



HAL
open science

Les Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs

Sarah Diallo Garcia

► To cite this version:

Sarah Diallo Garcia. Les Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : . tel-00828591

HAL Id: tel-00828591

<https://theses.hal.science/tel-00828591v1>

Submitted on 31 May 2013

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.

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique et chimie des matériaux
(ED 397)

Présentée par

Mlle Sarah DIALLO-GARCIA

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la
synthèse : vers l'identification des sites actifs**

soutenue le 9 Octobre 2012

devant le jury composé de :

Mme Guylène COSTENTIN, Chargée de recherche
Mme Elisabeth BORDES, Professeur émérite
Mme Françoise MAUGE, Directrice de recherche
Mme Christèle COMBES, Professeur
Mme Christel GERVAIS-STARY, Professeur
M. Yannick MILLOT, Enseignant-Chercheur

Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Invité

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique et chimie des matériaux
(ED 397)

Présentée par

Mlle Sarah DIALLO-GARCIA

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la
synthèse : vers l'identification des sites actifs**

soutenue le 9 Octobre 2012

devant le jury composé de :

Mme Guylène COSTENTIN, Chargée de recherche
Mme Elisabeth BORDES, Professeur émérite
Mme Françoise MAUGE, Directrice de recherche
Mme Christèle COMBES, Professeur
Mme Christel GERVAIS-STARY, Professeur
M. Yannick MILLOT, Enseignant-Chercheur

Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Invité

Les Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs

Les Hydroxyapatites (HAp) sont des matériaux basiques dont les propriétés catalytiques atypiques, notamment leur très bonne sélectivité pour la transformation de l'éthanol en n-butanol, sont encore mal rationalisées. La modulation de leur paramètres de synthèse ainsi que leur aptitude à la substitution nous ont permis de jouer sur leur versatilité en termes de composition, stœchiométrie et morphologie en vue d'établir des relations structure-propriétés acido-basiques. De fait, au niveau macroscopique, la stœchiométrie -exprimée par le rapport Ca/P de cœur- et la morphologie de ces matériaux sont les deux facteurs déterminant pour le contrôle de la basicité des HAp. S'il reste à expliciter la différence de composition entre le cœur et la surface, dans tous les cas, qu'il s'agisse de sous stœchiométrie ou d'un mélange avec d'autres phases phosphates de calcium, dépourvues d'OH, la diminution de la teneur en hydroxyles va de pair avec une diminution de la réactivité basique. Cela oriente vers un rôle central de ces espèces au niveau moléculaire. Pour identifier la nature des sites superficiels impliqués en catalyse, une méthodologie visant à discriminer les signatures spectroscopiques IR et RMN des espèces OH et POH de cœur et de surface a été développée, notamment via des marquages isotopiques. L'implication de ces espèces superficielles a ensuite été suivie par adsorption de molécule sonde acides, CO₂, acétylène, propyne (interaction paire acide base) et basiques, CO, pyridine. Si le CO₂ conduit à une carbonatation de surface mais en aussi du cœur du matériau, les contributions OH et PO-H de surface interagissent avec les molécules protiques. Par contre, les cations ne sont pas systématiquement accessibles aux sondes et les PO₄ de la HAp ne présentent pas d'interaction avec des molécules protique. Ces résultats nous conduisent à proposer l'implication d'une paire OH/PO-H atypique qui, en combinaison avec une importante mobilité des protons de ces matériaux, pourrait justifier en partie l'aptitude inhabituelle des HAp à former sélectivement du n-butanol dans la réaction de Guerbet.

Mots clés : Hydroxyapatite, basicité, hydroxyles, réaction de Guerbet, n-butanol, PO-H, mobilité des protons, stœchiométrie, morphologie.

Hydroxyapatites, an atypical basic system tuneable by synthesis: toward the identification of active sites

Hydroxyapatites (HAp) are basic materials whose atypical catalytic properties, in particular their high selectivity in n-butanol from ethanol's conversion, are yet to be rationalised. Modulation of their synthesis parameters as well as their ability toward substitution allowed us to use their versatility in terms of composition, stoichiometry and morphology in order to highlight the relationships existing between structure and acid-base properties. Indeed, at a macroscopic level, stoichiometry – represented by the bulk Ca/P ratio- and morphology are the two key parameters controlling the basicity of those materials. Even if the difference of composition between the bulk and the surface is yet to be made, the decrease in the number of OH groups, whether related to under-stoichiometry or to the occurrence of a mix between Hap and another calcium phosphate OH-deprived phase, leads to a fall-off in basic reactivity. This points toward a central part of these species at a molecular level. To identify the nature of the superficial sites involved in the catalytic process, we implemented a procedure, notably through isotopic marking, so as to discriminate the IR and NMR spectroscopic signatures of the bulk and surface OH and PO-H groups. Then, the implication of those superficial species was investigated by the adsorption of acidic probe molecules such as CO₂, acetylene, propyne and basic probe molecules: CO and pyridine. If CO₂ leads to a surface and bulk carbonation

of the material, surface OH and PO-H groups do interact with protic probes. On the opposite, those adsorptions highlighted that on the one hand cation are not always accessible on the surface and on the other hand PO₄ groups do not seem to interact with protic probe molecules. Those investigations led us to propose the implication of an atypical OH/PO-H pair which, associated with the important proton mobility existing in HAp, could explain the odd propensity of HAp to selectively form n-butanol from ethanol in the Guerbet reaction.

Key words: Hydroxyapatites, basicity, hydroxyls, Guerbet reaction, n-butanol, PO-H, proton mobility, stoichiometry, morphology.

Remerciements

Ma thèse de Doctorat a été effectuée au Laboratoire de Réactivité de Surface de l'Université Pierre et Marie Curie. Je remercie Claire-Marie Pradier de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire en M2 tout d'abord puis pour la poursuite de ces travaux en thèse et de m'avoir donné l'opportunité de participer à des congrès pour la valorisation de ce travail.

Mes plus sincères remerciements vont à mon incroyable encadrante Guylène Costentin. Je suis honorée d'avoir pu travailler avec quelqu'un d'aussi courageux et brillant que vous. Merci pour votre présence, vos conseils et votre puissance de travail hors du commun. Merci également de votre bienveillance et de votre implication. Vous m'avez beaucoup fait grandir humainement et scientifiquement et je vous en serais toujours reconnaissante.

Merci aussi à Jean-Marc Krafft dont les vastes connaissances en spectroscopie et les conseils m'ont permis d'avancer dans les moments où tout me semblait bloqué. J'ai également beaucoup appris sur les hippopotames nains du Nil et les sports olympiques oubliés.

Merci à Yannick Millot qui avec patience et gentillesse, a su me transmettre les bases de la RMN et enrichir mon sujet de beaux résultats.

Merci également à Christophe Métivier qui a su m'expliquer que l'XPS n'était pas, comme je le croyais, une machine à remonter le temps, mais bel et bien une source précieuse d'information sur les HAp.

Merci à Hélène Lauron-Pernot et à Danielle Laurencin pour leur importante contribution aux débuts de mes travaux et pour leurs conseils avisés.

Je remercie Mmes Françoise Maugé et Valérie Ruaux pour leur accueil chaleureux à Caen et pour les expériences qu'elles m'ont permis de réaliser.

Je suis très honorée que Mme Elisabeth Bordes et Mme Françoise Maugé aient accepté d'être les rapporteurs de mon travail et je remercie Mme Christèle Combes, Mme Christel Gervais-Stary et M. Yannick Millot d'être membre du jury de cette thèse.

Merci à Damien qui a eut tout le courage du monde pour nous supporter, moi et mes dinosaures, pendant trois années et demie. Merci pour les pâtes de fruit. Merci à Charlotte pour les pauses thé et les bonnes idées bricole.

Merci à Anne-Félicie, Jessie, Colin, Christophe, Nesrine, Camella, Vincent, Victor Faiza et Manel pour les gâteaux, les Balisto, les sourires et le soutien.

Merci à Juliette, Xavier, Laurent et Cyril pour ce qu'ils m'ont appris des techniques de caractérisation et aussi pour leur gentillesse. Merci à Claudia, Annie, Sonia et Sabine pour leurs sourires et leur prévenance.

Somme toute, merci à tous les gens du LRS pour avoir fait de ces trois ans une grande et jolie aventure.

Merci aussi à mon entourage d'avoir accepté pendant près de 3 ans et presque sans récrimination, d'entendre parler de mon sujet, pourtant en sciences inhumaines et asociales.

Table des matières

| | |
|------------------------------|----------|
| <i>Introduction générale</i> | <i>1</i> |
|------------------------------|----------|

Chapitre I : Généralités sur les Hydroxyapatites

| | |
|--|-----------|
| <i>A- Introduction</i> | 9 |
| <i>B- Méthodes de synthèses</i> | 9 |
| a. Généralités sur les méthodes de synthèses courantes | 9 |
| a-1 Synthèse par co-précipitation. | 9 |
| a-2 Synthèse par voie hydrothermale. | 10 |
| a-3 Synthèse par irradiation micro-ondes. | 10 |
| a-4 Synthèse par voie sol-gel. | 11 |
| a-5 Synthèse par voie solide. | 11 |
| b. Impact des différentes synthèses sur les propriétés des HAp | 11 |
| <i>C- Propriétés et applications des HAp</i> | 15 |
| a. Structure | 15 |
| b. Propriétés de substitution | 16 |
| b-1 substitutions cationiques | 16 |
| i) Nature des substituants | 16 |
| ii) Localisation des substituants | 18 |
| b-2 Substitutions anioniques | 19 |
| i) Nature des substituants | 19 |
| ii) Localisation des substituants : cas particulier des carbonates | 20 |
| c. Stœchiométrie | 24 |
| <i>D- Domaines d'applications des HAp</i> | 27 |
| a. Applications biologiques et médicales. | 27 |
| b. Applications en archéologie et climato-paléontologie | 28 |
| c. Autres applications chimiques | 28 |
| d. Applications en catalyse. | 29 |
| <i>E- Conclusion, objectifs de la thèse</i> | 30 |

Chapitre II : Paramètres de synthèse influençant la basicité

| | |
|---|-----------|
| <i>A- Introduction</i> | 38 |
| <i>B- CaHAp classique</i> | 38 |
| a. Synthèse | 38 |
| b. caractérisations structurales | 39 |
| b-1 Composition chimique | 39 |
| b-2 DRX | 40 |
| b-3 Infrarouge | 40 |
| i) Hydroxyles structuraux et eau moléculaire | 41 |
| ii) Carbonates | 42 |
| iii) Influence du chauffage sur la zone des OH | 45 |
| c. Caractérisation physico chimique et texturale de la surface. | 49 |
| c-1 Texture et morphologie | 49 |
| c-2 Spectroscopie de photoélectrons (XPS) | 51 |
| c-3 Propriétés catalytiques des HAp : conversion du MBOH | 52 |
| <i>C- Points clés du protocole de synthèse</i> | 55 |
| a. Vitesse d'ajout | 56 |
| b. Temps de maturation | 57 |
| b-1 DRX | 58 |
| b-2 Morphologie | 59 |
| b-3 Activité catalytique | 61 |
| b-4 Infrarouge | 62 |
| c. Température de synthèse | 63 |
| c-1 DRX | 63 |
| c-2 Morphologie et stœchiométrie | 64 |
| c-3 Activité catalytique | 66 |
| d. Influence du traitement thermique | 66 |
| d-1 Surface spécifique | 67 |
| d-2 Infrarouge | 68 |
| e. Conclusion | 69 |
| <i>D- Stœchiométrie</i> | 69 |

| | |
|---|-----------|
| a. Sous stœchiométrie | 70 |
| a-1 Obtention de la sous stœchiométrie | 70 |
| a-2 Caractérisations de la non stœchiométrie | 72 |
| a-3 Impact sur la catalyse | 76 |
| b. Sur-stœchiométrie | 77 |
| b-1 Obtention de la sur-stœchiométrie | 77 |
| b-2 Caractérisation de la sur-stœchiométrie | 78 |
| b-3 Impact en catalyse | 82 |
| | |
| <i>E- Morphologie</i> | 83 |
| a. Urée et synthèse en vasque clos | 84 |
| a-1 Urée | 84 |
| a-2 Vasque clos | 86 |
| b. Impact sur la catalyse de la seule morphologie | 87 |
| c. Bio-minéralisation | 88 |
| | |
| <i>F- Conclusion</i> | 90 |

Chapitre III : Substitution

| | |
|---|-----------|
| <i>A- Introduction</i> | 97 |
| | |
| <i>B- HAp substituées au Magnésium</i> | 97 |
| a. Synthèse | 98 |
| b. Caractérisation de structure | 100 |
| b-1 Composition chimique | 100 |
| b-2 DRX | 100 |
| b-3 Raman | 101 |
| b-4 ATD-ATG | 103 |
| c. Caractérisation de surface : propriétés texturales et morphologiques | 105 |
| c-1 Surface spécifique | 105 |
| c-2 Microscopie électronique | 105 |
| d. Propriétés acido-basiques | 106 |
| d-1 Influence de la substitution sur le spectre IR de la HAp | 106 |

| | |
|---|-----|
| d-2 adsorption de CO | 108 |
| d-3 Propriétés catalytiques | 111 |
| <i>C- HAp substituées au Zinc</i> | 114 |
| a. Synthèse | 115 |
| b. Caractérisation de structure et de surface | 115 |
| b-1 Composition chimique | 115 |
| b-2 DRX | 116 |
| b-3 ATD-ATG | 116 |
| b-4 Propriétés texturales | 117 |
| c. Acido-basicité | 118 |
| <i>D- HAp substituées au Strontium</i> | 119 |
| a. Synthèse | 119 |
| b. Caractérisation de structure et de surface | 120 |
| b-1 Composition chimique | 120 |
| b-2 DRX | 121 |
| b-3 Raman | 121 |
| b-4 Propriétés texturales | 123 |
| c. Acido-basicité | 124 |
| <i>E- Conclusion</i> | 125 |

Chapitre IV: Nature des sites actifs : discrimination du cœur et de la surface

| | |
|--|-----|
| <i>A- Introduction</i> | 131 |
| <i>B- Bilan infrarouge</i> | 131 |
| <i>C- Caractérisation de la basicité</i> | 133 |
| a. Expériences préliminaires | 133 |
| b. Adaptation de la méthodologie au cas des hydroxyapatites : discrimination cœur-surface | 134 |
| <i>D- Deutération de la surface</i> | 135 |

| | |
|---|-----|
| a. Principe | 135 |
| b. Effet de la deutération sur la surface | 135 |
| c. Effet de la température | 137 |
| c-1 Effet de l'évacuation | 137 |
| c-2 Effet de la température d'adsorption | 138 |
| d. Influence de la température d'évacuation | 139 |
| <i>E- Deutération de cœur</i> | 141 |
| a. Principe | 141 |
| b. Effet de la deutération de cœur | 142 |
| <i>F- Réhydratation de la surface</i> | 144 |
| <i>G- Attributions : cœur versus surface</i> | 145 |
| <i>H- Stœchiométrie et P-OH</i> | 148 |
| a. Cas de la bande à P-OH vers 875 cm ⁻¹ | 148 |
| b. Cas de la bande PO-H à 3657 cm ⁻¹ | 149 |
| <i>I- RMN du solide</i> | 150 |
| a. Etat de l'art | 150 |
| a-1 RMN MAS du proton et phosphore | 151 |
| a-2 Bilan | 153 |
| b. Influence de la deutération sur les spectres RMN du proton d'une HAp stœchiométrique | 154 |
| b-1 RMN MAS du proton | 154 |
| b-2 Inversion récupération ¹ H MAS | 156 |
| c. Influence de la Stœchiométrie sur les spectres RMN | 158 |
| c-1 Suivi des groupements PO ₄ ³⁻ | 158 |
| c-2 Suivi des groupements HPO ₄ ²⁻ | 160 |
| <i>J- Conclusions</i> | 162 |

Chapitre V: Nature des sites- molécules sondes

| | |
|--|------------|
| <i>A- Introduction</i> | 166 |
| <i>B- Sonde de basicité : adsorption de CO₂</i> | 166 |
| a. Généralités | 166 |
| b. Adsorption de CO ₂ à T°C ambiante | 167 |
| <i>C- Sonde protiques</i> | 170 |
| a. Mode d'interaction de l'acétylène | 171 |
| b. Acétylène deutéré | 172 |
| c. Acétylène non deutéré | 175 |
| c-1 Matériau pur | 175 |
| i) Adsorption de C ₂ H ₂ | 176 |
| ii) Elimination de C ₂ H ₂ sous flux d'argon | 177 |
| iii) Attribution des modes d'interaction | 178 |
| c-2 Matériau dilué | 182 |
| <i>D- Sonde d'acidité</i> | 183 |
| a. Adsorption de pyridine | 183 |
| a-1 Généralité sur la sonde pyridine | 183 |
| i) Mode d'adsorption | 183 |
| ii) Spectre IR | 184 |
| a-2 Adsorption de pyridine sur des HAp | 185 |
| b. Adsorption de CO | 188 |
| b-1 Adsorption de CO | 188 |
| b-2 Evacuation de CO | 191 |
| c. Accessibilité des sites | 193 |
| c-1 Influence de la deutération | 193 |
| c-2 Influence des températures de prétraitement | 195 |
| c-3 XPS | 197 |
| c-4 ISS | 199 |
| <i>E- Conclusion</i> | 200 |

Chapitre VI : Application à la réaction de Guerbet

| | |
|---|------------|
| <i>A- Introduction</i> | 206 |
| <i>B- Etat de l'art sur la réaction de conversion de l'Ethanol</i> | 206 |
| a. Chemins réactionnels | 206 |
| b. Autres oxydes basiques | 207 |
| c. Spécificité des HAp | 208 |
| <i>C- Mise en œuvre de la réaction de conversion de l'éthanol sur HAp</i> | 209 |
| a. Mise en œuvre expérimentale | 209 |
| b. Résultats | 210 |
| <i>D- Influence de la stœchiométrie, de la morphologie et de la substitution</i> | 211 |
| a. Echantillons classiques | 211 |
| b. Echantillons sous-stœchiométriques | 213 |
| c. Echantillons de morphologie différente | 216 |
| d. Echantillons sur-stœchiométriques | 220 |
| e. Echantillons Substitués | 222 |
| f. Bilan | 225 |
| <i>E- Mécanisme de formation du n-butanol</i> | 227 |
| a. Littérature | 227 |
| a-1 Mécanisme proposé | 227 |
| a-2 Problèmes posés par ce mécanisme | 229 |
| b. Proposition | 230 |
| <i>F- Conclusion</i> | 233 |
| <i>Conclusion générale</i> | 236 |

| | |
|--|-------------|
| A-I Caractérisations macroscopiques | I |
| a. DRX sur poudre | I |
| a-1 Principe | I |
| a-2 Acquisition des spectres | I |
| a-3 Fichiers JCPDS des HAp et des phases proches | I |
| b. Analyse chimique élémentaire | II |
| c. Analyses B.E.T. | II |
| c-1 Principe | II |
| c-2 Mesure des surfaces spécifiques | III |
| d. Analyses thermogravimétriques - Analyse thermiques différentielles | III |
| e. Microscopie Electronique en transmission (MET) | III |
| e-1 Conditions expérimentales | III |
| e-2 Agrandissement des clichés de microscopie du chapitre III | III |
| f. XPS / ISS | IV |
| f-1 Principe | IV |
| i) XPS | IV |
| ii) ISS | V |
| f-2 Acquisition des spectres | VI |
| | |
| A-II Spectroscopies vibrationnelles | VII |
| a. Spectroscopie Infrarouge en transmission (FTIR) | VII |
| a-1 Cellule et traitement thermique des échantillons | VII |
| a-2 Enregistrement des spectres | VIII |
| b. Spectroscopie Infrarouge réflexion diffuse (DRIFT) | VIII |
| b-1 Infra-rouge et réflexion diffuse | VIII |
| b-2 Cellule et traitement thermique des échantillons | IX |
| c. Spectroscopie RAMAN | X |
| | |
| A-III Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) | XI |
| a. Cellule et traitements des échantillons | XI |

| | |
|---|-------------|
| b. Enregistrement des spectres | XI |
| b-1 RMN du proton | XI |
| b-2 Inversion récupération | XI |
| b-3 RMN du phosphore | XII |
| b-4 RMN 2D HETCOR | XII |
| | |
| A-IV Tests Catalytiques | XIII |
| | |
| a. Test de conversion du MBOH | XIII |
| a-1 Montage expérimental | XIII |
| a-2 Conditions expérimentales | XIV |
| a-3 Analyse des résultats | XIV |
| b. Test de conversion de l'éthanol | XV |
| b-1 Mise en place du test de conversion de l'Ethanol | XV |
| i) Montage expérimental | XV |
| ii) Conditions de mise en œuvre | XVI |
| iii) Produits de réaction | XVI |
| b-2 Conditions expérimentales | XVII |
| b-3 Analyse des résultats | XVII |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Avec la raréfaction des sources d'énergies hydrocarbonées et la nécessité de réduire les émissions de CO₂, le besoin de ressources alternatives se fait chaque jour plus pressant. La valorisation de la biomasse apparaît notamment comme une solution intéressante aussi bien pour la production d'énergie que pour les applications en chimie fine qui peuvent en découler.

C'est dans ce contexte que l'on s'est intéressé à la réaction de Guerbet qui va permettre, sans production de CO₂, la valorisation du bioéthanol en n-butanol. En effet, le n-butanol est à la fois un solvant très utilisé, un bloc de polymère récurant et il peut-être un intermédiaire intéressant dans la fabrication de biodiesel. Il sert donc à la fois les applications en chimie fine et les applications à but énergétique. C'est donc posée la question de la nature du catalyseur à utiliser afin d'obtenir les meilleurs résultats pour la production sélective de n-butanol.

Dans la littérature plusieurs catalyseurs de types oxydes basiques classiques CaO, MgO, ZnO ou les hydrotalcites [1] sont examinés pour cette réaction. Pourtant la majorité d'entre eux, à l'exception de MgO, ne montrent aucune sélectivité en n-butanol sans adjonction d'une fonction hydrogénante [2],[3]. Bien que le MgO permette une certaine sélectivité en n-butanol, elle demeure faible (~20%) [1]. En revanche, il est également fait mention d'un système plus inhabituel, traditionnellement dédié à des applications biologiques ou médicales du fait de sa proximité avec la structure des os et des dents du corps humain : les hydroxyapatites. Ces matériaux présentent le double avantage d'être des matériaux biocompatibles (donc non polluants) et d'être particulièrement sélectifs en n-butanol (jusqu'à 72%) dans la réaction de Guerbet sans aucune adjonction de fonction hydrogénante.[4]

Pour comprendre les bonnes performances de ce système, il convient d'analyser quels peuvent être ses points communs et ses différences par rapport aux autres systèmes basiques. Bien que pendant de nombreuses années le développement de catalyseurs hétérogènes basiques ait suscité moins d'intérêt que celui leurs homologues acides très largement utilisés pour la pétrochimie, il existe un regain d'intérêt pour les catalyseurs basiques solides du fait du renforcement des contraintes environnementales qui tendent au remplacement des procédés homogènes jugés trop polluants par des procédés de catalyse hétérogène. Les HAp s'inscrivent parfaitement dans cette démarche visant à obtenir des procédés moins polluants et permettant une séparation réactifs/catalyseur plus aisée. Les avancées majeures ces dernières années dans le domaine ont montré que, contrairement à ce qui avait longtemps considéré, les hydroxyles superficiels, bien que qu'étant des bases plus faibles que leur homologues oxydes, peuvent se révéler de bien meilleurs sites catalytiques [5],[6]. On peut alors s'interroger sur le rôle joué par les hydroxyles des hydroxyapatites dans leurs bonnes performances. Ainsi les

Introduction générale

OH des hydroxyapatites interviendront-ils sur le niveau de conversion basique ? Se pose aussi l'origine de grande sélectivité en n-butanol de ce système en l'absence d'une fonction hydrogénante métallique. Quelle(s) propriété(s) des hydroxyapatites pourrai(en)t permettre d'expliquer cette particularité ?

Aussi, il convient de rationaliser le comportement atypique des hydroxyapatites pour proposer des voies permettant d'optimiser leurs performances. Au cours de ce travail, nous chercherons à comprendre comment ce catalyseur va fonctionner en identifiant les paramètres clés gouvernant son comportement : on cherchera donc à établir des relations structure - réactivité d'abord aux niveaux macroscopique (structure, composition, texture), et microscopique (morphologie) puis, in fine, au niveau moléculaire dans l'objectif de définir la nature des sites actifs responsables de ses performances.

Dans cet objectif, nous présenterons dans un premier chapitre les différentes propriétés et spécificités des HAp connues à ce jour à travers un état de l'art de la littérature. Dans un second chapitre, nous proposerons une première approche permettant de caractériser la phase active au niveau macroscopique en mettant en relation les propriétés structurales, texturales et morphologiques d'une série d'hydroxyapatites avec leur basicité évaluée par une réaction modèle, la décomposition du 2-méthyl-3-butyn-2-ol, qui présente l'avantage d'avoir une réactivité différente selon la nature acide ou basique des catalyseurs auquel ce réactif est exposé. D'un point de vue plus pratique, on verra comment on peut moduler ces propriétés structurales par la synthèse en suivant l'impact de différents paramètres de synthèse (temps de maturation, température ...) sur les propriétés basiques des HAp résultantes. Après cette première approche, basée sur des caractérisations massiques, nous tenterons dans un troisième chapitre de jouer sur des conditions susceptibles d'influencer la force basique des sites actifs superficiels, potentiellement les hydroxyles via l'étude de l'impact de substitutions cationiques. En effet, si l'on modifie l'acidité du cation à proximité des OH on peut imaginer une répercussion sur la basicité de ces derniers. Les tendances dégagées par la comparaison des différents matériaux préparés plus haut pouvant fournir un certain nombre de pistes, elles seront ensuite été affinées de manière plus directe par une caractérisation au niveau moléculaire. Il s'agira de franchir le gap entre les propriétés de cœur des matériaux, et celles de la surface qui contrôle les propriétés catalytiques. Aussi, dans le quatrième chapitre, on cherchera une méthodologie permettant une discrimination des signatures infra rouge et RMN des espèces présentes en surface et de celle de la masse. Une fois les espèces de surface

Introduction générale

révélées, nous allons tenter dans le cinquième chapitre de discuter l'implication des différents sites superficiels acides et basiques dans l'interaction avec des molécules sondes

Fort de toutes les informations obtenues précédemment en termes de caractérisation à l'échelle macroscopique et moléculaire de nos matériaux, nous tenterons dans le dernier chapitre de rationaliser l'activité des HAp dans la réaction de valorisation de l'Éthanol, la réaction de Guerbet, et plus particulièrement la sélectivité très élevée en n-butanol atypique pour ce genre de matériaux.

Enfin, nous concluons en proposant des perspectives ouvertes par ce premier travail à la fois en vue de progresser dans la compréhension et également en termes de pistes à étudier pour améliorer le rendement de la réaction de conversion de l'éthanol en n-butanol.

REFERENCES :

- [1] W. Ueda, T. Kuwabara, T. Ohshida and Y. Morikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 1558.
- [2] M. Leon, E. Diaz, A. Vega, S. Ordonez and A. Auroux, *Appl. Catal. B-Environ.*, 102 (2011) 590.
- [3] M.-J. Chung, D.-J. Moon, H.-S. Kim, K.-Y. Park and S.-K. Ihm, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 113 (1996) 507.
- [4] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Catal.*, 259 (2008) 183.
- [5] J.C.A.A. Roelofs, D.J. Lensveld, A.J. van Dillen and K.P. de Jong, *J. Catal.*, 203 (2001) 184.
- [6] F. Winter, X. Xia, B.P.C. Hereijgers, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, M. Muhler and K.P. De Jong, *J. Phys. Chem. B.*, 110 (2006) 9211.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES HYDROXYAPATITES

A- Introduction

Les hydroxyapatites (HAp) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ sont des matériaux inorganiques très importants en biologie et en chimie.[1] Les HAp biologiques sont les phosphates de calcium cristallins les plus fréquents, [2] premier constituant minéral des os, de l'émail dentaire et de la dentine, ils sont très modulables en terme de composition et morphologie. Les HAp synthétiques, souvent utilisées en tant que biomatériau, ont également un nombre d'applications croissantes en tant que catalyseur hétérogène pour un certain nombre de réactions organiques importantes. Afin de mieux cerner le fonctionnement de ces matériaux qui présentent souvent une réactivité basique atypique mais très intéressante en terme de conversion et de sélectivité, il faut s'intéresser aux différents paramètres (structure, substitution, stœchiométrie...) qui font de ce matériau un système singulier tant pour des applications en catalyse hétérogène que dans divers autres domaines.

B- Méthodes de synthèses

a. Généralités sur les méthodes de synthèses courantes.

a-1 Synthèse par co-précipitation.

Le principe général de cette méthode est d'ajouter goutte à goutte ou d'un seul coup un réactif en phase aqueuse à l'autre réactif en phase aqueuse avant de laisser le mélange, mis au pH voulu, sous agitation à une température comprise entre 25°C et 100°C généralement pendant un temps variant de 5h à 24h. Les réactifs communément utilisés peuvent être de deux types :1) dans le cas d'une neutralisation directe $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et H_3PO_4 vont être les réactifs privilégiés et ce choix présente l'avantage de ne pas laisser de contre-ions résiduels [2]. En revanche les HAp résultantes sont souvent assez carbonatées ce qui peut rendre complexe l'évaluation de leur réactivité basique.2) dans le cas d'une double décomposition par précipitation continue on utilisera plutôt $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [3] et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [4] ou $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ car bien qu'il soit possible de trouver des traces de nitrates et d'ions ammonium dans les HAp finales, ces ions sont facilement éliminés par le chauffage.

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans les risques d'irreproductibilité surtout en termes de stœchiométrie. En effet le nombre de paramètre à contrôler avec précision est plus important pour cette méthode que pour les autres (pH, vitesse d'ajout, température de synthèse, réactifs de départ, vitesse d'agitation...). Mais cette versatilité est aussi l'avantage principal de cette technique puisqu'il est possible de faire varier un à un ces paramètres pour étudier leur impact sur le matériau final en terme de morphologie, de stœchiométrie ou

d'activité catalytique et donc d'obtenir une grande variété d'échantillons. [5] Avec cette méthode de synthèse les particules obtenues sont souvent plus fines et les surface spécifiques plus élevées que celles obtenues pour une synthèse par méthode sèche qui nécessite des températures élevées.[6].

a-2 Synthèse par voie hydrothermale.

La méthode hydrothermale repose sur le mélange direct des réactifs qui sont mis sous pression dans un autoclave à une température donnée. La variété des précurseurs utilisés dans cette méthode est assez importante : pour les précurseurs calcium on retrouve ceux utilisé classiquement pour la méthode de co-précipitation $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [7],[8] et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [6],[9] mais également des précurseurs moins usuels tels que CaCO_3 [10] ou un mélange de précurseurs phosphate et calcium : $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ou CaHPO_4 qui jouent le rôle de source de calcium et de phosphore. Il est aussi fait mention de Na_2HPO_4 [11] qui présente le désavantage d'avoir pour contre ion un cation possiblement insérable dans la structure apatite et qui peut avoir une influence intrinsèque sur les propriétés acido-basiques du matériau.

Cette méthode a pour avantage d'être simple à mettre en place mais nécessite des temps de synthèse assez longs (plusieurs jours) pour obtenir des HAp pures.[12] Néanmoins elle permet d'obtenir de manière assez reproductible des particules de formes relativement homogènes. [7] Néanmoins, si certains reportent pouvoir contrôler le rapport Ca/P via cette méthode[6], la plupart des articles ne mentionnent pas ce paramètre.

a-3 Synthèse par irradiation micro-ondes.

La méthode d'irradiation par micro-ondes est une variante des méthodes plus classiques et utilise donc principalement les mêmes précurseurs (nitrate de calcium et phosphate d'ammonium). En effet par rapport à une synthèse en autoclave classique, le temps de synthèse et la température nécessaires sont largement abaissés. Néanmoins les propriétés, les textures et la morphologie des matériaux obtenus sont modifiées par rapport à une synthèse hydrothermale typique.[12] Dans ces synthèses, sont parfois ajoutés des agents chélatants type EDTA qui vont former des complexes Ca-EDTA. De la stabilité de ces complexes dépendra la croissance cristalline de la HAp[13].

De même par rapport à la co-précipitation, le temps de synthèse est beaucoup diminué on passe de 19 à 45 minutes contre 5 à 24h dans des cas classiques. De plus cette méthode de chauffage offre l'avantage d'une meilleure reproductibilité, d'une distribution de particules plus étroite et puisque la chaleur est générée de l'intérieur des matériaux et non en provenance

d'une source extérieure de chaleur, contrairement aux autres méthodes de chauffage, la température est homogène sur tout le volume de solution.[13]

a-4 Synthèse par voie sol-gel.

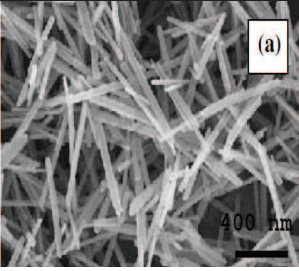

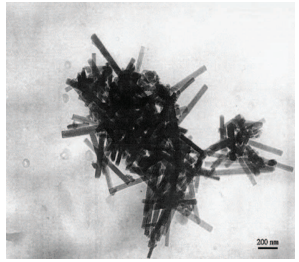
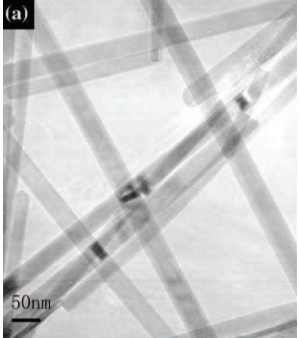
La méthode sol gel présente le double avantage d'utiliser des températures très proches de l'ambiante et d'être donc économe en énergie et de permettre un mélange des précurseurs calcium et phosphore au niveau moléculaire engendrant une augmentation de l'homogénéité de la HAp finale [14]. Elle est surtout développée dans le domaine des applications biologiques où elle propose une alternative à la projection thermique pour la fabrication de revêtements constitués de couches minces qui est un procédé difficile à contrôler et qui requiert des températures extrêmement hautes. De plus, elle autorise un meilleur contrôle de la formation de certaines phases et garantit la pureté de ces dernières [15]. En revanche le procédé sol gel présente des risque d'hydrolyse des précurseurs phosphate utilisés [16] et réclame une quantité de précurseurs bien plus importante que dans les autres méthodes. Les précurseurs utilisés varient entre des précurseurs classiques tels que $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ou H_3PO_4 et des précurseurs moins classiques comme $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ ou KH_2PO_4 .

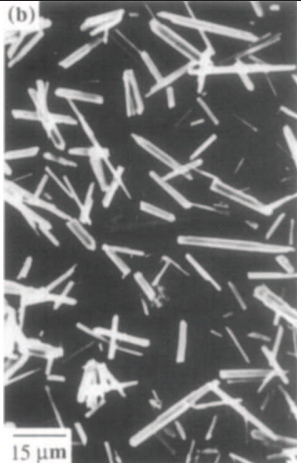
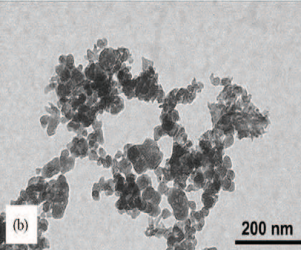
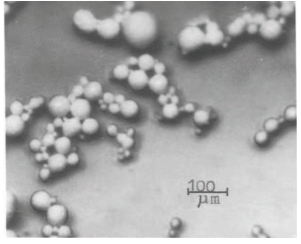
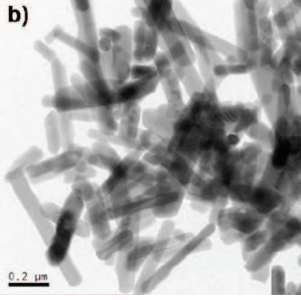
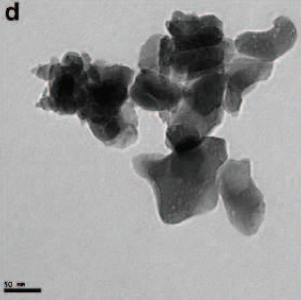
a-5 Synthèse par voie solide.

Cette méthode se distingue des autres car elle ne fait pas partie des méthodes de synthèse par voie humide mais par voie sèche. Le principe repose sur la calcination, généralement entre 900°C et 1100°C de réactifs solides en quantités stœchiométriques[2]. Les précurseurs utilisés peuvent être un mélange des carbonates de calcium et de TCP ou de TCP et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pour l'obtention d'une HAp pure, cette méthode n'est pas nécessairement idéale car elle demande beaucoup d'énergie (très haute température), mais elle permet en revanche d'obtenir assez facilement des composés biphasiques type TCP/HAp ou HAp/CaO ce qui permet d'obtenir des ratio $\text{Ca/P} > 1.67$ [17].

b. Impact des différentes synthèses sur les propriétés des HAp.

Le **tableau I-1** permet de mesurer la variété de formes, de tailles des particules et de stœchiométries qu'il est possible d'obtenir pour les HAp et donc la multiplicité de paramètres qui seront susceptibles de moduler leur réactivité basique.

| Méthode d'obtention | Ca/P | Morphologie | Images microscopie électronique | Réf. |
|--|------|--|--|------|
| Hydrothermale Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O, (NH ₄) ₂ HPO ₄ 200°C, 24h | 1.67 | Les particules obtenues présentent une forme de bâtonnets allongés de 100 à 600nm de long et 10 à 60 nm de diamètre. |  | [7] |
| Hydrothermale Ca(OH) ₂ , Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O 109°C, 1 à 3h | 1.64 | HAp présentant une forme en aiguilles de 130 à 170nm de long et de 15 à 25 nm de large. S _{BET} : 31-43 m ² /g |  | [6] |
| Hydrothermale CaHPO ₄ , CaCO ₃ 140°C, 2h | / | la croissance préférentielle selon l'axe c pour donner des bâtonnets de forme hexagonale de 200 nm de large et de quelques microns de long |  | [10] |
| Hydrothermale Ca(OH) ₂ , CaHPO ₄ .2H ₂ O 120°C, 24h, pH9 | / | Particules allongées d'une largeur de 40nm et d'une longueur de 600nm. |  | [9] |
| Hydrothermale Ca(NO ₃) ₂ , Na ₂ HPO ₄ , PVP 180°C, 24h | / | Nanoparticules de forme allongée de 20-25nm de diamètre et de quelques centaines de nm de long à quelques μm |  | [11] |

| | | | | |
|--|-------------|---|--|-------------|
| <p>Hydrothermale $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 200°C, 1h, pH11</p> | <p>1.63</p> | <p>Particules allongées d'une taille moyenne de 6 à 18µm</p> |  | <p>[8]</p> |
| <p>Sol-gel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ pH9, 37°C, 3min</p> | <p>1.62</p> | <p>Petites particules sphériques de 20 à 40nm de diamètre</p> |  | <p>[18]</p> |
| <p>Sol-gel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, H_3PO_4 50°C, 24h+ traitement thermique</p> | <p>1.67</p> | <p>Particules sphériques de 100µm de diamètre</p> |  | <p>[19]</p> |
| <p>Sol-gel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 pH9, RT, 48h</p> | <p>1.64</p> | <p>Particules nano- hexagonales en forme de bâtonnets allongés de 70 à 90nm de diamètre et 400 à 500nm de long</p> |  | <p>[20]</p> |
| <p>Sol-gel $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 16h RT + 6 jours 60°C</p> | <p>1.67</p> | <p>Nano grains de 90 à 150nm qui forment une structure agglomérée poreuse.</p> |  | <p>[21]</p> |

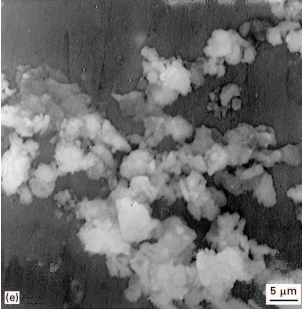
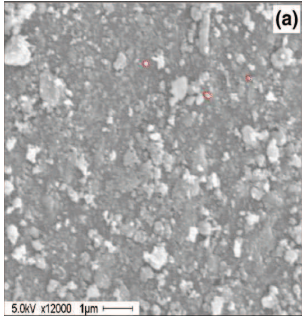
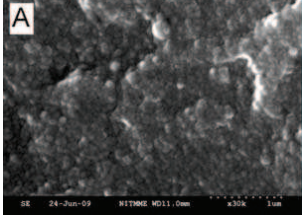
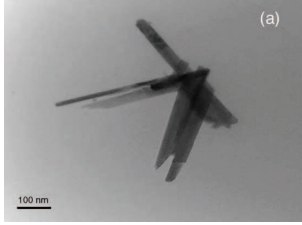
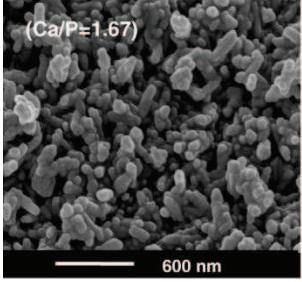
| | | | | |
|--|--------------|--|--|-------------|
| <p>Voie solide TCP,Ca(OH)₂ 1000°C, 8h ou 1150°C, 2h</p> | <p>1.67</p> | <p>Particules agglomérées de 18-20µm de diamètre</p> |  | <p>[17]</p> |
| <p>Micro-ondes Ca(NO₃)₂.4H₂O, Na₂HPO₄, EDTA 600W, 19min</p> | <p>1.67</p> | <p>Agglomérats dont la taille varie entre 50nm et 4µm composé de fin cristaux de 10 à 25nm de morphologie mixte : des bâtonnets de 5nm de diamètre et de 15nm de long et des ellipses de 16nm x 27nm</p> |  | <p>[13]</p> |
| <p>Micro-ondes Ca(NO₃)₂.4H₂O, (NH₄)₂HPO₄, (EDTA) 800W, 45min</p> | <p>/</p> | <p>Sans complexant on obtient des sphères de 20-50nm alors qu'avec l'EDTA on obtient des bâtonnets de 50 à 100nm de long</p> |  <p>Sans EDTA</p> | <p>[22]</p> |
| <p>Co-précipitation (NH₄)₂HPO₄ Ca(NO₃)₂.4H₂O (NH₂)₂CO 80°C, 12h, pH8</p> | <p>1.609</p> | <p>Particules allongées de 20nm de large et 200 à 300nm de long.</p> |  | <p>[4]</p> |
| <p>Co-précipitation (NH₄)₂HPO₄ Ca(NO₃)₂.4H₂O 80°C,24h pH10.5</p> | <p>1.67</p> | <p>Particules nodulaires et relativement de 100- 200nm de diamètre</p> |  | <p>[3]</p> |

Tableau I-1: Comparaison des matériaux obtenus par différents types de synthèses.

C- Propriétés et applications des HAp

a. Structure

L'hydroxyapatite (HAp), une forme naturelle d'apatite de calcium, de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ est souvent présentée sous la formulation $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ mettant en évidence la présence de deux groupements unitaires par maille (**Figure I-1**).

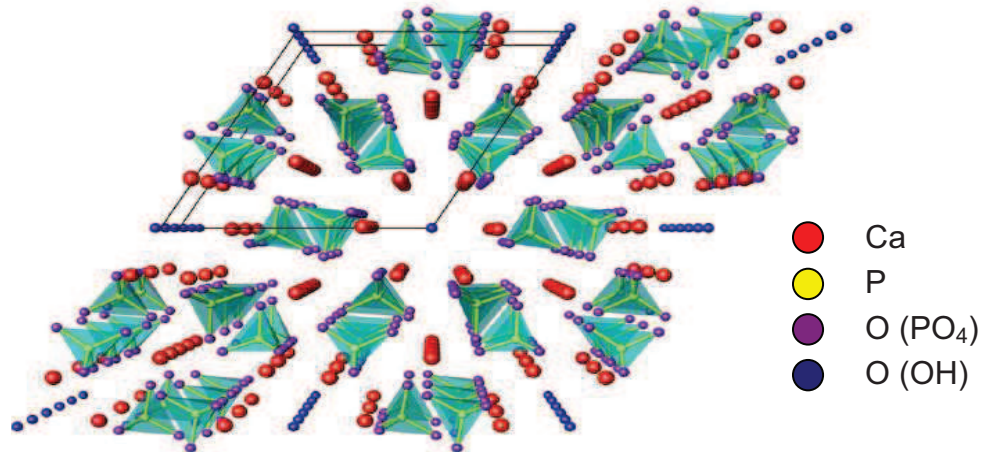


Figure I-1 : Structure de la maille d'hydroxyapatite, projection selon l'axe [001][23]

Les HAp sont connues pour cristalliser en symétrie hexagonale ($P6_3/m$) et plus rarement en symétrie monoclinique ($P2_1/b$) [24]. En effet la symétrie hexagonale est souvent obtenue lors de synthèse par co-précipitation entre 25 et 100°C alors que la maille monoclinique elle, s'obtient généralement par chauffage sous air de la maille hexagonale à 850°C [1].

Une des particularités structurales de la HAp est de présenter deux types différents de sites calcium non équivalents notés Ca(1) et Ca(2).

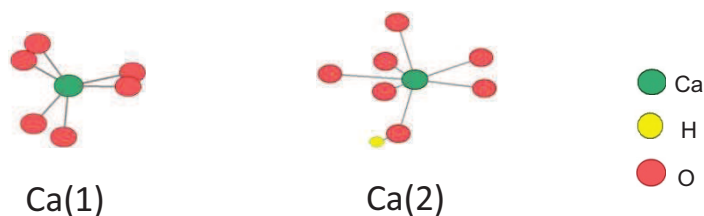


Figure I-2 : Représentation de l'environnement des deux types de sites calcium existant dans les HAP

En effet, comme représenté sur la **figure I-2**, les sites Ca(1) sont hexacoordonnés avec des oxygènes provenant exclusivement des groupes phosphates. A l'inverse les sites Ca(2) sont coordonnés à 7 oxygènes dont l'un est celui d'un groupe hydroxyle.

Les OH de la structure vont s'organiser selon des colonnes dans des tunnels parallèles (de diamètre 0.27 nm) à l'axe c et ces colonnes sont situées au centre de triangles constitués de trois atomes de Ca[25]. Pour ce qui est de l'empilement de ces OH, cela dépendra de la structure cristalline de la HAp considérée : dans le cas d'une HAp de structure hexagonale : les protons sont aléatoirement localisés en position supérieure ou inférieure par rapport à l'anion oxyde O^{2-} . A l'inverse pour une HAp monoclinique, tous les OH d'une même colonne parallèle à l'axe c sont orientés dans la même direction mais les OH de deux colonnes adjacentes sont orientés dans des directions opposées ce qui va conduire au doublement du paramètre b et donc créer un réseau cristallin monoclinique.[26]

b. Propriétés de substitution.

Les HAp présentent des propriétés structurales qui leur confèrent une grande adaptabilité en termes d'aptitude à la substitution aussi bien sur le site du calcium que sur le site du phosphore ou des hydroxyles.

b-1 Substitutions cationiques.

i) Nature des substituants.

Pour ce qui est des substitutions cationiques, le calcium des HAp peut être substitué avec plus ou moins de succès par une très grande variété de cations. De précédentes études rapportent l'insertion de Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , mais aussi de Ti^{4+} [27] ou encore de Cu^{2+} , Li^+ [28] ou Na^+ ou Y^{3+} [29]. Dans certaines autres il est question de co-substitution Fe-Mn[30], Sr-Ba[31], Sr-Cd[32].

Néanmoins tous les cations ne se substituent pas avec la même facilité et les quantités insérées dépendent aussi bien de la taille du cation que de sa charge. Les rayons ioniques des différents cations sont rappelés dans le **Tableau I-2**.

| Ions | Ti^{4+} | Mg^{2+} | Zn^{2+} | Cd^{2+} | Ca^{2+} | Pb^{2+} | Sr^{2+} | Ba^{2+} |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Rayon (nm) | 0.061 | 0.072 | 0.074 | 0.095 | 0.100 | 0.119 | 0.126 | 0.142 |

Tableau I-2 : Rayons ioniques des différents cations introduits dans la structure hydroxyapatites

Dans le cas de substitutions de même charge, le paramètre important est de minimiser l'écart en taille par rapport au cation de référence. Aussi le magnésium avec un rayon ionique (0,72Å) relativement éloigné de celui de Ca (1Å), ne se substitue qu'en assez faible quantité dans la HAp. Par co-précipitation on obtient un taux de substitution atomique de 12-15 % [33],[34], voire 31% [35] alors que par voie hydrothermale la substitution aurait été poussée jusqu'à 50 % [36]. Cela dit, un taux de substitution aussi important que 50% semble compliqué à atteindre sachant que dès 12 %, les auteurs rapportent une déstabilisation de la structure induite par le Mg qui se traduit par une baisse de la cristallinité, une diminution de la stœchiométrie avec l'augmentation de la substitution et une favorisation de la conversion en β -tricalcium phosphate.[37] De même le zinc ne tolère pas de substitution supérieure à 15% atomique.[38] Du fait de sa trop grande taille (1,42Å), le barium ne pourra pas non plus se substituer complètement au Ca, les taux de substitution atomique rapportés allant de 0-25% [39], jusqu'à 43% [40]. A l'inverse des cations comme le strontium (0-100 % atomique)[41][42], le plomb (jusqu'à 80% atomique [43] pour les synthèses par coprécipitation ; 0-100% atomique[44] pour la voie hydrothermale) ou le cadmium (0-100% atomique [45] par co-précipitation, % = 0-100atom% [46] par voie hydrothermale) permettraient une substitution totale du calcium sans trop perturber la structure hydroxyapatite.

Dans le cas des substitutions par des cations de charge différentes, le taux de substitution demeure très limité, par exemple 2 to 5% molaire dans le cas du titane.[27] Certains auteurs rapportent que même pour ces quantités très faibles le titane n'est qu'en partie substitué dans le réseau de la HAp et en partie adsorbé en surface.[47]. En dehors de la différence de taille, on peut s'interroger sur les mécanismes qui seraient mis en place pour compenser l'excès de charges positives que créerait l'introduction de Ti^{4+} en site calcium : Wakamura et associés proposent que la substitution se fait sous la forme de complexe divalents tels que $[Ti(OH)_2]^{2+}$ ou $[Ti(HPO_4)]^{2+}$ [48] mais la taille de ces complexes semble trop importante pour l'espace disponible en site Ca. Ribero et al eux envisagent donc que cette substitution, s'effectue plutôt en site tétraédrique anionique $(PO_4)^{3-}$ sous la forme d'un complexe TiO_4 pour donner une HAp de formulation $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(TiO_4)_x(OH)_{2-x}$, [49] insertion qui s'accompagne donc d'une réorganisation dans la structure de la HAp. De même la substitution par Li^+ va non seulement se traduire par une diminution des paramètres de maille, mais entraîner l'incorporation d'ions HPO_4^{2-} pour compenser le déficit de charges positives. La substitution par des ions de charge différente est donc un problème complexe qui peut entraîner une réorganisation du réseau HAp.

ii) Localisation des substituants.

Au delà de la seule question portant sur la possibilité d'insérer le cation dans la structure, une deuxième problématique porte sur la nature cristallographique Ca(1) ou Ca(2) du site substitué. Dans leur article, par exemple, K. Zhu et al. suggèrent que les gros ions occupent préférentiellement les sites Ca(2) tandis que les ions de rayons plus petits se substitueront en site Ca(1)[44]. En effet les sites Ca(2) sont en arrangement décalé permettant l'empilement de cations plus volumineux, alors que les sites Ca(1) rigoureusement alignés, souffrent plus fortement du problème de répulsion.

Dans le cas du Mg^{2+} , les considérations stériques- basées sur la taille des rayons ioniques des deux ions (voir **tableau I-2**)- conduiraient à penser que ce cation occuperait exclusivement le site Ca(1) car la distance entre deux sites Ca(1) est plus petite que celle entre deux sites Ca(2). Néanmoins des études RMN récentes menées par Danielle Laurencin[50] infirment ces propositions et montrent que le Mg s'incorpore plutôt en site Ca(2) qui est en contact direct avec les hydroxyles.

D'après la littérature, le Pb^{2+} dont l'incorporation peut aller jusqu'à 100%, se localiserait préférentiellement sur le site Ca(2)[51]. Jusqu'à un certain taux de substitution (~45%) Pb^{2+} occupe uniquement le site Ca(2), puis au dessus de 45% il intègre également les sites Ca(1).

Le Cd^{2+} aussi sélectionnera légèrement ou largement, selon la méthode de synthèse employée, le site Ca(2).[52] Le Sr^{2+} ira quant à lui majoritairement en site Ca(1) si la cristallinité de la HAp est haute[53] et en site Ca(1) et Ca(2) avec une légère préférence pour Ca(2) lorsqu'elle est plus basse. La **figure I-3** donne, dans chacun des cas, le taux d'occupation des sites en fonction du degré de substitution global.

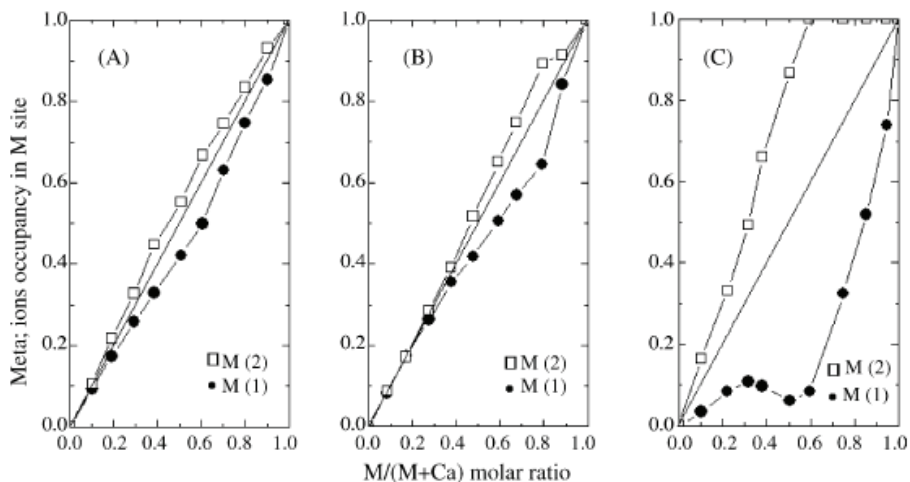


Figure I-3 : Occupation des sites Ca(1) et Ca(2) pour les systèmes (A) Ca-Cd HAp, (B) Ca-Sr HAp, and (C) Ca-Pb HAp en fonction du rapport molaire.[44]

Le tableau I-3 récapitule brièvement les préférences d'insertion pour les cations les plus usuels.

| Cation | Site préférentiel d'insertion |
|-------------------------------------|---|
| Mg ²⁺ | Ca(1) ou Ca (2) [50] |
| Sr ²⁺ | Haute cristallinité : Ca(1) majoritaire |
| | Faible cristallinité: Ca(1) + Ca(2) avec une légère préférence pour Ca(2) [53] |
| Pb ²⁺ | Ca(2) seul jusqu'à x~45% Puis Ca(2) + Ca(1) avec une préférence pour Ca(2) [51] |
| Cd ²⁺ | Ca(2) ± favorisé selon la méthode de synthèse[52] |
| Zn ²⁺ , | Ca(2) favorisé[54],[55] |
| Ba ²⁺ , Ti ⁴⁺ | Pas d'informations |

Tableau I-3 sites d'insertion préférentiels des divers cations

b-2 Substitutions anioniques.

i) Nature des substituants.

Ces matériaux peuvent également être le lieu de substitutions anioniques avec le remplacement total ou partiel des ions PO₄³⁻ par CO₃²⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻[56], VO₄³⁻[57],[58], AsO₄³⁻ [59] ou SiO₄⁴⁻[60] ou encore la substitution des ions OH par du fluor [61],[62] des ions Cl[63], des ions O₂⁻[64] mais aussi des ions CO₃²⁻.

Ici encore les substitutions par des ions de charges différentes vont devoir être accompagnés de processus de compensation de charge. Dans le cas de SiO₄⁴⁻, la substitution en site phosphate s'accompagne également d'une diminution de la teneur en hydroxyles pour obtenir une HAp de formulation Ca₁₀(PO₄)_{6-x}(SiO₄)_x(OH)_{2-x} alors que la substitution par les ions carbonates ou sulfates va entraîner la diminution du nombre d'ion Ca²⁺

Ce type de substitution permet non seulement de modifier les propriétés chimiques des HAp en apportant par exemple des propriétés oxydo-réductrices au matériau dans le cas du Vanadium, mais également d'en modifier les propriétés de cristallinité ou composition relative. En particulier, les modifications structurales induites au sein de la HAp par ces substitutions, notamment pour compenser les variations de charges, font varier les teneurs relatives des différents ions (Ca²⁺, OH⁻, PO₄³⁻), voire en font apparaître de nouveaux (HPO₄²⁻, CO₃²⁻...), ce qui peut induire des modifications des propriétés de surface.

ii) Localisation des substituants : cas particulier des carbonates.

Le cas des carbonates est un peu spécial car ces ions ont une affinité particulière pour la HAp et peuvent se substituer aussi bien en position hydroxyle qu'en position phosphate on les appelle alors respectivement les carbonates de type A et les carbonates de type B.

L'étude des carbonates est largement détaillée dans la littérature, car dans le contexte des apatites biologiques où les HAp considérées sont assez fortement carbonatées, se sont développées de nombreuses études traitant de la caractérisation des carbonates par spectroscopie infra rouge.

Carbonates de type A

Les bandes caractéristiques des carbonates A en IR ont été déterminées par les similarités de fréquences entre les bandes observées dans les HAp avec celles de l'émail dentaire (1548 ; 879 cm^{-1})[63] connus pour présenter ce type de substitution. Néanmoins la substitution de type A serait relativement limitée dans les HAp synthétisées par co-précipitation.[63] Selon Elliot, les bandes caractéristiques des substitutions de type A se situeraient à 880, 1450 et 1545 cm^{-1} .

La réaction de formation de ces carbonates serait :



Dans le cas de HAp où la substitution est totale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)\text{CO}_3$ il semble possible de distinguer les ν_{3a} et les ν_{3b} à 1535 e 1458 cm^{-1} ainsi que la ν_2 à 878 cm^{-1} et très faiblement la bande ν_4 à 760 et 670 cm^{-1} parfois aussi référencées à 766 et 675 cm^{-1} [66]. Les auteurs précisent que si les fréquences ν_{3a} et ν_2 sont indépendantes du taux de substitution de OH^- par CO_3^{2-} , ν_{3b} en revanche diminue non linéairement lorsque la substitution augmente.

Carbonates de type B

Les carbonates de types B, de formule $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ avec $0 \leq x \leq 2$, qui selon les auteurs sont les carbonates les plus courants dans les HAp synthétisées par co-précipitation, sont caractérisées par des bandes à 873, 1412 et 1465 cm^{-1} . [63]

Les auteurs [63] ont également consacré une section au HAp obtenues par précipitation contenant majoritairement des carbonates de type B et une minorité de carbonates de type A. En plus des bandes principales à 1465, 1412 et 872, on peut voir des épaulements à 1568, 1545, 1500, 1470, 1452 et 1416 cm^{-1} . (Sont soulignées les bandes correspondant aussi aux fréquences d'une substitution A). On observe aussi parfois une bande à 866 cm^{-1} correspondant aux carbonates qualifiés de « labiles » qui seraient des carbonates

qui occuperaient des sites peu organisés du cristal de HAp et qui seraient donc plus réactifs que des carbonates occupant des sites mieux organisés[63].

La préférence pour le site A ou le site B peut dépendre du type de synthèse (une synthèse par co-précipitation donnera plus facilement lieu à des carbonates de type B), mais également des taux de substitutions. En effet lors d'une synthèse par co-précipitation, une faible teneur en carbonate (<4 wt%) conduirait à une carbonatation de type A alors qu'une carbonatation plus importante (> 4 wt%) mènerait à une substitution majoritaire en site B.[67] Le pH de synthèse a également une influence sur le site de substitution : une étude FTIR a montré que pour un pH de 5.94, le taux de substitution en site B était maximal et que l'incorporation en site OH va augmenter avec l'augmentation du pH de la solution.[68] Le type de substitution va également avoir un impact différent sur la structure de la HAp : une substitution en site A va conduire à une élongation selon l'axe a et une contraction selon l'axe c alors qu'une substitution de type B provoquera le comportement inverse. De plus la substitution en site B va induire une réduction de la cristallinité et de la taille des particules de HAp obtenues.

Carbonates de type AB

Enfin il est aussi question des carbonates de type AB dont les bandes infra rouge sont : 1547, 1468, 1415, 880 et 874 cm^{-1} [69] soit une occupation des sites PO_4^{3-} et OH^- .

La formule supposée des hydroxyapatites correspondantes serait : $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-2y}(\text{CO}_3)_y$ avec $0 \leq x \leq 2$ et $0 \leq y \leq (x/2)$, x et y étant les teneurs respectives en carbonates de type B et de type A.

Barralet et al[67] proposent toutefois une autre formule dans laquelle la distinction entre la substitution A et la substitution B n'est pas faite $\text{Ca}_{10-p}(\text{PO}_4)_{6-p}(\text{CO}_3)_p(\text{OH})_{2-p}(\text{CO}_3)_p$ avec $0 < p < 1$. Notons que cette formule ne respecte pas l'électroneutralité. Elle ne serait valable que pour de faibles teneurs en carbonates et pour un taux de substitution plus important, c'est-à-dire quand $p=1$, la formule proposée deviendrait : $\text{Ca}_{9-y}(\text{PO}_4)_{5-y}(\text{CO}_3)_{1+y}(\text{OH})_{1-y}$ avec $y < 0.8$.

Attributions et divergences

Malgré toutes ces attributions détaillées de bandes, la problématique des carbonates reste complexe, car d'un auteur à l'autre ces attributions peuvent varier et une vibration caractéristique d'un carbonate de type A pour l'équipe de Lafon[65], sera caractéristique d'un carbonate de type B pour l'équipe de Markovic[1]. Bien qu'il soit possible d'imaginer un impact des conditions d'enregistrement (température, prétraitement, sous vide ou non) sur les fréquences obtenues et sur la résolution des différentes bandes, il n'en demeure pas moins que

d'importantes divergences existent dans l'attribution des bandes carbonates. Aussi le tableau suivant (**Tableau I-1**) récapitule toutes les bandes répertoriées dans les différentes publications et leur attribution à des carbonates de types A, AB, B.

| Bande (cm ⁻¹) | Type de substitution | Attribution | ref |
|---------------------------|----------------------|----------------|------|
| 1568 | A ou B | np | [70] |
| | Précipitation | np | [70] |
| 1550 | B | np | [68] |
| 1547 | AB | np | [63] |
| 1545 | Précipitation | np | [70] |
| | A | v ₃ | [63] |
| | A ou B | np | [70] |
| 1540 | A | v ₃ | [63] |
| | A | v ₃ | [71] |
| 1535 | A | v ₃ | [72] |
| 1500 | Précipitation | np | [70] |
| | A ou B | np | [70] |
| | A | v ₃ | [71] |
| | A | | [68] |
| 1470 | A ou B | np | [70] |
| | B | v ₃ | [71] |
| | Précipitation | np | [70] |
| 1468 | AB | np | [63] |
| 1465 | B | v ₃ | [63] |
| | A | v ₃ | [71] |
| | précipitation | np | [70] |
| 1458 | A | v ₃ | [72] |
| 1455 | A | v ₃ | [63] |

| | | | |
|------|---------------------------------------|----------------|------|
| 1452 | A ou B | np | [70] |
| | Précipitation | np | [70] |
| 1450 | A | v ₃ | [63] |
| | A | v ₃ | [72] |
| | B | v ₃ | [73] |
| 1447 | A | np | [68] |
| 1420 | B | v ₃ | [71] |
| 1415 | AB | np | [63] |
| 1416 | Précipitation | np | [70] |
| 1414 | A | np | [68] |
| 1412 | Précipitation | np | [70] |
| | B | v ₃ | [63] |
| 1410 | B | v ₃ | [73] |
| 880 | A | v ₂ | [63] |
| | AB | np | [63] |
| 878 | A | v ₂ | [72] |
| | A | v ₂ | [71] |
| 875 | AB | np | [63] |
| 873 | B | v ₂ | [63] |
| 872 | B | v ₂ | [73] |
| 871 | B | v ₂ | [71] |
| 866 | CO ₃ ²⁻ labiles | v ₂ | [70] |
| | Carbonates labiles | np | [70] |
| 766 | A | v ₄ | [74] |
| 760 | A | v ₄ | [66] |
| 670 | A | v ₄ | [66] |
| 675 | A | v ₄ | [74] |

Tableau I-4: Bandes carbonates répertoriées dans la littérature et nature A ou B de la substitution attribuées par les différents auteurs.

Les HAp sont donc des matériaux très aptes à la substitution aussi bien en site Ca que PO₄ ou OH. Dans le cas des substitutions cationiques les taux de substitutions possibles et la localisation en site Ca(I) ou Ca(II) proche des hydroxyles des divers cations est relativement bien cernée bien qu'elles se basent parfois sur de simples considérations stériques et bénéficieraient certainement d'études plus approfondies. A l'inverse dans le cas des substitutions anioniques et plus particulièrement carbonates, il n'existe pas de consensus sur la correspondance entre les bandes observées sur les spectres IR et une localisation des carbonates associés en site A (hydroxyle), en site B (phosphate) voir même en site AB.

c. Stœchiométrie.

Les HAp sont également très adaptables en termes d'écart à la stœchiométrie. La stœchiométrie de ces solides est définie par le rapport Ca/P (le cas échéant Ca+M^{II}/P) et peut varier de 1.50 à 1.67, cette dernière valeur correspondant au matériau dit stœchiométrique de formulation Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. Précédemment il a été montré que la substitution par des ions de charge différente pouvait conduire à une variation du rapport entre les espèces ce qui peut également se traduire par une variation du rapport Ca/P mais il existe d'autres causes à cet écart à la stœchiométrie qui peuvent se traduire par des systèmes globalement sous stœchiométriques, Ca/P < 1.67, mais aussi sur-stœchiométrique avec Ca/P > 1.67.

Origine de la sur-stœchiométrie

Le cas des systèmes dits « hydroxyapatites sur-stœchiométriques » est le moins discuté. Leur origine est encore mal identifiée. A température ambiante pour Ca/P > 1.67 il est souvent proposé que la poudre obtenue est composée de HAp et de Ca(OH)₂ mais en quantité trop faible pour être détectée par les techniques classiques. A titre d'exemple, un rapport Ca/P = 1.71 correspondrait formellement à une teneur massique en CaO de 1.5wt% [24] De même, J C Elliott décrit l'existence de ces HAp dont le ratio molaire Ca/P est compris entre 1.67 et 1.83, et les associe lui aussi à un mélange de phase Ca(OH)₂ avec la phase HAp mais mentionne aussi l'adsorption d'ions Ca²⁺ au sein de la HAp. Une autre hypothèse envisageable serait liée à l'incorporation d'ions CO₃²⁻ dans le cœur du matériau. En effet, dans le cas d'une substitution de type B où les carbonates se substituent à une partie des phosphates de structure, il y a une diminution du nombre de groupements phosphate par

rapport au nombre de calcium ce qui entraînerait une augmentation du rapport Ca/P. De fait Milev et son équipe ont montré que, même après un traitement à 500°C, une HAp de rapport Ca/P=1.82 présentait un taux de carbonate presque deux fois supérieur à celui d'une HAp stœchiométrique[75].

Origine de la sous stœchiométrie

Le cas des Hap sous stœchiométriques est beaucoup plus discuté. Dès 1971, Joris et al posent la question de l'origine de la sous-stœchiométrie. Les hypothèses avancées [76], reprises par Elliot [63] sont : - une déficience en calcium distribuée sur tout le matériau, - une adsorption d'ions en surface -c'est-à-dire une protonation importante (3%)[77] des phosphates de surface ou un remplacement de ces phosphates de surface par d'autres ions sans restriction imposée par la stœchiométrie du réseau-, l'existence d'autres phases difficiles à différencier de celle de la HAP ou amorphes, par exemple, la coexistence d'une phase HAp stœchiométrique et d'une phase octacalcium phosphate (OCP) de bas rapport Ca/P = 1,33. La similarité structurale de ces deux phases rend la détection de la phase OCP compliquée. On peut aussi évoquer les différentes phases apatites voisines dont la liste est dressée dans le **tableau I-5** et qui pourraient coexister en mélange cristallin ou amorphe avec la HAp et induire un écart important du rapport global Ca/P par rapport à celui attendu pour la seule phase hydroxyapatite stœchiométrique.

| Nom | Formule moléculaire | Ratio Ca/P |
|--------------------------------------|--|------------|
| Octacalcium Phosphate (OCP) | $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ | 1.33 |
| Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) | $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1 |
| Tricalcium phosphate (TCP) | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | 1.50 |
| Monocalcium phosphate (MCP) | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | 0.50 |
| Hydroxyapatite stœchiométrique (HAP) | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ | 1.67 |

Tableau I-5 : Phases phosphate de calcium et leur rapport Ca/P respectif.

Malgré la variété de phases phosphates de calcium, la phase OCP est la plus souvent citée comme associée de la sous stœchiométrie. Cette hypothèse est rendue d'autant plus cohérente par le fait que la synthèse de la HAp se fait via une phase OCP [2] et c'est pourquoi une HAp peut être obtenue par hydrolyse de 6h d'une OCP, l'OCP étant une phase métastable de la HAp, elle se transforme en HAp pour atteindre l'équilibre [78]. Elle pourrait donc dans

certaines conditions de synthèse se trouvent en couche inter-cristalline au sein de la HAp finale, ce qui induirait alors, du fait de sa composition, une diminution globale du rapport Ca/P.

La sous stœchiométrie reste toutefois le plus souvent associée à un déficit cationique. Ce dernier pourrait être causé par un problème de solubilité du précurseur Ca en fonction du pH de synthèse. Cette diminution du rapport Ca/P associée à l'introduction de lacunes cationiques va être compensée par le remplacement d'ions PO_4^{3-} par des ions HPO_4^{2-} et la diminution de la teneur en OH dans le cœur du matériau, conduisant à la formulation générale $\text{Ca}_{10-z}\square_{Ca_z}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{OH})_{2-z}\square_{\text{OH}_z} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Influence des paramètres de synthèse sur le contrôle de la stœchiométrie

La stœchiométrie est extrêmement dépendante des conditions de synthèse par précipitation et en particulier de la température, du pH ou de la vitesse d'ajout. En effet, Tsuchida et al qui ont mené une étude de l'impact du ratio Ca/P initial (introduit dans le milieu réactionnel), du pH, de la température et du temps de maturation sur la stœchiométrie des matériaux obtenus [79] expliquent que le paramètre le plus crucial pour l'obtention d'une HAp stœchiométrique est le contrôle du pH et que le rapport Ca/P final augmente avec le pH. Ils justifient cette augmentation par le fait que les PO_4^{3-} sont plus stables que les ions HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- ...aux hauts pH. Par ailleurs, la formation de phase OCP étant favorisée à un pH inférieur à celui de la phase HAP, on comprend, compte tenu des explications avancées ci-dessus sur le rôle joué par la OCP dans la sous stœchiométrie, que le contrôle du pH soit crucial pour le contrôle de la stœchiométrie. Le rapport Ca/P semble également augmenter avec la température et le temps de maturation mais selon ces auteurs, ces deux paramètres ont beaucoup moins d'influence que le pH. En outre, Raynaud et associés [24] expliquent que pour les précurseurs $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, le rapport Ca/P de la HAp ne dépend pas toujours directement de la valeur du ratio Ca/P introduits par ces réactifs : pour un pH fixé et un Ca/P initial fixé, l'augmentation de la température de synthèse $T^\circ\text{C}$ conduit à l'augmentation du rapport Ca/P des poudres finales.

- Pour obtenir une HAp de rapport compris entre $1.50 < \text{Ca/P} < 1.667$: le pH doit être fixé à 7 et c'est une augmentation de la température qui permettra de faire augmenter Ca/P.

- Pour une HAp de rapport Ca/P=1.50 ($\text{Ca}_9(\text{PO}_4)(\text{OH})_m$) : le pH sera fixé à 6.5 la synthèse sera faite à 30°C, avec un rapport en précurseurs introduits $\text{Ca}/\text{P}_{\text{ini}}=1.50$
- Pour une HAp stœchiométrique Ca/P=1.667: il faut avoir un $\text{pH} \geq 8$ et une température supérieure à 90°C tout en utilisant un rapport en précurseurs de départ $\text{Ca}/\text{P}_{\text{ini}} = 1.667$
- Pour obtenir une HAp sur-stœchiométrique donc de rapport $\text{Ca}/\text{P} > 1.667$: il faut un $\text{pH} \geq 8$; une température supérieure à 90°C et cette fois un rapport $\text{Ca}/\text{P}_{\text{ini}} > 1.667$.

Plus généralement, quelle que soit la méthode de synthèse, le contrôle strict de la température et du pH de synthèse sont nécessaires au contrôle de la stœchiométrie des matériaux.[80]

En modulant les paramètres de synthèse appropriés (pH, température, quantité de précurseurs), il est possible d'obtenir des HAp présentant un écart à la stœchiométrie. Cet écart peut être expliqué 1) soit par un mélange de phases, HAp/OCP dans le cas de la sous stœchiométrie, HAp/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CaO dans le cas de la sur-stœchiométrie, 2) soit par une substitution par des ions de charge différente, HPO_4^{2-} dans le cas de la sous stœchiométrie, CO_3^{2-} dans le cas de la sur-stœchiométrie.

D- Domaines d'applications des HAp

a. Applications biologiques et médicales.

Comme évoqué précédemment, les HAp en tant que constituant minéral principal des os et de l'email dentaire, possèdent de très bonnes propriétés de biocompatibilité et notamment des propriétés d'adsorption spécifique des cellules ou des protéines[81],[82].

Elles sont donc utilisées fréquemment dans le domaine de la médecine et de la pharmacie. Les HAp servent par exemple de matériaux de substitution pour le remplacement ou la régénération de tissus malades ou endommagés. Par couplage d'une HAp à un polymère il est possible de créer des implants composites céramique-polymère bioactifs et mieux tolérés par l'organisme. [83]

Les HAp sont également fréquemment utilisées comme « enduit » sur des prothèses en titane pour faciliter l'ostéointégration [84] ou encore pour empêcher l'usure due à des micromouvements oscillatoires à l'interface entre l'implant et l'os conduisant même parfois à une rupture de la prothèse. [85]

On trouve quelques exemples d'utilisation en tant que ciment employé dans la chirurgie faciale afin de remplacer les greffes osseuses autogènes [86] et un nombre croissant

d'applications en tant que vecteur de médicaments grâce à une structure présentant des micropores interconnectés. [87]

Néanmoins, sous certaines conditions, ce même matériau peut présenter un caractère pathogène pour l'organisme [88] : suite à des dysfonctionnements, le corps peut produire des HAp de morphologies particulières qui peuvent être cause de la formation de calculs rénaux ou de la calcification de cartilages [89] qui s'avère dangereux pour l'organisme.

Dans toutes ces applications, c'est finalement la réactivité de surface de la HAp avec le milieu biologique qui est le point clé. C'est la raison pour laquelle nombre d'études fondamentales traitent de l'interaction de molécules biologiques (souvent des acides aminés) avec la HAp, l'objectif étant de rationaliser les propriétés d'adhésion des protéines sur ce support (à l'origine de sa biocompatibilité). Sans entrer dans le détail de ces études, on peut souligner le lien qui est fait entre la capacité d'adsorption ou de désorption des protéines selon le pH du milieu [90], ce qui joue non seulement sur la spéciation de la molécule biologique, mais aussi sur la charge de surface de la HAp. Pour autant, alors que ces interactions traduisent au niveau moléculaire des interactions acide base (tout comme on le verra pour les applications catalytiques), peu d'études posent le problème en ces termes.

b. Applications en archéologie et climato-paléontologie

Les HAp sont des matériaux qui sont également étudiés en archéologie et en paléontologie. L'analyse des HAp provenant de restes humains ou animaux (dents, os), permet une reconstitution des modes d'alimentation de l'époque en question, et par là même de reconstituer la flore et de remonter ainsi au climat[91]. En effet il a été prouvé que le rapport strontium sur calcium (Sr/Ca) permet d'identifier le type d'alimentation de l'animal et permet même de faire le distinguo entre carnivores, herbivores et omnivores[92]. De la même façon, il est reporté que la quantité et la répartition (site A ou B) des carbonates au sein de ces apatites fossiles doit permettre d'identifier, en étudiant les ratio isotopiques de ces carbonates, la nature des plantes ingérées par les animaux, et là encore et donc d'en déduire des données climatologiques de l'époque à l'endroit où ils vivaient.[93]

c. Autres applications chimiques

D'autres spécificités que la biocompatibilité de la HAp peuvent également être mises à profit telle son aptitude à la substitution qui lui permet de dépolluer des eaux contaminées par des cations métalliques en jouant le rôle d'échangeur inorganique de cation [94].

Elles sont aussi employées très fréquemment en chromatographie pour séparer les protéines et autres biomolécules. Les HAp sont efficaces grâce aux effets combinés des groupes calcium et phosphates exposés à la surface du cristal qui donnent au matériau une sélectivité pointue permettant la séparation de mélanges complexes. [95], [96]

d. Applications en catalyse

Depuis une période relativement récente, les HAp sont des matériaux très prisés dans le domaine de la catalyse hétérogène.

Elles sont par exemple utilisées dans l'oxydation sélective d'alcools [97] ou du méthane [98], mais en co-action avec un métal de type ruthénium ou Nickel. Dans ce type de réactions les espèces actives sont les espèces métallique ($\text{Ru}(\text{OH})_2$ ou Nickel sous forme partiellement métallique et oxydée et la HAp sert simplement de support qui se révèle d'une grande stabilité à la fois texturale et aussi en terme d'interaction entre ces métaux et la structure apatite, et ce même dans les conditions de la catalyse. De même, dans la réaction de water gas shift, la HAp est utilisée comme support de particules d'or (la HAp n'ayant aucune activité en elle-même dans cette réaction même pour des températures supérieures à 400°C), et cette combinaison Au/HAp permet une bonne activité dans cette réaction pour des températures aussi basses que 110°C . [99]

En catalyse acide, la HAp peut-être utilisée en substitution d' AlCl_3 dans les réactions Friedel-Crafts [100] afin de rendre le procédé moins polluant. Bien que la meilleure activité soit atteinte pour ZnCl_2 supporté sur HAp (97% de conversion du toluène en 2 minutes), la HAp seule est également active (95% de conversion du toluène en 120min). Ici les propriétés acides intrinsèques de la HAp sont utilisées en plus de sa fonction de simple support.

En catalyse basique les propriétés acido-basiques intrinsèques de la HAp sont mises à profit. Dans certains cas ces propriétés peuvent être dopées, comme dans la réaction de Knoevenagel [101], où l'adjonction de fluor de potassium va permettre d'augmenter la basicité qui pré-existe avant dopage. Les auteurs attribuent cette recrudescence d'activité à un changement de morphologie induit par le dopage par KF, ce qui n'est pas surprenant puisque le fluor se substitue facilement aux groupements hydroxyles et que des substitutions par des ions de charge différentes (comme le K^+) ont déjà été rapportées et qu'elles se traduisent souvent par une réorganisation du matériau pour compenser la charge.

De même, sans aucun dopage, la HAp se révèle être un très bon catalyseur basique dans certaines réactions de chimie fine : dans l'addition de Michael par exemple elle permet d'obtenir de hauts rendements tout en évitant les réactions indésirables et ce, dans des

conditions relativement douces.[102] Zahouily et al font l'hypothèse que la réaction a lieu à la surface de la HAp et non au sein des canaux présents dans la structure et que l'excellente activité de ces matériaux est due à la nature acide et basique de cette surface : le caractère acide induit une polarisation de la liaison C=O du réactif alors que les sites basiques vont augmenter la nucléophilie du thiol, accélérant ainsi la formation du lien S-C du produit final. La réaction de Guerbet est un autre exemple probant de l'activité basique particulière des HAp : contrairement aux autres oxydes basiques type CaO ou MgO, la HAp a la particularité de former sélectivement du n-butanol à partir de l'éthanol [103]. Les auteurs mettent en lumière l'importance de la stœchiométrie [3] : la sélectivité des différents produits va varier en fonction du rapport Ca/P de la HAp utilisée. Bien que la stœchiométrie soit une propriété de cœur, on voit qu'elle a un impact sur les propriétés de surface et donc sur l'activité basique de la HAp.

Pour comprendre le comportement atypique de la HAp dans cette réaction de Guerbet, mais aussi plus largement ses bonnes performances dans plusieurs réactions notamment basiques, et rationaliser l'impact de la stœchiométrie, propriété massique, sur la réactivité basique, il faut se poser la question de la nature des sites basiques actifs en surface de ce matériau et de leur mode de fonctionnement.

Jusqu'ici peu d'études ont été menées pour identifier les sites basiques et acides qui sont impliqués dans la réactivité des HAp. Au vu de la structure de la HAp il est possible d'imaginer deux espèces pouvant potentiellement jouer le rôle de sites basiques : d'une part, les groupements hydroxyles qui comme évoqué plus haut, sont des bases faibles susceptibles de présenter une réactivité intéressante et, d'autre part, les groupements PO₄, sont également de potentielles bases faibles. Pour ce qui est de sites acides susceptibles d'intervenir, deux types peuvent a priori être considérés des sites de type acide de Lewis que sont les ions calcium et des sites de type acide de Bronsted représentés par les P-OH.

E- Conclusion, objectifs de la thèse

Les HAp sont des matériaux qui présentent des propriétés structurales qui leur confèrent une grande adaptabilité en termes d'écart à la stœchiométrie et d'aptitude à de nombreuses substitutions cationiques, tant sur les sites occupés par le calcium que par celui occupé par le phosphore. Ces paramètres apparaissent très sensibles aux conditions de préparation du matériau. L'ensemble de ces propriétés en fait un système modulable pour l'étude du lien structure-réactivité. On a fait remarquer que dans divers domaines d'applications de ces

matériaux, la problématique de l'acido-basicité des HAp se pose toujours et c'est donc la raison pour laquelle il faut tenter de comprendre quelles sont les espèces superficielles impliquées dans les interactions acide base qu'elles exercent avec leur environnement. De fait, ces matériaux s'illustrent en tant que catalyseurs basiques singuliers dans un certain nombre de réactions de chimie fine. Notamment les HAp convertissent efficacement le bio-éthanol en n-butanol selon la réaction de Guerbet contrairement aux autres systèmes basiques (CaO, MgO, hydrotalcites...) qui conduiront plutôt à la formation d'acétaldéhyde. Le mode de fonctionnement de ces systèmes n'est cependant pas décrit, et se pose en particulier la question de la nature des sites basiques impliqués, potentiellement les bases faibles OH⁻ et/ou PO₄³⁻. Des études sur plusieurs autres systèmes basiques ont montré que les OH⁻ pouvaient présenter une réactivité basique plus importante que celle de base plus forte comme les ions oxyde et c'est pourquoi, au vue des performances catalytiques particulières il est important d'identifier l'espèce de surface responsable de cette sélectivité accrue.

L'idée est de se servir de la variabilité des HAp afin de mieux cerner la réactivité acido basique de ces matériaux puisque il a déjà été montré auparavant que la morphologie, la stœchiométrie ou la substitution pouvaient avoir un impact non négligeable sur l'activité qu'elle soit biologique ou catalytique des HAp.

La méthode de synthèse qui offre le plus de paramètres à faire varier est la méthode par co-précipitation qui permet non seulement de faire varier les quantités de précurseurs initiales, les températures, le type d'atmosphère, mais également la vitesse d'ajout, le temps de maturation, le pH, la nature de la base etc.. C'est pourquoi, c'est la méthode qui sera privilégiée dans la suite de ces travaux afin de pouvoir évaluer l'impact de ces paramètres sur les HAp résultantes puis sur la réactivité basique de ces dernières.

REFERENCES

- [1] M. Markovic, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 109 (2004) 553.
- [2] C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin, *Comprehensive Biomaterials*, Elsevier, Oxford, p. 187.
- [3] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Catal.*, 259 (2008) 183.
- [4] Y.S. Wu, Y.H. Lee and H.C. Chang, *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.*, 29 (2009) 237.
- [5] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 52 (2009) 51.
- [6] H.S. Liu, T.S. Chin, L.S. Lai, S.Y. Chiu, K.H. Chung, C.S. Chang and M.T. Lui, *Ceram. Int.*, 23 (1997) 19.
- [7] J.S. Earl, D.J. Wood and S.J. Milne, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 26 (2006) 268.
- [8] M. Andrés-Vergés, C. Fernández-González and M. Martínez-Gallego, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 1245.
- [9] J. Liu, X. Ye, H. Wang, M. Zhu, B. Wang and H. Yan, *Ceram. Int.*, 29 (2003) 629.
- [10] X. Zhang and K.S. Vecchio, *J. Cryst. Growth*, 308 (2007) 133.
- [11] X. Du, Y. Chu, S. Xing and L. Dong, *J. Mat. Sci.*, 44 (2009) 6273.
- [12] J.A. RiveraI, G. FetterI and P. BoschII, *Revista Matéria*, 15 (2011) 506.
- [13] S.J. Kalita and S. Verma, *Materials Science and Engineering: C*, 30 (2010) 295.
- [14] D.-M. Liu, T. Troczynski and W.J. Tseng, *Biomaterials*, 22 (2001) 1721.
- [15] A. Jillavenkatesa and R.A. Condrate Sr, *J. Mat. Sci.*, 33 (1998) 4111.
- [16] J. Livage, P. Barboux, M.T. Vandenborre, C. Schmutz and F. Taulelle, *J. Non-Cryst. Solids*, 147-148 (1992) 18.
- [17] R.R. Rao, H.N. Roopa and T.S. Kannan, *J Mater. Sci.-Mater. M.*, 8 (1997) 511.
- [18] A. Bigi, E. Boanini and K. Rubini, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 3092.
- [19] A. Deptula, W. Lada, T. Olczak, A. Borello, C. Alvani and A. di Bartolomeo, *J. Non-Cryst. Solids*, 147-148 (1992) 537.
- [20] S.K. Padmanabhan, A. Balakrishnan, M.-C. Chu, Y.J. Lee, T.N. Kim and S.-J. Cho, *Particuology*, 7 (2009) 466.
- [21] J. Chen, Y. Wang, X. Chen, L. Ren, C. Lai, W. He and Q. Zhang, *Mater. Lett.*, 65 (2011) 1923.
- [22] A. Ruban Kumar, S. Kalainathan and A.M. Saral, *Cryst. Res. Tech.*, 45 (2010) 776.
- [23] I.s.S. Neira, Y.V. Kolenko, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, H.S. Gupta, F. Guitalin and M. Yoshimura, *Cryst. Growth Des.*, 9 (2008) 466.
- [24] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant and P. Thomas, *Biomaterials*, 23 (2002) 1065.
- [25] M.I. Kay, R.A. Young and A.S. Posner, *Nature*, 204 (1964) 1050.
- [26] S. Nakamura, H. Takeda and K. Yamashita, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 5386.
- [27] C. Ergun, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (2008) 2137.
- [28] P.G. Koutsoukos and G.H. Nancollas, *Colloid Surface*, 17 (1986) 361.
- [29] C. Ergun, T.J. Webster, R. Bizios and R.H. Doremus, *J. Biomed. Mater. Res.*, 59 (2002) 305.
- [30] W. Pon-On, S. Meejoo and I.M. Tang, *Mater. Res. Bull.*, 43 (2008) 2137.
- [31] A. Yasukawa, M. Kidokoro, K. Kandori and T. Ishikawa, *J. Colloid Interf. Sci.*, 191 (1997) 407.
- [32] J.L. Lacout, A. Nounah and M. Ferhat, *Annales de Chimie*, 23 (1998) 57.
- [33] A. Bigi, G. Falini, E. Foresti, M. Gazzano, A. Ripmonti and N. Roveri, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 52 (1996) 87.

- [34] A. Yasukawa, T. Yokoyama, K. Kandori and T. Ishikawa, *Colloid Surface A*, 238 (2004) 133.
- [35] A. Yasukawa, S. Ouchi, K. Kandori and T. Ishikawa, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 1401.
- [36] W.L. Suchanek, K. Byrappa, P. Shuk, R.E. Riman, V.F. Janas and K.S. TenHuisen, *Biomaterials*, 25 (2004) 4647.
- [37] E. Bertoni, A. Bigi, G. Cojazzi, M. Gandolfi, S. Panzavolta and N. Roveri, *J. Inorg. Biochem.*, 72 (1998) 29.
- [38] F. Miyaji, Y. Kono and Y. Suyama, *Mater. Res. Bull.*, 40 (2005) 209.
- [39] A. Bigi, E. Foresti, F. Marchetti, A. Ripamonti and N. Roveri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984).
- [40] A. Yasukawa, E. Ueda, K. Kandori and T. Ishikawa, *J. Colloid Interf. Sci.*, 288 (2005) 468.
- [41] T. Ishikawa, H. Saito, A. Yasukawa and K. Kandori, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 89 (1993) 3821.
- [42] A. Bigi, E. Boanini, C. Capuccini and M. Gazzano, *Inorg. Chim. Acta*, 360 (2007) 1009.
- [43] A. Bigi, M. Gandolfi, M. Gazzano, A. Ripamonti, N. Roveri and S.A. Thomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991).
- [44] K. Zhu, K. Yanagisawa, R. Shimanouchi, A. Onda and K. Kajiyoshi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 (2006) 509.
- [45] R.C. Ropp and R.W. Mooney, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4848.
- [46] K. Zhu, K. Yanagisawa, A. Onda, K. Kajiyoshi and J. Qiu, *Mater. Chem. Phys.*, 113 (2009) 239.
- [47] A. Hu, M. Li, C. Chang and D. Mao, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 267 (2007) 79.
- [48] M. Wakamura, K. Hashimoto and T. Watanabe, *Langmuir*, 19 (2003) 3428.
- [49] C.C. Ribeiro, I. Gibson and M.r.A. Barbosa, *Biomaterials*, 27 (2006) 1749.
- [50] D. Laurencin, N. Almora-Barrios, N.H. de Leeuw, C. Gervais, C. Bonhomme, F. Mauri, W. Chrzanowski, J.C. Knowles, R.J. Newport, A. Wong, Z. Gan and M.E. Smith, *Biomaterials*, 32 (2011) 1826.
- [51] A. Bigi, A. Ripamonti, S. Bruckner, M. Gazzano, N. Roveri and S.A. Thomas, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 45 (1989) 247.
- [52] J. Jeanjean, U. Vincent and M. Fedoroff, *J. Solid State Chem.*, 108 (1994) 68.
- [53] M. Kikuchi, A. Yamazaki, R. Otsuka, M. Akao and H. Aoki, *J. Solid State Chem.*, 113 (1994) 373.
- [54] X. Ma and D.E. Ellis, *Biomaterials*, 29 (2008) 257.
- [55] Y. Tang, H.F. Chappell, M.T. Dove, R.J. Reeder and Y.J. Lee, *Biomaterials*, 30 (2009) 2864.
- [56] M. Veiderma, K. Tõnsuaadu, R. Knubovets and M. Peld, *J. Organomet. Chem.*, 690 (2005) 2638.
- [57] C.B. Boechat, J.-G. Eon, A.M. Rossi, C.A. de Castro Perez and R.A. da Silva San Gil, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000).
- [58] S. Sugiyama, T. Osaka, Y. Hirata and K.-I. Sotowa, *Appl. Catal. A-Gen.*, 312 (2006) 52.
- [59] S. Cazalbou, C. Combes, D. Eichert and C. Rey, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 2148.
- [60] I.R. Gibson, S.M. Best and W. Bonfield, *J. Biomed. Mater. Res.*, 44 (1999) 422.
- [61] M. Hidouri, K. Bouzouita, F. Kooli and I. Khattech, *Mater. Chem. Phys.*, 80 (2003) 496.
- [62] G.W. Chinthaka Silva, L. Ma, O. Hemmers and D. Lindle, *Micron*, 39 (2008) 269.
- [63] J.C. Elliot, *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Elsevier Science Amsterdam, 1994.

- [64] J.C. Trombe and G. Montel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40 (1978) 23.
- [65] J.P. Lafon, E. Champion and D. Bernache-Assollant, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (2008) 139.
- [66] J.-C. Trombe, Contribution à l'étude de la décomposition et de la réactivité de certaines hydroxyapatites hydroxylées, carbonatées ou Fluorées alcalino-terreuses, Vol. PhD, University of Toulouse, Toulouse, 1972.
- [67] J. Barralet, S. Best and W. Bonfield, *J. Biomed. Mater. Res.*, 41 (1998) 79.
- [68] Z.H. Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Langmuir*, 14 (1998) 6681.
- [69] F.C.M. Driessens, R.M.H. Verbeeck and P. Kiekens, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 504 (1983) 195.
- [70] C. Rey, B. Collins, T. Goehl, I.R. Dickson and M.J. Glimcher, *Calcif. Tissue Int.*, 45 (1989) 157.
- [71] M. Vignoles, Contribution à l'étude des apatites carbonatées de type B, Vol. Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1984.
- [72] J.C. Elliot, The crystallographic structure of Dental enamel and related apatites, Vol. Thesis, University of London, London, 1974.
- [73] D.W. Holcomb and R.A. Young, *Calcif. Tissue Int.*, 31 (1980) 189.
- [74] H. Elfeki, C. Rey and M. Vignoles, *Calcif. Tissue Int.*, 49 (1991) 269.
- [75] A.S. Milev, G.S. Kamali Kannangara and M.A. Wilson, *J. Phys. Chem. B.*, 108 (2004) 13015.
- [76] S.J. Joris and C.H. Amberg, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 3167.
- [77] J. Arends, J. Christoffersen, M.R. Christoffersen, H. Eckert, B.O. Fowler, J.C. Heughebaert, G.H. Nancollas, J.P. Yesinowski and S.J. Zawacki, *J. Cryst. Growth*, 84 (1987) 515.
- [78] M.J. Arellano-Jimenez, R.García-García and J.Reyes-Gasga, *J. Phys. Chem. Solids*, 70 (2009) 390.
- [79] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Jpn. Pet. Inst.*, 52 (2009) 51.
- [80] H. Monma, S. Ueno and T. Kanazawa, *J. Chem. technol. Biot.*, 31 (1981) 15.
- [81] W.F. Zambuzzi, C.V. Ferreira, J.M. Granjeiro and H. Aoyama, *J. Biomed. Mater. Res.*, 97A (2011) 193.
- [82] T. Motohiro Tagaya and Toshiyuki Ikoma and Nobutaka Hanagata and Tomohiko Yoshioka and Junzo, Competitive adsorption of fibronectin and albumin on hydroxyapatite nanocrystals, Vol. 12, p. 034411.
- [83] M. Wang, *Biomaterials*, 24 (2003) 2133.
- [84] J.-H. Cho, J.P. Garino, S.-K. Choo, K.-Y. Han, J.-H. Kim and H.-K. Oh, *Clin. Orthop. Surg.*, 2 (2010) 214.
- [85] P. Choudhury and D.C. Agrawal, *Surf. Coating Tech.*, 206 (2011) 360.
- [86] D.W. Lee, J.Y. Kim and D.H. Lew, *J. Craniofac. Surg.*, 21 (2010) 1084.
- [87] M.H. Hong, D.S. Oh and Y.K. Lee, *Bone*, 48 (2011) S186.
- [88] I. Neira, Y.V. Kolen'ko, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, H.S. Gupta, F. Guitian and M. Yoshimura, *Cryst. Growth Des.*, 9 (2008) 466.
- [89] R.G.G. Russell, A.M. Caswell, P.R. Hearn and R.M. Sharrard, *Br. Med. Bull.*, 42 (1986) 435.
- [90] T. Matsumoto, M. Okazaki, M. Inoue, S. Yamaguchi, T. Kusunose, T. Toyonaga, Y. Hamada and J. Takahashi, *Biomaterials*, 25 (2004) 3807.
- [91] B. Reynard, C. Lecuyer and P. Grandjean, *Chem. Geol.*, 155 (1999) 233.
- [92] A.M. Pollard and C. Heron, *Archaeological Chemistry: Second Edition*, The Royal Society of Chemistry, 2008.
- [93] D. Roche, L. Segalen, E. Balan and S. Delattre, *J. Archeol. Sci.*, 37 (2010) 1690.

- [94] T. Suzuki, T. Hatsushika and Y. Hayakawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 77 (1981) 1059.
- [95] S. Schubert and R. Freitag, *J. Chromatogr. A*, 1142 (2007) 106.
- [96] L. Dattolo, E.L. Keller and G. Carta, *J. Chromatogr. A*, 1217 (2010) 7573.
- [97] Z. Opre, J.D. Grunwaldt, T. Mallat and A. Baiker, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 242 (2005) 224.
- [98] J.H. Jun, T.H. Lim, S.-W. Nam, S.-A. Hong and K.J. Yoon, *Appl. Catal. A-Gen.*, 312 (2006) 27.
- [99] A. Venugopal and M.S. Scurrrell, *Appl. Catal. A-Gen.*, 245 (2003) 137.
- [100] S. Sebti, R. Tahir, R. Nazih and S. Boulaajaj, *Appl. Catal. A-Gen.*, 218 (2001) 25.
- [101] A. Smahi, A. Solhy, H. El Badaoui, A. Amoukal, A. Tikad, M. Maizi and S. Sebti, *Appl. Catal. A-Gen.*, 250 (2003) 151.
- [102] M. Zahouily, Y. Abrouki, B. Bahlaouan, A. Rayadh and S. Sebti, *Catal. Commun.*, 4 (2003) 521.
- [103] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 8634.

CHAPITRE II

PARAMÈTRES DE SYNTHÈSE INFLUENÇANT LA BASICITÉ

A- Introduction

Comme expliqué précédemment, les HAp sont des matériaux aux propriétés très modulables et relativement dépendantes des paramètres de synthèse utilisés. Aussi, il est important de cerner quels sont les points clés du protocole de synthèse qui vont apporter des changements importants en terme de structure ou de texture et de rationaliser l'influence de ces changements sur la réactivité catalytique de ces HAp.

Dans une première partie des matériaux vont être synthétisés selon une méthodologie classique et leurs caractéristiques structurales et surfaciques seront présentées. Un matériau type issu de cette première série sera ensuite considéré comme référence au cours de la seconde partie du chapitre qui consistera à modifier un à un les paramètres de synthèse et à analyser les changements qu'ils induisent au niveau de la structure et/ ou de la surface des hydroxyapatites. On utilisera dans une troisième partie les tendances observées pour préciser les conditions favorisant la non stœchiométrie, les moyens de la caractériser ainsi que son influence sur la réactivité basique. Enfin, dans une dernière partie, on cherchera à faire varier et à évaluer l'impact de la morphologie.

B- CaHAp classique.

a. Synthèse

La méthode choisie pour synthétiser les HAp classiques est la co-précipitation par double décomposition de sel de nitrate de calcium et de phosphates d'ammonium. Une solution aqueuse de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (avec $[\text{Ca}] = 0.216 \text{ mol.L}^{-1}$; amenée à $\text{pH}=10.0$ par addition de NH_4OH à 1 mol.L^{-1}) est portée à reflux sous une atmosphère d'azote. Une solution aqueuse de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (avec $[\text{P}] = 0.130 \text{ mol.L}^{-1}$ ajustée à $\text{pH}=10.0$ par addition de NH_4OH concentré) est alors ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel ($\sim 2.2\text{mL}/\text{min}$) et il se forme un précipité blanc. Une fois l'addition terminée, le reflux est prolongé pendant 4h avec des additions périodiques de NH_4OH concentré afin de garder le pH supérieur à 9.0 (entre 2.5 et 4mL de NH_4OH à 30% sont ajoutés au total pour un pH final compris entre 9.5 et 10).

A l'issue de ces 4 heures, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante, puis il est centrifugé afin de récupérer le précipité blanc. Le solide est ensuite lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis transféré dans un bécher et séché à 100°C toute la nuit.

Après séchage, le précipité est le plus souvent traité thermiquement dans un réacteur en U, sous un flux d'argon de débit 150 mL.min^{-1} , la température est progressivement élevée de 20°C à 350°C (5°C.min^{-1}), puis maintenue à 350°C pendant 90 minutes.

Ce protocole comporte de nombreux paramètres susceptibles d'être modifiés : 1) la nature des précurseurs puisque la méthode par précipitation offre le choix entre les précurseurs utilisés ici et, par exemple, $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ [1]. Néanmoins, ces derniers conduisant à l'incorporation de carbonates dans la structure de la HAp au cours de la synthèse, cette option n'a pas été envisagée dans le cadre de cette thèse. 2) la température de synthèse 3) la vitesse d'ajout de la solution de phosphate dans la solution de calcium 4) le temps de maturation et enfin 5) l'impact du traitement thermique.

b. caractérisations structurales

Pour être à même de mesurer les changements de la structure ou de la surface qui pourraient être induits par une modification du protocole de synthèse, il faut avoir une caractérisation complète des matériaux obtenus par la méthode classique pour pouvoir comparer les deux.

b-1 Composition chimique

Afin d'évaluer la reproductibilité en terme de composition chimique de cette méthode, plusieurs échantillons faits dans les mêmes conditions sont présentés (**tableau II-1**).

L'analyse chimique faite par ICP-AES et réalisée au Service Central d'Analyse du CNRS de Vernaison a permis d'obtenir les teneurs en Ca et P des différents matériaux et de remonter à leur rapport Ca/P.

| Nom | Ca/P | wt% C | wt% N |
|-------|------|-------|-------|
| HAp-1 | 1.66 | 0.34 | 0.13 |
| HAp-2 | 1.67 | 0.86 | 0.11 |
| HAp-3 | 1.66 | 0.80 | 0.10 |
| HAp-4 | 1.66 | <0.30 | <0.10 |
| HAp-5 | 1.68 | <0.30 | <0.10 |

Tableau II-1 : composition chimique de HAp classiques

Bien qu'il existe de légères variations d'un échantillon à l'autre, les rapports restent très proches de la valeur stœchiométrique de 1.67 ce qui autorise à dire que la méthode choisie permet d'obtenir une bonne reproductibilité en terme de stœchiométrie. De même les taux détectés de N sont tous inférieurs à 0.13wt%, ce qui permet de confirmer que les précurseurs nitrates et ammonium, malgré leur tendance à s'inclure dans la structure pendant la synthèse [1], ont bien été éliminés par le lavage et le chauffage.

En revanche, bien que les taux restent inférieurs à 1wt%, les quantités de carbone varient davantage d'un échantillon à l'autre, ce qui laisse supposer une carbonatation différente de ces échantillons. Bien que les synthèses aient été réalisées sous flux d'azote dans le but d'éviter le plus possible une carbonatation des matériaux, il est possible que le contrôle de ce flux n'ait pas pu être suffisamment rigoureux d'une synthèse à l'autre ce qui expliquerait ces écarts. De plus, les solutions de départ, si elles ne sont pas au préalable dégazées, peuvent également contenir du CO₂ dissous dans des quantités qui peuvent varier d'une synthèse à l'autre. Pour vérifier l'hypothèse d'une carbonatation différente, il faudra comparer les différents spectres IR de ces matériaux, ce qui sera fait un peu plus tard.

b-2 DRX

Tous les matériaux précédents présentant exactement le même diffractogramme caractéristique de la structure hydroxyapatite (ICDD pattern 01-074-9780(A)), seul celui de l'un d'entre eux sera présenté (**figure II-1**).

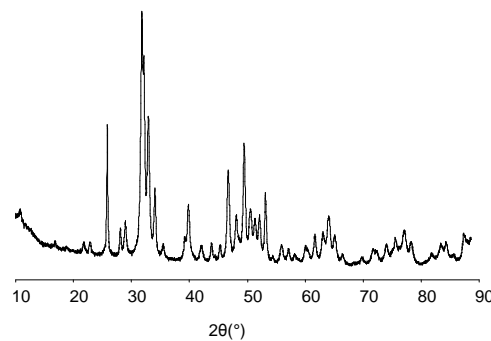


Figure II-1 : Diffractogramme de rayons X d'une HAp classique

Toutes les raies visibles sont caractéristiques de la HAp. Notons toutefois que seul l'enregistrement systématique de diffractogrammes à bas angles aurait permis de discerner cette structure de celle d'une phase octacalcium phosphate cristallisée. (**Annexe A-I-a-3**)

b-3 Infrarouge

L'analyse Infra rouge des HAp sera largement développée dans ce manuscrit puisque que cette technique nous permettra d'obtenir des informations aussi bien sur la structure que sur la surface des échantillons considérés (Chapitre IV). Aussi, commencerons-nous par présenter la nature des informations attendues, puis nous verrons qu'une analyse poussée des spectres fournit des éléments cruciaux quant à la composition réelle des hydroxyapatites.

i) Hydroxyles structuraux et eau moléculaire

Conformément à sa formulation $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ le spectre IR d'HAp classique est caractérisé par la présence des bandes de la fréquence des modes d'élongation (3572 cm^{-1}) et de libration (632 cm^{-1}) des groupements hydroxyles OH^- constitutifs des OH de colonne ainsi que par celles des bandes associées aux groupements phosphates $(\text{PO}_4)^{3-}$ (élongation $\nu_3=1090 \text{ cm}^{-1}$ and 1041 cm^{-1} , vibration d'élongation symétrique $\nu_1= 963 \text{ cm}^{-1}$, vibration de déformation $\nu_4= 602$ and 571 cm^{-1} , vibration d'élongation asymétrique $\nu_2 =473 \text{ cm}^{-1}$)[2]. La littérature évoque également différentes bandes caractéristiques de P-OH : un massif entre 3650 et 3700cm^{-1} qui comprendrait des P-OH de cœur et de surface [3] et une bande autour de 875 cm^{-1} [4] qui serait elle caractéristique de HPO_4 de cœur uniquement.

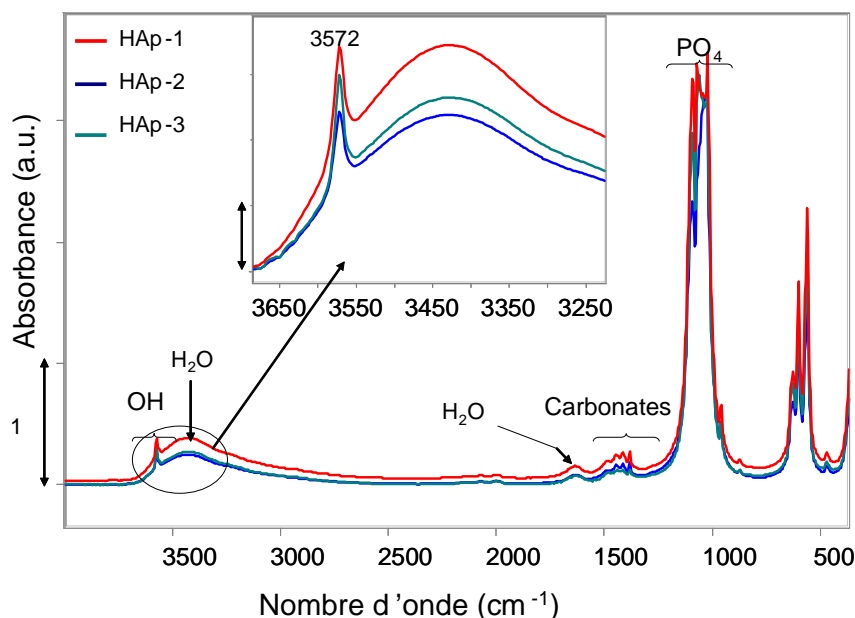


Figure II-2 : Spectre FTIR sur pastille autosupportée non traitée thermiquement de HAp classiques

Pastilles KBr : mise en évidence de l'impact de l'hydratation

En effet, en particulier, sur les spectres pris à température ambiante qui résultent le plus souvent d'une dilution dans KBr et avec enregistrement sans prétraitement préalable, tels qu'ils sont le plus souvent présentés dans la littérature et comme montré à titre d'exemple sur la **figure II-2**, on observe une bande large et relativement intense entre 3500 et 3000 cm^{-1} associée aux groupements hydroxyles constitutifs des molécules d'eau adsorbées en surface du matériau est visible [5]. Cette contribution trouve son pendant vers 1640 cm^{-1} ($\delta\text{H}_2\text{O}$). Cette contribution de l'eau physisorbée étant présente sur toutes les pastilles non traitées en température, elle est relativement inévitable pour les pastilles KBr ce qui implique une perte d'information dans cette zone.

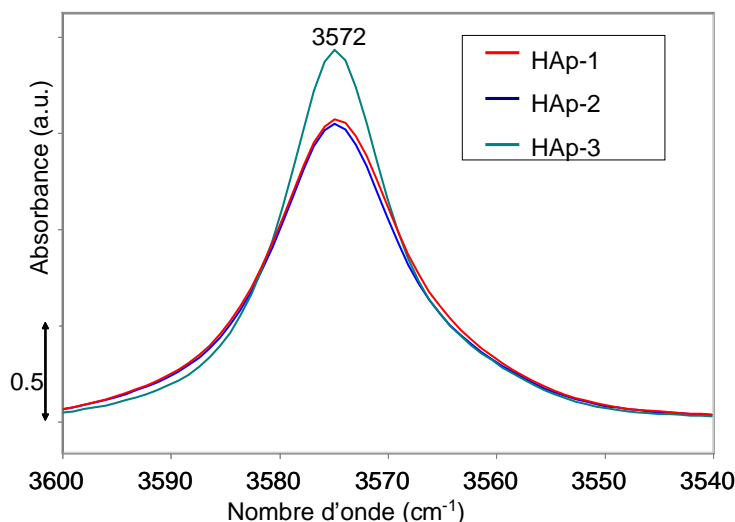


Figure II-3 : Zoom du spectre II-2 dans la zone des Hydroxyles de structure

Cela dit, bien que dans le cas de pastilles non traitées thermiquement les quantités très importantes d'eau physisorbée empêche toute comparaison fine des spectres, un zoom dans la zone caractéristique des hydroxyles de colonne permet de voir qu'en dépit de la similitude de ces échantillons en termes de stœchiométrie et de structure et après avoir vérifié que les intensités des bandes de combinaisons des PO_4 de structure étaient quasi similaires, la quantité d'OH semble varier d'un échantillon à l'autre : l'échantillon HAp-3 semble présenter une bande à 3572 cm^{-1} d'intensité relative plus importante que celle des deux autres échantillons (**figure II-3**). Avec la prudence liée aux restrictions dues à la présence d'eau physisorbée sur ces spectres, on peut néanmoins faire l'hypothèse que si après traitement thermique cette différence d'intensité de la bande OH se maintient, cette différence pourrait éventuellement traduire une carbonatation variable de ces échantillons, comme le suggère leurs teneurs différentes en carbone (**tableau II-1**) et, là encore, l'infrarouge doit permettre une caractérisation des espèces carbonates.

ii) Carbonates

Pastilles auto-supportées et traitement thermique : nature des carbonates

Comme l'eau, CO_2 est un adsorbat naturel des hydroxyapatites, aussi l'analyse de la zone des carbonates des spectres infrarouge peut être complexifiée par la présence de carbonates adsorbés superficiellement. Aussi, avons-nous choisi de privilégier l'analyse des spectres réalisés sur pastille auto-supportée et traitée en température à 350°C . Afin de pouvoir comparer les intensités des bandes sur les trois spectres correspondants, il a été vérifié que les intensités des bandes de combinaisons des PO_4 de structure étaient quasi similaires.

On rappelle qu'il existe deux types de carbonates dans les hydroxyapatites, les carbonates de type A qui se substituent aux ions hydroxydes et ceux de type B qui remplacent les ions PO_4^{3-} dans le réseau de la HAp. [15] Ainsi, une substitution de type A entraînerait une diminution du nombre d'hydroxyles dans la structure de la HAp.

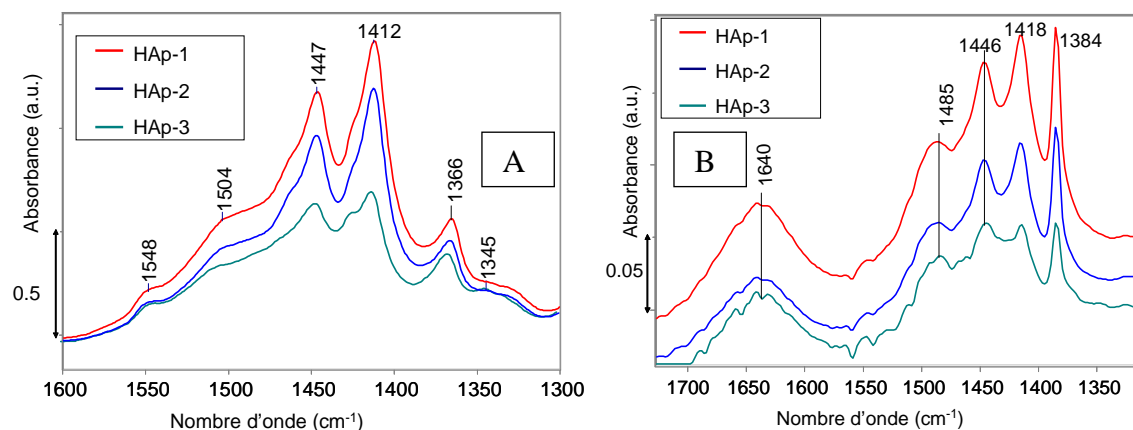


Figure II-4: Zone des carbonates avec traitement (A) et sans traitement thermique (KBr) (B)

Comme suggéré par l'intensité supérieure de la bande OH à 3572 cm^{-1} , un zoom du spectre infra rouge dans la zone des carbonates sur la HAp traité thermiquement (**figure II-4**) montre en effet que la HAp-3 possède des bandes carbonates d'intensité moindre que ses deux homologues. Les bandes correspondantes sur la **figure II-4** correspondent-elles à une substitution de type A ? Le **tableau II-2** répertorie les bandes carbonates observées sur le spectre des différentes HAp après traitement thermique ainsi que leur correspondance possible avec les bandes de la littérature.

| Bandes spectre (cm^{-1}) | Littérature (cm^{-1}) | attribution | référence |
|-------------------------------------|----------------------------------|-------------|-----------|
| 1550 | 1550 | B | [16] |
| | 1547 | AB | [15] |
| 1504 | 1500 | A ou B | [17] |
| | | A | [18] |
| | | A | [16] |
| 1447 | 1450 | A | [15] |
| | | A | [19] |
| | | B | [20] |
| | 1447 | A | [16] |
| 1412 | 1414 | A | [16] |
| | 1412 | B | [15] |

| | 1410 | B | [20] |
|------|------|---|------|
| 1366 | / | / | / |
| 1345 | / | / | / |

Tableau II- 2: Comparaison des nombres d'onde des bandes IR obtenues avec les valeurs et les attributions de la littérature

Bandes classiques

A première vue, il apparaît donc assez difficile de conclure sur la nature réelle de la substitution si l'on regarde l'ensemble de la littérature. Toutefois, si l'on se base uniquement sur la publication de Zhi Hua Cheng [16] (ligne grisée dans le **tableau II-2**) (spectres enregistrés sous vide après traitement thermique sur des pastilles auto-supportées, soit des conditions similaires aux nôtres), les contributions obtenues ici sont quasi identiques à celles mises en évidence par cet auteur. Selon lui, les bandes à 1412, 1447 et 1504 cm^{-1} sont caractéristiques d'une substitution de type A et celle à 1550 cm^{-1} d'une substitution de type B. Notons que l'intensité relative de cette dernière bande est la moins intense parmi les bandes observées. Sur cette base, on peut proposer qu'il y a une substitution en site A, et dans une moindre mesure en site B ce qui justifierait une diminution du nombre d'hydroxyles pour les HAp présentant beaucoup de carbonates. Ce résultat est cohérent puisque le pH de synthèse élevé (pH10) ainsi que les taux relativement faibles de carbonates trouvés par analyse chimique favorisent une substitution de type A. [21]

Bandes atypiques

On doit toutefois remarquer que le spectre présente également des bandes non répertoriées dans la littérature à 1366 et 1345 cm^{-1} . L'hypothèse qui peut-être avancée est que très souvent dans la littérature les spectres sont enregistrés à température ambiante sur des HAp non traitées thermiquement : aussi il est possible d'imaginer que, étant donnée l'affinité particulière des carbonates pour les HAp, l'intensité des bandes relatives aux carbonates simplement physisorbés en surface sur les spectres de la HAp non traités thermiquement pourrait masquer la détection de bandes d'intensité peut-être plus faible au dessous de 1400 cm^{-1} qui ne seraient révélées que sur pastille auto-supportée traitée thermiquement.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons comparé les spectres enregistrés avant prétraitement et enregistrés à température ambiante. (**figure II-4B**). De fait, sur les spectres des HAp non traitées une bande intense à 1384 cm^{-1} est observable et il est possible que les bandes moins intenses qui apparaissent à 1366 et 1345 cm^{-1} avec le traitement thermique soient dissimulées par cette bande. Dans ce cas de figure, la bande à 1384 cm^{-1} serait plutôt

une bande de carbonates de surface alors que les deux autres correspondraient plus à des carbonates de structure. En cohérence, bien qu'elle ne soit pas pointée, la bande à 1384 cm^{-1} existe bel et bien sur les spectres présentés notamment par J.P. Lafon [22] (**figure II-5-A**). En l'absence de toute précision expérimentale sur le mode d'enregistrement des spectres, on peut supposer qu'il s'agit, comme la plupart du temps dans la littérature, de spectres enregistrés sans traitement thermique, probablement à partir de pastille diluée dans KBr. Au contraire, les spectres reportés par Cheng et al. sont enregistrés sous vide et après un traitement thermique de 2h à 300°C , soit dans des conditions proches des nôtres ce qui permet de faire apparaître la bande à 1366 (ou 1384) cm^{-1} (**figure II-5-B**)

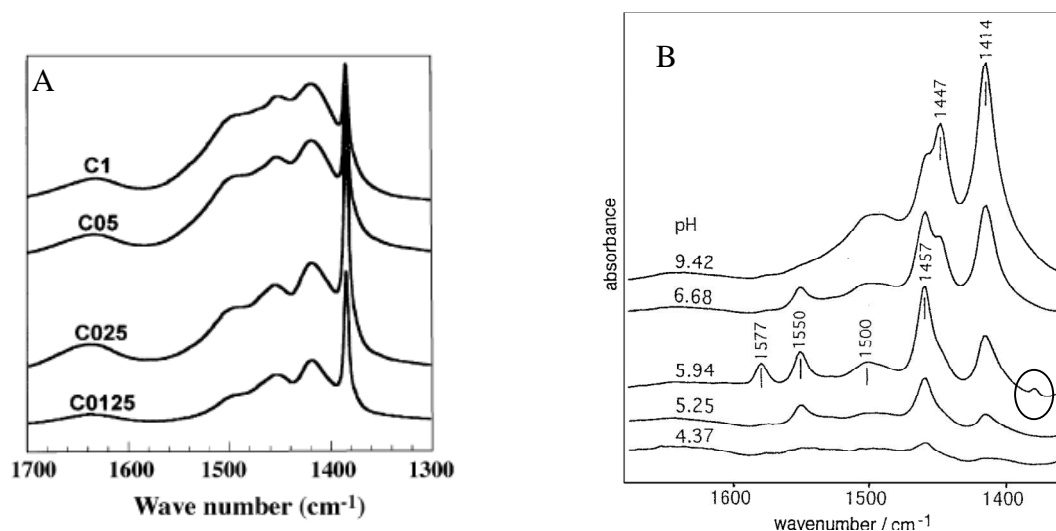


Figure II-5 : spectre des Hap dans la région des carbonates reportés par Lafon (A)[22] et Cheng (B)[16]

On peut donc en déduire que ces bandes non répertoriées sont 1) soit visibles sur les spectres mais non référencées par les auteurs pour des raisons inconnues, 2) soit invisibles sur les spectres car masquées par des bandes caractéristiques de carbonates de surface et peut-être beaucoup plus intenses (là encore, l'absence de report d'intensité des bandes rapportés sur les spectres de la littérature ne permet pas de le vérifier). On peut toutefois souligner, que comme suggéré dans le chapitre précédent, les différentes conditions d'enregistrement des spectres infra rouge qui ne sont pas toujours précisées participent à la confusion autour de la discussion des bandes carbonates. De plus, l'auteur qui présente des bandes carbonates similaires aux nôtres est également celui dont les conditions de prise de spectres sont équivalentes aux nôtres.

Aussi, bien qu'aucune corrélation ne soit possible avec les quantités de carbone relevées en analyse chimique, la HAp possédant le pourcentage de C le plus faible est également celle qui présente le plus de carbonates ; il est aussi possible d'imaginer que la quantité d'hydroxyle plus faible dans les échantillons HAp-2 et HAp-1 peut être corrélée à

une substitution en carbonate plus importante et plus particulièrement en site A, phénomène favorisé par le haut pH de synthèse et les faibles taux de carbonatation ($< 4\text{wt}\%$)[21]. La présence de bandes à 1412 , 1447 et 1504 cm^{-1} tendrait à confirmer cette substitution de type A, bien que la bande à 1550 cm^{-1} suggère qu'il y a également une substitution de type B.

iii) Influence du chauffage sur la zone des OH

Certaines études rapportent qu'au dessus de 600°C sous vide une bande située à 3096 cm^{-1} va croître progressivement puis va s'accompagner dès 800°C d'une bande moins intense à 3430 cm^{-1} [6]. Or dans le cadre d'études des HAp en catalyse, on peut être amené à traiter les matériaux à relativement haute température, notamment lors de processus de régénération de catalyseurs. Aussi est-il important de comprendre l'origine de cette nouvelle bande hydroxyle. Pour ce faire, on s'attachera dans un premier temps à expliciter le processus à l'origine de la formation de ces bandes.

Des HAp ont été traitées à haute température (600°C) dans des conditions similaires (traitement sous vide). On voit une bande large apparaître à 3089 cm^{-1} que l'on peut rapprocher de celle décrite par Tanaka à 3096 cm^{-1} (**figure II-6**) : malgré ce léger décalage, le phénomène est bien reproduit sur nos matériaux.

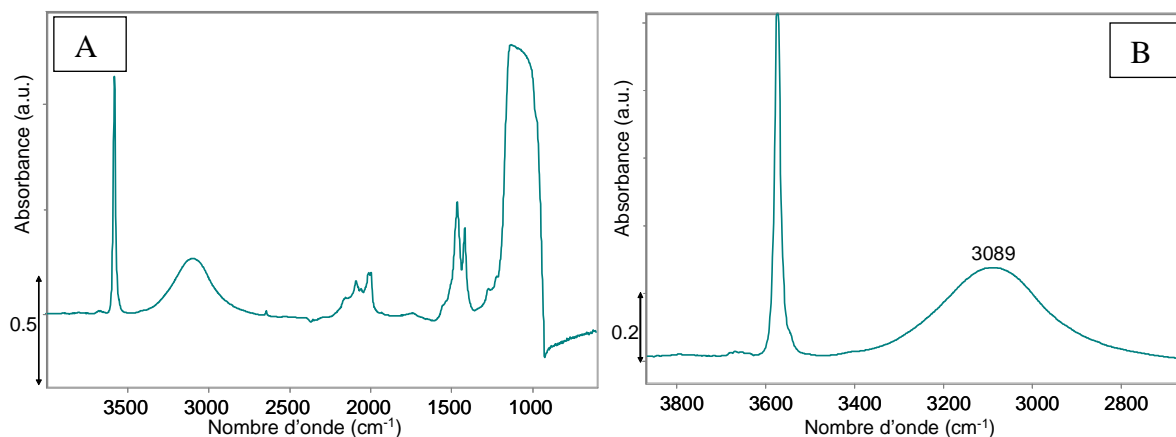


Figure II-6: spectre globale d'une HAp traitée à 600°C (A) et zoom dans la zone des hydroxyles (B)

Tanaka associe cette bande à la présence de la phase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\beta\text{-TCP}$)[6]. Le mécanisme proposé débiterait par la deshydroxylation de groupements P-OH entre 250 et 600°C pour former des P_2O_7 donnant lieu à un composé de formulation $\text{Ca}_{10-x}(\text{P}_2\text{O}_7)_x(\text{PO}_4)_{6-2x}(\text{OH})_2$. Au dessus de 600°C ce composé va se décomposer pour donner d'une part une apatite stoechiométrique, d'autre part de la $\beta\text{-TCP}$ et de l'eau. Pour confirmer l'hypothèse de la formation de $\beta\text{-TCP}$ malgré l'absence de raies caractéristiques en DRX, les auteurs ont comparé les spectres IR d'une HAp dégazée à 900°C et d'une $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dégazée à 300°C .

Ils ont alors pu constater de grandes similitudes dans la zone hydroxyle entre la β -TCP et la HAp dégazée à 900°C, le spectre de la β -TCP présentant également une bande large centrée vers 3030 cm^{-1} . Le problème avec cette hypothèse est que cette zone correspond à des hydroxyles alors que la β -TCP n'en possède pas. Sans que cela soit explicitement mentionné par Tanaka, la bande pourrait éventuellement être associée au stretching mode de molécules d'eau fortement adsorbées résultant du changement de phase. Si la β -TCP ne possède pas d'eau structurale en revanche il est question dans cette zone d'eau adsorbée qui partirait selon certains à partir de 400°C [7] et selon d'autres plutôt à partir de 1100°C [8]. Aussi est-il normal de détecter cette bande sur une β -TCP traitée à 300°C seulement.

Une autre hypothèse qu'on peut formuler serait liée à la formation d'oxyapatite : en effet Dugas et al rapportent que lorsque une HAp est traitée à haute température sous atmosphère inerte ou sous vide secondaire, comme c'est le cas dans pour nos matériaux suivis en IR, on obtient une oxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ dont les canaux contiennent des ions O^{2-} [9]. Néanmoins puisque les HAp considérées ne sont traitées qu'à 600°C et que l'oxyapatite est très réactive à la présence de traces de vapeur d'eau il est plus probable que le matériau présente plutôt une solution solide oxy-hydroxyapatite. Ce phénomène de transformation de la HAp en oxyapatite à haute température est confirmé par de Leeuw [10] qui explique que cette formation se fait par une dissociation d'un ion hydroxyle suivie de l'addition du proton résultant à un autre ion hydroxyle pour former une molécule d'eau ce qui peut être formaliser par l'équation suivante : $2\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

Au niveau moléculaire, ce processus de deshydroxylation en température des HAp pourrait être rapproché d'une propriété de ces matériaux, à savoir leur conduction ionique par les protons. En effet Liu explique qu'avec l'augmentation de la température on assiste à une migration des protons des OH de colonne selon l'axe c [11]. Le mécanisme de cette conductivité observable dès 200-250°C est décrit en détail par Nakamura [12] qui explique que la conduction ionique au sein des hydroxyapatites est basée sur la mobilité des protons vers des sites lacunaires en protons (O^{2-}). Ainsi, comme schématisé sur la **figure II-7**, le proton d'un groupement OH de colonne effectue une rotation autour de l'anion O^{2-} de cet hydroxyle, pour occuper la position (dite haute ou basse) pour pointer puis migrer vers une lacune de proton voisine (site O^{2-} dont la position basse ou haute occupée par un proton est vide). Ce processus ayant lieu en continu le long des sites des OH^- de colonne, le proton se déplace donc le long des canaux orientés selon c.

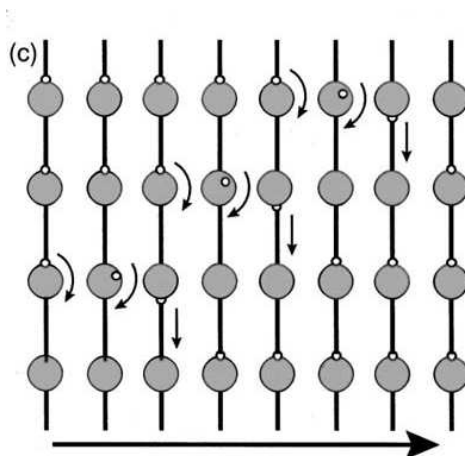


Figure II-7 Nakamura : modèle de migration du proton[13]

L'un des mécanismes proposés pour expliquer cette mobilité est : $\text{OH}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{HOH}$. Même si, formellement dans le cœur, « HOH n'est pas assimilé à de l'eau mais à un état transitoire de H^* »[14], en surface, ce processus aboutit inévitablement à la formation d'eau, rapprochant ce mécanisme de celui conduisant à la formation de l'oxyapatite.

Compte tenu de l'ensemble de ces éléments, nous proposons que la bande vers 3100 cm^{-1} puisse résulter de la transformation de la HAp en oxyapatite via une mobilité des protons le long des OH^- de colonne, conduisant à la formation d'eau. En l'absence de la bande à 1640 cm^{-1} caractéristique de la présence d'eau moléculaire, on peut supposer que les molécules d'eau formée par le processus décrit ci-dessus se dissocie sur des paires acide base de la surface.

En conclusion, les conditions d'enregistrement des spectres IR des HAp ont un impact important sur la qualité et la précision des informations obtenues. Une pastille auto-supportée présentera l'avantage (contrairement à une dilution dans du KBr), de pouvoir être traitée en température. Ce traitement thermique va influencer non seulement la quantité d'eau en surface du matériau qui pourrait masquer des informations relatives aux groupements hydroxyles mais également la nature et la valeur du nombre d'onde associés aux carbonates de la HAp justifiant peut-être en partie la diversité des données de la littérature et leurs attributions controversées.

Par ailleurs, une certaine mobilité des protons avec la température a été mise en évidence : au dessus d'un traitement à 200°C les protons des OH^- de colonne vont devenir mobiles le long de l'axe c. Au-delà de 600°C , cette mobilité va résulter en la formation d'un mélange de phase HAp/oxyapatite par déshydratation d'une partie du matériau et en une perte d'hydroxyle au profit d'ion oxyde.

On peut souligner que la carbonatation (type A et type B) des HAp contribue elle aussi à la diminution de la teneur en d'hydroxyles structuraux.

La mise en évidence de l'incorporation des groupements carbonates au sein de la structure pose la question de l'efficacité de la mise sous flux d'azote lors de la synthèse. Même si le protocole pourrait encore être amélioré, cette incorporation aurait probablement été quantitativement plus importante en l'absence de précaution sur le contrôle de l'atmosphère lors des synthèses.

On rappelle qu'une substitution de type B va entraîner une diminution de la cristallinité et de la taille des particules [21], aussi est-il intéressant de voir s'il existe une corrélation entre la quantité de carbonates et les surfaces spécifiques et la taille des particules obtenues.

c. Caractérisation physico chimique et texturale de la surface.

c-1 Texture et morphologie

Physisorption à l'azote

Les surfaces spécifiques des matériaux sont obtenues par physisorption d'azote et le principe de cette technique ainsi que les conditions utilisées seront décrits en **annexe A-I-c**. Les surfaces spécifiques de ces matériaux sont relativement similaires et vont de 39 à 46 m²/g. Comme attendu, le matériau le moins carbonaté est celui dont la surface spécifique est la plus petite (39m²/g) alors que le matériau le plus carbonaté est celui de surface spécifique la plus grande (46m²/g). Néanmoins la différence de surface spécifique reste assez faible, on peut se demander, si pour des teneurs en carbonates si peu importantes (<1 wt%), il est vraiment possible de mesurer une différenciation en termes de taille ou de forme des particules.

Microscopie électronique

Se pose en effet la question de la morphologie des particules obtenues : la littérature a montré qu'il existait de nombreuses morphologies possibles pour les particules d'hydroxyapatites.

Dans le cas des apatites biologiques, alors que l'émail dentaire présentera des cristaux allongés, morphologie typique des apatites, l'apatite des os présentera des cristaux en forme de plaquettes à cause de la nature OCP du précurseur [23]. Cette diversité de morphologies est encore plus variée pour les apatites de synthèse, du fait de l'influence des nombreux paramètres de synthèse. Bien que les apatites synthétiques bien cristallisées présentent majoritairement une morphologie en bâtonnets allongés selon l'axe c et de section hexagonale [1], dans certaines conditions de synthèses il est possible d'obtenir des plaquettes hexagonales peu développées selon l'axe c [24]. Les synthèses hydrothermales ou par hydrolyse d'autres

phosphate de calcium, type TCP, donneront des apatites de rapport longueur sur largeur assez élevés se traduisant par une morphologie en fibres [25].

Les matériaux synthétisés au cours de cette étude vont être observés par microscopie électronique à balayage (**figure II-8A**) et microscopie électronique en transmission (**figure II-8B**). Les conditions de préparation des échantillons ainsi que le type d'appareil utilisé seront décrits en **annexe A-I-e**.

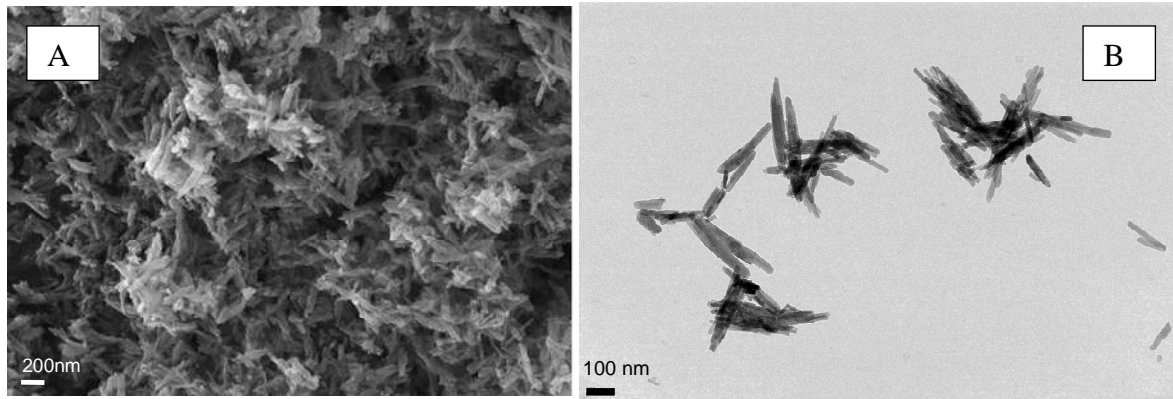


Figure II-8 : Cristaux de HAP observés en MEB (A) et en TEM (B)

Les particules de HAP obtenues sont bien conformes à la morphologie classique de bâtonnets allongés dont la longueur varie entre 50 et 300 nm. Notons que ces cristallites s'empilent les uns sur les autres, principalement selon leur axe long pour former des agglomérats [26]. De plus la forme de ces particules rappelle bien le cristal modèle proposé par Kwon (**figure II-9**) soit une particule allongée selon l'axe c et de section hexagonale qui expose majoritairement 6 faces (100) équivalentes.

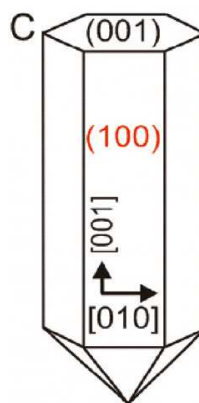


Figure II-9 : Modèle de cristal de HAP et faces [27]

Les faces les plus exposées sur ces HAP seraient donc les faces (100). Aussi serait-il intéressant de savoir quelles entités chimiques sont exposées par ces faces et en quelles quantités relatives.

Grâce à une étude combinant microscopie électronique à haute résolution, simulations d'images et calculs *ab initio*, Ospina et al. ont [28] montré qu'il y avait une coexistence de 2 terminaisons possibles pour les faces (010) - équivalentes aux faces (100) évoquées précédemment du fait de la symétrie hexagonale- : une terminaison riche en Ca correspondant à une composition $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2$, et une terminaison riche en phosphates correspondant à une composition $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Si on se base sur l'existence des ces deux types de terminaisons sur nos matériaux, seule une technique d'analyse de surface pourrait approcher les proportions relatives d'espèce phosphate et calcium réellement présentes à la surface de ces HAp.

c-2 Spectroscopie de photoélectrons (XPS)

En complément des analyses chimiques présentées plus haut, qui sont essentielles pour évaluer le rapport Ca/P moyen dans la masse du matériau, des analyses XPS ont été menées afin d'avoir des informations sur les mêmes rapports mais plus proches de la surface. Cette technique serait un bon moyen d'évaluer quelle terminaison (riche en calcium ou riche en phosphate) est la plus proche de la réalité de nos matériaux. Ici encore, le principe de cette technique ainsi que les conditions utilisées seront décrits en **annexe A-I-f**. On précisera simplement que les pics utilisés pour obtenir les rapports Ca/P sont ceux relatifs aux orbitales 2p du calcium et du phosphore (**figure II-10A et B**).

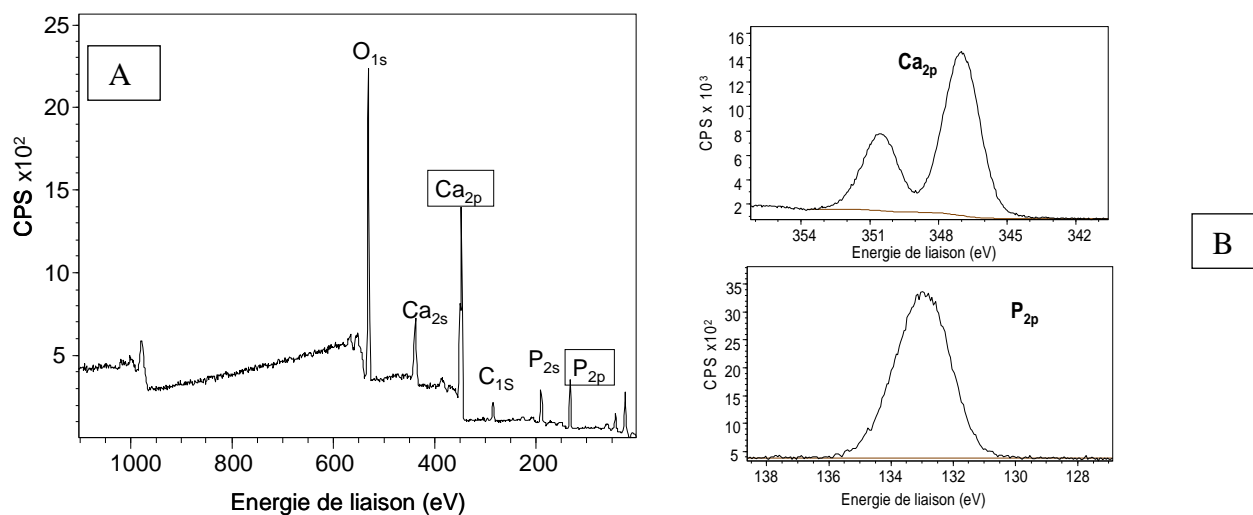


Figure II-10: Spectres XPS d'une CaHAp classique global (A) et zoomé dans la zone des pics Ca_{2p} et P_{2p} (B)

Le **tableau II-3** montre qu'à température ambiante, les rapports Ca/P sont inférieurs à ceux obtenus par analyse chimique : la surface est donc moins riche en calcium que la globalité de l'échantillon. Ce phénomène a été également observé par Tanaka qui en déduit que les atomes de Ca en surface sont recouverts par un excès d'ion phosphates [3]. De plus

Tsuchida, qui a lui aussi constaté cet écart, montre que pour un autre calcium de phosphate assez similaire, la β -TCP ce décalage entre le rapport de bulk et le rapport de surface (XPS) n'existe pas [29]. Cela permet de conclure que cet écart entre composition de cœur et de surface est bien spécifique à la HAp.

| échantillon | Ca/P ICP | Ca/P XPS T.A °C | Ca/P XPS 350°C |
|-------------|----------|--------------------|-------------------|
| HAp-4 | 1.67 | 1.44 | 1.47 |
| HAp-3 | 1.66 | 1.45 | 1.48 |

Tableau II-3 : Rapport Ca/P obtenu par analyse chimique, par XPS et par XPS en température

Néanmoins, étant donnée l'affinité forte des HAp pour toutes sortes de molécules type CO₂ ou eau, il est possible de se demander si le fait de ne pas observer l'échantillon après un traitement en température ne pourrait pas conduire à des valeurs faussées par une contamination de surface. En effet, s'il existe une couche importante de contamination en surface de la HAp, la détection de certains atomes pourrait se trouver artificiellement atténuée.

Un tel effet serait d'autant plus sensible dans le cas du Ca car son libre parcours moyen est supérieur à celui du phosphore. Ainsi, une éventuelle contamination de surface se traduirait par une sous estimation du calcium par rapport au phosphore, donc à une diminution du rapport Ca/P.

Pour vérifier si un tel effet de contamination pourrait être à l'origine du déficit de Ca détecté en surface, les échantillons ont subi un traitement à 350°C sous vide avant d'être transférés et analysés dans la chambre XPS. Pour les deux échantillons étudiés, le traitement a abouti à une augmentation légère du ratio Ca/P qui passe de 1,44 à 1,47, mais ce rapport reste néanmoins largement inférieur aux valeurs attendues selon l'analyse chimique. Cela orienterait donc vers un déficit de Calcium en surface. La littérature évoque la présence d'une couche amorphe en surface, mais il s'agit plutôt de matériaux synthétisés à basse température pour des applications biologiques, et nous n'avons pas eu d'évidence d'amorphisation de la surface par nos études de microscopie électronique. Par contre, si on se base sur la mise en évidence par Ospina et al. [28] de l'existence de plusieurs types de terminaisons pour la face (100), on pourrait suggérer que nos matériaux présentent majoritairement celle enrichie en phosphore.

Au-delà de ces caractérisations physico-chimiques de la surface qui traduisent une composition de la surface différente de celle du cœur du matériau, la caractérisation la plus

sensible en, termes de propriétés de surface, reste le plus souvent le comportement catalytique du matériau. On peut en particulier s'interroger sur l'impact du déficit cationique en surface sur le type de réactivité catalytique en relation avec la nature chimique des sites actifs potentiellement impliqués.

c-3 Propriétés catalytiques des HAp : conversion du MBOH

La réactivité catalytique d'une surface polycristalline peut être évaluée par des réactions modèles permettant de distinguer la nature des sites actifs (acides ou basiques) et d'avoir une quantification relative de cette réactivité au travers de l'analyse du rendement. Ici, la réaction test de conversion du 2-méthyl-3-butyn-2-ol (MBOH) est utilisée pour caractériser les propriétés de surface de la HAp [30].

Il est intéressant de noter que le MBOH peut être transformé selon deux voies distinctes en fonction de la réactivité acide ou basique de la surface du catalyseur sondé (**figure II-11**). En présence d'un catalyseur acide, le MBOH sera converti en 3-méthyl-3-butène-1-yne (Mbyne) et en préнал (**figure II-11a**) alors que la voie basique conduit à la formation équimolaire d'acétone et d'acétylène (**figure II-11b**). Reconnue comme plus sensible à la basicité qu'à l'acidité, la réaction de conversion du MBOH est une des rares réactions test permettant de comparer le niveau de basicité d'une classe de matériaux.

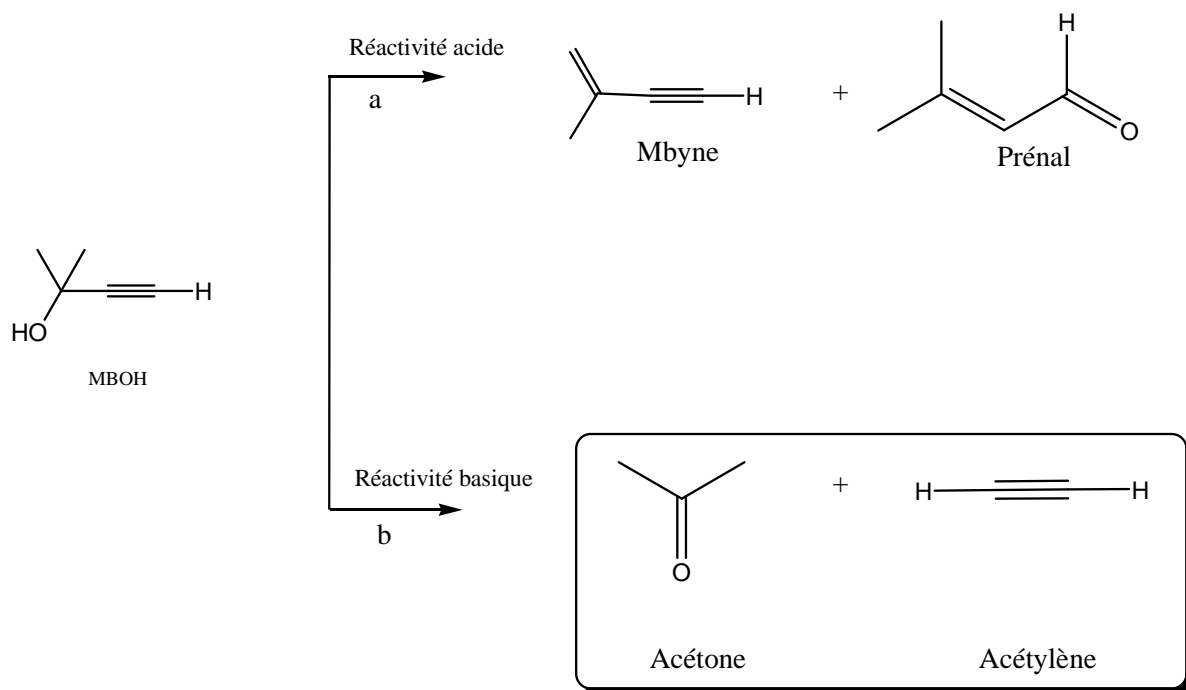


Figure II-11 : Schéma réactionnel de la conversion du MBOH selon les propriétés de surface du catalyseur (a), voie acide, (b) voie basique

Il apparaît que pour les HAp testées, seule s'exprime la réactivité basique. Aussi cette réaction révèle le caractère basique des HAp et doit permettre, par le simple suivi de leur taux de conversion (du fait de la formation équimolaire en acétone et acétylène) d'établir un classement de basicité des différentes HAp et va donc pouvoir donner une échelle de basicité pour ce mode de synthèse.

Bien que le principe du test et le descriptif de la mise en œuvre en phase gaz soit présenté en **annexe A-IV-a**, il est important de préciser les conditions expérimentales. Une masse m de catalyseur (25mg), placée dans un réacteur en U est prétraitée sous un flux d'azote de débit 20mL/min afin de nettoyer la surface d'éventuelles traces d'eau et de carbonate résiduelles. La température est élevée de 20°C à 350°C par pas de 5°C/min puis maintenue à 350°C pendant 90 minutes. Par la suite, la température est amenée à 140°C, température de la réaction en phase gaz du MBOH avec le catalyseur. Le débit de N₂ barbotant dans le MBOH afin de l'entraîner vers le réacteur est fixé à 50mL/min et la température du cryostat est réglée à 20°C. Les analyses chromatographiques sont effectuées toutes les 9 minutes.

Les expériences étant réalisées en conditions iso-massiques il est important de corriger la conversion obtenue de la surface spécifique de chaque échantillon. Le graphique présenté **figure II-12** reporte donc la conversion en MBOH rapportée à 1m² de surface introduite.

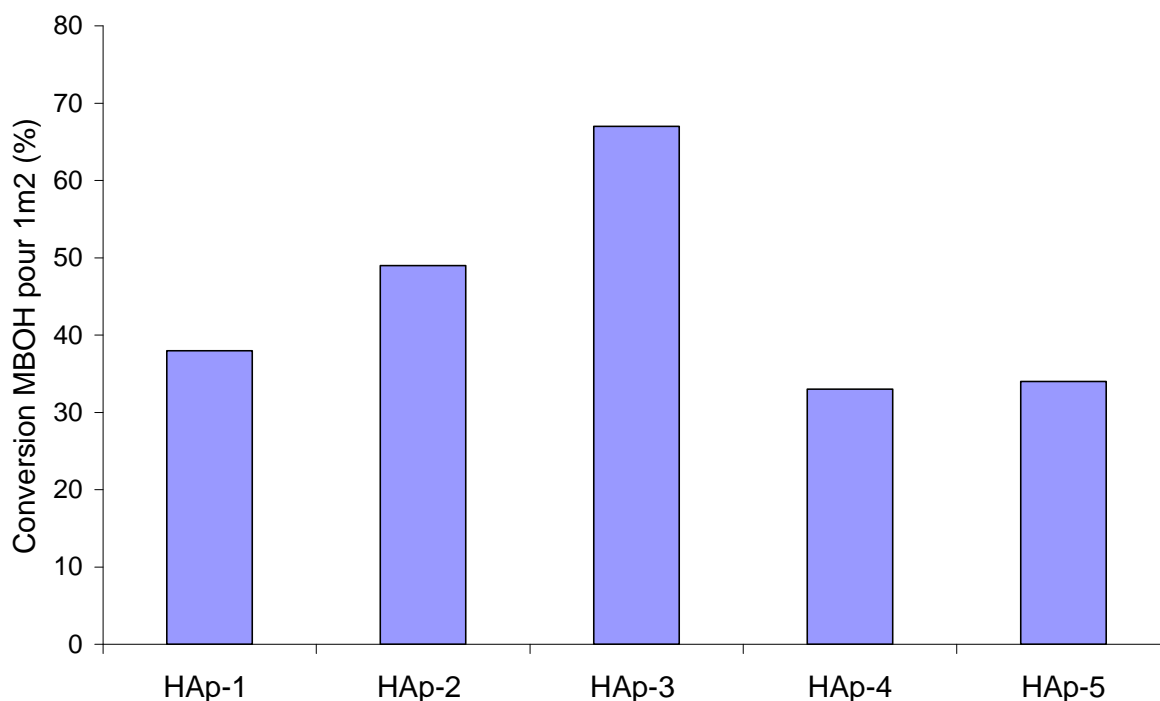


Figure II-12: Conversion en MBOH en fonction des échantillons pour 1m² de surface introduite

On notera que l'échantillon le plus actif vis-à-vis de la conversion du MBOH (HAp-3) se démarque des quatre autres en termes d'intensité de la bande hydroxyles. Il conviendra alors de se demander si le fait qu'il y ait une quantité plus importante de OH de cœur résulte également en une augmentation de la quantité de OH de surface et sur le rôle de ces espèces superficielles en catalyse.

Malgré la similarité des quatre autres matériaux en termes de stœchiométrie, morphologie et structure, le niveau de conversion mesuré varie de 49 à 33, avec une valeur moyenne de conversion de 39%. Cela pourrait traduire des différences plus fines en termes d'états de surface, de densité de sites actifs, ou encore de force de ces sites actifs.

Néanmoins, pourquoi la HAp-3, pourtant synthétisée dans les mêmes conditions que les autres à priori, présente-elle certaines caractéristiques différentes? De même pourquoi les quatre autres échantillons HAp pourtant classiques à l'échelle observée à ce stade en terme de morphologie, stœchiométrie et structure, ne montrent elles pas une réactivité basique plus similaire ? Pour tenter de rationaliser ces écarts, il est important de tenter de comprendre quels peuvent être les paramètres clés du protocole de synthèse qui vont gouverner les propriétés superficielles de la HAp pour, in fine voir l'impact produit par un changement de ces paramètres.

C- Points clés du protocole de synthèse

Il a été évoqué précédemment que malgré une méthode de synthèse commune, les HAp dites « classiques » présentent néanmoins certains problèmes de reproductibilité en termes de quantité de carbonates, quantité d'hydroxyle, activité catalytique.

Aussi faut-il tenter de comprendre quels paramètres de synthèses sont susceptibles d'influencer certains paramètres structuraux ou morphologiques des HAp. Pour ce faire, en respectant le protocole décrit plus haut, sans changer ni les quantités, ni les natures des précurseurs, on va faire varier un à un certains facteurs afin de mesurer leur impact sur les HAp finales. Bien que le contrôle du pH soit un paramètre crucial dans la synthèse des HAp car il est connu pour impacter fortement les caractéristiques des HAp résultantes et notamment leur stœchiométrie, l'influence de ce facteur sera discuté plus tard. En effet, dans cette partie quel que soit le paramètre étudié, le pH sera maintenu à 10 afin de se rapprocher des conditions optimales pour obtenir des HAp stœchiométriques. La référence choisie (en grisé dans les tableaux) en termes de stœchiométrie, morphologie, surface spécifique est la HAp-2 (considérée comme représentative des 3 autres matériaux). Compte tenu des écarts de

conversion, on a choisi de se baser sur le niveau de conversion moyen (39%) pondéré sur 4 échantillons différents.

a. Vitesse d'ajout

Le premier paramètre étudié est la vitesse d'ajout de la solution de phosphate à la solution de calcium. En gardant toutes les autres paramètres constants (flux, température, précurseurs etc...), des synthèses ont été reproduites en faisant varier la vitesse d'ajout des réactifs. Outre la vitesse d'ajout classique utilisée pour préparer les matériaux référence, 2.2mL/min, une vitesse plus rapide 5mL/min a été expérimentée. Le **tableau II-4** présente les différentes caractéristiques de ces HAp: on voit que la vitesse d'ajout ne semble pas avoir d'impact particulier sur la stoechiométrie puisque les matériaux sont tous stoechiométriques.

| Nom | Vitesse d'ajout | Ca/P | S _{BET} (m ² /g) | Conversion MBOH pour 1 m ² |
|-------|-----------------|------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| HAp-2 | 2.2mL/min | 1.67 | 41 | 39 |
| HAp-7 | 5 mL/min | 1.67 | 50 | 24 |

Tableau II-4 : Influence de la vitesse d'ajout sur la surface spécifique, le Ca/P et l'activité basique

Les diffractogrammes des deux échantillons ne présentent aucune différence et quelle que soit la vitesse d'ajout, la structure apatite est obtenue. Ceci est confirmé par les spectres IR très similaires des deux HAp. Comment dès lors expliquer la diminution de l'activité catalytique, 24% versus 39% ? La morphologie des échantillons pourrait peut-être donner une indication. Lorsque l'on compare les particules obtenues pour une vitesse d'ajout plus rapide à celle de la référence on observe deux phénomènes : tout d'abord une vitesse d'ajout importante semble favoriser une dispersion de la taille des particules plus importante (**figure II-13**).

Ceci est cohérent avec le fait que la littérature mentionne que la vitesse d'addition va affecter la nucléation de la HAp [31] et par là même potentiellement, la forme, la taille des particules ainsi que la surface spécifique des HAp [32]. De plus la littérature ajoute que la composition des particules de HAp est à priori fortement dépendante de ce paramètre : en effet le pH de fin de réaction, qui est un paramètre important pour déterminer la pureté de la HAp synthétisée est fortement lié à la vitesse d'ajout [32].

Une vitesse d'ajout lente est donc préférable pour obtenir une homogénéité de la taille et de la composition des particules.

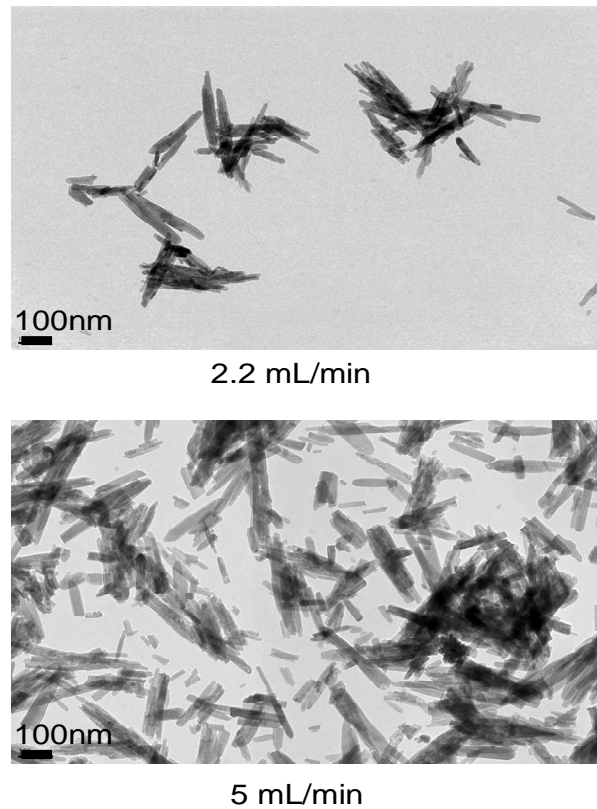


Figure II-13: Particules de HAp (TEM) préparées avec des vitesses d'ajout variables de la solution [P]

La HAp-7 présente donc en moyenne plus de particules plus courtes que la HAp-2 et va donc exposer en moyenne moins de surfaces correspondant aux faces (100) qui sont les faces majoritairement présentées par les HAp classiques. Cette exposition moindre semble s'accompagner d'un abaissement de l'activité catalytique malgré une stœchiométrie classique. Cela pose la question de la sensibilité à la nature des faces exposées dans l'activité catalytique des HAp.

b. Temps de maturation

Il a été montré que la vitesse de croissance de la HAp est relativement lente, ce qui signifie qu'au-delà de l'importance d'une vitesse d'ajout lente, le temps de maturation est un paramètre critique pour les synthèses par voie humide [1]. En effet le processus de formation de la HAp passe souvent par des phases intermédiaires non apatitiques (type OCP) ou des précurseurs non stœchiométriques : un temps de maturation trop court pourrait ainsi entraîner l'obtention d'apatites non stœchiométriques ou des mélanges de phases. C'est pour vérifier

ces hypothèses que, en laissant tous les autres paramètres inchangés, quatre synthèses avec des temps de maturation de 0.25h, 0.5h, 4h et 24h ont été réalisées.

b-1 DRX

L'analyse par DRX (**figure II-14**) indique que la structure hydroxyapatite est obtenue pour ces 4 échantillons. Compte tenu qu'un temps de maturation court aurait pu conduire à la formation de la phase OCP, (précurseur de la HAp), un diffractogramme de ces matériaux réalisé aux bas angles a permis d'attester de l'absence de cette phase OCP, tout du moins sous sa forme cristalline.

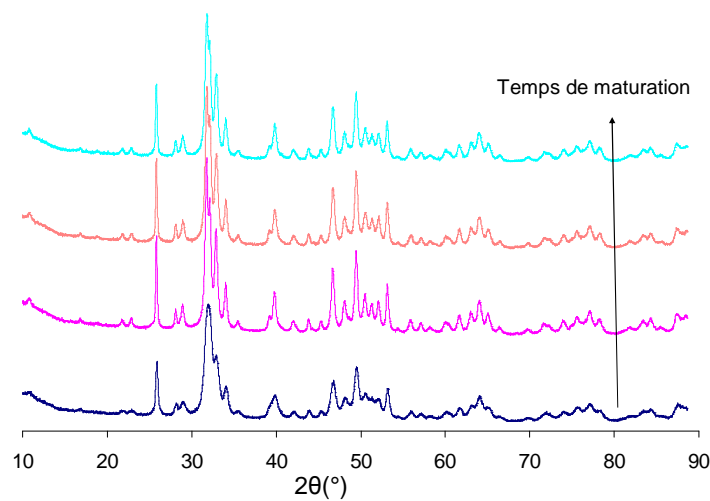


Figure II-14: Diffractogrammes des HAp préparés avec un temps de maturation de 0.25, 0.5, 4 et 24h

Pour un temps de maturation de 15 minutes, la structure HAp est présente mais les raies de diffraction sont assez larges. Cette observation est en accord avec la littérature qui observe un impact important de ce facteur sur la cristallinité des HAp [33]. En revanche, dès 30 minutes de maturation, la structure HAp est clairement identifiable et le diffractogramme obtenu ne diffère en rien de ceux obtenus pour les temps de maturation supérieurs. On peut donc en conclure que dès 15 minutes de temps de maturation, une HAp est bien obtenue, mais que ce n'est qu'après 30 minutes de temps de maturation qu'elle devient parfaitement cristallisée.

b-2 Morphologie

Ceci posé, il faut maintenant évaluer les autres critères importants et caractéristiques de la HAp : le **tableau II-5** récapitule les différentes caractéristiques évaluées de ces 4 HAp.

| Nom | Temps de maturation (h) | Ca/P | S _{BET} | Conversion MBOH pour 1 m ² |
|--------|-------------------------|------|------------------|---------------------------------------|
| HAp-8 | 0.25 | 1.62 | 116 | 25 |
| HAp-9 | 0.5 | 1.65 | 32 | 37 |
| HAp-2 | 4 | 1.67 | 41 | 39 |
| HAp-10 | 24 | 1.67 | 42 | 66 |

Tableau II-5: Influence du temps de maturation sur la surface spécifique, le Ca/P et l'activité basique

Il est d'abord flagrant qu'un temps de maturation court donne lieu à une HAp non stœchiométrique. Ce résultat concorde avec les observations de Tsuchida qui montre que le rapport Ca/P augmente avec le temps de maturation [33]. C'est assez compréhensible si l'on considère l'hypothèse souvent formulée d'un passage par la formation intermédiaire de la phase OCP, qui à temps de maturation court n'aurait pas eu le temps d'évoluer vers la transformation en phase HAp stœchiométrique : on conserverait alors la forme OCP, tout du moins sa stœchiométrie, soit une HAp non stœchiométrique. Il est intéressant de noter que bien qu'un temps de maturation de 0.5h conduise à un matériau cristallisé (cf DRX), en revanche ce temps est trop court pour permettre d'atteindre une stœchiométrie recherchée. A l'inverse, il y a peu d'impact entre une maturation de 4h et de 24h ce qui semble indiquer que la formation de l'apatite finale et stœchiométrique est déjà atteinte dès 4h.

Au niveau de la surface spécifique, si cette dernière est assez similaire pour des temps de maturation de 0.5, 4 et 24h, en revanche pour un temps de maturation très court, la surface spécifique est relativement élevée par rapport aux standards obtenus avec cette méthode. La forme des raies de diffraction laisse supposer des tailles de particules plus petites. Aussi allons-nous caractériser la morphologie de ces particules par microscopie électronique.

La **figure II-15** montre clairement que pour des temps de maturation supérieurs ou égaux à 4h, la morphologie n'est pas impactée par rapport aux particules classiques c'est-à-dire une morphologie en bâtonnets allongés selon l'axe c avec une taille de particules d'environ 200-300 nm. Pour un temps de maturation de 15 minutes, les particules obtenues sont beaucoup plus petites que celles obtenues pour des temps plus longs : on obtient de petites particules plus ou moins allongées de 25-50 nm. Ceci explique que la surface spécifique de l'échantillon HAp-8 soit plus importante que celles des trois autres. Notons enfin, que pour le temps de maturation intermédiaire de 30 minutes, la forme de bâtonnets

Chapitre II : Paramètres de synthèse influençant la basicité

allongés (100-150 nm) est bien plus visible mais ces bâtonnets sont extrêmement agglutinés les uns aux autres, presque imbriqués, comme si une forme de séparation n'avait pas encore eut le temps de se faire comme on peut mieux le visualiser sur la figure **figure II-16A**.

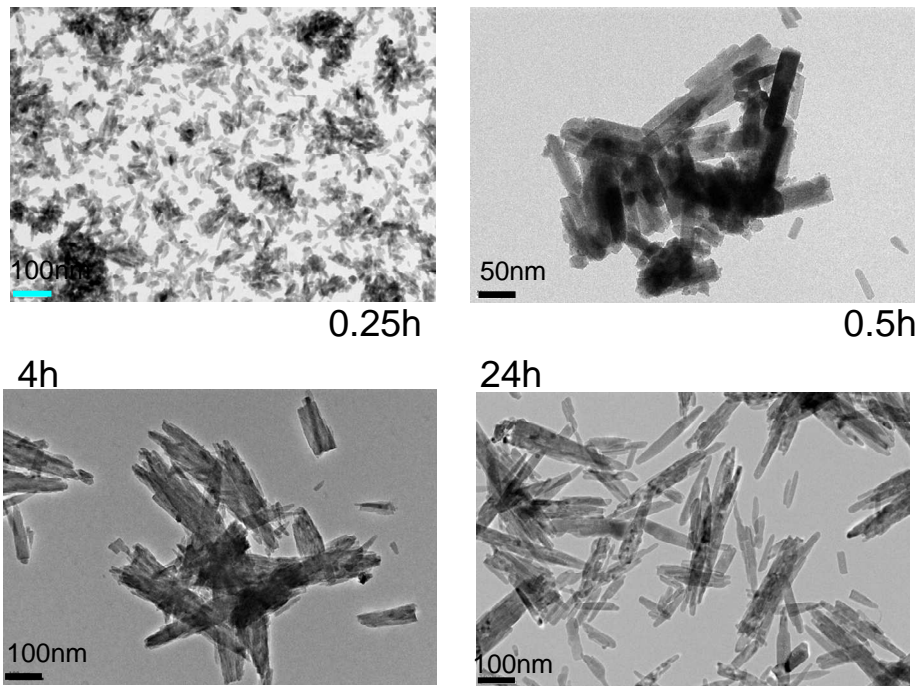


Figure II-15: clichés TEM de particules de HAp obtenues après un temps de maturation de 0.25, 0.5, 4 et 24h.

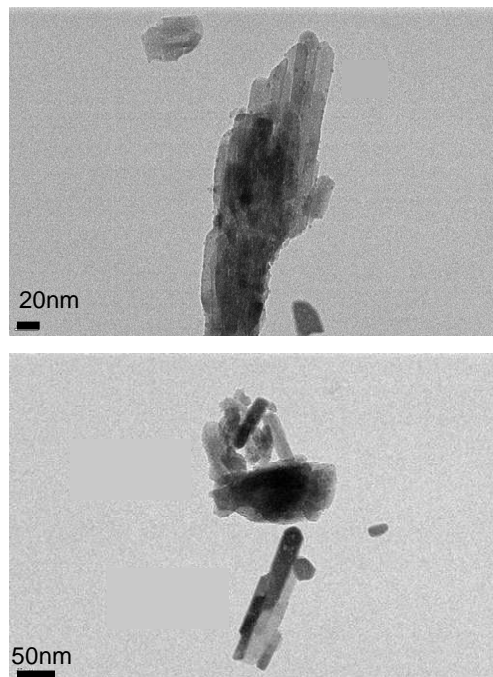


Figure II-16: Clichés TEM d'une HAp obtenue avec un temps de maturation de 0.5h.

Il apparaît également que si une partie des bâtonnets est très agglutinée, une partie semble plus séparée, avec un empilement plus proche de celui trouvé pour un temps de maturation de 4h (**figure II-16B**). Il est possible donc d'imaginer un processus de formation qui passerait par de petites particules (25-50 nm) qui s'agglutineraient pour croître (100-150 nm) puis qui se sépareraient progressivement pour donner les bâtonnets allongés classiques (200-300 nm).

En dehors de considérations de surface spécifique dans le cas d'une synthèse à temps courts, la surface des faces (100) majoritairement exposées pour la morphologie classique, est drastiquement réduite, ce qui nous amène à vérifier si la diminution d'activité catalytique mentionnée dans la section précédente se confirme.

b-3 Activité catalytique

Pour le savoir, les activités de chacun de ces matériaux pour 1m^2 de surface introduite ont été comparées (**Tableau II-5**). L'activité de l'échantillon à temps de maturation très court est diminuée par rapport à la HAp-2 de référence. Ceci peut s'expliquer aussi bien par une stœchiométrie différente de la stœchiométrie classique -car comme évoqué dans le chapitre précédent- le rapport Ca/P a un impact sur l'activité basique des HAp [29]- que par un raccourcissement des particules selon leur axe c. L'échantillon HAp-9 (0.5h) qui présente des particules très agglutinées a une activité légèrement abaissée. A l'inverse, l'échantillon HAp-10 (24h) qui présente à la fois des particules longues et bien séparées a une activité catalytique supérieure à celle de la HAp-2.

En résumé des particules plus courtes et agglomérées qui vont donc exposer moins de faces (100) (voir section a) auront une activité basique diminuée. Ce phénomène semble confirmer l'importance de ces faces pour la catalyse qui pourraient peut-être présenter plus de sites basiques. Qu'en est-il des hydroxyles ?

b-4 Infrarouge

Dans le cas des HAp classiques, l'IR a permis de constater que la HAp la plus active était celle qui présentait la bande OH de structure la plus importante. On a donc cherché à comparer l'intensité de la bande OH sur cette série d'échantillons. Les spectres présentés ont été enregistrés en transmission à partir de pastilles auto-supportées. Afin de pouvoir comparer les intensités des bandes tous les spectres ont été normalisés sur l'intensité des bandes de combinaison des PO_4 de structure.

Sur les spectres IR (**figure II-17**) on constate que le spectre de la HAp-8 (0.25h) est moins bien défini que les autres ce qui est cohérent avec les observations faites en DRX : la structure cristalline de l'apatite est présente mais le matériau est encore mal organisé.

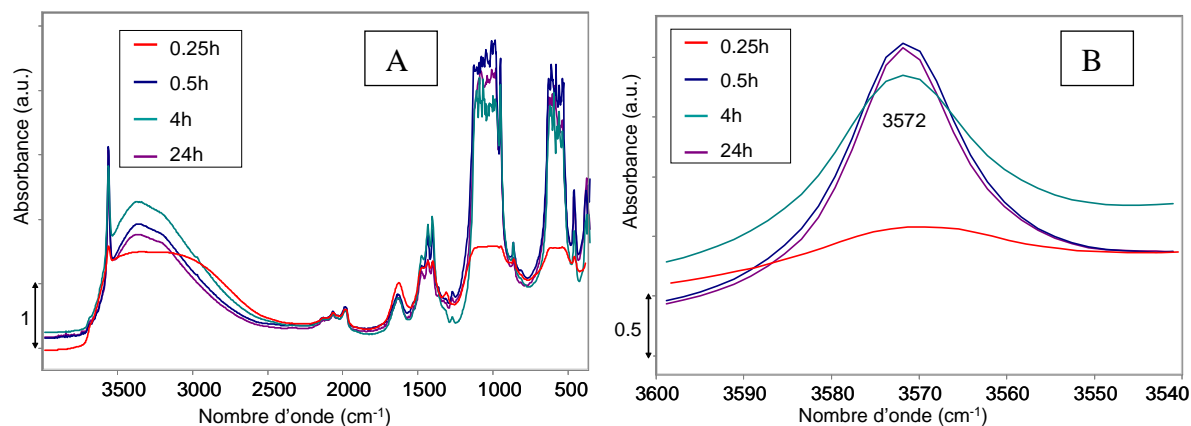


Figure II-17: spectre IR en transmission sur pastille auto-supportée global(A) et zoomé dans la zone des OH (B) des HAp 0.25, 0.5, 4 et 24h de maturation

Dans la zone des OH, il est notable que la bande à 3572 cm⁻¹ est très peu intense pour un temps de maturation très court. Toutefois deux HAp présentant respectivement des conversions de 37 et 66 % ont une même intensité de bande des OH de structure. Il n'existe donc pas forcément de corrélation simple entre l'intensité de la bande à 3572 cm⁻¹ et l'activité catalytique ce qui amène à se demander la nature exacte de cette contribution et quelles sont les espèces représentées dans cette bande.

En résumé ce n'est qu'au bout de 30 minutes de maturation que la HAp atteint une forme cristalline aboutie, mais ce n'est qu'après 4h qu'une stœchiométrie correspondant à un ratio Ca/P de 1.67 et une morphologie classique en forme de bâtonnets sont obtenues. De plus des particules trop agglomérées ou trop courtes, exposant peu de faces (100) présenteront une activité catalytique diminuée. Par ailleurs, comme il existe peu ou pas de changement morphologique ou stœchiométrique entre 4h de maturation et 24h cela permet de confirmer que le choix fait dans le protocole de synthèse d'un temps de maturation de 4 h est approprié.

c. Température de synthèse

Un autre paramètre de synthèse susceptible d'influencer la stœchiométrie, la morphologie et la concentration en carbonates du précipité final est la température de synthèse [33], [21]. Comme on a vu précédemment que la quantité de carbonate semble avoir un impact sur la quantité d'hydroxyles de la HAp, il apparaît important de trouver une température optimale pour avoir un bon compromis entre une stœchiométrie adéquate, un taux

de carbonatation relativement faible, une morphologie adaptée et une surface spécifique raisonnable.

Aussi, de nouvelles synthèses ont été réalisées à 25°C, 60°C et seront comparées à la température de 80°C qui est celle du protocole classique.

c-1 DRX

Tout d'abord, il faut vérifier que pour toutes ces températures la structure hydroxyapatite est obtenue et pour ce faire, il faut s'appuyer sur les diffractogrammes de ces 3 échantillons (**figure II-18**)

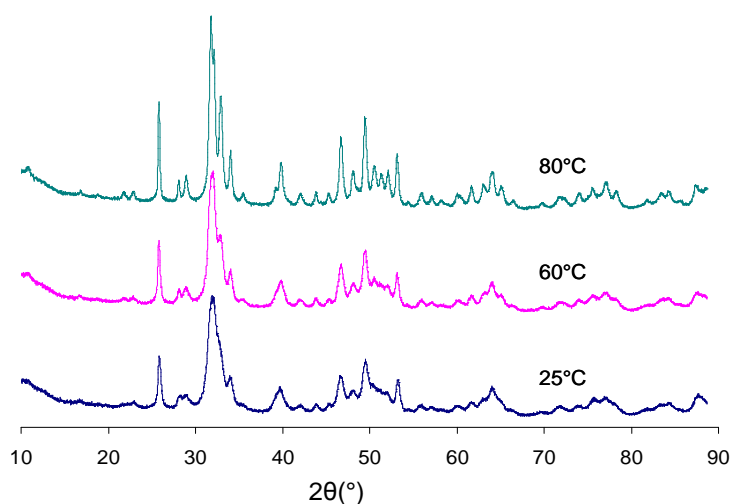


Figure II-18: Diffractogrammes des HAp synthétisée à 25, 60 et 80°C

Ici encore bien que la structure apatite soit présente dès 25°C et 60°C ce n'est qu'à 80°C que toutes les raies de diffraction sont bien résolues et que la cristallinité est optimale. Ainsi, conformément à ce qui est indiqué dans la littérature, la cristallinité augmente bien avec la température [33].

c-2 Morphologie et stœchiométrie

Qu'en est-il des autres caractéristiques des HAp ? Pour le savoir le **tableau II-6** récapitule les différentes caractéristiques obtenues pour chacune de ces températures de synthèse.

| Nom | Température de synthèse (°C) | Ca/P | S_{BET} | Conversion MBOH pour 1 m ² |
|--------|------------------------------|------|-----------|---------------------------------------|
| HAp-11 | 25 | 1.58 | 123 | 0 |
| HAp-12 | 60 | 1.64 | 70 | 35 |
| HAp-2 | 80 | 1.67 | 41 | 39 |

Tableau II-6 : Influence de la température de synthèse sur la surface spécifique, le Ca/P et l'activité basique.

Tout d'abord il y a effectivement une augmentation du rapport Ca/P avec la température : si une température de 25°C donne un matériau très non stœchiométrique, une température de 60°C rapproche la HAp d'un rapport Ca/P classique sans pourtant l'atteindre tout à fait et ce n'est qu'à 80°C qu'on obtient réellement une HAp stœchiométrique. Ce phénomène a déjà été rapporté dans le cas de précurseurs nitrates, par Tsuchida qui a vu le rapport Ca/P augmenter de 1.61 à 1.65 en passant de 25 à 80°C [33]

L'effet le plus marqué reste celui sur la surface spécifique : une synthèse faite à température ambiante présente une surface spécifique nettement supérieure à celle obtenue pour une synthèse classique faite à 80°C (les HAp classiques présentant des S_{BET} comprises entre 39 et 46 m²/g). Pour une synthèse faite à 60°C la surface obtenue est intermédiaire entre celle de la température ambiante et celle de la température classique. Il est donc confirmé que la surface spécifique des HAp va diminuer avec l'augmentation de la température et on peut se demander si cette diminution est en lien avec un changement morphologique particulier. C'est ce que la figure II-19 va permettre de vérifier.

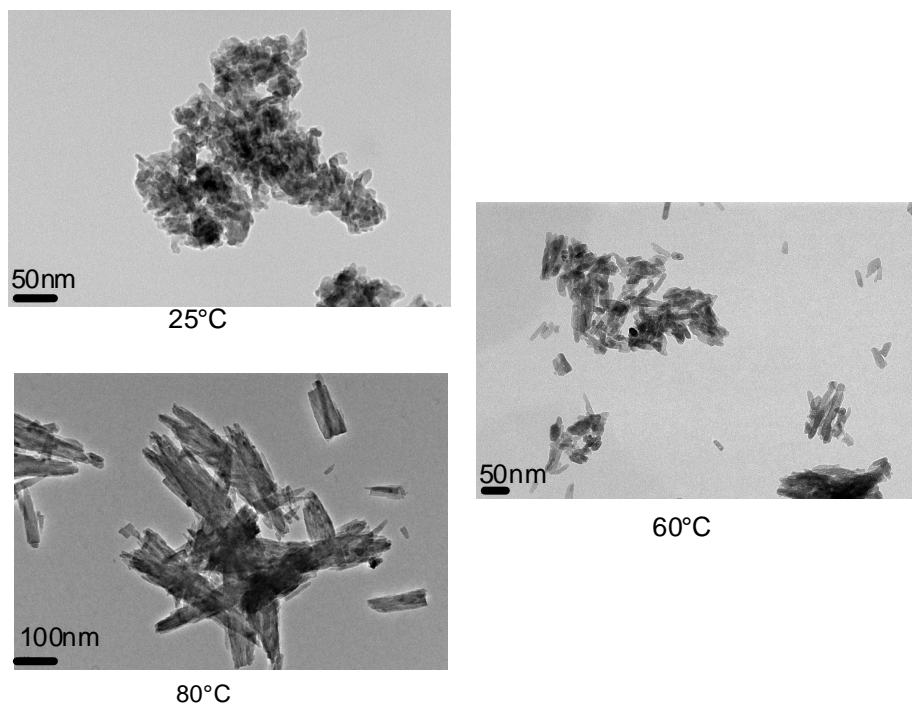


Figure II-19 : clichés TEM de particules de HAp synthétisée à 25, 60 et 80°C

La synthèse réalisée à 60°C présente des particules de morphologie intermédiaire entre celles obtenues pour une synthèse faite à T°C ambiante et une synthèse faite à 80°C : des bâtonnets dont la taille varie entre 50 et 100 nm sont obtenus, ce qui est cohérent avec l'augmentation légère de la surface spécifique par rapport à une HAp classique. C'est dans le cas de la synthèse faite à température ambiante que la morphologie est la plus modifiée :

contrairement aux bâtonnets allongés de la morphologie classique (80°C) les particules obtenues sont beaucoup plus petites (~25 nm) et relativement « sphériques ». Dans la littérature, Tsuchida rapporte qu'avec l'augmentation de la température la dimension selon l'axe c va augmenter alors que la dimension selon l'axe a restera inchangée ce qui est va bien vers l'augmentation de la longueur des bâtonnets avec la température observée ici. Ceci est également cohérent avec l'observation faite par Barralet qui dit qu'une température de synthèse « haute » de 90°C donnera des bâtonnets allongés de 500 à 700 nm, une température un peu plus basse de 70°C, des bâtonnets plus courts et enfin une température inférieure à 70°C des particules plutôt sphériques[21].

Comme dans le cas d'un temps de maturation très court, les changements importants de la taille et de la forme des particules vont notablement changer les proportions de chaque face exposée et on peut imaginer ici encore un effet potentiel sur l'activité catalytique de ces HAp.

c-3 Activité catalytique

De fait, d'après le **tableau II-6**, on constate que l'échantillon synthétisé à température ambiante (HAp-11) présente une activité catalytique nulle. Ainsi, si l'abaissement de la température permet de modifier considérablement les surfaces spécifiques, il ne permet pas pour autant d'augmenter la réactivité de surface. En outre il apparait que la surface spécifique, dont on cherche toujours optimiser la valeur pour la préparation de catalyseurs hétérogènes, n'est pas le seul paramètre, et sûrement pas le paramètre le plus pertinent à contrôler s'agissant des hydroxyapatites. Cela souligne que les effets conjoints d'une morphologie inadaptée et d'une stœchiométrie trop abaissée sont préjudiciables à la réactivité basique. Dans le cas de l'échantillon préparé à 60°C, malgré une stœchiométrie légèrement abaissée l'échantillon garde une activité qui s'inscrit dans la moyenne de l'activité des HAp classiques ce qui est peut-être du au fait que malgré un raccourcissement des particules, cet échantillon garde une morphologie à peu près classique.

En résumé, la température de 80°C semble justifiée : en dessous de 80°C les matériaux obtenus présentent non seulement une cristallinité abaissée, mais également des rapports Ca/P inférieurs à la valeur stœchiométrique. Les températures plus basses conduisent aussi à un changement de la morphologie des matériaux et notamment à un raccourcissement de la taille des particules. La combinaison de ces deux facteurs conduira à une diminution de l'activité catalytique des HAp.

d. Influence du traitement thermique

Le dernier paramètre étudié est l'influence du traitement thermique post synthèse. Certains évoquent que sous l'influence d'un traitement thermique la morphologie des HAp peut se modifier : les particules verront leur longueur réduite alors que leur épaisseur augmentera[1]. Néanmoins, le traitement thermique est nécessaire pour éliminer les résidus de précurseurs qui pourraient subsister à l'issue du lavage (d'autant plus nécessaires que la méthode choisie est une méthode de double décomposition) et une partie de l'eau adsorbée[22]. Les auteurs précisent également que la décomposition de la phase HAp débute dès 600°C [22] aussi une température inférieure est-elle recommandée.

Tanaka et al se sont eux demandés quel était l'effet du traitement thermique sur l'état de surface des matériaux et ont conclu que le traitement post synthèse impactait beaucoup la concentration des P-OH de surface. En effet sous l'effet du traitement thermique, dès 400°C pour Tanaka [6], seulement à partir de 700°C selon Kandori [34] ces P-OH de surface vont être en mesure de se deshydroxyler pour devenir des espèces P-O-P[6]. Sachant que les P-OH superficiels sont susceptibles d'intervenir sur les propriétés de surface en tant que sites acides de Brønsted de la HAp, on comprend alors que ce traitement thermique pourrait éventuellement avoir un impact sur l'activité catalytique de la HAp. Au vu des informations tirées de la littérature et sur la base d'étude ATD-ATG, un traitement à 350°C semble un bon compromis pour obtenir un système bien défini, permettre d'enlever les résidus de précurseurs et peut-être une partie des carbonates physisorbés sur les matériaux tout en évitant le frittage ou une possible transition de phase liée à une deshydroxylation du matériau. C'est également la température minimale envisageable pour un prétraitement du catalyseur avant la réaction de conversion de l'EtOH puisque cette réaction se fait entre 300 et 350°C.

d-1 Surface spécifique

Afin de cerner l'influence de ce paramètre, -après synthèse et séchage à 100°C en étuve-, plusieurs HAp ont été séparées en deux lots : un lot traité sous flux d'argon à 350°C et l'autre lot laissé tel quel après séchage.

Pour la première série de lots traités à 350°C, les caractérisations suivent les procédures habituelles (voir **annexe A-I-c**). En revanche pour la seconde série (sans traitement thermique à 350°C), le processus est un peu plus complexe. Pour ce qui est de l'évaluation de la surface spécifique, le protocole de mesure fait qu'usuellement, un traitement en température à 300°C est préférable pour favoriser un dégazage optimal de l'échantillon. Pour mesurer la surface du lot non calciné, un simple dégazage à 140°C

(température de mise en œuvre de la réaction du MBOH qui permettra de caractériser leur basicité par le MBOH) a été réalisé. Pour les deux séries de lots, les mesures de surfaces spécifiques sont très voisines, on considérera donc que le traitement thermique à 350°C n'impacte pas ou très peu la valeur de la surface spécifique.

De même, pour la mise en œuvre de la réaction de conversion du MBOH, les échantillons non traités à 350°C seront directement amenés à 140°C (à une vitesse de 5°C/min), température de la réaction, sans passer par le prétraitement in situ classique à 350°C. L'impact du traitement thermique sur la mesure de basicité de surface a ensuite été évalué sur deux échantillons stœchiométriques mais aussi pour un échantillon non stœchiométrique (**tableau II-7**).

| Nom | prétraitement (°C) | Ca/P | S _{BET} (m ² /g) | Conversion MBOH pour 1 m ² (%) |
|--------|--------------------|------|--------------------------------------|---|
| HAp-5 | 350 | 1.68 | 39 | 34 |
| | 140 | | 40 | 47 |
| HAp-13 | 350 | 1.68 | 44 | 14 |
| | 140 | | 36 | 24 |
| HAp-14 | 350 | 1.63 | 32 | 0 |
| | 140 | | 27 | 6.4 |

Tableau II-7 : Influence du traitement thermique sur la mesure de réactivité basique.

d-2 Activité catalytique

Pour tous les échantillons, et ce, indépendamment de leur stœchiométrie, l'absence de traitement thermique à 350°C se traduit par une augmentation de la conversion en MBOH. A ce stade, on peut s'interroger sur une possible influence du taux d'adsorbats résiduels en surface, eau moléculaire ou encore hydroxyles. On sait en effet que nombre de catalyseurs basiques sont sensibles au taux d'hydroxylation [35],[36],[37],[38],[39]. Dans ce cas précis, quelle pourrait être la nature des OH superficiels impliqués dans l'exaltation de la réactivité basique, augmentation du nombre d'OH d'origine structurale de type OH de colonne affleurant à la surface, formation d'OH adsorbés sur les ions calcium de surface, ou / et de nouveaux POH superficiels? Dans ce dernier cas, notons cependant que c'est la balance acide base de la paire impliquée dans la réactivité basique qui serait affectée puisque ces derniers OH ont plutôt un caractère acide.

Il faudrait alors comparer les états de surface d'un matériau séché à 100°C avec celui d'un matériau traité thermiquement in situ. Effectivement, les bandes relatives à l'eau résiduelle présentes après simple séchage disparaissent après traitement (**figures II-20**).

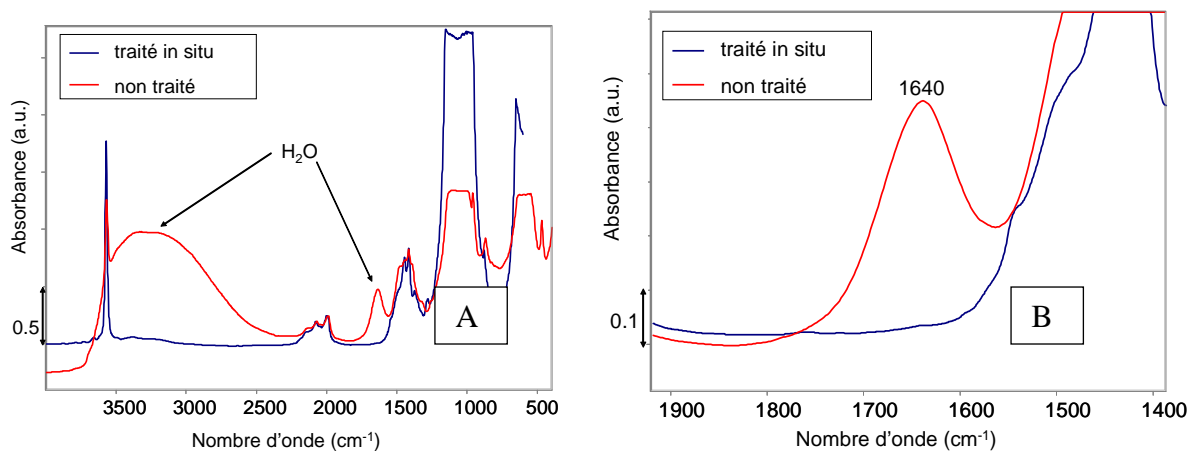


Figure II-20 : Influence du traitement thermique (spectre IR en transmission, pastille auto-supportée)

Par contre, comme déjà mentionné, il est impossible de comparer l'incidence du traitement thermique sur l'intensité des bandes ν_{OH} superficielles du fait de la déformation du spectre dans cette zone induite par la présence d'eau moléculaire (**figure II-21**). Par ailleurs, cela soulève la question de la signature IR des bandes OH ou POH de surface par rapport aux contributions de cœur qui sera traitée dans le chapitre IV.

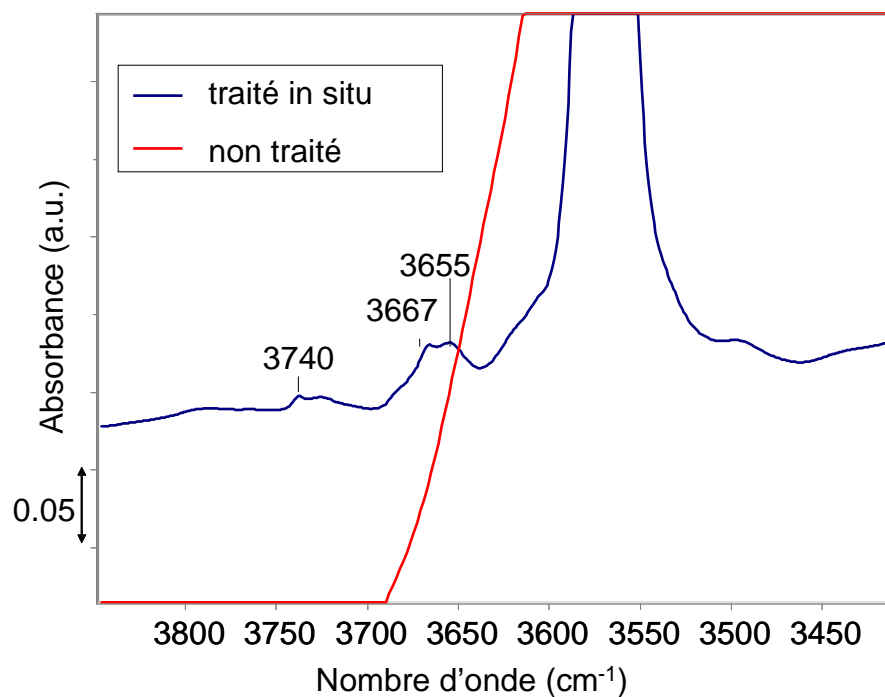


Figure II-21: Influence du traitement thermique sur la zone des ν_{OH} (zoom de la figure II-20A)

e. Conclusion

Il a donc été confirmé que tous les paramètres de synthèse considérés ont un impact non négligeable sur le matériau final obtenu et sur son activité catalytique. Plus le temps de maturation sera court et plus les matériaux obtenus seront sous-stœchiométriques et plus les particules sont petites et agglutinées. Une exposition moindre en surface des faces (100) est associée à une diminution de l'activité catalytique. De la même façon une température de synthèse trop basse conduit à des particules plus petites, moins cristallines et moins stœchiométriques et donc à moins d'activité. Une vitesse d'ajout trop rapide conduira également à plus grande dispersion de la taille des particules et, malgré l'obtention de matériaux stœchiométriques, l'activité est également diminuée. Il est donc clair que la stœchiométrie et la morphologie des matériaux sont les paramètres qui impactent fortement l'activité catalytique des HAp, aussi ce sont ces paramètres qu'il faut tenter de rationaliser.

D- Stœchiométrie.

Comme évoqué dans le chapitre I, la non stœchiométrie peut prendre différentes formes. On rappelle que la sous stœchiométrie peut avoir pour origine:

1) Un déficit en calcium qui serait contrebalancé par l'incorporation dans le réseau de la HAp d'ions HPO_4^{2-} ($\text{Ca}_{10-z}\square_{\text{Ca}z}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{OH})_{2-z}\square_{\text{OH}z}$).

2) Un mélange entre une phase de stœchiométrie plus basse (type OCP ou β -TCP) et la HAp qui ferait donc diminuer le rapport Ca/P global.

La sur-stœchiométrie quant à elle peut également avoir plusieurs explications :

1) Un mélange de phases avec une phase type $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ce qui augmenterait globalement le rapport Ca/P.

2) Une substitution par des carbonates en position B qui vont faire diminuer les nombre de PO_4 et donc augmenter le rapport Ca/P.

Aussi afin de comprendre l'impact de la non stœchiométrie sur le comportement général des HAp, nous allons nous poser la question de son obtention, de sa caractérisation et chercherons à préciser son impact sur l'activité basique de ces matériaux.

a. Sous stœchiométrie

a-1 Obtention de la sous stœchiométrie

Rapports Ca/P initiaux

Il est possible d'imaginer deux moyens pour obtenir une HAp sous-stœchiométriques : le plus immédiat et le plus évident est d'utiliser des rapports Ca/P de précurseurs inférieurs à

1.67. Les rapports Ca/P des solutions de départ (noté Ca/P_i) ont été fixés à 1,60 et à 1,63 afin de voir l'impact sur les rapports Ca/P des poudres finales (noté Ca/P_f).

Premièrement, les DRX ont pu confirmer que la seule phase cristalline identifiable pour ces échantillons est bien la phase hydroxyapatite. Deuxièmement, le **tableau II-8** rapporte l'influence du Ca/P_i sur le Ca/P_f.

| Nom | Ca/P _i | Ca/P _f |
|--------|-------------------|-------------------|
| HAp-15 | 1.60 | 1.63 |
| HAp-16 | 1.63 | 1.65 |

Tableau II-8: Influence du Ca/P_i sur le Ca/P_f HAp finales

Bien que toutes les HAp obtenues soient sous-stœchiométriques, il existe un décalage entre la proportion introduite en précurseur et la stœchiométrie de la HAp finale ce qui est en accord avec la thèse proposée par Tsuchida [33] qui propose que quel que soit le rapport initial des réactifs, on tende vers la formation de la phase la plus stable, c'est à dire une phase se rapprochant de la stœchiométrie. Par exemple, il rapporte également qu'un Ca/P_i de 1.50 conduira une poudre de Ca/P_f de 1.58 alors qu'un Ca/P_i de 1.80 donnera une poudre de Ca/P_f de 1.66.

De par un simple changement des quantités initiales il semble difficile d'obtenir des HAp présentant une sous stœchiométrie importante. En effet d'autres auteurs postulent que pour un ratio entre $1.50 < \text{Ca/P}_i < 1.67$, le rapport Ca/P_f ne dépendrait pas directement du Ca/P_i des réactifs mais que ce paramètre devrait être corrélé avec la température de synthèse ou mieux encore le pH de synthèse [40].

Influence du pH

Dans la littérature, le paramètre évoqué comme crucial pour l'obtention d'une HAp stœchiométrique est le contrôle du pH. Il est dit que le rapport Ca/P final augmente avec le pH [41] et que quelle que soit la méthode de synthèse le contrôle strict de la température et du pH de synthèse est nécessaire au contrôle de la stœchiométrie des matériaux.[42] Aussi, pour obtenir des matériaux non stœchiométriques, on privilégiera des pH plus acides.

Aussi l'influence du pH sur le Ca/P des HAp va être étudiée. Deux types de méthode de contrôle du pH ont été testées : 1) des synthèses effectuées sous pH_{stat} au cours desquelles le pH est suivi par un titrimètre qui va ajouter tout au long de la synthèse suffisamment de base ou d'acide pour maintenir le pH à la valeur fixée.2) une synthèse où le pH est fixé au

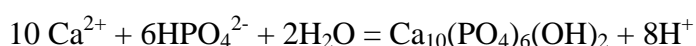
départ à une valeur basse et seuls trois ajouts successifs base sont fait au cours de la maturation.

| Nom | pH | Ca/P _i | Ca/P _f |
|--------|-------------------|-------------------|-------------------|
| HAp-17 | 5 _{stat} | 1.67 | 1.62 |
| HAp-18 | 6 _{stat} | 1.67 | 1.63 |
| HAp-19 | 7 _{stat} | 1.50 | 1.66 |
| HAp-20 | 7 | 1.60 | 1.37 |

Tableau II-9 : Influence du pH sur le rapport Ca/P

Le **tableau II-9** permet de voir que les HAp préparées à partir d'un rapport Ca/P_i stœchiométrique mais dans des conditions de pH bas (HAp-17 et HAp-18) présentent effectivement un rapport Ca/P_f diminué. Cela dit, la sous stœchiométrie n'est pas aussi importante qu'on aurait pu l'attendre de conditions de pH aussi bas. En effet pour un pH de 7 Tsuchida et al obtiennent des HAp de rapport Ca/P= 1.59 [33] alors que pour un pH de 5 nous obtenons une HAp de rapport Ca/P= 1.62.

Aussi, le seul pH ne suffisant pas à abaisser assez la stœchiométrie, un échantillon (HAp-19) combinant un Ca/P_i et un pH de synthèse bas a été synthétisé. Ici de manière assez surprenante, la HAp obtenue sera stœchiométrique. Bien que la température de synthèse relativement élevée de 80°C puisse avoir joué un rôle dans l'abaissement modéré de la stœchiométrie [40], la comparaison avec l'échantillon fait à cette même température mais sans contrôle du pH laisse à penser que ce phénomène serait plutôt du à l'ajout continu de base. En effet l'échantillon HAp-20 présente un Ca/P=1.37. L'hypothèse qui a été faite est que lorsque le pH n'est pas contrôlé, au cours de la formation de la HAp, le nombre de H⁺ libérés (voir équation) est trop important, à ces pH là, pour être simplement neutralisé par les quantités de bases initialement introduites dans les solution de départ ainsi que par les 3 ajouts successifs d'1mL de base concentrée.



La libération non compensée d'ions H⁺ va favoriser la formation d'ions HPO₄²⁻, plus stables aux bas pH que leur homologues PO₄³⁻[41]. On comprend alors qu'on obtient plus facilement des HAp sous stœchiométriques à bas pH.

Ici, les ajouts continus de base empêchent d'obtenir des stœchiométries très inférieures à 1.67. Par contre, en l'absence de ces apports, malgré un pH initial de 7, le pH final mesuré à froid n'est que de 3.8, ce qui aboutit à un rapport Ca/P de fait très faible de 1,37. Ceci dit,

cette valeur n'est plus compatible avec la formulation d'une HAp non stœchiométrique, et oriente alors vers un mélange avec une phase de type OCP.

a-2 Caractérisation de la sous stœchiométrie

Une fois le rapport Ca/P inférieur à 1.67 obtenu, il faut maintenant trouver des moyens efficaces de préciser l'origine de cette sous stœchiométrie globale, i) mélange avec une phase de stœchiométrie plus basse, la plus probable étant la OCP, ii) un déficit en calcium compensé par une substitution de réseau par des ions HPO_4^{2-} .

Recherche de la présence d'une phase OCP

D'après la littérature, la phase OCP se caractérise par un diffractogramme de DRX légèrement différent de celui de la HAp (**annexe A-I-a-3**) et par une morphologie des particules en forme de plaquettes. Dans l'objectif de mettre éventuellement en évidence ces caractéristiques dans nos échantillons sous stœchiométriques, on a préalablement volontairement préparé un échantillon témoin d'octacalcium phosphate $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Synthèse de la OCP

Une solution aqueuse $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($[\text{Ca}] = 0.133 \text{ mol.L}^{-1}$) est ajoutée instantanément à une solution de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($[\text{P}] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$). Ce mélange ($\text{pH}=5$) est porté à 60°C sous une atmosphère d'azote et le chauffage est prolongé 2h. L'échantillon est alors centrifugé puis lavé plusieurs fois à l'eau distillée avant d'être transféré dans un bécher et séché à 100°C toute la nuit. Après séchage, l'échantillon sera séparé en deux lots : une partie du précipité est laissé tel quel, l'autre subissant le même traitement thermique que celui appliqué dans nos synthèses de HAp : traitement thermique dans un réacteur en U, sous un flux d'argon de débit 150 mL.min^{-1} , la température étant progressivement élevée de 20°C à 350°C (5°C.min^{-1}), puis maintenue à 350°C pendant 90 minutes .

Le matériau obtenu présente une stœchiométrie de 1.37 soit une valeur légèrement supérieure à la valeur nominale du rapport Ca/P de la phase OCP, soit 1.33, mais similaire à celle obtenue dans la section précédente pour l'échantillon HAp-20.

DRX

Le diffractogramme (**figure II-22**) permet de voir que l'échantillon non calciné présente bien la structure caractéristique de la OCP [43] (ICDD pattern 00-044-0778(I)) qui malgré une grande proximité avec le diffractogramme d'une HAp présente un pic

supplémentaire à $2\theta=4.8^\circ$ (encart **figure II-22**) et à l'inverse, ne présente pas le pic à $2\theta=10.8^\circ$ caractéristique de la seule HAp.

Par contre, la OCP traitée en température a perdu la structure cristalline OCP et son réseau est devenu bien plus similaire à celui de la HAp, ce qui confirme l'instabilité thermique de la structure OCP [43]. Ceci est cohérent avec la littérature qui dit que la structure OCP est un empilement de couches : une couche de type apatite alternée avec des couches hydratée rendant la transition HAp/OCP thermodynamiquement favorable [44].

On comprend ainsi que par simple DRX il serait malaisé de détecter un mélange OCP/HAp car les deux diffractogrammes se ressemblent trop, d'autant plus que les échantillons considérés ont tous été traités thermiquement. Le mélange de phases est néanmoins la seule explication plausible et avérée par la DRX pour l'échantillon HAp-20, pour lequel le rapport Ca/P est même inférieur à la sous-stœchiométrie maximale dont la HAp peut s'accommoder, soit $Ca/P=1.50$.

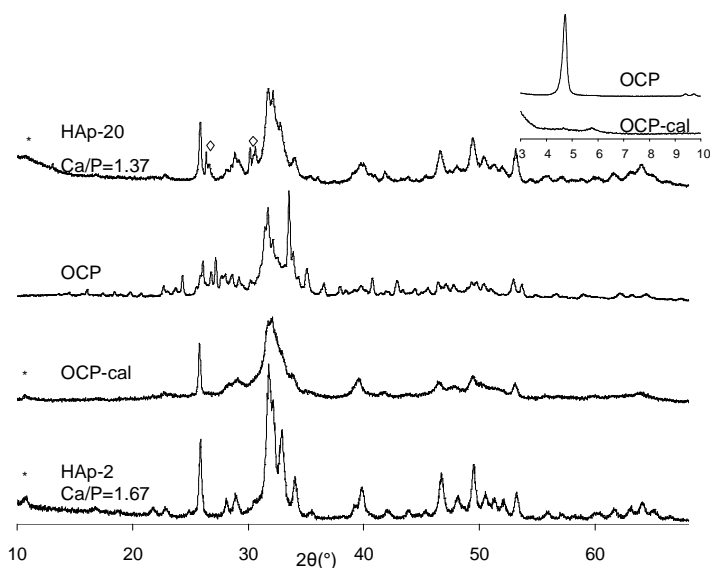


Figure II-22: Influence du traitement thermique sur la structure cristalline de la OCP , la HAp-2 servant de référence.

Morphologie

La **figure II-23** souligne que l'échantillon OCP calciné conserve majoritairement la morphologie typique de la OCP, avec la présence de plaquettes, mais aussi celle de quelques bâtonnets allongés caractéristiques de la phase HAp. Ceci indique que le traitement thermique a initié la transformation de la OCP en HAp.

Ainsi, contrairement aux DRX, le suivi de la morphologie des échantillons sous stœchiométriques pourrait mettre en évidence la présence d'un mélange de phases.

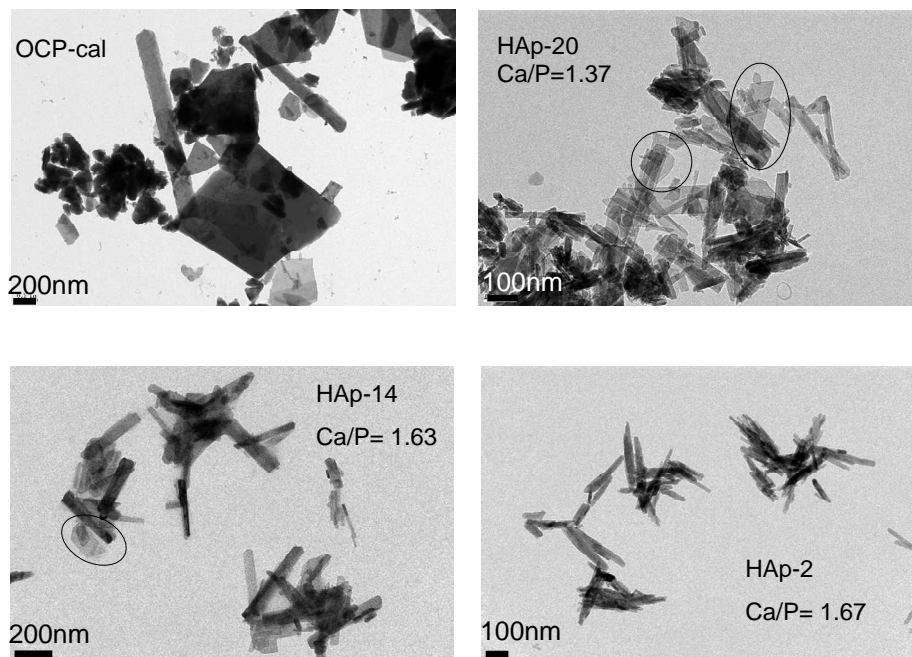


Figure II-23 clichés TEM d'une OCP traitée thermiquement et de HAp de stœchiométries variables.

De fait, dans le cas de l'échantillon HAp-20 de rapport Ca/P=1.37, même si l'effet est moins manifeste que dans le cas de la référence OCP, il reste quelques particules plus larges et plus allongées que des bâtonnets, qui pourraient être associées à la présence d'une phase OCP. Il en va de même pour l'échantillon HAp-14 (Ca/P=1.63) : bien qu'il existe visiblement une différence de morphologie avec l'échantillon stœchiométrique HAp-2, il n'existe pas assez de ressemblance avec la morphologie typique de la OCP pour pouvoir conclure sans le moindre doute à un mélange de phases.

Recherche de la présence de HPO_4^{2-}

Pour compléter ces données de morphologie, il convient de rechercher une évidence de la présence d'ions HPO_4^{2-} , même si celle-ci ne présume pas de l'origine de la sous stœchiométrie. En effet, s'il est évident que la substitution par des ions HPO_4 dans la structure de la HAp devrait se traduire par l'apparition de contributions IR liées à ces espèces, la OCP de formulation $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ devrait elle aussi conduire à une signature IR assez similaire.

Si des contributions IR de faible intensité observées dans un massif entre 3650 et 3700 cm^{-1} sont souvent attribuées à la présence de POH, [3] aucune étude quant à leur origine surfacique ou de cœur ne sont relatées et ce point sera abordé dans le chapitre IV. Par contre, une diminution du rapport Ca/P s'accompagnerait d'une part de l'augmentation de l'intensité relative de la bande à 870 cm^{-1} caractéristique des HPO_4^{2-} et d'autre part d'une augmentation

de la quantité d'eau du structure et de la diminution de la quantité d' OH^- de colonne.[15] D'autres auteurs situent la bande qui serait caractéristique des HPO_4^{2-} à 875 cm^{-1} soulignant néanmoins que cette bande est très proche d'une bande ν_2 des ions carbonates qui sortirait à 872 cm^{-1} [4] alors qu'Antonakos précise que selon la substitution de type A ou B, cette bande peut être située respectivement à 880 cm^{-1} et 872 cm^{-1} [45]. Aussi il sera peut être difficile de discriminer dans cette région du spectre infra rouge la signature des HPO_4^{2-} de celles des carbonates. Évoquons aussi que, comme dans le cas des carbonates (chapitre I), les différences de quelques cm^{-1} dans les bandes reportées par les différents auteurs pourraient être liées à des conditions d'enregistrement différentes ou même à une différence de résolution.

Les spectres infrarouges de trois échantillons de stœchiométries différentes ont été comparés. Malgré une sous-stœchiométrie très importante, et donc possiblement une quantité de HPO_4 importante, la HAp-20 (Ca/P=1.37) a été écartée de l'étude car son spectre IR est trop peu résolu. La **figure II-24** présente donc les spectres infra rouge obtenus sur pastille auto-supportée non traitée en température de deux HAp sous stœchiométriques. A titre de comparaison, le spectre d'une HAp classique et stœchiométrique est également reporté. Les spectres ont tous été normalisés sur les bandes de combinaison des PO_4 de structure pour permettre la comparaison des intensités des bandes.

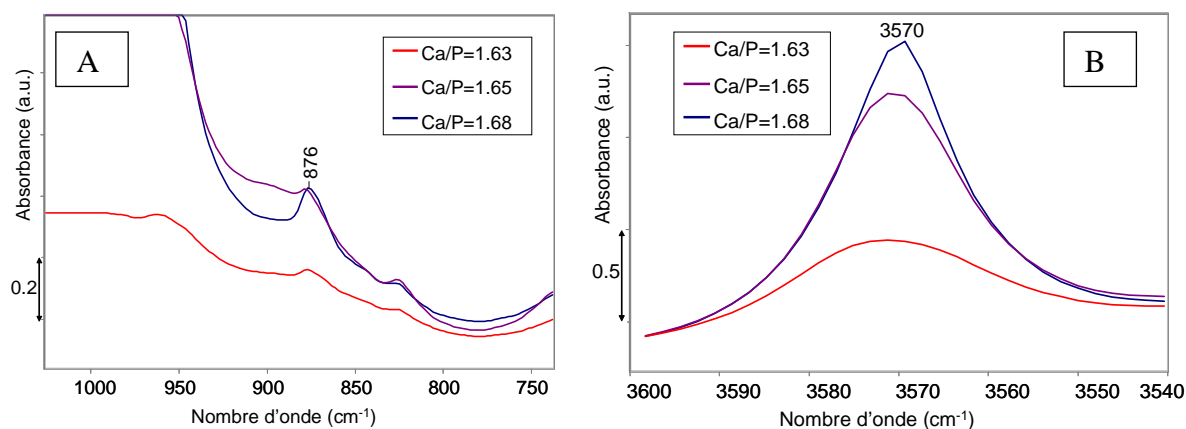


Figure II-24: Spectre IR en transmission de HAp de stœchiométries variables en pastilles autosupportés (HAp-15, HAp-16, HAp-5)

L'intensité de la bande à 876 cm^{-1} , associée selon Markovic à une contribution des HPO_4 , [4] ne corrèle pas du tout avec la stœchiométrie de matériaux : la bande la plus intense est obtenue pour le matériau stœchiométrique alors qu'elle est très peu intense pour le matériau qui présente le plus bas Ca/P. Même si on ne peut exclure que la normalisation réalisée sur les bandes de combinaison des PO_4 ne soit pas parfaite, du fait qu'on n'est peut

être en présence d'un mélange de phases, (cette correction n'impacte cependant que très peu l'intensité du spectre), on peut douter à ce stade que cette bande soit à associer à des groupements HPO_4 , et l'hypothèse privilégiée qui sera pourtant à confirmer, est que cette bande est plutôt caractéristique des carbonates et on s'y intéressera plus amplement dans le chapitre IV.

En revanche l'intensité de la bande OH, elle, semble bien être en adéquation avec l'évolution du rapport Ca/P : plus le rapport Ca/P est faible et plus l'intensité de cette bande l'est également. Néanmoins, au vu des différences importantes qui existent entre les échantillons stœchiométriques classiques, il faut être prudent car il est possible que cette corrélation ne se vérifie peut-être pas systématiquement.

a-3 Impact sur la catalyse

Une des hypothèses faites pour expliquer la réactivité particulière des HAp serait éventuellement l'implication des hydroxyles dans la basicité, aussi on peut se demander quelle influence peut avoir la sous-stœchiométrie qui conduit a priori à une diminution de la quantité d'hydroxyle, phénomène vérifié en IR.

Dans le cas des quatre premiers échantillons, la sous stœchiométrie est suffisamment importante ($\text{Ca/P} \leq 1.63$) pour provoquer une diminution importante de l'activité catalytique par rapport à l'échantillon stœchiométrique de référence (**tableau II-10**)

| Nom | Conversion MBOH pour 1 m ² (%) | Ca/P _f | Ca/P _i | pH |
|--------|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| HAp-20 | 0 | 1.37 | 1.60 | 7 |
| HAp17 | 0 | 1.62 | 1.66 | 5 _{Stat} |
| HAp-14 | 3 | 1.63 | 1.66 | 6 _{Stat} |
| HAp-15 | 6 | 1.63 | 1.60 | 10 |
| HAp-16 | 45 | 1.65 | 1.63 | 10 |
| HAp-2 | 49 | 1.67 | 1.67 | 10 |

Tableau II-10: Impact de la sous-stœchiométrie sur l'activité basique.

Cela pourrait s'expliquer par le fait que le phénomène de non stœchiométrie résulte d'un déficit en Ca^{2+} qui s'accompagne d'un départ de OH^- couplé à une protonation des groupes PO_4^{3-} ($\text{Ca}_{10-Z}(\text{HPO}_4)_Z(\text{PO}_4)_{6-Z}(\text{OH})_{2-Z}$). Aussi quel que soit la nature du site basique envisagé –phosphate ou hydroxyle- le nombre de sites basiques potentiels du matériau est diminué au profit de nouveau sites acides ce qui pourrait assez logiquement

résulter en une diminution de l'activité catalytique. Dans le cas particulier de l'échantillon HAp-16, le faible écart à la stœchiométrie et surtout son activité non impactée sont probablement dues au choix des paramètres de synthèse, tout d'abord le Ca/P_i a été choisi relativement proche de la valeur stœchiométrique, et le pH n'a pas été altéré, il est donc possible que les conditions soient restées trop proches de celles de la synthèse classique pour obtenir un écart à la stœchiométrie suffisamment important pour avoir un vrai impact sur la catalyse.

b. Sur-stœchiométrie

b-1 Obtention de la sur-stœchiométrie

Bien que dans la littérature, la sur-stœchiométrie soit le plus souvent obtenue par l'utilisation de $Ca/P_i > 1.67$ [46],[47], on a vu que dans le cas de la sous-stœchiométrie que ce paramètre impacte moins fortement la stœchiométrie finale que le pH. Or certains rapportent, avoir obtenu, par méthode hydrothermale réalisée en présence d'urée, des HAp de rapports Ca/P compris entre $1.74 < Ca/P_f < 1.76$ sans changer les Ca/P_i [48]. Ils se basent sur une modification des profils de température afin de changer la manière dont l'urée va se décomposer dans le mélange : en effet la décomposition de l'urée est induite thermiquement et une variation de la température va donc changer la vitesse de décomposition, donc la quantité d'ammoniac libéré donc le pH de la solution. De plus, l'urée se décomposant progressivement au cours de la synthèse, on se trouve face à un apport continu de base, comme c'est le cas dans l'utilisation du pHstat dans notre méthode de co-précipitation. Ceci nous a incité à utiliser l'approche pHstat (elle permet un apport continu de base) qui reproduite ici avec un pH élevé pourrait, tout en conservant le principe de notre protocole de synthèse, nous approcher de la méthodologie décrite par ces auteurs pour obtenir des HAp sur-stœchiométriques.

| Nom | pH _{Stat} à 80°C | Ca/P |
|--------|---------------------------|------|
| HAp-21 | 9.5 | 1.79 |
| HAp-22 | 8.5 | 1.76 |
| HAp-23 | 8.5 | 1.70 |
| HAp-24 | 7.5 | 1.73 |
| HAp-25 | 7 | 1.71 |

Tableau II-11 : Correspondance entre les pH de synthèse et les stœchiométries finales des HAp

Les matériaux obtenus selon cette méthode (**tableau II-11**) sont effectivement sur-stœchiométriques avec des rapports Ca/P allant de 1.70 à 1.79. Il semblerait néanmoins qu'il

n'y ait pas de lien évident entre les différentes valeurs de pH utilisées et les stœchiométries obtenues : un pH 8.5 conduisant à une stœchiométrie de 1.76 et de 1.70.

b-2 Caractérisation de la sur-stœchiométrie

Pour expliquer l'origine de la sur-stœchiométrie, on rappelle que les hypothèses proposées sont un mélange de la phase Ca(OH)_2 avec la phase HAp ou encore l'incorporation de carbonates au sein de la structure de la HAp. Dans le cas d'un mélange de phases, le premier réflexe est de vérifier les diffractogrammes des différents matériaux pour voir s'il est possible de distinguer Ca(OH)_2 ou encore CaO qui pourrait se former lors des traitements thermiques. Aucune de ces phases n'est détectée par DRX, ni après simple séchage, ni après traitement thermique à 350°C , ni même consécutivement à un traitement à 500°C . Ainsi, si ces phases existent, peut être sont elles en quantité insuffisante pour être détectées, ou encore sont elles sous forme amorphe.

On a alors recherché la signature de ces phases par infra rouge. Dans la littérature des matériaux sur-stœchiométriques de ratio $1.67 < \text{Ca/P} < 1.73$ ont été préparés en chauffant une HAp en mélange avec du CaCO_3 et leur formation est associée à l'apparition de nouvelles bandes IR, notamment pour la plus intense à 3544 cm^{-1} mais aussi à $745, 715$ et 680 cm^{-1} [15]. L'intensité de ces bandes augmente lorsque le rapport Ca/P augmente tandis que les bandes classiques de la HAp à 3570 et 630 cm^{-1} diminuent en intensité. Même s'il n'est fait aucune mention de l'attribution précise de ces nouvelles bandes, on pourra remarquer que cette bande n'est à priori pas attribuable à la présence de Ca(OH)_2 . [49] Par ailleurs, pour une HAp de $\text{Ca/P}=1.82$, Milev et al rapportent l'apparition d'une bande (non montrée) à 3644 cm^{-1} après chauffage à 800°C , qu'ils attribuent à la présence de Ca(OH)_2 [47]. Il est néanmoins surprenant que ces auteurs ne citent qu'une seule des 11 bandes associées à Ca(OH)_2 , d'autant plus que cette contribution de Ca(OH)_2 n'est pas la plus persistante en température (disparition au-delà de 250°C) [49]. Plus généralement, on peut se questionner sur la stabilité de Ca(OH)_2 en température [35], l'existence d'une phase Ca(OH)_2 à 800°C est assez critiquable. Les hydroxyles superficiels en surface de CaO (connus pour être stables à haute température) n'ont pas non plus de signature IR concordante avec la bande mentionnée à 3644 cm^{-1} . [35]

C'est pour ces raisons que l'on va envisager deux traitements thermiques différents des matériaux sur-stœchiométriques : un traitement à 350°C sous flux où l'on va plutôt se concentrer sur les bandes qui pourraient être liées au Ca(OH)_2 et un traitement à 750°C sous

flux où l'on s'intéressera principalement à rechercher des contributions OH associées aux hydroxyles superficiels de CaO.

Compte tenu du fait que nous avons proposé que selon le degré de sur-stœchiométrie son origine pourrait être différente, il a été décidé de tester un échantillon de sur-stœchiométrie modérée Ca/P=1.70 et un échantillon de forte sur-stœchiométrie Ca/P=1.79

Traitement à 350°C

Dans le cas d'un traitement à 350°C pour une sur-stœchiométrie modérée Ca/P=1.70 aucun changement important n'est noté par rapport à un spectre de HAp stœchiométrique pris à la même température. Les deux bandes à 3376 et 3181 cm^{-1} ne correspondent pas à des contributions Ca(OH)_2 et sont présentes aussi bien sur la HAp stœchiométrique que sur la HAp de rapport Ca/P=1.70 ce qui prouvent qu'elles ne sont pas liées à la sur-stœchiométrie. Elles ne sont pour l'instant pas attribuables. (**figure II-25A**).

En revanche dans le cas de la HAp de ratio Ca/P=1.79 apparaît très clairement une nouvelle bande large à 3291 cm^{-1} alors que les deux bandes citées précédemment ont disparu (**figure II-25A**). Bien que la bande à 3291 cm^{-1} soit citée dans la littérature comme caractéristique de Ca(OH)_2 [49], ce n'est que l'une des 11 contributions attendues l'hydroxyde de calcium. Il apparaît difficile de confirmer la présence de Ca(OH)_2 sur la base de la présence de cette seule bande. D'ailleurs, elle ne correspond pas non plus à la bande OH résultant de la dissociation d'eau accompagnant la formation d'oxyapatite pointée, elle, aux alentours de 3100 cm^{-1} (voir section **B-b-3-iii**). Il demeure à ce stade difficile de conclure sur la nature de cette bande.

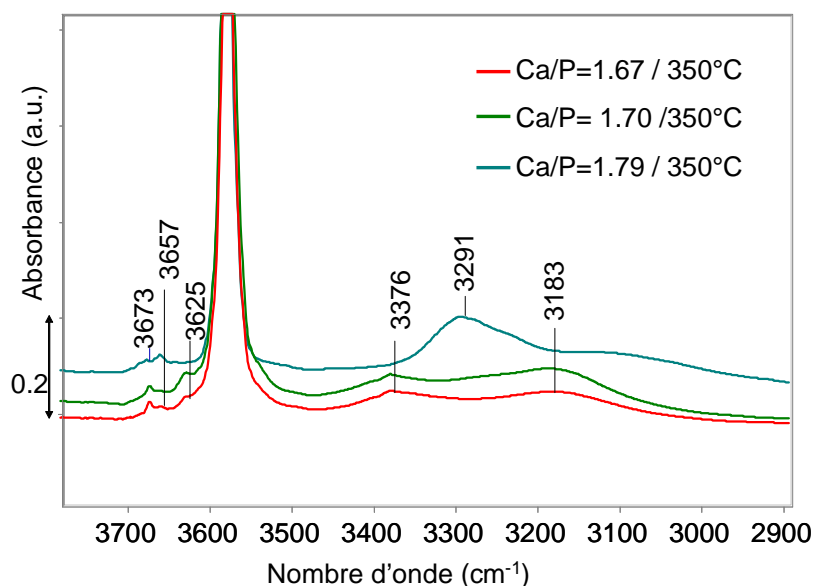


Figure II-25A: Spectres IR en transmission (pastilles autosupportées) dans la zone des hydroxyles de HAp de différentes stœchiométries traitées à 350°C

Traitement à 750°C

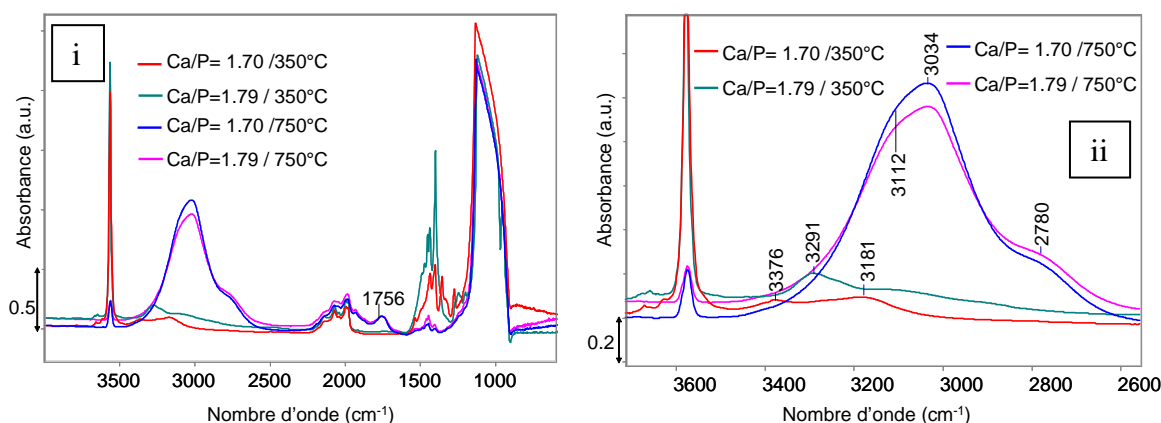


Figure II-25 B : Spectres IR en transmission (pastilles autosupportées) global (i) dans la zone des hydroxyles (ii) de HAP sur-stœchiométriques traitées à 350°C et 750°C

Après traitement à 750°C les deux HAP vont se comporter de la même façon et les spectres vont évoluer de manière significative (**figure II-25Bii**). Tout d'abord une bande très large et multi-composante va apparaître autour de 3034 cm⁻¹ qui comporte des épaulements à 2780 cm⁻¹ et à 3112 cm⁻¹. Au vu des nombres d'onde cette bande n'est pas caractéristique de CaO mais semble être le pendant de la bande à 3100 cm⁻¹ observée par chauffage à 600°C d'une HAP stœchiométrique qui pourrait être liée à la formation d'oxyapatite. Le fait que dans le cas des HAP sur-stœchiométrique il soit probable qu'il préexiste un mélange de phases explique peut-être les épaulements : à quelles contributions donnerait lieu de l'eau dissociée sur un mélange HAp/CaO/oxyapatite ? De plus on voit beaucoup plus distinctement que pour les HAP stœchiométrique une bande qui se forme vers 1756 cm⁻¹ (**figure II-25Bi**)

Le chauffage à 750°C a également un impact important sur les bandes carbonates et la bande des hydroxyles : la quantité de ces deux espèces diminue drastiquement (**figure II-26A et II-26B**)

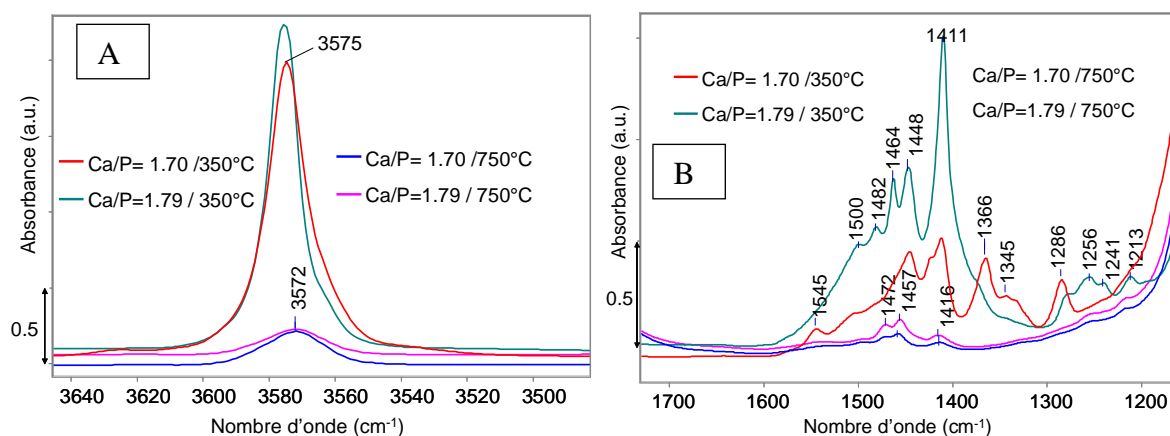


Figure II-26: Zoom dans la zone des hydroxyles (A) et des carbonates (B)

La diminution de l'intensité de la bande associée aux hydroxyles de colonne corrélée à l'apparition de la bande vers 3100 cm^{-1} accreditte la thèse de la formation d'oxyapatite qui produit de l'eau par deshydroxylation des OH de structure. Il semblerait que la sur-stœchiométrie amplifie le phénomène ou abaisse la température de transition vers la phase oxyapatite. De plus la disparition des carbonates va également dans le sens d'une restructuration profonde du matériau. On remarquera néanmoins qu'aucune différence notable n'a pu être identifiée au niveau des intensités des bandes carbonates entre un échantillon classique et un échantillon sur-stœchiométrique (**figure II-26B**).

En résumé, les spectres IR en transmission sur pastille auto-supportée enregistrés après traitement à 350°C (ou 750°C) des HAp-21 et HAp-23 (non montrés) ne présentent aucune bande qui pourrait être caractéristique de la présence de CaO et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Néanmoins on constate que lors d'un traitement à 350°C , si l'échantillon de faible sur-stœchiométrie ($\text{Ca}/\text{P}=1.70$) va présenter un comportement similaire à celui de la HAp stœchiométrique, à l'inverse la HAp de forte sur-stœchiométrie va présenter une bande à 3291 cm^{-1} qui n'existe pas sur les deux autres laissant supposer que les deux types de sur-stœchiométrie pourraient avoir une origine différente. A 750°C quelle que soit la hauteur de la sur-stœchiométrie, la croissance très importante d'une bande vers 3100 cm^{-1} accompagnée de la diminution drastique de la contribution des OH de colonne semble indiquer la formation d'oxyapatite et ce dans des proportions beaucoup plus importante que pour la HAp stœchiométrique. Il semblerait que la sur-stœchiométrie amplifie le phénomène ou abaisse la température de transition vers la phase oxyapatite.

Malgré toute ces observations qui tendent à prouver un comportement différent des matériaux sur-stœchiométriques, cette dernière n'a pas pu être mise en évidence pour l'instant dans nos matériaux autrement que par l'analyse chimique.

b-3 Impact en catalyse

Le **tableau II-12** rapporte l'influence de la sur-stœchiométrie sur la conversion basique en MBOH. La première remarque est que la gamme d'activité est très variable et que le pH de synthèse ne semble pas être un facteur d'influence de la réactivité. En revanche deux classes semblent émerger : 1) des matériaux de sur-stœchiométrie très élevée $\text{Ca}/\text{P} > 1.75$ qui présentent une activité classique ou très supérieure par rapport au matériau de référence, 2) des matériaux de sur-stœchiométrie moins importante ($1.70 < \text{Ca}/\text{P} < 1.73$) qui présente une activité diminuée.

| Nom | Conversion MBOH pour 1 m ² (%) | Ca/P | pH à 80°C |
|--------|---|------|---------------------|
| HAp-21 | 81 | 1.79 | 9.5 _{stat} |
| HAp-2 | 39 | 1.67 | 10 |
| HAp-22 | 43 | 1.76 | 8.5 _{stat} |
| HAp-25 | 26 | 1.71 | 7 _{stat} |
| HAp-24 | 23 | 1.73 | 7.5 _{stat} |
| HAp-23 | 19 | 1.70 | 8.5 _{stat} |

Tableau II-12 : Influence de la sur-stœchiométrie sur la réactivité basique.

Bien qu'il ait été impossible de mettre en évidence les deux origines proposées de la sur stœchiométrie (mélanges de phase Ca(OH)₂ ou CaO, ou substitution par des carbonates), on peut néanmoins souligner que ces deux propositions permettent une rationalisation des deux types de comportements observés en catalyse.

En effet, une sur-stœchiométrie peu importante ($1.70 < Ca/P < 1.73$) pourrait être associée à la présence de carbonates de type B selon la formulation $(Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x})$. Sans préjuger de la nature des sites basiques, le nombre d'OH et/ou de PO₄ est abaissé, et conduit, en cohérence, à une diminution de la réactivité basique. On se retrouve alors dans le même cas de figure que pour une sous stœchiométrie, bien que la diminution d'activité puisse être moins grande sachant que les carbonates sont également de potentielles bases faibles, mais peut être moins apte à interagir avec le site acide correspondant au sein d'une paire acide base.

Dans le cas d'une sur-stœchiométrie très importante ($Ca/P > 1.75$), il est plus compliqué d'envisager la seule action des carbonates car bien qu'une substitution totale de type B puisse conduire au maximum à une stœchiométrie de 1.80 ($Ca_9(PO_4)_5(CO_3)_1(OH)$), la probabilité de cette substitution totale reste faible, aussi dans ces cas de $Ca/P > 1.75$, la présence d'un mélange de phase est d'autant plus probable que le rapport Ca/P est élevé. Il se trouve que le CaO hydroxylé davantage encore que le Ca(OH)₂ présente un très haut niveau de conversion basique pour le MBOH ce qui pourrait expliquer cette activité augmentée[35]. Afin de valider cette proposition, il serait intéressant de soumettre ces échantillons très sur-stœchiométriques à une réaction dans laquelle la HAp se montre sélective alors que le CaO ne l'est pas, telle que la conversion de l'EtOH. (Chapitre VI)

Bilan

La stœchiométrie est donc un paramètre qui a une grande influence sur l'activité basique des HAp et dont l'obtention dépend majoritairement du contrôle du pH. Que l'on soit face à une sous-stœchiométrie ou à une sur-stœchiométrie, la cause de ces écarts est 1) soit un mélange de phases, OCP ou CaO /Ca(OH)₂ respectivement, 2) soit une substitution par des ions de charge différente, HPO₄²⁻ ou CO₃²⁻. Si une sous-stœchiométrie conduit toujours à un abaissement de la réactivité, d'autant plus important que le rapport Ca/P est bas, le cas de la sur-stœchiométrie dépend de son origine et peut soit conduire à une augmentation de l'activité soit l'abaisser.

E- Morphologie.

En faisant varier les différents paramètres de synthèse (température de synthèse, temps de maturation) il a été noté que la morphologie des HAp obtenues pouvait être impactée de manière assez importante. L'enjeu est donc maintenant de comprendre quel est l'impact de la morphologie sur les propriétés de la HAp et de rationaliser en quoi le changement de morphologie peut entraîner un changement dans l'activité basique de la HAp.

a. Urée et synthèse en vasque clos

a-1 Urée

Dans la littérature il a été évoqué que le fait d'ajuster le pH rapidement par ajout d'ammoniac ou de l'ajuster lentement par décomposition thermique de l'urée conduisait à des stœchiométries différentes mais aussi à des morphologies différentes [50]. Des synthèses à l'urée pourraient alors présenter le double avantage de pouvoir modifier la morphologie des particules tout en conservant des HAp stœchiométriques ce qui n'était pas le cas avec des temps de maturation courts ou des températures de synthèse basse. En effet, on peut faire l'hypothèse qu'une régulation plus efficace du pH pourrait être atteinte grâce à l'apport continu de base qu'apporte la décomposition lente de l'urée dans le milieu réactionnel [23]. Il serait alors possible de décorrélérer l'action de la stœchiométrie de celle de la morphologie.

Les synthèses qui utilisent cette décomposition sont généralement réalisées par méthode hydrothermale, qu'en est-il de l'apport d'urée par précipitation ? Pour le savoir deux méthodes sont utilisées :

1) Une méthode en vasque clos proche de la littérature et adaptée du mode opératoire proposé par Wu et al [50] : une solution aqueuse Ca(NO₃)₂.4H₂O (avec [Ca]= 0.216 mol.L⁻¹) est ajoutée à solution aqueuse de NH₄H₂PO₄ (avec "[P]" = 0.130 mol.L⁻¹) puis le pH du

mélange est ajusté à pH 8 par l'ajout de NH₃ concentré. Il se forme alors un précipité blanc. Le précipité est introduit dans un réacteur thermostaté et porté à 80°C. Une fois cette température atteinte, une solution aqueuse de (NH₂)₂CO ([N]= 2mol.L⁻¹) est ajoutée au milieu réactionnel, le mélange est agité à 80°C pendant 5heures.

Ces 5 heures écoulées, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante et est centrifugé afin de récupérer le précipité blanc. Le solide est ensuite lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis transféré dans un bécher et séché à 100°C toute la nuit.

2) La méthode classique au cours de laquelle sera simplement ajoutée à la solution de calcium 50 mL d'une solution d'urée à 2 mol.L⁻¹ et où le pH des deux solutions [Ca] et [P] sera ajusté à 8 et non à 10 car le pH maximum obtenu par décomposition thermique de l'urée à 80°C est pH 8. Le **tableau II-13** donne les caractéristiques des deux matériaux obtenus par ces deux méthodes. Dans les deux cas, les matériaux obtenus ont été traités thermiquement à 350°C sous argon.

| échantillon | Méthode de synthèse | pH final | S _{BET} (m ² /g) | Ca/P |
|-------------|---------------------|----------|--------------------------------------|------|
| HAp-26 | ballon | 4.7 | 62.5 | 1.52 |
| HAp-27 | Vase clos | 8 | 93 | 1.68 |

Tableau II-13: Caractéristique de synthèse et des HAp faites avec ajout d'urée.

Pour la synthèse faite en ballon sous reflux, les quantités d'ammoniac produites par la décomposition de l'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$) ne sont pas suffisantes pour maintenir un pH raisonnable pour ce type de synthèse. Compte tenu de la température élevée (80°C) et du flux d'azote, il est difficile de maintenir un pH constant et une fraction importante de base est perdue sous forme d'ammoniac gazeux. Aussi il n'est pas surprenant de constater une sous stœchiométrie très marquée de cet échantillon. De fait la morphologie de cet échantillon est très différente de celle des standards et présente à la fois des plaquettes proches de celles de la phase OCP et de petites particules très agglomérées (**figure II-27A**). Dans le cas de cet échantillon un mélange de phase HAp/OCP est donc très probable.

En revanche pour la synthèse réalisée en vase clos, le pH étant resté proche de 8, le catalyseur obtenu est stœchiométrique mais sa surface spécifique est supérieure à celles obtenues selon le protocole classique. Cela pose la question de la morphologie de ce matériau : en effet une surface spécifique aussi grande laisse supposer des particules plus petites, or jusque là, ce changement de morphologie s'accompagnait d'un abaissement de la stœchiométrie.

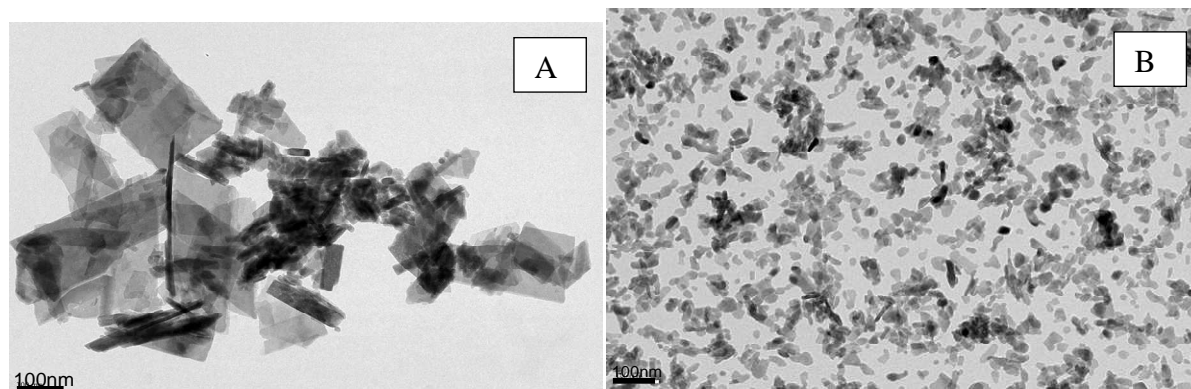


Figure II-27: Images TEM de HAp préparées avec ajout d'urée en ballon (A) et en vasque clos (B)

En effet, comme le montre la **figure II-27B**, les particules obtenues mesurent ~ 25 nm et présentent une morphologie relativement arrondie. Aussi a-t-on ici une illustration que la morphologie peut-être décorrélée de la stœchiométrie et il sera donc intéressant de mesurer l'activité catalytique d'un tel matériau.

Néanmoins, deux paramètres de synthèses ayant été changés simultanément, la modification de morphologie survenue sans altération de la stœchiométrie est elle à associer à l'influence de l'urée ou celle de la mise en œuvre de la réaction en réacteur clos thermostaté ?

a-2 Vasque clos

Aussi des synthèses en enceinte close sans urée ont été effectuées ce qui présentera le double avantage de vérifier si ce type de synthèse a effectivement un impact sur la morphologie, mais aussi d'avoir un meilleur contrôle du pH. En effet, si l'on part du principe que l'évaporation de l'ammoniac conduit à une variation du pH au cours de l'opération, alors une synthèse en milieu clos devrait pouvoir se maintenir au pH voulu pendant les 5 heures du processus de maturation.

| Nom | pH initial | pH final | Ca/P | Surface spécifique (m ² /g) |
|--------|------------|----------|------|--|
| HAp-28 | 10.05 | 9.64 | 1.61 | 91 |
| HAp-29 | 8.97 | 8.64 | 1.66 | 78 |

Tableau II-14: Caractéristique des synthèses et des HAp faites en vasque clos (en présence de NH₃)

D'après les résultats reportés dans le **tableau II-14**, malgré l'absence d'urée, les surfaces spécifiques obtenues sont supérieures à celles obtenues par la méthode classique, ce qui laisse supposer la formation de particules plus petites. En revanche, l'effet sur la

stoechiométrie est moins clair : en effet l'abaissement du pH pendant la synthèse est bel et bien très faible-ce qui sembler étayer l'hypothèse que la diminution de pH observé dans la méthode classique provient de l'évaporation de l'ammoniac. Cependant on notera que pour un pH de 10 le matériau obtenu est sous-stoechiométrique alors que celui préparé à pH 9 est stoechiométrique.

La **figure II-28** montre la présence de petits bâtonnets de 50 à 100 nm de long qui explique l'augmentation de la surface spécifique. Ce résultat démontre aussi que la mise en œuvre de la synthèse en vasque clos a bel et bien une influence intrinsèque sur la morphologie des matériaux indépendamment de l'introduction d'urée. Néanmoins, on peut noter que pour cette méthode la morphologie des particules obtenues avec ajout d'ammoniac diffère un peu de celle des particules obtenues avec ajout d'urée. Il est possible que l'urée puisse s'adsorber sur certaines des faces de la HAp modifiant ainsi leurs axes de croissance et donnant naissance à cette morphologie plus sphérique.

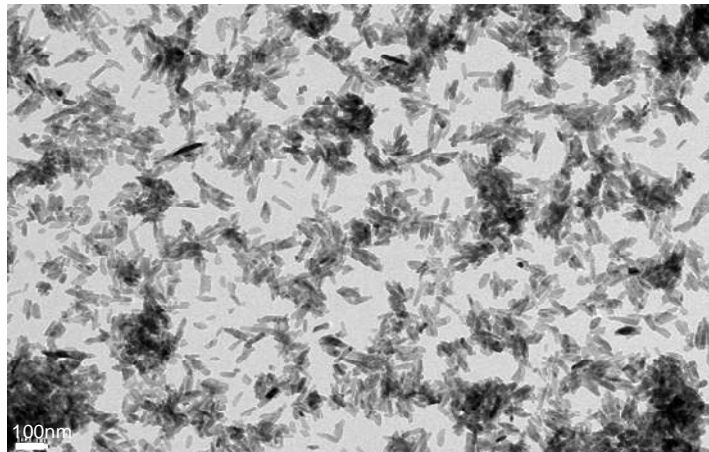


Figure II-28: Images TEM de HAp préparée en vasque clos avec ajout direct d'ammoniac comme agent précipitant

En résumé, un simple ajout d'urée lors de la synthèse classique n'est pas suffisant pour maintenir un pH de synthèse assez élevé et va conduire à une sous stoechiométrie importante. A l'inverse une synthèse en vasque clos permet bien de garder un pH à peu près constant au cours de la synthèse en évitant l'évaporation de l'ammoniac. Pourtant, sans apport d'urée, ce mode de synthèse ne semble pas suffisant pour garantir la stoechiométrie des matériaux résultants. Aussi cette méthode ne semble donc pas nécessairement intéressante pour le contrôle du rapport Ca/P mais elle semble permettre de jouer sur la morphologie des particules tout en gardant une stoechiométrie correcte. Cela va permettre de regarder si la morphologie seule est un paramètre impactant sur l'activité basique.

b. Impact sur la catalyse de la seule morphologie

Il s'agit maintenant de vérifier quel type d'activité catalytique présentent les matériaux synthétisés précédemment, stœchiométriques ou non, exposant des particules de petite taille (entre 25 et 50-100nm) (**tableau II-15**). La taille des particules sera directement reliée à leur surface spécifique puisqu'il a été vérifié par microscopie que cette corrélation était pertinente.

| Nom | Base | S _{BET} (m ² /g) | Ca/P | Conversion MBOH pour 1 m ² (%) |
|--------|-----------------|--------------------------------------|------|---|
| HAp-2 | NH ₃ | 41 | 1.66 | 49 |
| HAp-29 | NH ₃ | 78 | 1.66 | 8 |
| HAp-28 | NH ₃ | 91 | 1.61 | 15 |
| HAp-27 | Urée | 93 | 1.68 | 13 |

Tableau II-15: Impact de la taille des particules de HAp sur la conversion du MBOH

Même pour les HAp stœchiométriques, l'activité basique est diminuée ce qui confirme que la morphologie seule a un impact sur la basicité de ces matériaux. La modification de morphologie s'accompagne d'une répartition différente des faces exposées et donc peut-être d'une répartition différente de la nature et du nombre des espèces exposées en surface, donc, probablement d'une concentration surfacique différente des sites actifs exposés.

c. Bio-minéralisation

Ayant constaté l'importance de la nature des faces exposées, l'idée a donc été d'inhiber volontairement la croissance selon certaines faces définies et connues à l'avance afin de voir l'impact subséquent en catalyse. La littérature rapporte que l'introduction d'acides aminés (AA) polaires comme l'arginine ou l'acide aspartique pendant la synthèse d'une HAp permet de modifier la morphologie et l'agrégation des nano cristaux de HAp. En effet la présence d'AA en liaison avec le cristal de HAp inhiberait la croissance des surfaces (100) pendant les premiers stades de la cristallisation. Cette diminution de la croissance selon l'axe c. [51] abaisse alors le facteur d'aspect, défini comme étant le ratio longueur/largeur [52],[53], [51].

La plupart des protocoles relatant des synthèses en présence d'acides aminés sont réalisés avec des précurseurs, des températures différentes de celles utilisées classiquement dans notre étude. Nous avons reproduit plusieurs de ces protocoles, avec à chaque fois une expérience témoin en absence d'acide aminé. Dans tous les cas, un traitement thermique final sous air à 350°C a été effectué pour éliminer les résidus carbonés.

Le protocole réalisé à température ambiante en présence d'acétate de calcium [51] ne permet pas d'évaluer l'influence intrinsèque de l'acide aminé : le témoin comme l'échantillon bio-minéralisé présentent des caractéristiques identiques en termes de diffraction des rayons X, sous stoechiométrie importante (Ca/P= 1.59) surfaces spécifiques élevés ($\sim 130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) des particules de très petite taille (10 à 25 nm de long) (**figure II-29**) et une activité catalytique nulle.

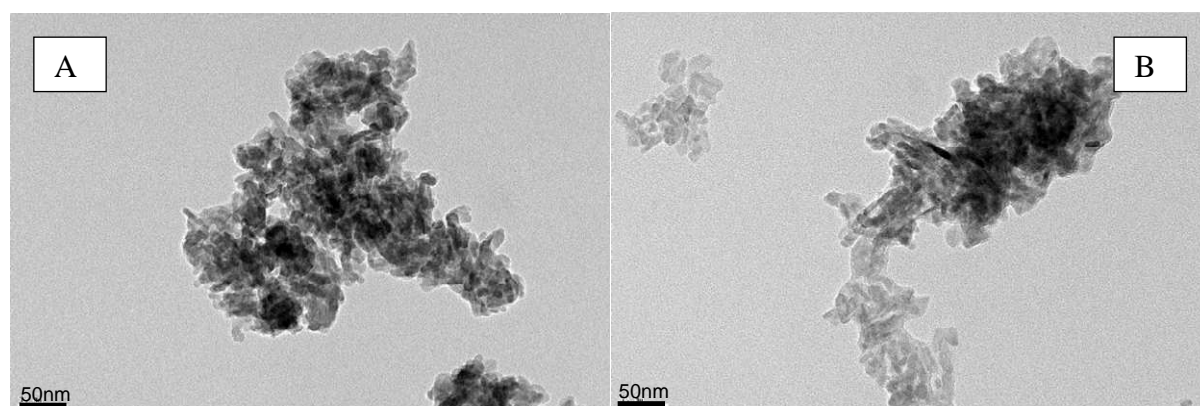


Figure II-29 : Particules de HAp sans arginine (A) et avec arginine (B) préparées selon le protocole décrit en [51]

On a montré qu'une température de synthèse basse peut impacter fortement à la fois la stoechiométrie et la morphologie, aussi, avons-nous mis en place un protocole de synthèse à plus haute température [52] décrit ci après.

Une solution aqueuse de $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ (arginine) et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (avec $[\text{Ca}] = 0.15 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{AA}] = 0.300 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH}=9$ par ajout de HNO_3 dilué) est introduite dans un tricol en téflon sous une atmosphère d'azote et portée à 80°C . Une solution aqueuse de H_3PO_4 (avec $[\text{P}] = 0.09 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH}=9$ par addition de NH_4OH concentré) est alors ajoutée instantanément au milieu réactionnel et il se forme un précipité blanc. L'agitation est prolongée pendant 18h à 80°C . Ces 18 heures écoulées, le milieu réactionnel est centrifugé afin de récupérer le précipité blanc. Le solide est ensuite lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis transféré dans un bécher et séché à 100°C en étuve classique toute la nuit.

Cette fois l'échantillon va être comparé à son homologue préparé sans acide aminé fait à 80°C avec des précurseurs nitrate et un temps de maturation long (24h) (**tableau II-16**).

| Nom | Présence d'acide aminé. | Ca/P | S_{BET} | Conversion MBOH pour $1 \text{ m}^2(\%)$ |
|--------|-------------------------|------|------------------|--|
| HAp-10 | Sans AA | 1.67 | 42 | 66 |
| HAp-32 | Avec AA | 1.59 | 94 | 2.5 |

Tableau II-16 : Influence de l'introduction d'AA à 80°C sur les paramètres des HAp

Affranchi de l'effet de la basse température, l'influence de l'ajout d'acide aminé est manifeste : alors qu'en absence d'acide aminé, la HAp obtenue est relativement classique en terme de stoechiométrie, surface spécifique, forme des particules allongées et bien séparées (**figure II-30A**) conformément à ce qui a été obtenu avec un temps de maturation long, expliquant une réactivité catalytique élevée, la présence d'acide aminé induit une stoechiométrie très basse, une surface élevée expliquée par la présence de particules de petites tailles (50 à 100 nm) (**figure II-30B**).

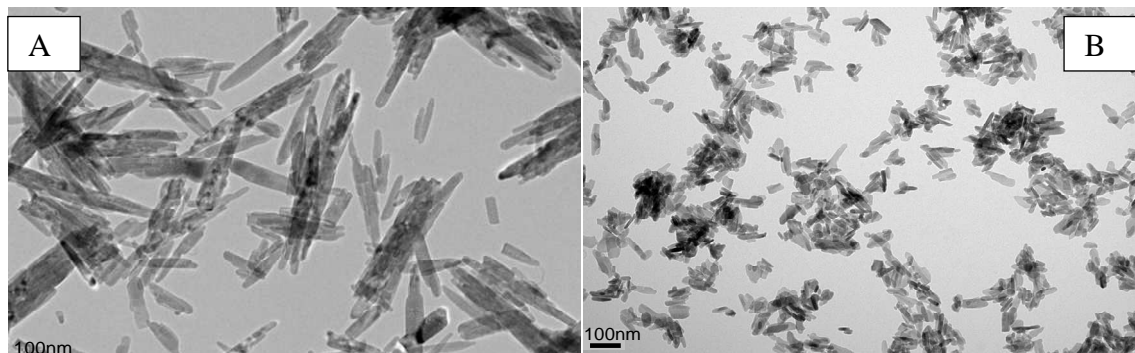


Figure II-30: Particules de HAp sans arginine (A) et avec arginine (B) préparées à haute température

On confirme ici l'inhibition de croissance selon l'axe c induite par la présence de l'arginine. La combinaison des deux facteurs morphologie et stoechiométrie conduit à une chute drastique de l'activité catalytique par rapport au témoin.

F- Conclusion

Le choix d'une synthèse par co-précipitation qui permet une grande variabilité dans les paramètres de synthèse a permis de mesurer les changements induits par ces paramètres sur les HAp résultantes et sur leur activité basique.

Pour les HAp classiques comme dans le cas des HAp modifiées, les conditions d'enregistrement des spectres IR des HAp ont un impact important sur la qualité et la précision des informations obtenues ce qui nous a amené à travailler en pastilles autosupportées plutôt que par dilution dans le KBr afin de permettre un traitement thermique de l'échantillon.

Ce traitement thermique ne doit pas s'effectuer à trop haute température car l'élévation de la température va conduire à une certaine mobilité des protons le long des colonnes hydroxyle. De fait un traitement à plus de 600°C va mener à la formation d'une phase oxyapatite par deshydroxylation d'OH de la HAp pour former de l'eau. On se retrouve alors avec un mélange HAp/oxyapatite ce qui risque de modifier les propriétés du matériau.

Chapitre II : Paramètres de synthèse influençant la basicité

Par ailleurs il a été constaté que ces matériaux semblent présenter un écart de composition entre surface et le cœur qui serait caractérisé à priori par un déficit cationique en surface.

Il a été également constaté que les HAp dites classiques, bien que présentant de grandes similarités en termes de structure (mêmes diffractogrammes et même cristallinité), de surface spécifique ($39-46\text{m}^2/\text{g}$), de morphologie (des bâtonnets allongés de 200-300nm) et de stœchiométrie ($\text{Ca}/\text{P}\sim 1.67$) montrent une activité catalytique assez différente ce qui pourrait traduire des différences plus fines d'état de surface. Pour comprendre ce phénomène, l'influence des différents paramètres de synthèse a été répertoriée.

Il a été montré que les paramètres ayant la plus grande influence sont 1) le pH qui s'il est trop bas conduit à des matériaux sous-stœchiométriques et s'il est assez élevée et contrôlé par un ajout constant de base va conduire à des matériaux sur-stœchiométriques. 2) Le temps de maturation : plus il sera court et plus les matériaux obtenus seront sous-stœchiométriques et plus les particules sont petites et agglutinées. 3) La Température de synthèse : une température de synthèse trop basse conduisant aux mêmes effets qu'un temps de maturation trop court. 4) La vitesse d'ajout conduisant à une plus grande dispersion de la taille des particules.

Dans tous les cas, le raccourcissement des particules, qui implique donc une exposition moins importante des faces (100) qui sont les faces majoritairement présentées par les HAp classiques, ou encore l'abaissement de la stœchiométrie vont conduire ensemble ou séparément à une diminution importante de l'activité catalytique. La question est de savoir pourquoi la stœchiométrie et la morphologie ont un tel impact sur la catalyse.

Dans le cas de la non-stœchiométrie, elle peut-être de deux types : la sous-stœchiométrie qui se caractérise soit par une substitution dans le réseau d' HPO_4 acides soit par un mélange avec une phase de plus bas rapport Ca/P , type OCP et qui va donc se traduire dans les deux cas par une diminution du nombre de sites basiques qu'ils soient OH ou PO_4 . Ceci expliquerait la diminution de la basicité constatée. La sur-stœchiométrie s'explique elle aussi soit par un mélange avec une phase type $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ entraînant l'augmentation du rapport Ca/P , soit par la substitution de phosphate par des carbonates. Dans le premier cas, l'activité serait augmentée par la présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et seule une réaction où la HAp serait sélective et le CaO ne le serait pas pourrait permettre de voir la réelle implication de cette phase supplémentaire. A l'inverse le deuxième cas conduira à moins d'activité car ici encore le nombre de sites basiques sera diminué.

Quant à la morphologie, il a été vérifié que la diminution de la taille des particules, souvent corrélée à un abaissement de la stoechiométrie, était un paramètre impactant en soi grâce à des synthèses à l'urée qui ont permis d'obtenir des matériaux stoechiométriques présentant des particules beaucoup plus petites que les bâtonnets allongés classiques. Dans les HAp classiques la face la plus exposée est la (100) qui est orientée selon l'axe c. Or, lorsque par variation des paramètres de synthèse ou par ajout d'inhibiteurs de croissance tels que l'arginine, on empêche la croissance selon cet axe, l'activité basique des HAp est grandement diminuée. Ceci laisserait à penser que les sites actifs de ce matériau seraient majoritairement localisés sur ces faces longues et que chercher à les maximiser pourrait être intéressant. Pourtant, malgré toutes les informations qu'il a été possible d'obtenir, il n'a pour l'instant pas été possible de faire de corrélation simple entre la quantité d'OH des HAp et leur activité catalytique. Une autre méthode va être nécessaire afin d'essayer de trancher sur l'implication ou non de ces sites dans la catalyse.

REFERENCES

- [1] C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin, *Comprehensive Biomaterials*, Elsevier, Oxford, p. 187.
- [2] C.C. Ribeiro, I. Gibson and M.r.A. Barbosa, *Biomaterials*, 27 (2006) 1749.
- [3] H. Tanaka, T. Watanabe and M. Chikazawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 93 (1997) 4377.
- [4] M. Markovic, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 109 (2004) 553.
- [5] L. Bertinetti, A. Tampieri, E. Landi, G. Martra and S. Coluccia, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 (2006) 987.
- [6] H. Tanaka, M. Chikazawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000).
- [7] S. Kannan, S. Pina and J.M.F. Ferreira, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 3277.
- [8] W. I. Abdel-Fattah, F. M. Reicha, T. A. Elkhooly, *Biomed. Mater.*, 3 (2008) 034121.
- [9] J. Dugas, B. Bejjaji, D. Sayah and J.C. Trombe, *J. Solid State Chem.*, 24 (1978) 143.
- [10] N.H. de Leeuw, J.R. Bowe and J.A.L. Rabone, *Farad. Disc.*, 134 (2007) 195.
- [11] D. Liu, K. Savino and M.Z. Yates, *Adv. Funct. Mater.*, 19 (2009) 3941.
- [12] N. Satoshi, T. Hiroaki and Y. Kimihiro, *Proton transport polarization and depolarization of hydroxyapatite ceramics*, Vol. 89, AIP, 2001, p. 5386.
- [13] S. Nakamura, H. Takeda and K. Yamashita, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 5386.
- [14] G.C. Maiti and F. Freund, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 949.
- [15] J.C. Elliot, *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Elsevier Science Amsterdam, 1994.
- [16] Z.H. Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, 94 (1998) 1501.
- [17] C. Rey, B. Collins, T. Goehl, I.R. Dickson and M.J. Glimcher, *Calcif. Tissue Int.*, 45 (1989) 157.
- [18] M. Vignoles, *Contribution à l'étude des apatites carbonatés de type B*, Vol. Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1984.
- [19] J.C. Elliot, *The crystallographic structure of Dental enamel and related apatites*, Vol. Thesis, University of London, London, 1974.
- [20] D.W. Holcomb and R.A. Young, *Calcif. Tissue Int.*, 31 (1980) 189.
- [21] J. Barralet, S. Best and W. Bonfield, *J. Biomed. Mater. Res.*, 41 (1998) 79.
- [22] J.P. Lafon, E. Champion and D. Bernache-Assollant, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (2008) 139.
- [23] I. Neira, Y.V. Kolen'ko, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, H.S. Gupta, F. Guitian and M. Yoshimura, *Cryst. Growth Des.*, 9 (2008) 466.
- [24] F. Nagata, M. Toriyama, K. Teraoka and Y. Yokogawa, *Chem. Lett.*, 30 (2001) 780.
- [25] K. Ioku, S. Yamauchi, H. Fujimori, S. Goto and M. Yoshimura, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 147.
- [26] L. Bertinetti, A. Tampieri, E. Landi, C. Ducati, P.A. Midgley, S. Coluccia and G. Martra, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 4027.
- [27] K.-Y. Kwon, E. Wang, N. Chang and S.-W. Lee, *Langmuir*, 25 (2009) 7205.
- [28] C.A. Ospina, J. Terra, A.J. Ramirez, M. Farina, D.E. Ellis and A.M. Rossi, *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, 89 (2012) 15.
- [29] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Catal.*, 259 (2008) 183.
- [30] H. Lauron-Pernot, *Catal. Rev.*, 48 (2006) 315.
- [31] S. Koutsopoulos, *J. Biomed. Mater. Res.*, 62 (2002) 600.

- [32] E. Bouyer, F. Gitzhofer and M.I. Boulos, *J Mater. Sci.-Mater. M.*, 11 (2000) 523.
- [33] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 52 (2009) 51.
- [34] K. Kandori, A. Fudo and T. Ishikawa, *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, 24 (2002) 145.
- [35] H. Petitjean, C. Chizallet, J.-M. Krafft, M. Che, H. Lauron-Pernot and G. Costentin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 14740.
- [36] C. Chizallet, H. Petitjean, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J. Maquet, C. Bonhomme and M. Che, *J. Catal.*, 268 (2009) 175.
- [37] J.C.A.A. Roelofs, D.J. Lensveld, A.J. van Dillen and K.P. de Jong, *J. Catal.*, 203 (2001) 184.
- [38] O.D. Pavel, R. Birjega, M. Che, G. Costentin, E. Angelescu and S. Åžerban, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 1974.
- [39] E. Angelescu, O.D. Pavel, M. Che, R. Bîrjega and G. Costentin, *Catal. Commun.*, 5 (2004) 647.
- [40] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant and P. Thomas, *Biomaterials*, 23 (2002) 1065.
- [41] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Jpn. Pet. Inst*, 52 (2009) 51.
- [42] H. Monma, S. Ueno and T. Kanazawa, *J. Chem. technol. Biot.*, 31 (1981) 15.
- [43] Y.-H. Tseng, J. Zhan, K.S.K. Lin, C.-Y. Mou and J.C.C. Chan, *Solid State Nucl. Mag.*, 26 (2004) 99.
- [44] O. Suzuki, S. Kamakura, T. Katagiri, M. Nakamura, B.H. Zhao, Y. Honda and R. Kamijo, *Biomaterials*, 27 (2006) 2671.
- [45] A. Antonakos, E. Liarokapis and T. Leventouri, *Biomaterials*, 28 (2007) 3043.
- [46] C. Ergun, Z. Evis, T.J. Webster and F.C. Sahin, *Ceram. Int.*, 37 (2011) 971.
- [47] A.S. Milev, G.S. Kamali Kannangara and M.A. Wilson, *J. Phys. Chem. B.*, 108 (2004) 13015.
- [48] I.S. Neira, Y.V. Kolen'ko, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, H.S. Gupta, F. Guitiañ n and M. Yoshimura, *Cryst. Growth Des.*, 9 (2008) 466.
- [49] M.J.D. Low, N. Takezawa and A.J. Goodsel, *J. Colloid Interf. Sci.*, 37 (1971) 422.
- [50] Y.S. Wu, Y.H. Lee and H.C. Chang, *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.*, 29 (2009) 237.
- [51] B. Palazzo, D. Walsh, M. Iafisco, E. Foresti, L. Bertinetti, G. Martra, C.L. Bianchi, G. Cappelletti and N. Roveri, *Acta Biomaterialia*, 5 (2009) 1241.
- [52] K.S. Jack, T.G. Vizcarra and M. Trau, *Langmuir*, 23 (2007) 12233.
- [53] S. Koutsopoulos and E. Dalas, *Langmuir*, 17 (2001) 1074.

CHAPITRE III

SUBSTITUTIONS

A- Introduction

Comme évoqué précédemment, une des caractéristiques des HAp est leur aptitude à de nombreuses substitutions en position cationique et anionique. Néanmoins, dans la littérature, il existe encore trop peu de tentatives de rationalisation de l'influence de la substitution sur les propriétés de surface des HAp, bien qu'une analyse des modifications provoquées par la substitution sur les propriétés de structure et de surface du système puisse conduire à une meilleure compréhension du comportement des HAp au niveau moléculaire en tant que catalyseur.

Les substitutions qui vont particulièrement nous intéresser vont être les substitutions cationiques par des ions divalents tels que Mg^{2+} , Sr^{2+} et Zn^{2+} pour diverses raisons : 1) tout d'abord ces trois cations sont connus pour améliorer la bioactivité des HAp[1],[2],[3],[4] grâce, probablement, à des modifications des propriétés physico-chimiques du matériau ce qui peut se traduire par un changement des propriétés acido-basiques des HAp considérées. 2) D'autre part, ces substitutions pourraient permettre plus spécifiquement de tenter d'évaluer l'implication des OH en tant que sites basiques. On rappelle qu'il existe deux sites possibles de substitution du Ca, le site Ca(I) entouré exclusivement de PO_4 et le site Ca(II) proche du groupement hydroxyle de structure. Or, si le Sr occupe successivement le site Ca(I) (~1%atomique) puis Ca(II) avec l'augmentation du taux de substitution [5], le Mg [6] comme le Zn [7],[8] dont les taux maximaux de substitution sont relativement faibles, occuperont exclusivement les sites Ca(II). Il est possible d'imaginer que l'incorporation de ces cations dans le réseau de la HAp pourrait avoir une influence sur la basicité des OH voisins. C'est ce que la suite de cette étude va chercher à savoir.

B- HAp substituées au Magnésium

Le Mg étant l'impureté la plus abondante des apatites biologiques [9], il est naturel que l'étude de la substitution du calcium par le Mg intéresse particulièrement le monde de la biologie. Il semblerait que cet ion joue un rôle important dans les changements qualitatifs de la matrice osseuse [10], ce qui laisse entrevoir un possible impact de la substitution par le Mg sur la morphologie ou la structure des apatites synthétiques. Surtout, comme évoqué plus haut, cette substitution présente le double avantage de pouvoir d'une part moduler la réactivité basique de la HAp mais également de tenter d'évaluer l'implication des OH en tant que sites basiques. En plus d'une localisation exclusive en site Ca(II) pour les taux considérés, la substitution du calcium par le magnésium conduit à des distorsions de la structure autour du cation dans l'environnement du site (II) [6], qui pourraient influencer la réactivité des OH à

proximité de ce site. De fait, l'impact de la substitution au Mg sur la structure de la HAp pourrait potentiellement fournir des indices quant au fonctionnement de ces matériaux à l'échelle moléculaire. Les travaux réalisés autour de l'influence de la substitution du calcium par des ions magnésium sur les propriétés basiques des hydroxyapatites qui sont présentées dans ce chapitre ont été publiés dans le Journal de Physical Chemistry C en 2011[11].

a. Synthèse

Un certain nombre de Ca-HAp et de Mg-HAp de différents teneurs et de formulation $\text{Ca}_{10-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (x allant de 0.25 à 2) ont donc été synthétisées par une méthode de coprécipitation décrite dans la littérature[12],[13] et proche de celle utilisée pour les CaHAp classiques. Dans ce chapitre, la nomenclature utilisée pour les différents échantillons non substitués est Ca-HAP-i, et $\text{Mg}_x\text{-HAP-i}$ où i renvoie à des synthèses issues de lots différents et x au taux de substitution en magnésium.

Une solution aqueuse de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (avec $[\text{Ca}] + [\text{Mg}] = 0.216 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH}=10.0$ [14] par addition de NH_4OH à 1 mol.L^{-1}) est portée à reflux sous une atmosphère d'azote dans un ballon en téflon afin d'éviter toute contamination du produit final par du silicium issu de la verrerie[15]. Une solution aqueuse de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (avec "[P]" = 0.130 mol.L^{-1} ; $\text{pH}=10.0$ par addition de NH_4OH concentré) est alors ajoutée goutte à goutte ($\sim 2.2 \text{ mL.min}^{-1}$) au milieu réactionnel et il se forme un précipité blanc. Une fois l'addition terminée, le reflux est prolongé pendant 4 heures avec des additions périodiques de NH_4OH concentré afin de garder le pH supérieur à 9.0 (entre 2.5 et 4 mL de NH_4OH à 30% sont ajoutés au total pour un pH final compris entre 9.5 et 10).

Ces 4 heures écoulées, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante, puis il est centrifugé afin de récupérer le précipité blanc. Le solide est ensuite lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis transféré dans un bécher et séché à 100°C sous vide toute la nuit. Après séchage sous vide, le précipité est traité thermiquement dans un réacteur en U, sous un flux d'argon de débit 150 mL.min^{-1} , la température est progressivement élevée de 20°C à 350°C (5°C.min^{-1}), puis maintenue à 350°C pendant 90 minutes.

Afin d'obtenir une large variété d'échantillons de nombreuses teneurs ont été examinées et afin de vérifier la reproductibilité de ces synthèses certaines ont été reproduites plusieurs fois (**tableau III-1**). Comme expliqué précédemment pour optimiser la reproductibilité des synthèses, il est important de contrôler précisément le pH, la température de synthèse, mais aussi la vitesse d'addition de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ qui a de l'influence sur le processus de nucléation croissance [16]. En effet, on verra que deux de ces échantillons

Chapitre III : Substitutions

préparés sans une maîtrise fine de ce paramètre, Mg_{1.5}-HAP-1 et Mg_{1.54}-HAP présentent une cristallinité et des surfaces spécifiques assez différentes des autres échantillons (**tableau III-1**). En dépit de leur particularité, ils seront examinés afin d'enrichir la discussion à propos des paramètres clés gouvernant la basicité. Pour information l'échantillon Ca-Hap-2 correspond à la HAP-4 du chapitre précédent.

| Nom | x | Mg/P | Ca/P | (Mg+Ca)/P | S _{BET} (m ² g ⁻¹) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|-------------|---|
| Ca-HAP-1 | 0 | - | 1.68 (1.67) | 1.68 (1.67) | 89 |
| Ca-HAP-2 | 0 | - | 1.67 (1.67) | 1.67 (1.67) | 52 |
| Mg _{0.25} -HAP | 0.25 | 0.042 (0.042) | 1.62 (1.62) | 1.66 (1.67) | 71 |
| Mg _{0.5} -HAP-1 | 0.5 | - | - | - | 26 |
| Mg _{0.5} -HAP-2 | 0.5 | 0.077 (0.082) | 1.58 (1.58) | 1.66 (1.67) | 31 |
| Mg _{0.75} -HAP-1 | 0.75 | 0.104(0.125) | 1.58 (1.54) | 1.68 (1.67) | 31.5 |
| Mg _{0.75} -HAP-2 | 0.75 | 0.107(0.125) | 1.58 (1.54) | 1.69 (1.67) | 25 |
| Mg _{0.75} -HAP-3 | 0.75 | - | - | - | 42.5 |
| Mg ₁ -HAP-1 | 1 | 0.135 (0.167) | 1.55 (1.5) | 1.68 (1.67) | 23 |
| Mg ₁ -HAP-2 | 1 | 0.136(0.167) | 1.52(1.5) | 1.66 (1.67) | 33 |
| Mg _{1.25} -HAP | 1.25 | 0.142 (0.208) | 1.45 (1.46) | 1.60 (1.67) | 31 |
| Mg _{1.5} -HAP-1 | 1.5 | 0.206 (0.25) | 1.42 (1.42) | 1.63 (1.67) | 229 |
| Mg _{1.5} -HAP-2 | 1.5 | 0.185 (0.25) | 1.44 (1.42) | 1.62 (1.67) | 64 |
| Mg _{1.54} -HAP | 1.54 | 0.197 (0.257) | 1.38(1.41) | 1.59 (1.67) | 28 |
| Mg ₂ -HAP | 2 | 0.249 (0.333) | 1.36 (1.33) | 1.61 (1.67) | 203 |

Tableau III-1: Nomenclature des échantillons Ca-HAP et Mg_x-HAP, composition chimique déterminée par ICP exprimée sous la forme de ratio Ca/P et (Mg+Ca)/P (les compositions nominales cible sont mentionnées entre parenthèse) et surfaces spécifiques

b. Caractérisation de structure

b-1 Composition chimique

Les résultats d'analyse chimique de ces matériaux ont tout d'abord permis d'obtenir leur teneurs en Ca, Mg, et P mais également de vérifier que les teneurs en C et N étaient bien inférieures respectivement à 0.3 et 0.1 wt%, ce qui tendrait à prouver que la pollution des matériaux obtenus par les nitrates et les carbonates reste très faible.

Pour les échantillons avec $x \leq 1$, les rapports (Ca+Mg)/P sont en bonne adéquation avec la valeur attendue de 1.67. Néanmoins, bien qu'une grande partie du Mg ait été incorporée dans les HAp pour presque tous les échantillons, les rapports Mg/P sont inférieurs aux rapports théoriques. Un tel déficit en Mg a déjà été noté pour des méthodes de préparations similaires [3]. Néanmoins jusqu'à $x \leq 1$ le déficit en Mg semble être compensé par une légère augmentation de la teneur en calcium par rapport à la valeur nominale, et les HAp finales restent stœchiométriques. A l'inverse, pour des teneurs en Mg plus importantes ($x > 1$) les rapports Mg/P sont trop bas pour être compensés ce qui conduit à un déficit cationique global avec un (Ca+Mg)/P inférieur à 1.63. Ce déficit en Mg pourrait être associé aux causes fréquentes de non stœchiométrie évoquées précédemment, à savoir la formation d'autres phases type OCP ($\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ou β -TCP ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ou encore à l'incorporation d'anions de charge inférieure à celle de PO_4^{3-} comme HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} ou SiO_3^{2-} afin de contrebalancer le déficit cationique [17]. Au vu des analyses chimiques qui donnent des taux en carbones très bas et les résultats de fluorescence X (non montrés) qui donnent des taux de Si plus bas encore, il est possible de conclure que d'une part l'utilisation d'un ballon en téflon et le travail sous flux inerte sont des précautions efficaces, et on peut donc raisonnablement supposer que la substitution la plus probable est celle par des ions HPO_4^{2-} qui est au demeurant la cause la plus fréquente de non stœchiométrie dans les HAp.

b-2DRX

Afin de vérifier que malgré la substitution, la structure cristalline de la HAp est bien obtenue, les échantillons vont être caractérisés par diffraction des rayons X. Dans tous les cas les matériaux présentent la structure cristalline de la HAp (ICDD 01-074-9780(A)) (**figure III-1A**) et un léger décalage des raies de diffraction est observé entre les échantillons Ca-HAp et les échantillons Mg_x-HAp quelle que soit la teneur en Mg, et est particulièrement visible sur une partie zoomée du diffractogrammes pour les échantillons Ca-HAP-1 et Mg_{0.75}-HAP-3. (**figure III-1B**).

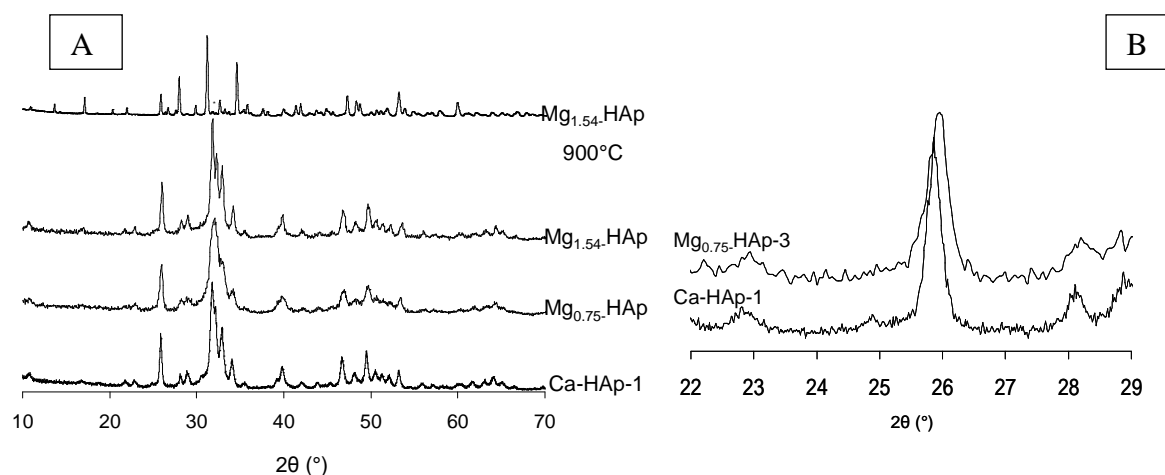


Figure III-1: Diffractogramme comparés de CaHAp et MgHAp global (A) et zoomé (B)

Ce décalage est dû à une légère contraction des paramètres de réseau de la HAp liée au fait que le cation Mg présente un rayon ionique inférieur à celui du calcium (0.072nm contre 0.1nm). Ce phénomène permet donc de prouver que le Mg s'est bien incorporé dans le réseau cristallin de la HAp.

Malgré un rapport Ca/P de 1.59, le diffractogramme de l'échantillon $Mg_{1.54}$ -HAp ne présente que des raies caractéristiques de la structure HAp, mais lorsqu'il est traité à 900°C il est possible de détecter de nouvelles raies liées à la présence de whitlockite (ICDD pattern 01.070-2065(I)) cristallisée de formule $Ca_{3-y}Mg_y(HPO_4)_z(PO_4)_{2-2z/3}$ et de rapport Ca/P= 1.5 [9],[18],[19],[20]. A ce stade de l'étude, il est encore difficile de savoir si le rapport Ca/P relativement bas de cet échantillon $Mg_{1.54}$ -HAp est dû à une pure MgHAp non-stœchiométrique qui se transformerait en whitlockite sous l'effet de la température ou s'il est d'ores et déjà constitué d'un mélange des phases Mg_x -HAp cristallisée et whitlockite amorphe, qui ne cristalliserait que sous l'effet du traitement thermique.

b-3 Raman

Pour répondre à cette question, l'utilisation d'une technique spectroscopique plus sensible que la DRX, telle que le Raman, pourrait être éclairante. Cette technique permettrait également d'évaluer l'efficacité de la substitution en Mg en fonction de la teneur nominale. La **figure III-2** présente les spectres Raman de différentes Mg_x -HAp de teneur croissante en Mg ainsi que le spectre de la $Mg_{1.54}$ -HAp traitée à 900°C. Ce dernier échantillon mis à part, toutes les HAp présentent la bande classique située à 960 cm^{-1} caractéristique du mode de vibration ν_1 des groupements PO_4^{3-} de la HAp (ainsi que les modes de vibration attendus ν_2, ν_3, ν_4) [21].

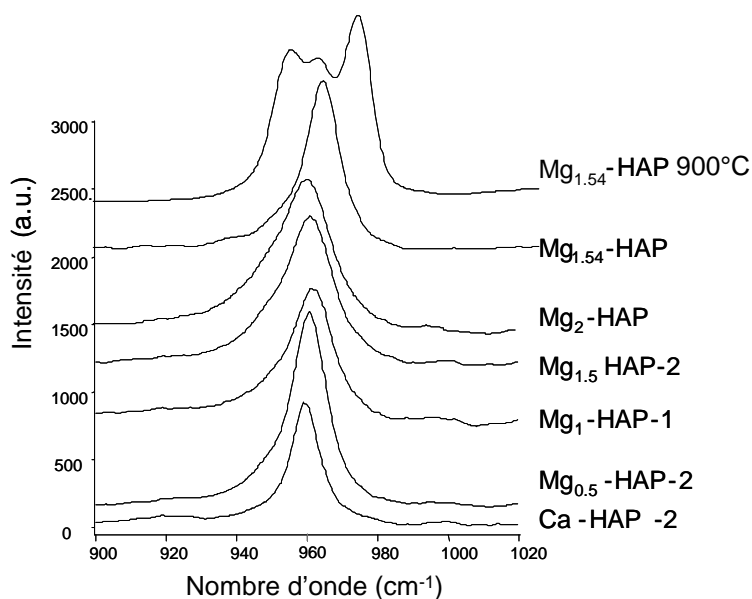


Figure III-2 : Spectres Raman de différentes Mg_x -HAP de teneur croissante en Mg ainsi que de l'échantillon $Mg_{1.54}$ -HAP après calcination à 900°C .

Le spectre de la $Mg_{1.54}$ HAP calciné à 900°C confirme la formation de whitlockite avec l'apparition de deux bandes à 959 et 975 cm^{-1} [22]. Pour plus de commodité cet échantillon traité à 900°C sera maintenant nommé whitlockite. Son pendant non traité thermiquement restera nommé $Mg_{1.54}$ -HAP.

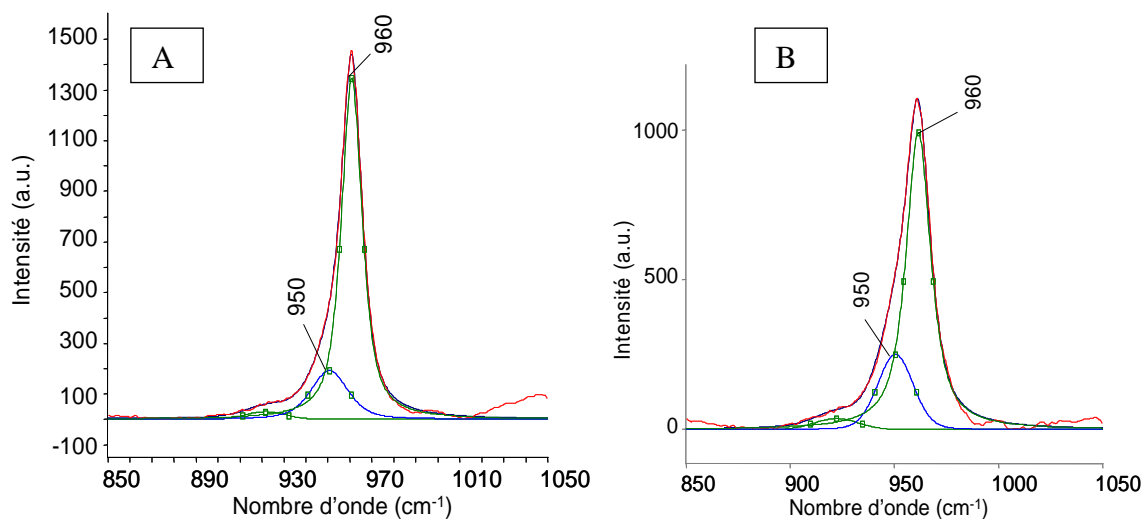


Figure III-3 : Déconvolution de la bande à 960 cm^{-1} pour $Mg_{0.5}$ -HAp-2 (A) et $Mg_{1.5}$ -HAp-2 (B)

Un autre phénomène intéressant est que pour tous les échantillons, sauf dans le cas de $Mg_{1.54}$ -HAP, la bande à 960 cm^{-1} va s'élargir progressivement avec l'augmentation de la substitution, phénomène lié à l'apparition progressive d'une bande à 950 cm^{-1} (**figure III-3**). D'après la littérature cette bande pourrait avoir deux origines : une déstabilisation liée à la substitution du Ca par le Mg ou la formation d'une autre phase calcium de phosphate

substituée par du magnésium type β -TCP ($\text{Ca}_{3-z}\text{Mg}_z(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{2-x/3}$) [23]. Néanmoins les valeurs de ν_2 , ν_4 mesurées sur les spectres ($130\text{-}150\text{cm}^{-1}$) sont beaucoup plus proches de celle attendue pour les HAp (120cm^{-1}) que de celle reportée pour la β -TCP (55cm^{-1}) [23]. Ceci suggère que l'élargissement constaté résulte plus probablement d'un désordre cristallin qui va augmenter avec la substitution cationique [24]. En effet, dans le cas de la substitution par l'ion Pb^{2+} qui, comme le Mg^{2+} , va se localiser en site Ca(II) il a été constaté l'apparition d'une contribution supplémentaire à 928cm^{-1} [25]. L'influence directe de la substitution par le Mg sur le spectre vibrationnel de la HAp est confirmée par l'existence d'une corrélation linéaire entre la largeur à mi hauteur de la bande à 960cm^{-1} et la teneur en Mg (**figure III-4**).

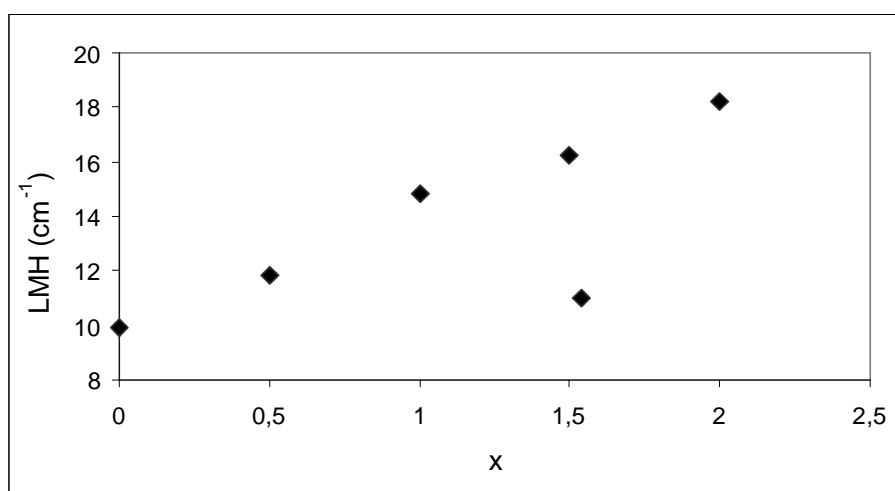


Figure III-4: Relation entre la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 960cm^{-1} et le taux de substitution (x) en magnésium

On peut noter que l'échantillon $\text{Mg}_{1.54}\text{-HAp}$ ne suit pas cette linéarité ce qui laisse supposer que même avant chauffage à haute température, cet échantillon présente déjà un mélange de phases. Selon l'extrapolation réalisée à partir de la corrélation linéaire reportée sur la **figure III-4**, ce mélange serait constitué de HAp avec un taux de substitution environ égal à $x= 0.5$ et d'une phase whitlockite amorphe qui contribue de manière moins significative à l'intensité des bandes de vibration Raman des phosphates et ne peut donc être facilement identifiée sur les spectres.

b-4ATD-ATG

Les transformations des HAp avec la température peuvent être suivies grâce à des études thermogravimétriques. Par comparaison des courbes ATD et TG des échantillons

simplement séchés à 100°C en étuve, il est notable que la perte de masse principale a lieu avant 350°C (**figure III-5**)

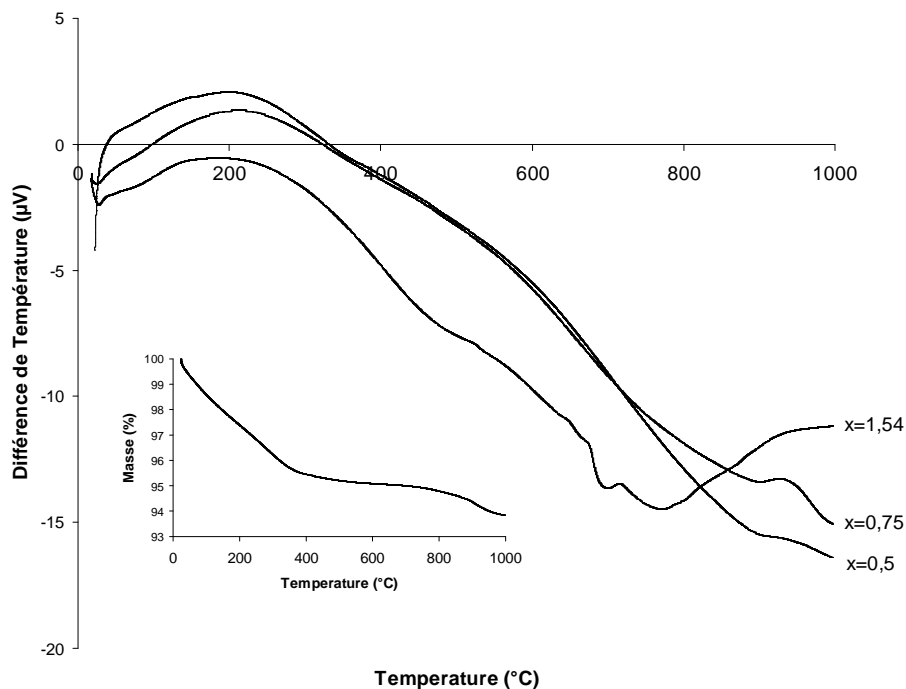


Figure III-5: Courbe ATD et ATG de Mg_x-HAp de substitution variable

Cette température correspond à une désorption d'eau qui est étonnamment précédée d'un phénomène exothermique avant 100°C déjà rapporté par Yasukawa et al[9] avant de revenir au comportement endothermique attendu lié à cette désorption d'eau. Il est possible d'imaginer que cette première perte de masse exothermique serait due à un certain effet structurant sur le réseau de l'apatite d'un chauffage de la Mg_x-HAp en présence d'eau physisorbée.

La courbe d'ATG permet également de confirmer le bien fondé d'un traitement thermique à 350°C puisque cette température permet d'obtenir des systèmes bien définis tout en évitant un frittage trop important ou une transition de phase qui pourrait avoir lieu à plus haute température[9]. En effet une petite perte de masse est visible autour de 700-800°C. Cette dernière pourrait, d'après la littérature, être due soit à une condensation des HPO₄²⁻ liés une déficience cationique [26] ($2 \text{ HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$) soit à la décomposition partielle de la HAp en β-TCP substituée au Mg (Mg,Ca)₃(PO₄)₂ [9]. Néanmoins, sachant que nous n'avons observé aucune corrélation probante entre cette perte de masse et le rapport Ca/P des matériaux (**tableau III-2**) et que la température à laquelle cette perte de masse a lieu va diminuer avec l'augmentation de la substitution en Mg, en accord avec certains travaux de la littérature[27], il est possible d'en déduire que cette perte de masse correspond plus

probablement à la décomposition de la Mg_x -HAp en β - $Ca_{3-x}Mg_x(PO_4)_2$ voir même dans le cas de la $Mg_{1.54}$ -HAp à la cristallisation de la phase whitlockite évoquée précédemment par les DRX et le Raman $Ca_{3-y}Mg_y(HPO_4)_z(PO_4)_{2-2z/3}$ [9],[18],[19],[20] et dont la structure est proche de la β - $Ca_{3-x}Mg_x(PO_4)_2$.

Si les différentes techniques de caractérisation ont bel et bien permis de prouver que le Mg s'est bien inclus dans la structure de la HAp dans le cas de faible taux de substitution ($x \leq 1$), l'insertion de Mg n'induit que très peu de changement en termes de structure du matériau ce qui permet de conserver un rapport $(Ca+Mg)/P$ stœchiométrique. A l'inverse des taux de substitution importants ($x > 1$) provoquent un désordre conséquent qui conduira à l'obtention de HAp sous stœchiométriques voir même à la formation d'une phase whitlockite (échantillon $Mg_{1.54}$ -HAp).

c. Caractérisation de surface : propriétés texturales et morphologiques

c-1 Surface spécifique

Dans le cas des méthodes de synthèse employant comme précurseurs des hydroxydes de calcium et de magnésium, il a été montré que l'incorporation de Mg induisait une diminution de la cristallinité et donc soit une augmentation de la surface spécifique ($> 90m^2/g$)[28],[24] ou alors peu de changement de cette valeur[3]. A l'inverse ici, l'incorporation de Mg en faible quantité s'accompagne d'une diminution des surfaces spécifiques de $52-89m^2/g$ pour les Ca-HAp à $23-71m^2/g$ pour les Mg_x -HAp préparées dans des conditions similaires à celles des Ca-HAp (**tableau III-1**). Ce résultat est en adéquation avec ce qui a été observé par Chaudhry et al [18] pour des précurseurs similaires aux nôtres. Pour certains des échantillons avec une teneur en Mg plus importante, la surface spécifique augmente ($Mg_{1.54}$ -HAp et Mg_2 -HAp) ce qui pourrait s'expliquer par le fait qu'une teneur trop importante en Mg retarde beaucoup la cristallisation et la croissance des particules en solution [18].

c-2 Microscopie électronique

Afin d'avoir une idée de l'impact de la substitution sur la morphologie des particules que l'on sait par ailleurs importante pour les propriétés acido-basique des HAp, des échantillons de teneurs variables en Mg ont été caractérisés par MET. En l'absence de Mg, on retrouve la forme classique de bâtonnets allongés de 50 à 300 nm de long (**figure III-6a**) qui vont s'empiler selon leur axe long pour former des agglomérats [29]. Une augmentation légère de la taille des particules sera constatée avec l'introduction de petites quantités de Mg

(~ 400 nm pour $Mg_{0.25}HAp$, **figure III-6b**) ce qui est en accord avec la légère diminution des surfaces spécifiques observée précédemment pour les faibles teneurs en Mg. Pour les plus hautes teneurs en magnésium, la morphologie des particules est beaucoup plus altérée : dans les cas des échantillons $Mg_{1.54}HAp$ **figure III-6c** et Mg_2HAp **figure III-6d** les bâtonnets ont un aspect « effilochés » et s'empilent les uns sur les autres pour former des assemblages quelque peu dentelés. Si ce type d'organisation peut expliquer la très grande surface spécifique de l'échantillon Mg_2HAp , dans le cas de l'échantillon $Mg_{1.54}HAp$ la présence additionnelle de particules sphériques de diamètre ~50 nm va pondérer l'effet de cette organisation et donner une surface spécifique globale relativement proche de celle des échantillons Mg_xHAp correspondant à de faibles degrés de substitution.

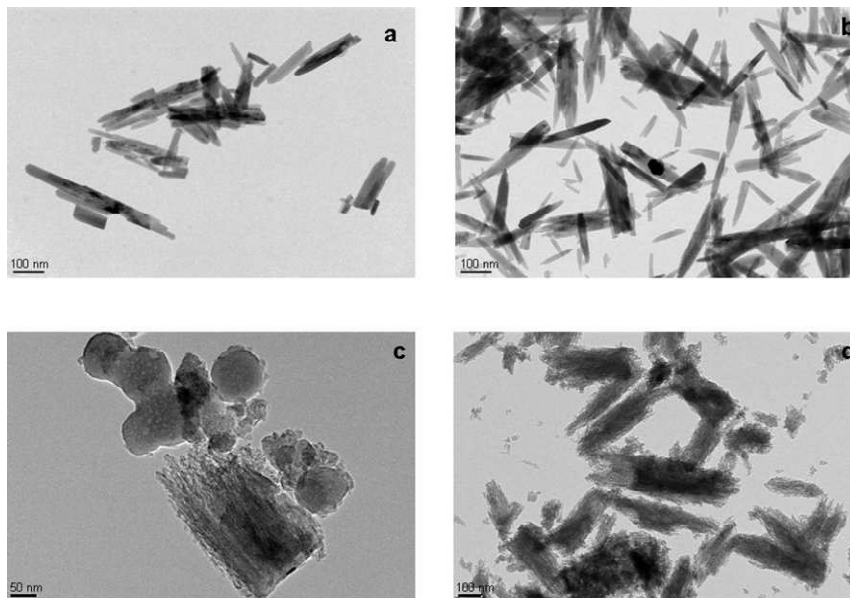


Figure III-6: clichés TEM de particules de Mg_xHAp $x=0, 0.25, 1.54, 2$, respectivement, images a,b,c et d.

Ces sphères ressemblent à celles reportées pour des échantillons de whitlockite [18] ce qui renforce la conclusion résultant des études DRX et le Raman, à savoir que l'échantillon $Mg_{1.54}HAp$ correspond à un mélange d'une phase HAP cristalline et d'une phase whitlockite amorphe.

d. Propriétés acido-basiques

L'infrarouge est une technique intéressante pour l'étude de ces matériaux substitués car elle donne accès à des informations structurales et surfaciques : en particulier elle permet de nous renseigner sur l'accessibilité des cations Mg en surface et sur les propriétés acides de la surface par adsorption d'une sonde d'acidité à basse température, le CO.

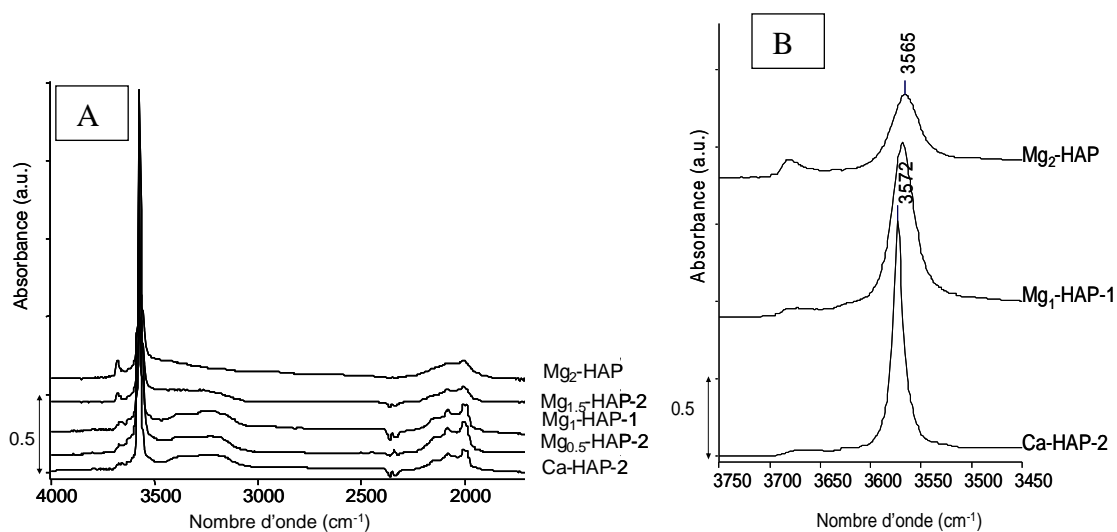
d-1 Influence de la substitution sur le spectre IR de la HAp

Figure III-7: Influence de la substitution sur le spectre infra rouge global de la HAp (pastilles auto-supportées) (A) et sur la position et l'intensité de la bande des OH de colonne (B). Les spectres ont été enregistrés avec un prétraitement à 350 °C sous flux suivi d'une évacuation sous vide.

Les échantillons sont donc caractérisés par IR et la **figure III-7A** permet de voir que tous les échantillons présentent les bandes caractéristiques de la structure HAp (décrites dans le chapitre précédent). L'introduction de Mg induit cependant quelques modifications par rapport à la structure de la Ca-HAp pure. En effet, d'après la **figure III-7B** le maximum de la bande ν_{OH} caractéristique des OH de structure situé à 3572 cm^{-1} pour les Ca-HAp est déplacé progressivement vers les bas nombres d'onde avec l'augmentation du taux de substitution en Mg pour atteindre la valeur de 3565 cm^{-1} pour la Mg_2 -HAp. Cet abaissement du nombre d'onde de la bande relative aux hydroxyles de surface peut s'expliquer par leur proximité avec le Mg qui s'incorpore préférentiellement en site Ca(II) proche des hydroxyles [6]. De plus, pour des teneurs importantes en magnésium, il est possible d'imaginer que le désordre structural induit par la transformation de HAp stœchiométriques en HAp non stœchiométriques et dont l'impact sur l'organisation des groupe OH est connu [30],[31] pourrait participer à l'élargissement de la bande OH. Une comparaison de l'intensité des bandes OH des différents échantillons, après normalisation sur les masses des différentes pastilles utilisées, permet de conclure que l'intensité de cette bande va diminuer fortement avec l'augmentation du taux de Mg (phénomène très visible en comparant les spectres de Ca-HAp-2 et Mg_1 -HAp-1 avec celui de Mg_2 -HAp).

A l'inverse, la bande de faible intensité vers 3680 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation des ν_{O-H} des groupements PO-H [32],[33],[34] va voir son intensité augmenter

pour les échantillons très sous-stœchiométriques comme le Mg_2 -HAp ($Ca+Mg/P= 1,61$) (**figure III-7A et III-7B**)

Au final les intensités de ces deux bandes OH et PO-H vont être modifiées lorsqu'il y a passage d'une HAp stœchiométrique à une HAp non stœchiométrique. Cela est cohérent avec le fait la non-stœchiométrie se caractérise par une diminution du nombre d'hydroxyle et l'introduction dans la structure de HPO_4 [35], [36]. Remarquons néanmoins que la bande à 3680 cm^{-1} étant présente sur tous les échantillons, même stœchiométriques, il existe sûrement une protonation des ions PO_4^{3-} de surface. De plus les bandes de combinaison et les overtone des PO_4 situées entre 1900 et 2000 cm^{-1} perdent en définition avec l'accroissement de la substitution en Mg ce qui pourrait indiquer une perte de symétrie des tétraèdres de phosphates sous l'effet de la distorsion du réseau de la HAp déjà évoquée plus haut par l'étude Raman.

d-2 adsorption de CO

Afin d'en savoir plus sur l'exposition relative de cations Ca^{2+} et Mg^{2+} en surface des HAp substituées, de petits volumes croissants de CO (jusqu'à $27 \cdot 10^{-8}$ mol) vont être mis en contact avec la surface de HAp avec des taux de substitutions variables (Ca -HAP-2, $Mg_{0.5}$ -HAP-2, Mg_1 -HAP-1, $Mg_{1.5}$ -HAP-2, Mg_2 -HAP.) préalablement pré-traitées selon le processus mentionné dans la légende de la **figure III-7**.

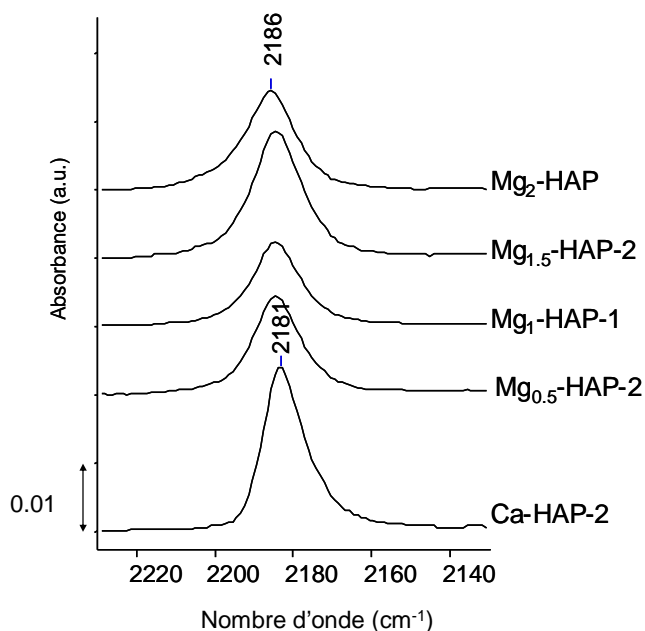


Figure III-8 : Spectre FTIR enregistré à 77 K dans la zone d'adsorption du CO pour différentes substitutions après introduction de $27 \cdot 10^{-8}$ mol de CO.

Avec l'introduction du CO apparaît une bande à 2181 cm^{-1} dont la position du maximum va être progressivement déplacée à plus haut nombre d'onde avec l'augmentation du taux de substitution en Mg (**figure III-8**). La **figure III-9A** montre la décomposition de cette bande en plusieurs contributions dans le cas de la Ca-HAp. En plus de la contribution centrée à 2173 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'une molécule de CO en interaction avec des groupements P-OH acides [29], on distingue deux bandes importantes à 2185 et 2182 cm^{-1} qui peuvent être attribuées au CO en interaction avec les deux sites Ca (I) et Ca(II)[29].

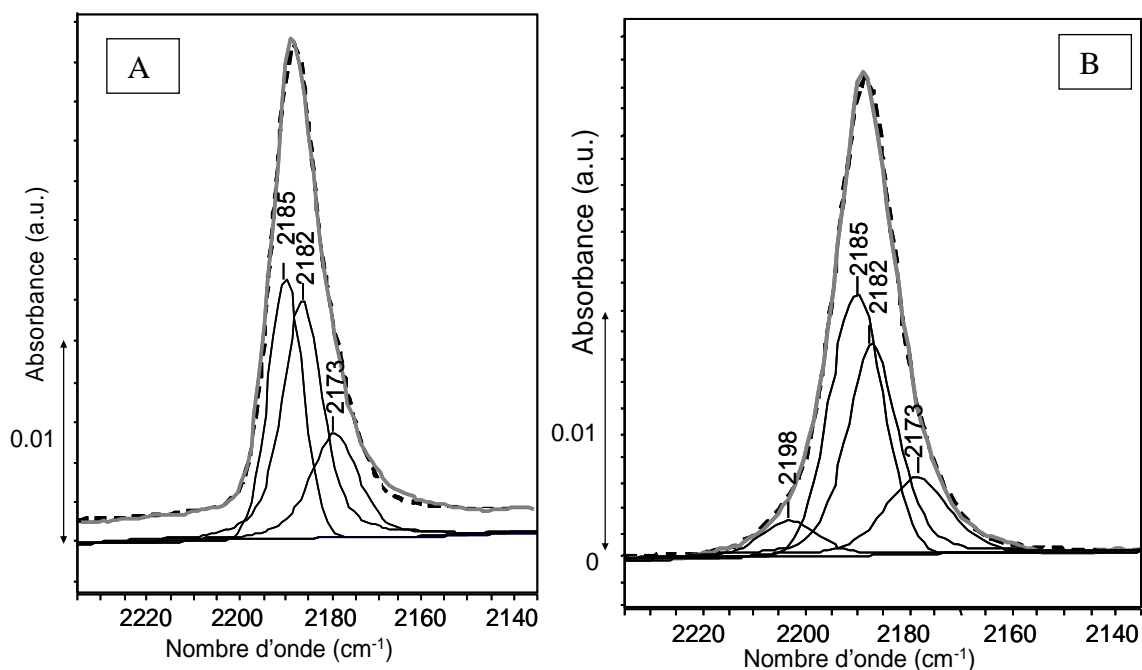


Figure III-9 : Décomposition des bandes du CO en interaction avec la surface pour une Ca-HAp (A) et une Mg₁-HAp (B)

De fait, ces deux valeurs sont cohérentes avec les valeurs obtenues lorsque du CO est adsorbé sur zéolites échangées par du calcium [37], [38].

La décomposition a pu être réalisée sur la Mg₁-HAp (**figure III-9B**) et, outre les contributions déjà mentionnées par les POH et les deux types d'ions calcium, on a l'apparition d'une contribution à 2198 cm^{-1} , liée au CO en interaction avec du Mg, qui associée à la diminution de l'intensité relative de la contribution à 2182 cm^{-1} explique le déplacement du maximum de la bande. Sachant qu'il a été montré que le Mg s'incorporait préférentiellement en site Ca(II)[6], la diminution de la contribution à 2182 cm^{-1} indique que cette composante est à associer à l'adsorption de CO sur les sites Ca(II). Il en est alors déduit que celle à 2185 cm^{-1} est donc caractéristique des sites Ca(I). La contribution à 2198 cm^{-1} va, quant à elle, augmenter progressivement avec le taux de substitution et devient clairement détectée sur la bande expérimentale à partir de $x = 0.5$ sous la forme d'un épaulement. Ceci prouve que cette

contribution est bien liée aux sites Mg^{2+} de surface [29]. En effet une valeur de fréquence si haute est cohérente avec celle observée pour du CO en interaction avec des Mg^{2+}_{3c} de faible coordination dans MgO.[39] De plus ce décalage à haut nombre d'onde par rapport au Ca est en accord avec un ratio charge/rayon plus important pour le Mg que pour le Ca. Néanmoins la proportion des cations Mg exposés en surface reste relativement faible et plus particulièrement pour une valeur de $x \leq 0.5$ (ce qui n'est pas si surprenant puisqu'une partie du Mg va de toute façon se substituer au cœur de la HAp).

On peut noter que, comme déjà rapporté par Bertinetti [29], une augmentation des doses de CO introduites dans la cellule (jusqu'à une pression d'équilibre de 0,8 Torr) va conduire à un abaissement du nombre d'onde des bandes de vibration du CO lié à l'apparition de nouvelles contributions qui vont s'ajouter à celles préexistantes (**figure III-10**). Ce phénomène pourrait être attribué soit à la formation d'espèces $Mg^{2+}(CO)_2$ [40], $Ca^{2+}(CO)_2$ et $Ca^{2+}(CO)_3$ [38] à la surface de la HAp soit à une interaction croissante avec les groupements P-OH [29] attestée par la perturbation croissante de la bande à $3680cm^{-1}$.

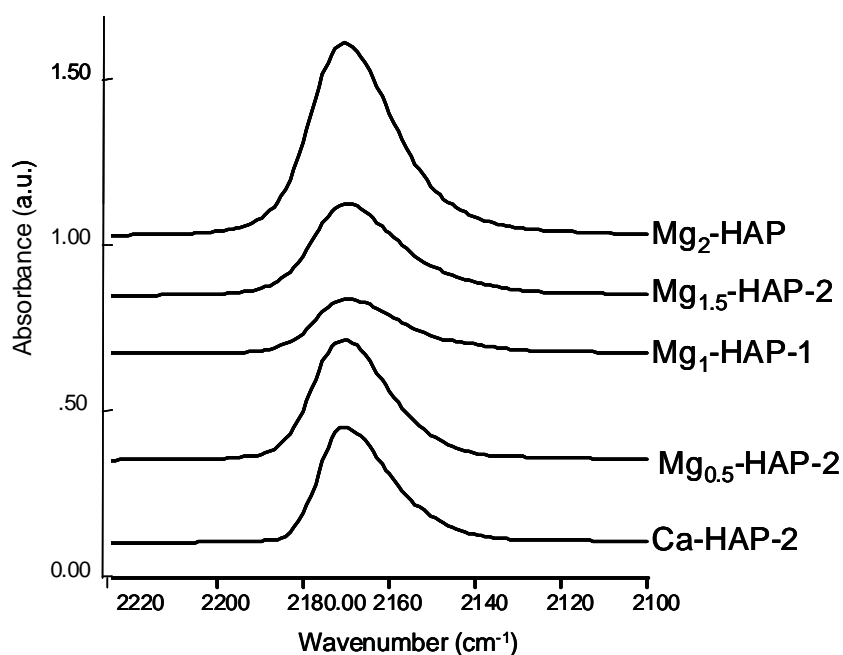


Figure III-10: spectres FTIR enregistrés après adsorption de CO à 77K ($P_{eq}=0.8$ torr) sur Ca-HAP-2, $Mg_{0.5}$ -HAP-2, Mg_1 -HAP-1, $Mg_{1.5}$ -HAP-2 et Mg_2 -HAP

En résumé, l'adsorption de CO à basse température suivie par FTIR a donc permis de détecter la présence de Mg en surface au détriment de l'intensité de la bande relative aux ions Ca(II). Toutefois, pour de faibles teneurs en Mg, la proportion de Mg accessible en surface est relativement faible.

On retiendra aussi que l'adsorption de CO traduit l'existence de 4 types de sites acides à la surface de la HAp : en plus des deux sites Ca (Ca (I) et Ca(II)), et des ions Mg^{2+} (pour $x > 0.5$) qui sont tous trois représentatifs d'une acidité de Lewis, une acidité de Brønsted, associée aux groupements P-OH est également détectée [41], [32]. On notera cependant que des résultats discordants quant à l'accessibilité des sites acides de Lewis ressort de la littérature, la sonde pyridine ne permettant pas de les mettre en évidence [27]. On peut s'interroger sur le problème d'accessibilité lié à la taille de la sonde ou si des phénomènes plus complexes quant à l'exposition des ions calcium en surface doivent être soulevés. En reviendra sur cet aspect dans le chapitre V.

d-3 Propriétés catalytiques

Examinons les propriétés acido-basiques de ces matériaux au travers de la réaction de conversion du MBOH, selon le protocole précédemment décrit (expériences iso-massiques). Pour comparer les activités respectives de ces matériaux, la conversion pour $1m^2$ de surface introduite va être reportée sur un graphe en fonction du taux de substitution de chaque échantillon (**figure III-11**). A titre de comparaison, la conversion de l'échantillon OCP dont la description complète a été faite dans le chapitre précédent (morphologie en plaquette, Ca/P=1.37, Surface spécifique $17 m^2/g$) a également été ajoutée.

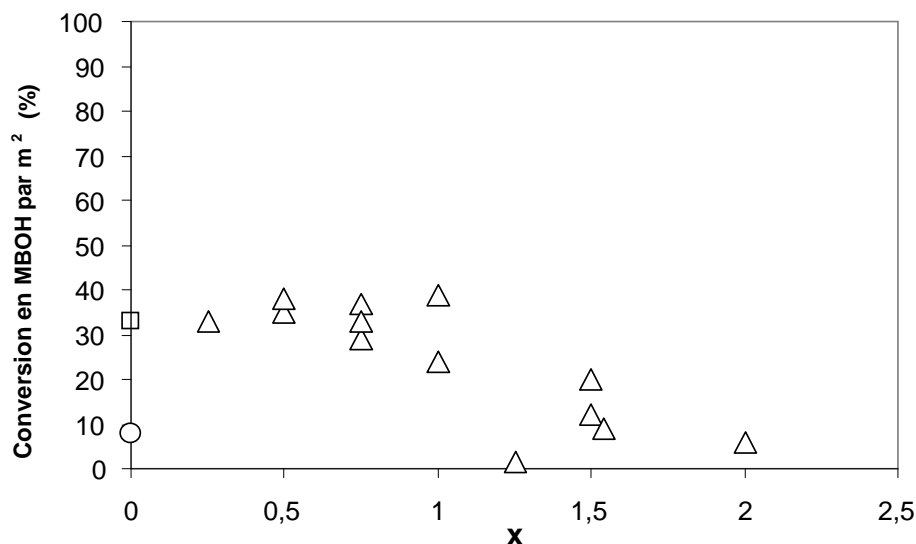


Figure III-11: Conversion en MBOH pour $1m^2$ de surface introduite (%) en fonction du taux de substitution (x) (□ Ca-HAP-2 △ Mg_x-HAP, ○ OCP).

Les échantillons Mg_x-HAP ayant une valeur de $x \leq 1$ ne présentent que peu, voir pas de différence de niveau d'activité par rapport à l'échantillon Ca-HAP-2. On en conclut que ces échantillons sont donc peu impactés par la présence de Mg. A l'inverse, les Mg_x-HAP avec un taux de substitution $x > 1$ vont présenter une activité catalytique abaissée parfois même proche

de celle de la OCP que l'on sait intrinsèquement très faiblement active du fait de sa composition.

Néanmoins, afin de tenir compte des surfaces spécifiques de chaque HAp, la **figure III-12** met le pourcentage de conversion en MBOH en regard de la surface spécifique en m^2 des différents échantillons.

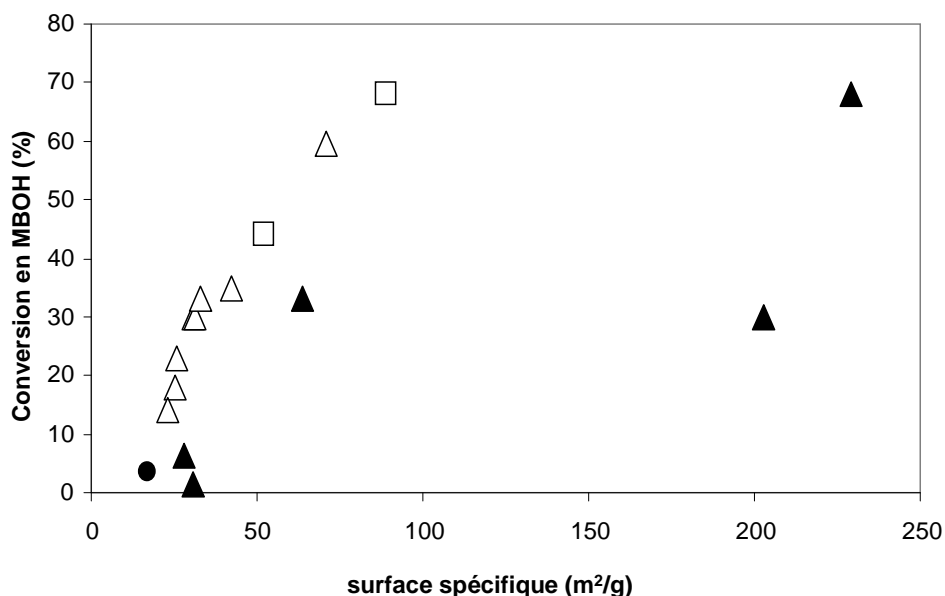


Figure III-12 : Conversion en MBOH (%) en fonction de la surface spécifique (m^2/g) (\square Ca-HAP-2 \triangle Mg_x -HAP, \circ OCP). En noir, les échantillons s'écartant de la linéarité.

Ici encore, les deux mêmes comportements sont observables :1) les échantillons de $x \leq 1$ pour lesquels on observe une dépendance linéaire de la conversion avec la surface spécifique et dont le comportement est similaire à celui des HAp non substituées.2) Les échantillons $x > 1$ qui s'écartent de cette linéarité à cause d'une activité diminuée auxquels on peut associer la OCP.

Pour tenter de rationaliser ces comportements catalytiques différents il faut alors remonter aux propriétés surfaciques et structurales de ces deux groupes.

Les échantillons du premier groupe présentent tous la même structure : ils ont tous un rapport Ca/P ou (Ca+Mg)/P = 1,67 et une morphologie similaire et classique en bâtonnets allongés. Pour ces échantillons, malgré l'incorporation du Mg dans la structure confirmée par les DRX et l'IR, aucune influence sur l'activité catalytique n'est observable. On peut donc en conclure que tous ces échantillons possèdent la même nature et la même densité de sites actifs. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le très petit nombre d'atomes de Mg exposés en surface qui de fait, modifieraient peu l'état de la surface. La faible contribution de la bande

associée à l'adsorption de CO sur magnésium sur cette série d'échantillons renforce cette proposition.

Le deuxième groupe qui présente une activité basique diminuée par rapport au premier groupe correspond aux échantillons à forte teneur en Mg ($x > 1$). Dans un premier temps cette diminution d'activité basique pourrait être reliée à la diminution du caractère basique des hydroxyles associés au magnésium Mg-OH par rapport à ceux associés à du calcium Ca-OH observées au sein de la série des alcalino-terreux [42] ce qui tendrait alors à confirmer l'hypothèse de l'implication des sites OH dans la réactivité basique des hydroxyapatites. Néanmoins, la décroissance d'activité observée avec l'augmentation de la teneur en Mg n'est pas progressive, on doit donc rechercher une autre explication pour expliquer cette chute drastique de la réactivité basique.

On remarquera alors que tous les échantillons du 2^{ème} groupe ont des rapports $(Ca+Mg)/P < 1.67$. Ici encore on peut soupçonner les deux causes classiques de la sous-stœchiométrie à savoir :

1) une substitution par des ions HPO_4^{2-} conduisant à des HAp de formulation $(Ca,Mg)_{10-x} \square_z (HPO_4)_z (PO_4)_{6-z} (OH)_{2-z} \square_{z,n} H_2O$ ($0 \leq z \leq 1$). On remarquera d'ailleurs que d'après la **figure III- 7B**, les échantillons sous stœchiométriques, notamment le Mg-2-HAP, présentent une bande OH dont l'intensité relative est diminuée. Les hydroxyapatites sous stœchiométriques présentent donc une concentration en ions PO_4^{3-} ou OH^- inférieure à celle des apatites stœchiométriques rassemblées dans le premier groupe d'échantillons. Ainsi, si tant est que l'évolution de la composition de surface évolue comme celle du cœur, on peut associer l'abaissement de l'activité basique observée pour la série d'échantillons sous stœchiométriques à une diminution du nombre de sites basiques potentiels qu'ils soient PO_4^{3-} ou OH^- .

2) la présence d'une phase de rapport Ca/P ou $(Ca+Mg)/P < 1,67$ de type OCP $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4.5H_2O$ ou whitlockite $Ca_{3-y}Mg_y(HPO_4)_z(PO_4)_{2-2z/3}$. Parmi tous les échantillons Mg_x-HAp traité à 350°C la présence de whitlockite n'a pu être mise en évidence que pour la HAp Mg_{1.54}-HAp. La whitlockite, tout comme la OCP, possède des groupements PO_4 mais est dépourvue de groupements OH de structure, qui affleurant en surface, seraient susceptibles de générer de la basicité. Par ailleurs, on remarque que comme dans le cas de la OCP, la présence de whitlockite entraîne une activité substantiellement abaissée. Là encore, ces observations vont dans le sens d'un rôle joué par les OH basiques dans la réactivité des systèmes apatites. De plus, symétriquement à ce qui est observé pour les HAp sous stœchiométriques, ces deux phases possèdent des groupements HPO_4 pouvant également

apporter de l'acidité de Brønsted, ce qui pourrait moduler les propriétés acido-basique en surface au détriment de la réactivité basique.

Néanmoins la mise en évidence de ces contributions HPO_4 liées à la sous-stœchiométrie n'est pas si évidente. En effet, la bande à 3680 cm^{-1} étant présente sur tous les échantillons quelle que soit leur stœchiométrie, les HPO_4 ne sont pas uniquement reliés aux propriétés de bulk et peuvent également résulter de la protonation de PO_4^{3-} de surface [32],[33],[34]. Pourtant il a été noté que l'intensité de cette bande est bien plus importante pour l'échantillon Mg2-HAp qui présente une sous stœchiométrie très importante. Cela nous interroge alors sur la nature exacte de cette composante, ce qui sera discuté dans le chapitre suivant.

Finalement, compte tenu de ces éléments, la diminution de l'activité observée dans le cas des échantillons du 2^{ème} groupe ($x > 1$) est plutôt attribuée à la diminution du nombre de sites basiques associée aux modifications structurales du système induites par la substitution, qu'à une basicité intrinsèquement moins élevée pour des OH proches d'ions Mg par rapport à ceux à proximité des ions Ca.

En conclusion, la substitution au Mg conduit à deux types d'échantillons et symétriquement à deux comportements différents en catalyse.

Dans le cas de faibles teneur en Mg ($x \leq 1$), malgré l'introduction du Mg dans la structure de la HAp, aucun changement majeur des propriétés de structure ou du rapport $(\text{Mg}+\text{Ca})/\text{P}$ n'ont été constatés. De plus, l'étude IR de ces échantillons a montré que seule une petite quantité de ce Mg est accessible en surface ce qui pourrait expliquer pourquoi ces échantillons présentent une réactivité quasi identique à celle des Ca-HAp classiques. Sur la base de cette première série, il n'est donc pas possible de conclure sur l'implication des OH dans la réactivité basique.

A l'inverse, des teneurs en Mg élevées vont conduire à des changements importants de structure et de stœchiométrie des HAp. Dans certains cas on observe même la formation après traitement thermique, d'une phase dépourvue d'OH afin de stabiliser le système. Comme détaillé dans le chapitre II, la sous stœchiométrie, quelle que soit son origine, se traduit par une diminution du nombre des groupements PO_4 et OH qui sont les sites basiques potentiels de la HAp et pourrait conduire à une diminution de la réactivité basique. Ce phénomène va alors masquer l'impact intrinsèque de la substitution au Mg.

Le Mg n'ayant pas permis de mettre en évidence directement l'implication des OH (autrement que par comparaison d'activité avec des phases dépourvues d'OH), l'étude d'une substitution par un autre cation divalent, le Zn^{2+} , qui s'incorpore sélectivement en site Ca(II) a été envisagée.

C- HAp substituées au Zinc

Au regard d'études de la bibliographie rapportant une grande amélioration de la bioactivité par introduction de Zn [43],[1], on peut imaginer un impact positif du zinc sur l'activité catalytique de la HAp.

a. Synthèse

Une solution aqueuse de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ et $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (avec $[Ca] + [Zn] = 0.216 \text{ mol.L}^{-1}$; $[Zn]/[Ca]=0.1832$) est mélangée à une solution aqueuse de $(NH_4)_2HPO_4$ (avec "[P]" = 0.130 mol.L^{-1}) sous agitation vigoureuse. Ce milieu réactionnel (pH=8.0 par addition de NH_4OH concentré) est porté à $80^\circ C$ sous une atmosphère d'azote ou sous air et il se forme un précipité blanc. Le reflux est prolongé pendant 5h avec une addition de NH_4OH concentré afin de garder le pH supérieur à 8.0

Le séchage est fait à $100^\circ C$ cette fois dans une étuve classique (toute la nuit) et le traitement thermique consécutif est fait dans les exactes mêmes conditions que celles des synthèses au Mg.

Dans le cas de la substitution au Zn seule une teneur a été examinée ($x=1.54$) et reproduite à plusieurs reprise afin d'avoir une confirmation des tendances observées (**tableau III-2**).

| Nom | x | Zn/P | Ca/P | (Zn+Ca)/P | S _{BET} (m ² /g) |
|---------------------------|------|-----------------|-------------|-------------|--------------------------------------|
| Ca-HAp | 0 | / | / | 1.66 (1.67) | 46 |
| Zn _{1.54} -HAp-1 | 1.54 | 0.0292 (0.2566) | 1.60 (1.40) | 1.63 (1.67) | 96 |
| Zn _{1.54} -HAp-2 | 1.54 | 0.0268 (0.2566) | 1.57 (1.40) | 1.60 (1.67) | 116 |

Tableau III-2 : Composition chimique et surface spécifique des Ca-HAp et Zn-HAp

b. Caractérisation de structure et de surface

b-1 Composition chimique

Les analyses chimiques montrent clairement que la substitution au Zn est d'une efficacité très limitée : en effet les rapports Zn/P des échantillons Zn_{1,54}-HAp-1 et Zn_{1,54}-HAp-2 présentent respectivement 78% et 86% d'écart avec la valeur théorique. De fait les rapports Ca/P sont aussi très au dessus des valeurs théoriques pour tenter de compenser le déficit important en Zn. Pourtant, cette augmentation du rapport Ca/P n'est pas suffisante pour obtenir un matériau stœchiométrique et les Zn-HAp vont donc présenter des rapports (Ca+Zn)/P compris entre 1.60 et 1.63. On peut alors craindre, comme dans le cas du Mg, un impact négatif de cette non-stœchiométrie sur l'activité de ces matériaux.

b-2DRX

Au regard des analyses chimiques, il est important de vérifier si la structure apatite a bien été obtenue. Les deux échantillons Zn présentant le même diffractogramme, seul l'un d'entre eux est comparé à celui d'une CaHAp **figure III-13**. On confirme d'abord l'obtention d'une structure apatite mais également un décalage des raies avec l'introduction de zinc du à la même contraction des paramètres de réseau que celle observée pour le Mg puisque le Zn présente lui aussi un rayon inférieur à celui du Ca (0.074 nm contre 0.1nm). Ce phénomène permet de prouver que malgré le faible taux de Zn réellement inséré dans la HAp, le Zn s'est bien incorporé dans le réseau cristallin de la HAp.

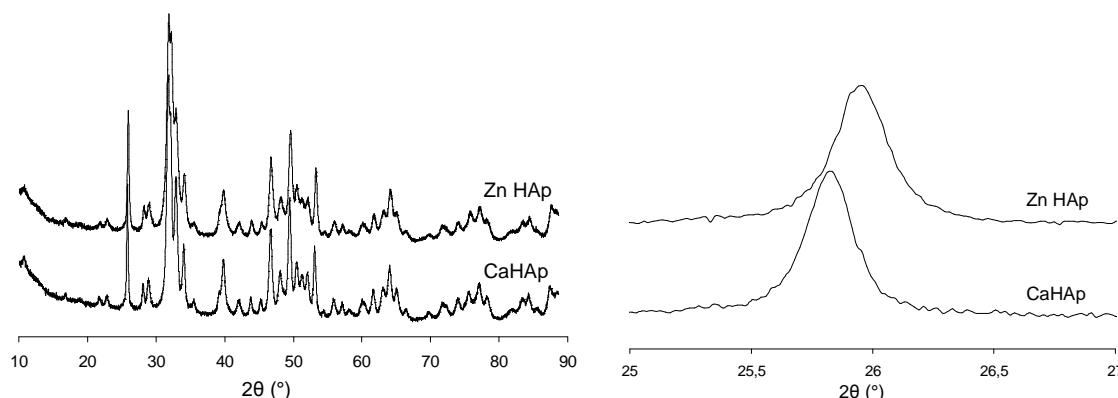


Figure III-13 : Diffractogramme comparés de CaHAp et ZnHAp global (A) et zoomé (B)

On constate également un léger abaissement de la cristallinité, visible dans des pics un peu moins bien définis, en accord avec ce qu'indique la littérature [44].

b-3ATD-ATG

La courbe d'ATD des Zn-HAp est assez similaire à celles observées pour le Mg (**figure III-14**). On relève là aussi une petite perte de masse vers 700°C qui pourrait être rapprochée des observations de la littérature qui rapporte, pour des taux de substitution similaires aux nôtres ($x=1.50$), l'apparition de β -TCP après un traitement à 700°C[45].

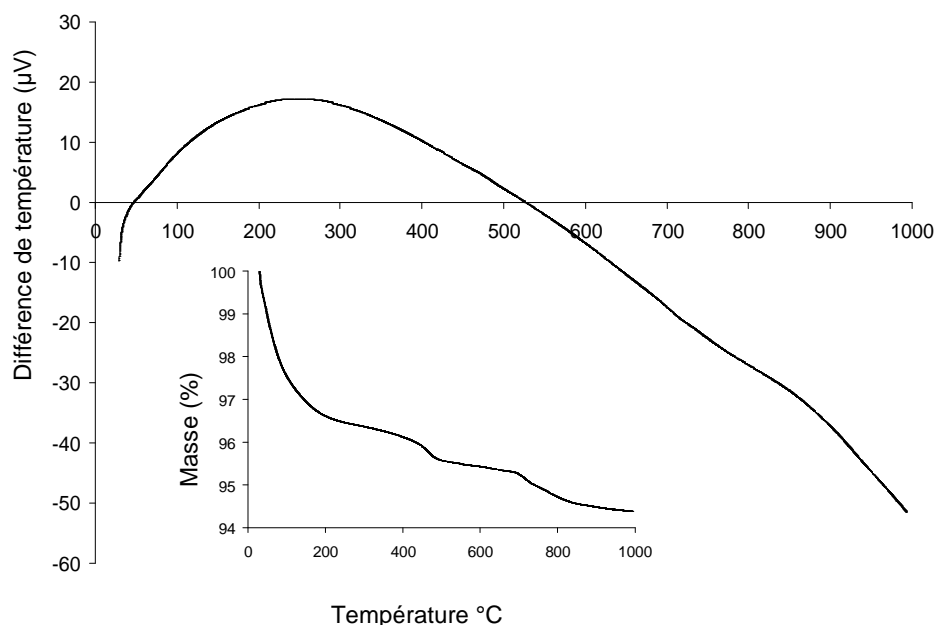


Figure III-14 : Courbe ATD et ATG de $Zn_{1.54}$ -HAp

La courbe TG présente deux pertes de masse importantes une un peu au dessus de 400°C l'autre vers 700°C. La première perte de masse va être attribuée à la perte d'eau de réseau alors que la perte de masse autour de 700°C va ici aussi être liée à la transformation en β -TCP[44]. La présence de zinc va donc abaisser la température de transition de la phase HAp à la phase β -TCP ce qui traduit une déstabilisation de la structure.

b-4 Propriétés texturales

L'introduction de zinc conduit clairement à une augmentation importante de la surface spécifique des échantillons qui vont s'échelonner entre 96 et 116 m^2/g . Il n'est donc pas surprenant que les clichés de microscopie montrent des particules de taille très inférieure (10-50 nm) à celles observées pour les CaHAp (200-300 nm) (**figure III-5**)

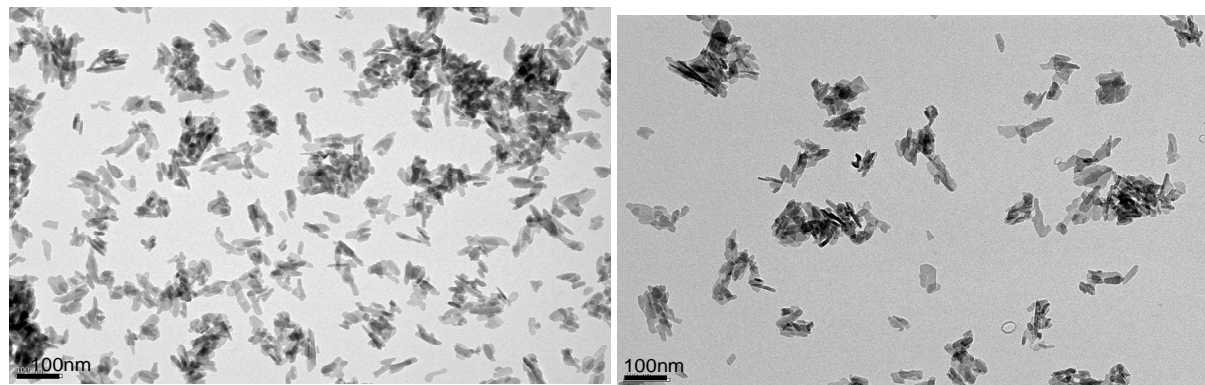


Figure III-15 : Clichés TEM des $Zn_{1.54}$ -HAp-1 et $Zn_{1.54}$ -HAp-2

Le zinc a donc un effet négatif sur la taille des cristallites [46] ce qui devrait avoir un impact sur l'activité catalytique de ces matériaux.

c. Acido-basicité

Les différentes techniques de caractérisation ont pu montrer que l'insertion de Zn dans la structure se faisait au prix d'une perte importante de la stœchiométrie et d'un abaissement important de la taille des particules des HAp résultantes.

Sur la base de l'effet de la sous-stœchiométrie observé aussi bien pour les Ca-HAp que pour les Mg-HAp et détaillé précédemment, la diminution importante d'activité observée **figure III-16** pour les Zn-HAp n'est pas surprenante. Au facteur stœchiométrie va s'ajouter une diminution importante de la taille des particules qui, comme cela a été expliqué dans le chapitre précédent, conduit à une exposition moins grande des faces (100) et qui se traduit toujours par un abaissement de l'activité catalytique.

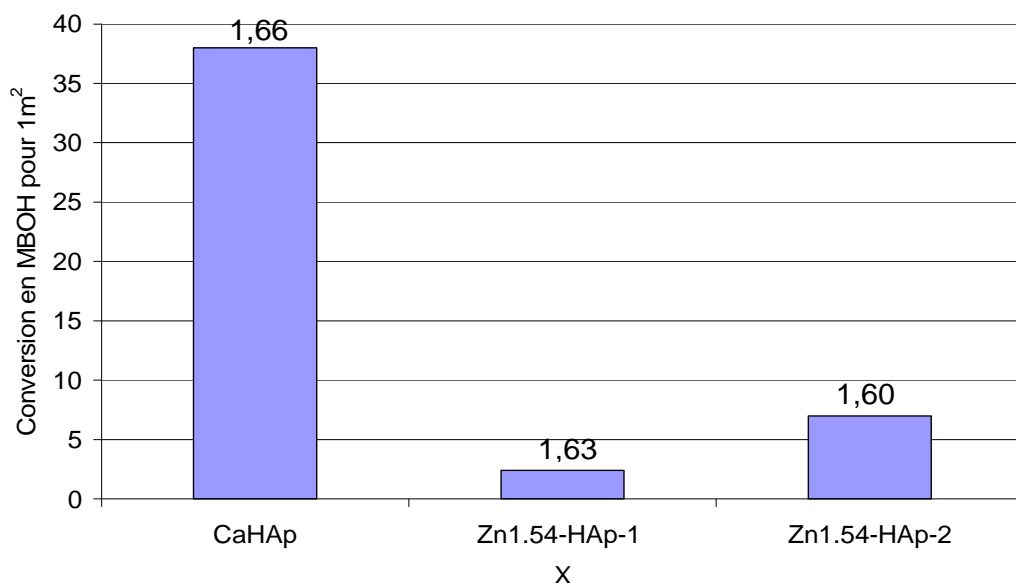


Figure III-16: Activités comparées pour 1m² de surface introduite de Zn-HAp et Ca-HAp

Bien que les DRX aient montré que le Zn s'incorpore bien dans la structure de la HAp, les quantités réellement substituées restent beaucoup plus faibles que les teneurs théoriques attendues avec des écarts à cette valeur théorique pouvant aller jusqu'à 85%. Malgré la faible quantité de Zn introduite, la substitution par ce cation va conduire à une déstabilisation très forte de la structure HAp. De fait les Zn-HAp obtenues seront à la fois sous-stœchiométriques avec des rapports allant de 1.60 à 1.63 et présenteront également des particules de taille extrêmement diminuée par rapport aux échantillons Ca-HAp. Ces deux facteurs sont connus pour abaisser de manière importante l'activité catalytique des HAp. C'est pourquoi ici encore, il est impossible de conclure quant à l'impact intrinsèque éventuellement induit sur la basicité des OH par la substitution au Zn sur la HAp.

Le Zn et le Mg, bien que présentant l'avantage d'une localisation exclusive en site Ca(II), n'ayant pas permis de conclure sur un effet induit sur la basicité des OH, l'étude d'une substitution au Sr a été envisagée. En effet, les Sr-HAp sont non seulement connues pour présenter des propriétés catalytiques particulières [47], mais le Sr s'incorpore aussi beaucoup plus facilement dans la Ca-HAp, ce qui permettrait éventuellement d'obtenir des Sr-HAp stœchiométriques même pour de hauts niveaux de substitution ce qui n'a pas été possible dans le cas des deux substitutions précédentes.

D- HAp substituées au Strontium

L'incorporation du Mg et du Zn, bien que sélective des sites Ca(II), conduit pourtant à une déformation de la structure trop importante pour pouvoir déduire des informations claires sur l'impact potentiel de cette substitution sur les OH adjacents. C'est pourquoi des substitutions au Sr ont été envisagées. Contrairement au Mg et au Zn, le Sr peut-être substitué au Ca sans limitation de teneur et il est donc possible d'obtenir des solutions solides homogènes de toute composition allant de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ jusqu'à $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [48]. Cette aptitude de la HAp à accommoder de grandes quantités de Sr, à l'inverse du Mg et du Zn, pourrait être liée à un moins grand écart dans les rayons ioniques de ces deux cations (0.1 nm pour le Ca et 0.11 nm pour le Sr) facilitant donc la substitution sans trop déformer la structure [32]. On pourrait alors envisager de faire une corrélation directe entre l'effet de la substitution et l'activité observée des OH proches des Sr par rapport à ceux proches des Ca.

a. Synthèse

Un certain nombre de Sr-HAp de différentes teneurs et de formulation $\text{Ca}_{10-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (x allant de 0.75 à 3) ont donc été synthétisées par une méthode de coprécipitation décrite dans la littérature[4] et proche ici encore de celle utilisée pour les CaHAp classiques.

Une solution aqueuse de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (avec $[\text{Ca}] + [\text{Sr}] = 0.216 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH}=10.0$ par addition de NH_4OH à 1 mol.L^{-1}) est portée à 80°C sous une atmosphère d'azote. Une solution aqueuse de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (avec $[\text{P}] = 0.130 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH}=10.0$ par addition de NH_4OH concentré) est alors ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel et il se forme un précipité blanc. Une fois l'addition terminée, le reflux est prolongé pendant 4h avec des additions périodiques de NH_4OH concentré afin de garder le pH supérieur à 9.0 (entre 2.5 et 4mL de NH_4OH à 30% sont ajoutés au total pour un pH final compris entre 9.5 et 10).

Le séchage et le traitement thermique consécutifs sont réalisés dans les exactes mêmes conditions que celles de la synthèse des Zn-HAp.

Les taux de substitution ont été choisis relativement hauts car dans le cas des Sr-HAp, bien que les atomes de strontium occupent toujours les sites Ca(I) et Ca(II), pour des taux de substitution très bas, le site Ca(I) sera favorisé alors que l'augmentation de la substitution inverse la tendance et augmente donc la proportion d'occupation des sites Ca (II)[4].

Les caractéristiques des matériaux obtenus sont présentées **tableau III-3**

| Nom | x | Sr/P | Ca/P | (Sr+Ca)/P | S_{BET} (m^2/g) |
|-------------------------|------|------------------|------------------|-------------|---|
| Ca-HAp | 0 | / | / | 1.66 (1.67) | 46 |
| Sr _{0.75} -HAP | 0.75 | 0.075 (0.125) | 1.565 (1.540) | 1.64 (1.67) | 52 |
| Sr _{1.54} -HAP | 1.54 | 0.253 (0.257) | 1.427 (1.415) | 1.68 (1.67) | 33 |
| Sr ₃ -HAP | 3 | 0.421 (0.500) | 1.203 (1.166) | 1.62 (1.67) | 46 |

Tableau III-3 : Composition chimique et surface spécifique des Ca-HAp et Sr-HAp

b. Caractérisation de structure et de surface

b-1 Composition chimique

Dans le cas des échantillons $\text{Sr}_{0.75}\text{-HAP}$ et $\text{Sr}_3\text{-HAP}$, la quantité de Sr introduite dans l'échantillon est plus faible que la quantité théorique. Cela va se traduire par une diminution du rapport $(\text{Ca}+\text{Sr})/\text{P}$ puisque malgré un léger accroissement du rapport Ca/P cette augmentation n'est pas suffisante pour contrebalancer ce déficit. A l'inverse, l'échantillon $\text{Sr}_{1.54}\text{-HAP}$ présente une bonne adéquation entre les taux expérimentaux constatés et les taux théoriques. De fait cet échantillon a un rapport $(\text{Ca}+\text{Sr})/\text{P}$ stœchiométrique.

Comme dans le cas du Mg, ce déficit en Sr pourrait être associé aux causes fréquentes de non stœchiométrie (mélange de phases ou substitution). En revanche, on peut noter que, contrairement au Mg, ce déficit n'apparaît pas seulement pour des taux de Sr élevés mais également pour des taux faibles.

b-2DRX

Ici encore la première vérification est l'obtention de la structure apatite qui est confirmée, quel que soit le taux de substitution, sur la **figure III-17A**.

Un zoom dans l'une des zones du spectre permet d'observer deux comportements : pour le faible taux de substitution ($x=0.75$), l'insertion du Sr ne provoque aucun changement dans la structure de la HAp ce qui est cohérent avec l'aptitude de la HAp à accommoder de plus grandes quantités de Sr que de Mg.

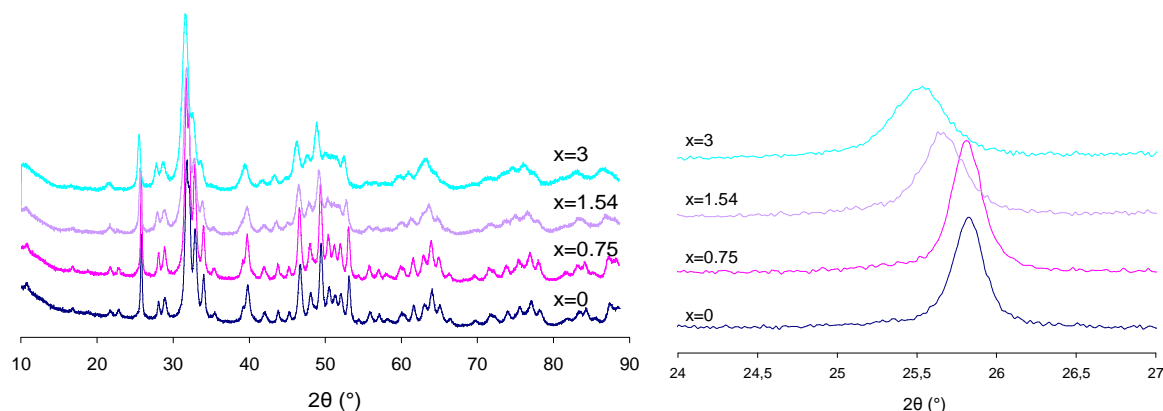


Figure III-17 : Diffractogramme comparés de CaHAp et SrHAp global (A) et zoomé (B)

En revanche pour des taux plus élevés, on observe un décalage dû à une légère expansion des paramètres de réseau de la HAp liée au fait que le cation Sr présente un rayon ionique légèrement supérieur à celui du calcium (0.11 nm contre 0.1nm). De plus, on note pour ces deux échantillons un abaissement de la cristallinité de l'échantillon [4]. Ce

phénomène pour les forts taux de substitution permet donc de prouver que le Sr s'est bien incorporé dans le réseau cristallin de la HAp. En revanche, on peut se questionner sur le cas des faibles taux, aussi les spectres Raman de ces matériaux ont-ils été étudiés.

b-3 Raman

La **figure III-18** présente les spectres Raman de différentes SrHAp de teneur croissante en Sr. Comme dans le cas du Mg, toutes les HAp présentent la bande classique située à 960cm^{-1} caractéristique du mode de vibration ν_1 des groupements PO_4^{3-} de la HAp.

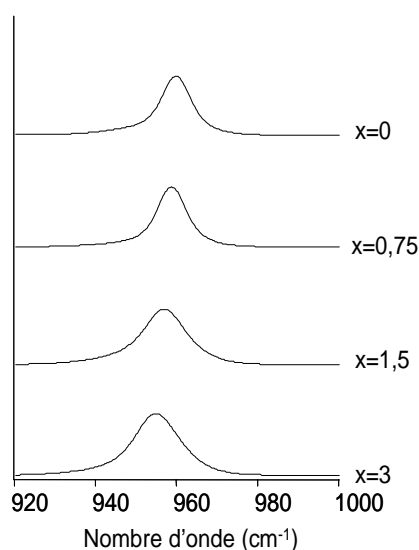


Figure III-18 : Spectres Raman de différentes $\text{Sr}_x\text{-HAp}$ de teneur croissante en Sr

Dans le cas de la substitution au Sr, on n'observe pas de dépendance linéaire entre le taux de substitution et la largeur à mi hauteur de la bande à 960cm^{-1} . En revanche la **figure III-18** montre qu'il y a un décalage de la position du maximum de la bande vers les bas nombre d'onde qui semble augmenter avec le taux de substitution.

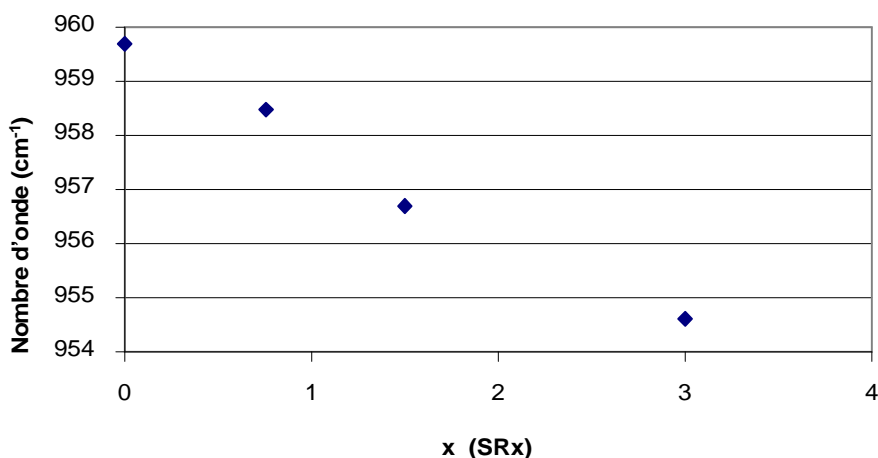


Figure III-19 : Taux de substitution (x) en fonction position de la bande à 960cm^{-1}

De fait, lorsque la position de la bande caractéristique du mode de vibration ν_1 des groupements PO_4^{3-} est reportée en fonction du taux de substitution, on obtient cette fois une linéarité (**figure III-19**). L'explication apportée est qu'avec l'augmentation de la taille du cation, en passant de Ca à Sr, la distance entre les groupements PO_4 va augmenter, faisant diminuer en cohérence la répulsion anion-anion. De fait la fréquence des bandes liées aux phosphates va être décalée vers les basses énergies [49].

Ce phénomène va donc permettre de confirmer que même pour la faible teneur en Sr, la substitution est efficace.

b-4 Propriétés texturales

Le comportement généralement observé dans la littérature est que la valeur de la surface spécifique des $\text{Sr}_x\text{-HAp}$ va passer par un maximum pour $x=3$ avant de commencer une diminution importante pour des valeurs de $x > 5$ [4],[32]. Dans notre cas, comme pour le Mg, une diminution de la surface spécifique est observée par rapport au Ca avec des surfaces comprises entre 33 et 52 m^2/g .

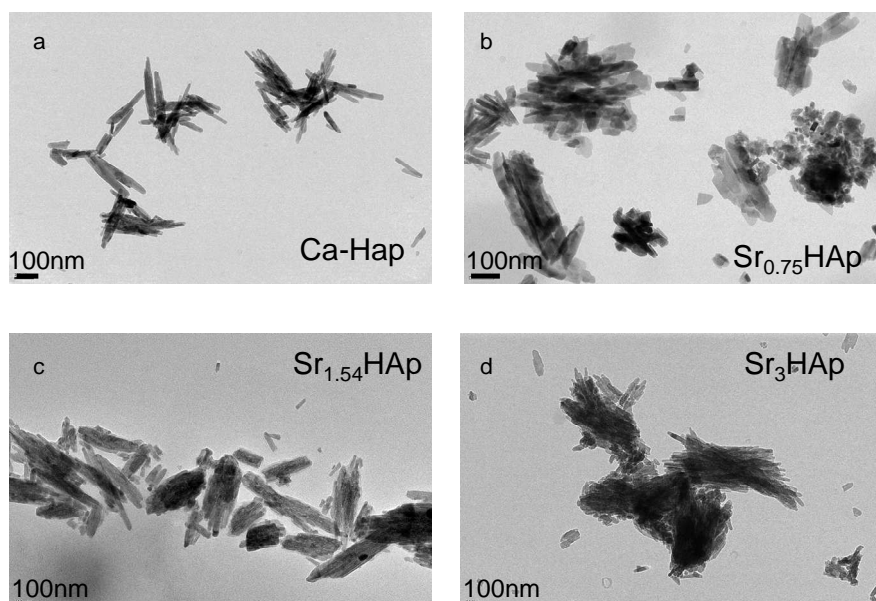


Figure III-20 : clichés TEM de particules de HAp $x=0, 0.75, 1.54, 3$

Les images de microscopie des Sr-HAp comparées pour différents taux de substitution montrent clairement un impact de la substitution sur la morphologie des matériaux (**figure III-20**). Les particules obtenues après introduction de Sr présentent des formes plus accidentées et des contours moins bien définis ce qui est classique pour des SrHAp de taux variant entre $0 < x \leq 5$ [4]. Si la $\text{Sr}_{1.54}\text{-HAp}$ (**figure III-20c**) présente majoritairement des

particules allongées de 200-300 nm soit de taille similaire à celle du standard calcium (**figure III-20a**), ce n'est pas le cas des deux autres taux de substitution.

Dans le cas de la $Sr_{0.75}$ -HAp (**figure III-20b**) on observe plutôt un mélange de particules de très petite taille (10 nm de long) et de particules un peu plus grandes (100-150 nm) ce qui explique que la surface spécifique de cet échantillon soit un peu supérieure à celle des autres (**agrandissement en annexe A-I-e-1**). Dans le cas de la Sr_3 HAp (**figure III-18d**) (**agrandissement en annexe A-I-e-1**) il est difficile d'évaluer la taille des particules car on observe une agglomération de petites particules pour former des entités plus longues, ce qui est en accord avec ce qui avait déjà été rapporté par Ishikawa pour une substitution au strontium de $x=2.6$ [32]

L'introduction de Sr dans la structure de la HAp modifie la morphologie des particules de HAp et ici encore, comme dans le cas de la composition chimique, les deux matériaux les plus impactés sont la $Sr_{0.75}$ -HAp et la Sr_3 HAp. Sachant l'importance de ce paramètre pour l'activité catalytique on peut se demander l'impact de ce changement sur le taux de conversion basique de ces échantillons.

c. Acido-basicité

Pour s'affranchir de l'effet de la surface spécifique, la conversion pour $1m^2$ de surface introduite qui va être reportée en fonction du taux de substitution **figure III-21** ce qui va permettre de regarder l'impact de la substitution au Sr sur la catalyse.

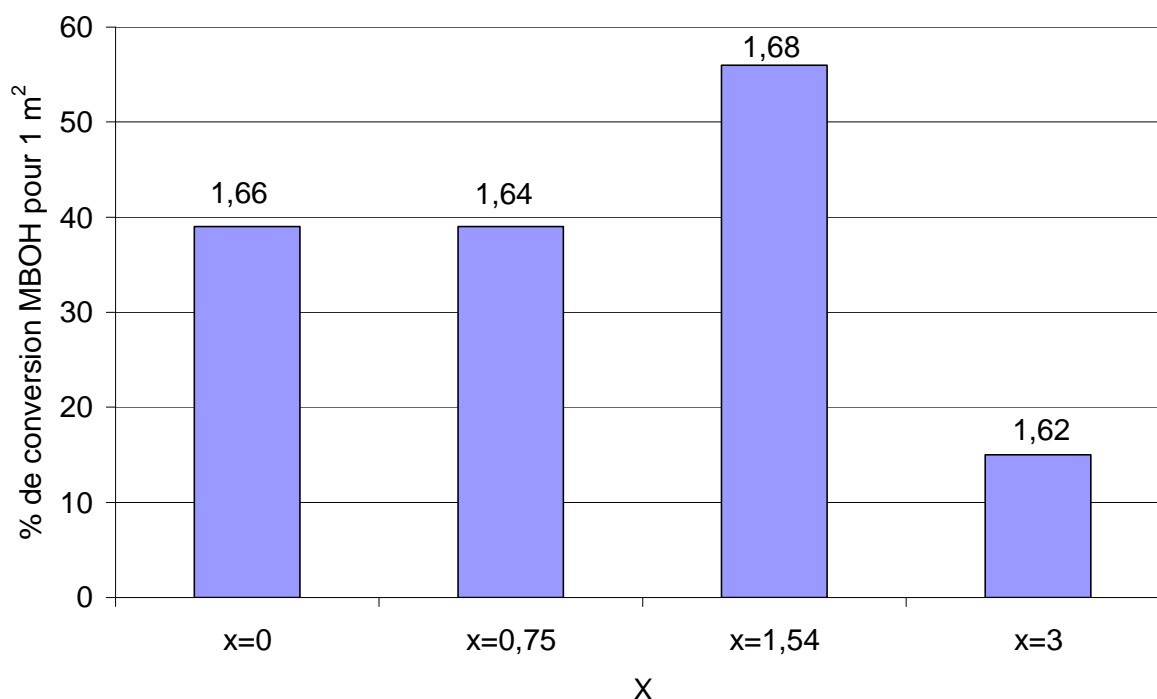


Figure III-21 : Activités comparées pour $1m^2$ de surface introduite de Sr-HAp et Ca-HAp

Le cas le plus évident à examiner est celui de l'échantillon Sr_{1.54}-HAp dont la stœchiométrie ((Ca+Sr)/P=1.68) et la morphologie n'ont que peu été altérées par la substitution. On constate clairement un effet positif de l'introduction de strontium sur l'activité basique. Le cas de l'échantillon Sr_{0.75}-HAp, bien que moins évident, suit également cette tendance : malgré une légère sous-stœchiométrie et des particules bien plus petites que celles classiquement observées pour les Ca-HAp, l'activité catalytique est similaire à celle d'une Ca-HAp stœchiométrique ce qui prouve ici encore l'effet bénéfique du Sr.

En revanche, pour l'échantillon Sr₃-HAp, une trop grande substitution a déstabilisé la structure de manière trop importante conduisant à un rapport (Ca+Sr)/P=1.62. Dans ce cas la sous-stœchiométrie prendra le pas sur l'effet positif du Sr et la diminution du nombre des sites basiques sera trop importante pour être compensée par l'activité augmentée des sites restants.

Au bilan, la substitution au Sr est efficace quel que soit le taux de substitution. Néanmoins si un taux de substitution moyen (x=1.54) n'induit que peu de changements structuraux, des taux bas (x=0.75) et hauts (x=3) conduisent à un abaissement plus ou moins important de la stœchiométrie et une diminution de la taille des particules.

Quoiqu'il en soit des propriétés structurales, la substitution au Sr, lorsqu'elle permet de garder une stœchiométrie suffisamment proche de la valeur de 1.67 permet d'augmenter l'activité catalytique de la HAp. Or Sr²⁺ étant un acide de Lewis plus faible que Ca²⁺, cela pourrait permettre une disponibilité plus importante des doublets non liant des groupements OH adjacents. [50] De fait, la basicité de ces derniers s'en trouverait accrue et on peut donc imaginer que des hydroxyles proches d'ion strontium présentent une activité augmentée par rapport à ceux voisins des calcium. Cela plaide une fois de plus pour l'implication des hydroxyles en catalyse.

E- Conclusion

Les différentes techniques de caractérisation ainsi que les analyses chimiques ont montré que le Mg, le Zn et Sr s'insèrent dans le réseau de la HAp bien qu'avec plus ou moins d'efficacité selon le cation et les teneurs considérées. Il est donc possible d'attendre un impact de la substitution sur les propriétés basiques de la HAp et plus particulièrement sur les OH adjacents aux sites Ca(II). L'étude de deux cations, Mg et Zn, dont le site d'insertion exclusif est le site Ca(II) s'est donc imposée.

Dans le cas du Mg, deux cas de figure ont été observés : pour de faibles teneur en Mg ($x \leq 1$), aucun changement majeur des propriétés de structure ou du rapport (Mg+Ca)/P n'ont été constatés. En outre, ces échantillons présentent une réactivité quasi identique à celle des Ca-HAp classiques. Cette absence d'impact de la substitution sur les propriétés basiques pourrait être expliquée par la faible quantité de Mg exposée en surface, ce qui expliquerait que les OH de surface soient peu impactés.

A l'inverse, des teneurs en Mg élevées vont conduire à des changements importants de structure et de stœchiométrie des HAp. Dans certains cas on observe même la formation après traitement thermique, d'une phase dépourvue d'OH afin de stabiliser le système. De la même façon la substitution au Zn va provoquer une déstabilisation très forte de la structure conduisant à des HAp sous-stœchiométrique présentant, qui plus est, des particules de très petite taille. Comme détaillé dans le chapitre II, la sous stœchiométrie, quelle que soit son origine, se traduit par une diminution du nombre des groupements PO_4 et OH qui sont les sites basiques potentiels de la HAp et va conduire à une diminution de la réactivité basique. De plus, dans le cas du Zn, va s'ajouter une diminution de la proportion de faces (100) exposées qui va également conduire à un abaissement de l'activité. Ces phénomènes vont alors masquer l'impact intrinsèque de la substitution par ces deux cations, rendant difficile toute conclusion quant à l'implication des hydroxyles en catalyse.

En revanche, l'incorporation de Sr qui se fait plus facilement du fait de la proximité de son rayon ionique avec celui du Ca va permettre d'obtenir, entre autre, des échantillons stœchiométriques. En effet, si des taux de substitutions bas ($x=0.75$) et hauts ($x=3$) conduisent à un abaissement plus ou moins important de la stœchiométrie et une diminution de la taille des particules, un taux de substitution moyen ($x=1.54$) n'induit que peu de changements structuraux. Bien qu'une sous-stœchiométrie trop importante ($\text{Ca/P}=1.62$) conduise aux mêmes effets que ceux observés pour le Mg et le Zn, la substitution au Sr, lorsqu'elle permet de garder une stœchiométrie suffisamment proche de la valeur de 1.67 permet d'augmenter l'activité catalytique de la HAp ou de contrebalancer l'effet d'une faible sous-stœchiométrie et d'une diminution de la taille des particules.

De fait on peut imaginer que des hydroxyles proches d'ion strontium présentent une activité augmentée par rapport à ceux voisins des calcium ce qui semble une fois de plus aller dans le sens de l'implication des hydroxyles en catalyse.

Ces observations posent à nouveau la question de la nature exacte des sites actifs de la HAp et de fait, de la méthode à mettre en œuvre pour les mettre en évidence.

REFERENCES :

- [1] E. Jallot, J.M. Nedelec, A.S. Grimault, E. Chassot, A. Grandjean-Laquerriere, P. Laquerriere and D. Laurent-Maquin, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 42 (2005) 205.
- [2] E. Landi, G. Logroscino, L. Proietti, A. Tampieri, M. Sandri and S. Sprio, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19 (2008) 239.
- [3] A. Bigi, G. Falini, E. Foresti, A. Ripamonti, M. Gazzano and N. Roveri, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 49 (1993) 69.
- [4] A. Bigi, E. Boanini, C. Capuccini and M. Gazzano, *Inorganica Chimica Acta*, 360 (2007) 1009.
- [5] J. Terra, E.R. Dourado, J.-G. Eon, D.E. Ellis, G. Gonzalez and A.M. Rossi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 568.
- [6] D. Laurencin, N. Almora-Barrios, N.H. de Leeuw, C. Gervais, C. Bonhomme, F. Mauri, W. Chrzanowski, J.C. Knowles, R.J. Newport, A. Wong, Z. Gan and M.E. Smith, *Biomaterials*, 32 1826.
- [7] X. Ma and D.E. Ellis, *Biomaterials*, 29 (2008) 257.
- [8] Y. Tang, H.F. Chappell, M.T. Dove, R.J. Reeder and Y.J. Lee, *Biomaterials*, 30 (2009) 2864.
- [9] A. Yasukawa, S. Ouchi, K. Kandori and T. Ishikawa, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 1401.
- [10] S.R. Kim, J.H. Lee, Y.T. Kim, D.H. Riu, S.J. Jung, Y.J. Lee, S.C. Chung and Y.H. Kim, *Biomaterials*, 24 (2003) 1389.
- [11] S. Diallo-Garcia, D. Laurencin, J.-M. Krafft, S. Casale, M.E. Smith, H.I.n. Lauron-Pernot and G.n. Costentin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 24317.
- [12] E. Bertoni, A. Bigi, G. Cojazzi, M. Gandolfi, S. Panzavolta and N. Roveri, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 72 (1998) 29.
- [13] S. Ben Abdelkader, I. Khattech, C. Rey and M. Jemal, *Thermochimica Acta*, 376 (2001) 25.
- [14] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Jpn. Pet. Inst*, 52 (2009) 51.
- [15] M. Markovic, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 109 (2004) 553.
- [16] K. Kandori, A. Fudo and T. Ishikawa, *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, 24 (2002) 145.
- [17] S. Cazalbou, C. Combes, D. Eichert and C. Rey, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 2148.
- [18] A.A. Chaudhry, J. Goodall, M. Vickers, J.K. Cockcroft, I. Rehman, J.C. Knowles and J.A. Darr, *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 5900.
- [19] R.N. Correia, M.C.F. Magalhães, P.A.A.P. Marques and A.M.R. Senos, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 7 (1996) 501.
- [20] I.V. Fadeev, L.I. Shvorneva, S.M. Barinov and V.P. Orlovskii, *Inorganic Materials*, 39 (2003) 947.
- [21] C.C. Silva, A.G. Pinheiro, M.A.R. Miranda, J.C. GÃ³es and A.S.B. Sombra, *Solid State Sciences*, 5 (2003) 553.
- [22] D.A. Ionov, A.W. Hofmann, C. Merlet, A.A. Gurenko, E. Hellebrand, G. Montagnac, P. Gillet and V.S. Prikhodko, *Earth and Planetary Science Letters*, 244 (2006) 201.
- [23] R. Cusco, F. Guitian, S. de Aza and L. Artus, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 1301.
- [24] P.G. Sprio S., Celotti G., Landi E. and Tampieri A. , *Journal of Materials Research*, 20 (2005) 1009.
- [25] A. Hadrich, A. Lautié and T. Mhiri, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57 (2001) 1673.

- [26] H. Monma, S. Ueno and T. Kanazawa, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 31 (1981) 15.
- [27] H. Tanaka, T. Watanabe and M. Chikazawa, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93 (1997) 4377.
- [28] W.L. Suchanek, K. Byrappa, P. Shuk, R.E. Riman, V.F. Janas and K.S. TenHuisen, *Biomaterials*, 25 (2004) 4647.
- [29] L. Bertinetti, A. Tampieri, E. Landi, G. Martra and S. Coluccia, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 (2006) 987.
- [30] L. Wang and G.H. Nancollas, *Chemical Reviews*, 108 (2008) 4628.
- [31] H.B. Pan, Z.Y. Li, T. Wang, W.M. Lam, C.T. Wong, B.W. Darvell, K.D.K. Luk, Y. Hu and W.W. Lu, *Crystal Growth & Design*, 9 (2009) 3342.
- [32] T. Ishikawa, H. Saito, A. Yasukawa and K. Kandori, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89 (1993) 3821.
- [33] T. Ishikawa, M. Wakamura and S. Kondo, *Langmuir*, 5 (1989) 140.
- [34] H. Tanaka, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 204 (2002) 251.
- [35] Z.H. Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Langmuir*, 14 (1998) 6681.
- [36] S.J. Joris and C.H. Amberg, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 3167.
- [37] P. Li, Y. Xiang, V.H. Grassian and S.C. Larsen, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 5058.
- [38] K. Hadjiivanov, E. Ivanova and H. Knozinger, *Microporous and Mesoporous Materials*, 58 (2003) 225.
- [39] S. Coluccia, M. Baricco, L. Marchese, G. Martra and A. Zecchina, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 49 (1993) 1289.
- [40] G. Spoto, E.N. Gribov, G. Ricchiardi, A. Damin, D. Scarano, S. Bordiga, C. Lamberti and A. Zecchina, *Progress in Surface Science*, 76 (2004) 71.
- [41] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 8634.
- [42] H. Petitjean, C. Chizallet, J.-M. Krafft, M. Che, H. Lauron-Pernot and G. Costentin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 14740.
- [43] A. Grandjean-Laquerriere, P. Laquerriere, E. Jallot, J.-M. Nedelec, M. Guenounou, D. Laurent-Maquin and T.M. Phillips, *Biomaterials*, 27 (2006) 3195.
- [44] F. Miyaji, Y. Kono and Y. Suyama, *Materials Research Bulletin*, 40 (2005) 209.
- [45] A. Bigi, E. Foresti, M. Gandolfi, M. Gazzano and N. Roveri, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 58 (1995) 49.
- [46] M.O. Li, X. Xiao, R. Liu, C. Chen and L. Huang, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19 (2008) 797.
- [47] S. Sugiyama, T. Shono, D. Makino, T. Moriga and H. Hayashi, *J. Catal.*, 214 (2003) 8.
- [48] R.L. Collin, *Journal of the American Chemical Society*, 81 (1959) 5275.
- [49] B.O. Fowler, *Inorganic Chemistry*, 13 (1974) 207.
- [50] H. Petitjean, *De MgO à CaO : modélisation expérimentale et théorique des sites basiques de surface.*, Vol. PhD, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2009, p. 241.

CHAPITRE IV

NATURE DES SITES ACTIFS : DISCRIMINATION DU CŒUR ET DE LA SURFACE

A- Introduction

Afin de mieux comprendre la réactivité des HAp et ce qui fait la spécificité de ce système par rapport à d'autres oxydes basiques, il est essentiel de tenter de comprendre quels en sont les sites actifs. On rappelle que la HAp possède deux espèces potentiellement basiques qui sont les groupements hydroxyles et les groupements PO_4 et deux types de sites potentiellement acides : des sites acide de Lewis que sont les ions calcium et des sites acide de Brønsted représentés par les POH. Encore faut-il réussir à caractériser ces espèces puis à comprendre leurs rôles respectifs en catalyse. La méthodologie communément suivie pour la caractérisation de surface des catalyseurs hétérogènes consiste à suivre par spectroscopie infra rouge l'adsorption de molécules sonde acides ou basiques pour révéler la présence de sites basiques ou acides respectivement. L'analyse des spectres obtenus peut permettre d'identifier la nature des sites superficiels impliqués dans ces interactions acide-base, en particulier lorsque ces derniers présentent des signatures infra rouge caractéristiques. C'est notamment le cas des OH superficiels d'oxydes basiques tels que MgO [1], Al_2O_3 ou TiO_2 [2] ou avec des hydroxyles acides de zéolites ou encore des silanols [3] pour lesquels la bande ν_{OH} correspondante est perturbée par l'adsorption de la molécule sonde.

B- Bilan infrarouge

Avant toute chose, il est important de se remémorer l'allure du spectre infrarouge d'une HAp classique après un traitement en température et de détailler les différentes zones importantes de ce spectre qui vont être étudiées par la suite. (**figure IV-1**)

Dans la région des modes d'élongation des groupements hydroxyles ($4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), un spectre infrarouge classique d'hydroxyapatite présente plusieurs composantes ν_{OH} [4] :

- 1) la bande principale, fine et intense, à 3572 cm^{-1} est attribuée aux groupements hydroxyles constitutifs de la structure des HAP, à savoir les OH de colonnes. L'étroitesse de cette bande s'explique par la distance (0.344 nm)[5] entre les groupements OH adjacents qui exclut la présence d'interactions de type liaison hydrogène .
- 2) un massif de bandes peu résolues et peu intenses entre 3700 et 3600 cm^{-1} associées à la présence de groupements PO-H (**figure IV-1, encart**). Leurs structures, et localisation surfacique ou massique (en lien avec une sous – stœchiométrie) est peu discutée.

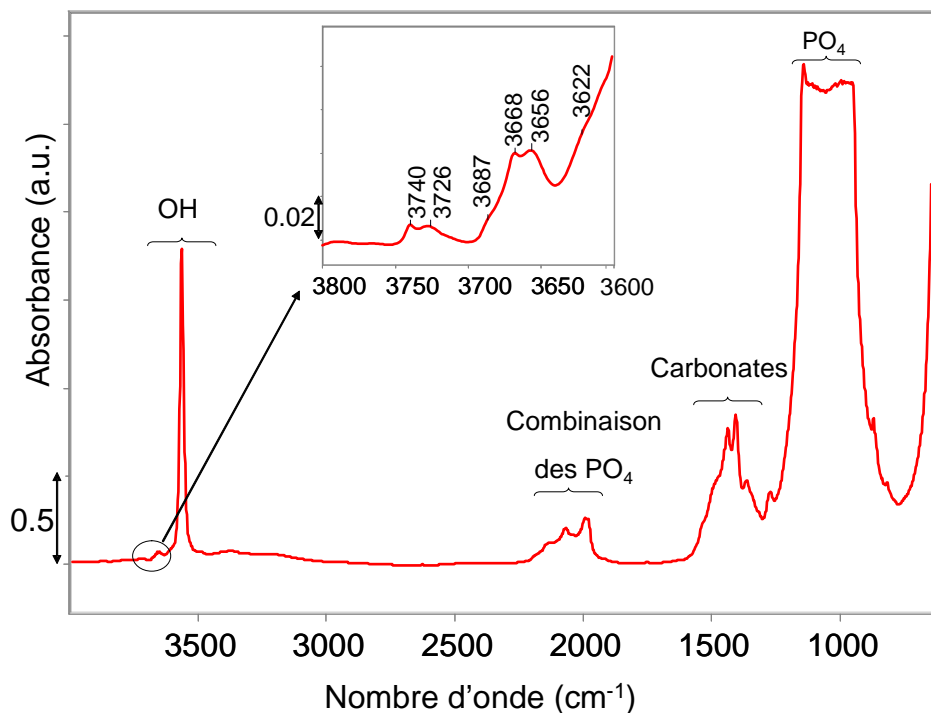


Figure IV-1 : Spectre IR en transmission global d'une HAp en pastille autosupportée traité thermiquement

3) Enfin, il existe, notamment sur les spectres enregistrés à température ambiante sans prétraitement préalable, une bande large et relativement intense entre 3500 et 3000 cm^{-1} associée aux groupements hydroxyles constitutifs des molécules d'eau adsorbées en surface du matériau [6] (**figure IV-2A**). Cette contribution trouve son pendant vers 1640 cm^{-1} ($\delta\text{H}_2\text{O}$). Cette contribution de l'eau physisorbée étant présente sur toutes les pastilles non traitées en température, elle est relativement inévitable pour les pastilles KBr ce qui implique une perte d'information dans cette zone.

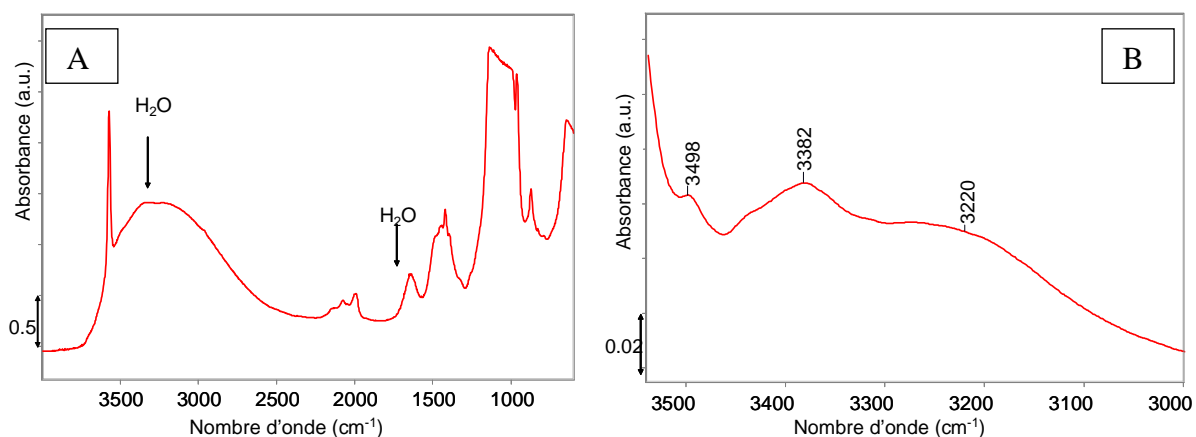


Figure IV-2 : Spectre sur pastille autosupportée sans traitement thermique global (A) puis zoom dans une zone hydroxyle (B)

4) Après traitement à 350°C dans la zone entre 3500 et 3000 cm^{-1} il est possible de détecter deux bandes situées à 3382 et 3220 cm^{-1} qui ont été évoquées dans le chapitre II, qui persistent après un chauffage à 350°C et dont l'origine n'a jamais été discutée dans la littérature bien qu'elles soient présentes sur toutes les HAp et une bande à 3498 cm^{-1} dont l'origine est également inconnue. (**figure IV-2B**)

Pour ce qui est de la zone des phosphates, en IR on distingue deux zones principales 1) la zone des PO_4 de structure située entre 1250 et 900 cm^{-1} mais qu'il est impossible d'exploiter dans le cas de spectres en transmission enregistrés à partir d'une pastille autosupportée puisque la saturation de cette zone est inévitable dans ces conditions. Une solution possible serait de diluer l'Hydroxyapatite dans du KBr afin d'obtenir une intensité moins importante de ces contributions. Pourtant les pastilles KBr ne peuvent pas être chauffées sous peine de risquer une diffusion des ions K^+ et Br^- dans le réseau de la HAp dont l'aptitude à la substitution est extrêmement forte et comme évoqué plus haut, lorsqu'une pastille n'est pas prétraitée en température, les contributions de l'eau physisorbée sont très importantes et masquent une grande partie des informations. 2) la zone des bandes de combinaison des PO_4 tout aussi inexploitable en IR car ces bandes sont beaucoup plus larges et moins intenses ce qui rend les effets attendus plus difficiles à mettre en évidence. En effet les bandes de structure sont en général plus larges que des bandes de surface, aussi la combinaison de plusieurs bandes larges donne des bandes plus larges encore et moins bien définies.

Néanmoins, il existe d'autres moyens de suivre l'implication potentielle des ions PO_4 en surface. On a vu dans le chapitre précédent que le RAMAN, technique spectroscopique qui permet d'avoir une détection de toutes les bandes sans atteindre la saturation des PO_4 peut fournir un certain nombre d'informations sur les PO_4 . On peut également diluer la HAp dans du diamant, permettant un chauffage du matériau avant un suivi en DRIFT.

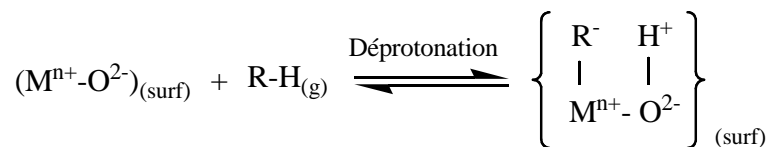
En résumé, L'IR donne accès à une multiplicité de bandes bien que la littérature ne fournisse que peu d'informations quant à leur nature (cœur/surface, acide/basique) ce qui amène à se demander laquelle de ces contributions est celle qui correspond aux OH de surface potentiellement basiques et actifs de la HAp.

C- Caractérisation de la basicité

a. Expériences préliminaires

Puisque les tests de conversion du MBOH ont démontré que ces matériaux présentent une réactivité de type basique, on a cherché à identifier les sites impliqués par une éventuelle

perturbation de certains vibreurs consécutive à l'adsorption d'une molécule présentant un caractère acide. Compte tenu des restrictions quant à l'utilisation de CO₂ comme sonde de basicité qui seront explicitées dans le chapitre suivant [7], l'utilisation de sondes protiques R-H, ici le propyne [8] apparaît intéressante, notamment car elles sondent les paires acide base impliquées dans le processus de déprotonation (**équation IV-1**).



Équation IV-1: Equation de déprotonation d'une molécule sonde R-H

On étudie alors l'effet de l'adsorption de propyne, sur la surface du matériau dans l'optique de pouvoir suivre la perturbation des espèces basiques de surface. Après adsorption, on constate que la bande associée aux hydroxyles à 3570 cm⁻¹ n'est que très peu perturbée. La seule perturbation visible concerne un certain nombre de bandes entre 3800 et 3600 cm⁻¹ par ailleurs également perturbées par l'adsorption de CO. Ainsi, bien que le matériau ait une activité basique avérée, aucune contribution spécifiquement basique n'a pu être détectée par adsorption de sonde, ce qui est relativement paradoxal. Une première explication serait que des phosphates PO₄³⁻ superficiels joueraient le rôle de sites basiques, ce qui ne peut être suivi par FTIR sur pastille autosupportée, compte tenu de la saturation de ces bandes. La seconde explication serait inhérente à la nature massive du matériau concerné. En effet, dans ce cas de figure, la nature des espèces de surface est, si ce n'est identique, du moins très similaire à la nature des espèces de cœur du matériau. Comment dès lors, distinguer les signatures spectroscopiques d'espèces minoritaires que sont les espèces de surface de celles des contributions majoritaires des espèces de cœur ? Aussi, quand bien même des OH basiques auraient été perturbés par l'adsorption de propyne, leur contribution est tellement minoritaire face à celle des OH de colonnes non impactés par une sonde de surface, qu'elle en devient indiscernable dans les conditions mises en œuvre Il convient donc d'adapter la démarche expérimentale pour discriminer les signatures des espèces de cœur et de surface.

b. Adaptation de la méthodologie au cas des hydroxyapatites : discrimination cœur-surface

Comment dès lors, mettre en évidence les différentes espèces qui se trouvent à la surface des HAp ? Pour tenter de surmonter cette difficulté, un processus de deutération

sélectif de la surface ou du cœur du matériau a été mis en place en s'inspirant des conditions expérimentales proposées par Ishikawa et al [9].

Notre objectif visant à l'attribution des contributions OH mais également PO-H de cœur et de surface, des expériences de deutération sélective ont été menées sur des matériaux stoechiométriques. L'idée est de faire apparaître la réponse des espèces de surface dans la zone des ν_{OD} tout en gardant la contribution des espèces de cœur dans la zone des ν_{OH} .

D- Deutération de la surface

a. Principe

L'objectif final étant de rendre sensibles les contributions relatives à des espèces de surface à l'adsorption de molécules sondes, une deutération de surface présente la double contrainte de devoir révéler les espèces de surface sans néanmoins trop toucher le cœur du matériau. Il faut donc trouver des conditions de température, de pression partielle de D₂O et de nombre de cycles optimales afin de ne pas faire trop apparaître les contributions de cœur.

Dans le travail d'Ishikawa la bande à 2633 cm⁻¹ est considérée comme relative aux OD de colonne de la HAp. A priori, il nous faudra donc trouver des conditions pour limiter sa croissance tout en optimisant la révélation des espèces de surface. Il a été décidé de procéder par cycles successifs d'adsorption/évacuation pour minimiser le rétro-échange une fois l'équilibre atteint (suite à l'introduction de D₂O en phase gaz, l'échange proton-deutérium en surface produit de l'eau sous forme H₂O qu'il convient d'éliminer pour optimiser la deutération).

b. Effet de la deutération sur la surface

Procédure de deutération de Surface:

Une pastille de 25mg de HAp-5, est tout d'abord prétraitée à 350°C sous flux d'argon avec une montée en température de 5°C/min, puis laissée à cette température durant 90 minutes. Maintenue ensuite à 100°C, elle est ensuite mise en contact avec une tension de vapeur de D₂O de 2 Torr pendant 10 minutes. La chambre est ensuite mise sous vide pendant 10 minutes supplémentaires. Ce cycle est répété une deuxième fois et la chambre mise sous vide à 100°C pendant 20 minutes. Les spectres sont enregistrés avant, entre chaque cycle et après l'évacuation finale.

Tout d'abord il est important de noter que comme il est possible de le remarquer sur le spectre suivant (**figure IV-3**), une évacuation à seulement 100°C laisse beaucoup de D₂O résiduel adsorbé en surface du matériau et c'est un problème qu'il faudra donc tenter de résoudre par la suite.

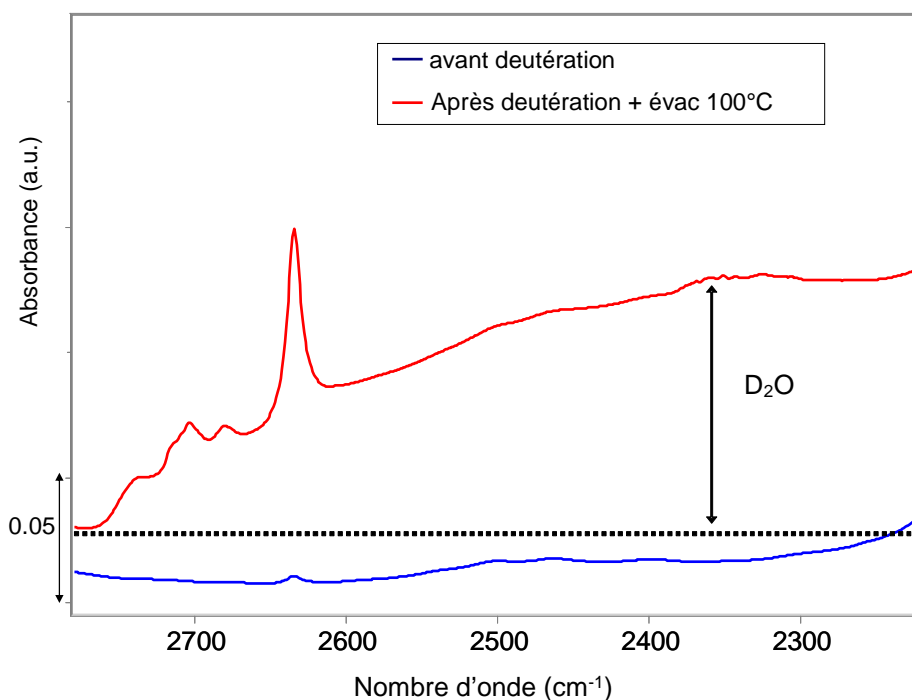


Figure IV-3 : Spectre IR d' HAp avant et après deutération dans la zone des vibrateurs ν_{OD}

Ceci posé, dans la zone relative aux ν_{OD} (**figure IV-4A**) on voit apparaître un certain nombre de bandes. On discerne 5 bandes principales à 2736, 2714, 2704, 2680 et 2634 cm^{-1} .

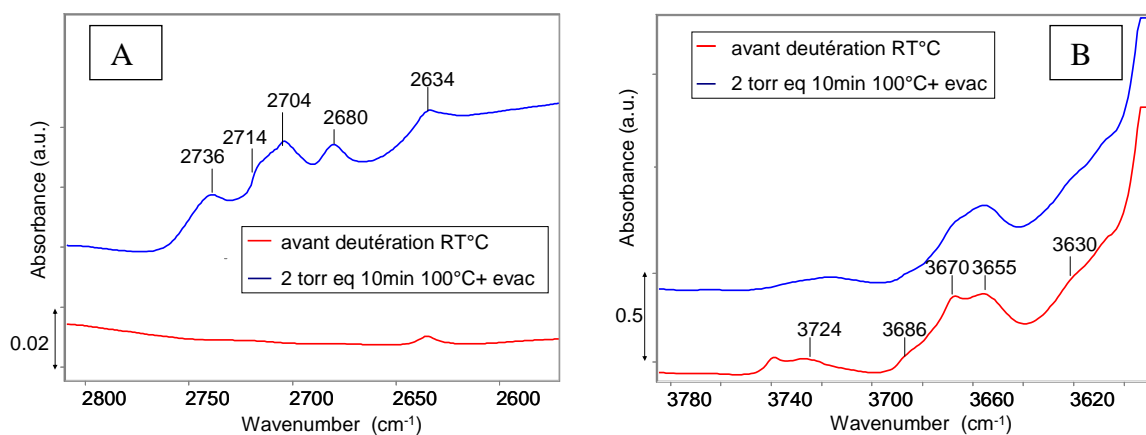


Figure IV-4 : spectres IR d'une HAp deutérée sélectivement en surface (A) zone des ν_{OD} et (B) zone des ν_{OH}

Lorsque l'on compare ces bandes à celles de la zone des ν_{OH} (**figure IV-4B**) on voit logiquement disparaître ou diminuer en regard un certain nombre de contributions à 3724, 3686, 3670 et 3630 cm^{-1} . A l'inverse les bandes à 3655 et 3572 cm^{-1} ne sont pas ou peu impactées par la deutération de surface.

Rappelons que compte tenu des masses critiques relatives des 2 vibrateurs, le rapport des fréquences (ν_{OH}/ν_{OD}) théorique est de 1.374 [9]. Sur cette base, on a cherché à faire

correspondre les bandes disparues dans la zone à 3600 cm^{-1} avec des bandes apparues dans la zone à 2700 cm^{-1} comme le présente le **tableau IV-1**.

| $\nu_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1})$ | $\nu_{\text{OD}} (\text{cm}^{-1})$ | $(\nu_{\text{OH}} / \nu_{\text{OD}})_{\text{expé}}$ |
|------------------------------------|------------------------------------|---|
| 3724 | 2740 | 1.359 |
| 3686 | 2714 | 1.358 |
| 3670 | 2705 | 1.356 |
| 3630 | 2680 | 1.354 |

Tableau IV-1 : correspondance entre les bandes deutérées et non deutérées

Les valeurs expérimentales de $(\nu_{\text{OH}} / \nu_{\text{OD}})$ bien qu'un peu différentes de la valeur théorique restent cohérentes entre elles et sont qui plus est, concordantes avec celles obtenues par Ishikawa [9].

c. Effet de la température

La question qui s'est posée ensuite a été de vérifier quelles étaient les conditions de température optimales afin de spécifiquement deutérer la surface sans toucher aux espèces du cœur. Plusieurs gammes de température de deutération ont donc été testées entre la température ambiante (T.A) et 150°C .

Une pastille de 25mg de HAp-5, certifiée stœchiométrique par analyse chimique, va subir le traitement thermique décrit plus haut. La température est ensuite abaissée à $x^{\circ}\text{C}$ ($x=\text{T.A.}, 70, 100$ ou 150°C) et une pression d'équilibre de 2 Torr of D_2O est introduite dans la chambre pendant 10 minutes. La chambre sera ensuite mise sous vide pendant 10 minutes supplémentaires à la température de deutération ou ne sera pas évacuée dans le cas du cycle à température ambiante. Les spectres sont enregistrés juste après l'évacuation.

c-1 Effet de l'évacuation

Le premier constat est qu'une évacuation est nécessaire, sous peine de masquer tous les phénomènes qui apparaissent avec la deutération mais aussi parce qu'on a bel et bien création d'eau moléculaire (sous forme H_2O) comme le prouve le spectre global présenté **figure IV-5**. En effet en l'absence d'évacuation et après adsorption à température ambiante, une bande large correspondant aux vibrations de l'eau physisorbée est visible entre 3500 et 3000 cm^{-1} et masque non seulement les contributions éventuelles de cette zone, mais déforme aussi la ligne de base. Il en est de même entre 2800 et 2000 cm^{-1} pour la contribution intense et large de l'eau lourde qui masque complètement les contributions des OD formés en surface.

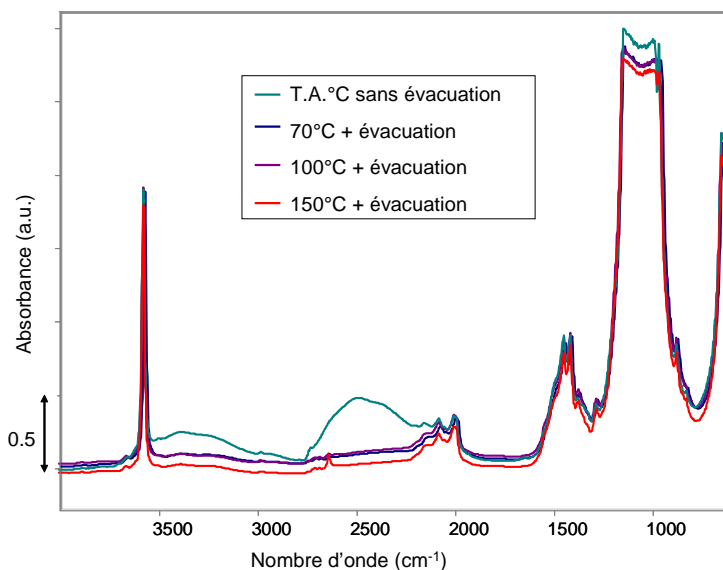


Figure IV-5 : spectre global d'une HAp deutérée à différentes T°C

c-2 Effet de la température d'adsorption

En regardant précisément la zone des ν_{OD} entre 2850 et 2550 cm^{-1} on observe une influence réelle de la température de deutération sur les proportions des contributions relatives au bulk et à la surface.

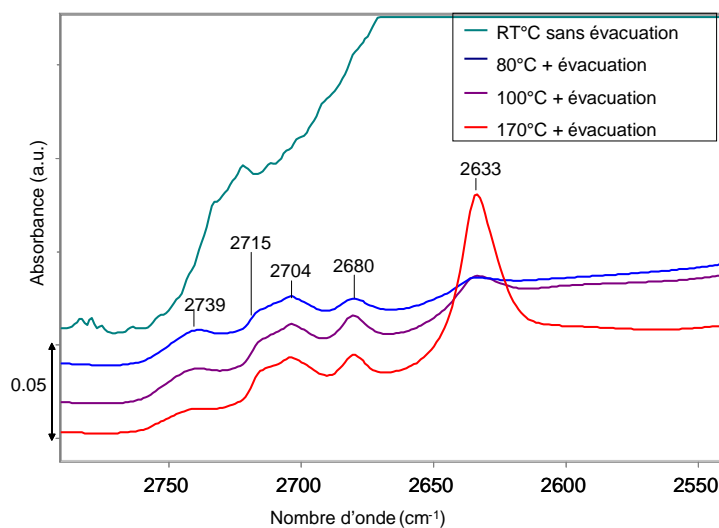


Figure IV-6 : spectre d'une HAp deutérée à différente T°C dans la zone des OD

En effet, d'après la **figure IV-6**, entre 70 et 150°C, l'intensité relative des bandes ν_{OD} créées évolue : les bandes à 2739 et 2704 cm^{-1} sont saturées dès 80°C alors que celle à 2680 cm^{-1} n'est saturée qu'à 100°C. Enfin, la contribution à 2633 cm^{-1} apparaît dès 80°C puis croît avec la température. Comme évoqué précédemment d'après la littérature [10], la bande à 2633 cm^{-1} pourrait correspondre à une contribution des OD de cœur. Soulignons toutefois que si

cette contribution est la plus sensible à la température, elle apparaît dès 80°C, ce qui pourrait être contradictoire avec une contribution d'origine massique à 100%.

Sachant qu'il faut optimiser la deutération de surface afin de ne pas passer à coté d'une espèce relative à la surface en ne faisant par exemple pas suffisamment croître une bande, tout en limitant la deutération des espèces de cœur le choix d'une température de deutération de 100°C a été confirmé. En effet à cette température la bande à 2633 cm⁻¹ à priori considérée comme de structure n'est pas trop importante et l'on a atteint une saturation des autres bandes à 2730, 2714, 2704 et 2680 cm⁻¹.

d. Influence de la température d'évacuation

Bien que la température de deutération optimale soit de 100°C, il a été mentionné précédemment qu'une température d'évacuation de 100°C ne semble pas suffisante pour évacuer le D₂O physisorbé à la surface de la HAp. Ce phénomène pose un certain nombre de problèmes au niveau de la ligne de base obtenue et donc de l'interprétation des bandes observées. De plus il est aisé de concevoir que la présence résiduelle d'eau moléculaire à la surface du matériau peut induire des modifications des propriétés acido-basiques de la HAp que l'on cherchera à caractériser par adsorption de molécules sonde sur surface marquée.

Le problème est alors de trouver une température d'évacuation suffisamment haute pour éliminer le D₂O moléculaire mais également suffisamment basse pour éviter la deutération plus profonde du matériau qui pourrait nous faire perdre de l'information spécifique de la surface. Sur le même matériau, ayant subi les cycles décrits précédemment l'évacuation a été tentée à 200°C et à 300°C Première constatation, au vu de l'augmentation de l'intensité de la bande à 2633 cm⁻¹, une température d'évacuation de 300°C augmente la deutération à cœur du matériau (**figure IV-7**).

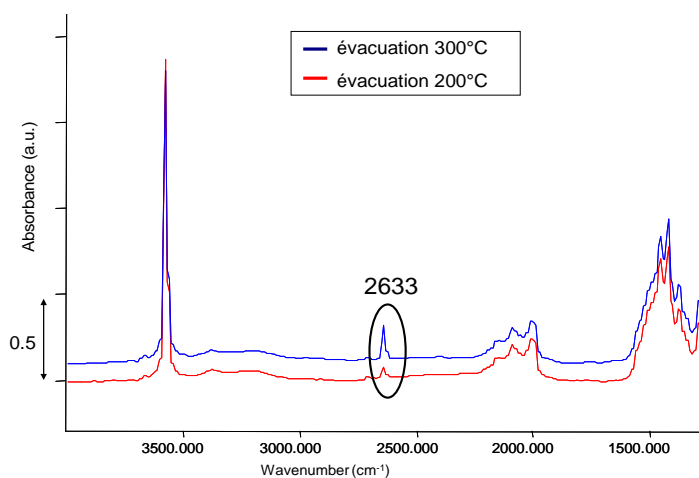


Figure IV-7 : Influence de la température d'évacuation sur le spectre global d'une HAp

Mais qu'en est-il de la quantité de D₂O résiduelle adsorbée ?

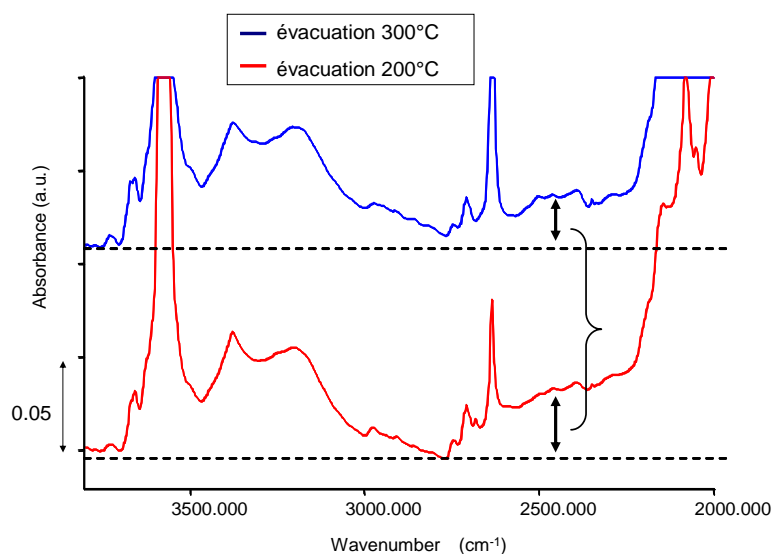


Figure IV-8 : Influence de la température d'évacuation sur la quantité de D₂O moléculaire adsorbé

L'évacuation à plus haute température fait bel et bien diminuer la quantité de D₂O moléculaire adsorbée en surface de la HAp et permet de redresser la ligne de base (**figure IV-8**).

Pourtant, un autre problème se pose : avec l'augmentation de la température d'évacuation, la contribution à 2682 cm⁻¹ disparaît (**figure IV-9a**).

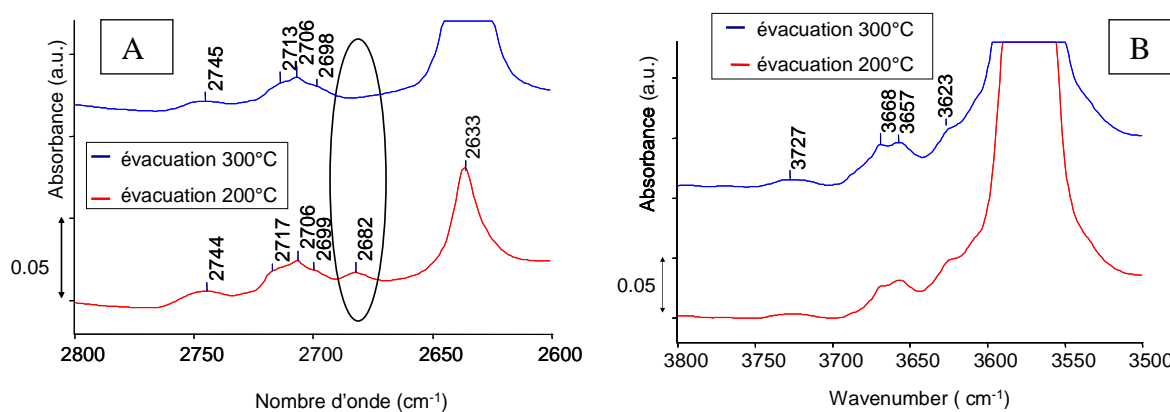


Figure IV-9: Influence de la température d'évacuation sur la zone (A) des νOD et (B) des νOH

On peut formuler l'hypothèse que cette bande servirait de « réserve » de deutérium pour une autre bande, c'est-à-dire qu'en montant en température on aurait un échange entre les deutérium de l'espèce à 2682 cm⁻¹ et les protons d'une autre espèce. Au vu des spectres (**figure IV-9A**), la seule espèce envisageable au vu de l'évolution des bandes serait celle qui donne une contribution à 2633 cm⁻¹ puisque c'est la seule bande qui augmente alors que son pendant hydroxylé diminue. On peut souligner que cet effet est difficile à observer dans la

zone protonée du spectre (**figure IV-9B**): le pendant à 3636 cm^{-1} de cette bande n'apparaissant que dans le pied de la bande des OH de colonne à 3572 cm^{-1} .

Le pourquoi de cet échange pourrait résider dans une certaine mobilité des protons dans la HAp. On a vu dans le chapitre II qu'une augmentation de la température de traitement de la HAp s'accompagne d'une augmentation de la mobilité des protons des OH de colonne le long de l'axe $c[11]$. Ce phénomène justifierait qu'en passant d'un traitement de 200°C à 300°C on puisse exacerber la mobilité des protons et des deutérium et faciliter l'échange qui conduit à la disparition de la contribution à 2682 cm^{-1} au profit de celle à 2633 cm^{-1} .

En résumé, la procédure de deutération de la surface la plus efficace possible est obtenue pour une température de deutération de 100°C afin d'atteindre la saturation des bandes à $2740, 2714, 2704$ et 2780 cm^{-1} sans provoquer une croissance trop importante de la bande à 2633 cm^{-1} qui serait, d'après la littérature, une bande de cœur. Notons cependant que son apparition dès traitement à basse température suggère une contribution possible d'espèces de surface dans cette bande. Il est également nécessaire de faire une évacuation à une température de 200°C qui est un juste compromis entre une température de 100°C qui mène à une quantité trop importante de D_2O moléculaire résiduel adsorbé en surface de la HAp et une température de 300°C qui se traduit par la disparition de la contribution à 2680 cm^{-1} et donc une perte d'information.

La procédure ainsi établie conduit à une discrimination cœur –surface par un marquage spécifique de la surface par le deutérium. Voyons comment procéder pour ne garder que des protons en surface du matériau. Pour cela, on va procéder en deux étapes, une deutération complète du matériau (cœur et surface), suivie d'une reprotonation sélective de la seule surface selon le mode opératoire mis au point pour la deutération de la surface.

E- Deutération de cœur

a. Principe

Une fois les conditions de deutération de surface établies, l'idée a été de s'intéresser à une deutération en profondeur. Cette première étape nous permettra une première discrimination entre les bandes associées à des espèces de surface et de cœur, qu'on cherchera à confirmer ultérieurement par la procédure de reprotonation sélective de la surface.

Procédure de deutération de cœur : Une pastille de 25mg de HAp-5 définie stœchiométrique par analyse chimique, est tout d'abord prétraitée à 350°C sous flux d'argon avec une montée

en température de 5°C/min, puis laissée à cette température durant 90 minutes. La température est ensuite abaissée jusqu'à 300°C et une pression d'équilibre de 10 Torr de D₂O est introduite dans la chambre pendant 20 minutes. La chambre est ensuite mise sous vide pendant 10 minutes supplémentaires à cette même température. Ce cycle sera répété deux fois puis la chambre sera mise sous vide secondaire à 300°C pendant 15 minutes. Les spectres sont enregistrés avant, entre chaque cycle et après l'évacuation finale.

b. Effet de la deutération de cœur

Pour bien mesurer le changement induit par un durcissement des conditions de deutération on présentera en regard le spectre du même matériau deutéré en surface uniquement.

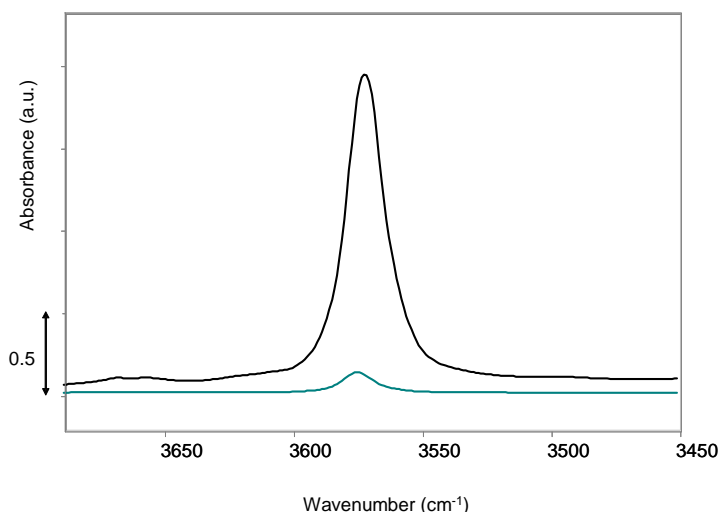


Figure IV-10 : Bandes des hydroxyles de colonne avant (noir) et après (bleu) la procédure de deutération de cœur

En premier lieu dans la zone des ν_{OH} , on note une petite contribution résiduelle des OH de cœur à 3572cm⁻¹ qui représente à peine 7.5% de la contribution initiale (**figure IV-10**).

Afin de tenter de faire disparaître cette bande résiduelle plusieurs possibilités ont été examinées. La première idée fut d'augmenter à 2 heures le temps de mise en présence avec du D₂O (spectres non montrés) mais la diminution de contribution résiduelle n'a pas été assez importante pour que le procédé soit retenu. Ensuite, il a été question d'augmenter la température de deutération à 350°C, température plus élevée mais où le matériau garde encore son intégrité. Ici encore le résultat n'a pas été suffisamment concluant pour être retenu. Enfin, il a été proposé d'augmenter le nombre de cycles de deutération. Là encore, aucun effet

probant n'a été observé. Il a donc été décidé de garder la procédure de deutération à cœur telle quelle.

Dans la zone OD il y a une croissance très importante de la bande à 2633 cm^{-1} (**figure IV-11**)

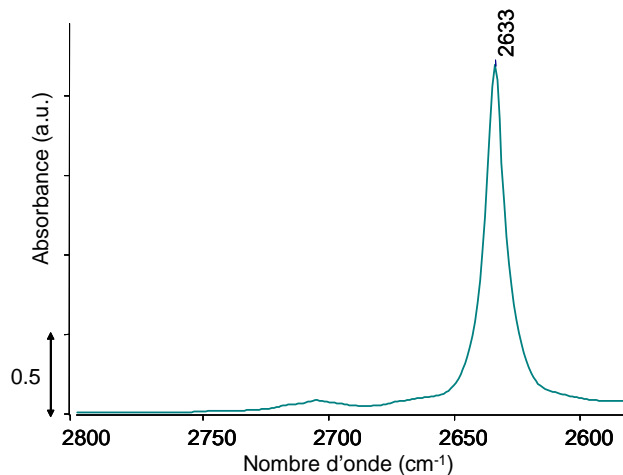


Figure IV-11 : zone des ν_{OD}

Un zoom de cette zone (**figure IV-12A**) permet de noter l'apparition d'une bande inexistante lors de la deutération de surface à 2695 cm^{-1} et dont le pendant est la bande à 3657 cm^{-1} qui n'avait pas été altérée par une deutération plus douce. On peut également constater que la bande à 2680 cm^{-1} clairement identifiée par la deutération de la surface disparaît ici dans le massif ainsi que dans l'épaule qui apparaît vers 2650 cm^{-1} .

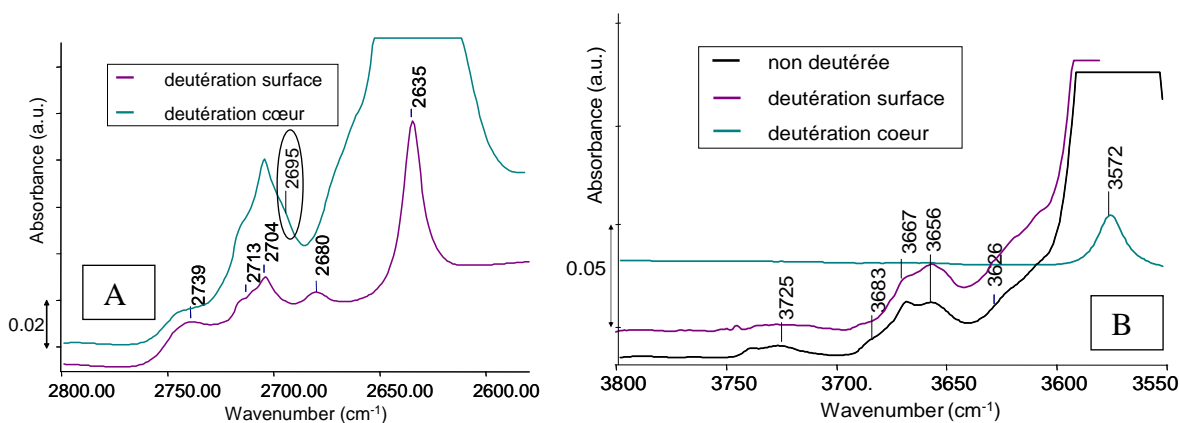


Figure IV-12 : Influence de la deutération de cœur par rapport à la deutération de surface dans la zone des ν_{OD} et des ν_{OH}

Dans la zone des ν_{OH} toutes les bandes ont disparu sauf, comme évoqué plus haut, une petite fraction résiduelle des OH de colonne (**figure IV-12B**).

Il est maintenant possible de mettre à jour le tableau de correspondance des bandes (**tableau IV-2**). On confirme ainsi que toutes les bandes observées ont un pendant deutéré.

Les bandes non soulignées sont celles affectées par la deutération de surface uniquement et celle soulignée en trait plein correspond à la bande non impactée par la deutération de surface mais impactée par la deutération de cœur. La bande soulignée par des pointillés correspond à une contribution affectée par les deux types de deutération mais dans des proportions différentes (peu par la deutération de surface, beaucoup par la deutération de cœur).

| $\nu_{OH} (cm^{-1})$ | $\nu_{OD} (cm^{-1})$ | $(\nu_{OH} / \nu_{OD})_{expé}$ |
|----------------------|----------------------|--------------------------------|
| 3720 | 2740 | 1.359 |
| 3680 | 2714 | 1.358 |
| 3670 | 2705 | 1.356 |
| <u>3657</u> | <u>2695</u> | 1.357 |
| 3636 | 2680 | 1.354 |
| <u>3572</u> | <u>2633</u> | 1.357 |

Tableau IV-2 : Correspondance entre les bandes deutérées et non deutérées, lignes non soulignées : bandes affectées par la deutération de surface, ligne soulignée par un trait plein : bande non impactée par la deutération de surface mais impactée par la deutération de cœur, ligne soulignée par un trait pointillé bande affectée par deutération de cœur et de surface.

F- Réhydratation de la surface

Le principe de cette expérience a été de réhydrater la surface de la HAp préalablement deutérée à cœur selon une procédure semblable à celle mise en œuvre pour la deutération de surface. On vérifiera s'il existe une symétrie entre les deux spectres spécifiques des espèces de surface obtenus selon les deux procédures.

Procédure de réhydratation de la surface: Le matériau de départ est une pastille de 25mg de HAp-5, ayant subi la procédure de deutération à cœur. La température est ensuite abaissée de 300°C à 100°C et une pression d'équilibre de 2 Torr de H₂O est introduite dans la chambre pendant 10 minutes. La chambre est ensuite mise sous vide pendant 10 minutes supplémentaires à 200°C. Ce cycle sera répété une deuxième fois puis la chambre sera mise sous vide à 200°C pendant 1 heure. Les spectres sont enregistrés avant, entre chaque cycle et après l'évacuation finale.

Dans ces conditions, seules les espèces de surface devraient être sous forme protonées. Pour en avoir la preuve, mettons en regard les spectres d'une HAp simplement traitée en température (noir), du même matériau deutéré en surface uniquement (violet), puis du même matériau deutéré à cœur (aqua) et enfin de la surface réhydratée (vert).

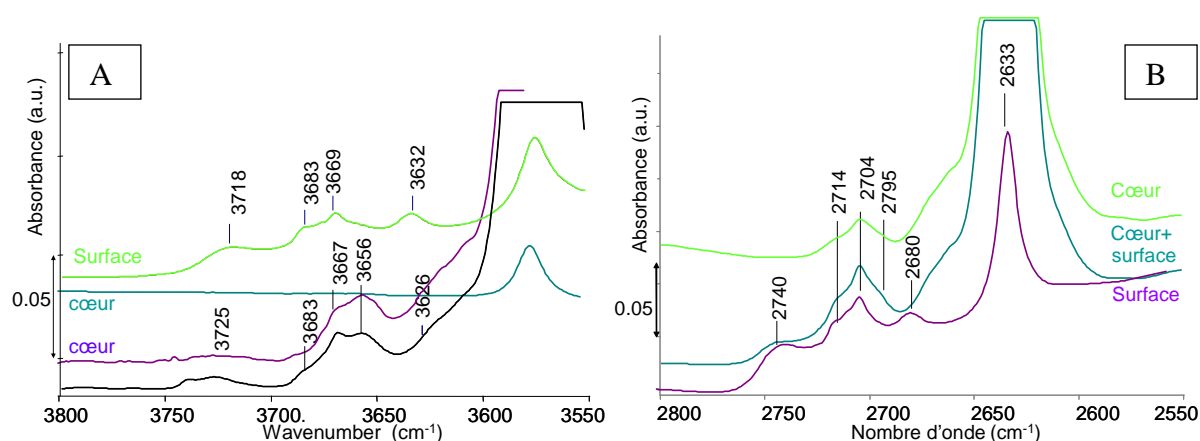


Figure IV-13 : Impact de la réhydratation de surface, spectre noir : HAp traitée en température, violet : après deutération de surface, aqua : après deutération à cœur, vert : surface réhydratée

La reprotonation de surface à partir d'un matériau deutéré à cœur fait réapparaître les bandes à 3718, 3683, 3669 et 3632 cm^{-1} . A l'inverse les bandes à 3656 et 3572 cm^{-1} ne sont pas affectées par cette réhydratation (**figure IV-13A**).

Dans la zone des νOD (**figure IV-13A**) la bande à 2740 cm^{-1} disparaît et les contributions à 2714 cm^{-1} et 2704 cm^{-1} s'affaiblissent ce qui est cohérent avec l'apparition de leur pendant hydroxylés dans la zone à 3700 cm^{-1} . On ne voit néanmoins pas diminuer la contribution à 2680 cm^{-1} mais c'est probablement parce qu'elle est masquée dans le pied de bande de la contribution très importante à 2633 cm^{-1} . A l'inverse l'épaule vers 2650 cm^{-1} les bandes à 2795 cm^{-1} et 2633 cm^{-1} ne sont pas impactées.

Les résultats obtenus permettent de dire qu'il existe donc bien une symétrie entre les expériences de deutération et de réhydratation. Aussi est-il possible maintenant de proposer une attribution quant à la nature massique ou surfacique des bandes observées.

G- Attributions : cœur versus surface

Dans la littérature Ishikawa[9] tente d'attribuer les bandes à 2680 cm^{-1} et 2633 cm^{-1} par comparaison avec le spectre d'une FAp -soit une HAp où les hydroxyles sont intégralement remplacés par du fluor- et par adsorption de CO_2 en surface des HAp deutérées : il en conclut que la première bande est relative au OH de surface et que la deuxième est reliée aux OH de colonne, autrement dit les OH du cœur du matériau car cette dernière contribution est logiquement inexistante sur les spectres de la FAp. De plus la bande à 2680 cm^{-1} verra son intensité diminuer par l'adsorption de CO_2 alors que la bande à 2633 cm^{-1} ne sera pas touchée révélant selon eux la nature surfacique et basique de la première contribution et la nature de cœur de la deuxième.

Dans le cadre de nos deutérations sélectives la bande à 2680 cm^{-1} apparaît lors d'une deutération de surface et disparaît lors d'une réhydratation de la surface alors que son pendant à 3636 cm^{-1} subit l'effet inverse. On peut donc en déduire que cette bande est bien caractéristique de la surface, bien que sans adsorption de molécule sondes il soit encore impossible de statuer quant à sa nature acide (plutôt PO-H) ou basique (plutôt O-H).

En revanche bien que la bande à 2633 cm^{-1} connaisse un maximum de croissance pour une deutération de cœur (alors que son pendant à 3572 cm^{-1} disparaît) comment expliquer alors la légère croissance de cette bande lors d'une deutération de surface et ce, comme montré précédemment dès 70°C si elle ne correspond qu'à une espèce de colonne ? Deux hypothèses peuvent être avancées : premièrement en deutérant la surface, les espèces OH de cœur sont si nombreuses qu'elles sont touchées légèrement même dans des conditions de deutération douce. Dans une deuxième hypothèse, il est possible d'imaginer que les OH de cœur et certains OH de surface ne donnent pas des contributions aussi résolues (distinctes) qu'imaginé par Ishikawa et que finalement la bande peu intense qui croit à 2633 cm^{-1} par deutération à 100°C soit caractéristique de certains OD de surface. Cette fraction d'espèces de surface serait ensuite masquée par l'augmentation des contributions des OD de cœur qui interviendrait en durcissant les conditions de température de la deutération.

Selon Hidekazu Tanaka les trois bandes à 3655 cm^{-1} , 3670 cm^{-1} et 3686 cm^{-1} pourraient correspondre à des P-OH existant en surface d'une CaHAp [4]. En effet il attribue les bandes à 3672 et 3680 cm^{-1} à des PO-H de surface classiques alors que d'après lui, la bande à 3658 cm^{-1} est caractéristique de PO-H qu'il qualifie d' « isolés » puisqu'elle ne disparaît que lors d'un dégazage du matériau à 900°C , contrairement aux deux autres qui disparaissent dès 600°C . Pour les auteurs, au dessus de 600°C les PO-H de surface vont être en mesure de se deshydroxyler deux à deux pour former des P-O-P et de l'eau, phénomène beaucoup plus difficile pour les PO-H dits « isolés » ce qui expliquerait que la bande 3658 cm^{-1} ne disparaisse pas à cette température.

Si, à l'exception de la bande supplémentaire à 3720 cm^{-1} , on observe les mêmes évolutions de bandes que reporté par Tanaka, à savoir : une deutération de la surface conduit bien à la disparition des bandes à 3720 , 3680 et 3670 cm^{-1} se traduisant par l'apparition de trois bandes symétriques dans la zone des vOD à 2740 , 2714 et 2705 cm^{-1} . A l'inverse, lors d'une réhydratation de la surface les trois premières bandes réapparaissent alors que les trois dernières disparaissent ce qui semble confirmer leur nature surfacique. A l'inverse la bande à 3657 cm^{-1} ne disparaît qu'avec des conditions de deutération sévères et son pendant à 2695 cm^{-1} n'est pas impacté par la réhydratation de la surface.

Au final de nombreuses contributions de surfaces sont dénombrables, ce qui indiquerait différents types de PO-H et différents types d'OH pouvant exister en surface. Plusieurs cas de figure peuvent être examinés :

- a) Certaines bandes pourraient correspondre à des espèces constitutives de la structure de la HAp mais émergentes en surface. Leur environnement pourrait être relativement similaire à celui qu'elles auraient dans le cœur du matériau.
- b) D'autres contributions pourraient correspondre à divers états de protonation des espèces P-OH de surface. En effet ces P-OH peuvent se trouver sous 3 formes distinctes : HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 . Il n'y a aucune raison de supposer a priori que ces trois types de P-OH donnent le même genre de contribution. De plus tous les phosphates ne sont pas équivalents d'un point de vue strictement cristallographique ce qui donne une raison supplémentaire d'avoir une diversité de contributions P-OH. De plus une étude RMN a mis en évidence plusieurs contributions P-OH qu'ils relient à différents états de protonation du matériau [12].
- c) Dans le cas des hydroxyles également plusieurs types peuvent être envisagés. Il existe bien évidemment le OH de structure proche du site Ca(2), mais il n'est pas absurde de penser que les calciums exposés en surface du à la terminaison du matériau puissent s'hydroxyler et dans ce cas ici encore, a priori, un hydroxyle formé sur un Ca(1) peut donner une contribution différente d'un hydroxyle formé sur un Ca(2) qui est encore différent de la contribution superficielle des hydroxyles de structure.

Bilan

Le **tableau IV-3** va donc résumer d'une part les attributions cœur surface des bandes sur la base de nos études de deutération sélective, d'autre part les différentes attributions proposées par la littérature pour chacune de ces bandes en termes de nature acido-basique.

Notons toutefois que les attributions de la nature OH ou PO-H ainsi que du caractère acido-basique des composantes localisées en surface de chacune de ces bandes devront être confirmées. En effet on voit déjà apparaître une possible divergence d'attribution de la bande à 3572 cm^{-1} entre la littérature et nos études, c'est pourquoi l'utilisation de molécules sondes sera nécessaire pour trancher.

| $\nu_{OH} (cm^{-1})$ | $\nu_{OD} (cm^{-1})$ | Nature acido-basique |
|----------------------|----------------------|---------------------------|
| 3720 | 2740 | P-OH surface |
| 3680 | 2714 | P-OH surface[4] |
| 3670 | 2705 | P-OH surface[4] |
| <u>3657</u> | <u>2695</u> | P-OH cœur[4] |
| 3636 | 2680 | OH-surface[4] |
| <u>3572</u> | <u>2633</u> | OH coeur[4]/ OH surface ? |

Tableau VI-3 : Mise à jour des correspondances entre les bandes deutérées et non deutérées, lignes non soulignées : bandes affectées par la deutération de surface, ligne soulignée par un trait plein : bande non impactée par la deutération de surface mais impactée par la deutération de cœur, ligne soulignée par un trait pointillé bande affectée par deutération de cœur et de surface.

Même si, nous considérons que seule l'adsorption de molécules sondes appropriées pourra permettre de statuer sur la nature acide (POH) ou basique (OH) de ces espèces, en ce qui concerne les espèces de cœur, et notamment des POH, à ce stade, 2 bandes pourraient leur correspondre : la bande vers 875 cm^{-1} et celle à 3657 cm^{-1} .

H- Stœchiométrie et P-OH

Une des approches permettant de statuer sur la nature des bandes IR caractéristiques des POH de cœur serait de comparer les spectres de matériaux stœchiométriques et sous stœchiométriques. De fait, bien qu'on ne puisse pas exclure l'implication d'une substitution par des ions carbonates qui conduiraient également à un abaissement du rapport Ca/P, la sous stœchiométrie peut également se traduire par l'apparition dans le cœur du matériau d'ions HPO_4 . De fait un matériau de formulation $Ca_{10-z}(HPO_4)_z(PO_4)_{6-z}(OH)_{2-z}$ possède plus de POH de cœur qu'une HAp stœchiométrique. Aussi on va s'intéresser aux contributions qui peuvent potentiellement représenter ces espèces, à savoir les bandes à 875 et 3657 cm^{-1} .

a. Cas de la bande à P-OH vers 875 cm^{-1}

On rappelle qu'un certain nombre de publications évoquent la bande vers 875 cm^{-1} [13] comme signature possible de ces P-OH de cœur mais qu'il existe encore une certaine controverse : en effet d'autres auteurs attribuent plutôt cette contribution à des carbonates de type B à 872 cm^{-1} ou de type A à 880 cm^{-1} [14]. Dans de précédentes expériences (chapitre II) nous avons tenté de mettre en relation la stœchiométrie des matériaux et l'intensité de cette bande mais aucune corrélation évidente n'avait pu être mise en évidence.

L'approche qui consiste à suivre la deutération à cœur du matériau est susceptible d'apporter un élément de réponse quant à l'origine de cette bande. Si la bande autour de 875

cm^{-1} est bien caractéristique de P-OH de cœur associés à une sous stœchiométrie, on peut s'attendre à ce que la deutération de cœur perturbe cette bande.

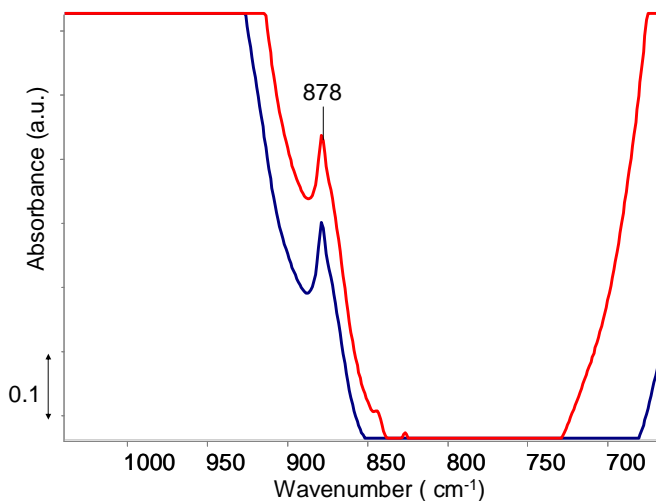


Figure IV-14 : spectres IR de HAp avant (bleu) et après (rouge) deutération à cœur en spectre absolu

La procédure décrite pour la deutération à cœur a été réalisée sur un matériau non stœchiométrique La **figure IV-14** présente les spectres avant (bleu) et après (rouge) une deutération du cœur du matériau. On observe une bande à 878 cm^{-1} qui n'est pas impactée par la deutération à cœur. Ce résultat, associé à l'absence de corrélation entre l'intensité de cette bande et la stœchiométrie (chapitre II), nous oriente plutôt vers une attribution de cette bande à des carbonates.

b. Cas de la bande PO-H à 3657 cm^{-1}

Nos résultats présentés ci-dessus proposent, en accord avec la littérature [4] que la bande à 3657 cm^{-1} concorderait avec un PO-H de cœur. On s'attend à une modification d'intensité avec la stœchiométrie : une HAp sous-stœchiométrique de rapport $\text{Ca/P}=1.62$ a été comparée à une HAp classique de rapport $\text{Ca/P}=1.66$. Selon notre procédure habituelle, les spectres ont été normalisés sur les harmoniques des bandes PO_4^{3-} de structure.

Cependant, là encore, aucune différence sensible n'est visible sur la **figure IV-15A** entre les deux HAp contrairement à ce qui était attendu. Deux explications à ce phénomène peuvent être avancées : soit la HAp-15 n'est pas assez non stœchiométrique ($\text{Ca/P}= 1.62$ contre $\text{Ca/P}=1.66$) pour que la différence soit sensible, soit la HAp-5 est trop carbonatée. De fait les carbonates sont connus pour leur affinité avec les HAp[15], [14] : ils ont tendance à se substituer en position hydroxyle ou phosphate, ce qui peut induire des changements au sein du matériau en termes de quantité de POH.

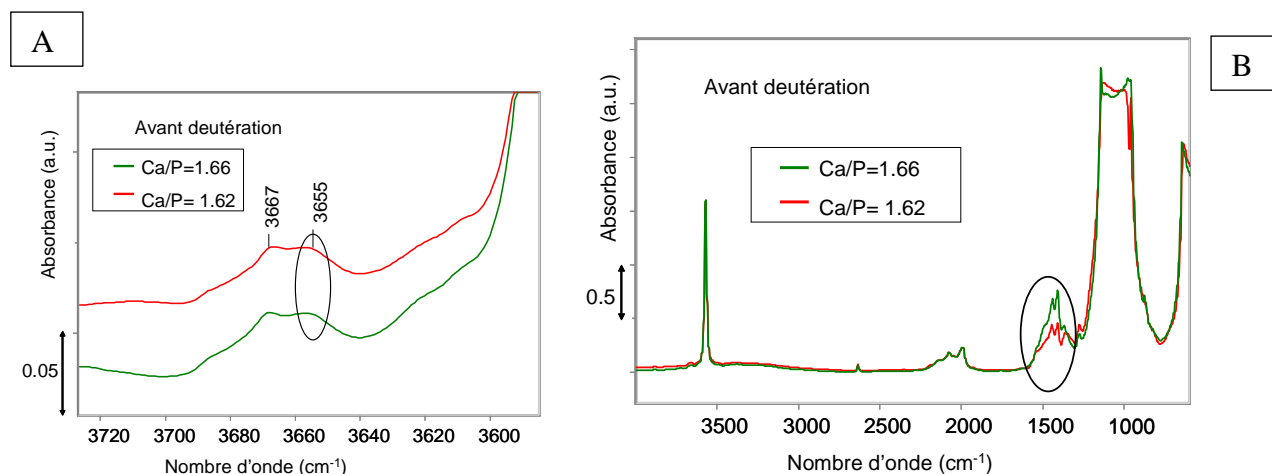


Figure IV-15 : Comparaison des bandes νPO-H de structure de deux HAp de stœchiométrie différente (A) et Comparaison des spectres globaux de deux HAp de stœchiométrie différente (B)

De fait, il est notable (**figure IV-15B**) que la HAp stœchiométrique a plus de carbonates que la HAp non stœchiométrique. On peut donc supposer qu'elle a donc vu une partie de ses OH remplacés par des carbonates ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_3)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$), ce qui induirait la présence de HPO_4 et qui expliquerait qu'il n'y ait pas de différence d'intensité de la bande à 3657 cm^{-1} entre le matériau stœchiométrique et celui qui ne l'est pas.

Quoiqu'il en soit, il est pour l'instant impossible de conclure quant à la nature PO-H de la bande à 3657 cm^{-1} .

La caractérisation des hydroxyles associés aux groupements phosphates reste donc un problème difficile à suivre par infra rouge. L'utilisation d'une technique spectroscopique complémentaire telle que la RMN du solide pourrait apporter un autre éclairage sur cette question.

I- RMN du solide

Dans le contexte de deutération sélective développée au cours de ce chapitre, la RMN du ^{31}P et du ^1H pourrait également nous fournir des informations intéressantes sur la distinction des contributions de cœur et de surface. En effet, la comparaison d'un échantillon deutéré puis réhydraté n'exposant donc des protons qu'en surface, et un échantillon normal permettra peut-être de fournir des informations complémentaires à celles obtenues en IR.

a. Etat de l'art

Avant toute chose, il a fallu s'intéresser à ce qui est présenté dans la littérature et aux descriptions faites des spectres généralement obtenus pour la RMN du ^{31}P et du ^1H au sein des HAp.

a-1 RMN MAS du proton et phosphore

Sur les spectres protons des HAp la littérature évoque trois composantes : un signal fin vers 0 ppm caractéristique des OH de colonne de la HAp, un signal plus large vers 5.5ppm correspondant à de l'eau adsorbée et un signal qui serait lié aux hydrogènes de groupement HPO_4^{2-} visible entre 10 et 17ppm. Ce dernier signal très large et de faible intensité est en partie masqué par la contribution liée à l'eau (**figure IV-16a**) [12],[16]. L'origine des raies fines entre 1 et 2 ppm est encore mal comprise. La meilleure hypothèse pour le moment est qu'elles seraient attribuables à de l'eau mobile à la surface de la HAp [16].

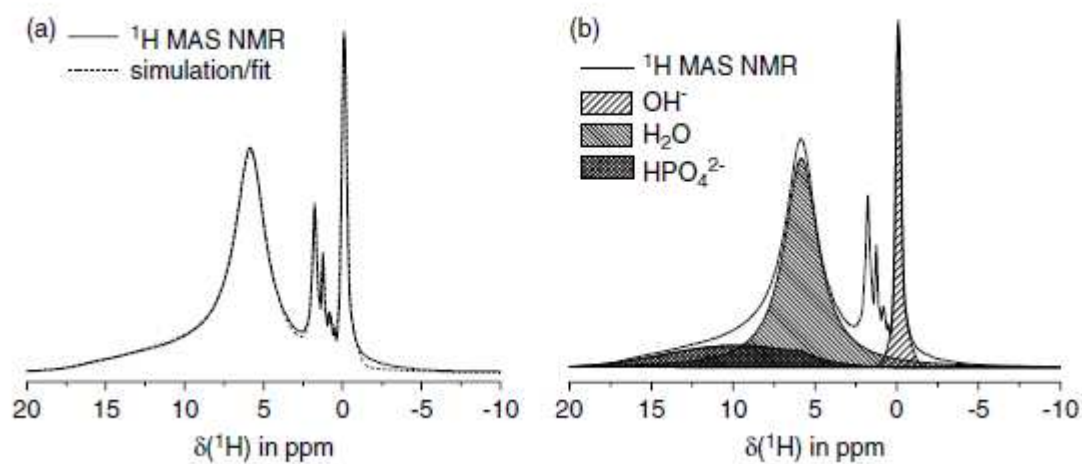


Figure IV-16: Spectre RMN ^1H MAS d'une hydroxyapatite (a) et répartition des zones attribuées aux hydroxyle, à l'eau et aux hydrogène-phosphates proposé par Jager (b) [16]

Classiquement, sur les spectres phosphore des HAp, la littérature rapporte deux contributions : une contribution fine et intense à 2.3-2.9 ppm, associée à des PO_4^{3-} organisés soit une espèce de cœur (**figure IV-17A**) et une contribution large souvent centrée vers 2 ppm qui correspondrait plutôt à des espèces désordonnées de surface [12],[16]. Il faut souligner que ces études se rapportent à des HAp étudiées dans un contexte d'applications biologiques.

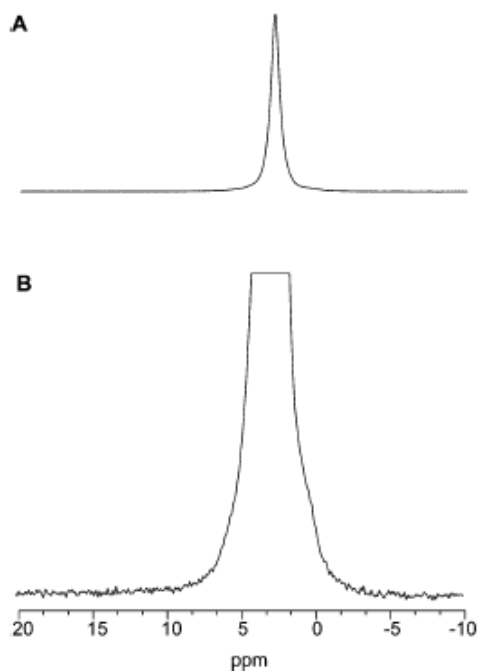


Figure IV-17 : Spectre RMN ³¹P MAS dans une hydroxyapatite (A) et zoom du signal à 2.9ppm (B)[12]

L'utilisation de la RMN 2D HETCOR, a permis de mettre en évidence, via le couplage dipolaire, des corrélations entre les signaux du ³¹P et ceux du ¹H et ainsi confirmer les attributions précédentes. En effet, le signal des groupements hydroxyles (0 ppm) est corrélé avec le signal fin des phosphores de cœur, alors que le signal large des phosphores de « surfaces » est corrélé aux protons de l'eau et aux protons des groupements HPO₄²⁻ (figure IV-16b).

L'existence d'une signature distincte des POH et des OH en RMN du proton permet d'espérer obtenir, en association avec une deutération sélective, des informations sur les contributions de cœur et de surface de ces deux espèces.

Plus précisément, le signal attribué aux phosphores de surfaces est toujours très large (désordre) mais son déplacement chimique peut varier suivant les publications et peut être même décomposé en plusieurs espèces de surfaces. [12]

Pour vérifier cette hypothèse quant à l'origine surfacique de ces contributions, Jarlbring et al. ont utilisé de la technique CPMAS sur des HAp qui ont été, lors de leur synthèse, exposées à des solutions de pH plus ou moins basiques (pH5.9, pH3.5, pH12.7). L'idée est d'obtenir ainsi une protonation plus ou moins importante de la surface et d'en déduire une attribution possible des épaulements observés par la technique RMN CPMAS de part et d'autre du signal central à 2.9 ppm toujours assigné aux PO₄³⁻ de bulk. Il est conclu que l'épaulement à 5.4ppm va être assigné aux sites de surface déprotonés ≡PO_x (≡PO, ≡PO₂⁻

et PO_4^{3-}) alors que l'épaule à 0.8 ppm correspondra aux sites de surface protonés $\equiv\text{PO}_x\text{H}$ ($\equiv\text{PO}_2\text{H}$, $\equiv\text{PO}_3\text{H}$). Ces attributions ont été faites sur la base de deux observations : premièrement l'échantillon traité thermiquement à 200°C voit croître la bande à 5.4 ppm au détriment de celle à 0.8 ppm. Deuxièmement lorsque la synthèse est faite à pH acide le pic à 5.4 ppm diminue alors que celui à 0.8 ppm augmente et vice versa pour les pH basiques [12].

Néanmoins, on peut rappeler qu'en infra rouge, la température de déprotonation la plus basse mentionnée est plutôt de 400°C [17], [18], on peut se demander sur quelles bases ces contributions sont attribuées à la surface plutôt qu'au cœur de la HAp. Ici encore l'utilisation de la deutération sélective permettra peut-être de justifier cette attribution.

Par ailleurs, dans des expériences d'inversion récupération $^1\text{H MAS}$, Isobe a pu mettre en évidence deux types de contributions hydroxyles : une contribution fine qui correspond à des espèces organisées, donc de cœur, et une contribution large qu'il attribue à des espèces désordonnées de surface [19]. Il observe le même phénomène avec les contributions OH de l'eau. De plus il met également en évidence jusqu'à 5 contributions phosphore différentes et plus particulièrement une contribution à 4.3 ppm qui corrèle avec la contribution large attribuée aux OH de surface et une à 2.6ppm qui corrèle elle avec la contribution fine des espèces OH organisées de cœur.

a-2 Bilan

Le **tableau IV-4** résume les différentes contributions, lorsqu'elles sont attribuées, pour chacune des espèces phosphatées ou protonées de la HAp par les différentes séquences RMN ainsi que les séquences qui ont permis d'obtenir ces informations.

| PO_4^{3-} | $\equiv\text{PO}_x$ | $\equiv\text{PO}_x\text{H}$ | H_2O | OH de colonne | ref |
|---|----------------------------------|--|----------------------------|---|------|
| $^{31}\text{P MAS}$ $^{31}\text{P CP MAS}$ 2.9ppm | $^{31}\text{P CP MAS}$ 5.4ppm | $^{31}\text{P CP MAS}$ 0.8ppm $^1\text{H MAS}$ 6.9-7.8ppm | $^1\text{H MAS}$ 5.9ppm | $^1\text{H MAS}$ 0.9ppm | [12] |
| $^{31}\text{P MAS}$ 2.3ppm | / | $^1\text{H MAS}$ 3-17ppm | $^1\text{H MAS}$ 5.5ppm | $^1\text{H MAS}$ 0.1ppm $2\text{D } ^1\text{H}-^{31}\text{P}$ HETCOR 0ppm | [16] |

| | | | | | |
|---|--|--|---|---|------|
| ³¹ P DCP MAS 2.6ppm (2composantes) | DCP/MAS 4.3, 2.60, 2.60,0.19,-1.74 ppm 2.6 corrèle avec OH de cœur 4.3 corrèle avec OH de surface | | ¹ H MAS H ₂ O adsorbée 5.6ppm | ¹ H MAS 0.2ppm fin OH de cœur | [19] |
| | | | ³¹ P → ¹ H CP/MAS H ₂ O structurale 5.2ppm | ¹ H MAS 0.2ppm large OH de surface | |
| / | / | ¹ H → ³¹ P CP 10.2ppm | ¹ H → ³¹ P CP 5.2ppm | ¹ H → ³¹ P CP 0.2ppm | [20] |

Tableau IV-4: bilan des contributions RMN du phosphore et du proton rapportées dans la littérature pour différentes séquences RMN.

Il est aussi important de préciser que dans la littérature, les études RMN se concentrant surtout sur des apatites à vocation biologique, les échantillons étudiés sont le plus souvent très sous-stœchiométriques ce qui n'est pas le cas des échantillons qui nous intéressent en catalyse. Cette différence de stœchiométrie pourrait avoir un impact sur la nature et la quantité d'espèces observées.

b. Influence de la deutération sur les spectres RMN du proton d'une HAp stœchiométrique

Sur la base des informations données par la littérature quant à la localisation des différentes contributions protons, l'idée est de pouvoir, une fois de plus grâce à une deutération sélective, mettre en évidence les contributions de surface.

Mode opératoire: 200 mg de HAp-2 non pastillés vont subir dans une rampe à vide les processus de deutération à cœur puis de réhydratation similaire à celui mis en œuvre sur les pastilles suivies par IR et décrit précédemment. Pour comparaison, 200 autres mg de HAp-2 vont eux seulement être amenés à 350°C sous vide (5°C/min) pendant 90 minutes. Dans les deux cas, le réacteur maintenu sous vide sera transporté dans une tente à gant maintenue sous flux d'argon et les poudres seront transférées dans des rotors RMN de 4mm.

b-1 RMN MAS du proton

Dans la perspective de mise en évidence des sites actifs de surface de la HAp, il est logique que nous nous intéressions en priorité à la contribution OH de colonne. Pour ce faire on va comparer les spectres d'une HAp deutérée à cœur puis réhydratée en surface (notée HAp-rehydratée) et celui d'une HAp simplement traitée thermiquement à 350°C (notée HAp-

traitée). Du fait des différences importantes d'intensité de ces deux échantillons le signal de la HAp-traitée a été divisé par deux.

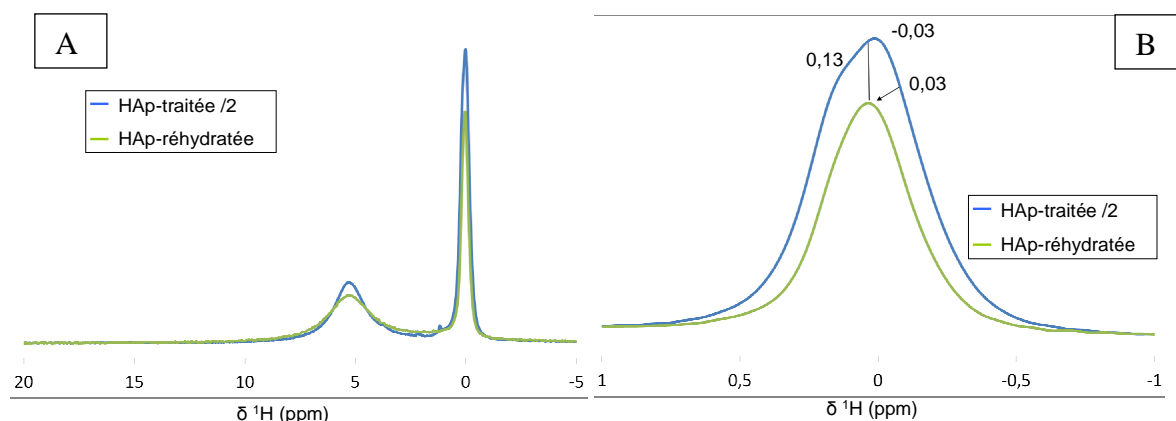


Figure IV-18 : Spectre ^1H MAS global (A) et zoomé dans la zone des OH (B)

Le spectre global (**figure VI-18A**) est assez similaire à ceux montrés dans la littérature : on observe vers 5.2 ppm la raie associée à l'eau, entre 1 et 2 ppm celles associées à l'eau libre et un grand pic fin vers 0 ppm associé aux OH de structure. En revanche le pic large lié aux HPO_4 entre 3 et 17 ppm n'est pas observable, ce qui semble normal puisque, contrairement aux matériaux étudiés dans la littérature, cette HAp est stœchiométrique ce qui implique une teneur moindre en HPO_4 .

En zoomant le pic fin à 0ppm nous avons observé que le signal RMN de la HAp-traitée présente en fait deux contributions vers 0.13 ppm et -0.03 ppm d'intensités très proches (**Figure IV-18**). A l'inverse, le spectre de la HAp-réhydratée, qui doit normalement exposer seulement des protons de surface, ne présente qu'une contribution d'intensité plus faible et localisée à 0.03 ppm, soit entre les deux contributions pointées pour l'autre échantillon. L'hypothèse faite est que le signal des OH de la HAp-traitée résulte en fait la superposition de trois contributions d'intensités différentes : - un signal lié à des espèces de surface situé à 0.03 ppm et qui serait trop faible sur le spectre de la HAp-traitée mais qui serait révélé sur celui de la HAp-réhydratée puisqu'on exacerbe alors le poids des espèces de surface par rapport à celles de cœur ; - deux contributions de cœur qui sont logiquement majoritaires sur la HAp-traitée et qui diminuent drastiquement sur la HAp-réhydratée.

La question qui se pose alors est de savoir pourquoi il existerait deux contributions différentes pour les OH de cœur du matériau.

On pourrait envisager une modification de l'environnement des protons de colonne induite par la présence d'ions carbonates substitués en position A ou B. Néanmoins, les

intensités relatives voisines des deux contributions n'est pas en adéquation avec la carbonatation limitée du matériau.

Une alternative plus cohérente avec les intensités observées pourrait être liée à la structure de la HAp. Dans le chapitre I, il a été expliqué qu'au sein de la structure cristalline des HAp, (symétrie hexagonale ou monoclinique), les protons peuvent être localisés en position supérieure ou inférieure par rapport à l'anion oxyde O^{2-} . Dans le cas d'une HAp de structure monoclinique, tous les OH d'une même colonne parallèle à l'axe c sont orientés dans la même direction mais les OH de deux colonnes adjacentes sont orientés dans des directions opposées [5], alors que dans une structure hexagonale qui est a priori favorisée par la synthèse par précipitation, [13] cette localisation est aléatoire [5]. On peut demander si des protons orientés vers le bas ou vers le haut peuvent donner lieu aux deux contributions d'intensité à peu près égale à 0.13 et -0.03 ppm. Cette hypothèse sous-tend néanmoins qu'un proton orienté vers le bas aura un environnement légèrement différent de celui d'un proton orienté vers le haut. Une modélisation fine de la structure de la HAp et des spectres RMN associés serait nécessaire pour confirmer (ou infirmer) cette suggestion.

b-2 Inversion récupération 1H MAS

Bien que la comparaison entre la HAp-traitée et la HAp-réhydratée semble suggérer la présence de trois contributions dans le signal des OH de structure, il n'en demeure pas moins que seules deux contributions sont clairement visibles sur les spectres de la HAp-traitée. Afin d'augmenter la résolution du spectre proton, nous avons essayé d'éliminer ou de réduire le couplage dipolaire homonucléaire, en appliquant la séquence wdumbo sur la HAp-traitée. Malheureusement, le résultat obtenu n'est pas probant. Pour mettre en évidence les trois contributions, nous nous sommes alors basés sur le travail d'Isobe et al., nous avons utilisé les différences de temps de relaxation spin-réseau (T_1) des protons. En effet, Isobe rapporte que pour différents temps de relaxation T_1 il a pu observer pour le pic à 0.2 ppm correspondant aux OH de colonnes deux contributions avec des temps de relaxation légèrement différents : un signal fin qu'il attribue aux OH organisés de cœur et un signal large attribuable à des OH plus désorganisés en surface [19].

C'est sur cette base que nous avons enregistré des expériences d'inversion-récupération à différents temps de récupération (τ_r de 10 ms à 4s) en utilisant la séquence conventionnelle ($180^\circ - \tau_r - 90^\circ$ - acquisition du signal). Il est à noter, que pour des raisons de lisibilité seules 14 valeurs de τ_r ont été présentées sur les figures.

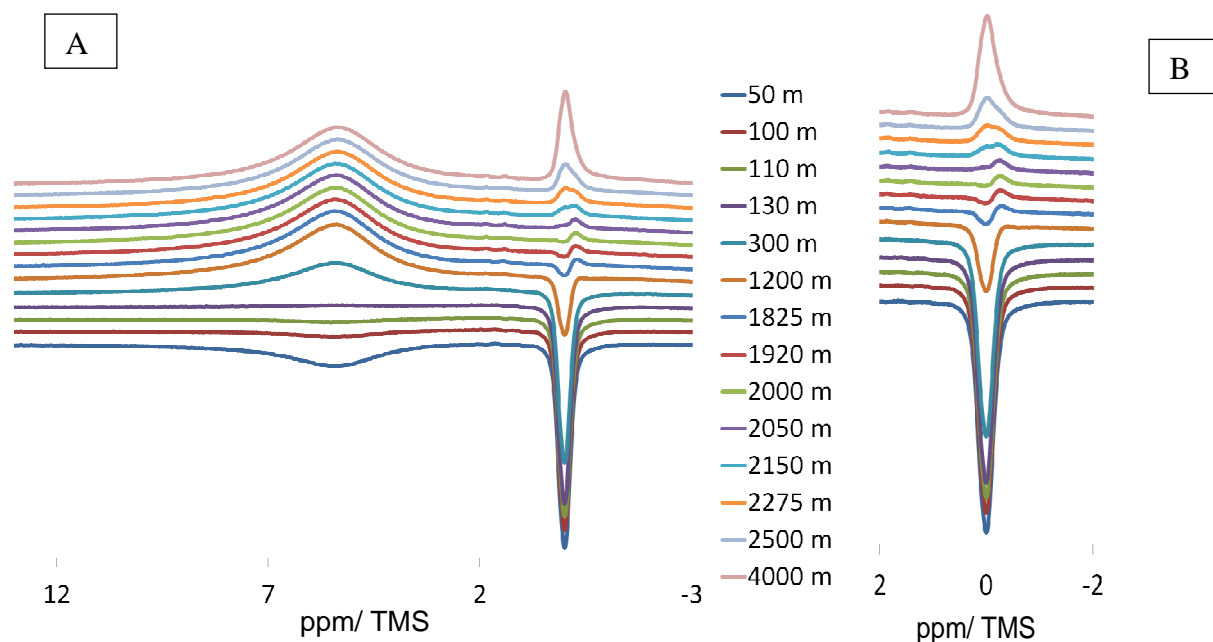


Figure IV-19 : Inversion récupération MAS proton de la Hap-traitée pour différents temps de relaxation

Sur le spectre global (**figure IV-19A**), contrairement à Isobe, nous n’observons qu’une contribution pour l’eau [19]. Néanmoins plusieurs contributions sont discernables dans la zone des hydroxyles de structure : une contribution à 0.13 ppm qui s’annule pour $\tau_r = 2.01$ s ($T_1 = 2.90$ s) et une contribution à - 0.3 ppm qui s’annule pour $\tau_r = 1.1$ s ($T_1 = 1.59$ s) (**figure IV-19B**). Or, contrairement à ce qu’observe Isobe qui voyait deux raies superposées, une large et une fine, nous observons deux raies avec des déplacements chimiques différents (**figure IV-20B**). La raie à 0.13 ppm semble plus large et plus intense que celle à -0.3 ppm, ce qui pourrait indiquer la présence d’une troisième contribution que nous ne distinguons pas.

Pour s’en assurer, la même séquence a été appliquée à la HAp-réhydratée (**figure IV-20A**). Effectivement lorsque l’on zoome dans la zone des OH on distingue bien trois contributions : une à 0.13 ppm (nulle à $\tau_r = 1.9$ s, soit $T_1 = 2.74$ s), une à 0.3 ppm (nulle à $\tau_r = 1.99$ s, soit $T_1 = 2.87$ s) et une à -0.3 ppm (nulle à $\tau_r = 1.01$ s soit $T_1 = 1.45$ s). (**figure IV-21B**)

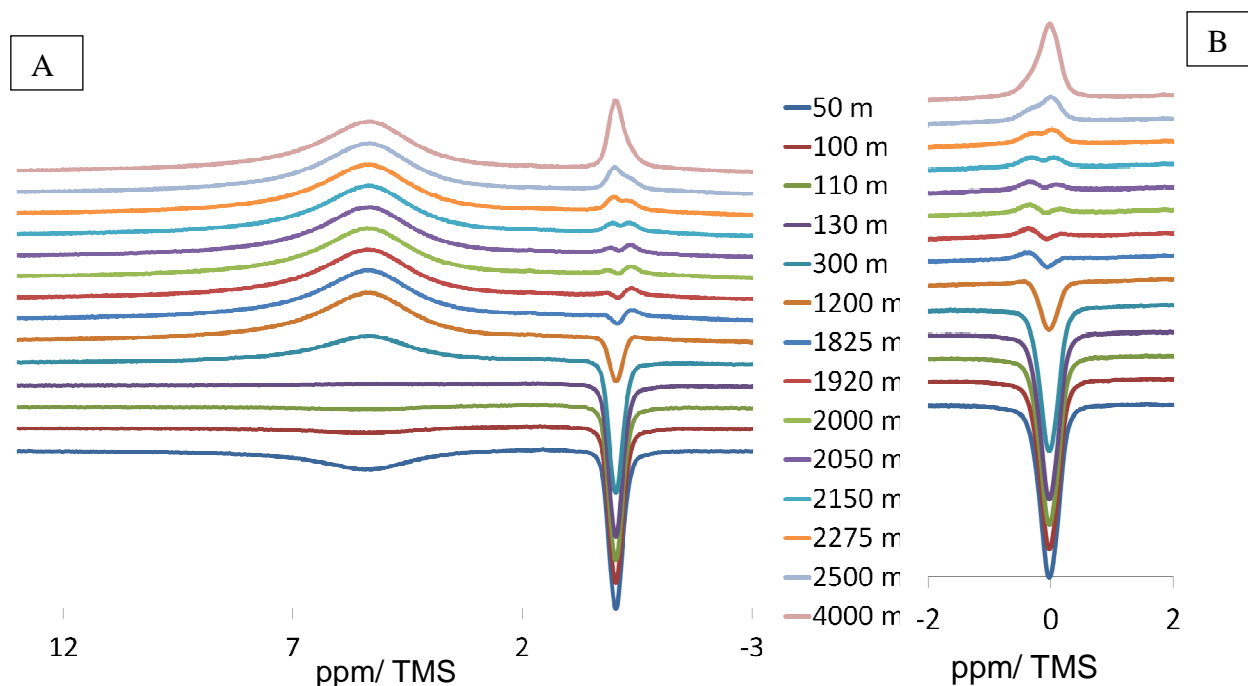


Figure IV-20 : Inversion récupération MAS proton de la HAp-réhydratée pour différents temps de relaxation

Ces observations vont dans le sens de ce qui a été observé en RMN MAS du proton et tendraient à confirmer l'existence de deux contributions de cœur et une contribution beaucoup plus faible de surface entre les deux.

c. Influence de la Stœchiométrie sur les spectres RMN

La RMN permet également de fournir des informations sur les phosphates de la HAp qu'ils soient ou non protonés. Sachant que la non stœchiométrie se traduit en partie par la disparition de PO_4^{3-} (et d' OH) au profit d' HPO_4^{2-} il serait intéressant de pouvoir d'abord comparer les taux d' HPO_4 et de PO_4^{3-} (inaccessibles du fait de la saturation des bandes en IR dans nos conditions d'enregistrement) d'une HAp stœchiométrique (HAp-traitée) par rapport à celui d'une HAp non stœchiométrique (HAp-non stoechio).

c-1 Suivi des groupements PO_4^{3-}

On a commencé par s'intéresser aux spectres RMN MAS du ^{31}P de ces deux échantillons. Le spectre de la HAp-traitée (**figure IV-21A**) se distingue nettement de ceux classiquement reportés dans la littérature. En plus de la raie fine et intense des phosphores de cœur (2.8 ppm), on voit très nettement une raie à 6.4 ppm qui a disparu sur l'échantillon non stœchiométrique (**figure IV-21B**). On rappelle néanmoins que la plupart des HAp observées dans la littérature sont relativement sous-stœchiométriques.

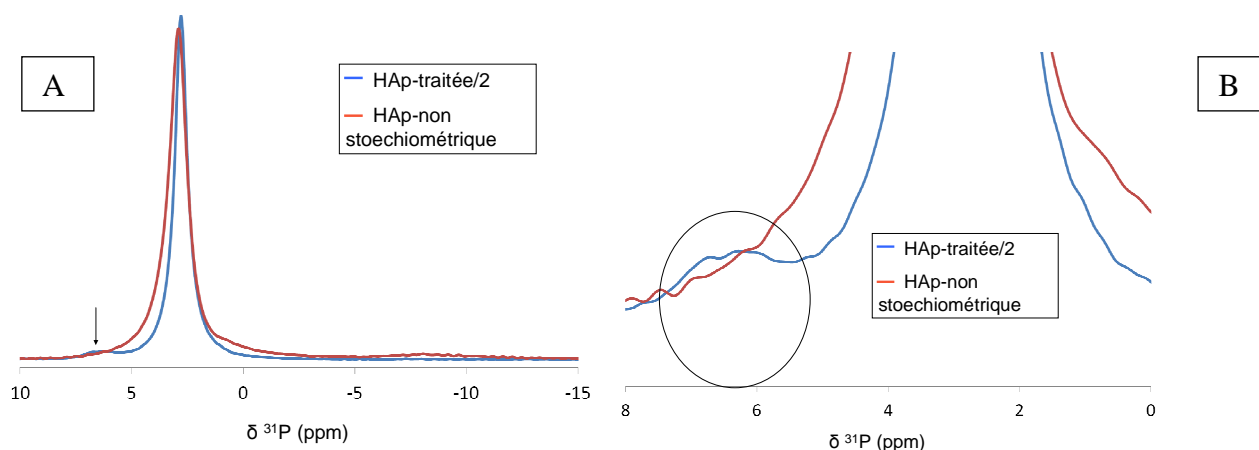


Figure IV-21 : Spectre RMN MAS du phosphore pour une HAp stœchiométrique et une HAp non stœchiométrique (A) et zoom entre 8 et 0 ppm qui permet d’observer la contribution supplémentaire(B)

L’hypothèse faite serait que ce signal serait à rapprocher de l’épaule à 5.4 ppm observé par Jarlbring (exposition de la HAP à des solutions de différents pH) et qui correspondrait donc à des espèces phosphates de surface non protonées (PO_4) [12]. Par ailleurs Isobe, lors de ses expériences de DCP MAS a mis en évidence une contribution phosphate à 4.3 ppm qui semble corrélérer avec des protons des OH désordonnés (soit de surface) ce qui tendrait à localiser ces phosphores en surface également [19]. Or d’après une expérience de corrélation dipolaire, notre pic à 6.4 ppm va également corrélérer avec des protons d’hydroxyle (**figure IV-22**) qui vont être différents de ceux qui vont corrélérer avec la contribution phosphore à 2.8 ppm.

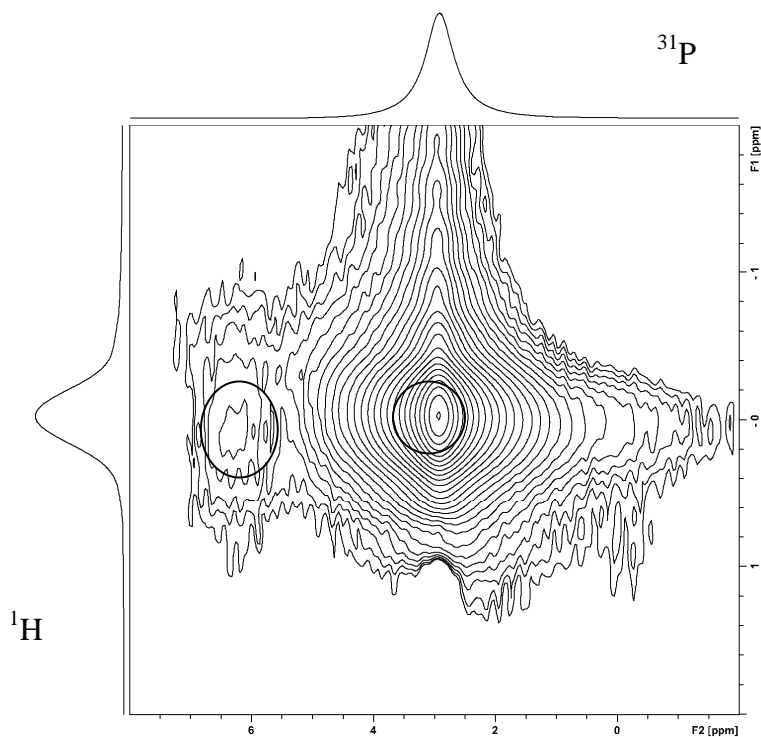


Figure IV-22 : Spectres RMN 2D HETCOR ^{31}P - ^1H de la HAP traitée

Toutes ces observations tendent bien vers l'attribution de ce pic à des PO_4^{3-} de surface. Conceptuellement, bien que la stœchiométrie soit une propriété de cœur, il n'est pas illogique de penser qu'une HAp fortement stœchiométrique présente plus de PO_3^{2-} non protonés dans le cœur et en surface qu'une HAp sous-stœchiométrique.

c-2 Suivi des groupements HPO_4^{2-}

Pour vérifier cette augmentation du nombre de phosphates protonés pour les HAp sous-stœchiométriques on s'intéresse donc au signal de ces espèces.

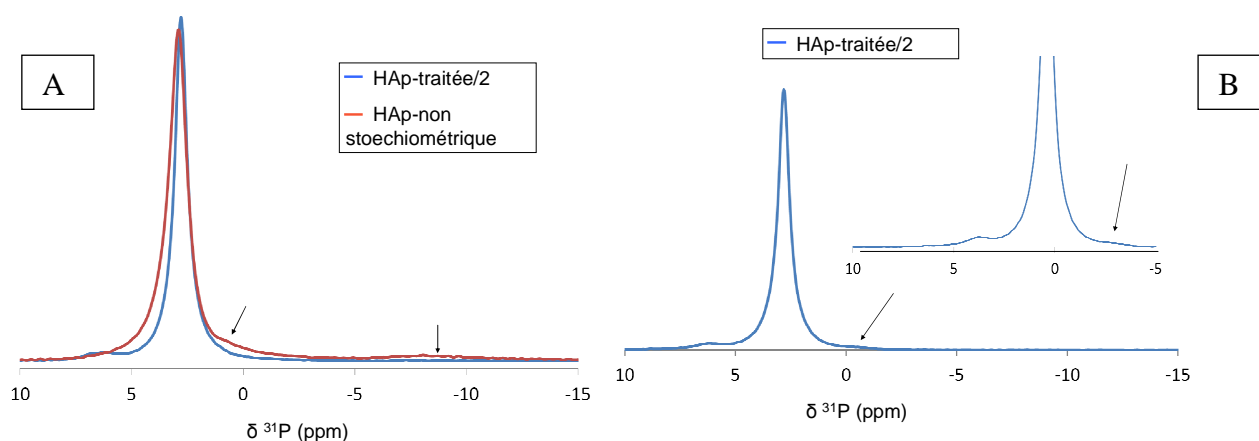


Figure IV-23 : Spectre RMN MAS du phosphore pour une HAp stœchiométrique et une HAp non stœchiométrique (A) et spectre CP/MAS de la HAp-traitée (B)

Sur la **figure IV-23A**, pour la HAp non-stœchiométrique en RMN MAS du phosphore, on aperçoit clairement deux contributions à 0 ppm et -8 ppm qui sont absentes de la HAp stœchiométrique. Si l'on suit les propositions faites par Jarlbring, ces contributions correspondraient à des phosphates protonés [12]. Il est donc logique que la HAp-non stœchiométrique en possède plus que la HAp-traitée.

En cohérence ce n'est qu'en utilisant une technique qui permet d'exalter le lien entre les phosphores et les protons que l'on peut commencer à voir pousser cet épaulement en effet sur la HAp-traitée la contribution vers 0 ppm n'apparaît qu'en utilisant la technique de cross polarisation (**figure IV-23B**) alors que la contribution vers -8 ppm demeure indétectable. Ces observations sont en accord avec le fait que la HAp traitée ne possède que peu de HPO_4^{2-} majoritairement localisés en surface de la HAp.

Par ailleurs la raie correspondant aux phosphores de cœur (2.8 ppm) est nettement élargie dans le cas de la HAp-non stœchiométrique, ce qui indique un certain désordre qui serait cohérent avec une légère modification de la structure entraînée par la protonation d'une partie des PO_4^{3-} de cœur.

Pour le confirmer, on suivra dans un premier temps, l'évolution de l'intensité de la contribution large à 10-17 ppm en RMN MAS 1H (figure IV-24).

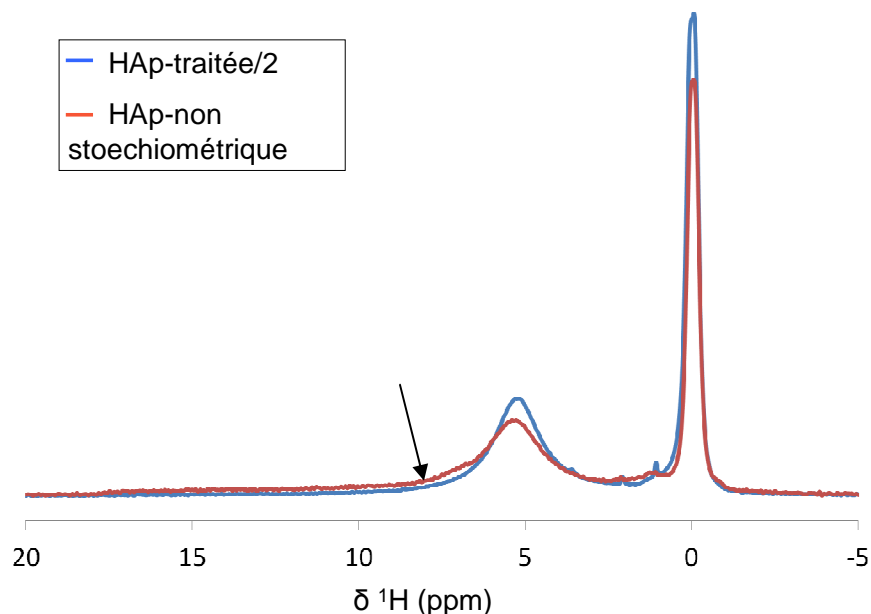


Figure IV 24 : Spectre écho de spin MAS proton global d'une HAp Ca/P= 1.66 et d'une Ca/P=1.52

De fait non seulement la raie de l'eau semble élargie mais on voit apparaître un épaulement centré vers 12 ppm qui est attribuable à la présence de HPO_4^{2-} .

Pour mieux distinguer le signal des HPO_4 de celui de l'eau [16], des expériences de couplage 2D ^1H - ^{31}P HETCOR ont été menées. La figure IV-25A présente le couplage dipolaire obtenu par la HAp-traitée et la figure IV-25B celui obtenu pour la HAp-non stoechiométrique.

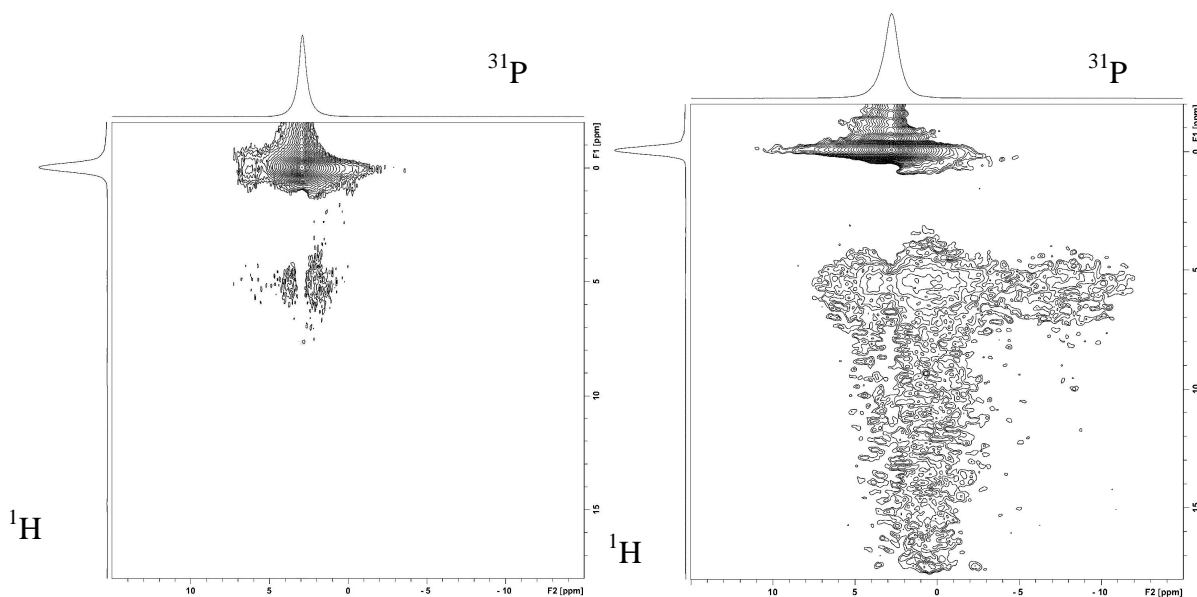


Figure IV-25 : Spectres RMN 2D HETCOR ^{31}P - ^1H de la HAp traitée (A) et de la HAp-non stoechio (B)

Sur ces deux figures il apparaît que la HAp sous-stœchiométrique possède bien plus de HPO_4 que la HAp stœchiométrique. De plus on vérifie bien que les deux contributions observées en RMN MAS du phosphore (figure IV-6A) à 0 et -8 ppm corrént bien avec des hydrogènes de type HPO_4 .

En bilan, la deutération sélective suivie par RMN du proton et du phosphore a permis de mettre en évidence des contributions distinctes pour les espèces de surface et les espèces de cœur. Par ailleurs, elle semble révéler que les espèces de cœur sont représentées par deux bandes distinctes à 0.13 et -0.03 ppm ce qui amène à se demander si la localisation haute ou basse des protons dans les colonnes de structure peut donner lieu à deux environnements différents.

Contrairement à L'IR la RMN a également montré que les HAp stœchiométriques possèdent plus de HPO_4 qu'une HAp stœchiométrique. Par ailleurs il semblerait que les HAp non-stœchiométriques présentent également moins de PO_4 de surface que les HAp stœchiométriques ce qui soulève la question d'une possible implication de ces espèces en catalyse.

J- Conclusions

En conclusion générale, les procédés de deutération sélective ont permis de différencier les espèces de surface de celles de cœur. On notera néanmoins que pour éliminer les molécules d'eau physisorbées qui pourraient favoriser les rétro-échanges préjudiciables au caractère totalement sélectif des contributions protonées et deutérées à la surface ou au cœur (ou inversement), nous avons été amenés à chauffer les pastilles à 200-300°C, sans toutefois parvenir à un résultat parfait. Ceci a été attribué à l'activation par la température d'un processus de migration des espèces protonées (ou deutérées) de cœur vers la surface, associé aux propriétés de conduction ioniques par les protons.

Le suivi par RMN du phosphore et du proton d'un matériau classique et d'un matériau deutéré-réhydraté nous a permis une fois de plus de distinguer les espèces de cœur de celles de surface. De plus cette technique de caractérisation nous a fourni un certain nombre d'informations nouvelles sur les contributions des OH de cœur. Nous avons mis en évidence deux contributions distinctes a priori liées aux OH de cœur du matériau, ce qui pose la

question de l'environnement des protons dans les colonnes de structure selon qu'ils soient localisés en position haute ou basse par rapport à l'anion oxyde.

De plus la deutération sélective a permis de trancher à propos de l'attribution de la bande IR à 878 cm^{-1} souvent présentée dans la littérature comme représentative des HPO_4 de cœur. Or cette bande n'est pas impactée par la deutération à cœur du matériau ce qui nous permet de déduire qu'elle est plutôt liée à des espèces carbonates. Cela pose à nouveau le problème de la mise en évidence des contributions HPO_4 de cœur, soit celles liées à la non stœchiométrie.

La RMN a permis de répondre à la question que l'IR avait laissé en suspend : la comparaison d'un matériau stœchiométrique avec un matériau sous-stœchiométrique a montré que le matériau sous-stœchiométrique présentait beaucoup plus d' HPO_4 de surface et de cœur que le matériau classique. Par ailleurs, les HAp non stœchiométriques semblent également présenter moins de PO_4 de surface que leur homologues stœchiométriques. De fait on est en droit de se demander si finalement la diminution d'activité catalytique des HAp non stœchiométrique pourrait être attribuée à une diminution d'espèces PO_4^{3-} exposées en surface.

Enfin, lors des deutérations de surface, il a été constaté que la bande à 2633 cm^{-1} , attribuée dans la littérature aux seuls OH de cœur, apparaît dès traitement à basse température (70°C). Cela suggère que cette contribution et son pendant à 3572 cm^{-1} pourraient certes correspondre majoritairement à une contribution du cœur, mais pourraient également comporter une fraction d'espèce de surface. Par symétrie, cela pose la question de la nature de la bande à 2680 cm^{-1} attribuée dans la littérature aux espèces OH de surface. Néanmoins seule l'adsorption de molécules sondes appropriées pourra permettre de lever ces interrogations

Il est maintenant nécessaire de pouvoir attribuer ces bandes afin de pouvoir étudier le comportement des espèces de surface et donc de rationaliser l'activité catalytique de ces matériaux. En effet, l'attribution des OH de surface est cruciale car bien que tous les indices récoltés dans les chapitres précédents semblent indiquer leur implication en catalyse, on a vu par RMN que la présence PO_4^{3-} en surface pouvait être reliée à la stœchiométrie et éventuellement de fait à la catalyse.

De même l'attribution des PO-H peut se révéler toute aussi importante car les P-OH sont l'un des deux sites acides potentiels de la HAp avec le Ca et on ne peut pour l'instant préjuger de l'implication de l'un par rapport à l'autre.

REFERENCES

- [1] C. Chizallet, M.L. Bailly, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J.M. Krafft, P. Bazin, J. Saussey and M. Che, *Catal. Today*, 116 (2006) 196.
- [2] A.V. Ivanov, A.E. Koklin, E.B. Uvarova and L.M. Kustov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 4718.
- [3] H. Knozinger and S. Huber, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94 (1998) 2047.
- [4] H. Tanaka, T. Watanabe and M. Chikazawa, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93 (1997) 4377.
- [5] S. Nakamura, H. Takeda and K. Yamashita, Proton transport polarization and depolarization of hydroxyapatite ceramics, Vol. 89, AIP, 2001, p. 5386.
- [6] L. Bertinetti, A. Tampieri, E. Landi, G. Martra and S. Coluccia, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 (2006) 987.
- [7] J.C. Lavalley, *Trends in Phys. Chem.*, 2 (1991) 305.
- [8] S. Huber and H. Knozinger, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 141 (1999) 117.
- [9] T. Ishikawa, A. Teramachi, H. Tanaka, A. Yasukawa and K. Kandori, *Langmuir*, 16 (2000) 10221.
- [10] H. Tanaka, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 204 (2002) 251.
- [11] D. Liu, K. Savino and M.Z. Yates, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009) 3941.
- [12] M. Jarlbring, D.E. Sandstrom, O.N. Antzutkin and W. Forsling, *Langmuir*, 22 (2006) 4787.
- [13] M. Markovic, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 109 (2004) 553.
- [14] A. Antonakos, E. Liarokapis and T. Leventouri, *Biomaterials*, 28 (2007) 3043.
- [15] J. Barralet, S. Best and W. Bonfield, *Journal of Biomedical Materials Research*, 41 (1998) 79.
- [16] C. Jäger, T. Welzel, W. Meyer-Zaika and M. Epple, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 44 (2006) 573.
- [17] H. Tanaka, M. Chikazawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000).
- [18] K. Kandori, A. Fudo and T. Ishikawa, *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, 24 (2002) 145.
- [19] T. Isobe, S. Nakamura, R. Nemoto, M. Senna and H. Sfihi, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 5169.
- [20] M.J. Duer, T. Fria i, R.C. Murray, D.G. Reid and E.R. Wise, *Biophysical journal*, 96 (2009) 3372.

CHAPITRE V

NATURE DES SITES- ADSORPTION DE MOLECULES SONDE

A- Introduction

Si les procédures de deutération sélective décrites précédemment nous ont permis de faire la distinction entre les contributions surfaciques et les contributions massiques, la proposition d'attribution en termes de nature POH ou OH des contributions de surfaces, respectivement attendues acide et basique demande à être confirmée par l'adsorption de sonde d'acidité ou de basicité.

Nous intéressent plus particulièrement à la réactivité basique, le matériau sera d'abord exposé à une sonde de basicité, CO_2 , afin de mettre en évidence les sites basiques de surface et plus particulièrement les hydroxyles de surface. Ensuite, on étudiera le cas des sondes protiques qui mettent en jeu, comme les réactions, l'intervention d'une paire acide base. L'analyse des perturbations induites des signaux relatifs aux différentes espèces superficielles devrait permettre d'en tirer des informations sur la nature de la paire acide base potentiellement impliquée en catalyse. On cherchera ensuite à révéler spécifiquement les espèces acides de surface via le suivi de leur interaction avec des sondes d'acidité : le CO et la pyridine afin de préciser l'implication des différentes espèces superficielles dans une réactivité de surface.

B- Sonde de basicité : adsorption de CO_2

a. Généralités

Le CO_2 , acide de Lewis est la sonde de basicité la plus communément utilisée pour sonder la basicité d'une surface au sens de Lewis. Son interaction avec la surface est le plus souvent suivie par des expériences de thermo-désorption ou de calorimétrie, donnant accès à une quantification de la densité de sites basiques et à leur force relative. [1] Cependant, le suivi par spectroscopie infra rouge est moins généralisé, les spectres obtenus étant complexes, en relation avec la multiplicité des types de carbonates résultant de l'interaction avec des espèces OH ou O^{2-} basiques de la surface, mais aussi avec paires acide-base ou encore des sites métalliques[1],[2] comme représenté sur la **figure V-1**. On peut aussi alerter sur de possibles phénomènes de reconstruction de surface [2] ainsi que sur des résultats en terme de mesure de basicité qui ne sont pas toujours cohérentes avec le classement des matériaux en termes de réactivité basique[3].

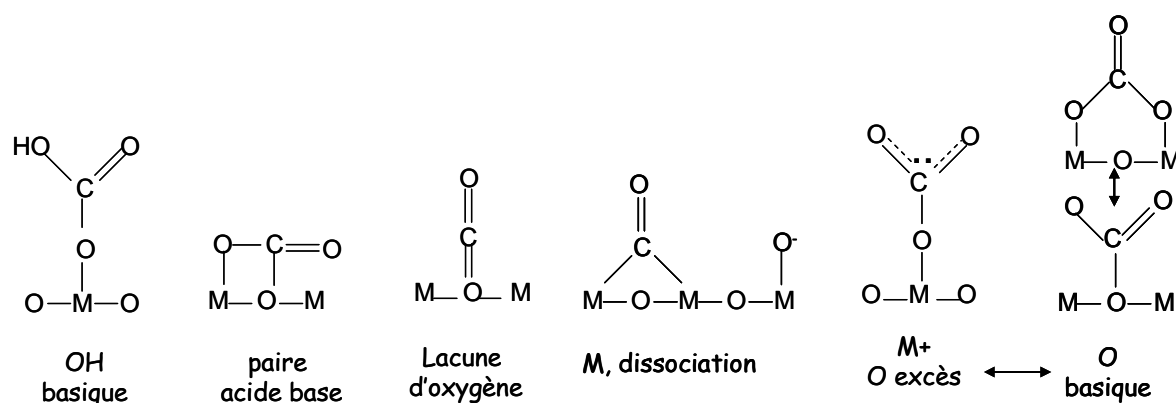


Figure V-1 : Multiplicité des espèces résultant de l'adsorption de CO₂ sur un oxyde métallique

Malgré ces restrictions, cette sonde a néanmoins été utilisée pour caractériser la basicité des hydroxyapatites (expériences de thermo-désorption),[4],[5] et c'est la raison pour laquelle nous avons commencé notre étude par un suivi par infra rouge de son adsorption dans l'objectif d'évaluer si elle peut rendre compte de manière simple de la basicité de ces matériaux. Pour suivre l'interaction de cette sonde avec les espèces superficielles révélées par la procédure de deutération sélective de la surface avec cette molécule, les expériences ont été réalisées après deutération préalable de la surface.

b. Adsorption de CO₂ à T°C ambiante

Adsorption de CO₂ à RT°C: Une pastille de 25mg de HAp-5 (stœchiométrique), ayant subi la procédure conduisant à la deutération de sa surface est ramenée à température ambiante et transférée dans la zone d'enregistrement du spectre infra rouge. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante avant et après introduction de doses croissantes de CO₂ gazeux (jusqu'à une pression finale de 1 Torr équilibre) et également après évacuation sous vide jusqu'à atteindre une pression résiduelle de $\sim 10^{-6}$ Torr. Les spectres présentés sont obtenus par soustraction du spectre enregistré avant adsorption de CO₂ (mais après deutération et traitement thermique) à celui enregistré après introduction d'une quantité donnée de CO₂.

Zone des carbonates

Les spectres de la **figure V-2A** montrent que l'adsorption de CO₂ s'accompagne de l'apparition de nombreuses bandes associées à la formation de groupements carbonates. Outre l'apparition d'une bande à 1707 cm⁻¹ associée à la formation d'un hydrogénocarbonate deutéré [4] qui atteste du caractère basique de certains OD de surface, de nombreuses contributions associées à des carbonates préexistants vont croître. Il s'agit de ceux associés

aux bandes de carbonates de type A (1444 et 1414 cm^{-1} [6]) et de type AB (1547 cm^{-1} [7]). Il semble donc qu'on assiste à une substitution d'hydroxyles de surface, voire à celles de groupements PO_4 , par des carbonates **figure V-2A**.

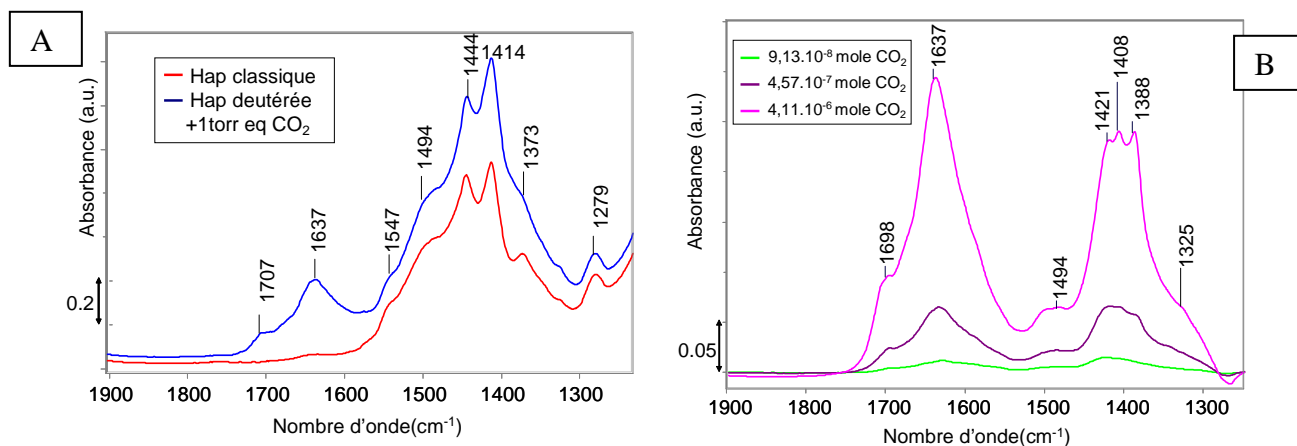
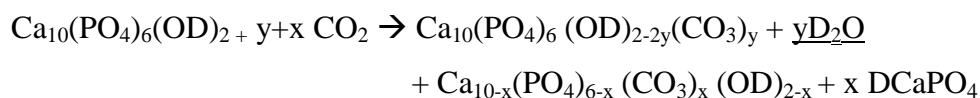


Figure V-2 : Spectres IR avant et après adsorption de CO_2 dans la zone des carbonates qui permet d'évaluer la proportion de carbonates ajoutés (A) Spectres différence dans la zone des carbonates de la HAP deutérée après adsorption de quantités croissantes de CO_2 (B)

En outre, d'après les spectres différence (**figure V-2B**), des nouvelles contributions de carbonates de type B (en substitution de groupements phosphate) (bandes à $\sim 1421\text{cm}^{-1}$ [8] et $\sim 1408\text{cm}^{-1}$ [9]), apparaissent.

Parallèlement, outre l'apparition d'une bande fine caractéristique du CO_2 moléculaire adsorbé à 2352cm^{-1} qui apparaît après introduction d'une quantité significative de CO_2 , pousse une bande large vers 2400cm^{-1} caractéristique de D_2O moléculaire adsorbé en surface (**figure V-3A**). En accord avec les observations mentionnées ci-dessus, cette formation de D_2O est liée à la restructuration de surface du matériau impliquant la substitution de groupements hydroxyles superficiels par des carbonates de type A. La formation des carbonates de type AB et B conduirait quant à elle à la formation de monétilite deutérée CaDPO_4 , voire de brushite deutérée $\text{CaDPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Zone des vibreurs des espèces de surface

Pour tenter de voir si cette hypothèse est plausible il faut se pencher sur la région des vOD (**figure V-3B**). L'adsorption de CO_2 perturbe bel et bien la ou les bande(s) attribuée(s) dans la littérature aux hydroxyles échangés (OD) de surface qu'il s'agisse de celle à 2680cm^{-1} , ou encore de celle à 2633cm^{-1} pour laquelle on a fait l'hypothèse dans le chapitre précédent, qu'elle pourrait correspondre à la fois à une grande majorité d'OH de cœur mais également à

une fraction d'OH de surface. On observe en outre de nouvelles contributions à 2676 et 2665 cm^{-1} . Il faudrait vérifier si elles peuvent être liées à la présence de monetite CaDPO_4 ou de brushite $\text{CaDPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ deutérées dont la formation est associée à la carbonatation de type B. Néanmoins, en l'absence de littérature convaincante sur ces deux composés, il ne nous est pas encore possible de conclure.

Par ailleurs, les bandes correspondant potentiellement à des PO-D de surface acides à 2714 cm^{-1} et 2705 cm^{-1} sont également perturbées du fait de la recombposition de la surface. Ainsi, du fait de la restructuration de la surface, toutes les bandes OD ou POD de surface sont affectées par l'adsorption de CO_2 , sans que ce phénomène puisse être relié à leur nature basique.

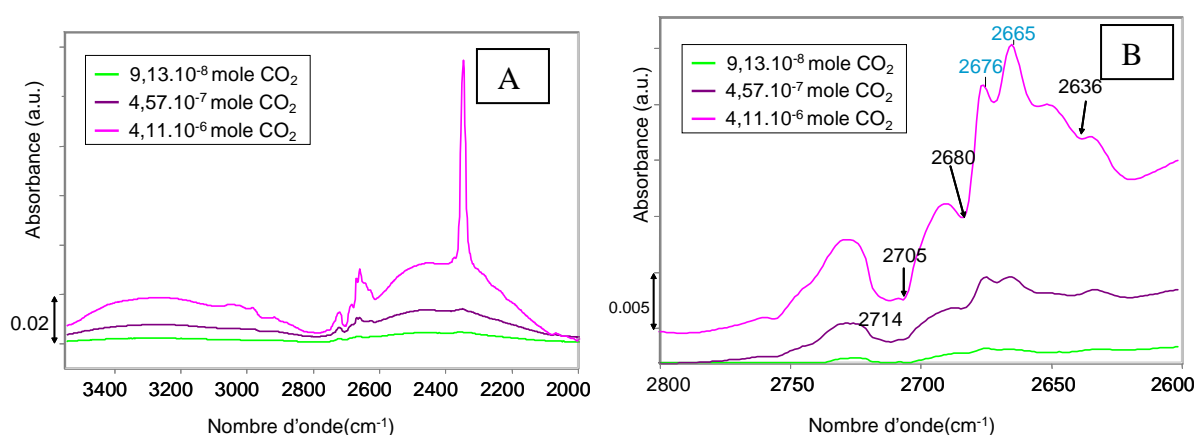


Figure V-3: Spectres différence après adsorption de quantités croissantes de CO_2 zone D_2O et H_2O (A) et zoomé dans la zone des OD (B)

Outre l'apparition de D_2O et la perturbation des bandes OD superficielles, il faut aussi souligner l'apparition d'une bande relativement intense à 1637 cm^{-1} (**figures V-3 et V-4A**) qui montre la formation d'eau. En cohérence, on observe une bande large entre 3500 et 2700 cm^{-1} , associée à la contribution νOH de l'eau moléculaire adsorbée en surface d'un matériau.

Ces observations nous amènent à envisager deux hypothèses : 1) comme évoqué dans le chapitre précédent, le traitement d'évacuation à 200°C qui suit la deutération de la surface a pu activer la mobilité des protons du cœur vers la surface, conduisant, in fine à une surface exposant des espèces deutérées mais aussi protonées, 2) la restructuration n'est pas limitée à la surface et elle implique également une modification plus profonde au cœur protoné du matériau.

La présence de POH en surface atteste de l'intervention d'un processus ayant activé la mobilité des protons. En outre, bien que nous ayons été amenés à proposer dans le chapitre précédent qu'une fraction de la bande à 3572 cm^{-1} pourrait être associée aux OH de colonnes affleurant en surface, et qu'on ne peut garantir la totale deutération de ces espèces, au regard

de l'intensité de la perturbation la bande à 3572 cm^{-1} (**figure V-4B**), et plus encore de l'intensité de la bande de l'eau formée (1637 cm^{-1}), il est fort probable que le cœur de la HAP participe aussi au processus de restructuration sous l'effet de l'adsorption de CO_2 .

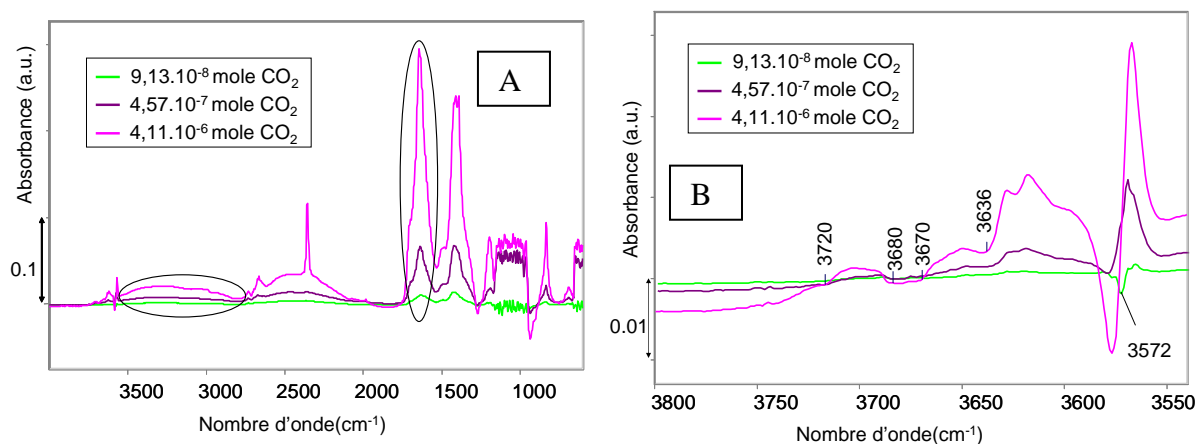


Figure V-4 : Spectres différence global après adsorption de quantités croissantes de CO_2 (A) et zoomé dans la zone des hydroxyles (B)

On peut remarquer que si ces phénomènes de restructuration n'ont pas été rapportés dans la littérature [4], sur la base des spectres présentés qui ne sont pas zoomés dans une zone adéquate, on ne peut exclure la formation d'eau, ni suivre l'éventuelle formation de carbonates de structure.

Notre étude conclut donc qu'à température ambiante, l'adsorption de CO_2 sur une HAP dont la surface a été deutérée conduit à la formation de carbonates de surface et probablement de cœur, via une recomposition / restructuration du matériau dont l'affinité vis-à-vis de la carbonatation est connue. Quantitativement, les incréments de CO_2 adsorbés, voire substitués sur et par le matériau, ne peuvent donc pas rendre compte des propriétés basiques de la surface. De plus, qualitativement, la formation d'eau provenant des substitutions intervenues en surface et dans la masse entraîne la perturbation de bandes associées à plusieurs types d'espèces superficielles (OD, POD) du fait des liaisons hydrogène, ce qui ne permet pas d'identifier sélectivement les espèces à caractère basique. Le CO_2 apparaît donc un outil inapproprié pour sonder la basicité de ce type de matériau.

C- Sonde protiques

Le CO_2 n'apparaît pas une sonde appropriée pour sonder les sites basiques de surface, l'utilisation de sondes protique a alors été testée. De fait les sondes protiques ont été proposées pour rendre compte de la basicité de Brønsted (aptitude attirer un proton, voire à

déprotoner une molécule protique) [10],[11],[12],[13]. Leur adsorption sur une surface basique implique le plus souvent une paire acide base, aussi elles peuvent donc potentiellement fournir des informations sur la nature des sites impliqués dans une réaction catalytique basique. Parmi les candidats en tant que sondes protiques, on pense évidemment au méthanol [14] qui présente l'avantage d'être chimiquement proche de l'EtOH ce qui pourrait permettre une extrapolation aux interactions qui pourraient avoir lieu lors de la conversion de l'EtOH sur les HAp (réaction de Guerbet). Cependant, dans la littérature la bande permettant de suivre le mode d'adsorption du méthanol est celle caractéristique de la liaison C-O, or dans le cas de l'étude de l'interaction de cette molécule avec une HAp, cette contribution est masquée par les bandes de structure. En outre, bien que l'adsorption soit réalisée à température ambiante, le suivi de l'interaction du méthanol avec la HAP en mode statique n'exclut pas une transformation de la sonde qui générerait des bandes dans la zone des bandes de structure. De fait, des expériences préliminaires ont confirmé la complexité de cette sonde, même si elles ont permis de mettre en évidence une perturbation des vibreurs PO-D. Nous avons donc privilégié les sondes acétyléniques. En effet, la littérature rapporte que sur des zéolites comme sur MgO, ces sondes ce sont révélées sensibles à la force des différents sites basiques de surface.[15]

a. Mode d'interaction de l'acétylène

Comme la plupart des dérivés acétyléniques, l'acétylène est une molécule qui permet de sonder l'acido-basicité d'une surface considérée du fait de ses différents modes d'adsorption dissociatif ou non dissociatifs. Un mode dissociatif et trois modes d'adsorption non dissociatifs sont envisageables. (**figure V-5**)

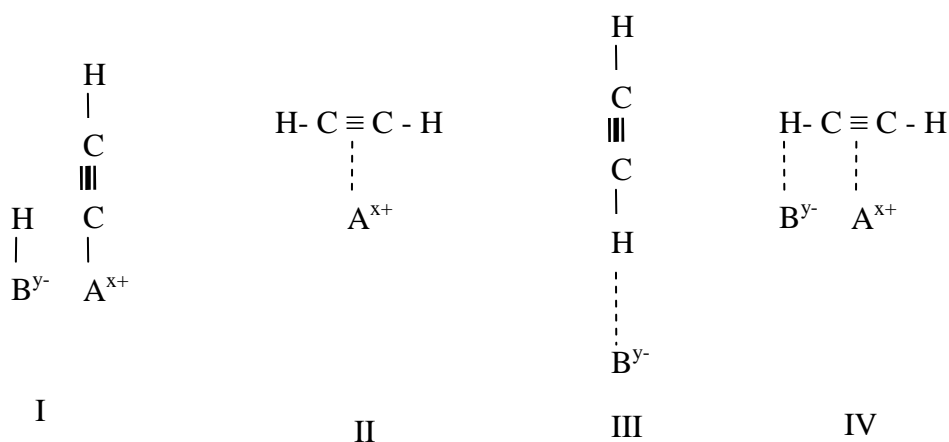


Figure V-5 : Modes d'adsorption de l'acétylène adapté à partir d'une étude réalisée sur MgO[10]

L'adsorption dissociative (I) est associée à une déprotonation de l'acétylène par un site basique, le carbanion ainsi produit étant stabilisé par le site acide voisin, on parle de l'implication d'une paire acide base. Huber et al [10] décrivent deux modes d'adsorption relatifs à une adsorption non dissociative : l'acétylène peut interagir parallèlement à la surface par sa triple liaison avec un site acide (complexe π (II)), mais également perpendiculairement à la surface par son hydrogène en α de la triple liaison avec un site basique (complexe σ (III)).[12] Ils impliquent donc respectivement un site acide et un site basique de la surface. On peut aussi envisager un troisième mode d'adsorption non dissociatif combinant une interaction entre la triple liaison avec un site acide et une interaction avec le proton (IV) par un site basique. Ce mode d'interaction qui implique comme le premier une paire acide base, a déjà été reporté, sur MgO [11] dans le cas du propyne et du *tert*-butylacetylene. On précise que cette même publication reporte la possibilité d'interaction entre des sites acides de Brønsted et une sonde acétylénique et que dans ce cas de figure l'interaction se fait entre les OH acides et la triple liaison [11].

Selon le mode d'adsorption les vibreurs C-H et $C\equiv C$ seront plus ou moins perturbés par rapport à la phase gaz. Pour les vibreurs C-H, plus l'interaction avec la surface est forte, plus les bandes seront déplacées vers les bas nombres d'onde, alors que pour les vibreurs $C\equiv C$, le phénomène sera inverse.

On a mentionné dans le chapitre précédent des expériences préliminaires basées sur l'adsorption de propyne, cette molécule présentant l'avantage de n'avoir qu'un seul proton acétylénique, ce qui simplifie l'interprétation des spectres infra rouge dans la région des ν_{C-H} . Dans le cadre d'une approche utilisant des molécules deutérées, il nous a été plus facile de nous procurer de l'acétylène deutéré, aussi, dans ce chapitre, seul l'acétylène sera considéré.

b. Acétylène deutéré

Comme dans l'étude menée pour l'adsorption de CO_2 , les espèces superficielles sont révélées par une deutération préalable de la surface. Aussi, pour limiter les échanges avec la molécule adsorbée, une sonde protique deutérée va être adsorbée : C_2D_2 . Le spectre de l'acétylène deutéré en phase gaz est présenté **figure V-6** : il présente 3 composantes principales à 2454, 2434 et 2415 cm^{-1} dans la zone des ν_{CD} et une bande à 1928 cm^{-1} dans la zone des $\nu_{C\equiv C}$.

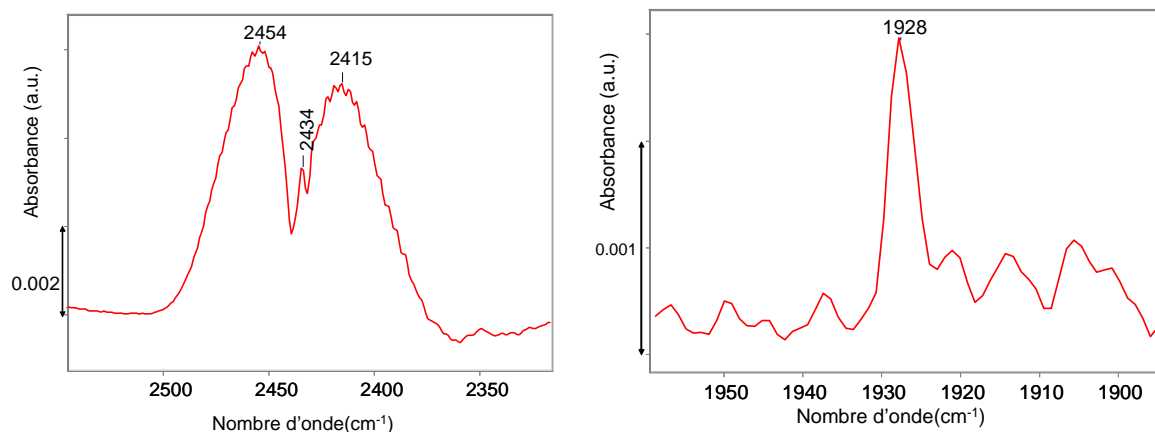


Figure V-6: Spectre FTIR de l'acétylène deutéré en phase gaz dans les zones ν_{CD} (A) et $\nu_{C=C}$ (B)

Adsorption de C_2D_2 à $RT^\circ C$: Une pastille de 25mg de HAp-3 (stœchiométrique), ayant subi un processus de deutération de surface est ramenée à température ambiante et transférée dans la zone d'enregistrement des spectres. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante avant et après introduction de doses croissantes de C_2D_2 gazeux (jusqu'à une quantité finale de $3.04.10^{-6}$ mole) et également après évacuation sous vide jusqu'à atteindre une pression résiduelle de $\sim 10^{-6}$ Torr. Les spectres présentés sont obtenus par soustraction du spectre avant adsorption mais après deutération et traitement thermique à celui enregistré après introduction d'une quantité donnée de C_2D_2 .

On s'intéresse d'abord à l'impact de l'adsorption de cette sonde sur les vibrateurs OD

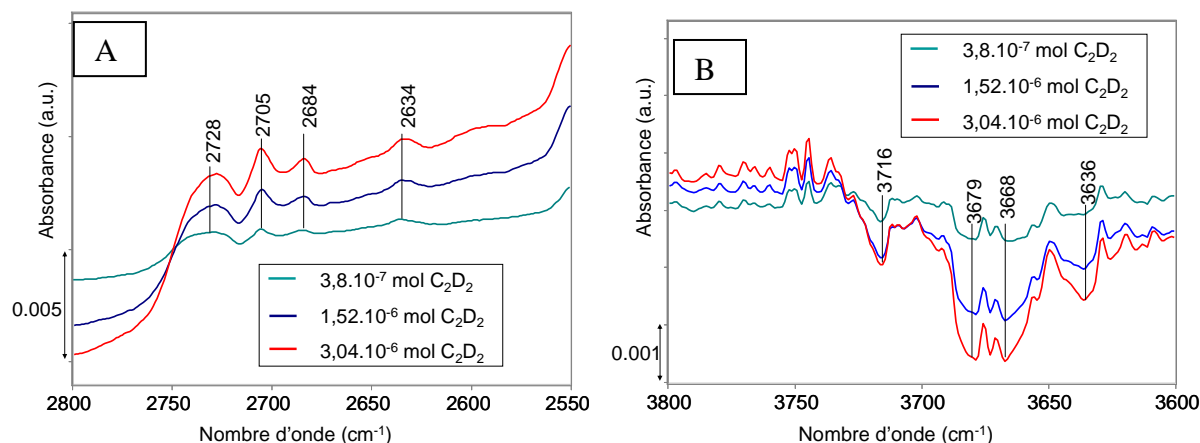


Figure V-7: Spectres IR différence enregistrés après adsorption de C_2D_2 : zone des ν_{OD} (A) et des ν_{OH} (B) de la HAp

De manière inattendue, on constate que toutes les bandes deutérées de surface croissent au lieu de diminuer du fait d'une perturbation par l'adsorption de la molécule (**figure V-7A**). De manière symétrique, dans la région des vibrateurs OH, l'intensité des bandes diminue (**figure V-7B**). Par ailleurs, on note l'apparition de bandes attribuées à la formation de C_2H_2 physisorbé et chimisorbé (**figure V-8A**). Ainsi, en cohérence avec ce

qu'on sait de la mobilité des protons au sein de la HAp, le chauffage à 200°C effectué lors de la procédure de deutération pour tenter d'éliminer les molécules résiduelles de D₂O aurait activé la mobilité des protons du cœur du matériau vers la surface. De ce fait, en présence d'une molécule deutérée les protons ainsi remontés en surface s'échangeraient avec les deutériums de l'acétylène expliquant la croissance des bandes OD au détriment des bandes OH.

Sur la **figure V-8B** présentant la zone des ν_{C-D} de l'acétylène deutéré adsorbé trois bandes sont visibles : une bande à 2361 cm⁻¹ bien définie, une bande multi-composante vers 2342 cm⁻¹ et un épaulement à 2396 cm⁻¹ qui va augmenter avec les quantités de C₂D₂ introduites. La bande à 2396 cm⁻¹ disparaissant à l'évacuation, elle est attribuée à de l'acétylène physisorbé en surface. On peut noter une très bonne concordance entre les positions des bandes deutérés et protonées ($\nu_{CH}/\nu_{CD} \sim 1.37$). Néanmoins, on remarquera que la composante physisorbée de l'acétylène protoné (à 3310 cm⁻¹) est néanmoins relativement plus importante que celle de l'acétylène deutéré, ce qui nous amène à proposer que le rétro-échange pourrait se produire préférentiellement avec les molécules physisorbées.

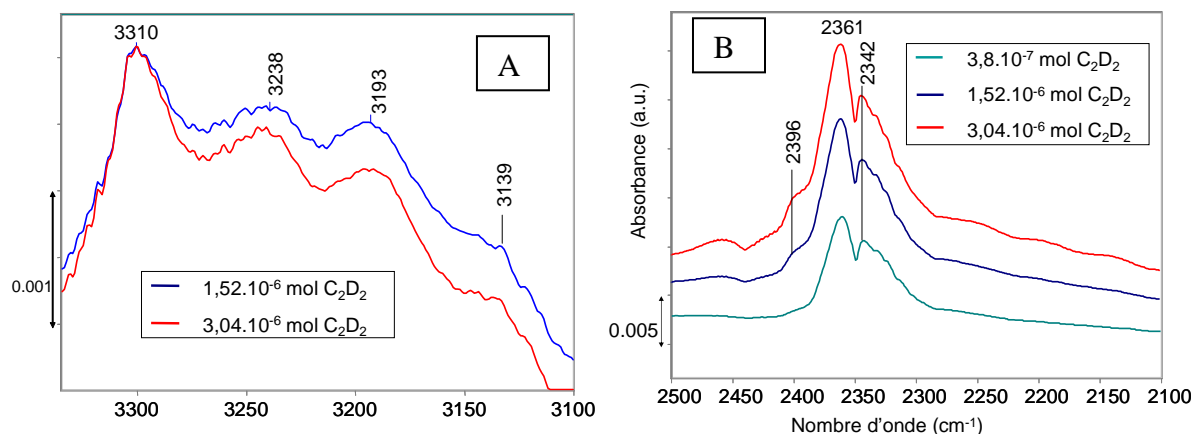


Figure V-8: Spectres FTIR différence de HAp deutérée après adsorption de C₂D₂ dans la zone des ν_{CH} (rétro-échange) (A) et ν_{CD} (B)

En conclusion, la mobilité des protons associée à l'étape de deutération de la surface se traduit par la deutération progressive du matériau par la molécule deutérée adsorbée. De ce fait, il n'est une nouvelle fois pas possible de suivre directement l'implication des différents sites superficiels dans l'interaction avec la molécule sonde. Néanmoins on retiendra que l'existence même du rétro-échange entre les deutérium de la molécule C₂D₂ et les protons de la surface suppose une interaction entre la molécule adsorbée et les OH et PO-H de la HAp.

c. Acétylène non deutéré

Pour tenter de confirmer l'implication de ces sites superficiels dans l'interaction avec l'acétylène, il convient de s'affranchir de tout processus de rétro-échange. Une nouvelle série d'expériences a été mise en place sur des matériaux cette fois non deutérés. En cohérence, la sonde acétylène sera cette fois choisie non deutérée également. On s'attachera à suivre plus particulièrement la perturbation des bandes associées aux espèces superficielles identifiées dans le chapitre IV.

L'autre modification importante par rapport à l'expérience précédente est que cette fois, le suivi infra rouge est réalisé par DRIFT. Ce mode d'enregistrement en réflexion diffuse devrait exalter les processus intervenant en surface. En outre, on pourra grâce à deux séries d'expériences complémentaires, respectivement réalisées sur poudre pure et diluée dans du diamant, suivre la région des hydroxyles, mais aussi celle des groupements phosphates qui est inexploitable en mode transmission (saturation). En effet les résultats de RMN reportés dans le chapitre précédent ont conforté l'existence de groupements phosphates non protonés en surface des HAP stœchiométriques, ce qui renforce l'interrogation sur l'implication de ces PO_4^{3-} en tant que sites basiques potentiels.

Dans les deux cas, le protocole suivi sera identique :

Adsorption de C_2H_2 à $RT^\circ\text{C}$: Environ 40 mg de poudre (soit d'une HAp pure, soit prélevé d'un mélange mécanique de 10 mg de HAp dans 90 mg de diamant) sont amenés à 350°C sous un flux d'argon de 20 mL/min à la vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La poudre est ainsi traitée pendant 90 min puis elle est ramenée à température ambiante. Puis elle est exposée pendant 10 minutes à un flux de 20mL/min d'acétylène (5% dans l'argon). Les spectres ont été enregistrés à température ambiante avant et après introduction de C_2H_2 gazeux et également pendant une évacuation de 10 minutes sous flux d'argon (20 mL/min). Les spectres présentés sont obtenus par double soustraction du spectre traité thermiquement avant adsorption et de celui de la quantité de C_2H_2 considérée. La manière dont sont exprimées les données en DRIFT est détaillée en **annexe A-II-b-1**.

c-1 Adsorption sur matériau pur

Dans un premier temps, on va s'intéresser au matériau pur afin d'avoir une bonne visibilité des bandes OH et P-OH et ainsi se rapprocher des informations qui auraient pu être obtenues dans l'expérience précédente (mode transmission) sans le problème de rétro-échange.

i) Adsorption de C_2H_2

Pour tenter de confirmer les résultats préliminaires obtenus avec la sonde deutérée suggérant une interaction entre une sonde protique d'une part, et d'autre part les PO-H et les OH de nos matériaux, la **figure V-9** montre la zone des vibrateurs OH.

La **figure V-9A** montre que la bande des OH de structure à 3572 cm^{-1} est perturbée, ce qui serait cohérent avec l'hypothèse que cette bande est associée, outre aux OH de colonnes de cœur, à leurs homologues affleurant à la surface.

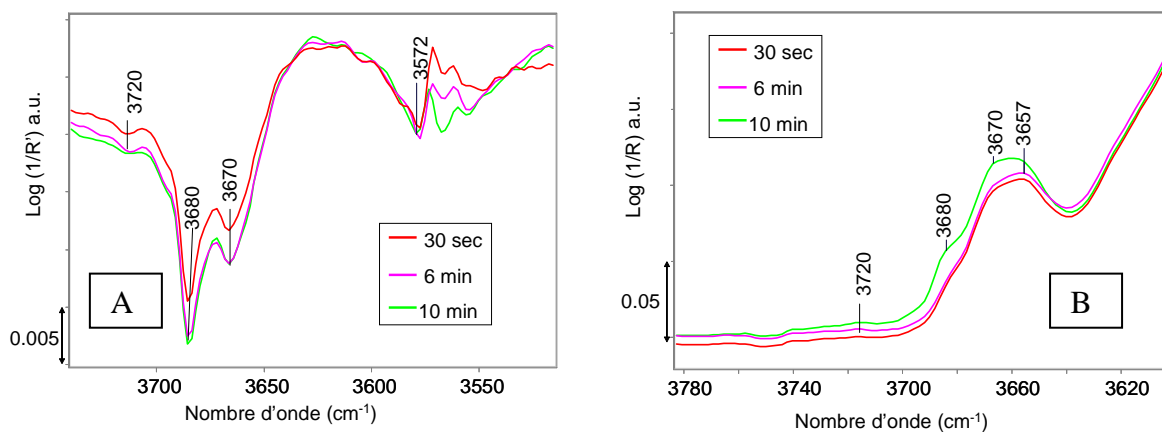


Figure V-9: Influence de l'adsorption de C_2H_2 sur la zone des vOH de la HAp, spectres IR différence (A) et spectres absolus (B)

Plusieurs contributions P-OH sont également impactées par l'adsorption d'acétylène mais de manière plus ou moins importante selon les contributions. En effet, au regard des intensités relatives de ces contributions sur les spectres absolus (**figure V-9B**) on peut remarquer que la contribution à 3680 cm^{-1} est la plus touchée, suivie par celle à 3670 cm^{-1} et enfin celle à 3720 cm^{-1} . On peut également souligner, que la bande à 3657 cm^{-1} n'est pas perturbée, ce qui confirme son origine massique proposée dans le chapitre précédent.

Intéressons nous maintenant aux bandes de l'acétylène. L'inconvénient de cette méthode est que la poudre est exposée à un flux continu et assez important de C_2H_2 . A l'inverse des méthodes où on contrôle l'introduction incrémentée de petits volumes, les spectres présenteront donc une composante inhérente à l'acétylène en phase gaz. Aussi, le spectre de l'acétylène phase gaz sera soustrait des spectres associés au suivi de l'adsorption.

La zone des ν_{C-H} (**figure V-10A**) présente deux contributions dont une assez bien définie à 3238 cm^{-1} et une plus large centrée vers 3150 cm^{-1} , probablement multi-composante d'après les spectres présentés dans la section précédente (**figure V-8**) et dont les valeurs des nombres d'ondes concordent avec ce qui a été présenté dans cette même section

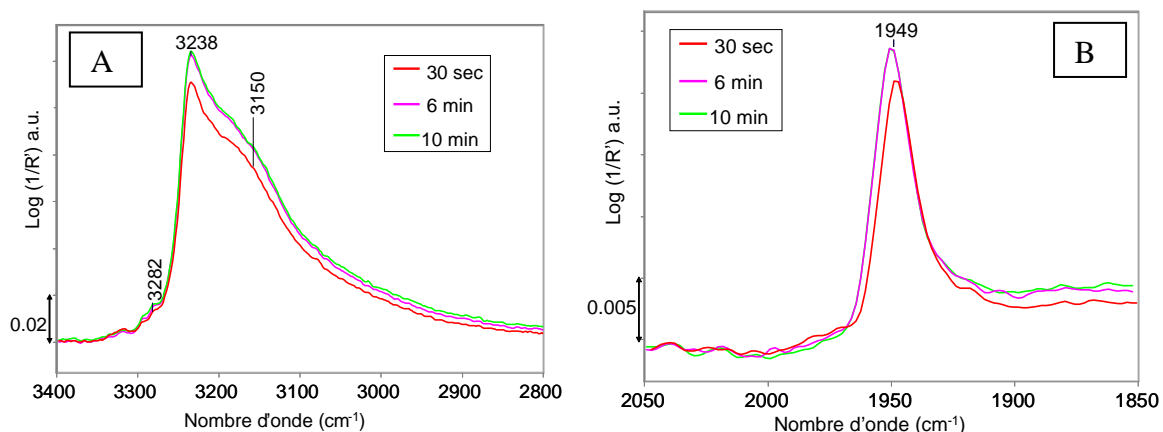


Figure V-10 : Spectres différence DRIFT enregistrés après différents temps d'exposition de la HAp à C_2H_2 dans la zone des ν_{C-H} (A) et $\nu_{C\equiv C}$ (B) de l'acétylène

Cette fois, une contribution $\nu_{C\equiv C}$ est observée (**figure V-10B**). Cela pourrait peut être s'expliquer par le fait que le mode DRIFT est plus sensible aux espèces de surface que le mode transmission. La bande apparaît dissymétrique, laissant supposer un caractère multi-composant.

ii) Elimination de C_2H_2 sous flux d'argon

On cherche ensuite à évaluer la force d'interaction de la sonde avec les espèces de surface en passant sous flux d'Argon (**figure V-11**)

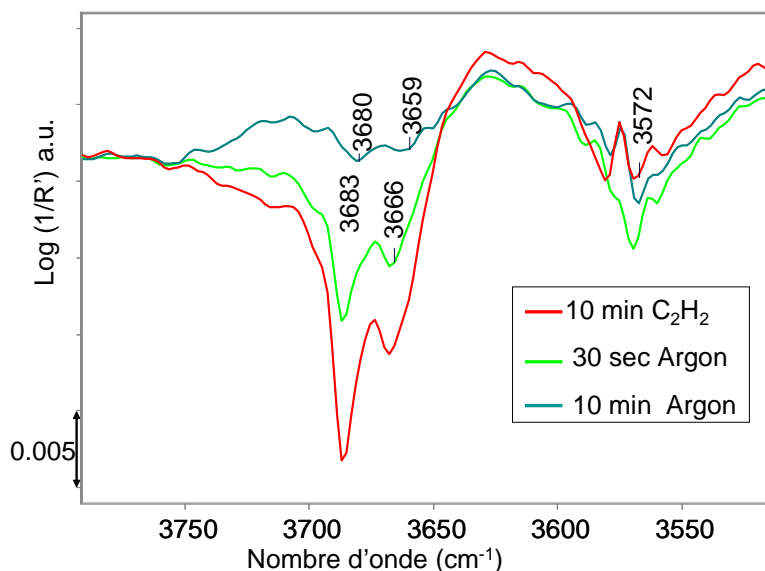


Figure V-11: Spectres différence : Impact du balayage sous flux d'argon sur la zone des ν_{OH} de la HAp

Après 30 secondes de balayage sous Argon, la perturbation des contributions P-OH diminue jusqu'à devenir très faible après de 10 minutes. A l'inverse, l'évolution observée

dans la zone des hydroxyles apparaît plus complexe. Cela pose la question plus que jamais des modes d'interaction mis en jeu.

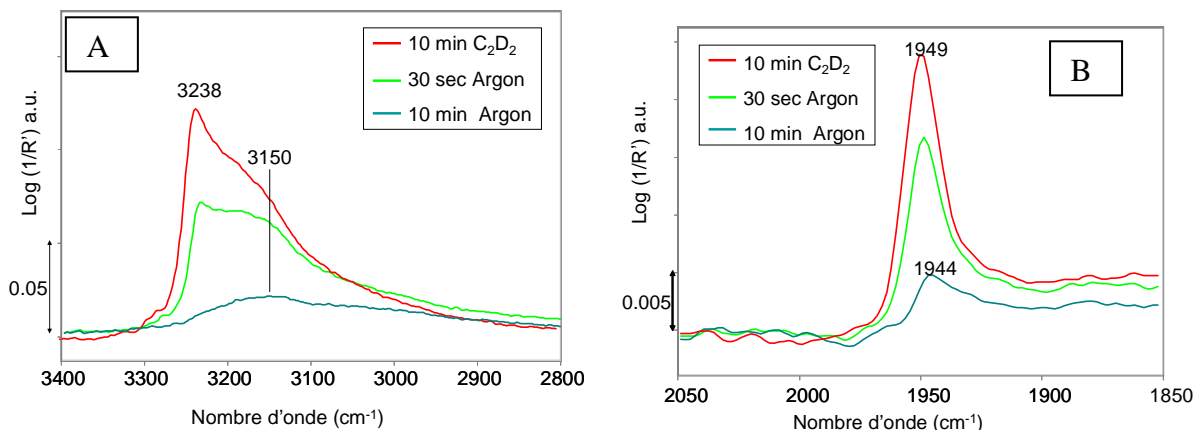


Figure V-12: Impact du balayage sous flux d'argon sur les spectres différence DRIFT de HAP après adsorption de C_2H_2 dans la zone des $\nu C-H$ (A) et $\nu C\equiv C$ (B) de l'acétylène

Dans la zone de l'acétylène parmi les contributions attribuées à la chimisorption de l'acétylène, celle à 3238 cm^{-1} qui est la plus intense disparaît plus rapidement que celle à 3150 cm^{-1} dont une fraction persiste après 10 minutes de balayage sous Argon. La persistance supérieure d'une partie de la bande à plus bas nombre d'onde est cohérente avec une interaction plus forte avec la surface des contributions déplacées à plus bas nombre d'onde. Ce comportement différencié pourrait traduire l'existence de différents modes d'adsorption de l'acétylène en surface de la HAP et/ ou de sites de différentes forces.

De même, sous l'effet du balayage d'argon, la contribution multi-composante $\nu_{C\equiv C}$ à 1949 cm^{-1} diminue progressivement, la composante résiduelle après 10 min. étant déplacée à 1944 cm^{-1} (**figure V-12B**).

iii) Attribution des modes d'interaction

Pour discuter de l'attribution des bandes aux différents modes d'interaction de l'acétylène avec la surface des HAP, le spectre a été décomposé en plusieurs bandes associées aux ν_{C-H} situées entre 3350 et 2900 cm^{-1} et l'évolution de ces bandes a été suivie durant les étapes d'adsorption et de balayage sous Argon (**figure V-13**). On précise néanmoins que du fait d'une déformation trop importante de la ligne de base le même traitement n'a pas été appliqué à la zone des $\nu_{C\equiv C}$.

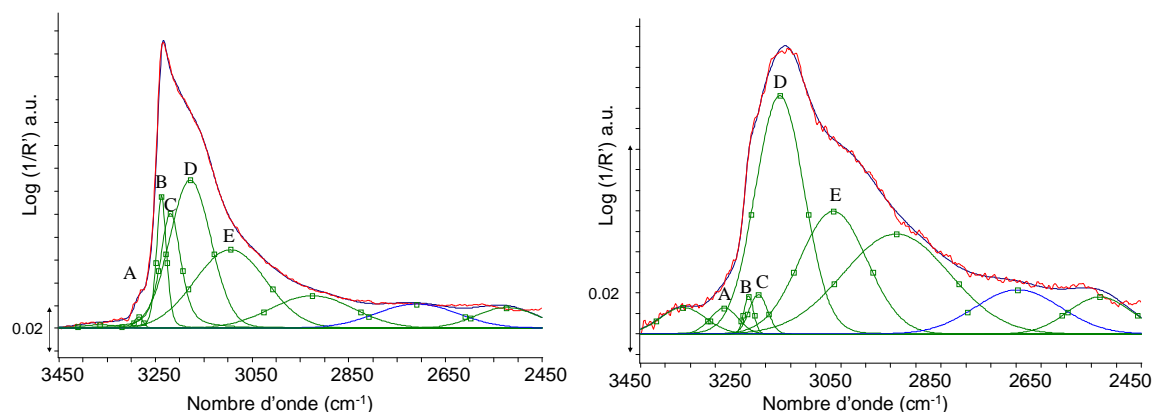


Figure V-13: Décomposition des contributions ν_{CH} de l'acétylène après 6 minutes de mise en contact avec la surface (A) et après un balayage de 6 minutes sous flux d'argon (B)

La décomposition du spectre illustrée sur la **figure V-13** fait apparaître cinq bandes notées A, B, C, D et E respectivement situées à 3281, 3237, 3214, 3178 et 3099 cm^{-1} . La **figure V-14** reporte l'évolution des aires relatives des différentes contributions pour les étapes d'adsorption et pendant le balayage sous Argon.

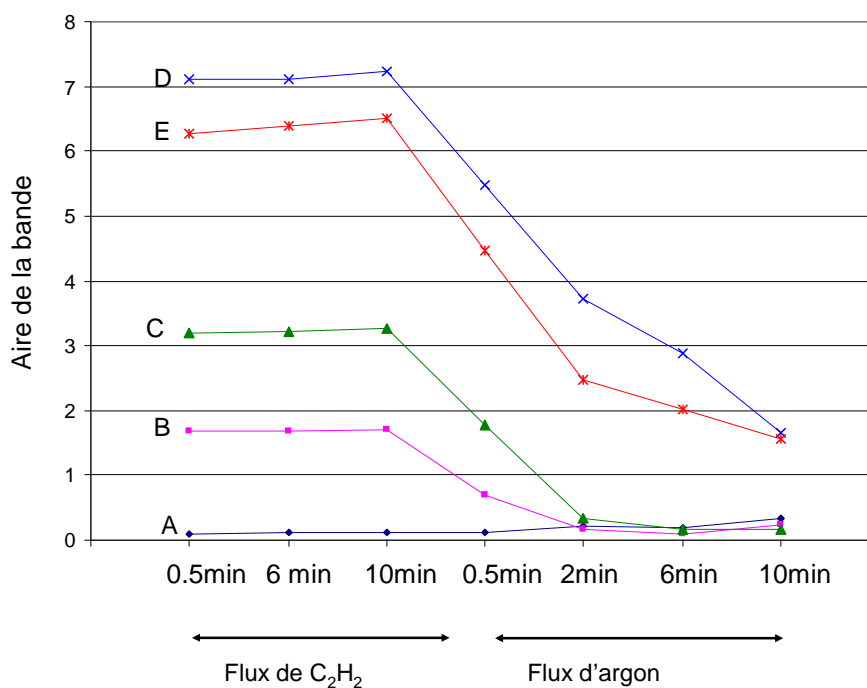


Figure V-14: Evolution des aires relatives des contributions ν_{CH} au cours du processus d'adsorption d'acétylène puis du balayage sous Argon

Si on voit que l'aire de la bande A est peu touchée et augmente légèrement avec l'évacuation, à l'inverse celles des bandes B et C vont évoluer exactement de la même façon et celle de la bande D va chuter brusquement dès le début de l'évacuation alors que celle de la bande E va décroître un peu plus lentement.

L'existence de ces 5 contributions et leur comportement au cours du processus d'adsorption/désorption de l'acétylène nous amène à proposer les présences des trois modes d'adsorption non dissociatifs. On reprendra la nomenclature issue de la **figure V-5**.

1) Au type II correspondrait la bande B à 3237 cm^{-1} peu déplacée vers le rouge par rapport à la phase gaz, attribué au vibreur CH des 2 extrémités libres de l'acétylène en interaction π .

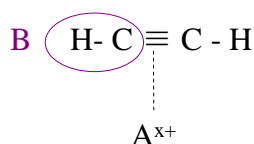


Figure V-15 : Interaction de type II

2) Au type IV correspondraient les bandes C à 3214 cm^{-1} et E à 3099 cm^{-1} : la première (C) est peu déplacée par rapport à la phase gaz car elle correspond à un CH libre et dont la fréquence de vibration est proche de celle de la contribution B (type II) ; la deuxième (E) est plus déplacée car elle est associée à la fois à une interaction directe forte avec un site basique tout en étant impactée par l'interaction de la triple liaison adjacente avec un site acide . Ce mode d'interaction correspondrait à celui reporté sur MgO par Mordenti [11]. (**figure V-16**)

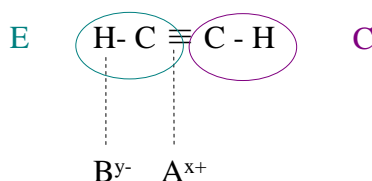


Figure V-16: Interaction de type IV

3) Enfin au type III correspondraient les bandes A à 3281 cm^{-1} et D: à 3178 cm^{-1} la première (A) est la moins déplacée de toutes par rapport à la phase gaz car son vibreur est le plus éloigné de la surface ; la seconde (D) est un peu moins déplacée que pour une interaction de type IV car il n'existe pas pour ce mode d'adsorption d'interaction avec le site acide. (**figure V-17**)

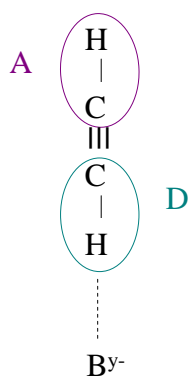


Figure V-17: Interaction de type III

Lorsque l'on suit l'élimination de ces différentes contributions au cours de la désorption (**figure V-14**) on voit que les bandes B et C, qui correspondent aux vibrations des CH libres associés aux modes d'adsorption impliquant des interactions via la triple liaison, sont libérées simultanément. Cela veut dire que l'on libère simultanément tous les sites acides en interaction π avec l'acétylène.

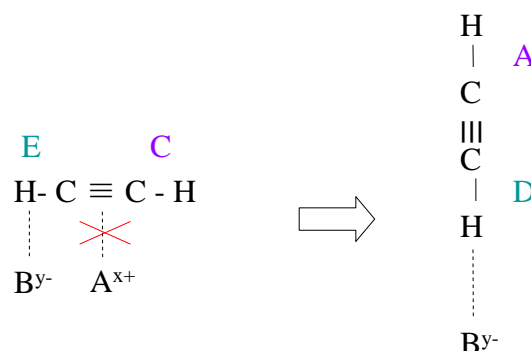


Figure V-18 : Transformation sous l'effet de l'évacuation d'une interaction de type IV en interaction de type III

Cette analyse est cohérente avec ce qui est observé dans la zone des ν_{OH} : les PO-H sont rapidement libérés alors que ce n'est pas le cas pour les OH (**figure V-11**). De fait on propose que sous balayage d'Argon, l'interaction de type IV se transforme en type III (**figure VI-18**), traduisant une force d'interaction supérieure avec les OH basiques qu'avec les POH acides. Ainsi, la bande E va diminuer plus rapidement que la bande D (**figure V-14**). De même, cette interprétation expliquerait aussi pourquoi après 10 minutes de balayage sous Argon les bandes A et D associées au type III persistent alors que les autres contributions se sont fortement atténuées (**figure V-13B**).

En conclusion l'adsorption d'acétylène sur la HAp pure a permis de montrer l'existence de multiples modes d'adsorption non dissociatifs impliquant soit uniquement des sites acides P-OH (type II) ou des OH basiques (type III) ou encore des paires acide-base PO-H-OH (type IV). Une nouvelle fois, l'implication de la bande à 3572 cm^{-1} dans l'adsorption de C_2H_2 renforce l'idée que cette bande pourrait contenir une fraction d'hydroxyles superficiels qui pourrait jouer un rôle essentiel dans le processus catalytique. Qu'en est-il des autres sites basiques potentiels que sont les PO_4 ?

c-2 Matériau dilué

Comme évoqué plus haut, l'utilisation de la DRIFT permet la dilution de la HAp dans du diamant ce qui permet non seulement de chauffer le matériau mais également de nous affranchir du problème de saturation des bandes PO_4 observé en mode transmission pour des pastilles auto-supportées. Aussi il va être possible d'explorer l'éventuel impact d'une sonde protique sur ces sites phosphates déprotonés potentiellement basiques.

Ici encore le spectre de la phase gaz va être soustrait au spectre différence (tels que ceux présentés précédemment) après une mise en contact de 10 min (**figure V-19**).

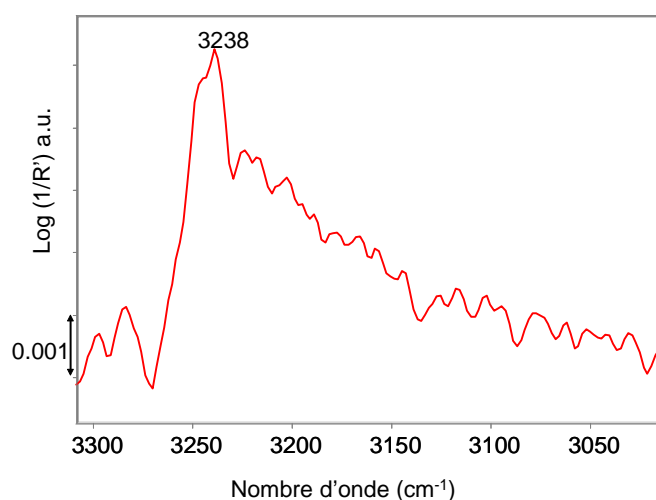


Figure V-19: Spectre DRIFT différence dans la zone des $\nu_{\text{C-D}}$ résultant de la double soustraction des spectres de C_2H_2 en phase gaz et de C_2H_2 en interaction avec la surface d'une HAp après une exposition de 10 minutes au spectre du matériau prétraité.

Du fait de la très faible intensité de cette bande, on ne cherchera pas à la décomposer pour pouvoir conclure sur les modes d'interaction avec la surface. Toutefois, sa forme relativement similaire à celle observée sur le matériau pur et la position identique du maximum de la bande à 3238 cm^{-1} nous amène à proposer le même type d'interaction avec la surface que celui décrit dans l'expérience précédente.

Dans la zone des PO_4 entre 1500 et 900 cm^{-1} aucune perturbation nette n'est observable sur les spectres différence. Est-ce du au fait que les PO_4 ne participent pas à l'adsorption d'une sonde protique ou bien est-ce un problème de sensibilité. On pourra remarquer que, d'après la **figure V-20**, la dilution n'empêche pas d'observer la perturbation des vibreurs ν_{OH} . Ainsi, à priori, les PO_4 superficiels ne semblent pas participer à l'interaction avec cette sonde protique, ce qui rend peu plausible leur implication en tant que site actif dans les réactions basiques.

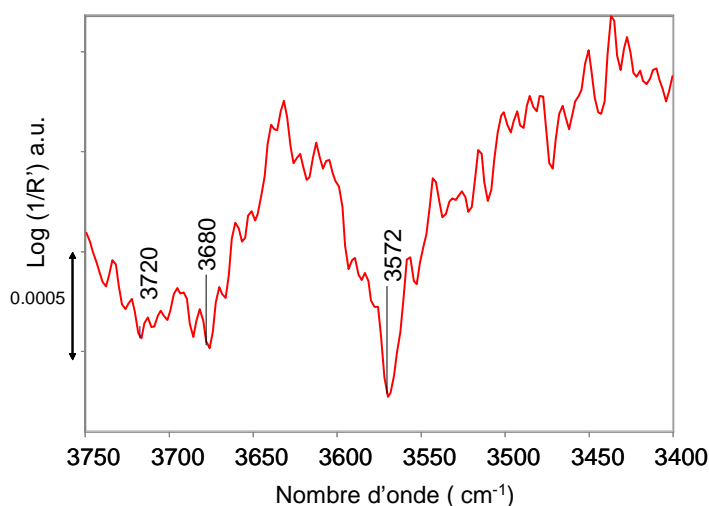


Figure V-20 : spectres différence dans la zone des νOH après une exposition de 10 min à C_2H_2

Plus généralement, l'étude de l'adsorption d'une sonde protique a montré que les espèces OH et PO-H étaient systématiquement perturbées par l'interaction avec l'acétylène et que la contribution à 3572 cm^{-1} apparaît de plus en plus clairement comme la contribution des OH de surface. A l'inverse, les PO_4 dont la présence en surface avait été révélée par RMN ne semblent pas participer aux interactions de surface. De fait l'espèce basique la plus probable pour jouer le rôle de site actif est un hydroxyle de surface.

On peut alors se demander lequel des deux sites acides de la HAp va être impliqué dans la paire acide-base réactive. On a vu que les PO-H semblaient participer aux interactions de surface, qu'en est-il des Ca ? Pour le savoir on va s'intéresser à l'adsorption de sonde d'acidité permettant a priori de révéler l'acidité de Lewis et de Brønsted des ions Ca et POH, respectivement.

D- Sonde d'acidité

Dans un premier temps la pyridine sera utilisée pour sonder les deux types de sites acides surface. Dans un second temps, l'utilisation du CO à basse température permettra d'affiner nos observations.

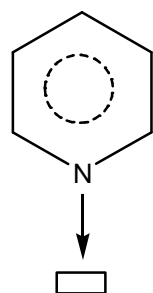
a. Adsorption de pyridine

a-1 Généralités sur la sonde pyridine

i) Mode d'adsorption

La pyridine est une molécule capable de sonder l'acidité de Lewis et l'acidité de Brønsted d'une surface. La **figure V-21** présente ces différents types d'interaction. L'acidité de Lewis sera mise en évidence par la coordination du doublet non liant de l'azote de la pyridine avec un site acide de Lewis (mode d'adsorption I)

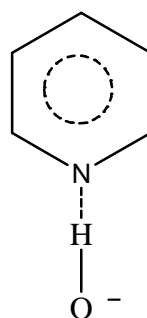
Acidité de Lewis



I

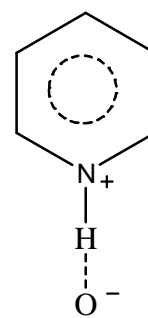
Acidité de Bronsted

Acidité faible



II

Acidité forte



III

Figure V-21 : Interaction de la pyridine avec des sites acides [16]

Il existe deux types d'interaction avec des sites de Brønsted qui vont dépendre de la force de l'acidité des ces sites. Un site de faible acidité donnera lieu à une liaison hydrogène pour former un complexe neutre (mode d'interaction II) alors qu'un site de forte acidité permettra une protonation de la pyridine pour donner un ion pyridinium (mode d'interaction III). Ces différents modes d'adsorption seront caractérisés par un déplacement des bandes IR des vibrateurs pyridine ce qui va permettre une caractérisation de l'acidité de la surface des matériaux [16].

ii) Spectre IR

Le spectre IR de la pyridine comprend deux zones spécifiques : celle des vibrations des liaisons C-H entre 2700 et 3100 cm^{-1} et celle des vibrations du cycle aromatique entre 400 et 1700 cm^{-1} . Cette dernière est la zone qui fournit le plus d'informations car les vibrations du cycle sont sensibles au mode d'adsorption de la pyridine[17].

De précédentes études d'adsorption de pyridine sur les HAp ont permis de connaître le déplacement lié aux vibrations du cycle aromatique en fonction du mode d'adsorption à la surface de la HAp [18]. Seul le mode II d'adsorption (acidité de Brønsted) avait été détecté par les auteurs. Dans la perspective d'une possible détection de sites acide de Lewis (Ca^{2+} pour les HAp), nous avons également reporté dans le **tableau V-1** la zone de fréquence attendue pour une interaction avec un site de Lewis, soit une adsorption de type (I) (dans le

cas de l'alumine)[17]. Le mode III ne sera pas examiné car on postule que la HAp n'est pas un matériau assez acide pour permettre la protonation.

| Mode d'adsorption | Interaction par liaison Hydrogène (II) | Coordination (I) |
|--|---|------------------|
| Fréquences des bandes (cm ⁻¹) | 1596 | 1600-1626 |
| | 1575 | 1577 |
| | 1488 | 1493 |
| | 1442 | 1445-1455 |

Tableau V-1 : Fréquence des vibreurs aromatiques de la pyridine selon le type d'adsorption

Ainsi, compte tenu du recouvrement des contributions relatives aux deux modes d'adsorption concernés, c'est la zone à plus haute fréquence (> 1600 cm⁻¹) qui permettra de distinguer les modes d'adsorption impliqués.

c-2 Adsorption de pyridine sur des HAp

Description des matériaux

Les expériences d'adsorption de pyridine ont été réalisées au laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de Caen. Trois échantillons ont été considérés: 1) la Mg_{1.5}-HAp2 (qu'on appellera ici MgHAp pour plus de commodité) substituée partiellement au Mg et non stoechiométrique qui faisait partie du panel de MgHAp étudiées dans le chapitre III lors de l'adsorption de CO. 2) la HAp-1 qui présente une activité catalytique standard 3) enfin la HAp-3, qui présente une activité catalytique et un nombre d'hydroxyles supérieur à ceux des HAp de référence. Leurs différentes caractéristiques sont résumées dans le **tableau V-2**.

| Nom | S _{BET} (m ² /g) | Ca/P | Conversion de MBOH pour 1m ² |
|-------|--------------------------------------|------|--|
| MgHAp | 64 | 1.61 | 20% |
| HAp-1 | 46 | 1.66 | 38% |
| HAp-3 | 40 | 1.66 | 67% |

Tableau V-2 : Rappel des caractéristiques des HAp considérées

Adsorption et thermodésorption de la pyridine: Une pastille de 25mg de HAp ayant subi un traitement thermique à 350°C sous vide pendant 1h30 va être amenée à température ambiante

puis exposée à 1 Torr équilibre de pyridine. La pastille sera alors chauffée à 100°C afin de favoriser la diffusion de la pyridine avant d'être de nouveau amenée à température ambiante puis évacuée sous vide primaire puis secondaire. La température d'évacuation sera élevée progressivement jusqu' à 300°C par incrément de 50°C, la pastille étant maintenue pendant 15 minutes à chaque palier de température.

Les spectres ont été enregistrés en transmission à température ambiante avant et après l'adsorption de pyridine et après chaque palier de température.

Adsorption de pyridine

Des expériences préliminaires ont permis de montrer que pour 1 Torr de pyridine les sites de Lewis ne sont pas détectés du fait de la trop forte quantité de pyridine introduite induisant des bandes très larges masquant les contributions intéressantes pour l'attribution du type d'acidité. Aussi les spectres vont être observés pour une évacuation 100°C, condition qui permet de révéler la présence de sites de Lewis sans trop libérer les sites de Brønsted (**Figure V-22A**).

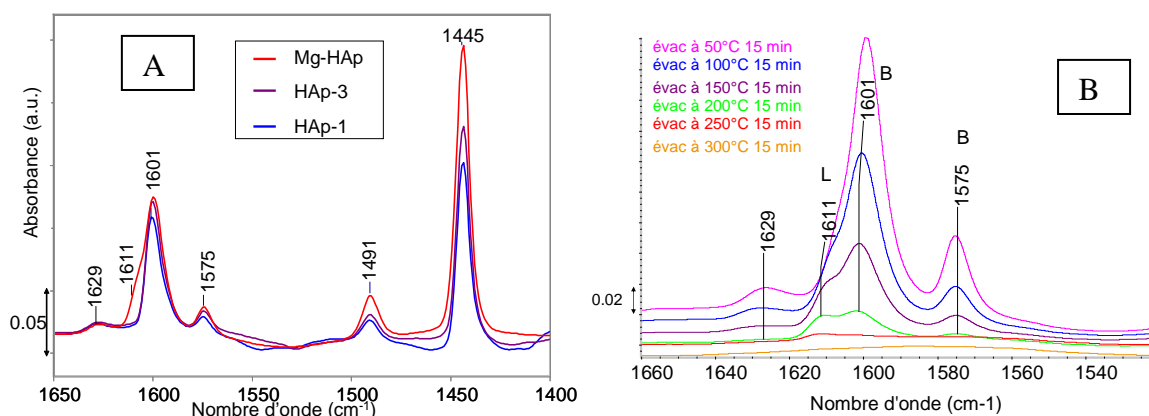


Figure V-22: spectres différence après introduction de 1 Torr à l'équilibre de pyridine sur les hydroxyapatites suivi d'une évacuation à 100°C (A), et après évacuation à température croissante (B)

Les spectres montrent des contributions à 1575, 1491 et 1445 cm⁻¹ qui sont identifiées par Tanaka comme typiques de sites de Brønsted mais qui sont potentiellement communes aux deux types d'interaction. La contribution à 1629 cm⁻¹ est visible mais non commentée sur les spectres de Tanaka pour des HAp qui ont été prétraitées dans des conditions similaires aux nôtres. Si les 3 spectres présentent une contribution à 1601 cm⁻¹, seule la Mg-HAp, présente un épaulement à 1611 cm⁻¹. On pourrait alors penser que la contribution à 1611 cm⁻¹ pourrait représenter l'interaction entre la pyridine et le Mg alors que celle à 1601 cm⁻¹ représenterait l'interaction entre la pyridine et le calcium. Cependant d'après la **figure V-22B**, les deux contributions évoluent différemment à l'évacuation, la contribution à 1601 cm⁻¹ ayant complètement disparu à 300°C alors que celle à 1611 cm⁻¹ persiste. Ce comportement ne peut

pas se justifier avec la nature des deux cations impliqués et oriente davantage vers une attribution des deux contributions à deux modes d'adsorption différents, l'un à plus haut nombre d'onde (1611 cm^{-1}) étant associé à l'implication de sites acides de Lewis, l'autre à 1601 cm^{-1} correspondant à une interaction avec des sites de Brønsted. [18] Compte tenu de l'évolution parallèle de l'intensité des bandes à 1629 , 1601 , 1575 , 1491 et 1445 cm^{-1} , on propose qu'elles présentent majoritairement une composante associée à une acidité de Brønsted.

Perturbations des vibreurs de surface de la HAp

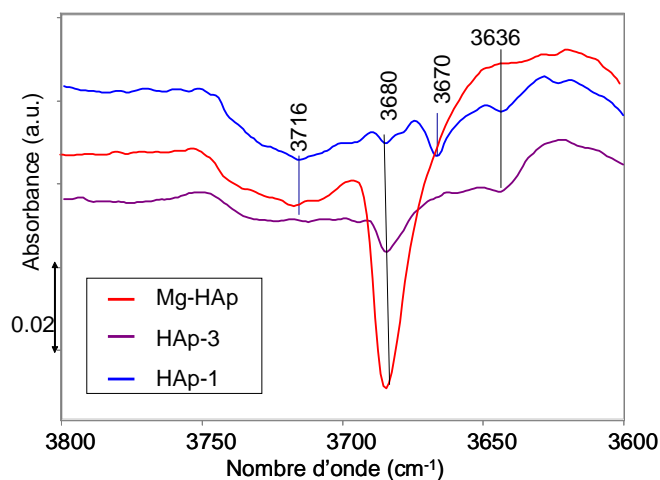


Figure V-23 : Spectres différence dans la zone des P-OH après adsorption de pyridine

L'observation de la zone des P-OH **figure V-23** indique que toutes les bandes POH attribuées à la surface sont perturbées. Notons qu'une nouvelle fois, c'est la bande à 3680 cm^{-1} qui est la plus perturbée. C'est particulièrement le cas pour l'échantillon MgHAp, ce qui s'explique ici (contrairement à ce qui a été mentionné dans la section précédente) par une intensité initiale supérieure de cette bande sur cet échantillon, peut être en lien avec sa sous-stœchiométrie.

En résumé tous les matériaux ne présentent pas le même état de surface en termes de d'accessibilité des cations vis-à-vis de l'adsorption de la pyridine. Si la Mg-HAp présente à la fois des interactions avec des sites de Lewis et des sites de Brønsted, la HAp-1 comme la HAp-3 ne présentent que des interactions avec des sites de Brønsted.

Néanmoins la pyridine étant une molécule de grande taille on peut se poser la question de savoir si son encombrement stérique ne pourrait pas être responsable de ce manque d'accès

aux ions calcium sur certains échantillons. C'est dans cette optique que l'utilisation complémentaire d'une autre sonde beaucoup plus petite, le CO, a été envisagée.

b. Adsorption de CO

L'étude d'adsorption de CO sur la MgHAp a déjà été présentée dans le chapitre III et a conclu, comme pour la pyridine, à la présence de cations acide de Lewis accessibles en surface. Aussi, nous avons cherché à vérifier si les matériaux ne présentant pas de sites de Lewis accessibles à la pyridine, HAp-1 et HAp-3, présentaient le même comportement face à une sonde plus petite telle que le CO. Les résultats obtenus sur ces deux échantillons étant très similaires, seuls ceux relatifs à HAp-3 sont présentés.

Le CO n'étant pas une sonde protique et ne présentant donc pas de risque de rétro-échange sonde/HAp on a considéré à nouveau une HAp deutérée en surface. En effet la deutération permet d'augmenter la résolution des différentes bandes de surface et permet donc un suivi plus précis de la perturbation de ces contributions.

Adsorption de CO à basse température: Une pastille de 25mg de HAp-3 (stœchiométrique), ayant subi un processus de deutération de surface est refroidie à une température de 100K dans la zone d'enregistrement des spectres. Pour minimiser les effets de température sur les spectres (léger déplacement des bandes pouvant induire des difficultés à l'interprétation des spectres différence, 2 petits volumes de 15 Torr d'Hélium (soit $2,28 \cdot 10^{-6}$ mole) sont introduits dans la cellule afin d'améliorer la conductivité thermique et donc de stabiliser la température après la mise à froid de l'échantillon. Les spectres ont été enregistrés à 100K avant et après introduction de doses croissantes de CO gazeux jusqu'à une pression d'1 Torr à l'équilibre et également au cours d'une évacuation sous vide jusqu'à atteindre une pression résiduelle de $\sim 10^{-6}$ Torr.

b-1 Adsorption de CO

La première zone intéressante est naturellement la zone d'adsorption du CO en surface de la HAp.

Sur la **figure V-24** la croissance d'une bande à 2170 cm^{-1} qui va être décalée à 2168 cm^{-1} pour les plus grandes quantités de CO est visible. Or d'après la littérature [19] et nos précédentes études (chapitre III) une contribution à 2170 cm^{-1} correspond à une adsorption sur les P-OH, une adsorption sur des Ca^{2+} donnant une contribution à 2180 cm^{-1} ici invisible. Ici encore, le CO n'est pas en mesure d'interagir avec des Ca en surface malgré le faible encombrement de cette sonde.

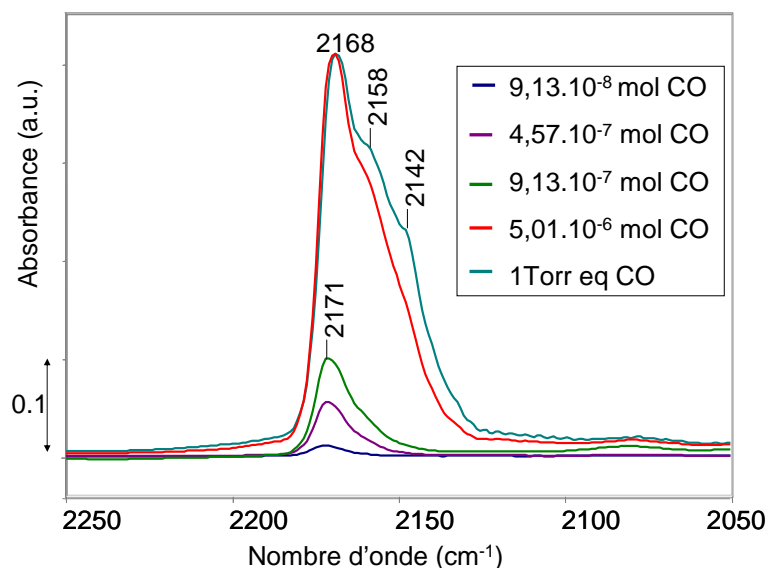


Figure V-24 : Spectres différence et absolus dans la zone d'adsorption du CO au cours de l'étape d'adsorption à 77K

Les deux explications désormais possibles sont: soit les Ca ne sont pas présents en surface sur cet échantillon, soit ils sont bien en surface mais masqués. On rappelle alors que la HAp a été deutérée en surface ce qui signifie une exposition importante à de la vapeur de D₂O qui pourrait très bien être la raison de la non -détection des Ca si on imagine que le Ca lors de cette procédure s'entoure de molécules d'eau. L'influence de la deutération sur l'accessibilité des Ca devra donc être étudiée par la suite.

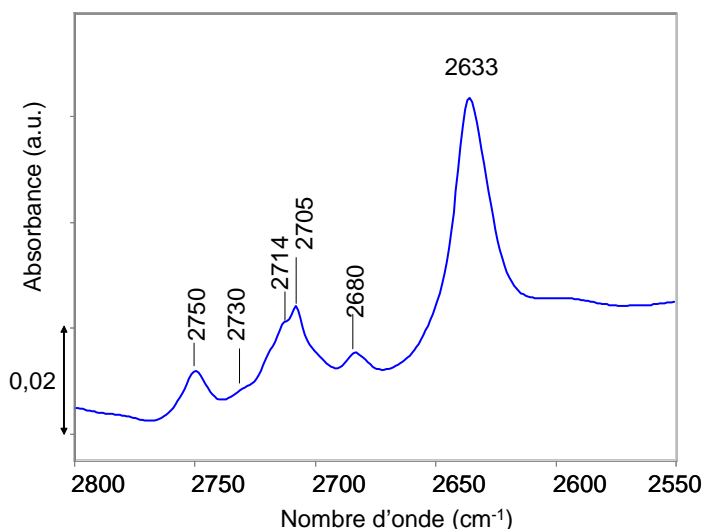


Figure V-25 : Spectre IR de la HAP-3 après deutération et avant adsorption de CO dans la zone des ν_{OH}

Avant de s'intéresser à la perturbation des vibrateurs ν_{OH} , la **figure V-25** présente le spectre de la surface deutérée avant adsorption. Il apparaît que la HAP-3 présente en plus des contributions classiques à 2680, 2705, 2714 et 2730 cm^{-1} (à rapprocher de celle déjà reportée

à 2740) une contribution supplémentaire à 2750 cm^{-1} . Cela renforce une fois de plus l'idée que les HAp peuvent présenter des états de surface différents.

Observons maintenant la perturbation dans la zone des ν_{OD} (**figure V-26A**)

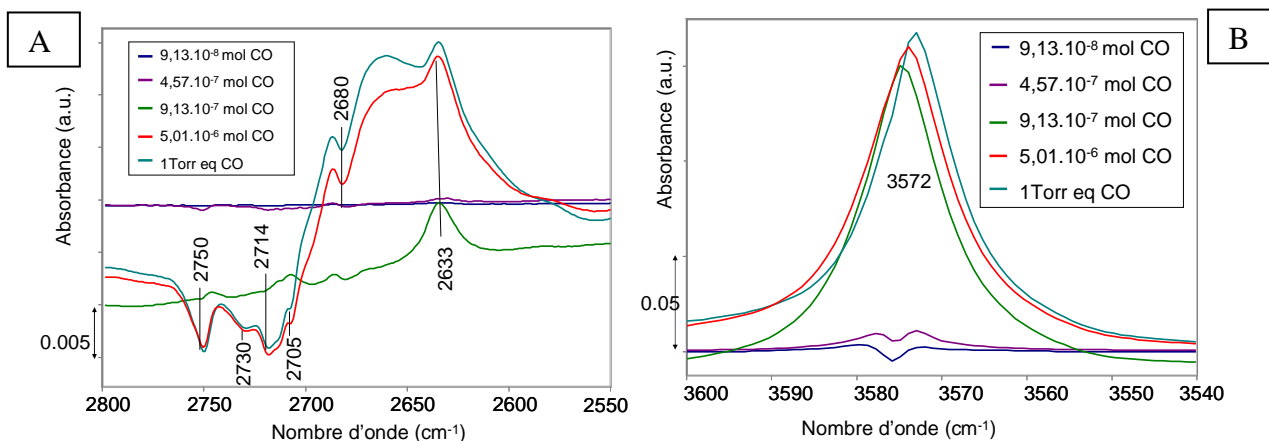


Figure V-26 : Spectres différence après adsorption de CO dans la zone ν_{OD} (A) et des ν_{OH} de structure(B)

Dans la zone des bandes deutérées, ces mêmes contributions sont perturbées, ce qui les désignent toutes comme des PO-D acides de surface, confirmant ainsi que la bande à 2680 cm^{-1} ne représente pas les OH⁻ de surface comme proposé par Ishikawa[5].

Parallèlement de manière inattendue, la contribution à 2633 cm^{-1} (**figure V-26A**), tout comme son homologue à 3572 cm^{-1} (**figure V-26B**), est légèrement perturbée pour les petites quantités de CO introduites et ce, de manière significative pour des pressions plus importantes.

Pour tenter de rationaliser cette observation nous proposons un phénomène similaire à celui observé pour l'adsorption de NO sur les HAp à température de l'azote liquide.[20] Il a été montré que le NO était capable de pénétrer dans les canaux de la HAp pour interagir avec certaines espèces lacunaires en proton, c'est-à-dire des O^{2-} de colonne pour former du NO_2^{2-} détecté par RPE. Le CO étant une molécule très comparable au NO on propose qu'au-delà d'une certaine pression partielle, une partie du CO diffuse dans les canaux de la HAp pour former des espèces CO_2^{2-} , ce qui expliquerait la perturbation de la bande des espèces de colonne deutérées et protonées. En cohérence avec la hypothèse de formation de CO_2^{2-} la zone des carbonates semble très impactée par l'adsorption de CO, peut être du fait de la présence de traces d'oxygène qui pourrait conduire à la formation de carbonates comme c'est visible sur les **figures V-27**. Pour le spectre absolu (**figure V-27B**), le spectre avant ajout de CO (rose fuchsia) a été ajouté afin de pouvoir visualiser l'impact sur les bandes carbonates.

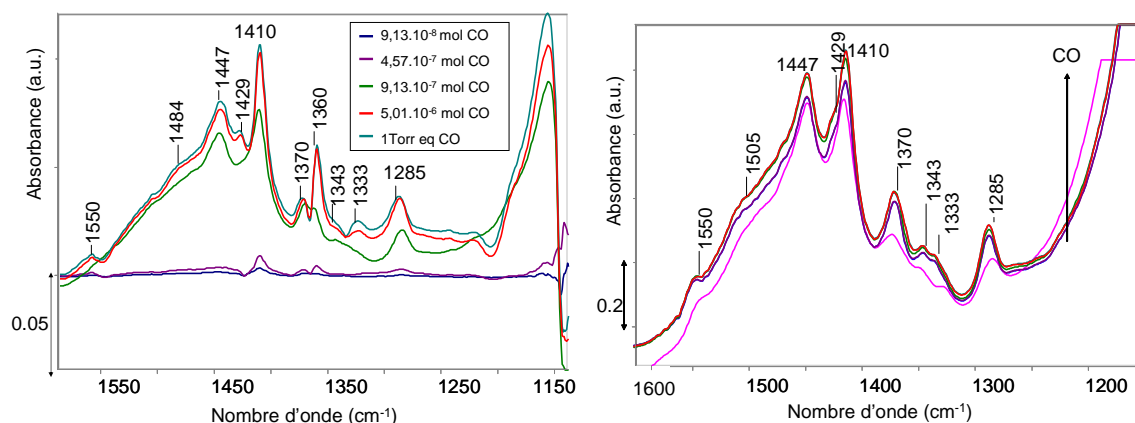


Figure V-27 : Spectres IR différence (A) et absolus (B) dans la zone des carbonates le spectre rose fushia représentant le spectre avant ajout de CO.

En effet en comparant le spectre avant adsorption de CO avec les autres (**figure V-27B**), il est notable que certaines bandes (1370 cm^{-1} , 1343 cm^{-1} , 1333 cm^{-1} et 1285 cm^{-1}) ont beaucoup poussé. Pour les autres (1550 cm^{-1} , 1505 cm^{-1} , 1447 cm^{-1} , 1429 cm^{-1} , 1410 cm^{-1}), les spectres différence (**figure V-27A**) permettent de confirmer leur croissance. Pour information, sont soulignées les bandes coïncidant avec nos bandes carbonates classiques répertoriées dans le chapitre II, les nouvelles bandes étant peut-être attribuables à l'espèce CO_2^{2-} en interaction avec des Ca de cœur par analogie avec ce qui a été reporté dans la littérature dans le cas du cérium.[21],[22].

b-2 Evacuation de CO

Examinons maintenant ce qu'il se produit lors de l'évacuation sous vide du matériau après adsorption d'une pression d'équilibre de 1 Torr de CO.

D'après la **figure V-28** l'évacuation entraîne un déplacement du maximum de la bande vers des nombres d'onde plus élevés (de 2168 cm^{-1} vers 2175 cm^{-1}). Il est aussi important de remarquer qu'ici encore avec l'évacuation on observe un déplacement de la bande vers les hauts nombres d'onde, sans toutefois atteindre une valeur caractéristique de la signature des Ca (2180 cm^{-1}). Bertineti quant à lui, reporte l'apparition de la contribution du CO en interaction avec les Ca par le suivi de la désorption de CO [19], Néanmoins comme il n'a pas procédé à des adsorptions incrémentées, il est difficile de savoir si dans son cas, les cations Ca n'auraient pas déjà pu être également détectés dès l'adsorption comme c'est le cas pour notre échantillon MgHAp.

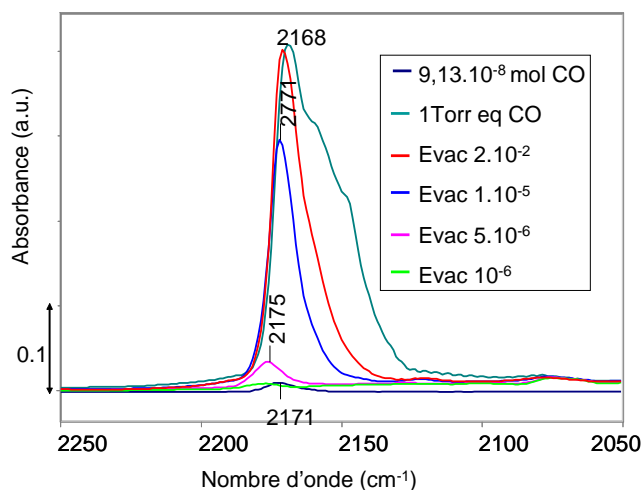


Figure V-28 : Effet de l'évacuation sur la zone d'adsorption du CO

Ainsi, pour expliquer le manque d'accessibilité de CO aux ions calcium sur la surface de la HAP-3 deutérée, on peut émettre l'hypothèse que l'eau ou le D₂O est capable de masquer ces calciums. On cherchera à trouver des conditions permettant de s'affranchir de l'influence de l'eau adsorbée pour conclure sur la présence de cations calcium en surface.

Au bilan, sur la HAp-3 deutérée en surface, il n'est pas possible de détecter les contributions du CO adsorbé sur les atomes de calcium à 2180 cm⁻¹ et ce, même après évacuation. La seule contribution visible est celle du CO en interaction avec des P-OH à 2170 cm⁻¹. On peut formuler l'hypothèse que l'inaccessibilité du Ca serait liée à un environnement hydraté ou hydroxylé consécutif à la deutération de surface. Aussi faudra t-il réitérer l'expérience avec une HAp non deutérée. On retiendra également que ce matériau présente d'avantage de contributions PO-D dont une contribution à 2750 cm⁻¹ qui est perturbée par l'adsorption de CO ce qui en ferait un PO-D de surface.

Une fois encore il semble y avoir une adéquation entre le comportement de la bande à 2680 cm⁻¹ et celle des autres espèces PO-H deutérées. On peut en conclure que cette bande est représentative d'un P-OH de surface.

On a fait l'hypothèse que la croissance des bandes à 2633 cm⁻¹ et 3572 cm⁻¹ serait liée à la diffusion du CO dans les canaux de la HAp pour interagir avec les espèces de colonne. Cela résulterait en la formation de CO₂²⁻ qui, après interaction avec de l'oxygène, pourrait former des carbonates. De fait, de nombreuses contributions carbonates vont croître avec l'adsorption de CO.

c. Accessibilité des sites

c-1 Influence de la deutération

Adsorption

Suite à la précédente expérience où il a été conclu que le fait de deutérer la HAp l'exposait à une vapeur de D₂O qui ne serait pas suffisamment évacuée par le traitement à 200°C et qui pourrait masquer les Ca. Une nouvelle adsorption de CO -suivant la même procédure que décrite précédemment- sur cette même HAp pré-calcinée puis prétraitée dans la rampe mais non deutérée a été mise en place.

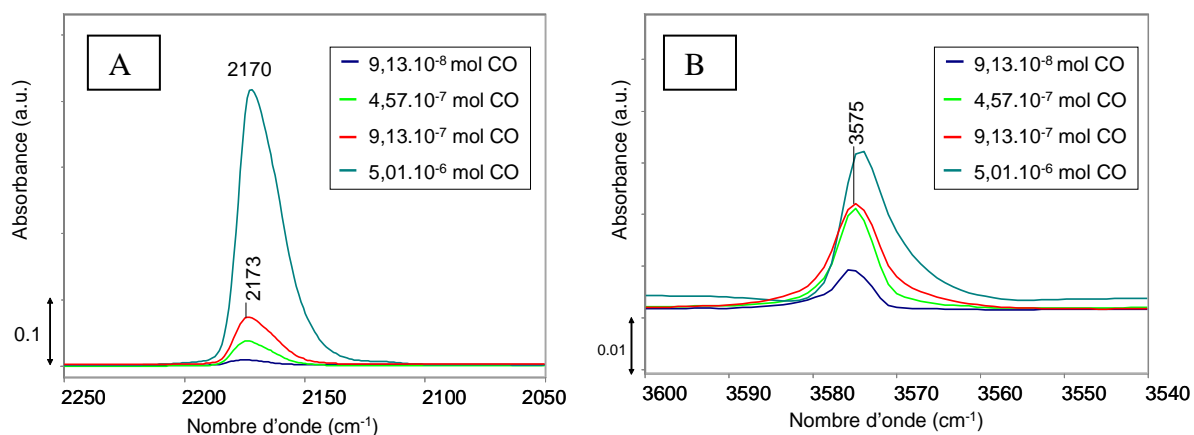


Figure V-29 : Spectres FTIR différence dans la zone d'adsorption du CO (A) et dans la zone des OH basiques

Contrairement à ce qu'on attendait, une nouvelle fois, seule la bande du CO en interaction avec les P-OH à 2170 cm⁻¹(**figure V-29A**) est détectée à l'adsorption. Il semblerait donc que pour ce matériau, même l'absence de D₂O moléculaire en surface ne permet pas la détection des ions calcium.

Quant à la zone des OH de colonne,(**figure V-29B**) on observe un phénomène déjà reporté lors de l'expérience précédente, à savoir la croissance de la bande à 3575 cm⁻¹.

Ici encore avant d'observer la perturbation des espèces POH nous allons regarder le spectre absolu avant adsorption de CO. (**Figure V-30A**).

On retrouve bien les bandes déjà décrites dans le chapitre précédent à 3720, 3680, 3670, 3657 et 3636 cm⁻¹ et la bande à 3734 qui est l'équivalent de la bande deutérée à 2750 cm⁻¹ (3730/2750 =1.357) mentionnée dans la section précédente pour le même échantillon. En revanche les bandes à 3694 et 3655 cm⁻¹ ne présentaient pas de pendant deutéré observable dans la section précédente.

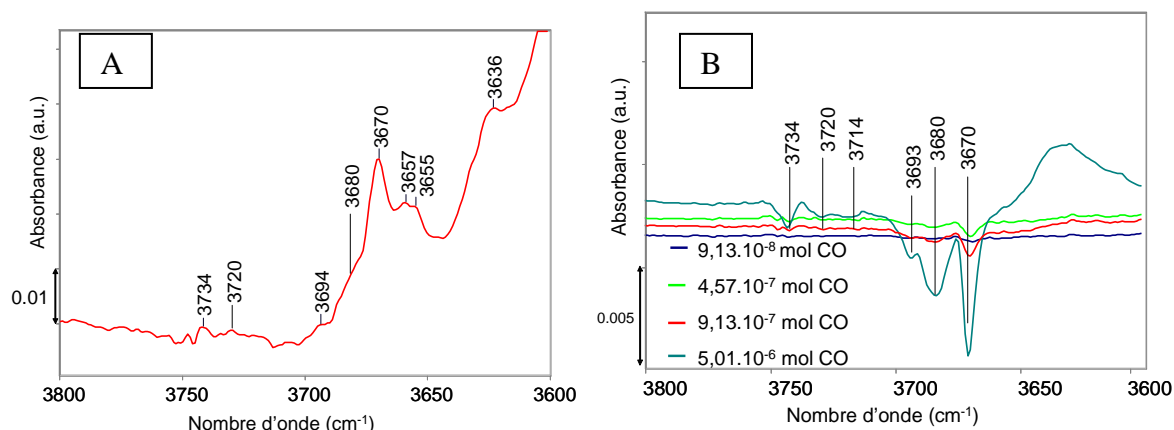


Figure V-30: Spectre absolu avant adsorption de CO dans la zone des ν_{OH} (A) spectres différence de la HAp dans la zone des ν_{OH} (B)

Sur les spectres différence (**figure V-30B**) on observe dès les plus petites quantités de CO introduites, la perturbation des bandes à 3734, 3720, 3694, 3680, 3670, cm^{-1} alors que les contributions à 3657 et 3655 ne sont pas impactées. Cela désigne le premier groupe comme correspondant à des PO-H de surface alors que le deuxième groupe est caractéristique de bandes de cœur.

La HAp-3 présente donc deux contributions PO-H de surface supplémentaires et une contribution de cœur supplémentaire. Toutes ces observations vont dans le sens que la HAp-3 présente un état de surface légèrement différent de celui de HAp décrites comme ayant un comportement qualifié de classique en catalyse. De plus, ici encore les Ca ne sont pas détectés en surface.

Evacuation :

Etudions maintenant l'impact de l'évacuation sous vide sur la bande d'adsorption du CO (**figure V-31**).

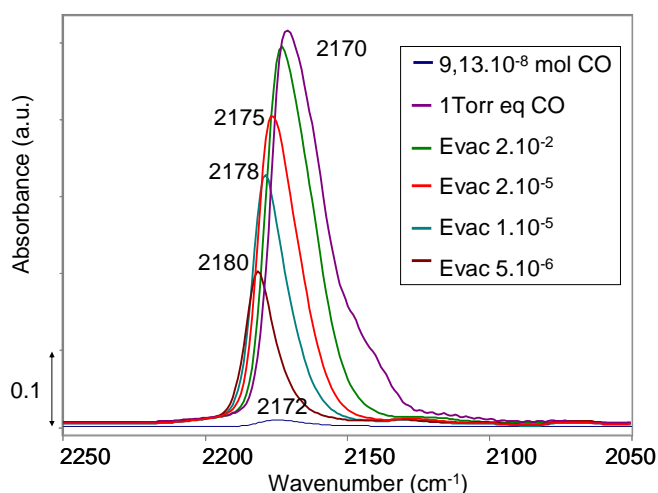


Figure V-31 : Spectre FTIR dans la zone d'adsorption du CO sous évacuation.

Contrairement à ce qui avait été observé dans le cas de la HAp deutérée, l'évacuation à 77K s'accompagne d'un déplacement du maximum de la bande de 2170 cm^{-1} à 2180 cm^{-1} , ce qui correspond à la position attendue pour le CO en interaction avec le calcium en surface.

Il apparaît donc clairement que l'état de surface en termes d'accessibilité aux cations et de protonation des HAp peut-être variable d'un matériau à l'autre. Les ions calcium inaccessibles à la pyridine sur certains échantillons restent inaccessibles à l'adsorption de CO, qu'il s'agisse d'une surface deutérée ou non. En revanche, l'évacuation de CO sur le matériau non deutéré permet de révéler l'interaction de la sonde avec des ions calcium, ce qui nous amène à nous interroger sur la localisation exacte des ces ions calcium. Comment expliquer que les ions calcium soient accessibles au CO dès l'adsorption sur certains échantillons alors qu'ils ne sont révélés qu'après évacuation pour d'autres ?

c-2 Influence des températures de prétraitement

On peut formuler l'hypothèse d'une influence du niveau d'hydratation de la surface sur l'accessibilité des cations en surface qui masquerait les ions calcium soit par D_2O physisorbé ou encore par une hydroxylation supérieure de la surface (P-OH de surface supplémentaires). Pour tester cette hypothèse, la HAp-3 sera prétraitée à plus haute température, 450 et 600°C avant adsorption de CO.

Influence sur les vibreurs de surface de la HAp

La température de prétraitement, indépendamment de l'adsorption de CO, a un effet important sur les vibreurs PO-H du matériau (**figure V-32B**). Si elle n'a que peu d'effet sur les contributions situées à 3734 , 3720 cm^{-1} , la contribution, à 3694 cm^{-1} disparaît complètement à 600°C . La contribution à 3670 cm^{-1} est elle aussi diminuée de manière importante révélant très clairement la contribution voisine à 3680 cm^{-1} qui ne semble pas affectée par la montée en température. De la même façon les bandes à 3657 et 3655 cm^{-1} ne sont pas affectées. Ceci confirme une fois de plus la nature variée des espèces P-OH de surface. Finalement il n'est pas absurde de penser qu'on assiste à une déshydratation ou plutôt deshydroxylation partielle de la surface en température.

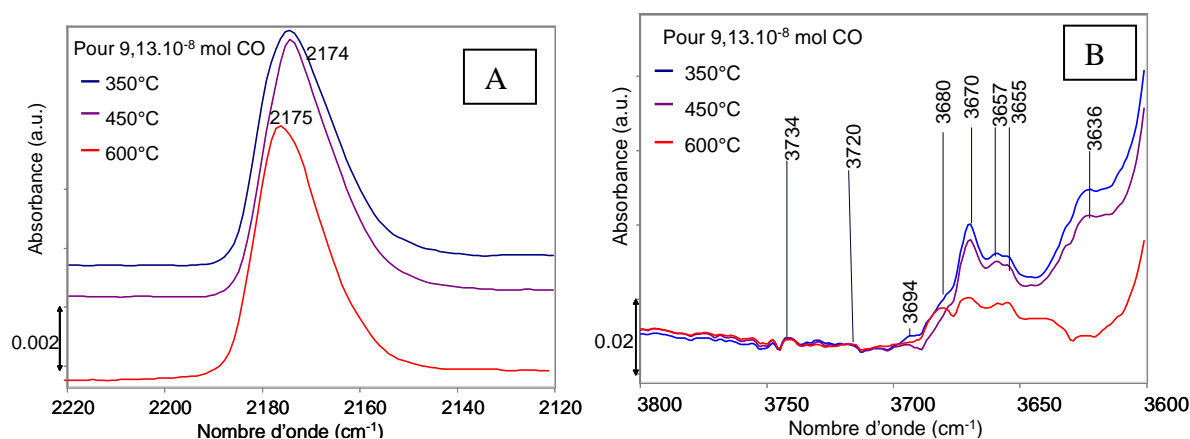
Influence sur l'accessibilité des ions calcium

Figure V-32 : spectres différence après adsorption de CO après un prétraitement à 350, 450 et 600°C. Zone d'adsorption du CO (A) et spectres absolus dans la zone des ν_{OH} (B)

Une fois de plus, quelle que soit la température de pré-traitement, l'adsorption du CO se manifeste par l'apparition d'une contribution à 2175 cm^{-1} (**figure V-32A**), ce qui correspond une nouvelle fois à une interaction avec les P-OH superficiels et non sur les Ca. A l'évacuation, on retrouve, comme décrit ci-dessus, un déplacement de la bande associée à l'interaction de CO avec la surface vers les hauts nombres d'onde, traduisant une interaction avec les ions calcium. Ce n'est donc pas un degré d'hydroxylation différent de la surface qui empêche l'accès de la sonde au calcium à l'adsorption.

Comment justifier le déplacement de la bande observée sous l'effet de l'évacuation sur les matériaux non deutérés et, ce quelle que soit la température de pré-traitement. Souvent en infra rouge, on considère qu'à l'adsorption on ne forme pas préférentiellement les espèces les plus stables (adsorption sur les sites les plus forts) du fait d'effets stériques. Ici, il semble que cette interprétation ne convienne plus car pour certains échantillons (MgHAp), le calcium est détecté dès les premiers incréments.

Aussi, pour expliquer ce phénomène et en cohérence avec la proposition déjà émise d'une pénétration du CO dans les canaux à partir d'une certaine pression partielle nous déduisons que les ions calcium révélés à l'évacuation correspondent à des ions Ca localisés en sub-surface. Néanmoins la contribution de ces espèces ne sera pas visible à l'adsorption car masquée par la contribution majoritaire du CO en interaction avec les PO-H de surface qui sont de fait plus accessibles. A l'évacuation, on désorbera d'abord les molécules en interaction les plus faibles (soit l'acidité de Brønsted d'après la section **V-D-c-2**) ce qui va permettre de détecter l'interaction avec les cations calcium de sub-surface.

En résumé, les adsorptions de sondes acides ont permis de confirmer la nature acide des contributions de surface à 3720, 3680, 3670 et 3636 cm^{-1} (ainsi que de leurs pendants deutérés), établissant leur nature P-OH. Elles ont également mis en évidence que les états de surface peuvent varier d'une HAp à l'autre aussi bien en termes de nombre de P-OH que d'accessibilité des cations en surface. En effet certaines HAp ne présentent pas de cation accessible en surface et ce quelle que soit la taille de la sonde, le traitement thermique qu'elles ont pu subir ou leur degré d'hydratation. Par ailleurs des expériences de co-adsorptions (non présentées ici car donnant des informations très similaires à celles des adsorptions de sondes seules) permettant de bloquer ou non les Ca ont mis en évidence que quelle que soit l'exposition des Ca en surface, les modes d'interaction de la sonde avec la surface sont toujours les mêmes. Cela pose plus que jamais la question de l'implication des P-OH en catalyse.

Compte tenu du peu d'impact de la température sur l'accessibilité des Ca il est possible de se demander si plutôt que d'envisager une contamination de surface qui empêcherait l'accès aux ions calcium, certaines HAp ne présenteraient tout simplement pas ou peu de Ca en surface du fait d'une structure un peu différente. Ce phénomène serait cohérent avec l'existence de deux types de terminaisons riches respectivement en calcium ou en phosphate comme reporté par Ospina [23] (voir chapitre II, **section II-B-c-1**).

Si cette hypothèse se vérifie il faut alors employer une technique capable de nous fournir de manière semi-quantitative le rapport Ca/P de surface.

c-3 XPS

Dans le deuxième chapitre, l'XPS avait permis de conclure qu'il existait une différence entre les rapports Ca/P de surface et les rapports massiques. La question qui se pose est de savoir si les HAp présentant du Ca en surface (HAp-4, issue des expériences d'adsorption du chapitre III) pourraient avoir des rapports Ca/P de surface différents de ceux des HAp qui n'en présentent pas (HAp-3). Le degré d'hydratation et le nombre de P-OH de surface se modifiant avec la température, les rapports Ca/P ont été évalués à température ambiante, et 350°C et sont présentés dans le **tableau V-3**.

La HAp-4 est une HAp stœchiométrique qui présente un comportement en catalyse de conversion du MBOH assez classique et qui présente des Ca en surface accessibles au CO.

Comme observé précédemment, les rapports Ca/P obtenus en XPS sont inférieurs à ceux obtenus par analyse chimique.

| Echantillon | Ca/P _{ICP} | Ca/P _{XPS TA} | Ca/P _{XPS 350°C} |
|-------------|---------------------|------------------------|---------------------------|
| HAp-4 | 1.67 | 1.44 | 1.47 |
| HAp-3 | 1.68 | 1.45 | 1.48 |

Tableau V-3 : Rapports Ca/P obtenus par analyse chimique, par XPS avant et après traitement thermique in situ.

La comparaison avec l'échantillon HAp-3 pour lequel on n'a pas détecté de Ca accessible en surface indique que la composition en surface sondée par l'XPS apparaît indépendante de l'accessibilité des ions calcium à l'adsorption de CO. En outre, dans les deux cas le traitement thermique à 350°C ne fait que très légèrement augmenter le rapport Ca/P qui passe de 1,44/1.45 à 1,47/1.48. Ainsi, on confirme que malgré la déshydratation intervenant entre la température ambiante et 350°C (mise en évidence par la décomposition du pic d'oxygène (**Figure V-33A et B**)), la teneur en calcium en surface n'est que très peu augmentée. Cette augmentation du rapport Ca/P est probablement due à la diminution de la quantité de carbone de contamination avec le chauffage. De fait, les intensités brutes de Ca et du P augmentent toutes les deux car il y a moins d'atténuation dans la couche de contamination. C'est le Ca qui est le plus atténué par la couche de contamination car son libre parcours moyen (λ) est le plus faible. On va donc avoir tendance à sous estimer la quantité de Ca par rapport au P sauf si la surface n'est pas recouverte de carbone de contamination. Dans ce cas, le rapport des premières couches vues en XPS sera bien réel et c'est ce dont on se rapproche en chauffant à 350°C.

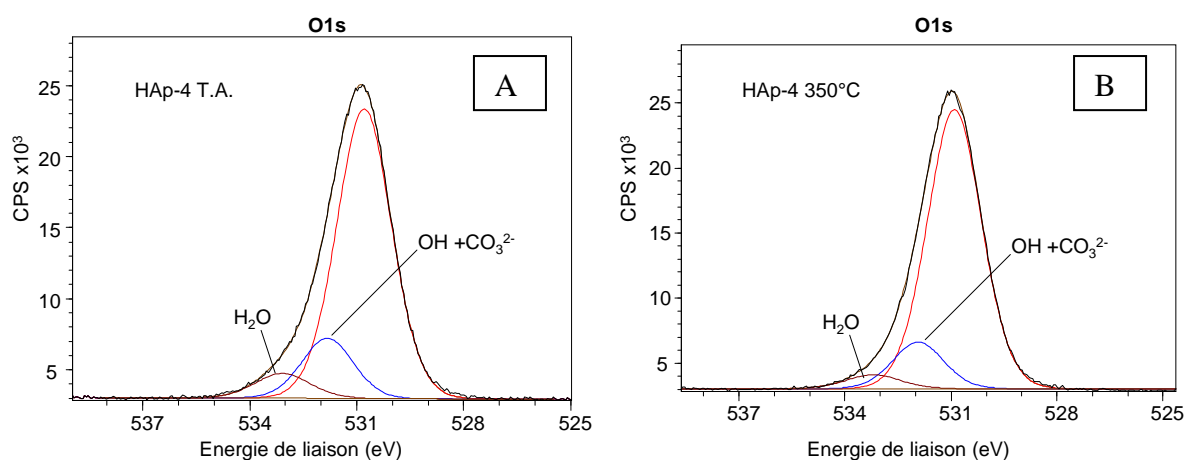


Figure V-33: Pic XPS de l'orbitale O_{1s} sans traitement thermique (A) et après un traitement à 350°C de HAp-4 (B)

On peut se demander alors, si la zone sondée par XPS est réellement représentative de la surface exposée aux réactifs, la profondeur d'analyse sondée par l'XPS étant d'environ 10 nm maximum. Une technique plus sensible à la surface doit être utilisée.

c-4 ISS

L'ISS, est une technique d'analyse de surface qui permet de caractériser la composition chimique de la première couche atomique de surface (**annexe A-I-a-f-1-ii**). Néanmoins, dans le cas de l'ISS les ions envoyés vont permettre d'éjecter des atomes de la surface couche par couche et donc de donner des informations d'abord sur la proche surface du matériau puis, à des temps plus longs, sur des profondeurs plus importantes. Cette technique n'étant que semi-quantitative, seule l'évolution des rapports sera commentée.

Pour analyser la surface dans les conditions les plus propres possibles et les plus représentatives de l'état de surface mis en œuvre dans les tests catalytiques, les mesures ont été réalisées après un prétraitement à 350°C sous vide. Le **tableau V-4** présente les intensités relatives des pics de phosphore (I_P) et de Ca (I_{Ca}) détectées avant et après le bombardement de la sous surface par de l'hélium pendant 15 minutes. Les valeurs %P correspondent à $I_P/(I_{Ca} + I_P)*100$ alors que les valeurs %Ca correspondent à $I_{Ca}/(I_{Ca} + I_P)*100$.

| échantillon | Temps 0 minute | | Temps 15 minutes | |
|-------------|----------------|-----|------------------|-----|
| | %P | %Ca | %P | %Ca |
| HAp-4 | 80 | 20 | 73 | 27 |
| HAp-3 | 69 | 31 | 53 | 47 |

Tableau V-4 : Intensités relatives de phosphore et de Ca détectées par ISS à différent temps d'exposition.

Par ailleurs, on a vu que l'intensité des pics de phosphore va diminuer avec le bombardement alors que celle des pics de Ca augmente.

Pour les deux échantillons, l'ISS confirme qu'en proche surface il y a une prédominance de phosphore et que plus on décape la surface plus la quantité de calcium par rapport au phosphore augmente. Compte tenu, que les expériences ont été menées après un traitement à 350°C qui devrait avoir éliminé la couche de contamination, ce résultat atteste d'un gradient de concentration entre surface et cœur.

En outre, l'ISS montre une tendance contraire à ce que l'on aurait pu attendre entre les deux échantillons : celui pour lequel on n'a pas observé la présence de calcium en surface par adsorption de CO (HAp-3) est ici celui qui présente le pourcentage de calcium le plus élevé.

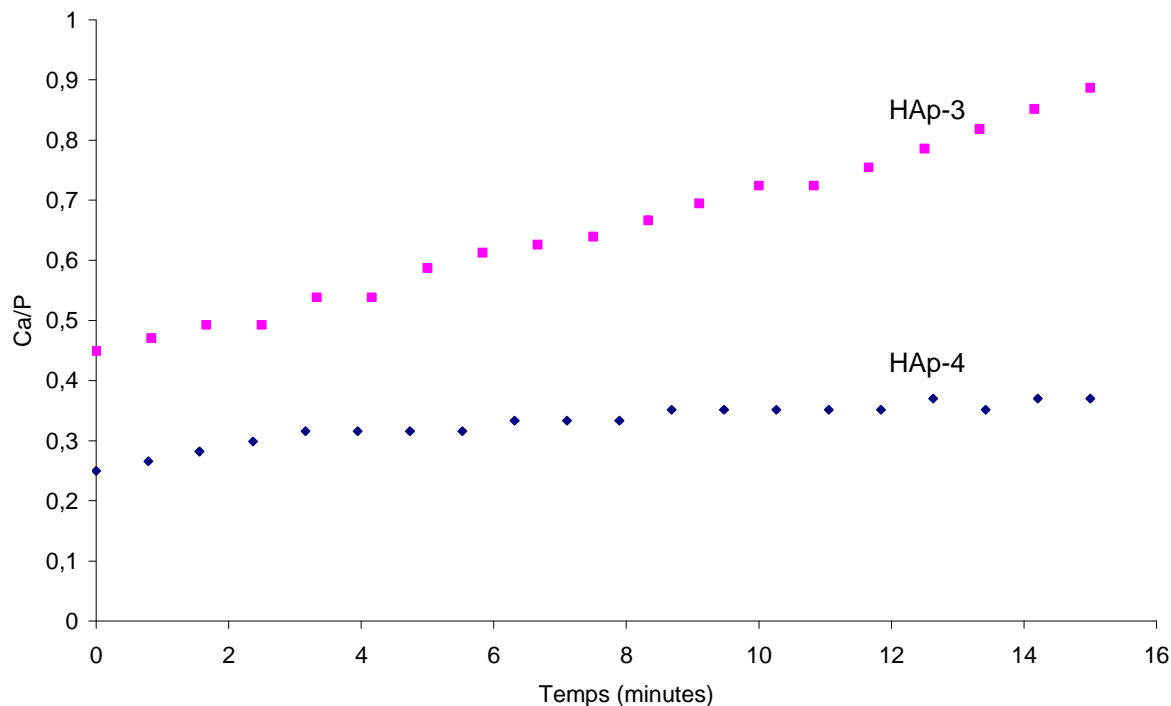


Figure V-34 : Evolution du rapport des % Ca et P obtenus par ISS en fonction du temps

Par ailleurs, l'évolution des rapports Ca/P en fonction du temps d'exposition au bombardement (**figure V-34**), montre un comportement différent : pour la HAp-4, (Ca détecté en surface par adsorption de CO), le rapport va surtout augmenter dans les 4 premières minutes puis atteindre une valeur stable, alors que dans le cas de la HAp-3 ce rapport va augmenter constamment pendant les 15 minutes d'exposition. Ainsi, la profondeur du gradient de concentration diffère pour les deux échantillons.

Ces premiers résultats de caractérisation de la composition de la surface révèlent des phénomènes complexes quant à l'organisation en surface des éléments phosphates et calcium et cette étude ISS sera approfondie.

E- Conclusion

Malgré sa fréquente utilisation en temps que sonde de basicité de prédilection, le CO₂ n'est pas un outil adapté à l'étude de la HAp car l'adsorption de CO₂ sur ce matériau va conduire à la formation de carbonates de cœur et de surface provoquant une restructuration du matériau en surface et dans le bulk.

L'adsorption de sondes protiques confirme l'hypothèse que la bande à 3572 cm⁻¹ (ainsi que son pendant deutéré à 2633 cm⁻¹) représente bien à la fois les OH de structure mais également les OH basiques de surface qui vont être perturbés par l'adsorption de ces sondes.

Ces adsorptions sur un matériau dilué ont également permis de montrer que les PO_4 ne semblent pas perturbés par l'interaction avec une molécule protique. Ces deux résultats orientent vers une implication des OH en tant que site basique plutôt que vers les ions phosphates.

Les informations obtenues par l'adsorption de sondes protiques à savoir que les P-OH participent toujours à l'interaction avec une molécule protique (qu'il s'agisse du méthanol, du propyne, ou l'acétylène) notamment par un mode d'adsorption impliquant la paire acide-base POH-OH, permet de proposer leur implication en catalyse basique.

En outre l'adsorption de sondes acides révèle que les cations ne sont pas toujours accessibles en surface des HAp. En effet si certaines synthèses conduisent à des matériaux qui exposent des cations accessibles au CO dès l'adsorption, certaines vont plutôt donner des HAp où seul du Ca sub-surface sera accessible à certaines molécules de CO qui diffuseront dans les canaux du matériau. Cela amène non seulement à se poser la question des rôles respectifs des P-OH et des ions calcium en catalyse mais également celle du paramètre de synthèse responsable de l'exposition de ces ions calcium.

Il s'agit maintenant de rationaliser l'impact en catalyse de toutes ces observations et pour ce faire, la réaction de Guerbet de conversion de l'éthanol va être étudiée.

REFERENCES:

- [1] A. Auroux and A. Gervasini, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 6371.
- [2] J.C. Lavalley, *Catal. Today*, 27 (1996) 377.
- [3] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, A. Marinas, J.M. Marinas and F.J. Urbano, *J. Catal.*, 211 (2002) 556.
- [4] T. Ishikawa, H. Saito, A. Yasukawa and K. Kandori, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 89 (1993) 3821.
- [5] T. Ishikawa, A. Teramachi, H. Tanaka, A. Yasukawa and K. Kandori, *Langmuir*, 16 (2000) 10221.
- [6] Z.H. Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Langmuir*, 14 (1998) 6681.
- [7] J.C. Elliot, *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Elsevier Science Amsterdam, 1994.
- [8] M. Vignoles, *Contribution à l'étude des apaties carbonates de type B*, Vol. Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1984.
- [9] D.W. Holcomb and R.A. Young, *Calcif. Tissue Int.*, 31 (1980) 189.
- [10] S. Huber and H. Knozinger, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 141 (1999) 117.
- [11] D. Mordenti, P. Grotz and H. Knozinger, *Catal. Today*, 70 (2001) 83.
- [12] C. Chizallet, M.L. Bailly, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J.M. Krafft, P. Bazin, J. Saussey and M. Che, *Catal. Today*, 116 (2006) 196.
- [13] M.-L. Bailly, C. Chizallet, G. Costentin, J.-M. Krafft, H. Lauron-Pernot and M. Che, *J. Catal.*, 235 (2005) 413.
- [14] A. Badri, C. Binet and J.-C. Lavalley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 93 (1997) 2121.
- [15] H. Knozinger and S. Huber, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 94 (1998) 2047.
- [16] E.P. Pary, *J. Catal.*, 2 (1963) 371.
- [17] A. Vimont, *SpectroCat*, Caen, 2010.
- [18] H. Tanaka, T. Watanabe and M. Chikazawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 93 (1997) 4377.
- [19] L. Bertinetti, A. Tampieri, E. Landi, G. Martra and S. Coluccia, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 (2006) 987.
- [20] J. Dugas, B. Bejjaji, D. Sayah and J.C. Trombe, *J. Solid State Chem.*, 24 (1978) 143.
- [21] C. Binet, A. Badri, M. Boutonnet-Kizling and J.-C. Lavalley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90 (1994) 1023.
- [22] G.N. Vayssilov, M. Mihaylov, P.S. Petkov, K.I. Hadjiivanov and K.M. Neyman, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 23435.
- [23] C.A. Ospina, J. Terra, A.J. Ramirez, M. Farina, D.E. Ellis and A.M. Rossi, *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, 89 (2012) 15.

CHAPITRE VI

APPLICATION A LA RÉACTION DE GUERBET

A- Introduction

Les chapitres précédents ont mis en évidence que la surface des HAP expose superficiellement des sites basiques et acides, respectivement OH^- et POH qui sont susceptibles de jouer un rôle en tant que sites actifs dans les réactions catalytiques. Cette association de la paire acide-base P-OH-hydroxyle est relativement inhabituelle et la question que nous posons dans ce chapitre est de savoir si elle est en mesure d'expliquer le comportement atypique du système HAp par rapport aux autres matériaux basiques type oxyde ou oxyde mixte, notamment pour une réaction dont l'enjeu applicatif et environnemental est de première importance, à savoir la valorisation de l'éthanol en n-butanol.

En effet, dans un contexte où les énergies fossiles se font de plus en plus précieuses et où la nécessité de sources d'énergie alternatives devient pressante, la valorisation du bio-éthanol, notamment pour des applications dans le domaine de l'énergie, suscite un grand intérêt. Le bio-éthanol ne pouvant être utilisé directement dans les carburants diesel à cause de sa non-miscibilité avec les mélanges diesel, un processus de transformation doit être envisagé[1]. Une des transformations particulièrement intéressante du bio-ethanol est la formation de n-butanol via la réaction de Guerbet. Cette réaction de Guerbet correspond à la condensation d'un alcool primaire ou secondaire avec lui-même ou avec un autre alcool pour conduire à la formation d'alcool de chaîne carbonée plus longue [2]. Le n-butanol outre son utilisation en tant que solvant ou comme monomère de base d'un certain nombre de polymères, est un additif intéressant dans la fabrication de bio-diesel [1]. Pourvu qu'un catalyseur performant soit utilisé, en l'occurrence la HAp, la littérature rapporte que le bio-éthanol peut être transformé en une étape en bio-gasoil [3] via, entre autre, la réaction de Guerbet appliquée à des mélanges de différents alcools.

Dans la perspective d'améliorer les performances du système HAp pour cette application, il est nécessaire de comprendre son mode de fonctionnement.

B- Etat de l'art sur la réaction de conversion de l'Ethanol

a. Chemins réactionnels

Il existe plusieurs voies de transformation de l'éthanol, sa déshydratation selon la voie acide conduit à la formation d'éthylène alors que la voie basique, déshydrogénante, produit de l'acétaldéhyde selon le chemin réactionnel présenté sur la **figure VI-1**.

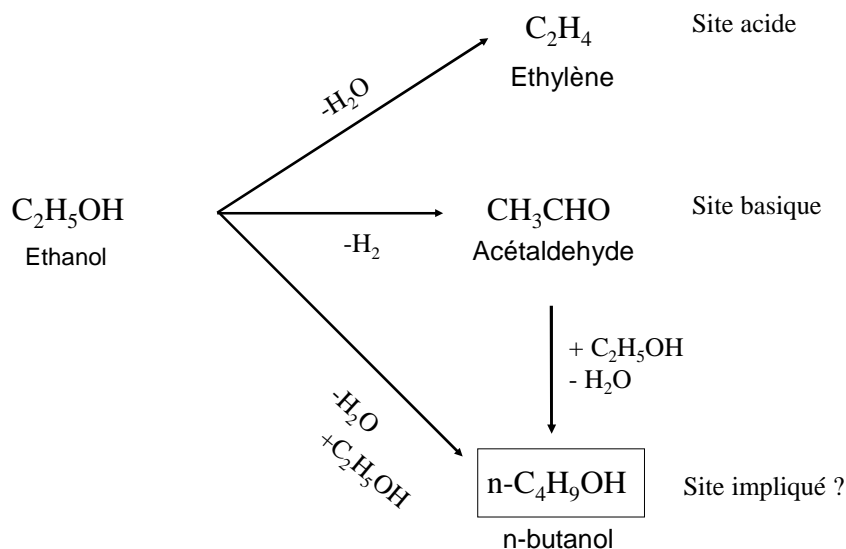


Figure VI-1: Schéma réactionnel de transformation de l'éthanol selon les propriétés de surface du catalyseur

Si ces deux produits sont majoritairement obtenus sur des systèmes acide ou basique, respectivement, on note aussi dans certains cas, et majoritairement pour les hydroxyapatites, la formation de n-butanol. Sa formation est plus complexe à expliquer. A défaut d'études dédiées à la détermination de son mécanisme d'obtention, il est proposé qu'il résulte de la condensation aldolique de l'acétaldéhyde, puis de la déshydratation de l'aldol suivie par l'hydrogénation de l'aldéhyde insaturé (enal) obtenu en n-butanol. Ainsi, si les premières étapes requièrent des fonctions basiques et acides, ce chemin réactionnel suppose une dernière étape hydrogénante.

b. Autres oxydes basiques

On comprend alors que les oxydes basiques vont majoritairement conduire à la formation d'acétaldéhyde. Néanmoins, les oxydes basiques étant constitués de paires acide base, selon la balance acido-basique, la sélectivité des voies éthylène, acétaldéhyde ou encore la condensation aldolique sont plus ou moins favorisées. Sur ces oxydes basiques classiques, l'obtention de n-butanol requiert l'adjonction d'une fonction hydrogénante souvent introduite sous forme de fonction métallique [4].

De fait, dans le cas de d'une hydrotalcite, (pour des matériaux auxquels aucune fonction hydrogénante n'a été adjointe), la littérature rapporte une sélectivité très majoritaire en acétaldéhyde [1]. L'adjonction de cuivre va se traduire par une sélectivité en n-butanol de 40% pour une température de réaction de 360°C.

Dans le cas de ZnO, bien que les taux de conversion de l'éthanol puissent être relativement élevés [4] en élevant la température de réaction à 360°C, la sélectivité de ces

matériaux en n-butanol est nulle, avec la formation d'acétaldéhyde et d'éthylène dans des proportions de 2/3, 1/3 [5]. Chung et al rapportent que l'adjonction de cuivre ne fera que peu augmenter la sélectivité en n-butanol, conduisant plutôt à la formation de propanone et de butanal, tout en gardant une proportion importante d'acétaldéhyde. [6]

Paradoxalement, en dépit de son appartenance à la classe des matériaux basiques, le CaO produira majoritairement de l'éthylène (55%), la proportion d'acétaldéhyde n'étant que de (26%) et la sélectivité en butanol est très faible (<3%) [7]. On remarquera que la présence de sites calcium ne permet pas de rapprocher le comportement de cet oxyde simple des hydroxyapatites.

Enfin, on peut souligner que, contrairement aux autres systèmes basiques susmentionnés, MgO produit du n-butanol, mais pour une température de réaction supérieure de 80 °C par rapport aux hydroxyapatites. En effet différentes équipes ont reporté que MgO peut produire via la réaction de Guerbet des alcools de plus longue chaîne carbonée, et ce, sans adjonction de fonction hydrogénante[4],[7]. Néanmoins la proportion de n-butanol produit demeure limitée, avec une sélectivité de l'ordre de 30% à laquelle on peut ajouter 11% d'autres alcools insaturés à quatre carbones pour une température de réaction de 350°C. Les autres produits formés sont l'acétaldéhyde (8%) l'éthylène (18%) et le butadiène (4%) [7].

c. Spécificité des HAp

Si, d'après la réaction test de conversion du MBOH, les hydroxyapatites appartiennent à la classe des oxydes basiques, elles se distinguent de cette classe de matériau par le fait que, bien qu'étant apparemment dépourvue de fonction hydrogénante, au sens habituel du terme (soit une fonction métallique), elles se montrent très sélectives en n-butanol.

Des tentatives d'explication ont été avancées, telle qu'une distance entre sites acide cationique et basique plus adéquate que dans le système MgO où, du fait d'une proximité importante entre le site basique et le site acide, l'hydrogène serait libéré sous forme de molécule de H₂ [7].

Ce comportement atypique pose la question du mécanisme mis en jeu qui mériterait une étude en soi et qui ne fait pas l'objet de ce travail davantage orienté sur les relations structure réactivité. C'est donc sur les spécificités structurales et en termes de nature des sites superficiels impliqués que nous allons tenter d'aborder cette problématique.

On a vu que les hydroxyapatites sont un système dont les propriétés acido-basiques sont modulables, notamment par la stœchiométrie, la morphologie et la substitution des matériaux,

aussi nous analyserons l'impact de ces facteurs sur la réaction de conversion de l'éthanol. A la lumière de ces résultats et compte tenu des données obtenues dans le cadre de cette étude sur la nature des sites acides et basiques superficiels, on discutera de la nature des sites actifs de la HAp dans cette réaction et de leur mode de fonctionnement.

C- Mise en œuvre de la réaction de conversion de l'éthanol sur HAp

a Mise en œuvre expérimentale

C'est dans cet objectif, que nous avons mis en place notre propre montage pour étudier la conversion de l'EtOH en phase gaz et à pression atmosphérique. Le montage expérimental qui est décrit plus précisément en **annexe A-IV-b-1-i** est constitué d'un circuit de prétraitement et d'un circuit de réaction dans lequel une tension de vapeur d'éthanol, contrôlée par un cryostat, est entraînée par un gaz vecteur inerte, l'hélium. L'analyse en ligne des réactifs et produits de réaction est réalisée grâce à un micro GC équipé de deux voies : une colonne PPQ permet l'analyse des produits légers alors que la seconde voie munie d'une colonne 26m 5CB est plutôt dédiée à l'analyse des composés lourds. On précisera que compte tenu du déménagement du laboratoire programmé à l'automne 2011, le montage et la mise au point analytique n'ont pu être réalisés qu'à la réinstallation à Ivry, soit, pendant le premier trimestre 2012. Une fois le bâti monté, il a fallu mettre au point l'analyse qualitative et quantitative des différents produits de réaction (**annexe A-IV-b-1-iii**) en optimisant leur séparation en jouant à la fois sur la température et la pression des colonnes. L'identification des temps de rétention puis la calibration des différents produits (majoritairement existant à l'état liquide) a été réalisée en les introduisant dans un saturateur et en les injectant à différentes tensions de vapeur saturante (modulées par la température du saturateur).

Outre le n-butanol, la réaction de conversion de l'éthanol conduit à la formation de nombreux produits, et sur la base de la littérature, nous avons cherché à identifier et à séparer les composés suivants : l'éthylène, l'acétaldéhyde, le butanol, le butadiène, le 2-éthyle-1-butanol, le diethyl-ether, le 3-butène-2-ol, le 3-butène-1-ol, le 2-méthyl-2-propenol et l'hexanol. Si le plus souvent leur analyse est réalisée grâce à l'utilisation d'un GC-MS, nous sommes parvenus grâce à notre micro-GC à les analyser en seulement 4,5 minutes. On ne peut exclure la formation de produits secondaires plus lourds que notre analytique de permet pas de détecter pour l'instant.

Dans le cadre de la mise en œuvre d'une étude comparative des performances de différentes HAp dans la réaction de conversion de l'éthanol, nous avons choisi des conditions opératoires permettant de différencier les matériaux, tout en restant dans une gamme de

conversion assez basse pour permettre une comparaison raisonnable des sélectivités obtenues. Cette première approche qui avait également pour objectif de déterminer des conditions opératoires limitant la masse de HAp (pour des raisons d'approvisionnement en matériau) devra être complétée par des comparaisons réalisées à iso-conversion. Les conditions retenues sont les suivantes : 50 mg de catalyseur vont être prétraités à 350°C pendant 90 min (montée à 5°C/min) sous un flux d'hélium de 22mL/min, la température est ensuite abaissée à 300°C, température de mise en œuvre en phase gaz de la réaction de conversion de l'éthanol en présence du catalyseur. Le flux de réactif, constitué de 2 % d'éthanol dans 100 mL/min d'hélium (obtenu par barbotage de l'hélium dans un saturateur d'éthanol maintenu à 5°C est alors orienté vers le catalyseur maintenu à 300°C pendant toute la durée de la réaction. Les analyses chromatographiques sont effectuées toutes les 5 minutes. Notre temps de contact est donc de 9 h.g.mol⁻¹ soit notablement plus bas que ceux utilisés dans la littérature (**annexe A-IV-b-1-ii**). L'influence de ce paramètre devra être étudiée plus précisément à l'avenir.

b Résultats

L'analyse des résultats globaux obtenus sur des HAp de stœchiométrie, de morphologie et de substitution variable permet d'établir plusieurs faits :

- 1) Dans nos conditions la conversion brute en éthanol va varier de 2 à 20 % selon la nature des échantillons considérés.
- 2) On ne trouve aucune corrélation évidente entre la surface spécifique des différents échantillons et leur activité.
- 3) On observe un déficit qui peut être plus ou moins important en fonction des échantillons et qui est couplé à une désactivation assez rapide de la réaction. Elle pourrait être associée à la formation de produits lourds qui ne seraient pas en mesure de désorber dans nos conditions opératoires.
- 4) Les sélectivités en n-butanol, acétaldéhyde, éthylène et autres C_{≥4} vont varier de manière importante en fonction des matériaux considérés.
- 5) On peut néanmoins noter que pour des échantillons stœchiométriques et de morphologie classique (bâtonnets 100-300 nm), aucune formation éthylène, de diethyl-éther ou d'hexanol ou n'est observée et le produit majoritairement formé est le n-butanol, suivi par l'acétaldéhyde mais en quantité beaucoup plus faible. Parmi les produits détectés le 3-butène-2-ol, le 3-butène-1-ol, le 2-méthyl-2-propenol ou le butadiène auront des sélectivités comprises entre 1.1% et 0.2%. Le 2-ethyl-1-butanol, lorsqu'il est formé, va présenter une sélectivité à hauteur de 7.5%, maximum. De fait

ils seront par la suite regroupés sous la dénomination $C_{\geq 4}$ par addition avec la sélectivité en n-butanol.

Pour analyser plus finement les résultats de la réaction de conversion de l'éthanol sur les HAp en termes de conversion, de sélectivité et de déficit, et en particulier pour évaluer, comme nous l'avons fait pour la réaction test de conversion du MBOH, l'influence des paramètres macroscopiques et microscopiques que sont la stœchiométrie d'une part et la morphologie d'autre part, les échantillons seront rassemblés en différents groupes : - matériaux stœchiométriques de morphologie standard, - matériaux sur et sous stœchiométriques - matériaux de morphologie variable et enfin matériaux substitués.

D- Influence de la stœchiométrie, de la morphologie et de la substitution

a. Echantillons classiques

Pour commencer l'activité des HAp dites classiques décrites dans le chapitre II va être évaluée vis-à-vis de l'EtOH puis dans un deuxième temps comparée à celle obtenue en MBOH. On rappelle que ces 4 échantillons présentent une pure structure apatite vérifiée par DRX, un rapport Ca/P compris entre 1.66 et 1.68 (donc considérées comme stœchiométriques) et une morphologie classique en bâtonnets allongés de 200-300 nm de long. On rappelle également que les échantillons HAp-1, HAp-2 et HAp-3 ne présentaient pas d'ions calcium accessibles en surface à la sonde CO alors que l'échantillon HAp-5, lui, en exposait. Le spectre infra rouge de l'échantillon HAp-3 présentait également une bande à 3572 cm^{-1} beaucoup plus intense que ceux des 3 autres.

Comparons maintenant les activités, affranchies de la surface spécifique des échantillons, au premier point de conversion avec l'activité observée en MBOH. Du fait de niveaux de conversion assez différents la **figure VI-3** va présenter pour chaque échantillon la conversion en EtOH pour 1 m^2 de surface introduite et la conversion en MBOH pour 1 m^2 de surface introduite (divisée par 4 pour une meilleure lisibilité).

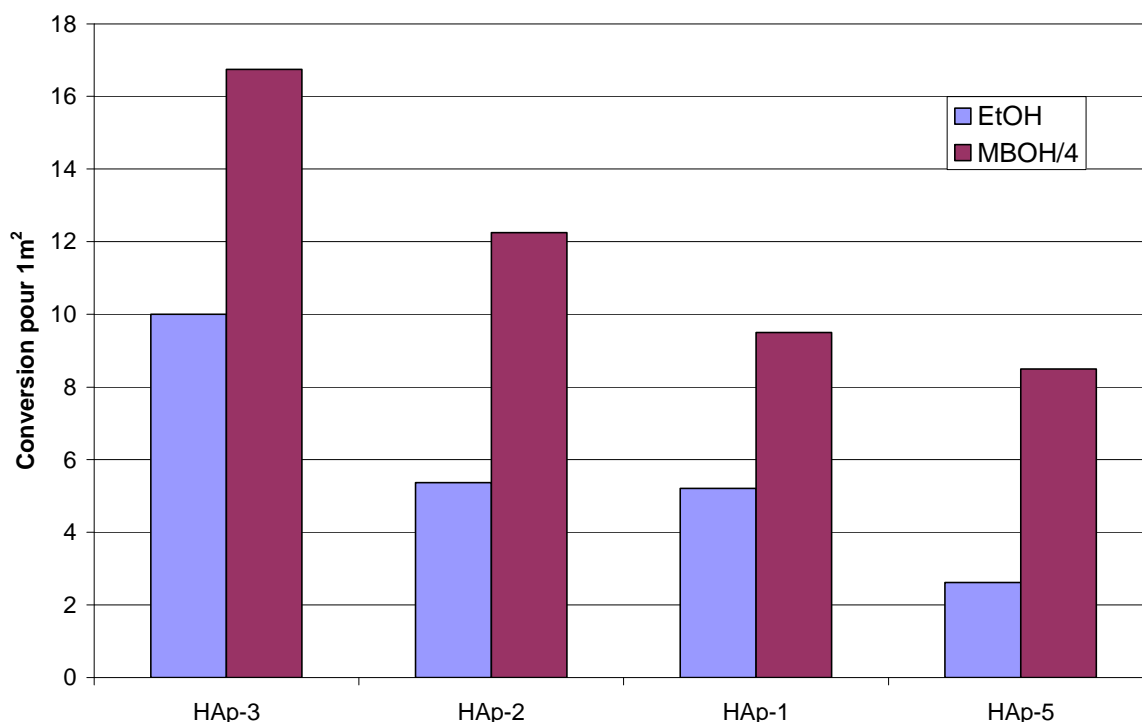


Figure VI- 2 ; Conversion en EtOH (lilas) et en MBOH (violet) pour 1m² de surface introduite pour des HAp classiques.

On voit que pour ces échantillons les tendances observées en éthanol sont similaires à celles observées en MBOH. On retrouve une dispersion des taux de conversion et un taux de conversion beaucoup plus élevé pour l'échantillon HAp-3 (qui est l'échantillon qui présente le plus d'hydroxyles). Mais qu'en est-il de la sélectivité en butanol et plus généralement en C_{≥4} dont on sait que la formation implique plus que la simple basicité ?

| Nom | Conversion brute % (Conversion EtOH 1m ²) | Sél en butanol % | Sél en C _{≥4} % | Sél. en Acétaldéhyde % | inconnu % | Rendement en butanol % |
|-------|--|------------------|--------------------------|------------------------|-----------|------------------------|
| HAp-3 | 20 (10) | 59 | 65 | 5 | 28 | 12 |
| HAp-2 | 11 (5.37) | 72 | 74 | 6 | 19 | 8 |
| HAp-1 | 12 (5.2) | 68 | 77 | 5.5 | 17 | 8 |
| HAp-5 | 5 (2.62) | 59 | 67 | 8 | 26 | 3 |

Tableau VI-1 : Conversion et sélectivité en n-butanol et en C_{≥4} des échantillons classiques

Le **Tableau VI-1** permet d'abord de voir que dans nos conditions de test (300°C, P_{ET}=0.02, w= 50mg) on obtient des sélectivités en C_{≥4} pouvant atteindre 77%. Ces résultats sont conformes à ceux reportés par Ishikawa, qui montre que pour 20% de conversion (temps

de contact supérieur au nôtre) le produit majoritairement formé sur les HAp de haut rapport Ca/P est le butanol et non pas l'acétaldéhyde qui est produit en relativement faible quantité[7]. De fait, les matériaux stœchiométriques vont présenter peu de sites acides et un grand nombre de sites basiques[8].

Toutefois les déficits observés sont plus importants que celui rapporté par Tsuchida qui n'est que de 7%. Pour justifier ces écarts on peut mettre en avant des différences de mise en œuvre assez significatives entre ces auteurs et nous en termes de température de réaction, de temps de contact et peut-être d'analytique qui pourrait peut-être expliquer une moins bonne détection de certains produits et surtout de produits plus lourds.

Par ailleurs, les données du **Tableau VI-1** indiquent que le lien entre la sélectivité en n-butanol ou $C_{\geq 4}$ et le niveau de conversion n'est pas forcément simple. On aurait pu attendre une diminution de la sélectivité en n-butanol avec l'augmentation de la conversion, mais cela ne s'observe pas systématiquement sur les quatre échantillons présentés. Pour aller plus en avant dans la discussion, une nouvelle série d'expériences à iso-conversion serait nécessaire. Quoiqu'il en soit, ceci suggère que si les propriétés acido-basiques mises en jeu dans la réaction de conversion du MBOH vont également contrôler le taux de conversion de l'éthanol, elles ne déterminent pas de manière évidente le niveau de sélectivité en $C_{\geq 4}$ et plus particulièrement en n-butanol, la formation de ces produits faisant appel à d'autres propriétés, notamment vis à vis de l'étape d'hydrogénation conduisant à la formation de n-butanol.

Pour tenter de confirmer cette hypothèse, il serait intéressant de suivre des échantillons sous-stœchiométriques dont on sait que la proportion de sites basiques est diminuée au profit de site acides et analyser l'impact de ce changement non seulement sur la conversion mais également sur la sélectivité.

b. Echantillons sous-stœchiométriques

Trois HAp sous-stœchiométriques et un échantillon OCP vont être comparés à une HAp de référence notée HAp-ref et dont l'activité moyenne des trois échantillons classiques présentés plus haut sera considérée comme représentative (la HAp-5 étant une fois de plus exclue du fait de son activité très supérieure due à des taux d'hydroxyles différents)..

En plus de la phase OCP on va considérer : 1) La HAp-15 qui ne présente aucun mélange de phase détectable mais a bien un rapport Ca/P < 1.67. 2) La HAp-8 préparée avec un temps de maturation court (15 minutes) ce qui a conduit à un abaissement de sa stœchiométrie et à un changement de la taille de ses particules.3) La $Mg_{1.54}$ -HAp qui est un

mélange de whitlockite $\text{Ca}_{3-y}\text{Mg}_y(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{2-2z/3}$ et de HAp et dont on a vérifié que l'activité en MBOH est largement abaissée par rapport à un HAp standard.

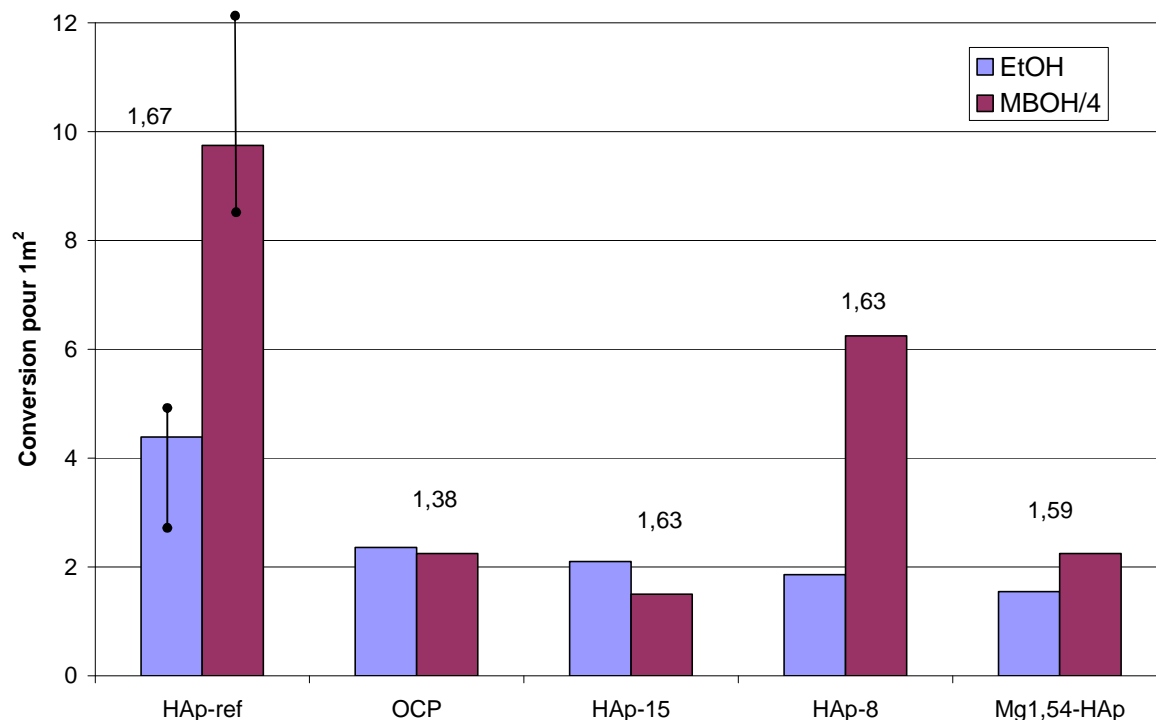


Figure VI-3 : Conversion en EtOH (lilas) et en MBOH (violet) pour 1 m² de surface introduite pour des HAp de stœchiométrie variable et un échantillon OCP. Les barres d'erreur prennent en compte la dispersion des résultats sur plusieurs échantillons.

Premièrement, comme attendu, la conversion en EtOH des matériaux non stœchiométriques et celle de la OCP va être diminuée par rapport à celle de l'échantillon de référence stœchiométrique (**figure VI-3**). Néanmoins l'abaissement du taux de conversion du fait du passage d'un échantillon stœchiométrique à celui d'un échantillon non stœchiométrique n'est pas aussi important que celui observé pour la conversion du MBOH. Il semblerait que la sous-stœchiométrie n'ait pas un impact aussi drastique sur la conversion en l'EtOH que sur celui observé dans le cas du MBOH. On peut se demander si, compte tenu des multiples chemins réactionnels possibles dans le cas de la conversion de l'éthanol, la production de certains produits selon une voie acide pourrait expliquer cette différence l'impact moindre de la sous-stœchiométrie sur le niveau de conversion globale de l'éthanol. Pour le savoir il faut maintenant s'intéresser aux sélectivités obtenues pour ces échantillons sous-stœchiométriques par rapport à la HAp de référence **Tableau VI-2**.

Les sélectivités vont être très influencées par la sous-stœchiométrie. L'échantillon HAp-15 va présenter un comportement assez proche de celui observé dans la littérature [7]:

une activité diminuée accompagnée d'une sélectivité en $C_{\geq 4}$ et en butanol diminuée par rapport à la HAp-ref.

| Nom | Ca/P | Conversion en EtOH % (Conv par $1m^2$) | Sél en butanol % | Sél en $C_{\geq 4}$ % | Sél. en Acétaldéhyde % | Sél. en éthylène % | inconnu |
|-------------------------|------|--|------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|---------|
| HAp-ref | 1.67 | 9.3 (4.39) | 59-72 | 65-77 | 6-8 | 0 | 17-28 |
| HAp-8 | 1.63 | 10 (1.85) | 57 | 64 | 4 | 0 | 31 |
| HAp-15 | 1.63 | 4.3 (2.10) | 15 | 17 | 8 | 0.7 | 74 |
| Mg _{1.54} -HAp | 1.59 | 2.7 (1.55) | 0 | 0 | 7 | 0 | 93 |
| OCP | 1.38 | 2 (2.35) | 0 | 0 | 0 | 14 | 86 |

Tableau VI-2: Conversion en EtOH et Sélectivité en n-butanol et en $C_{\geq 4}$ de HAp de stœchiométrie variable et d'une OCP

Dans le cas de la Mg_{1.54}-HAp (mélange HAp/Whitlockite) et de la OCP, si le niveau de conversion est diminué par rapport à la référence, une fois corrigé de la surface spécifique, il apparaît finalement assez comparable à celui des autres échantillons de la série sous-stœchiométrique. Cependant, contrairement aux 2 autres échantillons HAp-8 et HAp-15 on n'observe pas de formation de n-butanol, ni plus généralement de $C_{\geq 4}$. Deux hypothèses sont envisageables : 1) soit ces deux matériaux ont atteint l'un comme l'autre un rapport Ca/P qui traduit une quantité de sites basiques devenue trop faible pour activer l'éthanol selon la voie basique à l'origine de la formation de n-butanol, conduisant in fine à une sélectivité nulle en butanol 2) soit ce manque de sélectivité en $C_{\geq 4}$ est lié à une inaptitude à transformer l'acétaldéhyde vers le butanol, peut être du fait de la nature de ces autres phases à l'origine de la sous stœchiométrie, qui ont la particularité d'être dépourvues d'OH basiques. Dans tous les cas, pour tenter de répondre, il apparaît crucial d'identifier quels sont les produits alors formés.

En outre, on retiendra que contrairement à ce qui est reporté par Tsuchida pour une HAp de rapport Ca/P=1.59, la sélectivité en éthylène, si elle augmente pour HAp-15 et l'OCP par rapport aux HAp stœchiométriques, demeure limitée. On rappelle que la sous-stœchiométrie est sensée faire diminuer le nombre de sites basiques au profit du nombre de sites acide de Brønsted. Cette faible formation en éthylène pourrait traduire une acidité -en nombre, nature de sites ou force - différente de celle observée par Tsuchida [7]. D'ailleurs, même si la réaction modèle de conversion de MBOH est reconnue comme beaucoup plus

sensible à la basicité qu'à l'acidité, on remarquera que la voie acide ne n'est jamais exprimée pour nos matériaux. A cet égard, en l'absence de données sur l'accessibilité des cations en surface des HAp testées par Tsuchida, on ne peut que s'interroger sur l'impact de ce paramètre quant à la formation en éthylène notamment dans le cas des matériaux sous-stœchiométriques. On a vu que CaO comme ZnO allaient produire des quantités assez importante d'éthylène malgré la nature basique de ces matériaux. On peut se demander si la présence de cations, acides de Lewis, pourrait être nécessaire à la production d'éthylène.

Enfin, le cas de l'échantillon HAp-8 pourtant peu actif et de rapport Ca/P=1.63 va présenter une sélectivité en $C_{\geq 4}$ très proche de celle de la référence. Ce comportement inattendu soulève la question de l'impact de la morphologie des matériaux : on rappelle que ce matériau présente également une morphologie différente de celles des HAp classiques soit des particules beaucoup plus petites que les bâtonnets allongés standards.

c. Echantillons de morphologies différentes

Du fait des observations précédentes on a donc examiné un certain nombre d'échantillons qui présentent une morphologie différente de celle des HAp classiques. En plus de l'échantillon HAp-8 discuté précédemment on va donc s'intéresser au cas de la HAp-10 qui présentait des particules de formes et de tailles standard mais bien séparées les unes des autres (ce qui s'est traduit par une activité augmentée en MBOH), la HAp-27 préparée en vasque clos mais en présence d'urée qui présente un rapport Ca/P=1.68 mais qui présente surtout des particules de petite taille et légèrement sphériques, la HAp-28 également préparée en vasque clos en présence d'ammoniaque qui est un matériau relativement peu stœchiométrique (Ca/P=1.61) en plus de petites particules, et enfin, l'échantillon HAp-32 synthétisé en présence d'acide aminé, qui est sous stœchiométrique (Ca/P=1.59) et qui présente également des particules très petites (25-50 nm).

Si on compare la conversion en EtOH avec la conversion en MBOH divisée par 4, on observe qu'on retrouve les mêmes tendances qu'en MBOH. En outre, indépendamment du ratio Ca/P, l'échantillon présentant des .particules grandes et séparées (HAP-10), est plus active que la HAP de référence (bâtonnets de ~ 100- 300 nm), et surtout, on a une conversion très faible en éthanol pour tous les échantillons présentant des particules de petites tailles (**Figure VI-**).

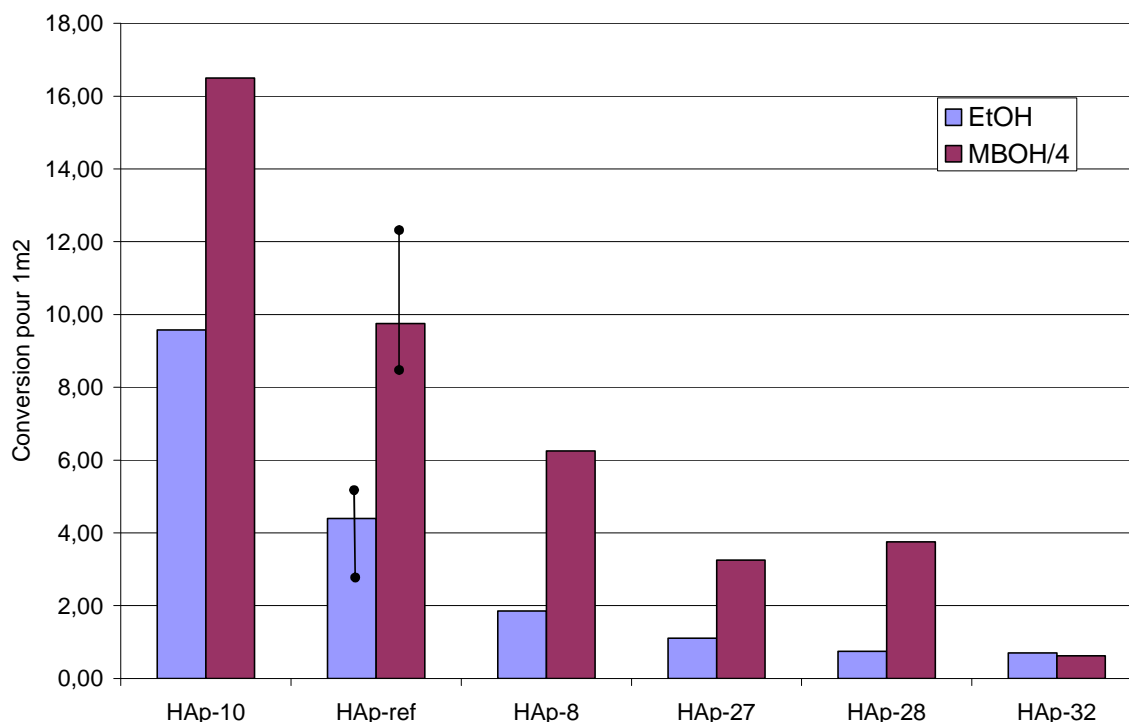
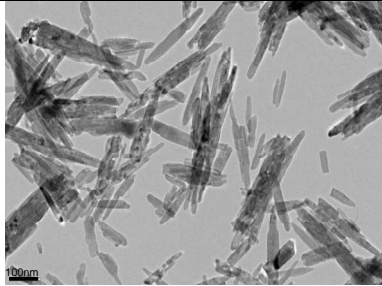
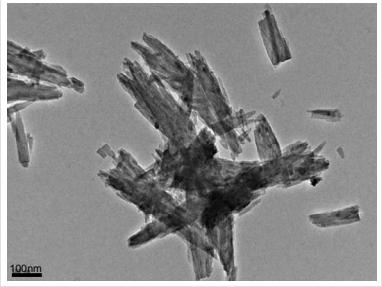
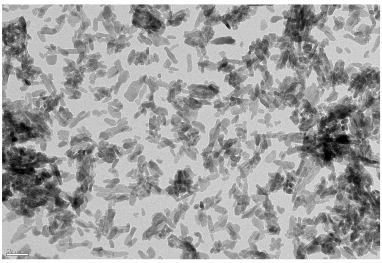
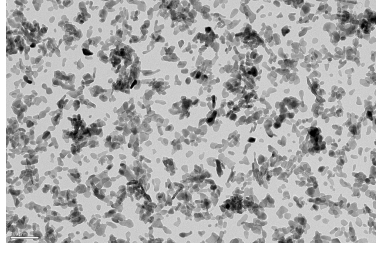



Figure VI-4 : Conversion en EtOH (lilas) et en MBOH (violet) pour 1 m² de surface introduite pour des HAp de morphologies variables. Les barres d'erreur prennent en compte la dispersion des résultats sur plusieurs échantillons.

Néanmoins on a vu dans la section précédente avec l'échantillon HAp-8 que, pour la réaction de conversion de l'EtOH, c'est aussi sur la sélectivité que sur la conversion que la morphologie pourrait avoir un impact. On va donc comparer les différentes sélectivités en C_{≥4} et en butanol de ces échantillons en regard de leur morphologie (**Tableau VI-3**).

La HAp-10 malgré un niveau de conversion très supérieur à celui de la référence va présenter une sélectivité en butanol très proche de celle de la HAp-ref. D'après l'analyse des données discutées dans le chapitre II, on avait souligné qu'une exposition importante des faces (100) résultait en une augmentation de la conversion en MBOH. Une telle augmentation de la basicité se traduit également par une augmentation de la conversion en EtOH. Par contre, la comparaison des sélectivités obtenues pour HAP-10 et la référence (**Tableau VI-4**), semblerait indiquer que l'aspect « séparation des particules » ne semble pas avoir d'impact important sur la sélectivité.

Chapitre VI : Application à la réaction de Guerbet

| Nom | Conversion brute (Conversion EtOH 1m ²) | Sél. en butanol | Sél. en C _{≥4} | inconnu | Ca/P | Morphologie |
|---------|--|-----------------|-------------------------|---------|------|---|
| HAp-10 | 20 (9.57) | 59 | 68 | 27 | 1.67 |  |
| HAp-ref | 9.3 (4.39) | 59-72 | 65-77 | 16-28 | 1.67 |  |
| HAp-8 | 10 (1.85) | 57 | 64 | 31 | 1.63 |  |
| HAp-27 | 4.8 (1.1) | 34 | 37 | 54 | 1.68 |  |
| HAp-28 | 3.4 (0.75) | 42 | 48 | 45 | 1.61 |  |

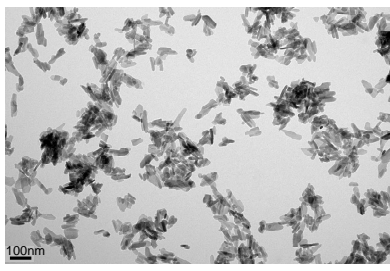
| | | | | | | |
|--------|------------|----|----|----|------|---|
| HAp-32 | 3.3 (0.70) | 27 | 33 | 55 | 1.59 |  |
|--------|------------|----|----|----|------|---|

Tableau VI-3 : Conversion (%) Sélectivité en n-butanol et en C_{≥4} (%) de HAp de morphologies variées et d'une OCP

L'échantillon HAp-32 est intéressant car il permet de répondre à une question posée précédemment : en effet une des hypothèses formulées pour expliquer la sélectivité nulle de la Mg_{1.54}-HAp était que son rapport Ca/P avait atteint une valeur critique pour laquelle la quantité de sites basiques serait trop faible pour initier l'activation de l'EtOH selon la voie basique conduisant in fine à la formation de C_{≥4}. Cette hypothèse semble infirmée, puisque la HAp-32 dont le rapport Ca/P est égale à 1.59 (soit exactement similaire à celui de la Mg_{1.54}-HAp) présente une sélectivité en C_{≥4} de 33%. Cette sélectivité est certes abaissée ce qui est cohérent avec l'abaissement de la stœchiométrie mais n'est pas nulle. De ce fait, le l'absence totale de sélectivité en C_{≥4} pour la Mg_{1.54}HAp serait plutôt liée à une inaptitude inhérente à la structure de la whitlockite – dépourvue d'OH- à former du n-butanol. Ainsi, il semblerait que de la même manière qu'on a souligné l'importance de la présence d'OH dans la phase active pour l'obtention d'une bonne activité basique, la présence d'OH soit aussi un élément clé de la bonne sélectivité.

Pourtant, paradoxalement, la taille des particules ne semble pas non plus être l'élément le plus impactant pour la sélectivité. Cette observation est confirmée par l'échantillon HAp-28 qui présente des particules de très petite taille qui vont évidemment conduire à une conversion très basse (0.70%) mais qui ne diminuent que relativement peu la sélectivité en butanol. Un autre paramètre de forme de ces particules pourrait il jouer un rôle déterminant? De fait lorsque l'on considère l'échantillon HAp-27, malgré son caractère stœchiométrique on trouve non seulement une activité basse, ce qui est cohérent avec les tendances observées en MBOH, mais également une diminution de la sélectivité plus importante que celle reportée pour la HAp-28. Or la HAp-27 va présenter des particules certes courtes, comme la HAp-28 mais beaucoup plus arrondies probablement du fait du changement de base entre ces deux synthèses. On peut donc se demander si les faces exposées pour ces deux synthèses sont exactement les mêmes et si cela peut influencer la sélectivité.

Si les facteurs stœchiométrique ($\text{Ca/P} < 1.67$) et morphologique (diminution de la taille des particules) qui sont, en MBOH, classiquement responsables d'une diminution de l'activité basique ont une influence sur le taux de conversion de l'EtOH, leur influence sur la sélectivité de cette réaction n'est pas aussi évidente.

Les matériaux exposant des particules en forme de bâtonnet auront une sélectivité en $\text{C}_{\geq 4}$ allant de 33 à 68% et ce, quelle que soit la longueur des bâtonnets ou la stœchiométrie des HAp. Des études d'échantillons de morphologies plus variées seraient nécessaires pour discuter de l'influence respective des différentes faces exposées.

Par ailleurs on propose que la sélectivité en $\text{C}_{\geq 4}$ nulle de la OCP et de la $\text{Mg}_{1.54}\text{HAp}$ serait plutôt liée à la présence d'autres phases qui sont dépourvues d'OH basiques.

d. Echantillons sur-stœchiométriques

Intéressons nous maintenant à ce qui se passe dans le cas d'échantillons sur-stœchiométriques. On a considéré plusieurs échantillons de rapport $\text{Ca/P} > 1.75$ et un échantillon de rapport $\text{Ca/P} = 1.70$ (HAp-23). La **figure VI-6** met en évidence deux comportements différents pour les échantillons de forte sur-stœchiométrie ($\text{Ca/P} > 1.75$) d'une part et de faible sur-stœchiométrie ($1.67 < \text{Ca/P} < 1.75$) d'autre part.

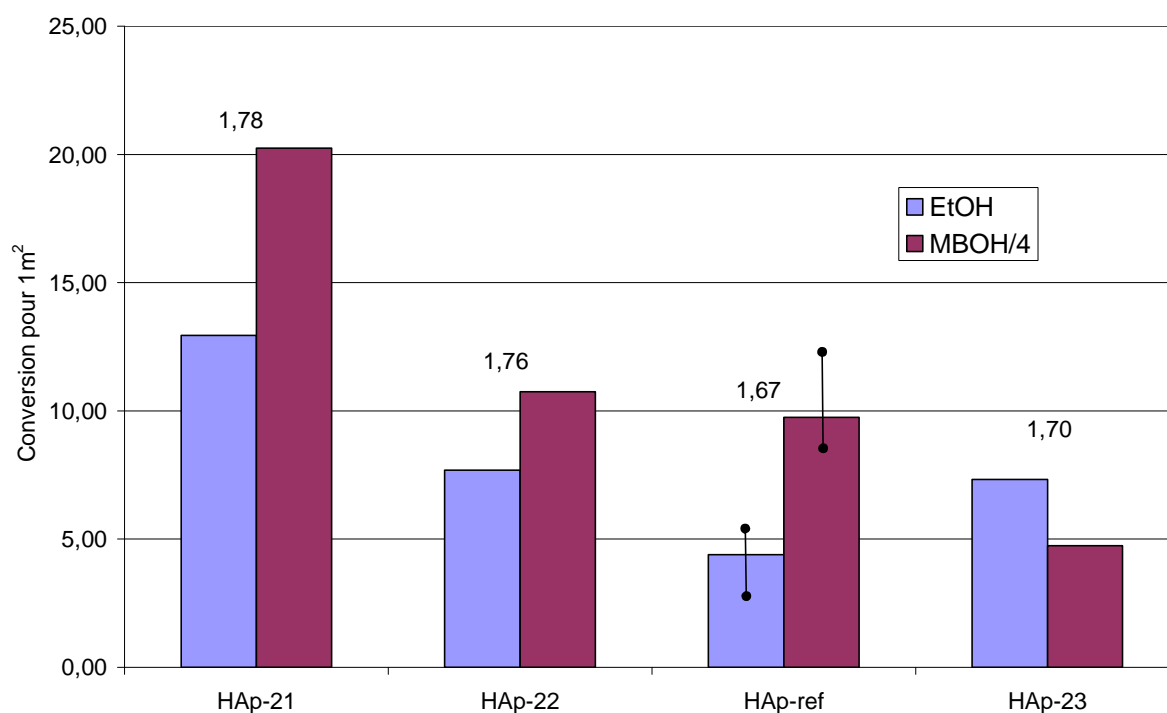


Figure VI-3 : Conversion en EtOH (lilas) et en MBOH (violet) pour 1 m² de surface introduite pour des HAp de sur-stœchiométrie variable. Les barres d'erreur prennent en compte la dispersion des résultats sur plusieurs échantillons.

Qu'il s'agisse des matériaux stœchiométriques (référence) et de haute sur-stœchiométrie ($\text{Ca/P} > 1.75$), on trouve une tendance concordante entre l'évolution de la conversion en EtOH au regard de celle en MBOH. De fait on confirme qu'un haut rapport Ca/P (> 1.75) renforce la basicité et la conversion en EtOH. A l'inverse dans le cas d'une sur-stœchiométrie plus faible ($1.67 < \text{Ca/P} \leq 1.71$), si la conversion en MBOH est plus faible que celle des échantillons stœchiométriques (HAp-ref), elle est comparativement moins diminuée en éthanol qu'en MBOH.

| Nom | Conversion brute % (Conversion EtOH 1m^2) | Sélectivité en butanol % | Sélectivité en $\text{C}_{\geq 4}$ % | Inconnu | Rendement en butanol | Ca/P |
|---------|--|--------------------------|--------------------------------------|---------|----------------------|------|
| HAp-21 | 23.3 (12.9) | 41 | 50 | 45 | 9.55 | 1.78 |
| HAp-22 | 18.2 (7.7) | 58 | 60 | 33 | 10.59 | 1.76 |
| HAp-23 | 13 (7.3) | 63 | 72 | 19 | 8.19 | 1.70 |
| HAp-ref | 9.3 (4.39) | 59-72 | 65-77 | 19-28 | 3-12 | 1.67 |

Tableau VI-4 : Sélectivité en n-butanol et en $\text{C}_{\geq 4}$ de HAp de sur-stœchiométriques

Le **Tableau VI-4** montre que tous les échantillons sur-stœchiométriques ($\text{Ca/P} > 1.76$) présentent bien une conversion en EtOH largement supérieure à celle d'une HAp classique. Toutefois leur sélectivité en n-butanol est soit identique (faible sur-stœchiométrie) soit plus basse que celle de la HAp-ref. On ne peut pas exclure que l'activité plus importante observée pour $\text{Ca/P} > 1.75$ favorise les réactions secondaires qui produiraient des produits plus lourds que nous n'arrivons pas à analyser dans nos conditions. De fait on voit également que la sélectivité en produit inconnu est relativement haute pour la HAp-21 qui présente une activité presque 4 fois supérieure à celle de la HAp-ref. A l'inverse, l'échantillon HAp-23 malgré une conversion deux fois supérieure à celle de la HAp-ref (contrairement à ce qui est observé en MBOH) présente une sélectivité en n-butanol qui reste élevée et le déficit de l'ordre de celui des matériaux standards.

Toutefois, pour rationaliser ces résultats, on ne peut pas non plus exclure un effet relatif aux deux causes différentes de la sur-stœchiométrie, à savoir la présence d'un mélange HAp/ CaO-Ca(OH)_2 pour les échantillons de haute sur-stœchiométrie et une substitution par des carbonates pour celui de sur-stœchiométrie plus modérée. En effet d'après la littérature[7], le CaO montre une sélectivité en butanol très faible, aussi une diminution de la

sélectivité en butanol des échantillons de $\text{Ca/P} > 1.75$ pourrait également être liée à la présence d'une autre phase au calcium.

Pour trancher il conviendra de comparer tous ces matériaux à iso-conversion afin de pouvoir réellement comparer les sélectivités en $\text{C}_{\geq 4}$.

Quoiqu'il en soit, toutes les HAp sur-stœchiométriques sont intéressantes en termes de rendement puisqu'elles présentent une activité relativement haute qui compense leur manque de sélectivité en n-butanol (**Tableau VI-4**).

Si une forte sur-stœchiométrie permet d'obtenir des taux de conversion en EtOH beaucoup plus importants, en revanche elle n'a pas un effet bénéfique sur la sélectivité en $\text{C}_{\geq 4}$ soit du fait de l'intervention de réactions secondaires qui, dans nos conditions, font augmenter le déficit, soit du fait d'une possible intervention d'un mélange avec une phase CaO-Ca(OH)_2 qui pourrait conduire à une moins grande sélectivité.

Dans le cas d'une sur-stœchiométrie modérée, il semblerait que l'impact négatif sur le niveau de conversion soit moins important qu'en MBOH. Si on imagine que la cause principale de cette sur-stœchiométrie est la substitution par des ions carbonate, se pose la question de l'impact de la carbonatation sur la réaction de conversion de l'EtOH.

Toutefois la sur-stœchiométrie dans son ensemble semble bénéfique en termes de rendement et le développement et la compréhension de matériaux de rapport $\text{Ca/P} > 1.67$ devront donc être approfondis.

e. Echantillons Substitués

Il apparaît donc que bien qu'en termes de conversion, les tendances générales observées en MBOH vont se retrouver en EtOH (un échantillon peu actif en MBOH sera également peu actif en EtOH et vice versa), il est difficile de faire des prédictions en termes de sélectivité. Aussi nous sommes nous intéressés à l'impact de la substitution sur la réaction de conversion de l'EtOH. A part la HAp substituée au Zinc ($x=1.54$) pour laquelle il n'existe pas d'échantillon stœchiométrique, les HAp au Sr ($x=1.54$) et au Mg ($x=0.25$ et 0.75) ont été choisies stœchiométriques et de morphologie proche de celle de la HAp-ref (Ca-HAp). L'idée est d'essayer d'observer l'impact de la substitution s'affranchissant de celui des paramètres de structure et de stœchiométrie.

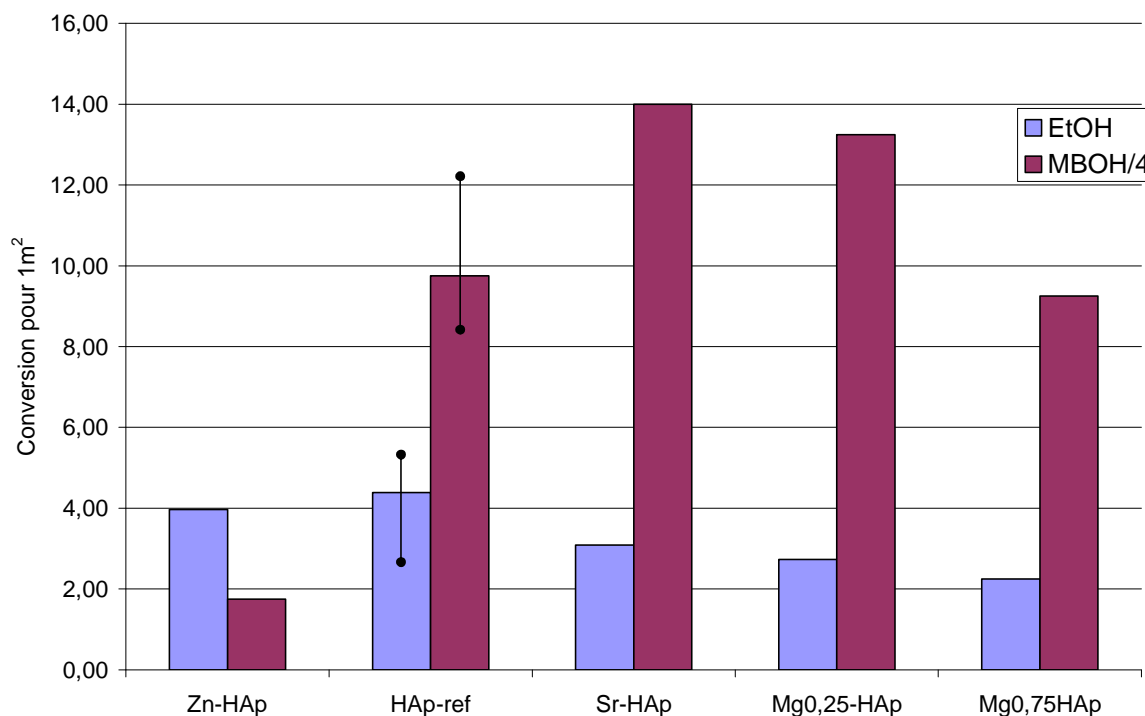


Figure VI-4 : Conversion en EtOH (lilas) et en MBOH (violet) pour 1 m² de surface introduite pour des HAp substituée au Zn, Sr et Mg. Les barres d'erreur prennent en compte la dispersion des résultats sur plusieurs échantillons.

Contrairement à ce qui a été reporté dans les sections précédentes, dans le cas des HAp substituées, les tendances de conversion observées en MBOH ne se retrouvent pas du tout en EtOH (**Figure VI-4**). Premièrement on n'observe pas d'effet bénéfique du Sr sur le niveau de conversion en éthanol comme c'était le cas en MBOH, avec une conversion même légèrement diminuée par rapport à l'échantillon de référence. De même, les deux échantillons Mg-HAp qui présentent une activité soit similaire à l'échantillon Ca en MBOH (Mg_{0.75}-HAp) soit supérieure (Mg_{0.25}-HAp) vont présenter une activité en EtOH légèrement abaissée. A l'inverse, l'échantillon au Zn qui, du fait d'une déstabilisation très importante de structure HAp (Ca/P=1.60, particules très petites), conduisait à une très faible activité en MBOH, est en EtOH relativement actif. Qu'en est-il de la sélectivité de ces échantillons ?

Dans le cas de la Sr-HAp contrairement à ce que nous observons (**tableau VI-6**), la littérature rapporte que pour un taux de conversion brut de 7.6% l'adjonction de Sr fait augmenter la sélectivité en n-butanol qui passe de 70% pour une Ca-HAp à 80% pour une HAp complètement substituée au Sr (Sr₁₀(PO₄)₆(OH)₂) [9] Une des raisons qui pourrait néanmoins expliquer cette différence avec nos résultats serait le temps de contact. En effet, les auteurs expliquent que la sélectivité en butanol va augmenter avec le temps de contact jusqu'à une valeur de 65 h.g.mol⁻¹ puis va diminuer à nouveau. Or notre temps de contact est de 9

h.g.mol^{-1} ce qui est significativement plus bas que leur valeur. Néanmoins on peut signaler que pour atteindre ces temps de contact les auteurs ont du utiliser des masses de catalyseur allant de 500 mg à 4 g ce qui est beaucoup trop important par rapport aux masses obtenues par nos synthèses.

| Nom | Conversion brute (Conversion EtOH 1m^2) | Sél. en butanol % | Sél. en $\text{C}_{\geq 4}$ % | Sél.en acétaldéhyde % | Rendement en butanol % | Inconnu % | Ca/P |
|-------------------|--|-------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------|------|
| Zn-HAp | 23 (3.97) | 27 | 40 | 21 | 6.16 | 38 | 1.60 |
| HAp-ref | 9.3 (4.39) | 59-72 | 65-77 | 6-8 | 3-12 | 16-28 | 1.67 |
| Sr-HAp | 5.1 (3.09) | 50 | 54 | 11 | 2.5 | 35 | 1.68 |
| Mg- $_{0.25}$ HAp | 5.9 (2.73) | 55 | 57 | 8 | 3.25 | 34 | 1.67 |
| Mg- $_{0.75}$ HAp | 3.6 (2.25) | 34.4 | 37 | 17 | 1.13 | 38 | 1.68 |

Tableau VI-5 : Sélectivité en n-butanol et en $\text{C}_{\geq 4}$ de Sr-HAp, Mg-HAp et Zn-HAp

Si l'on voit que tous les échantillons substitués vont se montrer moins sélectifs en butanol et plus sélectifs en acétaldéhyde que la Ca-HAp, c'est surtout le cas de la Zn-HAp dont la sélectivité en butanol n'est que de 27 % et celle en acétaldéhyde de 21% soit trois fois plus que la Ca-HAp mais aussi deux fois plus que les autres HAp substituées. De plus l'écart entre la sélectivité en butanol et celle en $\text{C}_{\geq 4}$ (11%) est beaucoup plus important pour cet échantillon que pour les autres. Par ailleurs contrairement aux autres échantillons la Zn-HAp va produire de petites quantités d'éthylène. La réunion de toutes ces informations montre clairement que la Zn-HAp est beaucoup moins sélective qu'une HAp classique et va présenter un comportement qui serait plutôt intermédiaire entre une HAp et du ZnO[6].

Pour les Mg-HAp, on constate deux types de comportement : pour la substitution à plus faible teneur en magnésium, ($x=0.25$), la sélectivité en n-butanol n'est que peu voire pas abaissée ce qui est cohérent avec ce qui a été observé dans le chapitre III, à savoir qu'une substitution $x < 1$ en Mg n'impactait que très peu la structure ce qui laisserait supposer un comportement assez proche de celui de la HAp-ref. Toutefois, pour une substitution de $x=0.75$, contre toute attente, on voit que la sélectivité en n-butanol est abaissée et la sélectivité en acétaldéhyde augmentée. Comme pour la Zn-HAp, le comportement de cette Mg-HAp pourrait alors être rapproché de celui de MgO [6].

Bien qu'on puisse faire remarquer que, d'après l'étude présentée dans le chapitre III, l'échantillon $Mg_{0.75}$ -HAp présente des cations Mg et Ca en surface et qu'il serait intéressant d'évaluer l'exposition des cations dans le cas de $HAp_{0.25}$ HAP, les adsorptions de CO à la surface des Sr-HAp et Zn-HAp ont révélé l'absence de cation en surface. On ne peut donc pas à priori incriminer une influence induite par la présence de nouveaux cations acides de Lewis en surface. Une autre hypothèse qui pourrait être avancée pour expliquer la sensibilité particulière de la réaction de transformation de l'EtOH à la substitution, même à des taux aussi bas que $x=0.75$, serait un impact d'origine structurale. Ainsi on peut proposer que la substitution par des cations de taille différente entraîne une certaine distorsion de l'organisation des cations au sein des colonnes qui pourrait interférer avec certaines propriétés des HAp, notamment en termes de mobilité des protons le long de ces colonnes. De fait plus la taille du cation substituant sera différente de celle du calcium et plus la distorsion sera importante. De même plus le taux de substitution sera élevé plus l'impact sera important.

De fait le Mg et le Zn qui présentent une différence assez importante de taille avec le Ca (0.072 et 0.074 nm respectivement contre 0.1 nm), lorsqu'ils sont substitués en grande quantité présentent des sélectivités en $C_{\geq 4}$ très faible. Pour une faible substitution (donc peu de distorsion) ou un cation de taille plus proche de celle du Ca tel que le Sr (0.11 nm) l'impact est grandement diminué. Aussi il faudrait étudier l'influence des substitutions sur les propriétés de conduction ionique des HAp.

f. Bilan

La **figure VI-8** résume les tendances observées, à savoir une relativement bonne adéquation entre le niveau de conversion en éthanol et la basicité de la surface mesurée par la réaction de conversion basique du MBOH en acétone et acétylène pour nombre de matériaux de stœchiométrie et de morphologie variables.

Pour les matériaux stœchiométriques et de haute sur-stœchiométrie ($Ca/P > 1.75$), on trouve un bon accord entre leur comportement en MBOH et celui en éthanol ce qui se traduit par une certaine linéarité entre ces deux conversions.

Dans le cas d'une sur stœchiométrie plus faible, si la conversion en MBOH est plus faible que celle des échantillons classiques elle est en revanche relativement importante en EtOH. De même pour les échantillons sous-stœchiométriques, la corrélation entre activité en EtOH et celle en MBOH est en moins bonne adéquation : ces échantillons qui présentent tous une activité similaire en MBOH sont plus ou moins actifs en EtOH, peut-être du fait de propriétés acides variées (cf OCP, HAp-8 ou Mg-HAp)

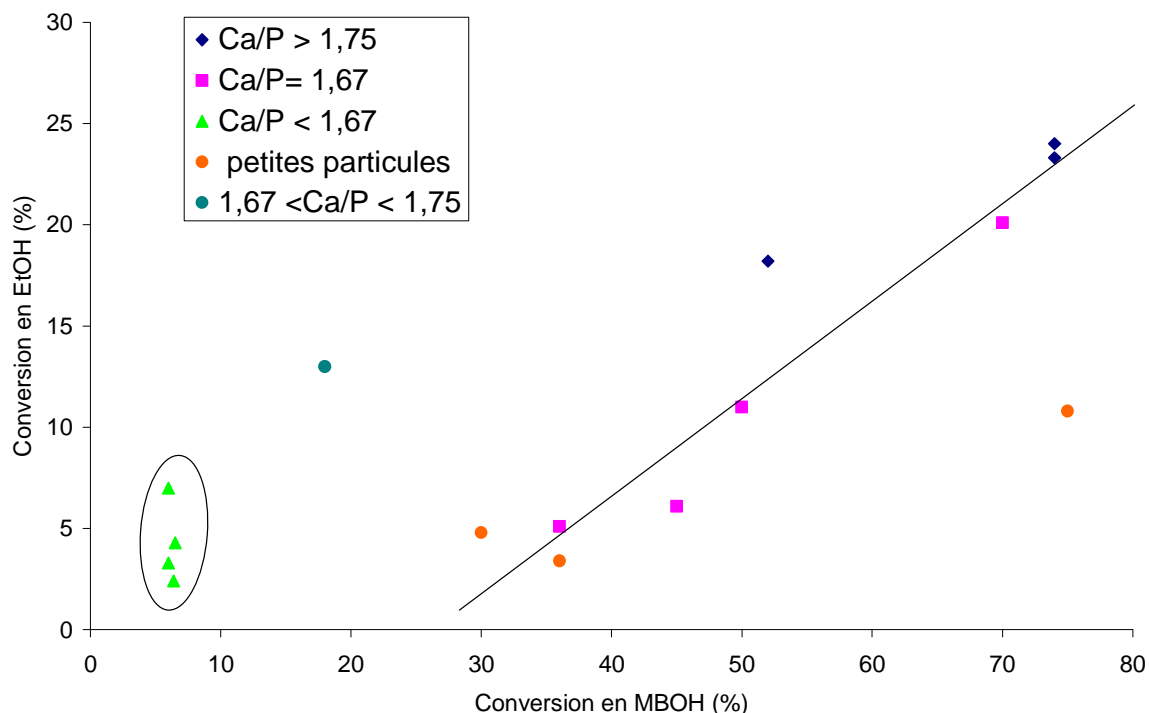


Figure VI-5 : Evolution de la conversion en éthanol en fonction de la basicité des matériaux évaluée dans le test de conversion du MBOH.

A l'opposé les matériaux présentant de petites particules, stœchiométriques ou non, semblent avoir une activité plus importante en relatif en MBOH qu'en EtOH. Si pour les deux réactions, l'exposition de plans (100) semble importante vis-à-vis de la conversion, l'analyse des paramètres influençant la sélectivité apparaît moins évidente et pose la question de l'influence respective des différentes faces exposées.

Dans le cas de HAp stœchiométriques, si le taux de conversion observé en éthanol suit bien les tendances de celui observé en MBOH, la sélectivité en $C_{\geq 4}$ et en butanol semble dépendre d'autres facteurs. Cette observation est confirmée par l'étude de HAp sous-stœchiométriques. En effet, le rapport Ca/P qui détermine la proportion relative de site acides et basiques de la HAp et qui de fait gouverne la réactivité basique en MBOH a toujours un impact sur le taux de conversion de l'EtOH mais ne peut pas être corrélé simplement à la sélectivité, bien qu'une diminution (plus ou moins importante) de cette sélectivité soit observable. En somme, si un abaissement de la stœchiométrie et une diminution de la taille des particules entraînent une diminution du nombre de site basiques, faisant ainsi diminuer le taux de conversion en EtOH, en revanche les sites qui vont permettre d'une part la

condensation aldolique et d'autre part l'hydrogénation en butanol semblent, eux, beaucoup moins affectés par ces paramètres.

En revanche, ces derniers semblent sensibles à la fois à la forme des particules et à l'implication d'autres phases, qui sont par ailleurs dépourvues d'OH.

Par ailleurs, les HAp sur-stœchiométriques sont intéressantes en termes de rendement puisqu'elles présentent une activité relativement haute qui compense leur manque de sélectivité en n-butanol.

A l'inverse on peut noter que la substitution par d'autres cations n'a pas un impact positif sur la conversion et la sélectivité de cette réaction. Si dans le cas de la Zn-HAp on peut soupçonner un mélange ZnO/HAp qui expliquerait une diminution de la sélectivité en butanol, dans le cas de Sr-HAp comme des Mg-HAp rien ne laisse supposer l'intervention d'une autre phase. Cela pose quand même à nouveau la question l'implication des cations, qui bien qu'inaccessibles en surface pour la plupart des échantillons semblent avoir un impact sur la sélectivité de notre réaction, peut-être du fait de modifications de propriétés massiques, telle que la conduction ionique.

Pour essayer de comprendre ces phénomènes on va maintenant s'intéresser au mécanisme proposé pour la formation du n-butanol sur les HAp pour tenter de rationaliser toutes ces observations.

E- Mécanisme de formation du n-butanol

Jusqu'à présent, nous avons donc vu que la seule basicité ne suffit pas à expliquer la formation de n-butanol et que l'obtention de ce produit est conditionnée à d'autres facteurs que la seule force ou quantité des sites basiques du matériau. En effet, l'hydrotalcite qui montre une activité basique très importante produira presque exclusivement de l'acétaldéhyde. Il est également clair que la HAp est un système particulièrement performant pour la conversion en n-butanol et ce sans adjonction de fonction métallique hydrogénante. Pour essayer de comprendre ce qui peut-être mis en jeu dans la formation de butanol on va s'intéresser aux mécanismes proposés dans la littérature puis les confronter aux informations que les chapitres précédents nous ont permis d'obtenir sur ces systèmes.

a. Littérature

a-1 Mécanisme proposé

Pour essayer de rationaliser la formation de butanol, Tsuschida [7] a proposé un mécanisme en 4 étapes faisant intervenir la paire acide base Ca-PO_4^{3-} .

1) Dans une première étape l'éthanol se dissocie sur le calcium et un oxygène d'un PO_4^{3-} pour former un acétaldéhyde (**figure VI-9**) :

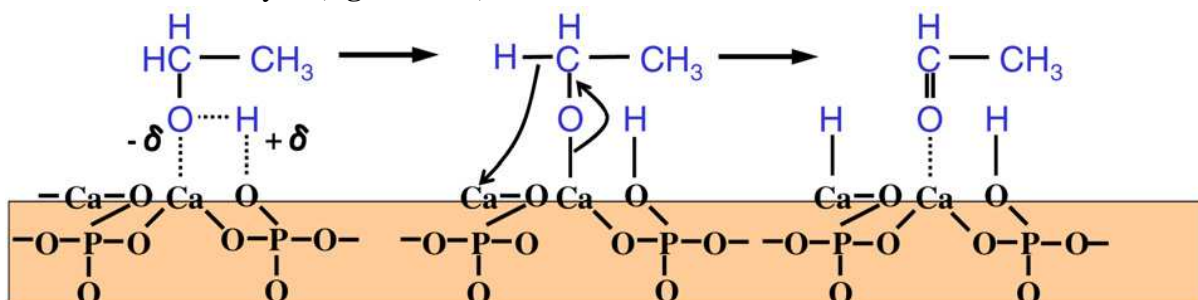


Figure VI-6 : Activation de l'éthanol et formation d'acétaldéhyde [7]

2) L'acétaldéhyde réagit ensuite avec une autre molécule d'acétaldéhyde pour donner un aldol comme le montre la **figure VI-10** :

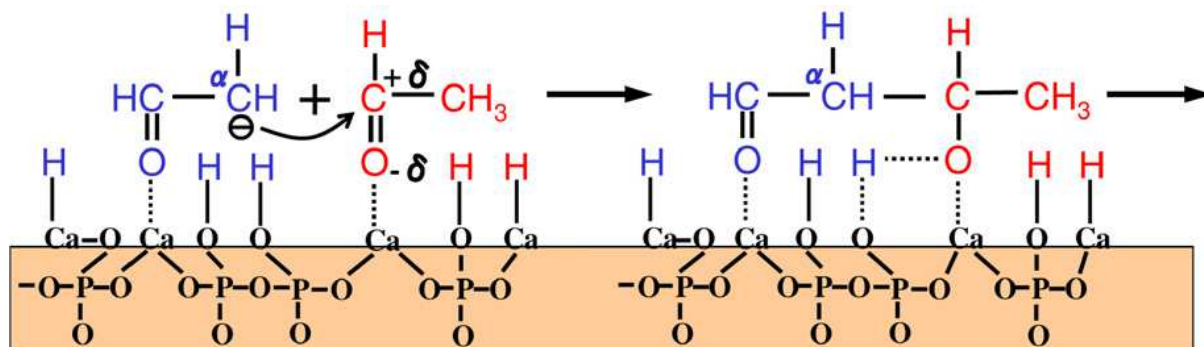


Figure VI-7 : Condensation aldolique [7]

3) L'aldol est transformé en enal par déshydratation (**figure VI-11**) :

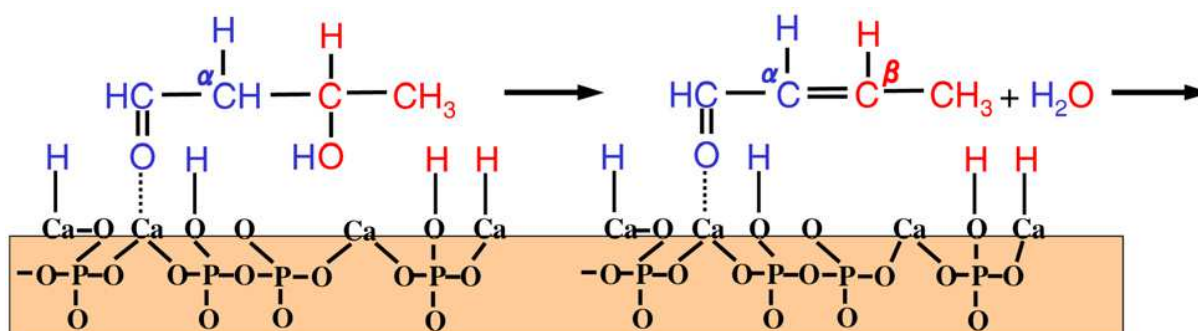


Figure VI-8 : Déshydratation de l'aldol pour former un enal [7]

4) Enfin l'enal va être hydrogéné en butanol par les 4 hydrogènes générés par l'adsorption dissociative de l'éthanol au cours des étapes 1 et 2 (**figure VI-12**) :

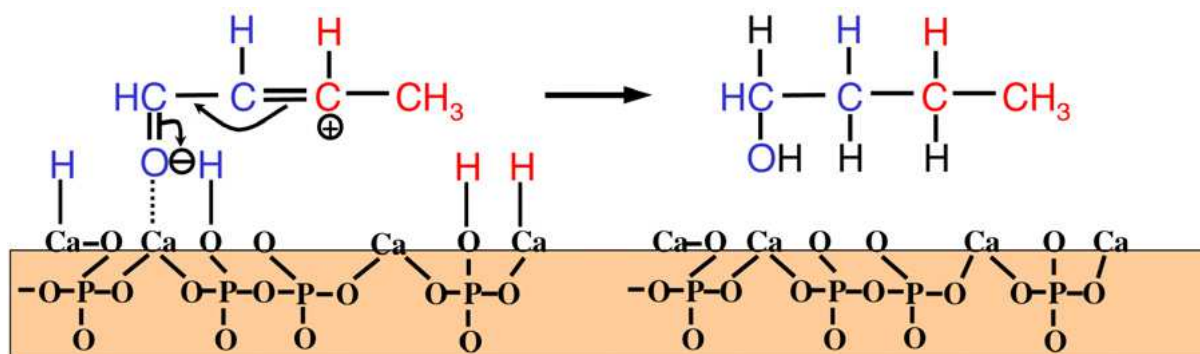


Figure VI-9 : Hydrogénation de l'enal insaturé [7]

C'est le mécanisme que ces mêmes auteurs proposent également sur MgO (**figure VI-13**), ce qui expliquerait que le MgO présente une certaine sélectivité en butanol, mais ils indiquent qu'un hydrogène adsorbé sur MgO diffère légèrement de celui d'un hydrogène adsorbé sur une HAp.

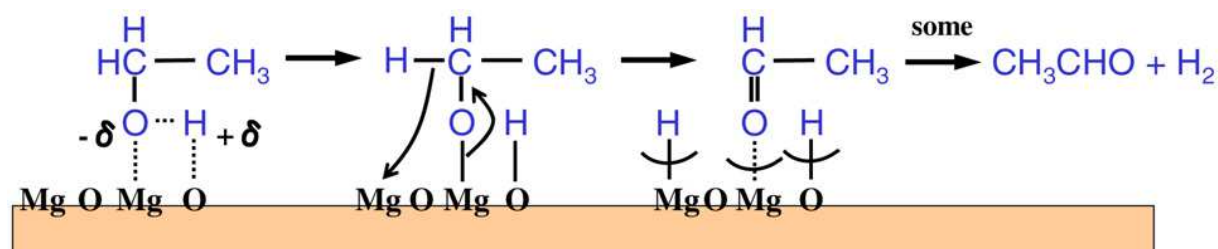


Figure VI-10 : Mécanisme de déshydrogénation de l'éthanol sur MgO[7]

En effet, d'après eux, la distance Mg-O (0.210 nm) étant plus courte que celle qui existe entre Ca et l'oxygène d'un PO_4^{3-} (0.239 et 0.240nm), dans le cas du MgO les hydrogènes issus de la déprotonation de l'EtOH en aldéhyde vont être en mesure de migrer pour former du H_2 qui va désorber en phase gaz[7].

a-2 Problèmes posés par ce mécanisme

Le problème majeur que pose ce mécanisme réside dans la nature des sites actifs proposés Ca et PO_4^{3-} . En effet nos précédentes études d'adsorption de CO à la surface de HAp ont révélé que les ions calcium ne sont pas systématiquement accessibles en surface. Or si l'on regarde le cas de la HAp-3 qui présente une conversion brute en EtOH de 20% et une sélectivité de 59% en butanol, et qui ne présente pas de calcium en surface, il devient difficile d'expliquer comment cette HAp, privée de ses sites acides -pourtant nécessaire aussi bien à la stabilisation de l'EtOH déprotoné dans l'étape 1, que dans la condensation aldolique de l'étape 2- peut présenter une aussi bonne sélectivité en butanol. De même la HAp-2 qui n'expose pas de calcium en surface, montre une sélectivité en butanol de 72%. De fait, ces

observations semblent exclure le calcium comme site acide impliqués dans la voie conduisant à la formation de n-butanol.

De la même façon, l'adsorption d'acétylène suivie par DRIFT a révélé que les PO_4 de la HAp ne semblent pas perturbés par l'interaction avec des sondes protiques. Aussi il est difficile d'envisager leur implication dans l'étape basique de déprotonation de l'EtOH.

Un argument supplémentaire allant à l'encontre de l'implication des sites actifs proposés par Tsuchida est que l'explication avancée pour justifier que la HAp va être en mesure de produire sélectivement plus de butanol que le MgO est basée sur une question de distance cation-oxygène. Or comment expliquer dès lors que le CaO n'en produise pas compte tenu que la distance Ca-O de 0.240 nm [10] est identique à celle qui existe entre l'ion Ca et l'oxygène d'un PO_4^{2-} (0.239 et 0.240 nm)[7]. Sur cette seule base il serait également difficile d'expliquer pourquoi la paire Ca-O ne permettrait pas la condensation aldolique de l'étape 2 alors que la paire Ca-OPO₃²⁻ pourtant quasi similaire n'en serait pas capable.

C'est pour ces raisons que nous allons considérer d'autres possibilités pour expliquer la grande propension des HAp à former des $\text{C}_{\geq 4}$ contrairement aux autres oxydes basiques.

b. Proposition

On rappelle que la HAp possèdent deux sites basiques potentiels : les PO_4 et le OH. En plus du fait que les PO_4 ne semblent pas perturbés par des sondes protiques, contrairement à la contribution des hydroxyles de surface, la comparaison avec des matériaux possédant des groupements PO_4 mais dépourvus d'hydroxyle a permis de conclure qu'en l'absence d'OH l'activité catalytique est presque nulle. A ceci s'ajoute le fait qu'une substitution au Sr qui, du fait de la capacité de HAp à accommoder de grandes quantités de Sr, permet de garder des matériaux stœchiométriques, va conduire à une augmentation de l'activité en MBOH. Cela laisse supposer un effet du Sr. En l'absence d'un rôle direct en tant que acide de Lewis, les cations strontium ayant été montré inaccessibles à la sonde CO, on peut supposer un effet induit sur les OH voisins ce qui irait une fois de plus dans le sens d'une implication des OH en catalyse. Par ailleurs, l'adsorption de molécules sonde protiques telles que l'acétylène sur des surfaces non deutérées a mis en évidence une perturbation des hydroxyles superficiels à la fois dans une interaction de type σ , mais aussi via une interaction de type IV associant une interaction avec une paire acide base, l'acide impliqué étant des POH superficiels. Il est donc raisonnable de penser que les OH sont impliqués en tant que sites basiques de la HAp.

Pour ce qui est des sites acides, ici encore deux possibilités sont à priori envisageables : les Ca qui présentent une acidité de Lewis, et les PO-H qui présentent une

acidité de Brønsted. Or sachant que l'adsorption de sonde d'acidité de taille variée a montré que les cations calcium n'étaient pas systématiquement présents à la surface des HAp et que cette non-exposition ne semble pas avoir d'impact sur la sélectivité ou le taux de conversion de la réaction, les PO-H apparaissent comme des candidats de plus en plus probables. De fait, la deutération sélective ayant permis de distinguer les contributions de surface de celles de cœur, l'adsorption de sondes protiques a révélé que les P-OH comme les hydroxyles étaient toujours impliqués dans une interaction en surface avec une molécule protique.

Toutes ces conclusions vont toutes dans le sens de l'implication d'une paire acide base hydroxyle-P-OH ce qui rendrait ce système relativement atypique par rapport aux autres matériaux basiques type oxyde ou oxyde mixte.

Une fois la paire acide base établie, comment dès lors justifier l'aptitude spécifique des HAp à initier l'étape de condensation aldolique ainsi que les capacités d'hydrogénation du matériau ?

On peut proposer que l'aptitude à passer de l'acétaldéhyde à l'aldol puisse dépendre de la balance acido-basique du matériau considéré. De fait il a plusieurs fois été fait mention dans la littérature que la sélectivité dans la réaction de condensation de l'acétaldéhyde va être très dépendante de l'acidité et de la basicité des catalyseurs[11],[12] puisque cette réaction a besoin à la fois de sites acides et basiques pour fonctionner. On peut également mentionner que dans le cas de zéolithe acide (type H-ZSM-5) le mécanisme proposé pour expliquer la formation de crotonaldéhyde (soit l'énal de l'étape 3 du mécanisme nécessaire à la formation de butanol) passe par une activation par des sites acides de Brønsted de l'acétaldéhyde.[13] . C'est aussi ce qui est proposé dans le cas de cette même condensation sur SiO₂ où les groupements silanols sont les sites acides qui vont promouvoir la condensation aldolique.[14] Dans certain cas il est aussi évoqué une co-action des sites de Lewis et des sites de Brønsted comme c'est le cas pour le système ZrO₂/SiO₂ où l'activation de la première molécule d'acétaldéhyde se fait sur la paire acide de Lewis Zr- base faible O et la protonation de la deuxième molécule d'acétaldéhyde réactive se fera sur les sites de Brønsted de SiO₂[12].

On voit donc que la présence de sites de Brønsted semble très importante pour la formation de crotonaldéhyde et autres produits secondaires et que l'implication, dans les HAp, d'une paire acide de Brønsted- base de Brønsted pourrait permettre ce qu'une paire plus forte type acide de Lewis / base de Brønsted (Ca-O) ne serait pas en mesure de faire.

Pour ce qui est des propriétés hydrogénantes, on peut souligner la facilité d'échange POH-OH mise en évidence par les expériences de deutération. Par ailleurs, on peut noter que les PO-H sont en mesure de se protoner (pour donner des espèces H_xPO₄^(3-x)) et se déprotoner

Chapitre VI : Application à la réaction de Guerbet

(pour donner des PO_4^{3-}) relativement facilement ce qui contribue à la mobilité des protons dans ce système. En outre, on peut souligner une autre spécificité des HAp qui est la conductivité des protons. En effet, au dessus de 200°C , (la température de mise en œuvre de la réaction de conversion de l'éthanol est supérieure, 300°C dans nos conditions), les protons de la HAp vont présenter une certaine mobilité qui va augmenter avec la température. De fait, si la conversion en acétaldéhyde va surtout dépendre du pouvoir déprotonant du matériau (basicité), l'hydrogénation finale va dépendre de la capacité du matériau à rendre les hydrogènes stockés lors des étapes précédentes. Or, si l'on considère la paire OH/ PO-H la HAp est non seulement un système de basicité moins forte que celle de MgO et de CaO mais qui à 300°C (température de la réaction), va présenter une mobilité assez importante de ses protons. Aussi on peut imaginer qu'il lui est moins difficile de rendre les protons nécessaires à l'hydrogénation en butanol qu'un système qui les stabiliserait mieux et où ils seraient moins mobiles.

La combinaison de ces sites actifs atypiques et de cette mobilité protonique pourrait expliquer la spécificité des HAp dans cette réaction de conversion de l'éthanol.

En résumé, tout en gardant les bases du mécanisme proposé par Tsuchida, nous proposons néanmoins que la paire Ca/ PO_4 choisie n'est pas celle réellement impliquée. En effet les Ca étant inaccessibles en surface et les PO_4 non perturbés par l'interaction avec une sonde protique, il est difficile d'imaginer leur implication en catalyse.

A l'inverse les hydroxyles et les PO-H de surface sont perturbés par l'interaction avec des sondes protiques et l'importance des hydroxyles pour la basicité a été mise en évidence dans les chapitres précédents. On en a donc déduit que la paire acido-basique la plus probable de ces matériaux est la paire OH/ P-OH. On a également mis en évidence que les OH jouent un rôle dans la sélectivité en n-butanol, la présence de phases OCP ou whitlockite, dépourvue d'OH ne permettent pas la formation de n-butanol.

De fait, associée à une certaine mobilité des protons de la HAp avec la température, cette paire acide-base moins forte que ne le serait une paire Ca-O explique peut-être que l'hydrogénation de l'enal en butanol soit facilitée, puisqu'il est plus facile de rendre les hydrogènes captés lors des premières étapes du mécanisme.

F- Conclusion

La HAp est un système atypique qui va permettre une valorisation efficace de l'éthanol en n-butanol.

Contrairement à d'autres oxydes basiques type ZnO, CaO ou des oxydes mixtes qui présentent une sélectivité nulle en n-butanol, les HAp peuvent conduire à une sélectivité en $C_{\geq 4}$ pouvant aller jusqu'à 74% et ce, sans adjonction de fonction hydrogénante métallique. Ceci met en évidence que la simple basicité des matériaux ne peut expliquer à elle seule la production de n-butanol.

De fait, si un abaissement de la stœchiométrie et une diminution de la taille des particules, facteurs classiquement responsables d'une diminution de la quantité de sites basiques et donc d'un abaissement de l'activité en MBOH, conduisent bien à une diminution du taux de conversion en EtOH, en revanche ces facteurs ne peuvent pas être corrélés aussi directement à la sélectivité de la réaction.

Il a été mis en évidence que la sur-stœchiométrie pouvait être bénéfique en termes de rendement en $C_{\geq 4}$ car bien que ces matériaux présentent en général une sélectivité en $C_{\geq 4}$ abaissée, leur fort taux de conversion permet néanmoins d'obtenir des quantités importantes de $C_{\geq 4}$. Cela pose plus que jamais la question de l'obtention de HAp sur-stœchiométriques et de la caractérisation de ce phénomène.

A la lumière des chapitres précédents, on a revisité la nature des sites actifs proposés en lien avec le mécanisme suggéré par Tsuchida et en particulier on a soulevé la question de l'importance des hydroxyles dans la formation du butanol.

Néanmoins le mécanisme proposé par Tsuchida pour expliquer la formation de butanol repose sur l'intervention de la paire acide base Ca - PO_4 . Or les adsorptions de sondes acides ayant prouvé l'inaccessibilité des Ca sur des matériaux pourtant très sélectifs en butanol et l'adsorption d'acétylène ayant révélé que les PO_4 ne semblent pas interagir avec des sondes protiques, il est difficile d'adhérer à cette attribution des sites actifs de surface.

En revanche, les vibreurs OH et PO-H étant eux systématiquement perturbés par les sondes protiques et vu le fort impact de la présence ou de l'absence d'OH sur la basicité des HAp, il est assez logique d'imaginer que la paire acide-base concernée est plutôt PO-H- OH. Ceci expliquerait de plus l'importance des OH qui semble s'être dégagée aussi dans la réaction de Guerbet, et notamment que la présence de phases dépourvues d'OH type OCP ou whitlockite s'avère préjudiciable non seulement à l'activité (OH= site basique), mais aussi à la sélectivité.

Chapitre VI : Application à la réaction de Guerbet

Lorsque l'on combine ces sites basiques atypiques d'acido-basicité modérée avec une autre propriété spécifique aux HAp qui est la mobilité des protons avec la température, on peut peut-être rationaliser la formation très sélective de n-butanol sur ces matériaux. De fait la formation de butanol va certes dépendre dans un premier temps de la capacité du matériau à déprotoner le réactif, mais surtout de la capacité premièrement à initier la condensation aldolique puis à rendre ces hydrogènes dans l'étape finale d'hydrogénation de l'énal. Or on peut faire l'hypothèse qu'un matériau présentant une paire acide de Brønsted- base de Brønsted relativement faible et dont les protons sont très mobiles sera plus apte à rendre ces protons pour l'hydrogénation qu'un matériau qui les stabiliserait fortement. Ce rôle joué par la mobilité des protons associé au rôle négatif vis-à-vis de la sélectivité des substitutions cationiques pose la question de l'incidence de ces substitutions sur les propriétés de conduction ionique.

REFERENCES :

- [1] I.C. Marcu, D. Tichit, F. Fajula and N. Tanchoux, *Catal. Today*, 147 (2009) 231.
- [2] W. Ueda, T. Ohshida, T. Kuwabara and Y. Morikawa, *Catal. Lett.*, 12 (1992) 97.
- [3] T. Tsuchida, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 1443.
- [4] W. Ueda, T. Kuwabara, T. Ohshida and Y. Morikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 1558.
- [5] C. Drouilly, Etude de la réactivité basique de l'oxyde de zinc, Vol. PhD, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2011.
- [6] M.-J. Chung, D.-J. Moon, H.-S. Kim, K.-Y. Park and S.-K. Ihm, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 113 (1996) 507.
- [7] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Catal.*, 259 (2008) 183.
- [8] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 8634.
- [9] S. Ogo, A. Onda and K. Yanagisawa, *Appl. Catal. A-Gen.*, 402 (2011) 188.
- [10] <http://www.edu.upmc.fr/chimie/lc101-202-301/communs/public/solides.htm>.
- [11] Y.-C. Chang and A.-N. Ko, *Applied Catalysis A: General*, 190 (2000) 149.
- [12] V.V. Ordonsky, V.L. Sushkevich and I.I. Ivanova, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 333 (2010) 85.
- [13] A.I. Biaglow, J. Sepa, R.J. Gorte and D. White, *J. Catal.*, 151 (1995) 373.
- [14] R.P. Young and N. Sheppard, *J. Catal.*, 7 (1967) 223.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Conclusion générale

Les hydroxyapatites sont des matériaux certes complexes et atypiques mais qui présentent un fort potentiel pour un nombre varié d'applications. Leur biocompatibilité et leur activité dans des réactions de valorisation de la biomasse en font des catalyseurs de grand intérêt environnemental : ce système intervient sans adjonction de fonction métallique hydrogénante, comme phase active pour transformer très sélectivement l'éthanol en n-butanol, qui est à la fois un solvant organique important et un monomère fréquemment utilisée dans l'industrie polymère mais également un additif intéressant pour la formation de biocarburant.

Par ailleurs, leur grande variabilité en termes de structure et de composition laisse entrevoir un champ d'applications plus vaste encore. Ils présentent en effet des propriétés basiques et acides particulières qui en font un système prometteur pour la catalyse bifonctionnelle. Par exemple, la substitution de groupements phosphates par des espèces oxydo-réductrice telle que VO_4^{3-} ouvre la voie à des applications en oxydation déshydrogénante du propane permettant de rendre cette réaction essentielle de l'industrie chimique à la fois moins polluante et moins gourmande en énergie. De la même façon, l'utilisation des HAp comme support pour des phases actives métalliques oriente vers des applications en oxydation sélective des alcools ou du méthane.

Néanmoins, afin d'améliorer les performances de ces catalyseurs dans ces différentes réactions, il est important de chercher à rationaliser leur fonctionnement et c'est ce que nous avons tenté de faire tout au long de cette étude via l'établissement de liens structure-propriétés basiques, décrits d'abord aux niveaux macroscopique et microscopique puis au niveau moléculaire, pour *in fine*, proposer une paire acide-base qui pourrait être responsable des propriétés catalytiques spécifiques de ce système.

D'un point de vue pratique, nous avons identifié et du prendre en compte un certain nombre de verrous qui rendent difficile l'étude de ce système, à savoir :

- 1) la grande dépendance de ces propriétés de stœchiométrie et morphologie aux nombreux paramètres de synthèse par voie précipitation,
- 2) le caractère massique de ce catalyseur pour lequel il a fallu mettre en place des méthodologies adéquates pour révéler les signatures spectroscopiques IR et RMN de la surface avant de sonder leurs propriétés acido-basiques par adsorption de molécules sonde,
- 3) la différence de composition entre le cœur et la surface, notamment l'exposition variable selon les synthèses de cations Ca^{2+} en surface,
- 4) l'influence de propriétés massiques telles - l'affinité particulière de ces solides à la carbonatation – la pénétration de petites molécules via les tunnels au

Conclusion générale

niveau sub-surface ou encore - la conduction ionique par les protons, qui, alliés aux conditions température de mise en œuvre de ces catalyseurs sont autant de facteurs qu'il convient de prendre en compte pour décrire leur réactivité de surface.

La morphologie des particules influence la conversion basique, l'obtention de bâtonnets exposant des plans (100) semble être favorable à la réactivité basique alors que l'adjonction d'inhibiteur de croissance tel que l'arginine ou encore des temps de maturation trop court vont conduire à une diminution de la réactivité basique. En revanche l'impact de la morphologie sur la sélectivité en n-butanol semble plus complexe. L'étude de ces premiers effets sera approfondie dans le cadre d'une nouvelle thèse.

La stabilité du système hydroxyapatite dans une large gamme de stœchiométrie, exprimée par le rapport Ca/P traduit la versatilité de composition de ce système et se révèle être un paramètre clé gouvernant l'activité basique de ces matériaux, mesurée par la conversion basique du 2-méthyl-3-butyn-2-ol en acétone et acétylène. La sur-stœchiométrie $Ca/P > 1.67$ peut soit exalter la réactivité basique, soit l'inhiber, ce qui pourrait être lié, sans que pour l'instant on ait pu le mettre en évidence expérimentalement à la présence de Ca hydroxylé ou hydraté en surface, soit à une carbonatation de type B, respectivement. La sous stœchiométrie $Ca/P < 1.67$, qu'il s'agisse d'un mélange de HAp avec des phases phosphates de calcium, dépourvues d'OH, ou d'une vraie sous stœchiométrie exprimée par la formulation $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$ diminue la réactivité basique. Ceci s'explique, pourvu que la modification de composition induite par la sous stœchiométrie du cœur soit représentative de celle induite pour les espèces de surface, (ce qui semble confirmé par la RMN du solide), par la diminution du nombre des sites basiques faibles, OH^- ou PO_4^{3-} au profit d'une acidité de Brønsted. Expérimentalement, le paramètre de synthèse qui influence le plus la stœchiométrie est le pH, qui doit être maintenu à valeur élevée pour conserver la stœchiométrie. De même un temps de maturation trop court ne permet probablement pas de faire totalement la transition OCP /HAp ce qui conduit à une forte sous stœchiométrie.

Au-delà de ces aspects macroscopiques, la question de l'identification et de la caractérisation de ces espèces superficielles actives est alors devenue prépondérante. Pour ce faire, deux approches ont été menées et ont confirmé l'implication des OH en tant que sites basiques :

1) le suivi de l'impact de la substitution par un cation d'acidité différente à proximité des hydroxyles : si la substitution par le magnésium confirme surtout l'impact négatif de la

Conclusion générale

sous-stœchiométrie induite pour les plus fortes teneurs en magnésium, l'effet bénéfique induit par l'incorporation de strontium sur les sites proches des OH permet de contrebalancer une légère sous-stœchiométrie.

2) Le suivi RMN de HAp stœchiométriques deutérées et non deutérées a permis de montrer l'existence de PO_4^{3-} de surface. Parallèlement les procédures de deutération sélectives suivies par infra rouge ont permis de discriminer les espèces OH et PO-H de cœur et de surface. Le caractère respectivement basique et acide de ces dernières a été révélé par l'adsorption de molécules sonde. Parmi elles, les molécules protiques, s'adsorbent sur des paires acide-base perturbent les 2 types de vibrateurs associés. Par contre, les procédures spécifiques mises en œuvre pour sonder les PO_4^{3-} superficiels n'ont pas mis en évidence leur caractère basique. Par ailleurs les adsorptions de CO et de pyridine ont permis de montrer les ions calcium ne sont pas systématiquement accessibles en surface, mais que le CO peut pénétrer dans les tunnels pour atteindre des ions Calcium de sub-surface. De plus l'absence ou la présence de Ca en surface ne semble pas avoir d'impact visible ni sur le mode d'adsorption des molécules protiques, ni sur la réaction catalytique.

C'est sur ces bases que nous proposons que la paire acide-base active en surface des hydroxyapatites est une paire PO-H / OH. Cette association expliquerait la différence de comportement observé avec l'oxyde de calcium. Cette paire acide de Brønsted/ base de Brønsted de force modérée ainsi que la mobilité des protons des OH de colonnes qui est activée dès 200°C pourrait conférer au matériau des propriétés d'échange d'hydrogène peu habituelles, et être à l'origine de la sélectivité atypique en n-butanol des HAp dans la réaction de Guerbet.

Bien que ce travail ait permis de progresser dans la compréhension du fonctionnement de ces matériaux, de nombreux points clé devront encore être affinés dans la description du matériau réel pour mieux cerner les potentialités de ce système. Notamment, il faudra affiner la signature IR et RMN des nombreux types de PO-H de surface, en particulier selon le degré de protonation (HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4). D'autre part, la RMN ayant permis l'accès à la signature des PO_4^{3-} de surface il serait intéressant de confirmer leur absence d'implication déduite de la DRIFT par adsorption de molécules sondes protiques suivie par RMN. Etant donnée l'affinité des hydroxyapatites vis-à-vis de la carbonatation, il faudra évaluer l'impact de la présence de carbonates de type A et B sur les propriétés catalytique de ce système. Il apparaît également crucial de rationaliser la différence de composition entre surface et cœur, (teneur et accessibilité des ions calcium) en évaluant le rôle du lavage sur la composition de surface (dissolution non congruente). Enfin, la modification de la morphologie des particules,

Conclusion générale

alliées à des études de microscopie et d’XPS approfondies et un couplage avec la modélisation moléculaire devrait permettre d’identifier les faces cristallines exposant la plus grande densité de sites actifs, et d’ainsi d’optimiser en retour par les synthèses appropriées les performances de ce nouveau système catalytique.

Annexes

ANNEXES

Annexes

A-I Caractérisations macroscopiques

a. DRX sur poudre

a-1 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[1]. 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 λ du faisceau incident monochromatique. La relation de Bragg (équation A-1) est alors vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = k\lambda \quad \text{Equation A-1}$$

où k est l'ordre de la diffraction (nombre entier), d_{hkl} la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl) diffractant l'onde incidente, et θ l'angle de diffraction. Au cours de la mesure, λ 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 [2]. 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.

a-2 Acquisition des spectres

L'enregistrement des diffractogrammes est faite par un diffractomètre Brucker D8 advanced pourvu d'un détecteur linéaire Lynxeye (raie $K\alpha$ du cuivre, $\lambda = 1,5418\text{\AA}$), pour 2θ entre 10 et 90° par pas de $0,02^\circ$. La poudre est aplanie dans la cavité centrale d'un disque de pyrex.

a-3 Fichiers JCPDS des HAp et des phases proches

Les échantillons sont identifiés par indexation sur la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

| Phase | Formules | Fichier JCPDS |
|--------------|--|----------------------|
| HAp | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ | ICDD 01-074-9780(A) |
| OCP | $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | ICDD 00-044-0778(I) |
| β -TCP | $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | ICDD 01-089-8960 (N) |
| Whitlockite | $\text{Ca}_{3-y}\text{Mg}_y(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{2-2z/3}$ | ICDD 01.070-2065(I) |

| | | |
|----------------------|---------------------------------------|----------------------|
| Oxide de calcium | CaO | ICDD 00-001-1160 |
| Hydroxyde de calcium | Ca(OH) ₂ | ICDD 00-001-1079 (D) |
| Monétite | CaHPO ₄ | ICDD 01-089-5969 (A) |
| Brushite | CaHPO ₄ .2H ₂ O | ICDD 01-074-3640 (C) |

Tableau A-1 : Formule et fichier JCPDS des phases les plus susceptibles de coexister avec les HAp en mélange.

b. Analyse chimique élémentaire

Après la synthèse environ 60 mg de chaque matériau, pour la plus part traité sous flux d'argon à 350°C, ont été envoyés au Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison, où sont effectuées les analyses chimiques élémentaires.

Les éléments analysés, le calcium, le phosphore, l'azote, le carbone, ainsi que les cations substituant (strontium, magnésium, zinc) ont été dosés par spectrométrie d'émission atomique (SEA-PCI), la vapeur atomique étant produite à l'aide d'un plasma (PCI : plasma à couplage Inductif).

c. Analyses B.E.T.

c-1 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'étendu de chaque couche permet d'aboutir à la forme linéarisée de l'équation B.E.T. [3] :

$$\frac{P}{q(P^* - P)} = \frac{1}{q_m C} + \frac{C - 1}{q_m C} \frac{P}{P^*} \quad \text{Equation A-2}$$

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 l'équation A-3, en faisant varier la pression P. Si la molécule de gaz adsorbée occupe l'aire s sur la surface, l'aire A du solide (m²) se déduit par :

$$A = q_m N_A s \quad \text{Equation A-3}$$

où N_A est la constante d'Avogadro.

c-2 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 N₂ adsorbée en fonction de la pression. L'expérience est menée à la température de l'équilibre liquide-vapeur de N₂ (77K). Avant chaque analyse, une masse d'environ 100 mg de l'échantillon est soumise à un dégazage sous vide dynamique à 300°C (ou 140°C dans certains cas spécifiques) 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.

d. Analyses thermogravimétriques - Analyse thermiques différentielles

Les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles ont été menées sur un appareil SEIKO SSC 5200H. Pour ce faire, environ 20 mg de matériau, placés dans un creuset en céramique, sont amenés de la température ambiante à 800 ou 1000°C sous un flux d'air de 100mL/min.

e. Microscopie Electronique en transmission (MET)

e-1 Conditions expérimentales

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.

e-2 Agrandissement des clichés de microscopie du chapitre III

La **figure A-1** permet de voir le mélange de particules de très petite taille de 10 nm de long et de particules un peu plus grandes de 100-150nm pour la Sr_{0.75}HAp.

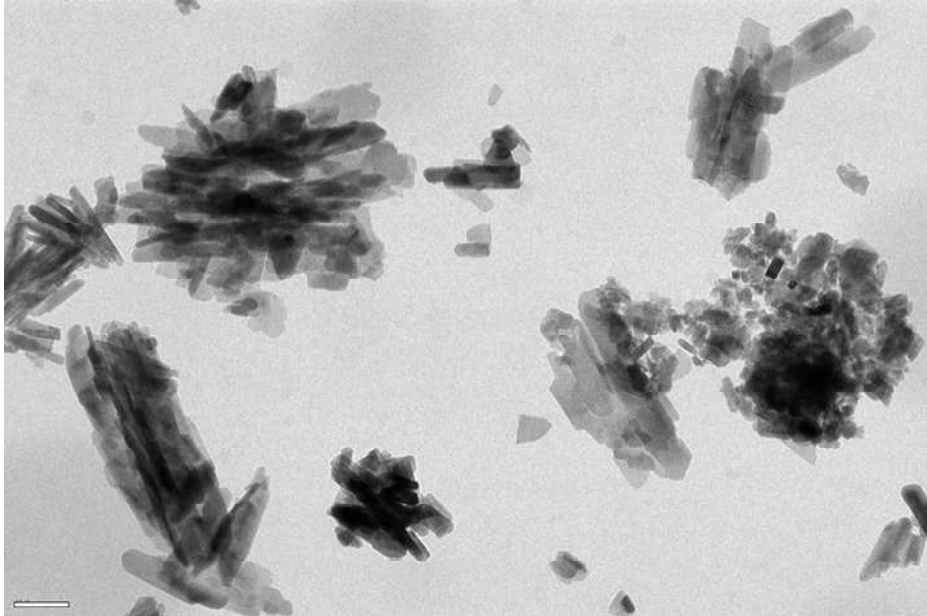


Figure A-1 : clichés TEM de particules de HAp $x= 0.75$

La figure A-2 permet de voir une agglomération de petites particules pour former des entités plus longues pour la Sr_3HAp

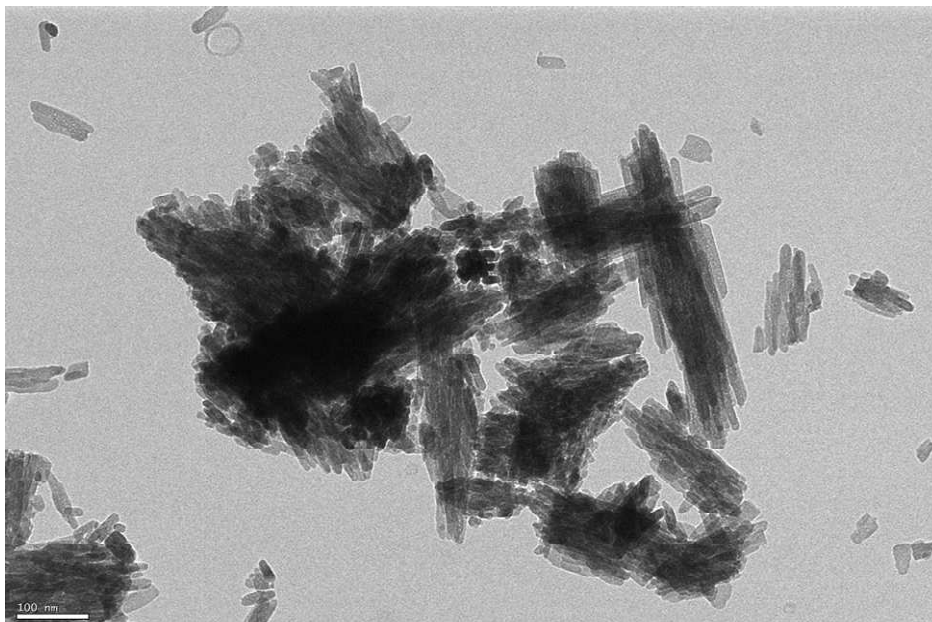


Figure A-2 : clichés TEM de particules de HAp $x= 3$

f. XPS / ISS

f-1 Principe

i) XPS

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.

$$h\nu = E_c + E_l \quad \text{Equation A-4}$$

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.

ii) ISS (Ion Scattering Spectroscopy)

L'ISS, est une technique d'analyse de surface qui permet d'identifier les éléments qui sont présents sur la première couche atomique d'un matériau. Le principe repose la diffusion inélastique d'ions monocinétiques par les atomes de la surface. (figure A-3)

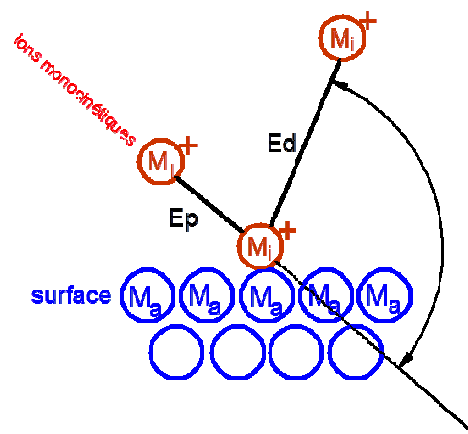


Figure A-3 : Principe schématique de l'ISS

En appliquant le principe de la conservation d'énergie et de quantité de mouvement on obtient l'énergie de ces ions diffusés qui va dépendre de la masse des atomes de la surface via la formule :

$$E_d = \left(\frac{\sqrt{M_a^2 - M_i^2 \sin^2 \theta} + M_i \cos \theta}{M_i + M_a} \right)^2 E_p$$

Equation A-5

On va également avoir une érosion lente de la surface due au bombardement par les ions ce qui permet une analyse progressive de la composition de la surface du matériau.

f-2 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 α monochromatée d'énergie 1486.6 eV.

Les mesures ISS seront faites avec le même analyseur que celui utilisé pour l'XPS et la source d'ion utilisée est He à 2 KeV

A-II Spectroscopies vibrationnelles

a. Spectroscopie Infrarouge en transmission (FTIR)

Les expériences d'infrarouge en transmission ont été réalisées sur les bâtis *in situ* du Laboratoire de Réactivité de surface à Paris et sur ceux du Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de Caen. Les deux bâtis fonctionnent sur le même principe.

a-1 Cellule et traitement thermique des échantillons

L'échantillon, sous forme d'une pastille autosupportée de 25 mg pressée à 10^6 Pa, est placé dans une cellule en quartz à fenêtres en CaF_2 (**figure A-4**), comportant une zone de traitement thermique et une zone d'enregistrement de spectre. Le porte-échantillon est déplacé d'une zone à l'autre au moyen d'aimants. La cellule est reliée à un bâti permettant de traiter l'échantillon sous vide ($\sim 10^{-6}$ torr, 10^{-4} Pa) et d'introduire des molécules sondes (**figure A-5**), dont la purification est assurée par 3 cycles gel-pompage-dégel. L'eau distillée, l'eau lourde, le méthanol (Prolabo, RP Normapur) et le propyne (Aldrich Chemical, 98%), le CO, la pyridine et l'acétylène deutéré (Sigma Aldrich ; 99%) sont introduits par doses successives à l'aide d'un volume jaugé connecté à la cellule, avant d'instaurer une pression d'équilibre.

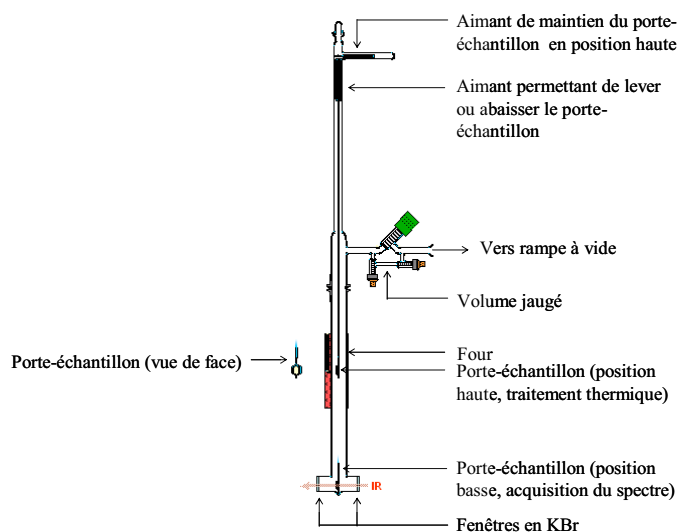


Figure A-4 : Cellule pour l'infrarouge *in situ*, d'après [4]

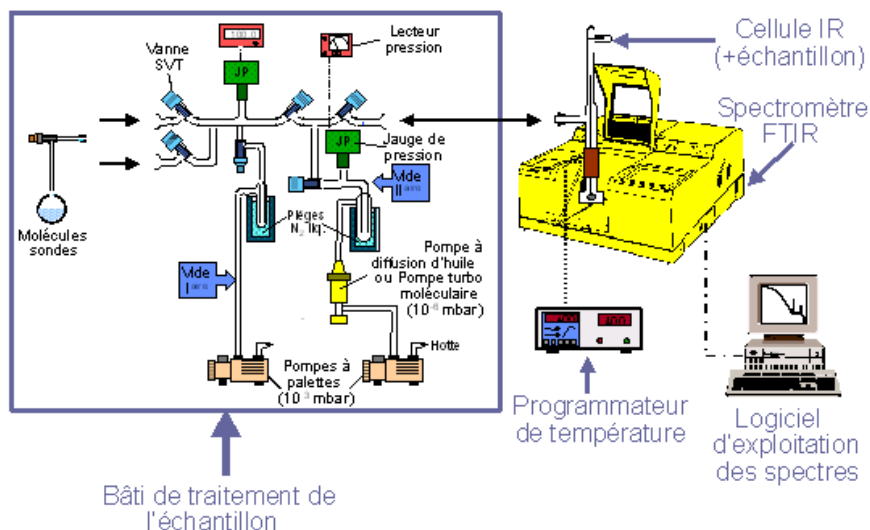


Figure A-5 : Schéma du bâti IR in situ. [4]

a-2 Enregistrement des spectres

Les pastilles de HAp (25 mg) vont d'abord être traitées thermiquement à 350°C (5°C/min) et plus rarement à 600°C sous flux d'argon pendant 90 min. Puis le vide va être fait dans la cellule jusqu'à atteindre une pression résiduelle de $\sim 10^{-6}$ Torr. Les spectres sont enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker FTIR Vector 22, équipé d'un détecteur MCT (résolution 2 cm^{-1} , 128 scans par spectre), entre 4000 et 400 cm^{-1} . Le spectre de référence (« blanc ») est enregistré avant le spectre de l'échantillon et soustrait à ce dernier, la pastille étant en position haute (hors du faisceau IR).

b. Spectroscopie Infrarouge réflexion diffuse (DRIFT)

b-1 Infra-rouge et réflexion diffuse

La spectroscopie de réflectance est une technique d'investigation de la composition spectrale de la radiation réfléchiée par une surface[5]. Pour exprimer les données en DRIFT, on mesure I_s qui correspond à l'intensité du signal issu de l'échantillon par réflexion diffuse. Soit I_r le signal obtenu selon le même principe sur un échantillon de référence (non absorbant et d'épaisseur supposée infinie). Après quelques approximations, on pose $R_\infty = \frac{I_s}{I_r}$ où R_∞ correspond à la réflectance de l'échantillon.

On peut présenter les spectres DRIFT avec la formule de Kubelka-Munk :

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{Equation A-6}$$

Dans le cas où l'on s'intéresse à l'évolution de la surface à température constante (adsorption, réactivité, ...), l'échantillon initial peut servir de référence.

Soit I_s^i le signal issu de l'échantillon initial par réflexion diffuse et I_s^r le signal issu de l'échantillon modifié en surface (par adsorption, réactivité, ...) par réflexion diffuse.

On peut définir la réflectance relative $R' = \frac{I_s^r}{I_s^i}$

On peut présenter les spectres DRIFT en pseudo absorbance :

$$f(R') = \log \frac{1}{R'} \quad \text{Equation A-7}$$

b-2 Cellule et traitement thermique des échantillons

L'échantillon de HAp est broyé seul ou dilué à 10% dans du diamant puis est disposé (25 mg environ, le dispositif ne permet pas de déterminer avec précision la masse introduite) dans le creuset chauffant d'une cellule Thermo Spectra-Tech (**Figure6**), pouvant atteindre la température de 1023 K.

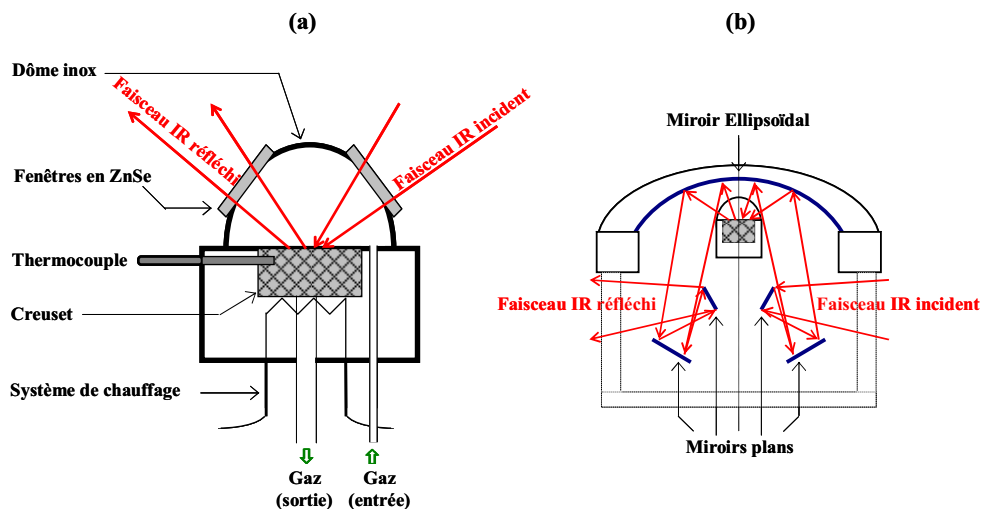


Figure A-6 : Appareillage DRIFTS: (a) cellule inox et creuset porte échantillon; (b) cavité dans laquelle est incluse la cellule, permettant d'irradier l'échantillon et de recueillir le signal diffusé.

Les traitements thermiques ont lieu sous flux d'argon à 20 mL/min ou sous vide primaire. Les adsorptions d'acétylène se font en flux continu de 20 ml/min de 5% d'acétylène dans l'argon. Les spectres sont pris toutes les 2 minutes (pendant 10 minutes) puis le système est évacué sous flux d'argon (20 mL/min). Ici encore les spectres seront pris toutes les 2 minutes.

c. Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est une spectroscopie de diffusion. Comme la spectroscopie IR, elle sonde les états vibrationnels du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Mais les règles de sélection étant différentes de celles de la spectroscopie IR, ces deux spectroscopies sont en fait complémentaires.

Les spectres Raman ont été obtenus, sur quelques mg de poudre broyée, avec un système KAISER Optical system équipé d'un détecteur CCD (charge coupled detector) et d'une diode laser de $\lambda = 785 \text{ nm}$ ($P = 10\text{-}12 \text{ mW}$, résolution = 4 cm^{-1} , temps d'accumulation = 30 s, 30 scans par spectres). On a utilisé un microscope avec une lentille X50.

A-III Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

a. Cellule et traitements des échantillons

La poudre est traitée dans un réacteur en quartz, en forme de U et équipé de 2 vannes S.V.T., à l'aide d'un four tubulaire vertical. 200 mg de HAp non pastillés vont soit 1) subir dans une rampe à vide les processus de deutération à cœur puis de réhydratation mis en œuvre sur les pastilles suivies par IR et décrit chapitre IV 2) seulement être amenés à 350°C sous vide (5°C/min) pendant 90 minutes. Dans les deux cas, à l'issue du traitement thermique on ferme les deux vannes afin d'isoler la poudre de toute atteinte de l'air ambiant et le réacteur toujours sous vide sera placé dans une tente à gant maintenue sous flux d'argon et les poudres seront transférées dans des rotors RMN de zircone de 4 mm de diamètre équipé d'un bouchon en Kel-F.

b. Enregistrement des spectres

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 kHz. Les fréquences de Larmor du proton et du phosphore sont de 500,17 et 202.47 MHz, respectivement. Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport à H₃PO₄ 85% (³¹P) et au TMS (¹H).

b-1 RMN du proton

Pour les spectres ¹H une impulsion, nous avons utilisé une impulsion 90° de 3 μs, un temps de répétition de 15 s et un nombre d'accumulation de 16. Pour limiter les signaux du proton qui ne proviennent pas de l'échantillon, le rotor a été nettoyé avec de l'éthanol puis séché et le signal obtenu avec un rotor vide a été soustrait des spectres.

Pour les spectres ¹H écho de spin (90° - τ - 180° - τ - acquisition du signal), nous avons utilisé une impulsion 90° de 3.5 μs, une durée τ de 78,08 μs synchronisée avec la vitesse de rotation, un temps de répétition de 15 s et un nombre d'accumulation de 18.

b-2 Inversion récupération

Pour les spectres ¹H inversion-récupération (180° - τ_r - 90° - acquisition du signal), nous avons utilisé une impulsion 90° de 4,15 μs, un temps de répétition de 15 s, un nombre d'accumulation de 24 et 89 durée pour τ_r de 10 ms à 5 s. La valeur de T₁ est estimée par la méthode du « point nul » c'est-à-dire $T_1 = \tau_r (\text{à intensité nulle}) / \ln(2)$

b-3 RMN du phosphore

Pour les spectres ^{31}P une impulsion, nous avons utilisé une impulsion 90° de $3.13 \mu\text{s}$, un temps de répétition de 450 s et un nombre d'accumulation de 8.

Pour les spectres $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ CPMAS, nous avons utilisé une impulsion 90° de $3.4 \mu\text{s}$ pour l'excitation du proton, un temps de contact de 2 ms, un temps de répétition de 4s et un nombre d'accumulation de 240.

b-4 RMN 2D HETCOR

Pour les spectres $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ HETCOR, nous avons utilisé une impulsion 90° de $3.4 \mu\text{s}$ pour l'excitation du proton avant la période t_1 , un temps de contact de 2 ms, un temps de répétition de 2s, 100 valeurs de t_1 avec un incrément $t_1 = 80 \mu\text{s}$ synchronisé avec la vitesse de rotation (12,5kHz) et un nombre d'accumulation de 208.

A-IV Tests Catalytiques

a. Test de conversion du MBOH

a-1 Montage expérimental

Le test de décomposition du MBOH est mis en œuvre en phase vapeur à pression atmosphérique, avec analyse chromatographique. La **Figure A-7** présente le montage expérimental utilisé.

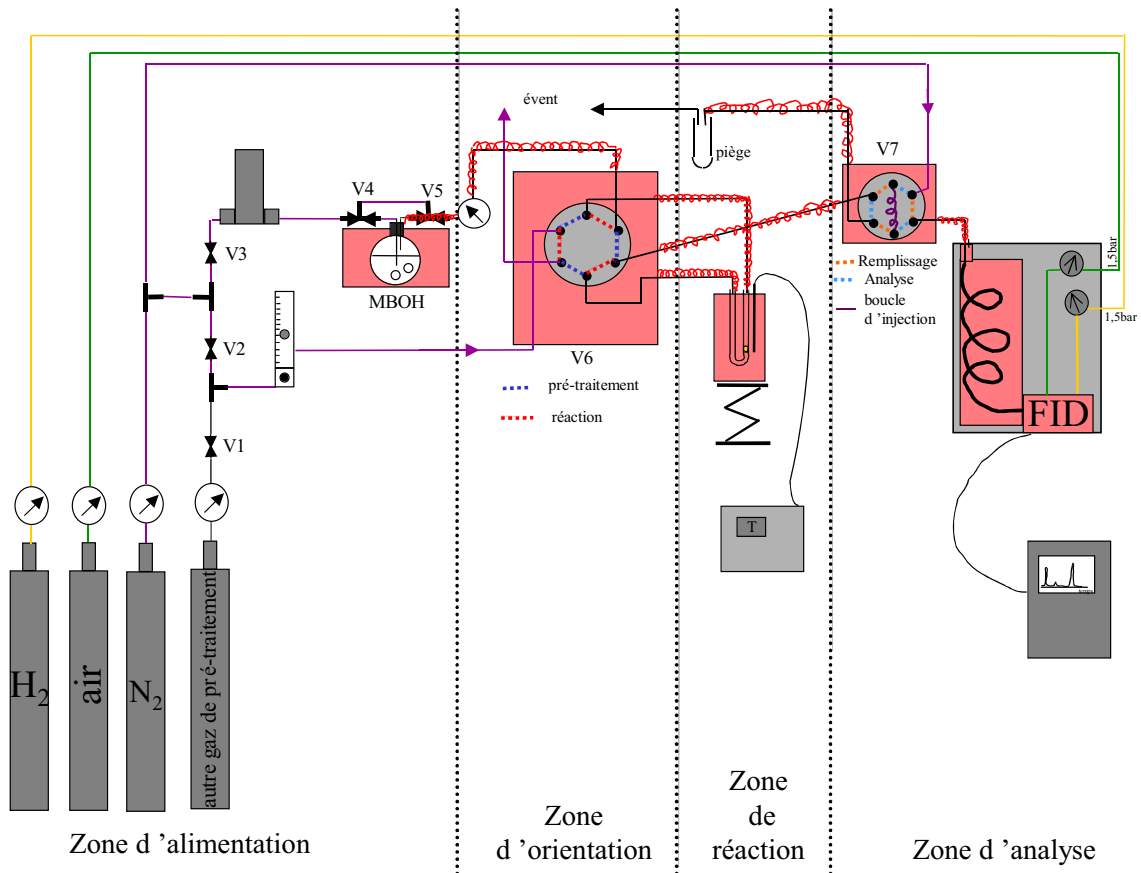


Figure A-7 : Schéma du montage relatif au test MBOH

Il est constitué d'un circuit de prétraitement thermique permettant de préparer la surface (décarbonatation, déshydroxylation et hydratation/carbonatation) et d'un circuit de réaction, réalisés en tube en inox de diamètre 1/8". On peut distinguer quatre zones dans ces circuits :

- La zone d'alimentation en gaz alimente l'ensemble du système. Le diazote U (Air Liquide) déshydraté par passage du flux sur tamis moléculaire est utilisé comme gaz de prétraitement de l'échantillon, diluant du réactif et éluant pour l'analyse chromatographique.

- La zone de distribution des gaz alimente le circuit de prétraitement de l'échantillon et le circuit de réaction par lequel le MBOH est acheminé sur l'échantillon. Le gaz de prétraitement et le diluant du MBOH sont respectivement délivrés par un débitmètre à bille et un débitmètre massique. En sortie de débitmètre, le gaz de la voie réaction est envoyé dans un saturateur, plongé dans un cryostat, contenant le MBOH. Une vanne six voies permet ensuite de connecter soit le circuit de prétraitement, soit le circuit de réaction, sur le réacteur contenant l'échantillon à tester.

- La zone de réaction est constituée d'un réacteur en quartz en U équipé d'un fritté de porosité 1 et de 10 mm de diamètre, sur lequel est déposé l'échantillon de catalyseur. Le réacteur est installé de telle sorte que le gaz traverse l'échantillon et ressorte après avoir traversé le fritté.

- La zone d'analyse détecte les gaz en sortie de réacteur pendant la réaction. L'analyse des produits est effectuée toutes les 9 minutes par un chromatographe en phase vapeur Perichrom PR2100 équipé d'une colonne tétracyanoéthylrique pentaerythryol sur chromosorb P et d'un détecteur FID.

a-2 Conditions expérimentales

Une masse d'environ 25 mg de catalyseur, placée dans un réacteur en U est prétraitée sous un flux d'azote de débit 20mL/min afin de nettoyer la surface d'éventuelles traces d'eau et de carbonate résiduelles. La température est élevée de 20°C à 350°C par pas de 5°C/min puis maintenue à 350°C pendant 90 minutes. Par la suite, la température est amenée à 140°C, température de la réaction en phase gaz du MBOH avec le catalyseur. Le débit de N₂ barbotant dans le MBOH afin de l'entraîner vers le réacteur est fixé à 50mL/min et la température du cryostat est réglée à 20°C. Les analyses chromatographiques sont effectuées toutes les 9 minutes.

a-3 Analyse des résultats

Le taux de conversion en MBOH (%) se calcule avec la formule :

$$\text{Conv}_{\text{MBOH}} = \frac{A^{\circ}_{\text{MBOH}} - A_{\text{MBOH}}}{A^{\circ}_{\text{MBOH}}} \cdot 100 \quad \text{Equation A-8}$$

où A°_{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_{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 :

$$S_i = \frac{A_i}{\sum A_i} \cdot 100 \quad \text{Equation A-9}$$

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.

b. Test de conversion de l'éthanol

b-1 Mise en place du test de conversion de l'Ethanol

i) Montage expérimental

Par analogie avec le système décrit précédemment pour le MBOH, le montage expérimental est constitué d'un circuit de prétraitement thermique et d'un circuit de réaction qui va permettre d'analyser par chromatographie la décomposition de l'éthanol en phase vapeur à pression atmosphérique. A cause de la diversité des produits de réaction, le micro-GC est équipé de deux voix distinctes ayant chacune une colonne de type différent. La voix 1 munie d'une colonne PPQ permet d'analyser les produits légers alors que la voix 2 munie d'une colonne 26m 5CB permet d'analyser les produits plus lourds. (**figure A-8**)

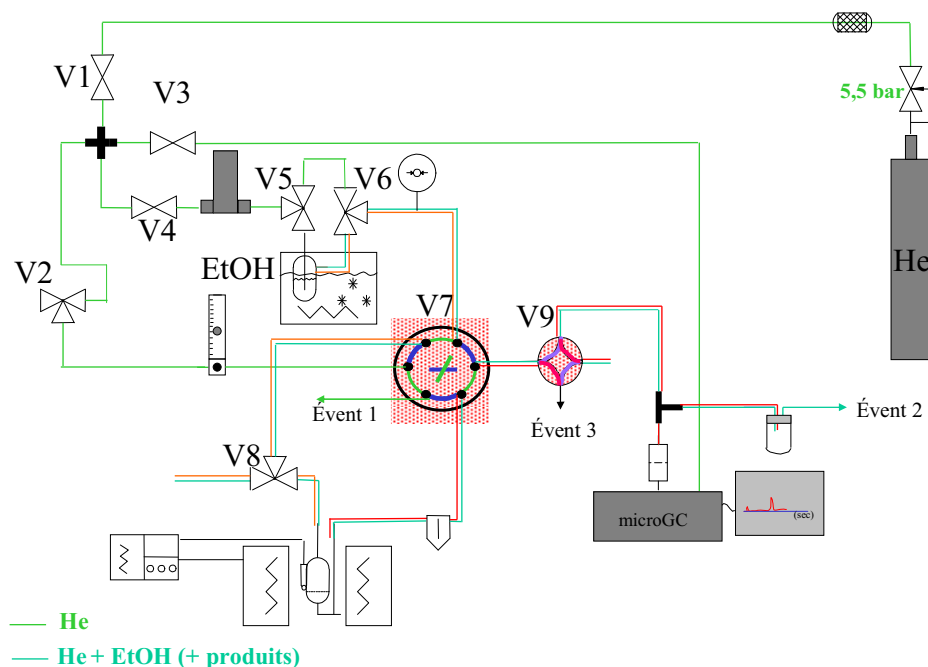


Figure A-8 : Schéma du montage relatif au test EtOH

ii) Conditions de mise en œuvre

A la lumière des conditions de mise en œuvre pour la réaction de conversion de l'EtOH observées dans la littérature en fonction des auteurs nous avons mis en place nos propres conditions (**tableau A-2**).

| Masse de catalyseur | Pression partielle d'éthanol | Débit du gaz porteur | Temps de contact | Température de réaction | Référence |
|---------------------|------------------------------|----------------------|---------------------------|-------------------------|-----------|
| 0.5 g | 5.9 kPa | 20 mL/min | 158 h.g.mol ⁻¹ | 520°C | [6] |
| 4mL ≈ 1.28 g | 16.4 vol% | 116 mL/min | 25 h.g.mol ⁻¹ | 296-387°C | [7] |
| 0.5-4 g | 16.1 mol% | 30 mL/min | 130 h.g.mol ⁻¹ | 300°C | [8] |
| 0.05g | 0.02 bar | 100 mL/min | 9 h.g.mol ⁻¹ | 300°C | Nous |

Tableau A-2 : Conditions de mise en œuvre de la réaction de conversion de l'EtOH

Le but dans un premier temps étant de pouvoir identifier le plus de produits de réaction possible il a été décidé d'adapter les conditions de Tsuchida [7] qui sont celles qui ont permis l'obtention du plus grand nombre d'entre eux. Après plusieurs essais de débit de gaz porteur, de température de réaction, de masse de catalyseur et de pression partielle en EtOH, nous avons établi les conditions reportées dans le **tableau A-2** qui permettent d'obtenir une conversion suffisamment importante pour pouvoir analyser le maximum de produits en utilisant une masse raisonnable de catalyseur.

iii) Produits de réaction

Il a ensuite fallu identifier les produits potentiellement formés lors de cette réaction. On s'est concentrés sur les produits majoritaires reporté dans la littérature[9] qui ont été injectés un à un pour trouver leur temps de rétention. On a ensuite optimiser les conditions pour obtenir la meilleure séparation possible de ces pics. La liste de ces produits est exposée dans la première colonne du **tableau A-3** et l'hexanol mis à part, cette liste va correspondre aux produits majoritairement obtenus au cours de notre réaction.

| Produit | Colonne | Temps de rétention (s) |
|---------------|---------|------------------------|
| Ethylène | PPQ | 17.2 |
| Acétaldéhyde | 5CB | 15.19 |
| Ethanol | 5CB | 19.6 |
| Diethyl ether | 5CB | 26.7 |
| 3-buten-2-ol | 5CB | 39.39 |

| | | |
|------------------------|-----|------|
| 3-buten-1-ol | 5CB | 56.8 |
| 2-methyl-2-propen-1-ol | 5CB | 60 |
| Butanol | 5CB | 67 |
| Hexanol | 5CB | 114 |
| 2-ethyl-1-butanol | 5CB | 254 |

Tableau A-3 : Liste des produits analysés et leur temps de rétention

b-2 Conditions expérimentales

50 mg de catalyseur placés dans un tube en U vont être prétraités de manière classique à 350°C pendant 90 min (montée à 5°C/min) sous un flux d'hélium de 22mL/min. Par la suite, la température est amenée à 300°C, température de la réaction en phase gaz de l'EtOH avec le catalyseur. Le débit d'He barbotant dans l'EtOH afin de l'entraîner vers le réacteur est fixé à 100 mL/min et la température du cryostat est réglée à 5°C. Les analyses chromatographiques sont effectuées toutes les 5 minutes.

b-3 Analyse des résultats

Le taux de conversion en EtOH (%) se calcule avec la formule :

$$\text{Conv}_{\text{EtOH}} = \frac{A^{\circ}_{\text{EtOH}} - A_{\text{EtOH}}}{A^{\circ}_{\text{EtOH}}} \cdot 100 \quad \text{Equation A-10}$$

où A°_{EtOH} est l'aire donnée par le chromatogramme, relative à l'EtOH, avant la mise en contact du réactif avec le catalyseur (valeur moyenne sur 12 analyses), A_{EtOH} est l'aire relative à l'EtOH après passage sur l'échantillon.

On introduit la sélectivité S_i du processus en produit i qui se calcule de la manière suivante :

$$S_i = \frac{\alpha A_i}{A^{\circ}_{\text{EtOH}} - A_{\text{EtOH}}} \cdot 100 \quad \text{Equation A-11}$$

où A_i est l'aire donnée par le chromatogramme, corrigée par le coefficient de réponse spécifique de l'espèce i et $\alpha = \frac{\text{Nbr de C de l'espèce } i}{\text{Nbr de C de l'EtOH}}$

Du à un déficit non négligeable il a été décidé de calculer la sélectivité des produit en fonction de la conversion en éthanol plutôt qu'en fonction de la somme des produits.

REFERENCES :

- [1] J. Angenault, Symétrie et structure, cristallographie du solide, éditions Vuibert, Paris, 2001.
- [2] P.W. Atkins, Chimie physique, éditions De Boeck Université, Paris, Bruxelles, 200.
- [3] G. Scacchi, M. Bouchy, J.F. Foucaut and O. Zahraa, Cinétique et catalyse, éditions Tec et Doc, Paris, 1996.
- [4] LCS , <http://www-lcs.ensicaen.fr>.
- [5] G. Kortum, Reflectance spectroscopy: principles, methods, applications, éditions Springer, Berlin, 1969.
- [6] H. Monma, J. Catal., 75 (1982) 200.
- [7] T. Tsuchida, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, Ind. Eng. Chem. Res., 47 (2008) 1443.
- [8] S. Ogo, A. Onda and K. Yanagisawa, Appl. Catal. A-Gen., 402 (2011) 188.
- [9] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, J. Catal., 259 (2008) 183.