S. Dzwigaj, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **161**, 179-186.
23. S. Diallo-Garcia, D. Laurencin, J. M. Krafft, S. Casale, M. E. Smith, H. Lauron-Pernot and G. Costentin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 24317-24327.
24. P. Concepcion, B. M. Reddy and H. Knozinger, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, **1**, 3031-3037.
25. I. Voleská, P. Nachtigall, E. Ivanova, K. Hadjiivanov and R. Bulánek, *Catalysis Today*, 2015, **243**, 53-61.
26. K. Hadjiivanov and H. Knozinger, *the Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**, 4531-4534.
27. J. K. T. Tsuchida, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2009, **52**, 51-59.

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

28. B. Yan, L. Z. Tao, Y. Liang and B. Q. Xu, *ACS Catalysis*, 2014, **4**, 1931–1943.
29. L. Silvester, J. F. Lamonier, R. N. Vannier, C. Lamonier, M. Capron, A. S. Mamede, F. Pourpoint, A. Gervasini and F. Dumeignil, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 11073.
30. M. Ben Osman, S. Diallo Garcia, J. M. Krafft, C. Methivier, J. Blanchard, T. Yoshioka, J. Kubob and G. Costentin, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**, 27837-27847.
31. X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo and B. Delmon, *Journal of Catalysis*, 1994, **148**, 56-67.
32. M. A. Chaar, D. Patel, M.C. Kung and H. H. Kung, *Journal of Catalysis*, 1987, **105**, 483-498.
33. A. Pantazidis, A. Auroux, J. M. Herrmann and C. Mirodatos, *Catalysis Today*, 1996, **32**, 81-88.
34. H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 1969, **2**, 65-71.
35. J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B*, 1993, **192**, 55-69.
36. B. P. Barbero and L. E. Cadus, *Applied Catalysis A: General*, 2002, **237**, 263–273.
37. J. E. Miller, N. B. Jackson, L. Evans, A. G. Sault and M. M. Gonzales, *Catalysis Letters*, 1999, **58**, 147–152.
38. L. E. Cadus, M. F. Gomezand and M. C. Abello, *Catalysis Letters*, 1997, **43**, 229-233.
39. S. R. G. Carrazan, C. Peres, J. P. Bernard, M. Ruwet, P. Ruiz and B. Delmon, *Journal of Catalysis*, 1996, **158**, 452–476
40. A. Kaflak and W. Kolodziejski, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2007, **31**, 174-183.
41. W. Kolodziejski, *Top Curr Chem*, 2005, **246**, 235-270.
42. A. C. Seifert, A. C. Wright, S. L. Wehrli, H. H. Ong, C. Li and F. W. Wehrli, *NMR Biomed*, 2013, **26**, 1158-1166.
43. M. Edén, D. Zhou and J. Yu, *Chemical Physics Letters*, 2006, **431**, 397-403.
44. Q. Wang, B. Hu, O. Lafon, J. Trebosc, F. Deng and J. P. Amoureux, *J Magn Reson*, 2009, **200**, 251-260.
45. G. Mali, G. Fink and F. Taulelle, *J Chem Phys*, 2004, **120**, 2835-2845.
46. B. A. Goodman and P. H. Nadeau, *Clay Minerals*, 1990, **25**, 283-287.
47. F. Rabello de Castro, Y. Lau Lam, M. Hawrylak Herbst, M. Maciel Pereira, T. Crispim da Silva, N. Homs and P. R. d. I. Piscina, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **2013**, 241-247.
48. M. Jiang, J. Terra, A. M. Rossi, M. A. Morales, E. M. Baggio Saitovitch and D. E. Ellis, *Physical Review B*, 2002, **66**.
49. C. Bauer Boechat, J. Terra, J. G. Eon, D. E. Ellis and A. M. Rossi, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, **5**, 4290.
50. J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Telsner and D. C. Crans, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, **301-302**, 123-133.
51. N. Steinfeldt, D. Müller and H. Berndt, *Applied Catalysis A: General*, 2004, **272**, 201-213.
52. S. Di Gregorio, M. Greenblatt, J. H. Pifer and M. D. Sturge, *The Journal of Chemical Physics*, 1982, **76**, 2931-2937.
53. I. Siegel, *Physical Review* 1964, **134**, A193-A197.
54. V. Halicek, P. Novak and M. Vichr, *Phys. Stat. sol. (b)*, 1971, **44**, K21-K24.
55. L. D. Bogomolova, A. N. Khabarova, E. V. Klimashina, N. A. Krasil'Nikova and V. A. Jachkin, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, **103**, 319-324.
56. I. L. Moudrakovski, A. Sayari, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester and K. F. Preston, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 10895-10900.

Chapitre IV : Effets de synergie au sein des catalyseurs d'hydroxyapatites modifiées au vanadium pour la réaction d'ODHP. Cas des mélanges de phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

57. M. Yamaga, B. Henderson, T. Yosida, N. Kodama and Y. Inoue, *Physical Review B*, 1995, **51**, 3438-3448.
58. A. Adamski, Z. Sojka, K. Dyrek and M. Che, *Solid State Ionics*, 1999, **117**, 113–122.
59. G. Sperlich, *Physics Letter*, 1969, **29A**, 141-142.
60. P. A. Kumar, M. P. Reddy, L. K. Ju and H. H. Phil, *Catalysis Letters*, 2008, **126**, 78-83.
61. B. Aellach, A. Ezzamarty, J. Leglise, C. Lamonier and J. F. Lamonier, *Catalysis Letters*, 2010, **135**, 197-206.
62. V. D. B. C. Dasireddy, S. Singh and H. B. Friedrich, *Catalysis Letters*, 2015, **145**, 668-678.
63. S. Singh and S. B. Jonnalagadda, *Catalysis Letters*, 2008, **126**, 200–206.
64. D. Stošić, S. Bennici, S. Sirotin, C. Calais, J. L. Couturier, J. L. Dubois, A. Travert and A. Auroux, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **447-448**, 124-134.
65. M. Jin and Z. M. Cheng, *Catalysis Letters*, 2009, **131**, 266-278.
66. E. K. Lee, K. D. Jung, O. S. Joo and Y. G. Shul, *Catalysis Letters*, 2004, **98**, 259-263.
67. L. Cheng, G. L. Ferguson, S. A. Zygmunt and L. A. Curtiss, *Journal of Catalysis*, 2013, **302**, 31-36.
68. E. Knozinger, K. H. Jacob and P. Hofmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89**, 1101-1107.
69. N. Y. Topsoe, *Journal of Catalysis*, 1991, **128**, 499-511.
70. M. O. Guerrero Pérez, M. C. Herrera, I. Marpartida, M. A. Larrubia, L. J. Alemany and M. A. Banares, *Catalysis Today*, 2007, **126**, 177-183.
71. M. A. M. Piumetti, E. Garrone, B. Bonelli, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **164**, 111-119.
72. P. Mars and D. W. V. Krevelen, *Chemical Engineering Science*, 1954, **3**, 41-59.

## Conclusion générale et Perspectives



Les hydroxyapatites sont des matériaux biocompatibles et bioactifs qui, de par leur versatilité de composition présentent un champ d'applications très variées. Ces dernières années, les hydroxyapatites de synthèse, très stables thermiquement, ont suscité un grand intérêt dans le domaine de la catalyse hétérogène, que ce soit directement en tant que phase active ou comme support. En effet, adaptables en terme de stœchiométrie, il est possible de moduler la nature et la proportion relative des sites acides et basiques qui coexistent en surface. En outre, du fait des nombreuses possibilités de substitutions, l'incorporation d'éléments à caractère redox les rend aussi très attractives pour les réactions d'oxydation ménagée. C'est à ce titre que le système hydroxyapatite modifié par le vanadium avait été testé pour la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane (ODHP) en propène. Les bonnes performances en termes d'activité et de sélectivité en propène rapportées dans le cas du dépôt de vanadium en surface sont même améliorées lorsque le vanadium est incorporé en position de substitution au sein de la structure de l'hydroxyapatite, et ce, en dépit d'un taux de substitution jusqu'alors faible. L'objectif de cette thèse était de rationaliser l'origine de ces performances particulières pour proposer des voies susceptibles d'optimisation des catalyseurs pour cette réaction.

A ce jour, la sélectivité des catalyseurs d'ODHP est encore insuffisante pour autoriser un développement au stade industriel. Pourtant, cette réaction répond à des enjeux économiques majeurs dans un contexte i) de forte croissance de la demande en propène par l'industrie chimique, ii) de faible coût du propane dû à l'abondance des ressources en gaz naturel qui sont dopées par l'exploitation des gaz de schistes, et iii) de limitations thermodynamiques de la réaction de déshydrogénation directe du propane en propène qui nécessitent des conditions sévères et des procédés coûteux. Comme souligné dans le **premier chapitre** de cette thèse dédié à l'état de l'art sur la réaction d'ODHP, le verrou scientifique concerne la difficulté à activer le propane dans des conditions compatibles avec une bonne sélectivité du propène, car celui-ci, a tendance à être suroxydé en  $\text{CO}_x$ . Opérant sous mécanisme Mars et Van Krevelen, cette réaction est sensible à la structure, et l'environnement local de l'élément de transition joue un rôle majeur dans le contrôle des processus réactionnels. En ce sens, l'incorporation d'une quantité accrue de vanadium sous la forme d'un single site (tétraèdre isolé) au sein des hydroxyapatites offrait la perspective de discuter de l'intérêt d'un tel environnement, qui fait encore débat dans la littérature. Par ailleurs, les propriétés acido-basiques, bien que peu souvent considérées dans la littérature, sont susceptibles de jouer un rôle à divers stades de la réaction, et c'est notamment le cas de la basicité pour l'étape clé qui détermine la vitesse de réaction, à savoir l'activation de la liaison C-H via l'extraction d'un proton. Là encore, le système hydroxyapatite déjà étudié au

LRS pour ses propriétés basiques offre une opportunité de discuter de la nature des sites basiques intervenant dans ce processus.

Ainsi, l'objectif du **second chapitre** de la thèse était d'optimiser la synthèse par co-précipitation d'hydroxyapatites substituées par du vanadium. Le but était d'augmenter le taux de substitution en vanadium, tout en maintenant une stœchiométrie correspondant à un rapport Ca/(V+P) de 1,67, paramètre connu pour favoriser la basicité au sein des hydroxyapatites. L'utilisation d'un réacteur de synthèse automatisé a permis d'étudier l'influence du pH au cours de la synthèse. Une première série de solides, synthétisés en maintenant le pH à une valeur élevée (pH = 9) grâce à un ajout continu de base pendant la précipitation, s'est révélée, une fois caractérisée par des techniques complémentaires, correspondre à la solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  stœchiométrique dans toute la gamme de composition ( $x \text{ } 0 \rightarrow 6$ ). La spéciation des espèces vanadium étant dépendante du pH et de la concentration en ions précurseurs, le maintien d'un pH suffisamment basique est nécessaire pour conserver des espèces monomériques en solution. Au contraire, dans une seconde série de solides synthétisés dans des conditions de pH moins bien contrôlées (du fait d'un ajout périodique de la base pendant l'étape de maturation), la condensation d'espèces vanadium polymériques est favorisée et conduit à l'obtention pour  $x \geq 4$ , à un mélange de la solution solide d'hydroxyapatite au vanadium et de la phase  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  au sein de laquelle le vanadium est organisé sous la forme de tétramères  $\text{V}_4\text{O}_{14}$ .

Dans le **troisième chapitre**, les performances catalytiques de la solution solide d'hydroxyapatite substituée par le vanadium ont été évaluées pour la réaction d'ODHP. Un comportement assez inattendu au sein de cette série a été observé : bien que l'enrichissement du réseau en groupements vanadate soit bénéfique à la sélectivité en propène (qui demeure cependant assez limitée), aucune influence marquante sur la conversion en propane n'a été observée. Si au sein des catalyseurs à base de vanadium les groupements vanadyles sont souvent invoqués dans l'activation du propane, aucune évidence spectroscopique de tels oxygènes nucléophiles n'a été obtenue pour ce système particulier. D'ailleurs, selon les analyses XPS et l'adsorption de CO suivie par spectroscopie infra-rouge, le vanadium n'est pas détecté en surface qui présente ainsi une terminaison enrichie en ions calcium. Indépendamment du vanadium, c'est une propriété intrinsèque de la structure hydroxyapatite qu'il faut invoquer pour l'activation du propane. Si une implication d'espèces dérivées des  $\text{OH}^-$  de l'hydroxyapatite avait été proposée dans la littérature, aucune preuve expérimentale n'avait été rapportée. Un suivi de l'évolution en température de l'environnement des  $\text{OH}^-$  présents au sein des colonnes

de la charpente apatitique par spectroscopie DRIFT *in situ* montre en effet la formation de liaisons hydrogène que nous associons à la formation d'anions oxyde  $O^{2-}$  au sein des colonnes. Ce phénomène résulte de la déshydratation activée en température qui procède via une migration des protons du cœur vers la surface, et pourrait conduire, *in fine*, à la formation d'une phase oxyapatite (OAp). Ces espèces présentent un caractère métastable et, en présence d'eau même sous forme de traces dans l'atmosphère, le processus est réversible. Par ailleurs, la présence de vanadium favorise la transition réversible de la phase HAp vers OAp (ou la formation d'une solution solide hydroxy-oxy-apatite au vanadium). En effet, ce processus dynamique se traduit par des propriétés de conduction ionique par les protons que nous avons suivies par spectroscopie d'impédance en conditions *in situ* (sous gaz inerte) et *operando*. Malgré les difficultés expérimentales liées à la mise en forme du matériau (température de recuit limitée du fait des conditions de mise en œuvre du catalyseur et pastillage limitant la conversion en propane), et une réactivité de certaines parties du dispositif (thermocouples en Pt) qui affecte l'évaluation de la sélectivité, le processus de conduction ionique par les protons est exalté au cours de la réaction catalytique, et ce, au-delà des effets attendus de par la formation d'eau associée. Cette tendance indique que la réaction joue un rôle actif dans l'équilibre  $OH^- \rightleftharpoons O^{2-}$ . Ainsi, nous proposons que les anions  $O^{2-}$  formés dans les conditions de la réaction d'ODHP soient impliqués dans l'activation du propane. Toutefois, il demeure difficile de caractériser directement la force basique des anions  $O^{2-}$  générés en surface à haute température du fait de leur métastabilité dans les conditions opératoires mises en œuvre pour évaluer la basicité par la réaction modèle de conversion du méthylbutynol. Pourtant, le fait que la composition la plus déficitaire en  $OH^-$  ( $x = 5,22$  selon les caractérisations RMN) présente le meilleur niveau de conversion en propane renforce notre proposition. On note également que la dissociation de  $H_2$  par une paire  $Ca^{2+}/O^{2-}$  mise en évidence par DRIFT *in situ* dans le quatrième chapitre traduit la grande réactivité de ces espèces.

Dans le **quatrième chapitre**, l'étude de la seconde série de matériaux a permis d'évaluer l'influence de l'environnement du vanadium sur les performances catalytiques. En présence de la phase pure  $Ca_2V_2O_7$ , un faible niveau de conversion est obtenu. Même si on ne peut exclure l'influence néfaste de la faible surface spécifique, ce résultat ne contredit pas la proposition du rôle spécifique de la phase hydroxy-oxy-apatite dans l'activation du propane. La sélectivité en propène est très significativement améliorée au sein de cette série de catalyseurs. Grâce à la quantification des proportions relatives des deux phases par affinements de Rietveld, il a été possible de comparer les performances des systèmes bi-phasiques avec celles de

mélanges mécaniques de composition équivalente et il a été conclu à l'existence d'un effet de synergie en présence des systèmes bi-phasiques. De fait, les études par microscopie électronique révèlent une grande intimité entre les deux phases, et il est notable que le système le plus performant est celui pour lequel une interface cohérente a été observée. En combinant les données d'études RMN de corrélations hétéro- et homo-nucléaires, et de suivi du temps de relaxation du phosphore avec celles obtenues par RPE, une structure de cette interface cohérente a été proposée. Cette interface résulterait de la mise en commun d'un tétraèdre isolé dans l'hydroxyapatite et du tétramère  $V_4O_{14}$  de la phase  $Ca_2V_2O_7$ . Du fait des distorsions induites sur la géométrie de ce tétraèdre, le vanadium est réduit à l'état  $V^{IV}$ . Même si des caractérisations du système en cours de fonctionnement pourraient préciser le rôle joué par une telle interface sur le contrôle des échanges redox, les caractérisations par RPE effectuées après réaction attestent que ce site localisé à l'interface subit des modifications. Ainsi, la coopération au sein du système bi-phasique hydroxyapatite au vanadium- $Ca_2V_2O_7$  provient d'une part de l'aptitude des anions  $O^{2-}$  basiques générés *in situ* thermiquement dans la phase hydroxy-oxy-apatite à activer le propane, et d'autre part à la capacité d'échanges redox facilitée au contact d'entités  $V_4O_{14}$  avec la phase solution solide. Ce dernier résultat s'accorde avec le fait qu'il est souvent considéré au sein de catalyseurs massiques que les entités présentant une nucléarité limitée sont plus efficaces en termes de sélectivité que les tétraèdres isolés de vanadium. Le fonctionnement du catalyseur même en l'absence d'oxygène gazeux dans le flux réactionnel confirme le caractère réductible de ce système dans les conditions réactionnelles. Les oxygènes réticulaires des ponts simples V-O-V et/ou des doubles ponts V-O-V au sein des entités  $V_4O_{14}$  pourraient présenter une certaine labilité et être consommés au cours de l'étape de réduction du catalyseur du fait de leur insertion dans la molécule d'eau formée. La réoxydation rapide du système par l'oxygène gazeux est cohérente avec l'ordre zéro observé par rapport à l'oxygène gazeux.

Si l'ensemble de ces éléments permettent de décrire le mode de fonctionnement des catalyseurs étudiés, quelques questions restent à explorer :

- Pour appréhender l'aptitude des anions  $O^{2-}$  à extraire le proton de la liaison C-H du propane, plusieurs pistes sont à considérer, comme i) l'adsorption de molécules sondes acides dans la plage de température de stabilité des anions  $O^{2-}$ , ii) la stabilisation de la phase oxyapatite via l'incorporation d'autres éléments au sein de la charpente hydroxyapatite, iii) le suivi de la réaction en mode *operando* en utilisant le dispositif mis au point pour le couplage des mesures RAMAN et DRIFT qui nous a déjà permis de mettre en évidence la dissociation du dihydrogène.

- Ce même dispositif pourra aussi bénéficier au suivi de la consommation / régénération des oxygènes réticulaires dans les conditions de réactions en lien avec la nature des entités vanadium, avec ou sans oxygène ainsi qu'à la formation éventuelle de liaisons vanadyles. De même le comportement redox de la surface pourra être prochainement étudié par XPS grâce à l'acquisition d'une chambre de prétraitement.
- Nous avons identifié dans le troisième chapitre des limitations relatives aux propriétés des hydroxyapatites substituées au vanadium vis-à-vis de la réaction d'ODHP. Si l'introduction de vanadium dans la charpente de l'hydroxyapatite confère au système des propriétés redox, elle induit aussi une limitation inhérente à une modification des propriétés acido-basiques. Cette modification n'est pas directement associée au vanadium puisque non exposé en surface. Il a en effet été montré que l'enrichissement de la surface en ions calcium était préjudiciable à la réactivité basique des hydroxyapatites. Il pourrait être intéressant d'évaluer si, par analogie avec le cas des hydroxyapatites sans vanadium, la modulation de certains paramètres de synthèse peuvent faire évoluer la composition de la couche superficielle.

Une voie alternative pour contourner ces restrictions concerne l'incorporation d'un autre type d'élément redox, tel que le cobalt. Nous avons présenté des résultats préliminaires à la fin du troisième chapitre qui montrent que cette alternative est particulièrement intéressante. Avec une teneur en cobalt très faible et sans optimisation des conditions de synthèse, le catalyseur obtenu est à la fois plus actif et plus sélectif en propène que les systèmes au vanadium. Sa réactivité basique supérieure confirme à quel point la basicité est un paramètre clé de la réaction. Des caractérisations fines de ce système devront être réalisées pour décrire l'environnement des ions cobalt et déterminer l'origine de la basicité du système. Le cobalt est-il présent sous la forme de petits clusters d'oxyde et/ou d'hydroxyde de cobalt déposés en surface ou encore incorporés en substitution des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ? Dans cette hypothèse, quelle est la terminaison en surface ? La plus grande efficacité du système est-elle liée à l'exposition du cobalt en surface, alors que tel n'est pas le cas avec le vanadium ? Quelle influence a le cobalt sur le processus de conduction ionique par les protons, et/ou sur la stabilisation d'une phase oxyapatite.

- Alors que le mécanisme de Mars et Van Krevelen suppose une contribution du cœur du matériau via une migration des oxygènes de réseau, aucune mobilité des anions

$O^{2-}$  n'a été détectée par mesure de conduction ionique dans la gamme de température de réaction étudiée. Cela pourrait traduire soit une diffusion des anions oxydes sur une courte distance, soit que l'activation du dioxygène gazeux et son incorporation sous la forme d'oxygène réticulaire en surface intervient sur le site laissé vacant par l'oxygène réticulaire inséré dans la molécule d'eau. Cette question rejoint la problématique posée quant au mode de fonctionnement des catalyseurs supportés qui ne disposent pas d'un réservoir d'oxygène réticulaire de la phase active.

- Enfin, nous avons noté que, alors même que le dioxygène gazeux n'est pas totalement consommé, on détecte la formation de dihydrogène dans les produits de réaction. La proposition de l'intervention de la réaction de gaz à l'eau que nous avons proposée devra être explorée.

## **Annexes**



## **II-1 : Description du réacteur de synthèse automatisé**

Pour la préparation de gros volumes (500 mL et 1000 mL), le laboratoire dispose d'un réacteur de synthèse automatisé de type Optimax 1001 de Mettler Toledo qui permet notamment la synthèse de solides par précipitation. Cet appareil est piloté par un logiciel qui permet de réaliser une suite d'actions séquentielles, avec un ajustement de différents paramètres (T, pH, vitesse d'agitation, ajouts volumétriques de réactifs liquides) et d'enregistrer tout au long de l'expérience l'ensemble des paramètres de la réaction. Les ajouts de réactifs liquide, des acides ou des bases sont réalisés via deux pompes volumétriques. La température du réacteur est programmable, la température est contrôlée par effet Pelletier (réponse rapide à des éventuels événements exo ou endothermiques). L'agitation mécanique est programmable. La lecture du pH est corrigée de la température dans le réacteur et sa valeur peut être ajustée au cours de la réaction. La réaction peut être réalisée sous balayage de gaz inerte et un reflux peut être adapté. En fin d'expérience, une vanne située à la base du réacteur permet une récupération aisée de la solution.

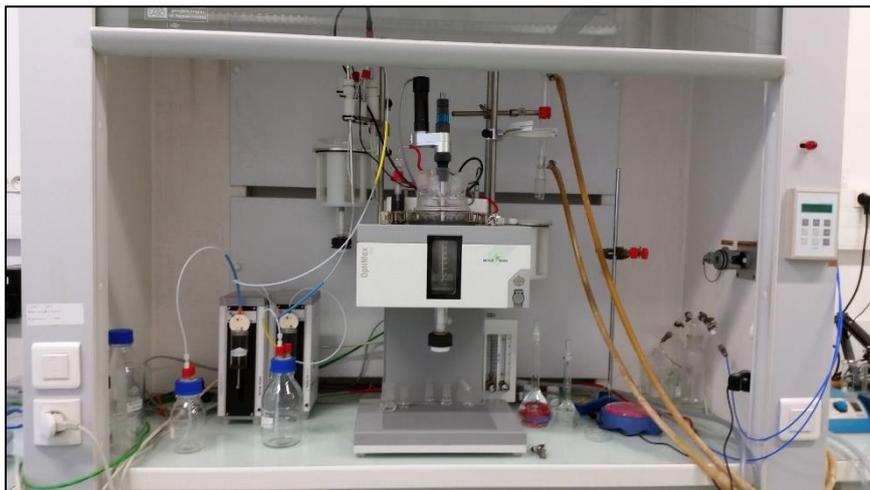


Figure A-1 : Robot de synthèse automatisé utilisé pour la préparation des hydroxyapatites

## **II-2 : Diffraction des rayons X sur poudre**

### a. Principe

La diffraction des rayons X consiste à mesurer les angles de diffraction d'un faisceau incident de rayons X par les plans cristallins, qui se comportent alors comme un réseau. Les interférences entre rayons diffractés par des plans réticulaires voisins sont constructives si la différence de marche qui les caractérise vaut un nombre entier de fois la longueur d'onde  $\lambda$  du

faisceau incident monochromatique. La relation de Bragg ( $2d_{hkl} \sin \theta = k\lambda$ ) est alors vérifiée ( $k$  est l'ordre de la diffraction (nombre entier),  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl) diffractant l'onde incidente, et  $\theta$  l'angle de diffraction). Au cours de la mesure,  $\lambda$  est maintenue constante, si bien que faire varier l'angle de diffraction permet de mesurer les distances inter-réticulaires.

La méthode des poudres consiste à placer un échantillon polycristallin dans le faisceau de rayons X monochromatique. Dans ce cas, on trouve toujours des cristallites dont l'orientation obéit à la loi de Bragg pour un plan (hkl), à l'origine d'une série de cônes de diffraction. L'intensité diffractée est recueillie dans un plan contenant le rayon incident, et les maxima observés sont caractéristiques de la structure cristalline.

#### b. Acquisition des spectres

L'enregistrement des diffractogrammes est réalisé par un diffractomètre Brucker D8 advanced pourvu d'un détecteur linéaire Lynxeye (raie  $K\alpha$  du cuivre,  $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ), pour  $2\theta$  entre  $10$  et  $90^\circ$  par pas de  $0,02^\circ$ . La poudre est aplanie dans la cavité centrale d'un disque de pyrex.

### **II-3 : Physisorption de $N_2$ (analyse B.E.T)**

#### a. Principe

La description des isothermes d'adsorption dans le cas de la formation de multicouches a été réalisée par Brunauer, Emmett et Teller. Dans l'hypothèse de sites de surface tous équivalents (même force pour l'interaction) et de l'adsorption en multicouches selon un processus semblable à celui de la condensation du gaz, l'écriture de l'égalité des vitesses d'augmentation et de diminution de l'étendue de chaque couche permet d'aboutir à la forme linéarisée de l'équation B.E.T. :

$$\frac{P}{q(P^* - P)} = \frac{1}{q_m C} + \frac{C - 1}{q_m C} \frac{P}{P^*}$$

où  $P^*$  est la pression de vapeur saturante du gaz,  $C$  une constante caractéristique des équilibres d'adsorption et de condensation,  $q$  la quantité de gaz adsorbée et  $q_m$  sa quantité nécessaire pour la formation d'une monocouche. Ces constantes peuvent être déterminées par la régression

linéaire de cette équation, en faisant varier la pression P. Si la molécule de gaz adsorbée occupe l'aire s sur la surface, l'aire A du solide (m<sup>2</sup>) se déduit par :

$$A = q_m N_A s \quad \text{où } N_A \text{ est la constante d'Avogadro.}$$

b. Mesure des surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques de tous les échantillons ont été mesurées par un appareil de physisorption (Belsorpmax), par mesure de la quantité de N<sub>2</sub> adsorbée en fonction de la pression. L'expérience est menée à la température de l'équilibre liquide-vapeur de N<sub>2</sub> (77k). Avant chaque analyse, une masse d'environ 100 mg de l'échantillon est soumise à un dégazage sous vide dynamique à 300°C pendant toute une nuit. Une pesée de la cellule vide et de la cellule après dégazage donne la masse exacte de l'échantillon après dégazage. La surface spécifique est rapportée à cette masse. Les surfaces spécifiques ont été obtenues à partir de l'analyse des isothermes d'adsorption-désorption par la méthode développée par Brunauer-Emmet-Teller (BET).

#### **II-4 : Microscopie Electronique en Transmission (TEM)**

Les caractérisations de microscopie ont été effectuées avec un microscope JEOL JEM 1100 utilisant un faisceau d'électron de 100 KeV. Cette technique consiste à soumettre l'échantillon à un faisceau d'électrons qui le traversent, et peuvent être absorbés. La focalisation du faisceau électronique sur l'échantillon à l'aide de lentilles magnétiques permet l'observation d'une image de la zone irradiée. Les échantillons auront au préalable été mis en suspension dans l'éthanol, dispersés par un sonicateur puis transférés sur une grille de cuivre.

#### **III-1 : Chromatogramme de référence pour l'analyse des produits de réaction d'ODHP**

Le module 2 d'analyse permet la détection des composés gazeux CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Dans nos conditions catalytiques, la méthode d'analyse est adaptée avec une bonne séparation des produits de réaction.

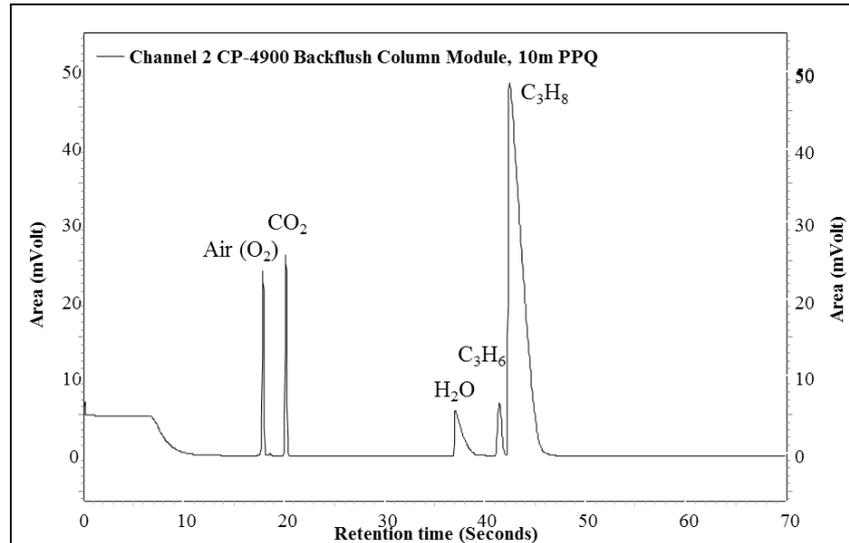
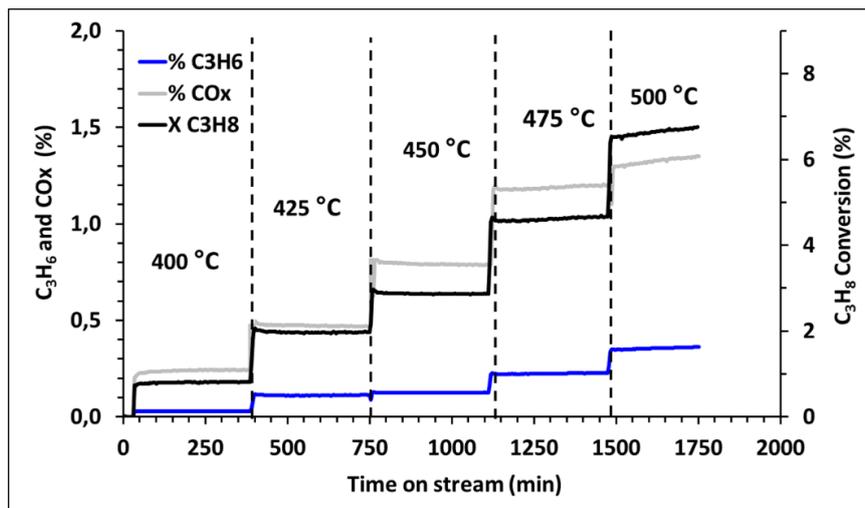


Figure A-2: Chromatogramme de référence d'analyse des produits de réaction d'ODHP

### III-2 : Etude de la réactivité catalytique en fonction du temps et de la température de réaction

Cette figure présente l'évolution des concentrations en propène, en CO<sub>x</sub> et de la conversion en propane en fonction du temps entre 400 et 500 °C. On remarque qu'à chaque palier de température, aucune désactivation du catalyseur V<sub>5,22</sub>-HAp-pH-9 n'est observée après 6 h de réaction. Pour la poursuite de notre étude le temps de réaction a donc pu être réduit à 1 h 30.

Figure A-3 : Evolution de la conversion en propane et des sélectivités en propène et CO<sub>x</sub> en fonction du temps

### III-3 : Spectroscopie Infrarouge en réflexion diffuse

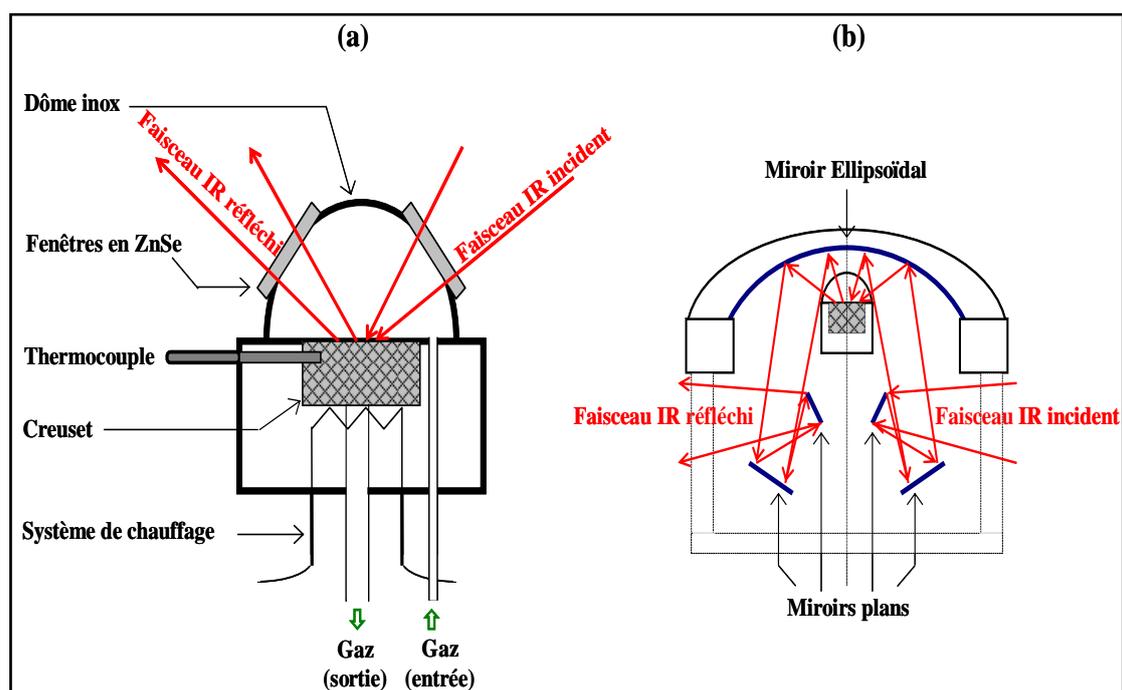


Figure A-4 : Description de la cellule DRIFT : (a) cellule inox et creuset porte échantillon, (b) cavité dans laquelle est incluse la cellule permettant d'irradier l'échantillon et de recueillir le signal diffusé

### III-4 : Réactivité de la cellule de conductivité avec ou sans électrodes d'or

	Blanc Alumine avec électrode d'or			Blanc Alumine sans électrode d'or				
		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Bypass		135044	39856	91	Bypass	137310	39686	61
400		134233	29029	7409	400	136610	27946	9544
450		134038	24149	10317	450	136330	24092	11811
500		133088	17600	14216	500	135043	18226	15260
Bypass-500		1956	22256	14125	Bypass-500	2267	21460	15199
Bypass-450		1006	15707	10226	Bypass-450	980	15594	11750
Bypass-400		811	10827	7318	Bypass-400	700	11740	9483
X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> 500(%)	<b>1,45</b>	<b>56</b>			X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> 500(%)	<b>1,65</b>	<b>54</b>	
X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> 450(%)	<b>0,74</b>	<b>39</b>			X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> 450(%)	<b>0,71</b>	<b>39</b>	
X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> 400(%)	<b>0,60</b>	<b>27</b>			X <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> 400(%)	<b>0,51</b>	<b>30</b>	

D'après ces expériences préliminaires en conditions *operando* dans la cellule de conductivité, l'absence d'activité des électrodes d'or a pu être vérifiée avec une conversion en propane identique au montage sans électrodes.

### **III-5 : Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)**

#### a. Principe

La spectroscopie de photoélectrons repose sur l'effet photoélectrique, qui consiste à extraire les électrons des atomes constitutifs d'un matériau sous l'effet d'une irradiation par des photons X monochromatiques d'énergie  $h\nu$ . Le photon interagit avec l'électron en lui cédant la totalité de son énergie. L'électron est ainsi éjecté de l'atome avec une énergie cinétique  $E_c$  directement liée à son énergie de liaison  $E_l$  dans l'atome et l'énergie du photon incident  $h\nu$ . La mesure de l'énergie cinétique  $E_c$  grâce à un analyseur hémisphérique permet de remonter à l'énergie de liaison  $E_l$  qui est caractéristique d'une orbitale atomique d'un atome constitutif du matériau.

$$h\nu = E_c + E_l$$

Les faibles libres parcours moyens des électrons dans les solides dans la gamme d'énergie cinétique considérée (300 eV à 1400 eV) font de l'XPS une technique d'analyse de surface. La profondeur d'analyse n'excède jamais 10 nm. Cette technique permet également une analyse semi-quantitative en déterminant les proportions relatives des éléments constituant la surface. En pratique, à chaque orbitale d'un élément donné d'énergie inférieure ou égale à l'énergie des RX correspondra un pic sur un spectre d'XPS dont l'aire, corrigée d'un coefficient de réponse propre à chaque orbitale, sera mesurée pour quantifier les atomes présents en surface. Aussi les rapports d'aire de pic trouvés en XPS vont être caractéristiques de la composition chimique de surface. Elle va renseigner, par rapport à une comparaison avec la stœchiométrie théorique en volume du matériau, sur la nature des éléments qui sont préférentiellement en surface.

#### b. Acquisition des spectres

Les poudres vont être pressées dans un creuset en acier inoxydable puis les spectres XPS vont être acquis grâce à un analyseur hémisphérique PHOIBOS 100-5MCD de marque SPECS. La source de rayon X utilisée est Al K $\alpha$  monochromatée d'énergie 1486.6 eV.

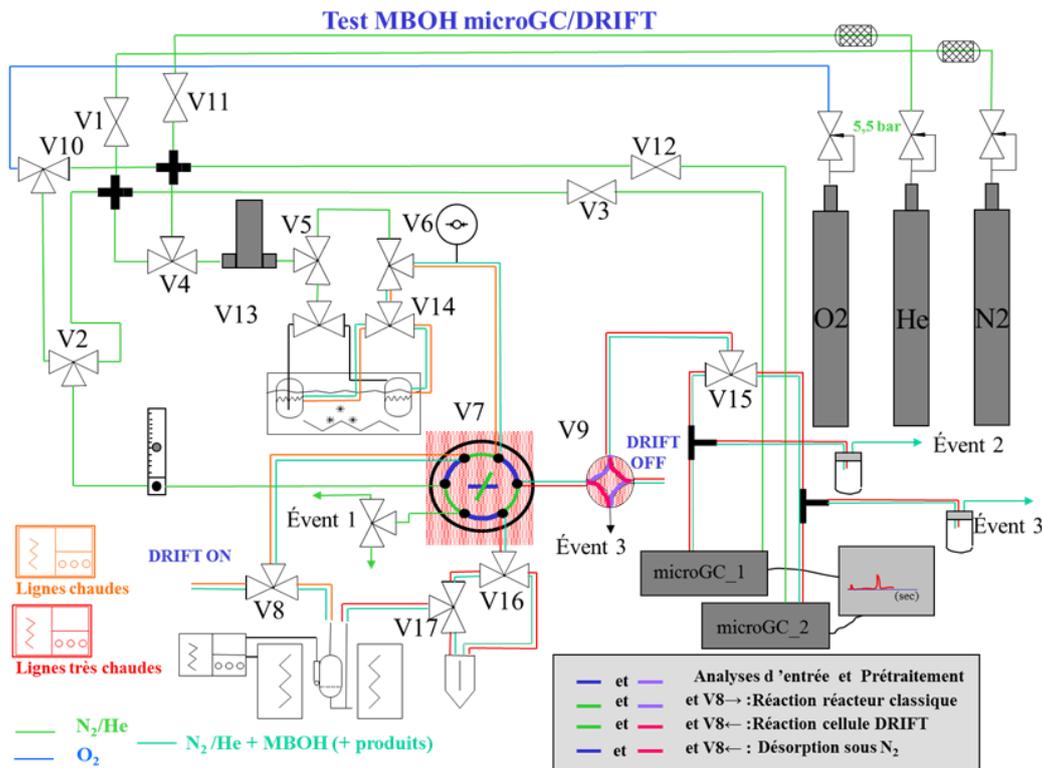
**III-6 : Test catalytique de conversion du MBOH**

Figure A-5 : Schéma descriptif du bâti utilisé pour la réaction modèle du MBOH

Le test de décomposition du MBOH est mis en œuvre en phase vapeur à pression atmosphérique, avec analyse chromatographique. Le dispositif comprend une zone d'alimentation et une zone d'orientation des gaz, la zone de réaction comporte le réacteur contenant l'échantillon alors que la zone d'analyse permet d'identifier les produits de réaction. Le réactif (MBOH) est injecté à partir de la zone d'alimentation, depuis un saturateur maintenu à 20°C. Le gaz vecteur, le diazote, barbote dans le méthylbutynol au débit de 50 mL.min<sup>-1</sup>. La pression partielle vaut alors 1,73 kPa. Le diazote pur à 20 mL.min<sup>-1</sup> joue le rôle de gaz de prétraitement du catalyseur. Une boîte à vanne chauffée à 100°C permet d'orienter le gaz réactif vers l'échantillon en zone de réaction, ou directement vers le système d'analyse pendant le prétraitement. 25 mg de catalyseur sont déposés sur le fritté d'un réacteur en pyrex de diamètre 10 mm puis sont chauffés à l'aide d'un four tubulaire vertical. Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple relié à un programmateur. Les produits de réaction sont ensuite analysés en ligne par un chromatographe phase gaz de type μ-GC équipé d'une colonne CPWAX 52 CB (l'analyse des produits est effectuée toutes les 2 minutes).

Le taux de conversion en MBOH (%) se calcule avec la formule :

$$\text{Conv}_{\text{MBOH}} = \frac{A^{\circ}_{\text{MBOH}} - A_{\text{MBOH}}}{A^{\circ}_{\text{MBOH}}} \cdot 100$$

où  $A^{\circ}_{\text{MBOH}}$  est l'aire donnée par le chromatogramme, relative au MBOH, avant la mise en contact du réactif avec le catalyseur (valeur moyenne sur 10 analyses),  $A_{\text{MBOH}}$  est l'aire relative à MBOH après passage sur l'échantillon.

En théorie, les quantités d'acétone et d'acétylène doivent être les mêmes. On introduit la sélectivité  $S_i$  du processus en produit  $i$  :

$$S_i = \frac{A_i}{\sum A_i} \cdot 100$$

où  $A_i$  est l'aire donnée par le chromatogramme, corrigée par le coefficient de réponse spécifique de l'espèce  $i$ . La réaction devrait conduire stoechiométriquement à  $S_{\text{acétone}} = S_{\text{acétylène}} = 50\%$ . L'accord est expérimentalement vérifié à 2 % près.

### **III-7 : Protocole de synthèse des hydroxyapatites modifiées par du cobalt et du vanadium**

Les échantillons substitués par du vanadium et du cobalt  $\text{Co}_y\text{-V}_x\text{-HAp-pH-9}$  ont été préparés par co-précipitation en milieu basique à partir du protocole de synthèse adapté des catalyseurs substitués au vanadium  $\text{V}_x\text{-HAp-pH-9}$ . La concentration des précurseurs en solution est basée sur la composition nominale  $(\text{Ca}+\text{Co})/(\text{P}+\text{V}) = 1.67$ . Dans ce cas la méthode repose sur l'addition d'une solution d'ions phosphate et vanadate (0,13 mol/L) à une solution d'ions calcium et de cobalt (0,216 mol/L) sous reflux à 80 °C, en maintenant le pH du milieu réactionnel à une valeur constante de 9. La solution d'ions phosphate et vanadate est préalablement ajustée à pH = 10 tandis que la solution d'ions calcium et de cobalt est ajustée à pH = 12 pour assurer la bonne dissolution du précurseur de cobalt.

### **IV-1 : Cliché de microscopie électronique à transmission du mélange du mélange mécanique**

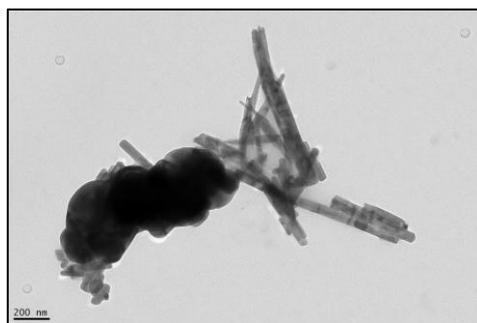


Figure A-6 Micrographie TEM du mélange de phases  $\text{V}_{5,22}\text{-HAp-pH-9}$  et  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sur une échelle de 200 nm

## **IV-II : Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

### a. Enregistrement des spectres RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AVANCEIII 500 opérant à 11,4T en utilisant une sonde 4 mm et une vitesse de rotation à l'angle magique (MAS) de 12,5 kHz et 13,5 kHz. Les fréquences de Larmor du vanadium et du phosphore sont de 131,48 et 202,47 MHz, respectivement. Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% ( $^{31}\text{P}$ ) et  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  ( $^1\text{H}$ ).

### b. $^{51}\text{V}$ polarisation directe ( $^{51}\text{V}$ -DP)

Pour les expériences  $^{51}\text{V}$  en polarisation directe, nous avons utilisé une impulsion  $\pi/8$  de 1  $\mu\text{s}$ , un temps de répétition de 1 s et un nombre d'accumulation de 128.

### c. $^{31}\text{P}$ polarisation directe ( $^{31}\text{P}$ -DP)

Pour les expériences  $^{31}\text{P}$  en polarisation directe, nous avons utilisé une impulsion de 3.2  $\mu\text{s}$ , un temps de répétition de 10 et 450 s et un nombre d'accumulation de 64 et 8.

### d. $^{31}\text{P}$ temps de relaxation : Saturation-récupération

Pour les expériences  $^{31}\text{P}$  saturation-récupération ( $((d20 - P1)_n - \tau_r - P1 - \text{acquisition du signal})$ ), nous avons utilisé une impulsion P1 de 2,75  $\mu\text{s}$ , un temps de répétition de 15 s, un nombre d'accumulation de 8, un délai d20 de 50 ms, un valeur de n de 20 et des durée pour  $\tau_r$  de 50 ms à 2000 s. La valeur de  $T_1$  est estimée par FIT obtenu avec le programme TOPSPIN.

### e. $^{51}\text{V}$ - $^{31}\text{P}$ D-HMQC

Pour les expériences  $^{51}\text{V}$ - $^{31}\text{P}$  D-HMQC, nous avons utilisé une sonde 4 mm trois canaux, une vitesse de rotation de 12,5kHz, une puissance de 3 kHz pour le vanadium et 25 kHz pour le phosphore, un temps de répétition de 1 s et un nombre d'accumulation de 8192. Nous avons utilisé la séquence de recouplage  $\text{SR4}_1^2$  appliqué sur le phosphore avec une puissance de 25 kHz ( $2*\omega_{\text{rot}}$ ) sur un délai de 3360  $\mu\text{s}$ .

### f. $^{51}\text{V}$ DQ/SQ

Pour l'expérience de corrélation double quanta/ simple quantum, nous avons utilisé la séquence  $\text{BR2}_2^1$  pour l'excitation et la reconversion (avec une puissance de 1,69 kHz). Nous

avons utilisé des impulsions  $90^\circ$  et  $180^\circ$  sélectives avec une puissance de 6,25 kHz ; Un temps de répétition de 1 s, 50 valeurs de  $t_1$  avec un incrément  $t_1 = 74 \mu\text{s}$  synchronisé avec la vitesse de rotation (13,5 kHz) et un nombre d'accumulation de 1024.

### **IV-3 : Diffractogramme RX de la phase $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$**

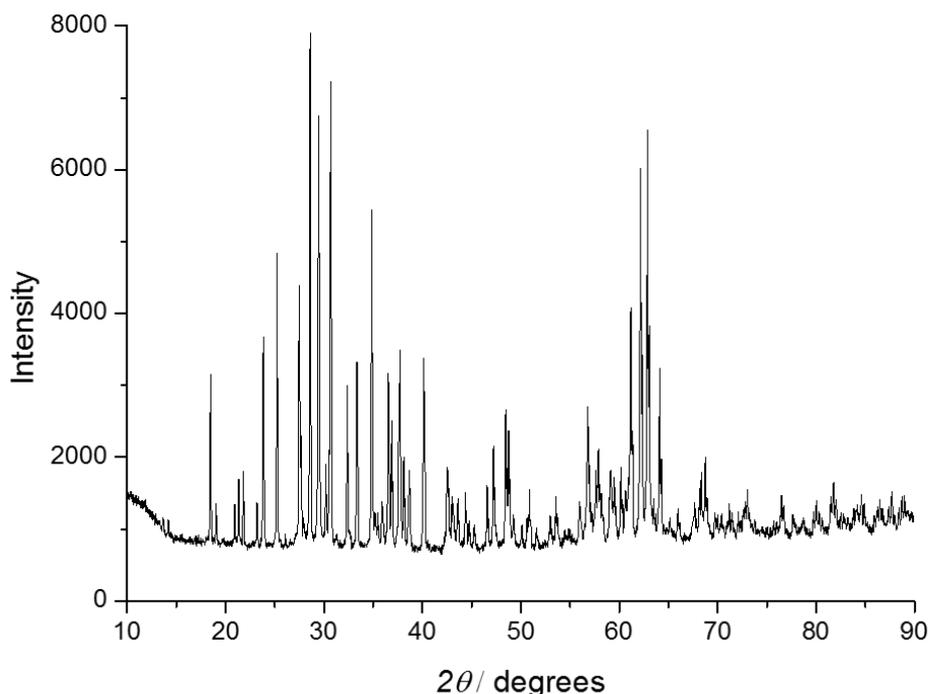


Figure A-7 : Diffractogramme RX de la phase  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  synthétisé selon le protocole de Gao et al. <sup>1</sup>

### **IV-4 : Aspects fondamentaux de la RPE**

#### a. Moments magnétiques, effet Zeeman et résonance

La spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une cousine de la Résonance Magnétique nucléaire (RMN). Elles reposent toutes les deux sur l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et des moments magnétiques, électroniques (RPE) ou nucléaires (RMN). Alors que la RMN permet d'étudier la matière diamagnétique via différentes sondes nucléaires ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{51}\text{V}$ , ...), la RPE va se focaliser sur l'étude de la matière paramagnétique, i.e. présentant des électrons non appariés (radicaux organiques, défauts dans les solides, certains ions de transition, électrons de conduction, ...).

Un électron libre présente une propriété intrinsèque, qu'est le moment cinétique de spin, souvent appelé plus simplement spin et noté  $S$ . Bien que sans équivalent macroscopique, le spin est souvent comparé à la rotation d'un objet sur lui-même, comme une toupie. Les deux états de spin électronique possibles,  $M_S = \pm 1/2$ , dégénérés, obtenus par projection sur un axe quelconque, vont voir leur énergie varier proportionnellement à un champ magnétique externe appliqué. C'est l'effet Zeeman. Tout comme l'effet Zeeman électronique, il existe également un effet Zeeman nucléaire pour les noyaux/isotopes présentant un spin (noté  $I$ ) différent de zéro (tels que ceux présentés préalablement). A noter que les noyaux étant constitués d'un nombre variable de protons et neutrons, fermions présentant chacun un spin  $1/2$ , leur association peut donner des spins nucléaires nuls ( $I = 0$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ , ...), entiers ( $I = 1$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$  ;  $I = 3$ ,  $^{10}\text{B}$ ) ou demi-entiers ( $I = 1/2$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ;  $I = 5/2$ ,  $^{27}\text{Al}$  ;  $I = 7/2$ ,  $^{51}\text{V}$ ).

Traditionnellement, les valeurs du spin électronique  $M_S = +1/2$  et  $-1/2$  sont notées  $\alpha$  (ou spin up :  $\uparrow$ ) et  $\beta$  (ou spin down :  $\downarrow$ ), respectivement.

Tout comme leurs analogues en mécanique classique, moment cinétique de spin ( $S$ ) et moment magnétique ( $\mu$ ) quantiques sont proportionnels. On écrit ainsi, pour un électron libre :

$$\mu = \gamma_e \hbar S = -g_e \beta_e S \quad (1)$$

Avec  $\gamma_e$  : rapport gyromagnétique,  $\hbar$  : constante de Planck réduite,  $g_e$  : facteur-g de l'électron libre,  $\beta_e$  : magnéton de Bohr (aussi noté  $\mu_B$ )

L'interaction entre un champ magnétique  $B$  et le moment magnétique s'écrit alors :

$$H = -\mu \cdot B = g_e \beta_e S \cdot B \quad (2)$$

Les énergies de cette interaction prennent les valeurs suivantes :

$$E(M_S) = g_e \beta_e B M_S \text{ avec } M_S = \pm 1/2 \quad (3)$$

Et la différence d'énergie  $\Delta E$  entre état  $\alpha$  et  $\beta$  vaut :

$$\Delta E = g_e \beta_e B \quad (4)$$

Si cet électron libre, placé dans un champ magnétique  $B$ , est soumis à un rayonnement d'énergie  $h\nu$ , la transition  $\Delta M_S = \pm 1$  ( $\beta \rightarrow \alpha$  en RPE), autorisée selon la règle de sélectivité, est alors possible si :

$$h\nu = g_e \beta_e B \quad (5)$$

Les conditions de résonance sont alors atteintes permettant l'absorption d'énergie et la détection par le spectromètre d'une raie de résonance centrée sur  $B_r$  (champ de résonance). Ceci est présenté sur la figure ci-dessous :

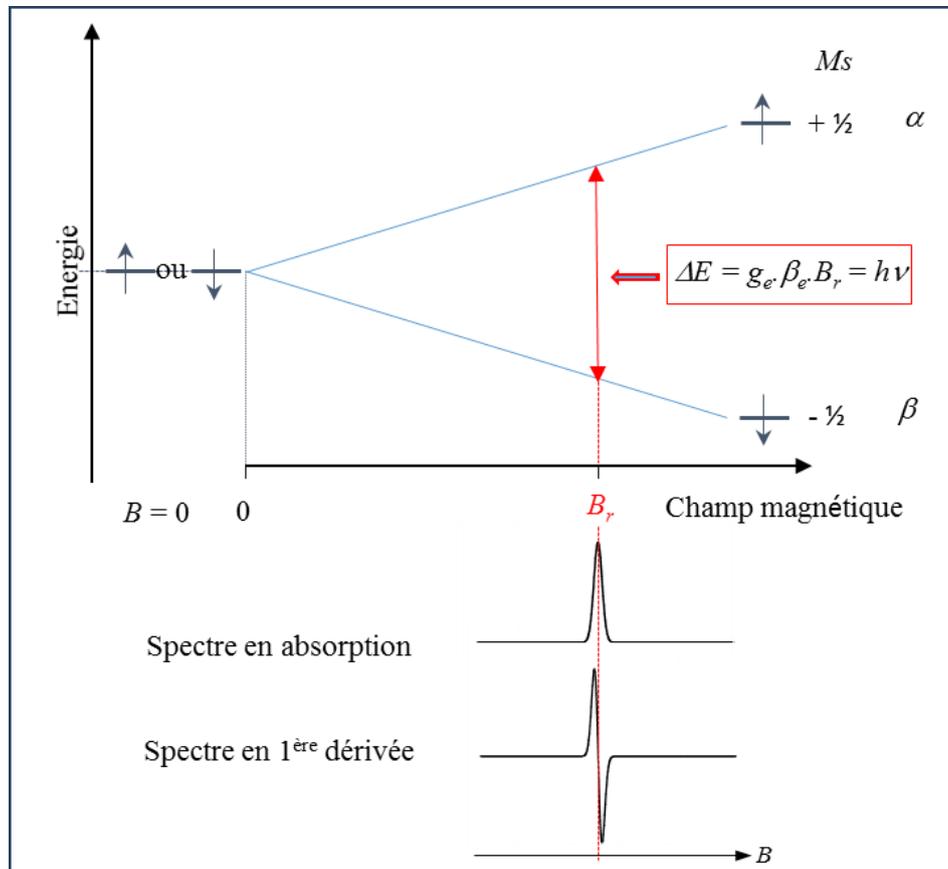


Figure A-8 : Effet Zeeman et conditions de résonance

A noter que pour des raisons pratiques et de précision, les spectres RPE sont présentés systématiquement en 1<sup>ère</sup> dérivée de l'absorption.

#### b. Déviation à $g_e$

Pour un électron libre,  $g_e \approx 2,0023$ , cependant dans beaucoup de systèmes étudiés, le facteur  $g$  mesuré dévie, parfois même fortement, de cette valeur. En fait le champ magnétique appliqué  $B$  n'est pas forcément équivalent au champ magnétique effectivement perçu par l'électron non apparié,  $B_{eff}$ , en raison d'un champ local  $B_{local}$  qui peut être non nul :

$$B_{eff} = B + B_{local} \quad (6)$$

Que l'on peut réécrire sous la forme :

$$B_{eff} = (1 - \sigma)B \quad (7)$$

Où  $\sigma$  est l'équivalent du déplacement chimique en RMN.

On peut également réécrire l'équation (5) :

$$h\nu = g_e\beta_e B_{eff} = g\beta_e B \quad (8)$$

$g$  est ici le facteur  $g$  effectif de l'espèce étudiée. L'une des « richesses » de la RPE vient notamment du fait que beaucoup de systèmes présentent des facteurs  $g$  effectifs très différents de  $g_e$ .

Cette déviation à la valeur référence  $g_e$  est notamment due au fait qu'un électron (ou un atome ou un ion) peut également présenter un moment cinétique orbital  $L$  en plus de son moment cinétique de spin  $S$ . Sans entrer dans les détails, l'interaction entre  $L$  et  $S$ , également appelé couplage spin-orbite, peut alors générer des variations importantes du facteur  $g$ , comme observé pour les éléments de transition à certains degrés d'oxydation. Ainsi, alors que pour les radicaux organiques, très souvent  $g \approx g_e$ , pour les éléments de transition, de configurations  $d^n$ , pour  $n < 5$ ,  $g < g_e$ , pour  $n = 5$ ,  $g = g_e$  et pour  $n > 5$ ,  $g > g_e$ . Un complexe de V(IV) ( $3d^1$ ) en solution possèdera ainsi un facteur  $g < 2.0023$  (généralement  $1.80 < g < 2.00$  pour cet exemple).

### c. Couplage hyperfin

Si on considère un centre paramagnétique donné, l'électron non apparié peut interagir avec le spin nucléaire,  $I$ , du noyau autour duquel il gravite (ou de noyaux voisins). On parle alors de couplage hyperfin (superhyperfin), noté  $A$ . Les interactions subies par l'électron sont alors définies ainsi :

$$H = H_{Zeeman} + H_{hyperfin} = g\beta_e S \cdot B + AS \cdot I \quad (9)$$

L'interaction hyperfine va se traduire sur le spectre RPE par l'apparition de multiplets. Ainsi, dans le cas de l'interaction hyperfine avec un noyau de spin nucléaire  $I = 1/2$  (comme  $^1\text{H}$ ), la raie de résonance va se dédoubler comme indiqué sur la figure A-9. Il est à noter que dans un tel cas la position  $B_r$  est absente de tout signal et située exactement entre  $B_1$  et  $B_2$ .

La structure hyperfine avec un seul noyau sera en fait composée de  $2(I + 1)$  raies d'égale intensité. Dans le cas d'un spin nucléaire entier, le pic central correspondra à la position de résonance  $B_r$ .

Des couplages hyperfins peuvent provenir de plusieurs noyaux, équivalents ou non, qui combinés, donneront lieu à des multiplets dont le nombre de raies et l'intensité relative de

chacune pourront être retrouvés par la méthode/règle des triangles de Pascal utilisée classiquement en RMN.

Une confusion peut parfois exister entre  $A$ , couplage hyperfin, exprimé en MHz ou  $\text{cm}^{-1}$  ou bien en unités magnétiques (Gauss ou milli-Tesla, mT). Ces deux types d'unités sont acceptées par la communauté RPE, bien qu'en toute rigueur, tel qu'il vient d'être défini ci-dessus,  $A$  est une énergie. Les valeurs de  $A$  que vous trouverez dans ce mémoire, exprimées en mT, correspondent à l'écartement entre deux pics adjacents d'une structure hyperfine et donc, en toute rigueur à  $A / g\beta_e$ . Les conversions sont données ci-dessous :

$$A(\text{MHz}) = 13,9996246 \cdot g \cdot A(\text{mT})$$

$$A(\text{cm}^{-1}) = 4,6686451 \times 10^{-4} \cdot g \cdot A(\text{mT})$$

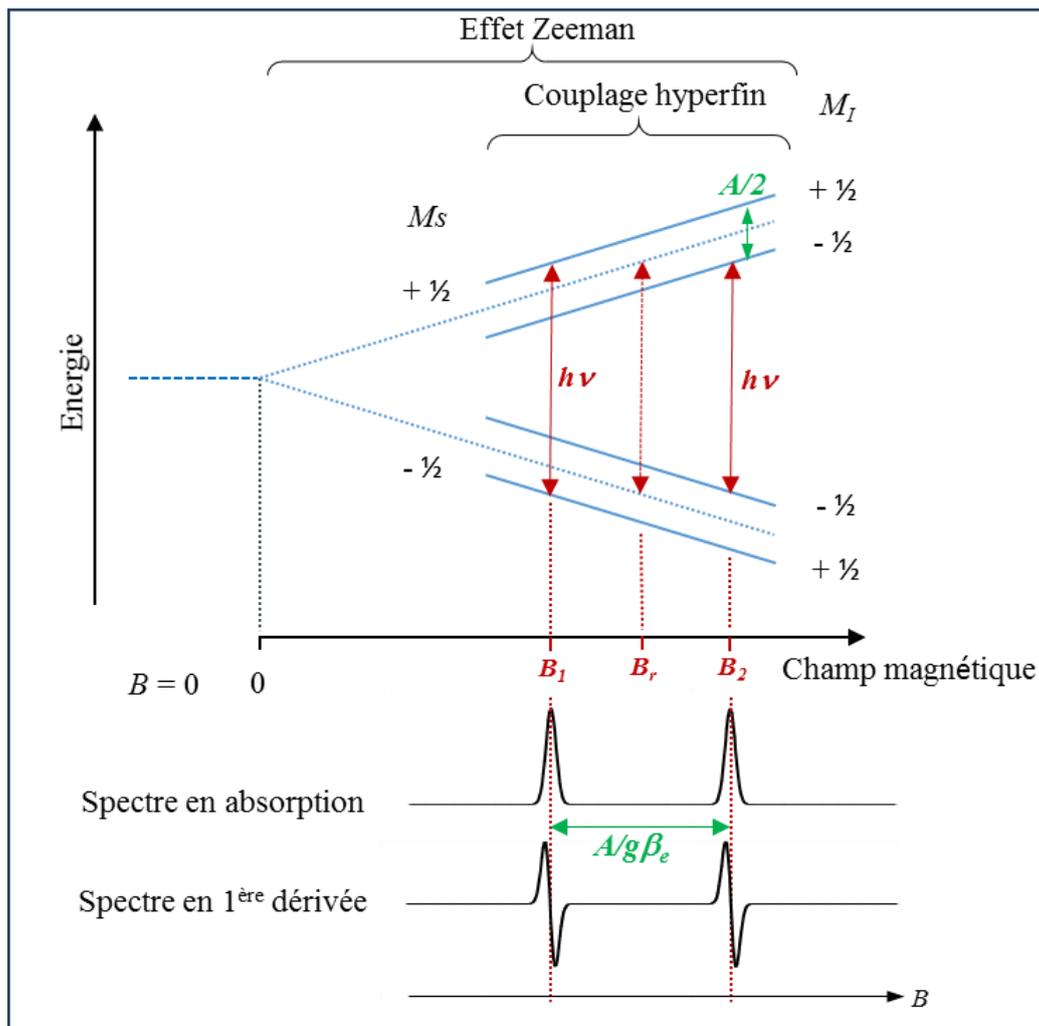


Figure A-9 : Description d'un couplage hyperfin

d. Anisotropie de  $g$  et  $A$ 

Nous avons considéré jusqu'ici que  $g$  et  $A$  étaient des grandeurs scalaires, ce qui est vrai dans les systèmes non figés tels que les liquides et les gaz. Dans le cas de systèmes figés, tels que les cristaux, poudres ou solutions gelées, les grandeurs  $g$  et  $A$  doivent être considérées comme matricielles, i.e. leurs valeurs peuvent varier selon l'axe  $x$ ,  $y$  ou  $z$  selon lequel est appliqué le champ magnétique. Un bon choix d'axes permet de décrire  $g$  et  $A$  comme des matrices diagonales suivantes :

$$\begin{bmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{bmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & A_{zz} \end{bmatrix}$$

Selon la symétrie locale du centre paramagnétique considéré (dépendant de la symétrie moléculaire, cristalline, du champ de ligand, ...), trois situations peuvent se présenter :

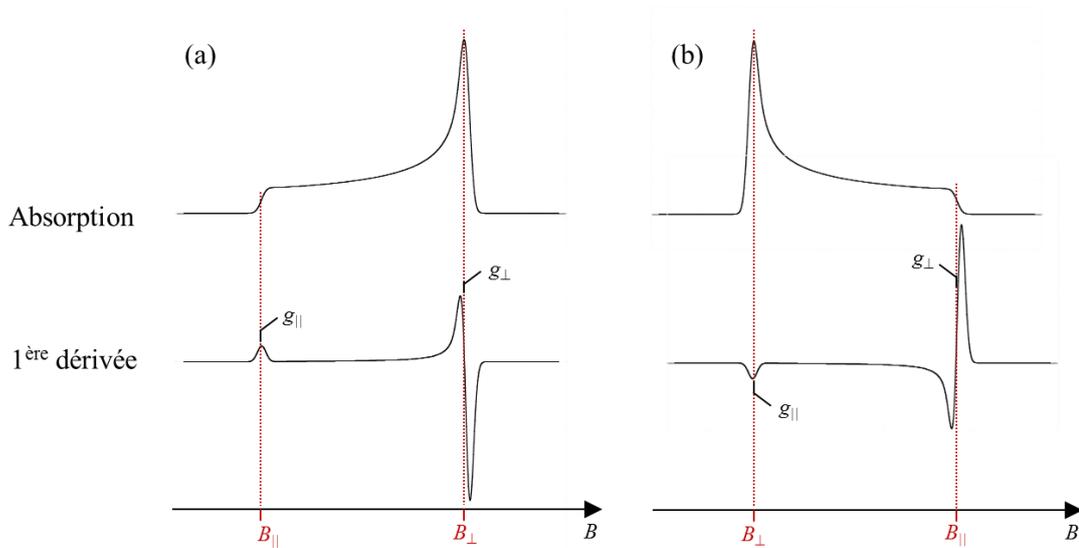
- Symétrie cubique :  $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ , le facteur  $g$  est dit isotrope. Il est alors désigné tout simplement  $g$  ou bien  $g_{iso}$ .
- Symétrie axiale : deux composantes sont égales mais différentes de la troisième. Un système d'axe est choisi, tel que  $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$ . On a l'habitude de noter  $g_{zz} = g_{//}$  (parallèle à l'axe de symétrie) et  $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$  (perpendiculaire).
- Symétrie orthorhombique :  $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ . On a l'habitude de simplifier sous la forme  $g_x$ ,  $g_y$  et  $g_z$ , respectivement.

Ces 3 situations vont également se présenter pour définir  $A$ . Les notations spécifiques à chaque symétrie présentées ci-dessus pour  $g$  seront utilisées de la même façon pour  $A$ .

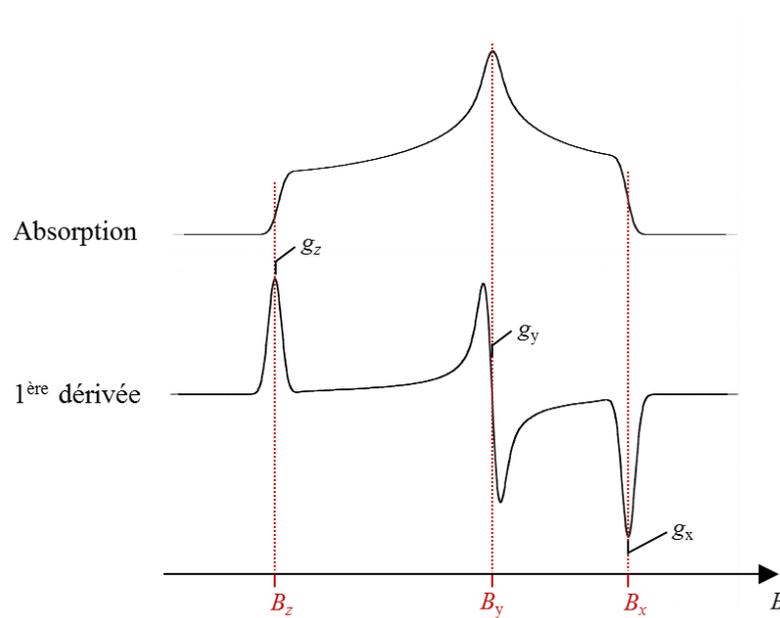
## e. Spectres de poudres et solutions gelées

Dans le cas d'une solution gelée ou d'une poudre polycristalline, les espèces paramagnétiques sont figées dans des orientations quelconques par rapport à  $B$ . En supposant que toutes les orientations possibles sont équiprobables, le spectre RPE résultant de la somme de toutes les raies va présenter des structures remarquables permettant de retrouver la symétrie locale ainsi que les positions en champ magnétique afin de remonter à la matrice  $g$ , à l'aide l'équation (8) :

- Symétrie axiale : deux cas de figure, (a)  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  et (b)  $g_{\perp} > g_{\parallel}$



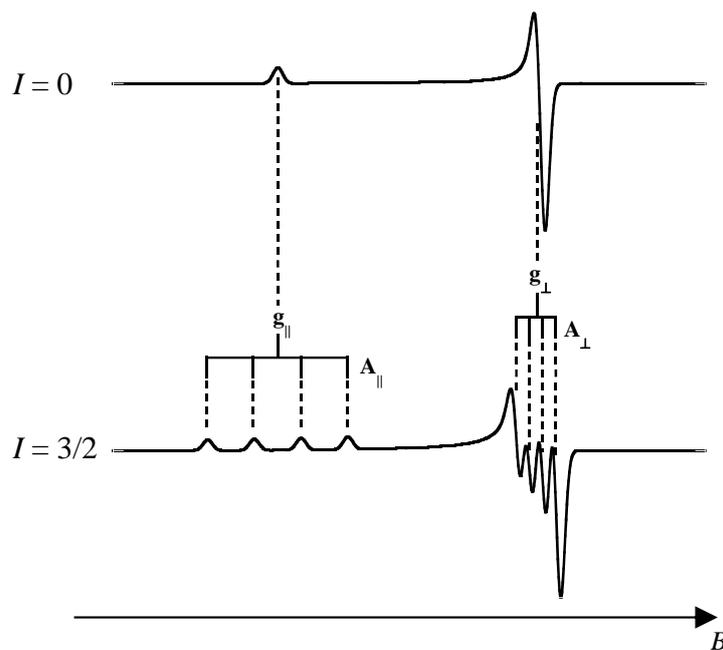
- Symétrie orthorhombique



Pour les spectres ci-dessus, nous avons considéré des couplages hyperfins nuls (suffisamment faibles pour être « perdus » dans la largeur des raies, en fait).

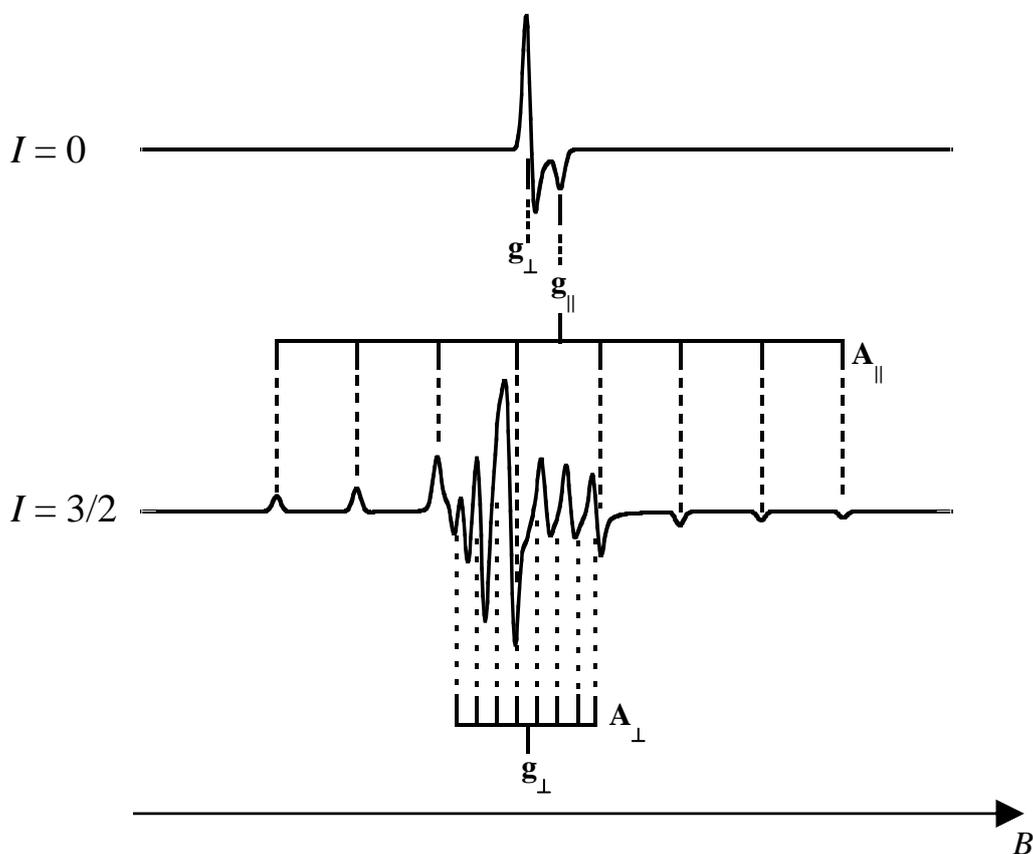
Considérons donc une symétrie axiale et un couplage hyperfin :

- (a) Tout d'abord, présentons le cas de structures hyperfines parallèles ( $\parallel$ ) et perpendiculaires ( $\perp$ ) ne se chevauchant pas :



Spectre de poudre simulé RPE de symétrie axiale présentant un couplage hyperfin avec un spin nucléaire  $I = 0$  ou  $I = 3/2$  (ici,  $g_{||} > g_{\perp}$  et  $A_{||} > A_{\perp}$ , classique pour un ion Cu(II)).

(b) Cas de structures hyperfines  $||$  et  $\perp$  se chevauchant :

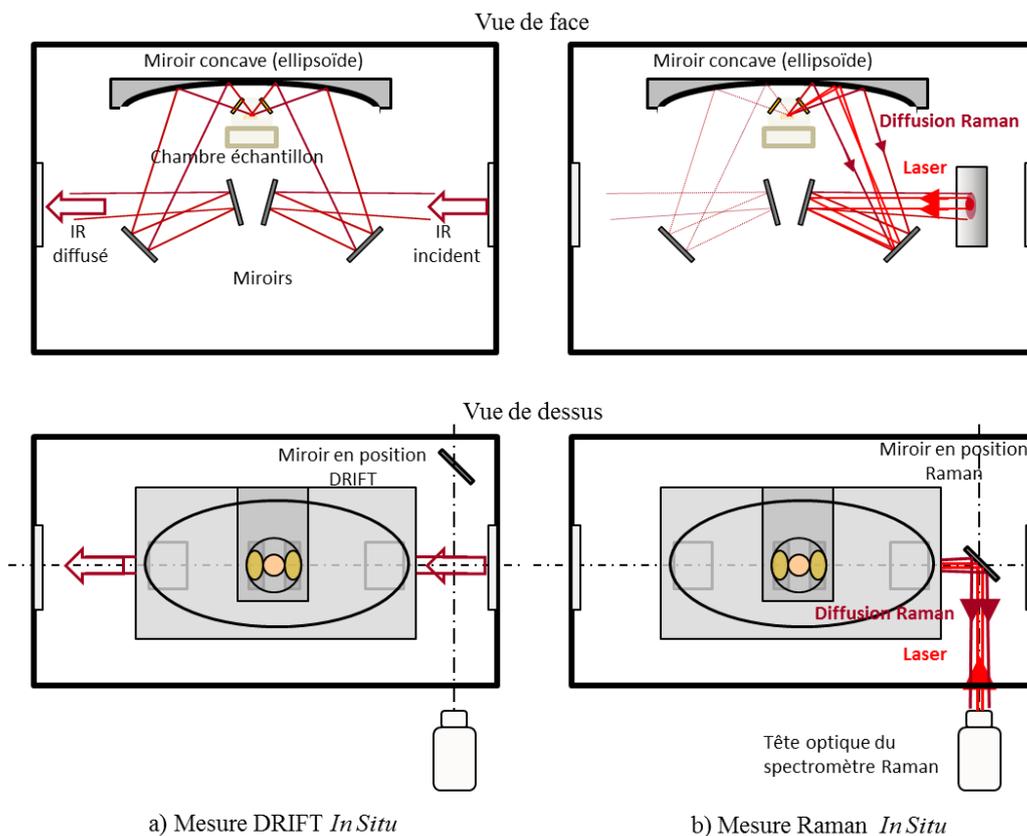


Spectre de poudre simulé RPE de symétrie axiale présentant un couplage hyperfin avec un spin nucléaire  $I = 0$  ou  $I = 7/2$  (ici,  $g_{\parallel} < g_{\perp}$  et  $A_{\parallel} > A_{\perp}$ , classique pour un ion  $V(IV)$ )

Comme nous pouvons le voir dans ce dernier cas, les composantes parallèles à champ magnétique faible sont positives puis deviennent négatives à champ fort, alors qu'elles étaient toutes de même signe lorsqu'il n'y a pas de chevauchement (toutes positives dans le cas (a)).

Une interaction est généralement définie comme hyperfine quand elle décrit l'interaction entre un électron non apparié et son noyau. Une interaction superhyperfine traduit alors une interaction entre l'électron et des noyaux voisins et est généralement bien plus faible que l'interaction hyperfine. Un exemple de structure superhyperfine, remarquablement résolue, est présenté chapitre 4. Il est évident que sa présence complexifie fortement le spectre RPE de l'espèce. Cependant, la compréhension d'un tel spectre, se révélera particulièrement riche en informations. Des programmes de simulation spectrale (tel que EPRsim32 utilisé dans cette thèse) sont alors utilisés pour aider à la compréhension du spectre RPE observé.

**IV-5 : Schéma de principe de la mesure couplée DRIFT/Raman In Situ dans un spectromètre FTIR**



Sous cette configuration, la focalisation du LASER Raman et la collection des données se produit sur la même optique que celle de la cellule réacteur DRIFT (Thermo Spectro-tech). Ce montage permet ainsi d'enregistrer alternativement les spectres IR et Raman.

#### **IV-6 : Réacteur catalytique ODH-RPE**

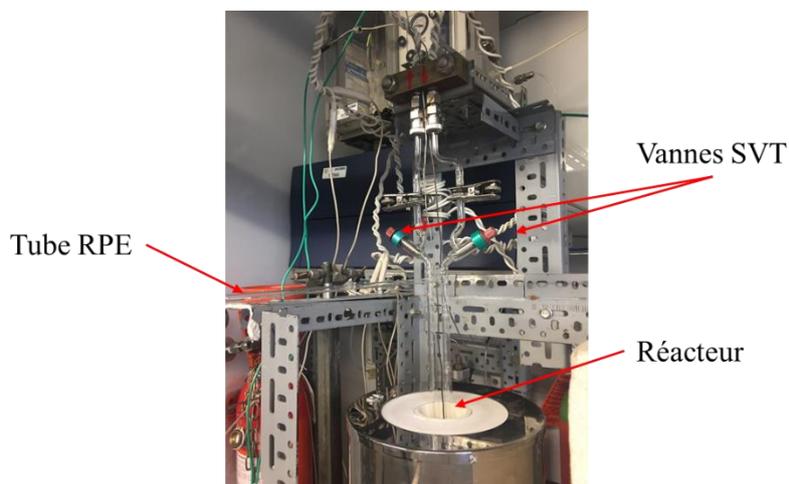


Figure A-10: Montage expérimental utilisé pour la réalisation de mesures RPE après catalyse

Un réacteur en U est surmonté d'un tube RPE perpendiculaire et équipé de deux vannes « SVT » en entrée et en sortie assurant la possibilité d'isoler le réacteur en fin de réaction pour procéder à des mesures RPE.

#### **Référence**

1. X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo and B. Delmon, *Catalysis Letters*, 1994, **23**, 321-337.





---

## **Influence de l'incorporation du vanadium dans l'hydroxyapatite sur la réaction d'oxydation deshydrogénante du propane**

---

Dans l'objectif de combler le gap entre l'offre et la demande en propène, la réaction d'oxydation deshydrogénante du propane (ODHP) est une solution alternative à la réaction de deshydrogénation directe, défavorable thermodynamiquement et qui requiert des conditions sévères de mise en œuvre. Les hydroxyapatites (HAp) modifiées au vanadium sont des matériaux bi-fonctionnels aux propriétés acido-basiques et redox qui se sont révélés performants pour cette réaction. Dans le but de dégager des pistes pour optimiser le système, l'objectif de cette thèse est d'étudier le comportement catalytique des HAp modifiées par le vanadium et d'établir des relations entre structure et réactivité pour la réaction d'ODHP. Pour dépasser les limitations rapportées dans la littérature quant au taux de substitution du vanadium dans la charpente d'hydroxyapatite, une attention particulière a été portée au contrôle des conditions de synthèse. Pourvu que le pH soit maintenu élevé (~9), la solution solide  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  est obtenue dans toute la gamme de composition ( $x \rightarrow 6$ ), alors que pour un pH inférieur, un mélange de phases d'hydroxyapatites au vanadium et de  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  est obtenu pour  $x \geq 4$ . Dans le cas de la solution solide, contrairement à la sélectivité en propène, la conversion en propane n'augmente pas avec la teneur en vanadium, ce qui s'explique par le fait que la surface n'expose pas d'ions vanadates. L'activation de la liaison C-H du propane s'explique par une propriété intrinsèque à la structure hydroxyapatite, en lien avec la formation thermiquement activée d'anions  $\text{O}^{2-}$  très basiques. Leur formation *in situ* résulte de la déshydratation progressive des colonnes d'ions  $\text{OH}^-$  via le processus de conduction ionique par les protons qui est exalté sous conditions réactionnelles. Dans la seconde série, l'organisation du vanadium sous la forme de tétramères dans  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  au lieu de tétraèdres isolés dans la seule solution solide favorise les échanges redox et explique l'augmentation de la sélectivité. Le contact intime entre les deux phases et la formation d'une interface cohérente permet un optimum de rendement en propène du fait de la synergie des propriétés des deux phases tant pour l'activation que pour les échanges redox.

**Mots clés:** Oxydation deshydrogénante, propane, hydroxyapatite, vanadium, solution solide, oxyapatite, basicité, redox, conduction ionique, interface cohérente

---

## **Influence of the incorporation of vanadium in hydroxyapatite on the oxidative dehydrogenation of propane reaction**

---

In order to fill the gap between propene supply and demand, the oxidative dehydrogenation of propane (ODHP) is an alternative solution to the direct dehydrogenation process that requires severe operating conditions. Vanadium-modified hydroxyapatites (HAp) are bifunctional catalysts combining acid-base and redox properties which were shown to be of interest for the ODHP reaction. In order to propose solutions to optimize this system, the aim of the work was to investigate the catalytic behavior of the vanadium-modified hydroxyapatites and to establish structure reactivity relationships. To overcome some composition limitations in terms of vanadium incorporation in the HAp lattice, peculiar attention was devoted to the control of synthesis. Provided high pH value is maintained during the synthesis, the  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$  solid solution was successfully obtained for  $x \rightarrow 6$ , whereas at lower pH, a mixture of  $\text{V}_x$ -HAp solid solution and of  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  was obtained from  $x \geq 4$ . In the case of the solid solution, contrary to propene selectivity, the propane conversion does not depend on the vanadium content, which was explained by the fact that the surface does not expose vanadate ions. The activation of the C-H bond of propane is controlled by an intrinsic properties of the HAp structure, in relation with the thermally activated formation of strong basic  $\text{O}^{2-}$  anions. Their *in situ* formation results from the progressive dehydration of  $\text{OH}^-$  columns via an ionic conduction process by protons that is enhanced under catalytic conditions. In the second series, due to the tetrameric environment of vanadium in  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  against isolated tetrahedra in the solid solution, redox exchanges are facilitated, improving the selectivity in propene. The intimate contact between the two phases and the formation of a coherent interface leads to an optimal yield in propene, due to synergistic effects of the two phases in terms of control of the propane activation and redox exchanges.

**Keywords:** Oxidative dehydrogenation, propane, hydroxyapatite, vanadium, solid solution, oxyapatite, basicity, redox, ionic mobility, coherent interface