



**HAL**  
open science

# Sensibilité de la réaction de conversion de l'éthanol en n-butanol à la structure des hydroxyapatites : mode de fonctionnement

Manel Ben Osman

## ► To cite this version:

Manel Ben Osman. Sensibilité de la réaction de conversion de l'éthanol en n-butanol à la structure des hydroxyapatites : mode de fonctionnement. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066567 . tel-01231353

**HAL Id: tel-01231353**

**<https://theses.hal.science/tel-01231353>**

Submitted on 20 Nov 2015

**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

**Manel BEN OSMAN**

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie**

---

**Sensibilité de la réaction de conversion de l'éthanol  
en n-butanol à la structure des hydroxyapatites :  
mode de fonctionnement**

---

Soutenance prévue le **18 Novembre 2014** devant le jury composé de :

<b>M. Franck DUMEIGNIL</b>	Professeur, Université Lille 1	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Frédéric MEUNIER</b>	Chargé de Recherche, CNRS	<b>Rapporteur</b>
<b>Mme Virginie BELLIERE-BACA</b>	Ingénieur R & D	<b>Examineur</b>
<b>Mme Cristel LABERTY-ROBERT</b>	Professeur, Paris VI	<b>Examineur</b>
<b>M. Dalil BROURI</b>	Maître de conférences	<b>Co-encadrant</b>
<b>Mme Guylène COSTENTIN</b>	Directeur de Recherche, CNRS	<b>Directeur de thèse</b>



# *Remerciements*

Ma thèse de doctorat a été effectuée au Laboratoire de Réactivité de Surface de l'Université de Pierre et Marie Curie (LRS) et je remercie Claire Marie Pradier de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et de m'avoir donné toutes les conditions favorables pour mener à bien ce travail.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent à mon encadrante exceptionnelle Guylène Costentin. Je voudrais vous exprimer ma profonde gratitude pour toute l'attention et le temps que vous m'avez accordés. Vos encouragements, votre enthousiasme et votre optimisme débordants ont été une motivation précieuse et irremplaçable pour l'achèvement de ce travail. Merci énormément pour votre aide précieuse et votre confiance.

Je remercie particulièrement Jean Marc Kraft pour ses conseils avisés, son dévouement et sa bonne humeur.

Un grand merci à Dalil Brouri pour sa patience, sa gentillesse et sa participation enrichissante pour ce travail.

Je suis très honorée que M. Franck Dumeignil et M. Frédéric Meunier aient accepté d'être les rapporteurs de mon travail et je tiens à remercier également Mme Cristel Laberty-Robert et Mme Virginie Bellière-Baca d'être membres du jury de cette thèse.

Je remercie les membres du Laboratoire de réactivité de surface (permanents) pour m'avoir chaleureusement accueillie et un énorme merci pour les thésards, post-docs et stagiaires pour la bonne ambiance, les moments inoubliables passés ensemble et les pauses thés partagées. Je tiens à remercier de tout mon cœur Camella Oumahi de m'avoir toujours soutenue, d'être comme une sœur pour moi et surtout pour les fous rires en permanence.

Je remercie ma famille et mes amis pour m'avoir soutenue tout au long de ma thèse. Merci pour votre présence et encouragements. Je vous témoigne ma profonde reconnaissance.



# *SOMMAIRE*

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **Chapitre I : Contrôle de la réactivité de surface par la composition massique**

<b>I- Introduction .....</b>	<b>9</b>
<b>II- Etude bibliographique.....</b>	<b>10</b>
II-1 Les propriétés physico-chimiques des HAp.....	10
II-1-1 Structure.....	10
II-1-2 Propriétés de substitution.....	11
II-1-3 Stoechiométrie.....	12
II-1-3-a Origine de la sur-stoechiométrie.....	12
II-1-3-b Origine de la sous-stoechiométrie.....	13
II-2 Applications des HAp.....	14
II-2-1 Domaine biologique.....	14
II-2-2 Absorbants chimiques et climatologie.....	14
II-2-3 Domaine de la catalyse hétérogène.....	15
II-3 Les méthodes de synthèse les plus courantes .....	16
II-3-1 Synthèse par voie solide .....	16
II-3-2 Synthèse par voie humide .....	16
II-3-2-a Co-précipitation .....	16
II-3-2-b Synthèse hydrothermale .....	17
II-3-2-c Voie sol-gel.....	17
II-3-3 Bilan.....	18
<b>III- Protocoles de synthèse des HAp de haut rapport Ca/P .....</b>	<b>19</b>
III-1 Co-précipitation avec différents protocoles de régulation du pH .....	19
III-2 Post-traitement hydrothermal .....	24
<b>IV- Caractérisations des matériaux.....</b>	<b>25</b>

IV-1 Composition chimique .....	25
IV-2 Structure .....	27
IV-2-1 Origines structurales des variations de la stœchiométrie .....	27
IV-2-2 Diffraction des rayons X (DRX) .....	28
IV-2-3 Spectroscopies vibrationnelles .....	29
IV-2-3-a Méthodologie et mise en œuvre expérimentale.....	29
IV-2-3-b Caractérisation des OH structuraux par DRIFT .....	32
IV-2-3-c Caractérisation des phosphates par DRIFT .....	34
IV-2-3-d Caractérisation des carbonates par infra rouge et RAMAN .....	37
IV-2-4 Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide (RMN).....	44
IV-2-4-a Mise en œuvre expérimentale.....	45
IV-2-4-b Corrélation RAMAN et RMN du <sup>31</sup> P.....	45
IV-2-4-c RMN du proton à l'état solide.....	47
IV- 3 Texture et morphologie .....	51
IV- 4 Bilan et discussion .....	52
<b>V- Influence de Ca/P sur le comportement catalytique des hydroxyapatites .....</b>	<b>54</b>
V-1 Problématique.....	54
V-2 Réaction modèle: conversion en MBOH.....	54
V-2-1 Principe et mise en œuvre.....	54
V-2-2 Performances catalytiques .....	55
V-2-3 Discussion : influence de Ca/P sur la basicité .....	57
V-3 Comparaison réaction modèle et réaction cible: conversion du MBOH versus conversion de l'éthanol.....	59
V-3-1 Réactivité des HAp de différentes stœchiométries dans la réaction de conversion de l'éthanol.....	59
V-3-2 Mise en œuvre de la réaction de conversion de l'éthanol.....	61
V-3-3 Résultats du test de conversion de l'éthanol.....	62
<b>VI- Conclusion .....</b>	<b>65</b>

## **Chapitre II : Identification de la nature des sites présents en surface : approche moléculaire**

<b>I- Introduction .....</b>	<b>77</b>
<b>II- Etat de l'art.....</b>	<b>77</b>
II-1 Caractérisation de la surface : discrimination cœur-surface.....	78
II-2 Evaluation des propriétés acido-basiques des espèces superficielles par adsorption de molécules sonde.....	81
II-2-1 Adsorption de molécules basiques pour l'identification des sites acides de la surface .....	81
II-2-2 Adsorption d'une molécule acide, l'acétylène, pour caractériser les sites basiques .....	83
<b>III- Discrimination cœur-surface: application à la RMN.....</b>	<b>85</b>
III-1 Influence de la deutération sur le spectre RMN du proton d'une HAp stœchiométrique.....	86
III-2 RMN du phosphore à l'état solide.....	89
<b>IV- Caractérisation de la basicité de Lewis via l'adsorption de CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>94</b>
IV-1 Mise en œuvre expérimentale .....	95
IV-2 Adsorption de CO <sub>2</sub> .....	96
IV-2-1 Description qualitative de la modification des spectres IR .....	96
IV-2-2 Intensités relatives des bandes pour les deux échantillons.....	103
IV-2-3 Evolution des bandes avec la durée d'exposition à CO <sub>2</sub> .....	104
IV-3 Evolution des spectres à l'évacuation .....	105
IV-4 Bilan et évaluation de CO <sub>2</sub> comme sonde de basicité des HAp .....	106
<b>V- Caractérisation de l'acidité via l'adsorption de CO .....</b>	<b>108</b>
V-1 Mise en œuvre expérimentale de l'adsorption de CO à basse température.....	108
V-2 Accessibilité des sites acides en surface d'une HAp stœchiométrique .....	108
V-2-1 Adsorption de CO .....	109
V-2-2 Evacuation de CO .....	112
V-3 Accessibilité des sites acides (Ca <sup>2+</sup> /PO-H) en surface des HAp non-stœchiométriques.....	113
<b>VI- Analyse par XPS.....</b>	<b>117</b>

<b>VII- Conclusion .....</b>	<b>120</b>
------------------------------	------------

### **Chapitre III : Rôle des paramètres post-synthèse dans le contrôle de l'état de surface des HAps**

<b>I- Introduction .....</b>	<b>127</b>
<b>II- Accessibilité des cations Ca<sup>2+</sup> en surface .....</b>	<b>127</b>
II-1 Etat de l'art .....	127
II-2 Mise en œuvre de différentes procédures de lavage .....	131
II-3 Mise en œuvre de différentes procédures du séchage .....	132
II-4 Comparaison des matériaux séchés et lavés différemment .....	133
II-5 Généralisation : influence de l'eau à l'interface solide-liquide .....	137
II-6 Réactivité catalytique des HAps à différentes teneurs en Ca <sup>2+</sup> .....	138
<b>III- Impact des conditions du traitement thermique .....</b>	<b>143</b>
III-1 Effet de la température du traitement thermique .....	143
III-1-1 Influence de la température sur le spectre DRIFT .....	144
III-1-2 Origine de la bande à 3542 cm <sup>-1</sup> .....	146
III-2 Effet de l'atmosphère du traitement thermique .....	150
III-3 Bilan .....	152
<b>IV- Impact de la température d'activation in-situ .....</b>	<b>153</b>
IV-1 Carbonatation .....	154
IV-2 Accessibilité des ions Ca <sup>2+</sup> en fonction de la température .....	156
IV-3 Hydroxylation .....	157
IV-4 PO-H .....	157
IV-5 Réactivité catalytique des HAps traitées et activées à 350°C et à 600°C .....	158
IV-6 Discussion et bilan .....	159
<b>V- Conclusion.....</b>	<b>161</b>

### **Chapitre IV: Identification de la nature des sites actifs -DRIFT operando**

<b>I- Introduction .....</b>	<b>169</b>
------------------------------	------------

<b>II- Etat de l'art sur les catalyseurs actifs et les mécanismes proposés pour la réaction de transformation de l'éthanol en n-butanol .....</b>	<b>170</b>
II-1 Les catalyseurs hétérogènes.....	170
II-2 Spécificité des HAps .....	171
II-3 Mécanismes proposés dans la littérature pour la formation du n-butanol.....	172
II-3-1 Dimérisation directe de l'éthanol.....	172
II-3-2 Réaction de Guerbet.....	172
<b>III- Mise en œuvre expérimentale: DRIFT-operando .....</b>	<b>176</b>
<b>IV- Résultats et discussion .....</b>	<b>177</b>
IV-1 Etat de la surface des catalyseurs à la fin de l'étape d'activation .....	177
IV-2 Réaction1 à 350°C .....	179
IV-2-1 Analyse de la phase gaz.....	179
IV-2-2 Analyse de la surface par DRIFT .....	180
IV-3 Désorption sous flux d'hélium pur à 350°C.....	188
IV-3-1 Désorption des produits en phase gaz.....	188
IV-3-2 Etude DRIFT.....	189
IV-3-3 Tentative de régénération de surface sous flux d'O <sub>2</sub> à 350°C.....	193
IV-4 Réaction 2 à 350°C .....	196
IV-5 Bilan et discussion générale sur le mode de fonctionnement des HAps dans la réaction.....	203
<b>V- Conclusion.....</b>	<b>206</b>

## **Chapitre V : Contrôle de la réactivité de surface par la morphologie**

<b>I- Introduction .....</b>	<b>213</b>
<b>II- Modulation de la morphologie des HAps par synthèse .....</b>	<b>214</b>
II-1 Etat de l'art sur les morphologies obtenues.....	214
II-2 Double décomposition en milieu aqueux .....	216
II-2-1 Concentrations des solutions précurseurs .....	218
II-2-2 Température de la synthèse.....	219

II-2-3	Ordre d'ajout des solutions précurseurs.....	219
II-2-4	Nature de la solution précurseur de calcium.....	220
II-3	Post-traitement hydrothermal .....	220
II-3-1	Impact du post-traitement hydrothermal.....	220
II-3-2	Température de maturation .....	221
II-3-3	Temps de maturation .....	222
II-3-4	Nature des solutions précurseurs .....	223
II-4	Synthèse en présence d'additifs.....	226
II-4-1	Synthèse en milieu eau-éthanol .....	226
II-4-2	Bio-minéralisation .....	228
II-5	Conclusion.....	231
<b>III-</b>	<b>Caractérisation de la surface par une étude HR-MET.....</b>	<b>232</b>
III-1	Etat de structuration de la surface des particules .....	232
III-2	Identification de la nature des faces exposées par HR-MET .....	236
III-2-1	HAp6 .....	236
III-2-2	HAp18 .....	239
<b>IV-</b>	<b>Calcul des rapports d'aspect .....</b>	<b>246</b>
IV-1	MET .....	248
IV-2	DRX .....	248
<b>V-</b>	<b>Composition des faces en surface basée sur les données cristallographiques .....</b>	<b>251</b>
V-1	Etat de l'art.....	251
V-2	Terminaisons possibles des faces en surface.....	253
V-2-1	Face (100).....	253
V-2-2	Face (001).....	255
<b>VI-</b>	<b>Réactivité des faces .....</b>	<b>256</b>
VI-1	Etat de l'art .....	256
VI-2	Corrélation morphologie et réactivité catalytique des HAp pour la transformation de l'éthanol.....	256
VI-3	Discussion générale : origine de la sensibilité à la structure, mode de fonctionnement.....	260
<b>VII-</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>262</b>

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>269</b>
---------------------------------	------------

## **Annexes**

<b>1- Test de présence des nitrates .....</b>	<b>I</b>
a- Principe .....	I
b- Mise en œuvre .....	I
<b>2- Description du réacteur de synthèse automatisé .....</b>	<b>I</b>
<b>3- Diffraction des rayons X (DRX sur poudre) .....</b>	<b>II</b>
a- Principe .....	II
b- Acquisition des spectres .....	II
c- Fichiers JCPDS des HAPs et des autres phases phosphates de calcium .....	II
<b>4- Comparaison des nombres d'ondes des bandes DRIFT enregistrées à 50°C/350°C ..</b>	<b>III</b>
<b>5- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) .....</b>	<b>IV</b>
a- Enregistrement des spectres RMN du proton .....	IV
b- Enregistrement des spectres RMN du phosphore .....	IV
c- Enregistrement des spectres RMN 2D HETCOR .....	IV
d- Enregistrement des spectres RMN DQ-SQ .....	IV
<b>6- Caractérisation texturale et morphologique .....</b>	<b>IV</b>
A- Physisorption de N <sub>2</sub> (analyse B.E.T) .....	IV
a- Principe .....	IV
b- Mesure des surfaces spécifiques .....	V
c- Microscopie Electronique en transmission (MET) .....	V
d- Microscopie Electronique en transmission à haute résolution (HR-MET) .....	VI
<b>7- Test catalytique de conversion du MBOH .....</b>	<b>VI</b>
a- Montage expérimental .....	VI
b- Analyse des résultats .....	VII
<b>8- Test catalytique de conversion de l'éthanol .....</b>	<b>VIII</b>
a- Montage expérimental .....	VIII
b- Analyse des résultats .....	IX

<b>9- Optimisation des conditions de la réaction de conversion du ETOH</b> .....	<b>IX</b>
a- Temps de contact .....	<b>IX</b>
b- Température de la réaction .....	<b>XI</b>
<b>10- Décomposition des bandes de CO en interaction avec la surface des HAp</b> s .....	<b>XIV</b>
<b>11- XPS</b> .....	<b>XIV</b>
a- Principe .....	<b>XIV</b>
b- Acquisition des spectres .....	<b>XV</b>
<b>12- Etudes d'adsorption-désorption de CO en surface des HAp</b> s .....	<b>XV</b>
<b>13- Décomposition des bandes de CO en interaction avec la surface des HAp</b> s .....	<b>XVIII</b>
<b>14- Analyses thermogravimétriques - Analyse thermiques différentielles</b> .....	<b>XIX</b>
<b>15- Evolution des aires intégrées corrigées des pics chromatographiques de l'éthanol et des produits majoritaires pour les HAp étudiées</b> .....	<b>XIX</b>
<b>16- Cellules IR</b> .....	<b>XXI</b>
a- Spectroscopie Infrarouge en transmission (FTIR) .....	<b>XXI</b>
b- Spectroscopie Infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT) .....	<b>XXII</b>

# *Introduction générale*



Dans un contexte d'augmentation croissante de la demande énergétique au niveau mondial, et compte tenu de l'appauvrissement des ressources fossiles et des contraintes environnementales, le développement de nouvelles sources énergétiques renouvelables est un enjeu sociétal crucial. Dans la mutation énergétique qui s'engage, la valorisation de la biomasse offre des possibilités tant dans le domaine énergétique avec la production de bio-fuels que pour une chimie de synthèse plus respectueuse de l'environnement.

Le bio-éthanol est un des principaux produits bio-sourcés et sa valorisation en alcools lourds *via* la réaction de Guerbet<sup>1, 2</sup> est un enjeu industriel majeur. En particulier, dans le domaine de l'énergie, le n-butanol est un intermédiaire important pour la production de bio-diesel<sup>3</sup>. C'est aussi une molécule plateforme pour la chimie des polymères ainsi qu'un solvant très utilisé<sup>4</sup>. Il est souvent considéré que dans la réaction de Guerbet, le produit de la condensation bi-moléculaire d'un alcool résulte de la déshydrogénation de l'alcool en un intermédiaire carbonyle, qui est suivie d'une aldolisation, crotonisation et finalement d'une hydrogénation<sup>5-8</sup>.

Ainsi, les catalyseurs solides qui fonctionnent pour cette réaction associent des systèmes bi-fonctionnels acido-basique et hydrogénant, tels que les hydrotalcites modifiées par des métaux<sup>9</sup>. De fait, les catalyseurs basiques seuls, tels que les hydrotalcites<sup>8</sup>, les oxydes de magnésium<sup>10</sup>, de calcium ou de zinc<sup>11</sup> sont peu ou pas sélectifs en n-butanol. Le système hydroxyapatite (**HAp**) fait l'exception puisque ce phosphate de calcium est, à lui seul, sans l'adjonction d'une fonction hydrogénante très sélectif en n-butanol<sup>10, 12</sup>. La rationalisation de son mode de fonctionnement permettrait d'ouvrir de nouvelles voies vers l'optimisation de ce système, voire le développement de nouveaux systèmes encore plus performants.

Ce phosphate de calcium, principal constituant minéral des os et des dents est surtout connu pour ses propriétés de bio-compatibilité et de bio-activité<sup>13</sup>, et est à ce titre étudié dans le domaine de la régénération osseuse, comme compléments alimentaires, ou vecteurs de médicaments<sup>14, 15</sup>. De formule générale  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , ce matériau présente toutefois une grande versatilité de composition, notamment du fait d'une teneur variable en calcium, il est le siège d'une non-stœchiométrie, avec un rapport Ca/P variable. A ce jour, les propriétés catalytiques des hydroxyapatites sont discutées seulement au niveau macroscopique avec une corrélation observée entre le rapport Ca/P et le rendement pour les réactions considérées, notamment dans le cas de la formation de n-butanol à partir de l'éthanol<sup>16, 17</sup>. Les tendances décrites relatent une modulation des propriétés acido-basiques avec la stœchiométrie, une

diminution du rapport Ca/P favorise les propriétés acides alors que son augmentation exalte la basicité<sup>10</sup>.

Les hydroxyapatites stœchiométriques sont ainsi considérées comme plus performantes pour la production de n-butanol. Pourtant, le lien entre le rapport Ca/P massique et une propriété superficielle telle que la balance acido-basique n'est pas trivial et il n'a pas été explicité à ce jour au niveau moléculaire. Selon les données de l'XPS, la composition de la surface diffère sensiblement de celle du cœur<sup>18, 19</sup>, ce qui souligne l'intérêt à caractériser plus précisément la structure et la composition de la surface de ces catalyseurs massiques. Il existe cependant de nombreux verrous pour une description au niveau moléculaire de la surface de ce système massique, les techniques de caractérisation classiques telles que le RAMAN, IR, RMN du solide qui sont communément utilisées pour la caractérisation de ce système ne sont pas spécifiquement sensibles à la surface. Par ailleurs, outre la sensibilité à la composition de cœur, l'activité de ce système n'est pas proportionnelle à la surface spécifique. Ainsi, la réactivité de surface des hydroxyapatites est sensible à la structure.

L'objectif de ce travail est d'expliciter au niveau moléculaire l'origine de la sensibilité à la structure des propriétés catalytiques des hydroxyapatites. Les travaux exposés dans ce manuscrit visent l'établissement de relations structure-réactivité au sein des hydroxyapatites, aux niveaux macroscopique, microscopique et moléculaire par la prise en compte des propriétés de cœur et de celles de la surface. Outre la réaction de la conversion de l'éthanol en n-butanol, on s'appuiera sur les informations fournies par l'étude d'une réaction modèle de la conversion d'un alcool, la conversion du 2-méthyl-3-butyn-2-ol (MBOH) qui rend compte des propriétés acido-basiques de la surface.

Dans une première approche, on cherchera au cours du **premier chapitre** à expliciter comment la composition de cœur exprimée par le rapport Ca/P gouverne la réactivité de surface vis-à-vis des deux réactions. La stœchiométrie sera modulée en jouant sur les conditions de synthèse. La description fine de l'incidence des variations de composition sur la structure du matériau permettra de montrer qu'au-delà du rapport Ca/P, d'autres propriétés structurales gouvernent le comportement catalytique du système.

**Le second chapitre** est dédié à une caractérisation de la surface des hydroxyapatites, avec le développement de méthodologies adaptées pour discriminer par RMN du solide les signatures caractéristiques des espèces présentes dans la masse et en surface. Les propriétés acido-basiques des entités présentes en surface sont ensuite caractérisées par l'adsorption de

molécules basiques (CO) et acides (CO<sub>2</sub>) suivie par spectroscopie infra rouge. Cette approche vise à l'identification de la nature des sites acides et basiques susceptibles d'intervenir dans le processus catalytique.

Dans **le troisième chapitre** on étudiera comment les paramètres expérimentaux post-précipitation permettent de moduler l'état de la surface. Notamment, l'accessibilité des ions calcium en surface permet de discuter son rôle dans la réaction catalytique. L'influence des conditions de traitement thermique post synthèse et d'activation sur les propriétés structurales du matériau sera discutée en lien avec leur impact sur la catalyse.

**Le quatrième chapitre** porte sur le suivi de la réaction de la conversion de l'éthanol par DRIFT-*operando* pour étudier d'une part, l'implication des sites de surface en lien avec l'évolution de la conversion et de la formation des produits majoritaires sous les conditions réactionnelles, et d'autre part pour tenter de comprendre l'origine de la désactivation observée au cours du temps. Cette étude permettra d'identifier la nature des sites superficiels impliqués dans la formation de n-butanol.

Enfin, nous proposerons dans **le cinquième chapitre** une base méthodologique visant la diversification de la morphologie et de la taille des particules d'hydroxyapatites et la détermination des faces cristallines exposées en surface des particules dans l'objectif d'évaluer leur impact sur la réactivité catalytique. Une discussion générale permettra d'unifier l'ensemble des résultats pour proposer une explication quant au comportement atypique des hydroxyapatites. Enfin, nous concluons en suggérant, suite à tous les résultats collectés de tous les chapitres, non seulement un modèle idéal d'un catalyseur performant pour la réaction cible, mais aussi des perspectives et des pistes visant l'amélioration de leur efficacité.

Compte tenu de la diversité des domaines discutés dans ce manuscrit, des descriptions critiques de l'état de l'art sont incluses dans les différents chapitres.

## Références

1. J. T. Kozlowski and R. J. Davis, *ACS Catalysis*, 2013, 3, 1588-1600.
2. W. Ueda, T. Ohshida, T. Kuwabara and Y. Morikawa, *Catalysis Letters*, 1992, 97-104.
3. T. Tsuchida, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47, 1443-1452.
4. D. L. Carvalho, R. R. d. Avillez, M. T. Rodrigues, L. E. P. Borges and L. G. Appel, *Applied Catalysis A: General*, 2012, 415-416, 96-100.
5. S. Ogo, A. Onda, Y. Iwasa, K. Hara, A. Fukuoka and K. Yanagisawa, *Journal of Catalysis*, 2012, 296, 24-30.
6. S. Ogo, A. Onda and K. Yanagisawa, *Applied Catalysis A: General*, 2011, 402, 188-195.
7. T. Riittonen, K. Eranen, P. Maki-Arvela, A. Shchukarev, A.-R. Rautio, K. Kordas, N. Kumar, T. Salmi and J.-P. Mikkola, *Renewable Energy* 2015, 369-378.
8. M. León, E. Díaz and S. Ordóñez, *Catalysis Today*, 2011, 164, 436-442.
9. I.-C. Marcu, D. Tichit, F. Fajula and N. Tanchoux, *Catalysis Today*, 2009, 147, 231-238.
10. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of Catalysis*, 2008, 259, 183-189.
11. C. Drouilly, J.-M. Krafft, F. Averseng, H. Lauron-Pernot, D. Bazer-Bachi, C. Chizallet, V. Lecocq and G. Costentin, *Applied Catalysis A: General*, 2013, 453, 121-129.
12. T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45, 8634-8642.
13. H. Liu, F. Chen, P. Xi, B. Chen, L. Huang, J. Cheng, C. Shao, J. Wang, D. Bai and Z. Zeng, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 18538-18544.
14. H. Zhou and J. Lee, *Acta biomaterialia*, 2011, 7, 2769-2781.
15. S. V. Dorozhkin, *Materials*, 2013, 3840-3942.
16. B. Yan, L.-Z. Tao, Y. Liang and B.-Q. Xu, *ACS Catalysis*, 2014, 4, 1931-1943.
17. V. C. Ghantani, S. T. Lomate, M. K. Dongare and S. B. Umbarkar, *Green Chemistry*, 2013, 15, 1211.
18. Z. H. Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Langmuir*, 1998, 14, 6681-6686.
19. A. Yasukawa, T. Yokoyama, K. Kandori and T. Ishikawa, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 299, 203-208.

*Chapitre I :*

**Contrôle de la réactivité de surface  
par la composition massique**



## I- Introduction

La littérature<sup>1-3</sup> s'accorde sur le fait que les variations de la composition massique des hydroxyapatites (HAp), en termes de stœchiométrie, exprimée par le rapport Ca/P, s'accompagne d'une modulation des propriétés acido-basiques de surface, ce qui est un élément clé pour les différentes applications, notamment en catalyse hétérogène. Les meilleures performances catalytiques (activité, sélectivité et rendement en butanol) sont obtenues pour les HAp dites «stœchiométriques» de rapport Ca/P=1.67 par rapport aux HAp «sous-stœchiométriques» de rapport Ca/P <1.67. Ainsi, l'activité catalytique des hydroxyapatites apparaît sensible au rapport Ca/P qui est une propriété massique du matériau<sup>4</sup>. Pourtant, des relations structure-réactivité ne sont pas discutées au niveau moléculaire. Un tel paramètre macroscopique, qui ne rend pas compte systématiquement de la composition de surface, est-il suffisant pour expliquer le comportement catalytique de ces matériaux ? La valeur Ca/P=1.67 est-elle toujours optimale ? Comment les propriétés massiques et surfaciques sont-elles reliées ? Quelles sont les caractéristiques massiques qui différencient spécifiquement ce rapport ? Le rapport Ca/P suffit-il à décrire toutes les modifications du matériau susceptibles d'influencer ses propriétés ? D'un point de vue pratique, il est connu que certains paramètres de synthèse influencent la composition massique des hydroxyapatites, mais il existe encore très peu de données sur des HAp sur-stœchiométriques.

Pour apporter des éléments de réponse à ces questions, notre stratégie consiste en premier lieu à moduler les rapports Ca/P des HAp par la synthèse en préparant des HAp stœchiométriques et sur-stœchiométriques par différentes voies. En second lieu, des méthodes de caractérisation complémentaires sont mises en œuvre pour permettre d'affiner la description de l'influence de la stœchiométrie sur les propriétés structurales massiques. Finalement, nous tenterons d'étudier l'impact de la valeur du rapport Ca/P sur les propriétés acido-basiques de la surface *via* deux réactions catalytiques, une réaction modèle, la conversion basique du 2-méthyl-3-butyn-2-ol (MBOH)<sup>5</sup> et la réaction de transformation de l'éthanol en n-butanol<sup>4</sup>.

Nous commencerons ce chapitre par un rappel sur la structure et la composition cristallographique des HAp ainsi qu'un état de l'art sur les principales méthodes de synthèse et les paramètres susceptibles d'impacter le rapport Ca/P des HAp.

## II- Etude bibliographique

### II-1 Les propriétés physico-chimiques des HAps

#### II-1-1 Structure

L'hydroxyapatite phosphocalcique est de formule  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , usuellement écrite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  pour souligner la présence de deux groupements unitaires par maille (**figure I-1A**). Les hydroxyapatites sont connues pour cristalliser généralement en symétrie hexagonale (groupe spatial :  $\text{P6}_3/\text{m}$ ) avec les paramètres cristallographiques suivantes ( $a = b = 9,418\text{\AA}$  et  $c = 6,881\text{\AA}$ ) et plus rarement en symétrie monoclinique ( $\text{P2}_1/\text{b}$ ,  $a = 9,421\text{\AA}$ ,  $b = 2a$ ,  $c = 6,881\text{\AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ). Ces deux types de symétrie dépendent de la stœchiométrie, de la température et de la pression du milieu de synthèse. La différence majeure entre ces deux structures réside dans l'arrangement des groupements hydroxyles au sein de la structure<sup>6</sup>. Les OH sont localisés dans des colonnes qui forment des tunnels (de diamètre 0.27 nm) parallèles à l'axe c. Ces colonnes sont délimitées par des triangles constitués de trois atomes de Ca (**figure I-1A**). C'est l'empilement relatif des groupements OH successifs au sein des colonnes qui varie selon la symétrie de la structure<sup>7</sup>: si dans une HAp de structure hexagonale les protons sont aléatoirement localisés en position supérieure (top) ou inférieure (down) par rapport à l'anion oxyde  $\text{O}^{2-}$ , dans une HAp cristallisée en système monoclinique, les protons des OH d'une même colonne sont tous orientés selon la même direction et les OH de deux colonnes adjacentes sont orientés dans des directions opposées ce qui va conduire au doublement du paramètre b, créant ainsi un réseau cristallin monoclinique .

Les atomes de phosphore sont en coordinence tétraédrique et dessinent des anions phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  au sein desquels les liaisons P-O sont covalentes. Les cations  $\text{Ca}^{2+}$  occupent deux positions cristallographiques distinctes, Ca(1) ou Ca(2) (**figure I-1B**). Les sites Ca(1) sont hexacoordonnés avec des atomes d'oxygène provenant exclusivement des groupes phosphates.

En revanche, les sites Ca(2) sont coordonnés à 7 atomes d'oxygène dont l'un appartient à un groupe hydroxyle<sup>8, 9</sup>. Dans ce réseau, les liaisons entre les  $\text{Ca}^{2+}$  et les atomes d'oxygène des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  sont purement ioniques.

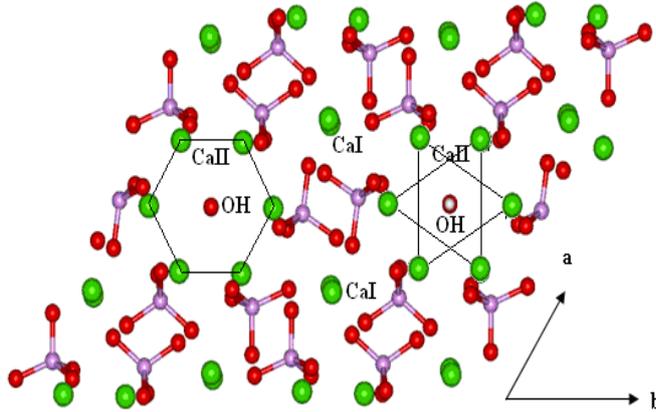


Figure I-1A: Structure de la maille hexagonale d'hydroxyapatite, projection ab, cations Ca en vert, phosphore en mauve, oxygène des tétraèdres PO<sub>4</sub> et des OH en rouge et hydrogène en blanc<sup>9</sup>

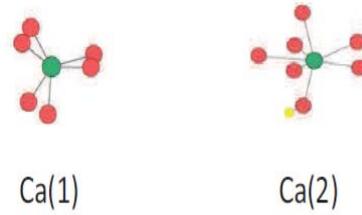


Figure I-1B: Représentation de l'environnement des deux types de sites calcium existant dans les HAPs, cations calcium en vert, oxygène en rouge et hydrogène en jaune

## II-1-2 Propriétés de substitution

Dans la nature, les HAPs stœchiométriques sont rares. Une des principales caractéristiques de la structure apatitique est d'admettre un grand nombre de substitutions. Dans cet édifice ionique, des substitutions anioniques et cationiques partielles ou totales peuvent avoir lieu sans que la structure cristallographique soit modifiée. Les ions Ca<sup>2+</sup> peuvent être remplacés par des ions Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup><sup>3, 10-13</sup> et les anions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> peuvent quant à eux être substitués par les ions AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-3, 14-16</sup>. Ces matériaux peuvent également être l'objet de substitutions anioniques avec le remplacement de OH<sup>-</sup> par les ions F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> et Br<sup>-</sup> ou là encore par des CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Ainsi, il peut exister deux types de groupements carbonates au sein de la structure et, par convention, les anions carbonates localisés sur les sites des anions OH<sup>-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> sont référencés comme des carbonates de type A et B respectivement. A l'échelle atomique, la substitution d'un ion par un ion de même charge et de taille différente aura pour conséquence une légère déformation de la maille et une variation des paramètres a et c. Par contre, les substitutions par des ions de charges différentes nécessitent aussi une compensation de charge pour respecter l'électroneutralité du solide. Il se forme alors des apatites partiellement lacunaires en OH et déficientes en calcium. Usuellement, le rapport Ca/P est utilisé pour rendre compte de ces écarts à la stœchiométrie idéale (1.67). Cependant, ce seul rapport est un peu réducteur et il est nécessaire de s'interroger plus précisément sur les propriétés qu'il révèle.

### II-1-3 Stœchiométrie

Les apatites ont donc une structure particulièrement stable, qui connaît d'importants écarts à la stœchiométrie. Ceci se traduit généralement par une cristallinité médiocre, une solubilité accrue et une variation du rapport atomique Ca/P<sup>2,3, 9,17-19</sup>. En effet, la stœchiométrie est définie par le rapport Ca/P (le cas échéant Ca+M<sup>II</sup>/P) et a longtemps été considérée comme pouvant varier de 1.5 à 1.67, ce qui focalisait l'attention sur le seul déficit en ions calcium. Cependant, la substitution par des ions de charge différente peut certes conduire à des systèmes globalement sous-stœchiométriques, Ca/P<1.67, mais aussi à des systèmes sur-stœchiométriques avec Ca/P>1.67. Il convient donc de faire le point sur la notion d'écart à la stœchiométrie et d'envisager ses différentes origines.

#### II-1-3-a Origine de la sur-stœchiométrie

Une hydroxyapatite est dite sur-stœchiométrique lorsque le rapport Ca/P>1.67 au sein du matériau fini (qui peut ne pas être simplement lié au rapport Ca/P introduit par les précurseurs au cours de la synthèse). Les origines de cette sur-stœchiométrie restent encore mal élucidées<sup>20-23</sup>, cependant plusieurs hypothèses ont été avancées :

- 1) L'adsorption de calcium en surface peut expliquer l'enrichissement de l'échantillon en calcium<sup>24-26</sup>.
- 2) La présence d'une couche amorphe en surface contenant des ions Ca<sup>2+</sup> en excès ce qui donne lieu à un rapport Ca/P massique supérieur à 1.67<sup>27</sup>. L'existence de cette couche a été évoquée dans la littérature pour les HAps biologiques actives envers les protéines<sup>28-30</sup>, même si les hydroxyapatites biologiques sont plutôt connues pour leur sous-stœchiométrie.
- 3) L'incorporation d'ions carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> de type B au cœur du matériau qui substituent à une partie des ions phosphates de structure PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Cet appauvrissement en groupements phosphates entraîne alors l'augmentation du rapport Ca/P<sup>31-33</sup>.
- 4) La formation d'autres nanophases cristallines calciques comme Ca(OH)<sub>2</sub> ou CaO ou CaCO<sub>3</sub><sup>31,34</sup>, en mélange avec les hydroxyapatites, peut entraîner un excès du calcium par rapport au phosphore au sein du solide. Leur teneur en faible quantité les rend difficiles à détecter par les techniques classiques<sup>31</sup>. L'identification des signatures infrarouge  $\nu_{OH}$  attendues pour Ca(OH)<sub>2</sub> ou CaO (forte affinité pour l'hydroxylation) de ces phases en mélange des HAps<sup>31,35,36</sup> n'est pas si simple. En augmentant la fraction de calcium au sein des précurseurs, Silvester et al.<sup>3</sup> ont obtenu des solides sur-stœchiométriques qu'ils lient à la

présence d'espèces disperses de CaO. De même, en cherchant à substituer des ions calcium par du strontium, Ogo et al.<sup>12</sup> ont observé la formation d'espèces disperses de SrO.

### II-1-3-b Origine de la sous-stœchiométrie

Le cas de HAPs sous-stœchiométriques est beaucoup plus discuté car il concerne le domaine des apatites biologiques. La sous-stœchiométrie (rapport Ca/P < 1.67) peut être expliquée par :

- 1) Une déficience en calcium reliée à l'incorporation des carbonates de type A au cœur du matériau<sup>8</sup> ou à un déficit en OH<sup>-</sup> résultant de l'incorporation des molécules d'eau dans le réseau apatitique<sup>37,38</sup>. Ce déficit cationique qui se traduit, du point de vue massique, par la formation d'une lacune en ion calcium et d'une lacune en ion OH<sup>-</sup>, entraîne l'apparition de groupements (HPO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup><sup>39, 40</sup> au détriment des groupements OH<sup>-</sup> et (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> de cœur. La formule devient alors: Ca<sub>10-z</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>z</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-z</sub>(OH)<sub>2-z</sub> avec (0 < z ≤ 1), avec 1.5 < Ca/P < 1.67.
- 2) La présence à la surface d'une couche hydratée essentiellement constituée d'ions bivalents Ca et HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sup>30, 41</sup>.
- 3) La coexistence de la HAP avec d'autres phases difficiles à différencier de celle de la HAP (**tableau I-1**). Ces phases peuvent être cristallisées ou amorphes et peuvent induire un écart important du rapport global Ca/P par rapport à celui attendu pour la seule phase hydroxyapatite stœchiométrique. Malgré la variété de phases phosphates de calcium, la phase phosphate octacalcique (OCP), est la plus souvent citée comme associée à la sous-stœchiométrie. Cette hypothèse est cohérente avec le fait que la synthèse de la HAP peut passer par la formation d'une phase intermédiaire métastable OCP<sup>42</sup>.

**Tableau I-1 : Les phases phosphates de calcium et leurs rapports Ca/P respectifs**

Nom	Formule moléculaire	Ratio Ca/P
Octacalcium Phosphate (OCP)	Ca <sub>8</sub> H(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .2,5H <sub>2</sub> O	1.33
Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD)	Ca(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	1
Tricalcium phosphate (TCP)	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.50
Monocalcium phosphate (MCP)	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.50
Hydroxyapatite stœchiométrique (HAP)	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	1.67

## **II-2 Applications des HAp**

L'aptitude extraordinaire de la structure des HAp aux substitutions, en lien avec la grande versatilité de leur composition chimique, est largement mise à profit pour la synthèse d'innombrables apatites aux propriétés physico-chimiques intéressantes. Ceci est à l'origine de l'adaptabilité de ces matériaux aux fonctions biologiques<sup>30,43,44</sup> de différents tissus ainsi que l'émergence récente de ce système pour des applications en catalyse hétérogène basique et bi-fonctionnelle.

### **II-2-1 Domaine biologique**

Par opposition aux biomatériaux inertes (alumine, zircone), les hydroxyapatites, présentent deux propriétés biologiques principales, la biocompatibilité et la bioactivité<sup>45</sup> (la possibilité d'effectuer des échanges chimiques avec les tissus vivants à savoir les fluides biologiques et les cellules) ce qui fait que ses principales applications sont dans le secteur médical et pharmaceutique<sup>46-49</sup>. En effet, elles peuvent être utilisées comme compléments alimentaires, vecteurs de médicaments, grâce à leurs propriétés d'adsorption de surface, comme une substance de remplissage pour remplacer un os amputé ou défectueux (régénération osseuse<sup>50,51</sup>) et comme un enduit pour favoriser la croissance à l'intérieur des implants prothétiques, à savoir les implants dentaires<sup>52</sup>.

### **II-2-2 Absorbants chimiques et climatologie**

De fait de l'aptitude extraordinaire de la structure aux substitutions et à l'échange ionique (grâce à la présence de tunnels), les HAp sont utilisées comme matériaux fixateurs d'éléments toxiques comme les métaux lourds<sup>16</sup>, les colorants synthétiques et les molécules organiques toxiques dans le contexte de la purification des eaux contaminées<sup>53,54</sup>, stabilisation des déchets et assainissement des sols contaminées<sup>55</sup>. Egalement, grâce à leurs propriétés remarquables d'adsorption des molécules organiques, elles sont utilisées en chromatographie pour séparer des polypeptides, des protéines et autres molécules biologiques<sup>56</sup>. D'un autre côté, les HAp sont des matériaux qui sont aussi étudiés en archéologie et en paléoclimatologie<sup>57,58</sup>. L'analyse des HAp provenant des restes humains ou animaux (dents, os) permet une reconstruction des modes d'alimentation de l'époque en question, et par la même de reconstituer la flore et de remonter au climat.

### II-2-3 Domaine de la catalyse hétérogène

Les HAp présentent une réactivité de surface particulière qui peut contribuer à leur valorisation. Récemment, elles ont fait l'objet de nombreuses recherches dans le domaine de la catalyse hétérogène et ont montré leur efficacité comme des matériaux prometteurs en catalyse acide et basique<sup>4,22,59</sup>. Ces matériaux exposant des sites acides et basiques, sont utilisées dans des réactions qui requièrent des catalyseurs bi-fonctionnels telles que la réaction d'addition de Michael<sup>60</sup>, la condensation de Knoevenagel<sup>61,62</sup> et les réactions Diels-Alder<sup>63</sup>. Les HAp se révèlent être de bons catalyseurs pour la combustion du formaldéhyde (HCHO) à température ambiante, sans aucun dopage<sup>64</sup>. En outre, les propriétés acido-basiques des HAp sont mises à profit pour les réactions de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique<sup>20,22</sup> et de l'oxydation déshydrogénante du propane<sup>65</sup> ou d'autres alcanes<sup>13,66-68</sup>. Les catalyseurs à base d'or supportés par les HAp présentent une activité importante pour l'oxydation du CO<sup>69</sup>. Un intérêt récent a été accordé à ces matériaux pour catalyser les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation des alcools<sup>2,70-74</sup> et l'oxydation aérobie des alcools<sup>75</sup> notamment les alcools propargyliques en des composés carbonyles correspondants sous pression atmosphérique de l'oxygène moléculaire<sup>76,77</sup>.

De même, les HAp sont utilisées comme support de plusieurs métaux de transition pour plusieurs applications. L'incorporation de Ni, Co et Ru confère aux HAp des activités importantes dans la réaction de water gas shift<sup>78</sup>. L'échange ionique du Ru avec la surface des HAp a été bénéfique pour l'hydrolyse du borohydrure pour la génération d'hydrogène<sup>79</sup>.

La réaction à laquelle on va s'intéresser en particulier est la conversion de l'éthanol avec pour cible la formation de n-butanol, réaction dont l'enjeu environnemental et énergétique est important. Ce type de réaction est un autre exemple probant de l'activité particulière des HAp. Contrairement aux oxydes basiques comme MgO<sup>80</sup> et CaO<sup>4</sup>, les HAp ont la particularité de former le n-butanol sélectivement à partir de l'éthanol<sup>4,12,70</sup>.

En fait, dans les deux champs d'applications, biologique et catalytique, ce sont les propriétés acido-basiques superficielles qui contrôlent les interactions de la surface avec les molécules adsorbées, avec toutefois des interfaces solide/solution pour le milieu biologique et solide/liquide ou solide/gaz pour la catalyse hétérogène. Il s'avère ainsi primordial de tenter de cerner les propriétés acido-basiques des sites de surface pour rendre compte de la réactivité de ces matériaux.

### II-3 Les méthodes de synthèse les plus courantes

Il existe plusieurs méthodes de préparation des HAp. Ces synthèses opèrent soit par voie sèche où les précurseurs sont mélangés à l'état solide, soit en milieu humide en utilisant des réactifs en solution.

#### II-3-1 Synthèse par voie solide

Le principe repose sur la calcination, généralement entre 900°C et 1100°C de réactifs solides en quantités stœchiométriques<sup>28</sup>. Les précurseurs utilisés peuvent être un mélange des carbonates de calcium et de TCP ou de TCP et de Ca(OH)<sub>2</sub>. Pour l'obtention d'une HAp pure, cette méthode n'est pas appropriée 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 rapports Ca/P > 1.67.

#### II-3-2 Synthèse par voie humide

##### II-3-2-a Co-précipitation

###### Méthode par double décomposition

Cette voie, utilisée pour sa simplicité, son efficacité et son faible coût consiste à ajouter une solution de sel de phosphate à une solution de sel de calcium. Le précipité est ensuite lavé et séché. Elle permet de moduler certains paramètres expérimentaux tels que la nature et les concentrations des sels précurseurs<sup>34,81-83</sup>, la nature de l'agent de précipitation<sup>83-85</sup>, la température<sup>1,34,86</sup>, la durée de la précipitation<sup>87</sup>, le pH de la solution<sup>1,4,34,87</sup>, la vitesse d'ajout des sels de départ<sup>28,88,89</sup> et le temps de maturation<sup>90,91</sup> qui sont susceptibles d'influencer les caractéristiques structurales, morphologiques et superficielles des HAp. Les réactifs communément utilisés sont Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub><sup>92</sup>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>93</sup> (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)<sup>94</sup> et NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>95</sup>. A l'exception du sodium pour ce dernier précurseur, les contre ions sont éliminés facilement par chauffage<sup>4,28</sup>.

Cette technique permet également d'obtenir des HAp avec relativement une bonne maîtrise du rapport Ca/P. Typiquement, pour assurer une bonne cristallinité et pureté des matériaux<sup>96</sup>, la réaction doit être réalisée entre 60°C et 90°C, cette gamme de température étant favorable à la libération d'ions calcium qui deviennent disponibles pour la nucléation et la croissance des particules de HAp ainsi que pour assurer la supersaturation (la solubilité des HAp diminue avec le chauffage). Comme la vitesse d'ajout des deux réactifs influence la

stœchiométrie<sup>97</sup>, (les HAp précipitées rapidement étant non-stœchiométriques<sup>98</sup>), on privilégiera une vitesse relativement lente.

### **Méthode par neutralisation**

Il s'agit alors d'une neutralisation directe d'une solution de  $\text{Ca(OH)}_2$  en ajoutant une solution de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ <sup>99-102</sup>. Cette voie présente l'avantage de ne pas laisser des contre-ions résiduels<sup>28</sup>. La réaction se fait à température ambiante du fait de la diminution de la solubilité de  $\text{Ca(OH)}_2$  avec la température (contrairement de la solubilité plus élevée des précurseurs de nitrate de calcium dans l'eau dans une large gamme de température). L'insertion des carbonates au sein de la structure des HAp est plus favorable dans ce cas<sup>28</sup>.

### **II-3-2-b Synthèse hydrothermale**

La méthode hydrothermale repose sur le mélange direct des réactifs qui sont mis sous pression dans un autoclave à une température donnée<sup>2,12,103,104</sup>. La variété des précurseurs utilisés dans cette méthode est assez importante: pour les précurseurs calcium on retrouve ceux utilisés classiquement pour la méthode de co-précipitation, mais également des précurseurs moins usuels tels que  $\text{CaCO}_3$ <sup>105</sup> ou un mélange de précurseurs phosphates et calcium :  $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$  ou  $\text{CaHPO}_4$  qui jouent le rôle de source de calcium et de phosphore. Il est aussi fait mention de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ <sup>94</sup> qui présente l'inconvénient 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 pour obtenir des HAp pures<sup>106</sup>. Toutefois, elle permet d'obtenir de manière assez reproductible des particules de formes relativement homogènes<sup>107,108</sup>. Néanmoins, si la plupart des articles ne mentionnent pas le rapport Ca/P final des HAp résultantes, certains reportent que les HAp sont souvent déficitaires<sup>47,109</sup>.

### **II-3-2-c 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<sup>110</sup>. Elle est surtout développée dans le domaine des applications biologiques où elle propose une alternative à la projection thermique pour la fabrication de revêtements

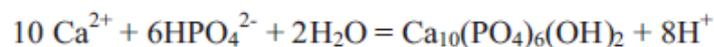
constitués de couches minces qui est un procédé difficile à contrôler et qui requiert des températures extrêmement hautes.

De plus elle autorise un meilleur contrôle de la formation de certaines phases et garantit la pureté de ces dernières mais présente des risques d'hydrolyse des précurseurs phosphate utilisés<sup>111</sup> et réclame une quantité de précurseurs bien plus importante que dans les autres méthodes. Les précurseurs utilisés varient entre des précurseurs classiques précédemment cités<sup>112</sup> et des précurseurs moins classiques comme  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ <sup>113</sup>.

D'autres chercheurs ont opté pour les synthèses par irradiation micro-ondes<sup>109,114</sup>, technique qui favorise des rendements plus élevés et met en jeu des réactions propres confirmant l'intérêt de cette approche dans la chimie verte<sup>115</sup>.

### II-3-3 Bilan

Quelle que soit la méthode de synthèse par voie humide adoptée, le paramètre le plus crucial quant au contrôle de la stœchiométrie exprimée par le rapport Ca/P dans le produit final est la valeur du pH<sup>1,20,34,116</sup>: typiquement il faut se placer dans des conditions très basiques pour obtenir des HAps stœchiométriques ( $\text{Ca/P}=1.67$ )<sup>1,87,117</sup>. En effet, d'après le diagramme de spéciation des groupements phosphates en fonction du pH reproduit sur la **figure I-2**, les espèces  $\text{PO}_4^{3-}$  ne sont stables en solution que pour un pH supérieur à 10. D'après ce diagramme, dans les conditions de synthèse décrites dans la littérature, l'espèce  $\text{HPO}_4^{2-}$  est plus probablement présente en solution, et la formation de l'hydroxyapatite à partir des précurseurs dispersés en solution suit l'**équation 1**. La libération de protons va tendre vers une diminution progressive du pH, ce qui explique qu'il est nécessaire de la compenser par un apport de base pendant la synthèse.



Equation 1

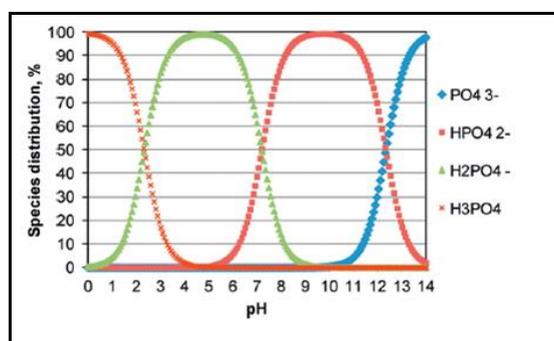


Figure I-2 : Spéciation des phosphates en milieu aqueux en fonction du pH

Il existe plusieurs agents de précipitation couramment utilisés pour la synthèse d'hydroxyapatites,  $\text{NH}_3$ <sup>23,94</sup>,  $\text{NaOH}$ <sup>15</sup>, ou encore l'urée<sup>84,85</sup>. Dans ces deux derniers cas, l'incorporation associée d'ions  $\text{Na}^+$  ou de carbonates<sup>106</sup>, susceptibles d'influencer les propriétés acido-basiques, est favorisée. Nous retiendrons donc  $\text{NH}_3$  comme agent de précipitation.

Si le pH est unanimement souligné comme un paramètre clé de la synthèse<sup>1,20,34,118</sup>, il existe peu de données permettant une réelle appréciation de son impact (autres paramètres également changés). Surtout, la littérature est souvent très peu précise quant aux conditions expérimentales de mesure de ce pH, début, ou fin de réaction, température de mesure du pH... Les préparations mentionnées dans ce chapitre visent justement une meilleure appréciation de l'influence de ce paramètre sur les propriétés finales du matériau synthétisé.

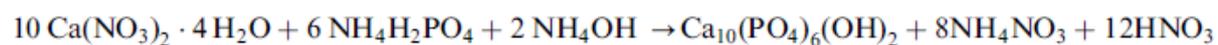
La méthode de synthèse la plus facile à mettre en place et la plus modulable est la méthode par co-précipitation et c'est la raison pour laquelle elle a été retenue dans le cadre de la thèse, combinée pour certains échantillons avec un post traitement hydrothermal.

### III- Protocoles de synthèse des HAp de haut rapport Ca/P

#### III-1 Co-précipitation avec différents protocoles de régulation du pH

Dans la présente étude, l'objectif étant de moduler la stœchiométrie, le contrôle de pH est le paramètre crucial à considérer<sup>34</sup>. Les protocoles décrits dans la littérature sont plus ou moins précis à cet égard, aussi la présente étude consiste à suivre un protocole de base détaillé ci-après, et des variantes dans la méthode d'ajustement du pH seront ensuite appliquées.

Le protocole de base correspond à celui décrit dans la littérature<sup>65,119,120</sup>. Il s'agit de la co-précipitation par double décomposition entre une solution de nitrate de calcium et une solution de phosphate d'ammonium à 80°C en milieu basique. Le volume et la concentration des solutions ont été choisis en relation avec la stœchiométrie nominale recherchée ( $\text{Ca/P}_{\text{nominal}} = 1.67$ ). **L'équation 2** bilan de la réaction est la suivante :



*Equation 2*

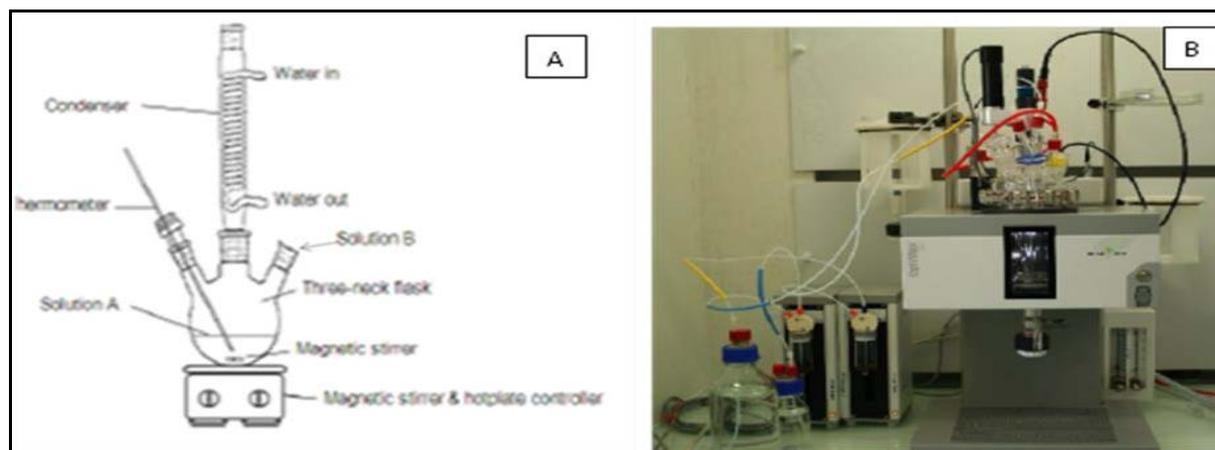
Une solution aqueuse de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{Ca}] = 0,216 \text{ mol.L}^{-1}$ , amenée à pH=10 par addition de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) est portée à 80°C sous flux d'azote (afin de limiter la carbonatation du produit par dissolution du gaz carbonique atmosphérique). Dès lors, une

solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $[\text{P}]=0,13 \text{ mol.L}^{-1}$  ajustée à  $\text{pH}=10$  par ajout de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentré) est ajoutée goutte à goutte avec une vitesse d'ajout contrôlée de  $2,2 \text{ mL.min}^{-1}$ .

L'ajout terminé, le précipité blanc en suspension est laissé à maturer à reflux à  $80^\circ\text{C}$  et sous flux d'azote pendant 4 heures sous agitation mécanique en maintenant le chauffage à  $80^\circ\text{C}$ . Plusieurs protocoles d'ajout de  $\text{NH}_4\text{OH}$  pour maintenir un  $\text{pH}$  élevé sont détaillés ci après. A l'issue de la maturation, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante puis il est centrifugé ( $9000 \text{ rpm}$  pendant  $8 \text{ min}$ ) afin de récupérer le précipité. Le solide est ensuite lavé plusieurs fois avec de l'eau ultra pure (produite par le système Millipore Direct-Q3 de résistivité  $18,2 \text{ Mohms.cm}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) afin d'éliminer les contre ions faiblement adsorbés en surface. L'absence des ions nitrates est confirmée par les solutions de lavage incolores en présence du sel de Mohr ( $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et de l'acide sulfurique (cf description du test **en annexe1**).

Finalement, sauf précision autre, le précipité est séché dans une étuve à l'air toute la nuit à  $100^\circ\text{C}$  puis finement broyé dans un mortier en agate. Après séchage, le solide est traité thermiquement à  $350^\circ\text{C}$  pendant  $90 \text{ min}$  ( $5^\circ\text{C.min}^{-1}$ ) dans un réacteur U sous flux d'argon ( $150 \text{ mL.min}^{-1}$ ). Cette température de traitement thermique correspond à la température de prétraitement mise en œuvre dans la plupart des tests d'activité catalytique réalisés au cours de ce travail. Elle constitue un bon compromis entre les conditions i) permettant d'obtenir une phase bien définie de point de vue structurale, d'éliminer l'eau et les carbonates superficiels et ii) d'éviter le frittage des particules et une possible transition de phase liée à une déshydroxylation du matériau<sup>18</sup>.

La précipitation sous reflux est mise en œuvre dans un montage en verre décrit sur la **figure I-3A**. Outre la quantité limitée du volume de solution, ce montage ne permet pas un contrôle fin des différents paramètres de synthèse, source d'irreproductibilité dans les synthèses. Aussi, l'acquisition d'un réacteur de synthèse automatisé (**figure I-3 B**) permet la programmation ainsi que l'enregistrement de tous les paramètres ( $\text{pH}$ , température, vitesse d'ajout d'une solution aqueuse de phosphate dans une solution aqueuse de calcium, vitesse d'agitation) au cours de la préparation visant une meilleure compréhension de leur impact sur les propriétés des HAp finales en termes de structure, texture et morphologie. Les volumes de solutions sont facilement modulables, grâce à l'utilisation de réacteurs de  $500 \text{ mL}$  ou de  $1\text{L}$ , ce qui permet de synthétiser des lots de  $2$  à  $10\text{g}$  d'échantillon.



Le descriptif de ce matériel est dans l'annexe2

Figure I-3: (A) L'ancien montage de synthèse (ballon tricol de 250mL)<sup>121</sup> et (B) Réacteur automatisé de synthèse des HAp de diverses propriétés physico-chimiques

Tableau I-2: Récapitulatif des différents protocoles de synthèse utilisés

	HAp1	HAp2	HAp3	HAp4	HAp5	HAp6
<b>Montage</b>	Ballon	Réacteur automatisé	Réacteur automatisé	Réacteur automatisé	Réacteur automatisé	Réacteur automatisé puis autoclave
<b>Quantité*(g)</b>	2	2	10	2	2	<2
<b>pH, ajout de NH<sub>4</sub>OH</b>	périodique <sup>‡</sup>	périodique <sup>‡</sup>	périodique <sup>‡</sup>	8 <sub>stat</sub>	9 <sub>stat</sub>	Aucun ajout de base
<b>Ca/P<sup>§</sup></b>	1.67	1.66	1.67	1.77	1.72	1.65
<b>Surface spécifique m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup></b>	35	41	20	42	50	22

\*Pour 2 g = 100 mL de la solution de calcium et de phosphate

Pour 10 g = 500 mL de la solution de calcium et de phosphate

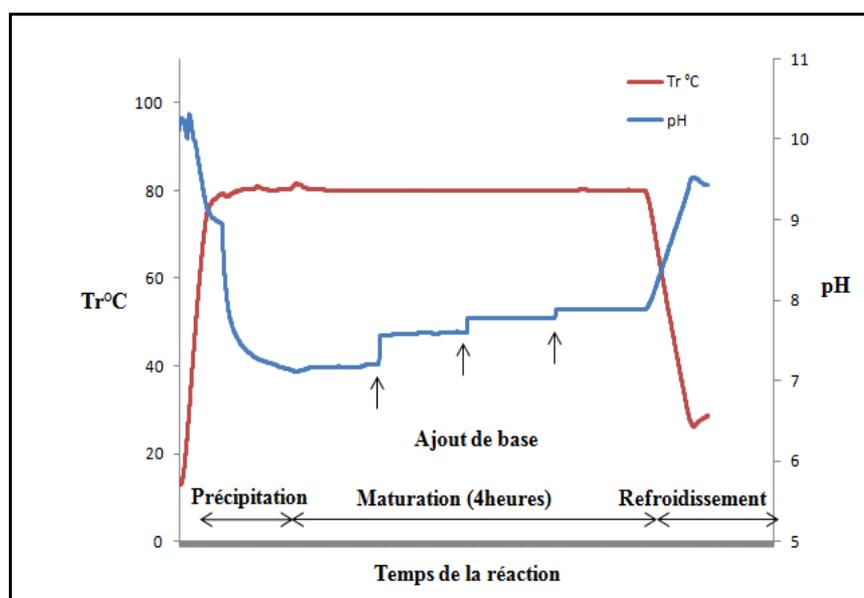
<sup>‡</sup> 3 fois 1 mL pendant l'étape de maturation pour 2 g, 5mL+ 4mL+ 3mL pendant l'étape de maturation pour 10 g

<sup>§</sup> mesurée par ICP au centre d'analyse du CNRS de Vernaison

Le **tableau I-2** rassemble les conditions de synthèse de plusieurs échantillons, sur les deux types de montage. Les conditions d'ajustement du pH sont décrites pour chaque lot synthétisé. Les échantillons **HAp1** et **HAp2** correspondent au même protocole, le premier mis en œuvre dans le montage classique, le second dans le réacteur automatisé. Dans les deux cas, l'hydroxyde d'ammonium NH<sub>4</sub>OH a été périodiquement ajouté (1mL toutes les heures) au

cours de l'étape de maturation, dans l'objectif de tenter maintenir le pH à une valeur élevée. Au total, 4mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentré sont ajoutés au cours de l'étape de maturation pour un pH final compris entre 9,5 et 10 (mesuré après retour à température ambiante).

La **figure I-4** représente les paramètres de synthèse, notamment les variations de pH, enregistrés au cours de la synthèse de la **HAp2**. Il apparaît que le pH de la solution de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , initialement ajustée à 10 diminue d'une unité avec l'élévation de température (pH=9 à 80°C). Cet effet de température sur la variation du pH de la solution aqueuse est également observé sur une solution aqueuse. Le pH diminue ensuite à 7 au cours de l'étape de précipitation (ajout continu de la solution de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ajustée à pH=10). Les ajouts périodiques de  $\text{NH}_4\text{OH}$  au cours de l'étape de maturation permettent d'atteindre un pH de 8 en fin de maturation à 80°C, valeur qui monte à 9,5 après refroidissement de la solution à température ambiante.

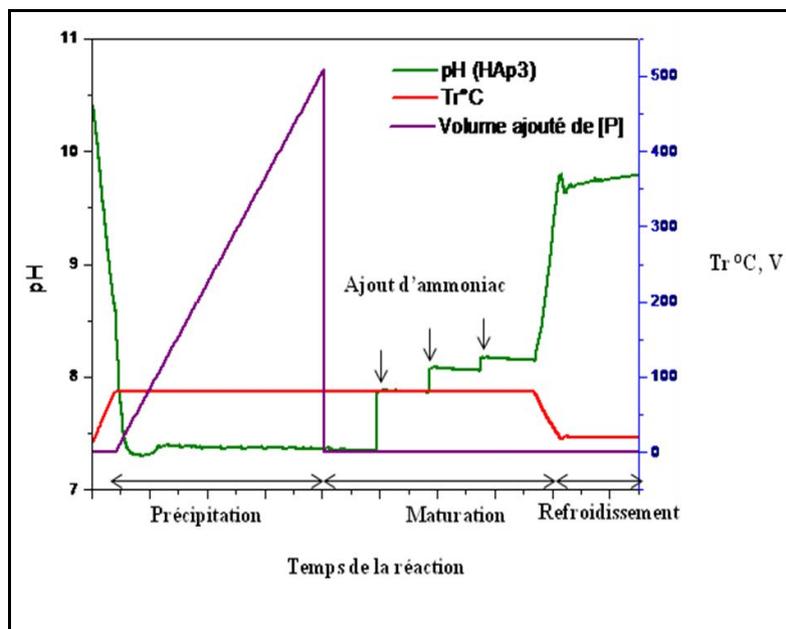


**Figure I-4 : Enregistrement des paramètres ( $T_{\text{réaction}}$  et pH) au cours de la synthèse de HAp2 (lot de 2 g)**

Dans le but d'augmenter le rendement de nos synthèses et de produire jusqu'à 10g de HAp par lot, l'échantillon **HAp3** a été synthétisé selon le même protocole, mais en adaptant les volumes des solutions précurseurs du départ (les concentrations des solutions restent inchangées) ainsi que les volumes de base ajoutés pour réguler le pH durant la maturation. Le suivi des paramètres de synthèse est reporté sur la **figure I-5**.

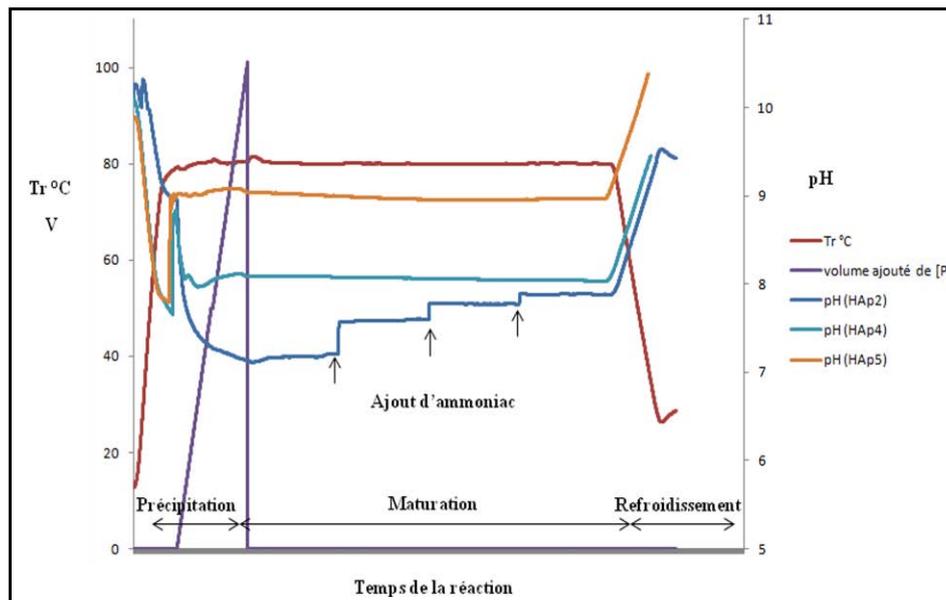
La comparaison des profils de pH des synthèses de **HAp2** et **HAp3** illustre la difficulté du scale up pour ce type de synthèse : le pH de la solution portée à 80°C est légèrement

inférieur à 8, il diminue à 7,4 pendant l'étape de précipitation et les ajouts périodiques de  $\text{NH}_4\text{OH}$  au cours de la maturation permettent d'atteindre un pH de 8,2 qui correspond à 9,7 après refroidissement à température ambiante. Par ailleurs, on observe que le pH reste stable après chaque ajout périodique de base pendant l'étape de maturation, alors qu'il diminue fortement au cours de la précipitation. Ceci suggère qu'un apport continu de base permettant une meilleure régulation du pH dès l'étape de précipitation serait susceptible de modifier la composition du produit final. C'est ce qui a motivé l'utilisation d'agents de précipitation tels que l'urée<sup>32,122</sup>, l'acétamide<sup>91,123</sup> et d'autres amides dans le milieu réactionnel<sup>25</sup>, qui se décomposent lentement.



**Figure I-5 : Enregistrement des paramètres ( $T_{\text{réaction}}$ , Volume de la solution de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ajouté (mL) et pH) au cours de la synthèse de HAp3 (10g)**

Dans la même approche, mais pour éviter la très grande carbonatation associée à la décomposition de ces bases organiques<sup>32</sup>, nous allons procéder à un ajustement continu du pH à des valeurs fixes ('pH stat') par de l'ammoniaque durant toute la synthèse : des échantillons **HAp4** et **HAp5** de 2g sont respectivement obtenus pour des pH régulés respectivement à 8 et 9 pendant la synthèse, une fois la solution de nitrate de calcium portée à 80°C. Les profils des courbes de pH (**figure I-6**) attestent que c'est bien au cours de l'étape de précipitation (pendant l'ajout continu de la solution précurseur  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  que l'ajout de base est nécessaire, alors qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter de la base pendant l'étape de maturation.



**Figure I-6: Enregistrement des paramètres ( $T_{\text{réaction}}$ , Volume de solution de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ajouté (mL) et pH) au cours de la synthèse de HAp2 ainsi que HAp4 et HAp5 (2g) en mode pH 'stat' de 8 et 9, respectivement**

### III-2 Post-traitement hydrothermal

La préparation de cette première série d'échantillons doit permettre d'évaluer l'incidence des méthodes de contrôle du pH au cours de l'étape de précipitation. On a vu que l'étape de maturation réalisée sous reflux n'affecte pas la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents en solution. La durée de maturation est plutôt censée influencer la croissance des particules, et on a montré qu'au-delà de 30 min, la taille moyenne des particules n'est guère affectée, même si les particules deviennent plutôt agglomérées et relativement disperses en taille<sup>97</sup>.

La littérature rapporte qu'un traitement hydrothermal intervenant à l'issue de l'étape de précipitation pourrait jouer sur la morphologie finale des particules<sup>25</sup>. Cependant, il n'existe que peu de données sur le contrôle du pH au cours de ce post traitement. Aussi, nous avons procédé à la préparation d'un nouvel échantillon, **HAp6**, juxtaposant une synthèse de précipitation (sans étape de maturation sous reflux), suivie d'un traitement hydrothermal<sup>103, 109, 124</sup>.

Ainsi, cette synthèse consiste à faire précipiter l'hydroxyapatite dans un ballon comme pour **HAp1**, mais sans aucun ajout de base (celui-ci était intervenu au cours de l'étape de maturation pour l'échantillon **HAp1**). La suspension est récupérée juste après la fin de l'étape d'addition de la solution aqueuse de phosphate dans la solution de calcium sous reflux. Le pH de la solution est alors de 8,3 à température ambiante. Cette valeur est assez cohérente avec celle mesurée à l'issue de l'étape de précipitation pour **HAp2**, (protocole de régulation de pH

directement comparable à celui réalisé pour **HAp1** et **HAp6**), 7,2 à 80°C si on prend en compte que le pH varie d'environ une unité entre 80°C et température ambiante.

La suspension est ensuite centrifugée et lavée par l'eau ultra pure plusieurs fois. Le précipité est alors dispersé dans l'eau ultra pure (pH=8.5) et transféré dans une enceinte en téflon au sein d'un autoclave placé dans une étuve thermostatée pour y subir un traitement hydrothermal (200°C pendant 24h). Le pH de la suspension obtenue (mesurée à température ambiante) est de 7.5, donc très inférieur aux valeurs obtenues avec les autres protocoles. Les mêmes étapes ultérieures de lavage et de séchage déjà décrites sont appliquées à la suspension obtenue.

#### **IV- Caractérisations des matériaux**

Les différentes voies de régulation de pH mises en œuvre conduisent à des valeurs de pH différentes au cours des étapes de précipitation et/ou de maturation. Elles sont donc susceptibles d'influencer les processus de nucléation-croissance des hydroxyapatites. Aussi, outre l'influence sur la composition chimique du matériau final, une caractérisation comparative en termes de structure et propriétés texturales est présentée.

##### **IV-1 Composition chimique**

La composition chimique a été déterminée au moyen d'une analyse élémentaire qui consiste à un dosage du calcium et du phosphore par spectroscopie d'absorption atomique (ICP-AES), réalisée au service Central d'Analyse du CNRS de Vernaison. L'analyse a permis d'obtenir les teneurs en calcium et en phosphore et de remonter au rapport Ca/P massique des HAp (**tableau I-2**). Dans tous les cas, les teneurs en N % trouvées sont inférieures à 0,1% ce qui tend à prouver que la pollution des HAp par les nitrates est faible et que les précurseurs nitrates et ammonium sont bien éliminés par le lavage et le chauffage<sup>28</sup>. L'analyse de la teneur en carbone n'a été effectuée que pour quelques échantillons et reste inférieure à 1%.

##### **Synthèses avec ajouts périodiques d'ammoniaque**

D'après les résultats reportés dans le **tableau I-2**, les **HAp1**, **HAp2** et **HAp3** présentent un rapport Ca/P égal à la valeur stœchiométrique (1.67). Ce résultat valide la reproductibilité du protocole de synthèse décrit par Sebti et al.<sup>61</sup>, Sugiyama et al.<sup>65</sup> et Ben Abdelkader et al.<sup>119</sup> et valide également l'adaptation de ce protocole pour la synthèse de lots de quantité supérieure. Quoiqu'il en soit, cette « régulation » de la stœchiométrie par ajout périodique de

base au cours de la maturation corrige imparfaitement le pH après l'étape de précipitation davantage qu'elle ne le stabilise à une valeur donnée (**figures I-4 et I-5**).

### **Synthèses à pH 'stat'**

Qu'en est-il d'une véritable régulation du pH? La mise en œuvre d'une procédure de type « pH<sub>stat</sub> » maintenant un pH plus basique (à 8 et 9 pour **HAp4** et **HAp5** respectivement, **figure I-6**), pendant tout le processus de nucléation-croissance conduit à des matériaux avec des rapports Ca/P plus élevés. Ceci confirme que le pH est un paramètre déterminant quant au contrôle de la stœchiométrie<sup>1,34,122</sup>. Le paradoxe ici, est que l'application stricte d'un pH élevé conduit à une valeur de Ca/P qui ne correspond plus à la formulation de la phase hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (Ca/P=1.67), mais à une valeur supérieure. Une telle sur-stœchiométrie peut avoir plusieurs origines, notamment un taux élevé de carbonatation, *via* une carbonatation de type B par substitution des groupements phosphates<sup>31</sup>.

En effet, plus la synthèse est réalisée dans des conditions de pH élevée, plus le risque d'incorporation de carbonate croît. Cependant, on note qu'il n'existe pas ici de lien évident entre l'écart à la stœchiométrie, Ca/P= 1.77 et 1.72 respectivement pour **HAp4** et **HAp5** et la valeur du pH 8 et 9, respectivement. Ceci suggère que selon le degré de la sur-stœchiométrie, et/ou les conditions de préparation, plusieurs explications pourraient être envisagées pour rendre compte d'un rapport Ca/P > 1.67. Outre la diminution de la concentration en phosphore liée à une carbonatation de type B de la phase apatite, on ne peut pas exclure à priori que les conditions de pH pourraient favoriser aussi la ségrégation d'espèces calcium sous une autre phase,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou  $\text{CaCO}_3$ , par exemple, en mélange avec la phase hydroxyapatite.

### **Influence du post-traitement hydrothermal**

Le post-traitement hydrothermal affecte la stœchiométrie finale de l'échantillon, puisque le rapport Ca/P obtenu 1.65 est le moins élevé de la série d'échantillons préparés. De fait, il a été reporté que le contrôle du paramètre Ca/P n'est pas bien maîtrisé dans cette voie de synthèse et qu'un traitement hydrothermal conduit la plupart du temps à des HAp sous-stœchiométriques<sup>109</sup>. Au regard de la valeur de pH dans la suspension finale obtenue, 7.5 contre 9.5-10.5 (valeurs mesurées à température ambiante) pour les autres préparations, la spéciation des espèces présentes en solution favorise la formation de l'hydroxyapatite sous sa forme sous-stœchiométrique (déficitaire en calcium)  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}\text{nH}_2\text{O}$ .

Cela dit, dans le cas présent, l'écart à la stœchiométrie reste assez modéré au regard de cette valeur de pH. Cela pourrait être expliqué par un processus antagoniste qui

tendrait quant à lui à faire croître le rapport Ca/P. En effet, une forte tendance à la carbonatation est reportée pour ce type de traitement<sup>32</sup>. De fait, malgré un pH inférieur moins favorable à la dissolution d'une grande quantité de CO<sub>2</sub> en solution, l'incorporation du CO<sub>2</sub> dissous pourrait être favorisée par ce traitement dans des conditions hydrothermales dans une enceinte close.

## IV-2 Structure

Malgré des compositions nominales des précurseurs mis en solution strictement identiques, les variantes appliquées en termes de régulation du pH conduisent à des compositions variables en termes de rapports Ca/P dans les matériaux finaux. Comment se manifeste cette variation d'un point de vue nature de phase formée et de structure?

### IV-2-1 Origines structurales des variations de la stœchiométrie

La non stœchiométrie globale (écart à la composition nominale Ca/P=1.67) peut être associée à un mélange de la phase hydroxyapatite (stœchiométrique) avec d'autres phases plus ou moins riches en élément Ca et P (autres phosphates de calcium avec différents rapports Ca/P, ou encore autres phases calciques). Par ailleurs, compte tenu de la grande flexibilité de la structure de la charpente tridimensionnelle apatitique, des écarts à la composition idéale Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> peuvent résulter d'un déficit en calcium et/ou de substitutions des certains anions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et OH<sup>-</sup> par d'autres anions de charges différentes (HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Ainsi, les hydroxyapatites dites sous-stœchiométriques (Ca/P<1.67) sont associées dans la littérature à des lacunes de calcium<sup>26</sup>, mais aussi, pour assurer la neutralité, à la protonation de groupements phosphates ainsi qu'à des lacunes d'OH: Ca<sub>2-x</sub> □<sub>x</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub> (HPO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub>(OH)<sub>2-x</sub> □<sub>x</sub>, nH<sub>2</sub>O. La sur-stœchiométrie intrinsèque à la phase hydroxyapatite est beaucoup moins documentée. J.C. Elliot<sup>26</sup> mentionne l'adsorption d'ions Ca<sup>2+</sup>. On peut aussi envisager une substitution par des carbonates en position des ions phosphates (carbonates de type B) qui ferait diminuer le nombre des PO<sub>4</sub> et donc augmenter le rapport Ca/P.

Pour assurer la neutralité, le formalisme suivant qui implique des lacunes de calcium et d'OH peut alors être proposé : Ca<sub>10-B</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-B</sub> (CO<sub>3</sub>)<sub>B</sub>(OH)<sub>2-B</sub>. De fait Milev et al.<sup>31</sup> rapportent que même après un traitement à 500°C une hydroxyapatite de rapport Ca/P=1.82 présente un taux de carbonate presque deux fois supérieur à celui d'une hydroxyapatite stœchiométrique. Notons toutefois que les formalismes proposés peuvent ne rendre compte qu'imparfaitement de la réalité qui pourrait se révéler plus complexe. Rappelons par exemple, le cas des hydroxyapatites biologiques qui sont à la fois très sous-stœchiométriques et très carbonatées.

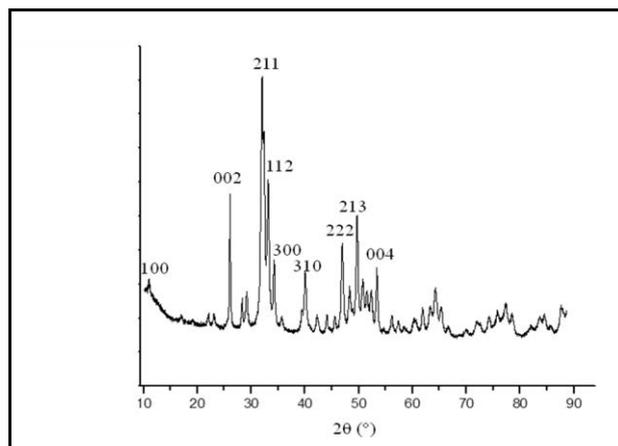
#### IV-2-2 Diffraction des rayons X (DRX)

Tous les matériaux préparés présentent des diffractogrammes de rayons X sur poudre (**figure I-7**) qui sont caractéristiques de la structure hydroxyapatite bien cristallisée (ICDD pattern 01-074-9780(A)) (cf **annexe3**).

La littérature mentionne que, selon les conditions de préparation, et notamment pour des pH inférieurs à 8, des phases intermédiaires telle que la phase ACP (phosphate calcique amorphe), le phosphate octacalcique (OCP,  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ( $\text{Ca/P}=1.33$ ) pourraient se former<sup>42</sup>. Une phase telle que la brushite, plutôt attendue pour des pH de l'ordre de 3-4<sup>92, 125-127</sup> est quant à elle moins susceptible d'être obtenue dans nos conditions. La diffraction des rayons X ne permet de mettre en évidence aucune phase secondaire cristalline dans les matériaux traités thermiquement, en particulier ni dans le cas de l'échantillon **HAp6** pour lequel à la fois le pH de synthèse et le rapport final  $\text{Ca/P}<1.67$  nous ont orientés vers la recherche de la phase OCP, ni dans le cas de **HAp4** ou **HAp5** ( $\text{Ca/P}>1.67$ ) pour lesquels des phases calciques telles que  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$  ou  $\text{CaCO}_3$ <sup>31,34</sup> ont été recherchées.

Pour ce qui est de la mise en évidence de la phase OCP, on rappelle que les phases hydroxyapatite et phosphate octacalcique cristallisée étant voisines d'un point de vue structural, leurs diffractogrammes de RX respectifs sont très similaires. Cependant, ils peuvent toutefois être différenciés par les pics à  $2\theta = 4,75^\circ$  et à  $10,8^\circ$  caractéristiques respectivement de l'OCP<sup>122</sup> et de la HAp<sup>128</sup>. La présence du pic à  $10,8^\circ$  confirme l'obtention de la phase hydroxyapatite. La détection de la présence additionnelle de la phase OCP aurait nécessité l'enregistrement des diffractogrammes aux bas angles. Néanmoins, des études antérieures<sup>18</sup> ont montré que la phase OCP est parfois détectée que sur un matériau séché (pour des rapports  $\text{Ca/P} \ll 1.67$ ), mais du fait de sa faible stabilité thermique, elle se transforme en HAp au cours du traitement thermique opéré à  $350^\circ\text{C}$ .

Ainsi, l'origine structurale des écarts à la stœchiométrie nominale de  $\text{Ca/P}=1.67$  est plutôt à rechercher soit au niveau de la présence d'autres phases non cristallines, soit dans la mise en évidence d'une non stœchiométrie de la phase hydroxyapatite *via* la présence de défauts par rapport à la structure idéale  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Les spectroscopies vibrationnelles infra rouge et RAMAN ainsi que la RMN du solide peuvent apporter des éléments qualitatifs et semi-quantitatifs sur les groupements hydroxyles et phosphates, constitutifs de la charpente, mais aussi sur la présence éventuelle de groupements hydrogénophosphates et carbonates potentiellement présents au sein des hydroxyapatites non stœchiométriques.



**Figure I-7: Diffractogramme des RX représentatif des échantillons HAp1, HAp2, HAp3, HAp4, HAp5 et HAp6 après traitement thermique attestant de la cristallisation de la phase hydroxyapatite formée**

### IV-2-3 Spectroscopies vibrationnelles

Si les spectroscopies infra rouge et RAMAN sont couramment utilisées pour caractériser les hydroxyapatites, il demeure de nombreuses controverses quant à l'attribution des spectres. Ceci a trait à la fois à la complexité du matériau et à des difficultés d'ordre spectroscopique. Outre les groupements structuraux phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  et hydroxyles  $\text{OH}^-$ , la contribution additionnelle d'espèces incorporées au sein de la structure, tels que les groupements  $\text{HPO}_4^{2-}$  associés à la sous-stœchiométrie ou les carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  de type A et B<sup>16,93</sup>.

L'objectif est de comparer les matériaux en relation avec leur rapport Ca/P. Leurs éventuelles modifications en termes de structure locale ou de concentration relative des espèces constitutives doivent se manifester par une évolution soit de la position (ou de la forme) des bandes caractéristiques soit de leurs intensités relatives.

#### IV-2-3-a Méthodologie et mise en œuvre expérimentale

##### Spectroscopie infra rouge

Selon la nature des groupements que l'on cherche à observer, les différents modes d'enregistrement des spectres infra rouge sont plus ou moins adaptés. La littérature, notamment celle traitant des applications des hydroxyapatites dans le domaine de la biologie, reporte surtout des spectres en transmission enregistrés après dilution de l'échantillon d'hydroxyapatite dans du KBr. Si ce type de spectres donne accès à l'intégralité du spectre, il

n'est pas possible de prétraiter thermiquement les pastilles, et ainsi, de s'affranchir des contributions des adsorbats présents dans l'atmosphère tels que l'eau et le CO<sub>2</sub> (**figure I-8**).

Les spectres FTIR de pastilles autosupportées (**figure I-9**) permettent d'éliminer ces contributions *via* la mise en œuvre *in-situ* d'un prétraitement thermique, et de révéler plus précisément les zones des vibreurs  $\nu_{C-O}$  et  $\nu_{O-H}$  (3000-3700cm<sup>-1</sup>). En effet, du fait de la diminution drastique de la contribution de l'eau physisorbée, on peut distinguer la bande intense à 3572 cm<sup>-1</sup> associée aux OH structuraux du réseau apatitique<sup>129</sup> (faiblement visible sur le spectre KBr (**figure I-8**)) ainsi qu'un massif multi-composant entre 3650 et 3700 cm<sup>-1</sup> correspondant à des vibreurs PO-H<sup>130,131</sup>. Par contre, dans ces conditions, la grande absorbance des vibreurs P-O (900-1200 cm<sup>-1</sup>) conduit à une saturation de ces bandes.

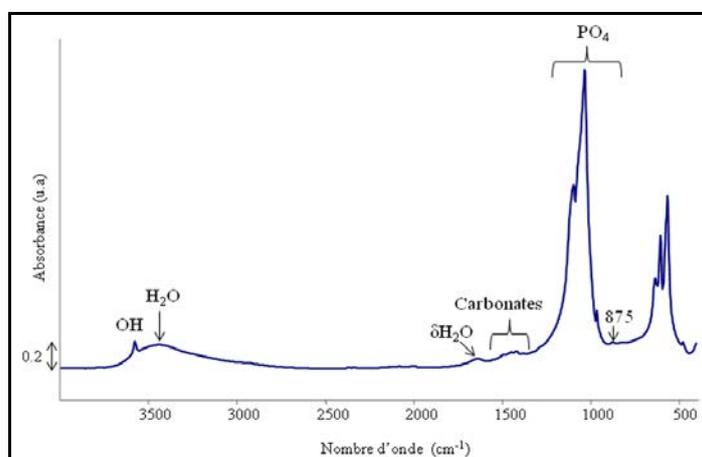


Figure I-8 : Spectre FTIR enregistré à T.A. d'une pastille de HAp diluée dans le KBr

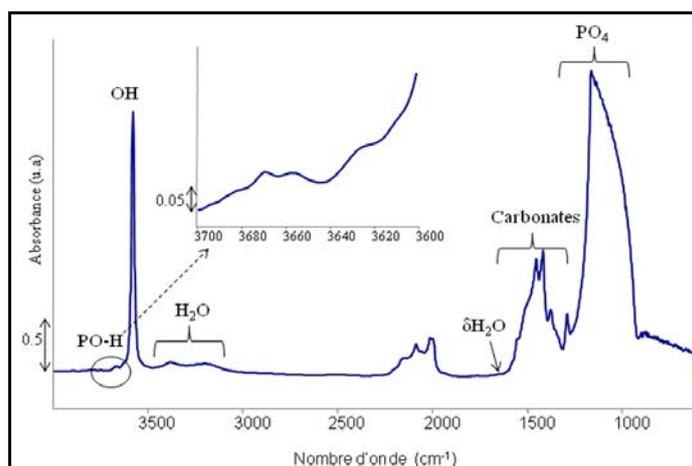
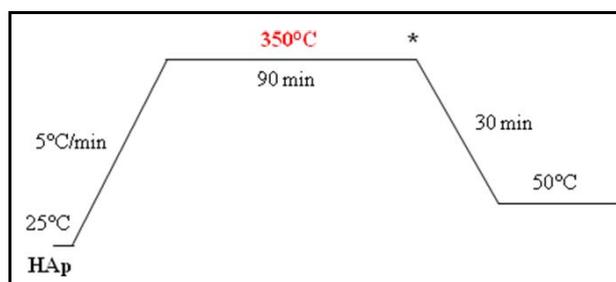


Figure I-9 : Spectre FTIR enregistré sous vide et à T.A. d'une pastille autosupportée d'une HAp après un traitement thermique à 350°C (90 min) sous flux d'Ar

L'enregistrement de spectres infra rouge en mode réflexion diffuse (DRIFT), à partir d'une poudre pure ou diluée dans du diamant permet à la fois de réaliser des profils de température *in situ*, et également dans le cas de la dilution dans le diamant, d'observer sans saturation toutes les zones du spectre. Compte-tenu des nombreux avantages de ce dispositif pour l'observation de toute la gamme du spectre, ce mode d'observation sera privilégié pour les spectres infra rouge présentés dans ce chapitre.

Les expériences sont réalisées sur un spectromètre infra rouge Bruker Vector22 (détecteur, résolution de  $4\text{cm}^{-1}$ ) équipé d'une cellule-réacteur (Thermo Spectra-Tech) constituée d'un creuset en céramique contenant une résistance chauffante et un thermocouple et alimenté par un flux gazeux. Environ 40 mg de poudre pure ou prélevée d'un mélange mécanique de 10 mg de HAp dans 40 mg de diamant, (dilution à 20%) sont amenés à  $350^\circ\text{C}$  sous un flux d'argon de  $20\text{ mL/min}$  à la vitesse de  $5^\circ\text{C/min}$ . La poudre est ainsi traitée pendant 90 min puis elle est ramenée à  $50^\circ\text{C}$ . Ce profil de température présenté dans la **figure I-10**, reproduit le prétraitement thermique *in-situ* que subira le catalyseur avant la mise en œuvre des réactions catalytiques présentées ultérieurement dans ce manuscrit.



\* Enregistrement des spectres à  $350^\circ\text{C}$

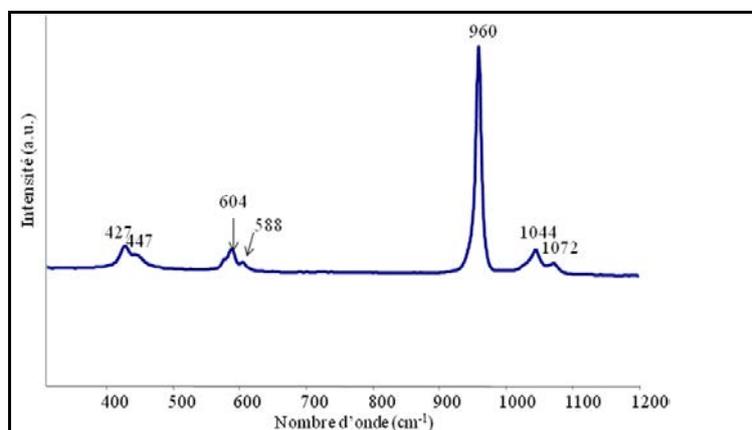
**Figure I-10: Le profil de température utilisé avant l'enregistrement des spectres DRIFT présentés dans cette section**

Les spectres présentés sont enregistrés soit à la fin du palier de température à  $350^\circ\text{C}$ , soit après retour à  $50^\circ\text{C}$ . Etant donnée l'influence intrinsèque du paramètre température d'enregistrement des spectres sur l'intensité des bandes, seuls les spectres enregistrés à une même température seront comparés. On remarquera aussi que la différence de température d'enregistrement des spectres en mode DRIFT et FTIR conduit à un léger déplacement systématique de la position des maxima des bandes par rapport aux spectres enregistrés à T.A. en mode FTIR (**annexe 4**). En outre, pour pouvoir discuter l'intensité relative des bandes sur les différents échantillons, les spectres (obtenus après soustraction systématique du spectre KBr pris dans les mêmes conditions sauf cas particulier lors de la dilution dans le diamant),

ont été systématiquement normalisés sur les bandes de combinaison des contributions P-O (régions 1950-2200  $\text{cm}^{-1}$ ). Pour aller plus loin dans la discussion de l'état de surface, une normalisation supplémentaire par rapport à la surface spécifique des HAp a été ajoutée.

### Spectroscopie RAMAN

Par ailleurs, étant donnée la multiplicité des espèces carbonates au sein de ce type de matériaux, nous combinerons des données infra rouge et RAMAN pour les caractériser. En effet, le RAMAN dont un spectre typique d'une hydroxyapatite est présenté dans la **figure I-11** est une technique spectroscopique très utilisée pour caractériser les hydroxyapatites. Les bandes à 400-450 $\text{cm}^{-1}$ , 550-600 $\text{cm}^{-1}$  et 1000-1100 $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux modes de vibration  $\nu_2\text{PO}_4$ ,  $\nu_4\text{PO}_4$ ,  $\nu_3\text{PO}_4$  des groupements phosphates apatitiques<sup>11,126</sup>. La bande la plus intense à 960  $\text{cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration  $\nu_1\text{PO}_4$ <sup>93</sup>.



**Figure I-11 : Spectre RAMAN de la HAp2**

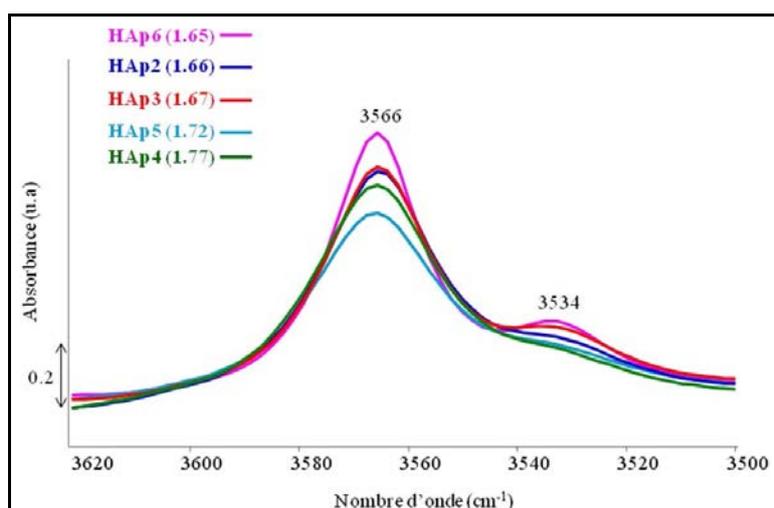
On notera que, contrairement à la spectroscopie infra rouge, le RAMAN permet de détecter sans dilution et sans saturation les bandes relatives aux groupements  $\text{PO}_4$ . Les spectres RAMAN ont été obtenus, sur quelques mg de poudre broyée à température ambiante, avec un système KAISER Optical system 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  $\text{cm}^{-1}$ , temps d'accumulation = 30s, 30 scans par spectres). On a utilisé un microscope avec une lentille X50.

#### **IV-2-3-b Caractérisation des OH structuraux par DRIFT**

Les spectres DRIFT reportés dans cette partie sont enregistrés à 350 °C sur des poudres pures. Outre la bande de vibration d'élongation des  $\text{OH}^-$  structuraux  $\nu_{\text{OH}}$  qui apparaît à 3566  $\text{cm}^{-1}$ , (versus 3572 $\text{cm}^{-1}$  à T.A. en FTIR), les spectres DRIFT (**figure I-12**) révèlent la présence

d'une bande à  $3534\text{ cm}^{-1}$  qui est rarement mentionnée dans la littérature, et n'est pas observable sur des spectres FTIR enregistrés après retour à T.A. (non montré).

L'intensité de cette bande semble croître avec l'augmentation de la température ce qui explique sa détection sur les spectres DRIFT enregistrés à  $350^\circ\text{C}$  (on remarquera qu'il s'agit de conditions proches de celles mises en œuvre en réaction). On discutera de l'importance de cette bande et de son attribution dans le **chapitre III**.



**Figure I-12 : Spectres DRIFT absolus enregistrés à  $350^\circ\text{C}$  sur des HAp purés préalablement prétraités à  $350^\circ\text{C}$  (région des  $\nu_{\text{OH}}$ )**

On observe que les spectres des différents échantillons ne présentent pas une intensité de la bande à  $3566\text{ cm}^{-1}$  strictement identique. On pourrait s'attendre à ce que l'intensité de cette bande dépende de la concentration en OH de structure au sein des canaux, donc de la stœchiométrie. De fait, cette bande a la même intensité dans le cas de **HAp2** et **HAp3** (**figure I-12**) ce qui est cohérent avec la stœchiométrie identique. En revanche, la sous-stœchiométrie se traduisant par un déficit en OH ( $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}n\text{H}_2\text{O}$ ) par rapport aux hydroxyapatites stœchiométriques  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ <sup>39</sup>, on aurait pu attendre que l'intensité de cette bande soit diminuée dans le cas de **HAp6**, légèrement sous-stœchiométrique par rapport aux deux HAp stœchiométriques, mais c'est l'inverse qui est observé.

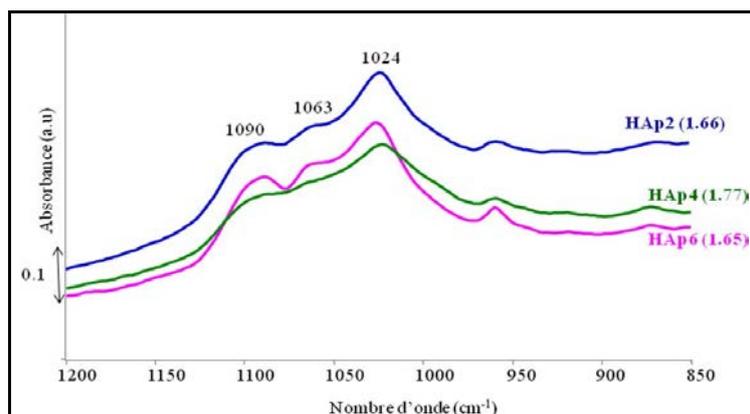
Dans le cas des HAp sur-stœchiométriques **HAp4** et **HAp5**, en l'absence à ce stade d'explications sur l'origine précise de la sur-stœchiométrie observée, il est délicat d'anticiper sur l'évolution attendue pour l'intensité de cette bande OH. Pour les deux échantillons sur-stœchiométriques, on observe une diminution de l'intensité de la bande OH par rapport à celle de la bande de la **HAp2**. Cependant, cette diminution ne suit pas le rapport Ca/P : elle est plus importante pour l'échantillon de sur- stœchiométrie modérée (Ca/P=1.72).

Il n'est donc pas évident de trouver une relation simple entre l'intensité de la bande communément associée aux OH structuraux et le rapport massique Ca/P. Trois paramètres pourraient expliquer l'absence d'une corrélation simple:

- 1) Le lien avec la concentration en OH de structure énoncé entre les matériaux stœchiométriques et sous stœchiométriques fait référence aux formulations respectives  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  et  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}\text{nH}_2\text{O}$ . Il néglige ainsi l'influence sur les rapports Ca/P d'un taux de carbonatation potentiellement différent, surtout pour une série de matériaux préparés dans des conditions de pH différents. On rappelle que la carbonatation de type A qui correspond formellement à la formulation suivante  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_A(\text{OH})_{2-2A}$  induira une diminution de la concentration en OH, et que celle de type B correspond quant à elle à la formulation  $\text{Ca}_{10-B}(\text{PO}_4)_{6-B}(\text{CO}_3)_B(\text{OH})_{2-B}$  induira une diminution à la fois de la concentration en phosphate et en OH. Ceci souligne l'importance à développer des méthodes pour caractériser ces deux catégories de carbonates.
- 2) La corrélation présuppose en outre que la bande à  $3566\text{ cm}^{-1}$  ne soit associée qu'aux seuls OH de structure. Il a été montré au cours de la thèse de Sarah Diallo-Garcia que la signature infra rouge des OH de structure qui émerge à la surface des particules coïncide parfaitement avec celle des OH de cœur<sup>97,132</sup>. Il n'est pas évident que la concentration en groupements OH présents dans le cœur ne représente pas systématiquement celle des OH présents en surface. Ainsi les écarts entre les intensités de la bande à  $3566\text{ cm}^{-1}$  pour les différents échantillons pourraient s'expliquer par la variation des quantités des OH en surface.
- 3) Enfin, la bande mise en évidence à  $3534\text{ cm}^{-1}$  pourrait également impacter l'intensité de la bande à  $3566\text{ cm}^{-1}$  (cf **chapitre III**).

#### IV-2-3-c Caractérisation des phosphates par DRIFT

Compte tenu de la grande absorbance des vibrateurs  $\nu_{\text{P-O}}$  dans la région  $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ , nous allons privilégier l'infrarouge en mode réflexion diffuse (DRIFT) effectué sur des poudres de HAps diluées dans le diamant. Une dilution à 20 % ou 10% ne permettent pas de mettre en évidence de modifications notables de l'allure des spectres (**figure I-13**). En réalité, du fait de la normalisation des spectres sur les bandes de combinaison des phosphates de structure, on masque peut être par cette procédure un léger écart en concentration des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$ .



**Figure I-13 : Spectres DRIFT absolus enregistrés à 350°C sur des HAp diluées à 20% dans le diamant (région des  $\nu_{P-O}$ )**

D'après la littérature, les groupements phosphates sont aussi observables dans d'autres zones du spectre, vers  $875\text{ cm}^{-1}$  et dans la zone  $3650\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  qui seraient associées aux groupements phosphates protonés  $\text{HPO}_4^{2-}$  au travers de leurs vibrateurs  $\nu_{P-O}$  et  $\nu_{PO-H}$ , respectivement<sup>93,133</sup>. Etant donnée la faible intensité de ces contributions, elles sont cette fois observées au travers de spectres DRIFT enregistrés sur des poudres non diluées dans le diamant.

Dans la région des  $\nu_{PO-H}$  (**figure I-14**), cette fois, malgré la normalisation sur les bandes de combinaison des phosphates, l'intensité du massif varie clairement d'un échantillon à l'autre, ce qui traduit une réelle différence selon les échantillons. Par contre, là encore, aucun lien évident ne peut être établi avec les variations du rapport Ca/P.

Par ailleurs, la forme du massif multi-composant varie également selon les échantillons. Cela traduit l'implication de plusieurs types de PO-H de concentrations relatives et/ou de stabilités différentes. Il a été suggéré que cette bande comporte à la fois des composantes des PO-H de cœur (associés à la non-stœchiométrie de type  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}n\text{H}_2\text{O}$ ) et de surface (PO-H terminaux de groupements phosphates)<sup>101,134,135</sup>, ce qui a été confirmé par des études d'échanges H-D menées au laboratoire qui ont permis de discriminer les signatures des espèces présentes dans le cœur et en surface (cf **chapitre II**)<sup>132</sup>. Ceci explique que ces bandes soient toujours observées y compris pour les matériaux stœchiométriques.

De fait, cette protonation de la surface résulte des processus de relaxation de surface qui permettent une neutralisation des charges en surface<sup>39,134,136</sup>.

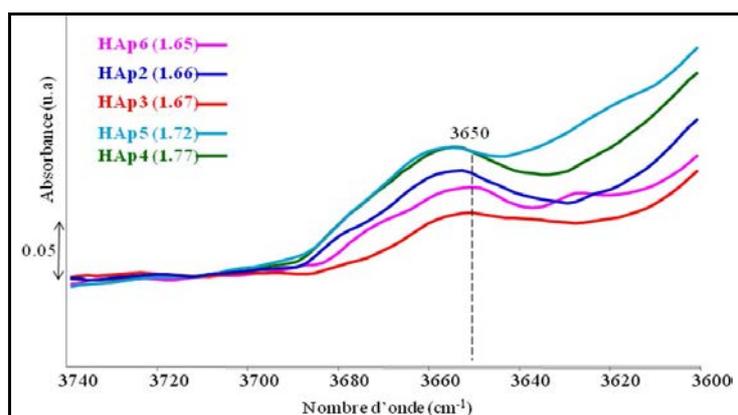


Figure I-14 : Spectres DRIFT absolus enregistrés à 350°C sur des HAp purs (région des  $\nu_{\text{PO-H}}$ )

D'après nos études, seule la contribution à bas nombre d'onde à  $3650 \text{ cm}^{-1}$  (équivalent en FTIR à  $3657 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond à des contributions de cœur. De fait, il semble que c'est bien le spectre de la **HAp6** qui exalte le plus, en relatif, cette contribution. Toutefois, il serait imprudent de prédire la stœchiométrie à partir de la seule intensité de cette bande, puisque la carbonatation de type B affecte la concentration des  $\text{HPO}_4^{2-}$  de cœur<sup>39</sup>.

En se basant sur ces études de deutération, la contribution à  $875 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée de manière controversée soit à la présence de carbonates<sup>31,137-140</sup>, soit à celle de groupements  $\text{HPO}_4^{2-}$ <sup>38,104,141</sup>, n'est pas touchée par le processus de deutération, y compris par une procédure par laquelle on parvient à échanger tous les OH, en surface et dans le cœur<sup>132</sup>. Ceci tend à réfuter l'implication de  $\text{HPO}_4^{2-}$  dans cette contribution. Les spectres reportés sur la **figure I-15** vont dans ce sens puisque la contribution à  $875 \text{ cm}^{-1}$  n'est pas plus intense pour l'échantillon de plus faible rapport Ca/P (cf **HAp6** versus **HAp4** par exemple). Ceci oriente plutôt vers une attribution de cette bande à des espèces carbonates.

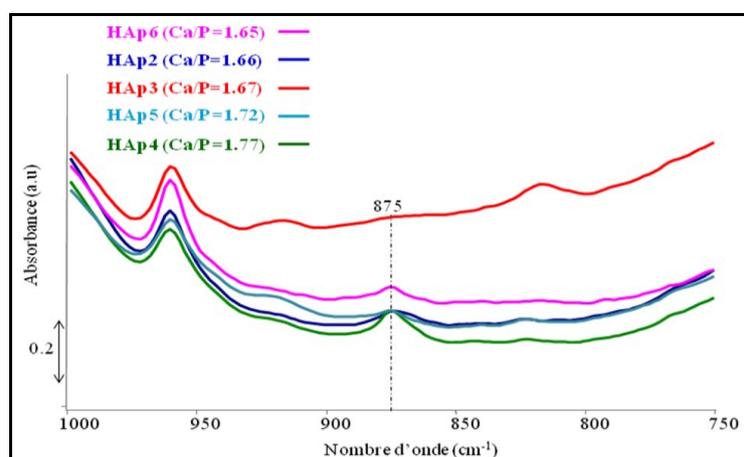


Figure I-15 : Spectres DRIFT absolus enregistrés à 350°C sur des HAp purs

#### IV-2-3-d Caractérisation des carbonates par infra rouge et RAMAN

Les hydroxyapatites sont connues pour leur forte affinité pour la carbonatation<sup>121,142</sup>. On a déjà mentionné l'existence de deux types de carbonates de cœur au sein des hydroxyapatites : les carbonates de type A qui sont en substitution partielle avec des sites OH, et les carbonates de type B qui remplacent les ions  $\text{PO}_4^{3-}$ <sup>143, 144</sup>.

La distribution relative de ces deux types de carbonates dépend fortement des conditions de minéralisation au sein des apatites biologiques. Les hydroxyapatites osseuses sont très enrichies en carbonates de type B alors que la minéralisation des dents favorise plutôt les carbonates de type A<sup>145</sup>. Par ailleurs, selon la nature des carbonates présents dans les hydroxyapatites fossiles, les climato-paléontologues tentent de reconstituer le climat : la nature de l'alimentation ingérée par les animaux préhistoriques qui permet de remonter au climat est liée à l'analyse des carbonates résiduels<sup>57,58</sup>. Ces données orientent vers une influence probable des conditions de préparation sur l'incorporation des carbonates au sein des hydroxyapatites de synthèse. En effet, les hydroxyapatites obtenues par précipitation sont réputées moins carbonatées que les apatites biologiques<sup>16,142,146</sup>. Par ailleurs, elles comporteraient majoritairement des carbonates de type A<sup>8,140,147</sup>. Il a été aussi reporté que l'incorporation des carbonates (type A ou B) peut jouer sur la cristallinité et la taille des particules<sup>148</sup>. Malgré le grand nombre d'études évoquant ces carbonates massiques au sein des apatites biologiques ou biomimétiques, à ce jour, la discrimination des deux types de carbonates par la spectroscopie infra rouge<sup>44,121,143,144</sup> ou RMN du  $^{13}\text{C}$ <sup>44,149</sup> demeure fort controversée.

Par ailleurs, la communauté de catalyse se focalise quant à elle davantage sur l'affinité de la surface de matériau basique pour le  $\text{CO}_2$  qu'elle utilise justement pour caractériser la basicité via des expériences de thermo-désorption de  $\text{CO}_2$ <sup>150</sup>. Cette stratégie suppose donc la chimisorption de  $\text{CO}_2$  en surface des hydroxyapatites, sans toutefois discuter de la nature des espèces formées. On verra dans le chapitre suivant qu'on forme notamment des espèces hydrogénocarbonates et carbonates superficiels. Il n'existe cependant pas à ce jour d'étude spectroscopique reportant la signature des carbonates superficiels présents à la surface des hydroxyapatites puisque les études de thermo-désorption se concentrent sur un aspect quantification globale des sites sans poser la question ni de leur nature ni de leur structure locale.

Ainsi, l'absence de culture « surface » de la communauté traitant des apatites biologiques<sup>16,146</sup> explique non seulement la non prise en compte des contributions des

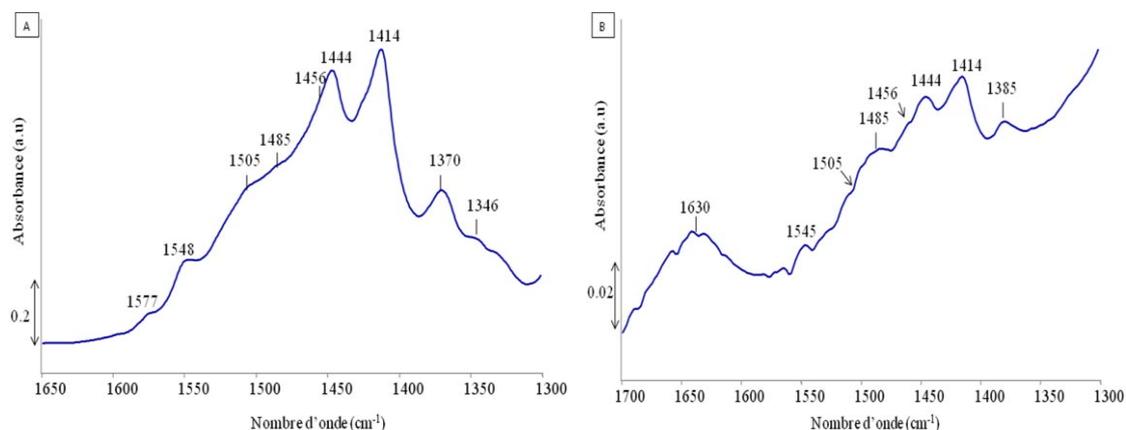
carbonates superficiels dans les attributions, mais implique aussi qu'aucune précaution ne soit prise en terme de prétraitement thermique pour l'enregistrement des spectres. Ainsi, cette communauté fait la part belle aux spectres KBr. Pourtant, à la lumière des éléments mentionnés ci dessus, ces spectres infra rouge en KBr comportent inévitablement des contributions inhérentes à la fois aux carbonates massiques de type A et de type B mais aussi à des carbonates de surface. Ceci impose de revisiter l'attribution des différentes contributions associées aux carbonates avant même de pouvoir discuter de l'influence du rapport Ca/P sur la carbonatation à cœur des hydroxyapatites préparées.

### *Spéciation des différents types de carbonates par spectroscopie infra rouge*

#### **Comparaison des spectres obtenus sur pastille autosupportée prétraitée en température et après dilution dans le KBr**

En se basant sur des études infra rouge menées dans la littérature dans des conditions de mise en œuvre proches des nôtres<sup>151</sup> (pastilles autosupportées traitées thermiquement), nous proposons d'attribuer les bandes intenses à 1414, 1444  $\text{cm}^{-1}$  et la bande de intensité faible à 1505  $\text{cm}^{-1}$  aux carbonates de type A (**figure I-16, A**). En effet, ce type de carbonates serait prédominant au sein des HAp peu carbonatées (<4 wt%) obtenues par précipitation<sup>147</sup> telles que celles étudiées dans ce travail. Par contre, la bande de faible intensité, présente à 1545  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que l'épaulement à 1456  $\text{cm}^{-1}$  seraient associées aux carbonates de type B<sup>4,151,152</sup> (**figure I-16, A**) à priori en quantité moins importante dans nos matériaux.

Nous notons également la présence des bandes à 1370, 1346, 1485  $\text{cm}^{-1}$  qui n'ont été que très peu citées dans la littérature. Souvent, les travaux sont effectués sur des pastilles non traitées thermiquement et enregistrées à température ambiante ce qui fait que les carbonates simplement physisorbés en surface pourraient masquer ces contributions.



**Figure I-16 : (A) Spectre FTIR sur une pastille de HAp2 après traitement thermique à 350°C, (B) spectre FTIR de HAp2 diluée dans le KBr (non traitée thermiquement)**

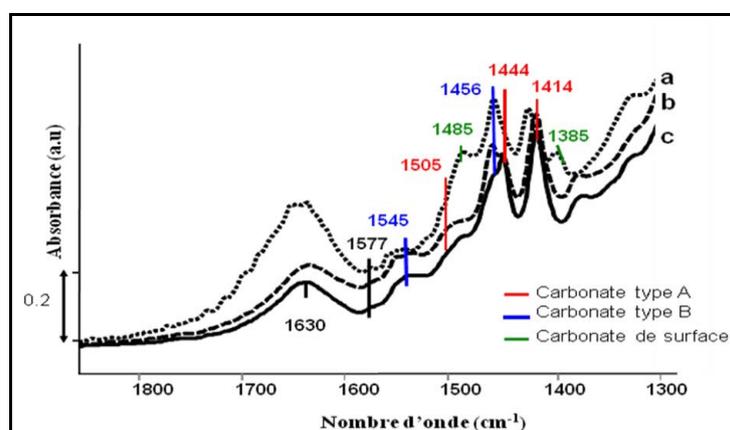
Nous avons donc comparé le spectre enregistré après traitement thermique à 350°C (**figure I-16 A**) et celui enregistré après dilution dans KBr (**figure I-16 B**) donc, sans aucun traitement thermique. Outre le fait que le spectre KBr présente une contribution à 1630  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de l'eau physisorbée ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ), qui disparaît après traitement thermique, une différence essentielle concerne la présence sur le spectre KBr de contributions intenses à  $\nu_{\text{CO}}$  à 1485 et 1385  $\text{cm}^{-1}$  qui diminuent fortement sous l'effet du traitement thermique subi par la pastille autosupportée laissant effectivement apparaître des bandes moins intenses à 1370 et 1346  $\text{cm}^{-1}$  (**figure I-16 A**).

Compte tenu de la faible stabilité thermique de ces contributions (1385-1485 $\text{cm}^{-1}$  et 1346-1370  $\text{cm}^{-1}$ ), elles pourraient être attribuées à des carbonates de surface dans des configurations différentes.

On remarque également une faible contribution à 1577  $\text{cm}^{-1}$  (**figure I-16 A**) qui pourrait être apparentée avec la vibration d'élongation antisymétrique d'une espèce de type carbonate de calcium chélate ( $\nu_{\text{aOCO}}$ ) en surface, reportée pour certains oxydes de calcium<sup>153</sup>.

### Evolution des bandes carbonates en fonction de la température

Les contributions des carbonates de surface mentionnées ci-dessus sont confirmées par une étude de stabilité thermique menée sur la poudre de la **HAp6** pure simplement séchée à l'air dans une étuve (non traitée thermiquement au préalable). L'influence du traitement thermique sous flux d'argon (20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) sur les spectres DRIFT de la **HAp6** (**figure I-17**) est étudiée en comparant le spectre initial enregistré à 50°C (**figure I-17 spectre a**) avec celui enregistré après retour à 50°C à la fin du traitement thermique réalisé soit à 350°C (**figure I-17, spectre b**), soit à 600°C (**figure I-17, spectre c**).



**Figure I-17:** Les spectres absolus de HAp6 en DRIFT pris à 50°C sous flux d'argon ( $\nu_{\text{CO}}$ ) (a) avant chauffage, (b) à 350°C et (c) à 600°C

Mises à part les contributions relatives à l'eau (vers  $1630\text{ cm}^{-1}$ ), et aux hydrogénocarbonates (cf chapitre suivant) le spectre initial présente deux contributions à  $1385$  et  $1485\text{ cm}^{-1}$  ainsi que les bandes des carbonates de type B (occupant les sites  $\text{PO}_4^{3-}$ ) et A (occupant les sites  $\text{OH}^-$ ) (**figure I-17, spectre a**).

Après un traitement thermique à  $350^\circ\text{C}$  (**figure I-17a, spectre b**), les bandes des hydrogénocarbonates et celles à  $1385$  et  $1485\text{ cm}^{-1}$  diminuent remarquablement, attestant leur localisation en surface. En revanche, le traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$  (**figure I-17, spectre c**) entraîne la diminution de l'intensité des bandes des carbonates type B.

D'un autre côté, l'intensité relative des bandes de carbonates type A semble augmenter par comparaison avec celle du spectre initial (a). Le ratio des carbonates type A/B a augmenté entre la température ambiante et  $600^\circ\text{C}$ . Cette évolution est cohérente avec le mécanisme de décomposition thermique des carbonates de cœur reporté par Holcomb et al.<sup>152</sup>, selon lequel une élévation progressive de la température entraîne d'abord une diminution des carbonates de type A, puis, ceux-ci augmentent de nouveau du fait de la décomposition progressive des carbonates de type B qui migreraient transitoirement sur les sites de type A. Ce processus explique comment les rapports entre les carbonates de types A et B peuvent être modifiés avec la température.

### Estimation des teneurs relatives en carbonates

On a vu que les hydroxyapatites ont une grande affinité pour les carbonates, qu'il s'agisse de la carbonatation à cœur et de la carbonatation de la surface. L'objectif est de comparer cette affinité pour les différents matériaux synthétisés. On cherchera à utiliser de manière complémentaire les données RAMAN et infra rouge pour discuter de la carbonatation en regard des rapports Ca/P des différents matériaux.

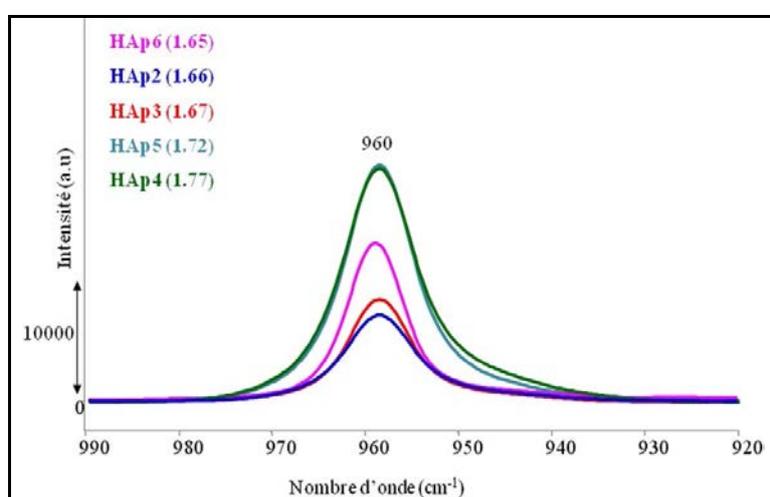
#### ✓ *RAMAN*

Si certaines études rapportent que la substitution par les carbonates conduit à une diminution de la cristallinité des HAp par DRX<sup>92,121</sup>, aucune différence notable n'a été constatée sur les diffractogrammes des RX présentés (**figure I-7**). Ceci tend à montrer que la carbonatation demeure limitée (de l'ordre de 1 wt% maximum d'après les analyses chimiques).

En effet, si nous avons déjà mentionné que la signature RAMAN à  $960\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la contribution  $\nu_1$  des groupements phosphates de la phase hydroxyapatite,

la largeur de cette bande semble être affectée par le taux de carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) substitués au sein de la structure du fait du désordre cristallin induit par la substitution<sup>121</sup>. Ainsi, la quantité relative des carbonates incorporés dans les HAp pourrait être estimée par la comparaison des largeurs à mi hauteur de la bande à  $960 \text{ cm}^{-1}$ . La **figure I-18** présente les spectres RAMAN des HAp de différents rapports Ca/P dans la région de cette bande ( $920\text{-}990\text{cm}^{-1}$ ).

Ainsi, même si les spectres RAMAN présentés sont enregistrés à température ambiante, sans prétraitement *in-situ*, comme les informations tirées de la bande à  $960 \text{ cm}^{-1}$  ne concernent que les carbonates de cœur, on pourra directement les mettre en perspectives des spectres infra rouge enregistrés après prétraitement à  $350^\circ\text{C}$ , qui sont eux aussi dominés par les carbonates de cœur.



**Figure I-18 : La bande RAMAN  $\nu_1\text{PO}_4$  à  $960 \text{ cm}^{-1}$**

Si pour tous les échantillons, la position du maximum de la bande reste centrée à  $960 \text{ cm}^{-1}$ , attestant d'une cristallisation de la structure hydroxyapatite, on observe que cette bande à  $960 \text{ cm}^{-1}$  s'élargit progressivement avec l'augmentation du rapport Ca/P. Ceci semble en effet traduire une déstabilisation qui pourrait être liée à une substitution par les carbonates<sup>140, 154</sup>. Les largeurs à mi-hauteur de la bande relative à la vibration  $\nu_1\text{PO}_4$  en fonction de la stoechiométrie (rapport Ca/P) des HAp étudiées sont rapportées dans le **tableau I-3**.

Les écarts notés au niveau de la largeur à mi-hauteur de la bande à  $960 \text{ cm}^{-1}$  constituent une bonne indication des différents taux de carbonatation relatifs des HAp étudiées<sup>155</sup>. Par ailleurs, il n'existe pas de consensus pour dire si la sensibilité de la  $\nu_1$  des bandes des phosphates à la carbonatation est liée à une nature particulière de carbonates. Certains postulent, a priori que la carbonatation de type B doit influencer plus directement cette bande, d'autres sont plus prudents et n'ont pas pu établir de lien entre la modification de l'état de

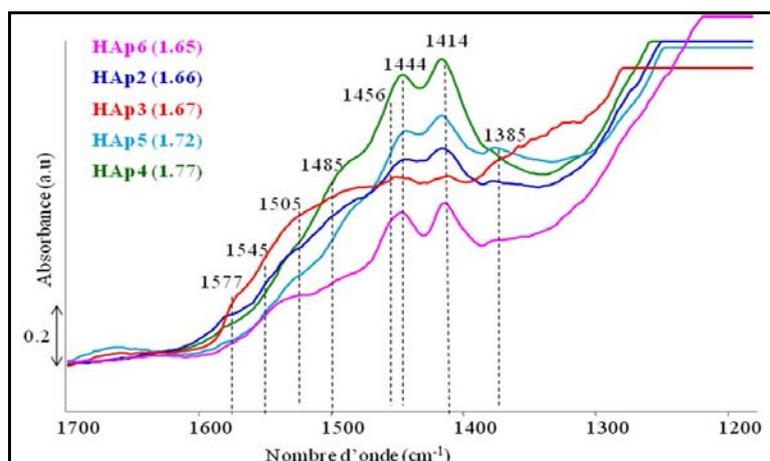
cristallinité<sup>156</sup> (qui est le facteur qui influence directement la largeur à mi-hauteur) et la nature des carbonates incriminés<sup>121</sup>.

**Tableau I-3: Largeur à mi-hauteur de la bande RAMAN  $\nu_1\text{PO}_4$  en fonction de la stœchiométrie**

HAp	Ca/P <sub>final</sub>	Largeur à mi-hauteur de $\nu_1\text{PO}_4$ (cm <sup>-1</sup> )
HAp6	1.65	7,5
HAp3	1.67	8,5
HAp2	1.66	9
HAp5	1.72	9,3
HAp4	1.77	10

✓ **DRIFT sur les poudres des HApures**

Les spectres DRIFT des HApures enregistrés à 350°C sont présentés sur la **figure I-19**.



**Figure I-19 : Les spectres absolus des HApures analysées par DRIFT pris à 350°C sous flux d'argon (région des  $\nu_{\text{CO}}$ )**

Les massifs entre 1300-1600 cm<sup>-1</sup> reportés pour les différents échantillons sont multi-composants. Globalement, l'intensité du massif suit l'ordre de carbonatation obtenu par RAMAN: **HAp4 > HAp5 > HAp2 > HAp3 > HAp6**.

Il est à noter que la bande à 1577 cm<sup>-1</sup> semble toujours présente, à des intensités relativement différentes, quelle que soit la stœchiométrie du matériau. Par ailleurs, il est manifeste que les intensités relatives des différentes composantes carbonates de la structure

hydroxyapatite différent selon les échantillons, même si tous les matériaux semblent comporter à la fois des carbonates de type A et de type B.

Cette présence de carbonates A et B peut se formaliser comme suit :  $\text{Ca}_{10-B}(\text{PO}_4)_{6-B}(\text{CO}_3)_{A+B}(\text{OH})_{2-B-2A}$ , avec  $\text{Ca/P} = (10-B)/(6-B)$ . Pour aller plus loin dans la caractérisation des carbonates, une comparaison des intensités relatives des bandes de carbonates de type A et B s'avère utile. Nous avons vu que les contributions à 1414, 1444 et 1505  $\text{cm}^{-1}$  d'une part et d'autre part les contributions à 1545 et 1456  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des carbonates de type A et B, respectivement. Compte tenu de la complexité des spectres qui résulte de la convolution des bandes, nous prendrons le rapport d'intensité des bandes à 1414  $\text{cm}^{-1}$  et 1545  $\text{cm}^{-1}$  (leurs intensités sont les moins influencées par des bandes proches) pour évaluer l'évolution des proportions relatives des carbonates de type A et B au sein de la série d'échantillons. En effet, en l'absence des coefficients d'extinction molaires de ces deux bandes, il n'est pas possible d'évaluer les taux de carbonates A/B et seules les évolutions d'un échantillon à l'autre peuvent être discutées. Le rapport  $I_{1414}/I_{1545}$  est reporté dans le **tableau I-4** en fonction du rapport Ca/P et la largeur à mi-hauteur de la bande RAMAN considérée est également rappelée.

**Tableau I-4 : Intensité relative de la bande la plus intense des carbonates type A (1414 $\text{cm}^{-1}$ ) par rapport à celle des carbonates type B (1545 $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de la stœchiométrie**

HApS	Ca/P	$I_{1414}/I_{1545}$	Largeur à mi-hauteur de $\nu_1\text{PO}_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>HAp6</b>	1.65	3,9	7,5
<b>HAp3</b>	1.67	1,5	8,5
<b>HAp2</b>	1.66	2,5	9
<b>HAp5</b>	1.72	3,7	9,3
<b>HAp4</b>	1.77	3,6	10

Excepté pour **HAp6**, les rapports  $I_{1414}/I_{1545}$  évoluent globalement comme la largeur à mi-hauteur de la bande RAMAN à 960  $\text{cm}^{-1}$ . Autrement dit, plus le rapport Ca/P croît, plus le taux de carbonatation croît, (plus la largeur à mi-hauteur de la bande RAMAN  $\nu_1\text{PO}_4$  ainsi que les intensités relatives des massifs infra rouge relatifs à la zone des carbonates croissent) et plus la proportion relative en carbonates de type A augmente. Ainsi, les deux hydroxyapatites stœchiométriques, **HAp3** et **HAp2**, sont parmi les moins carbonatées et les moins enrichies en carbonates de type A, alors que les deux hydroxyapatites sur-

stœchiométriques **HAp5** et **HAp4** sont à la fois les plus carbonatées et les plus enrichies en carbonates de type A.

La teneur supérieure en carbonates totaux dans **HAp4** par rapport à **HAp5** pour une même teneur relative en carbonates de type A pourrait expliquer son plus fort rapport Ca/P (B supérieur dans le cas de **HAp4**). On ne peut pas toutefois exclure à ce stade un enrichissement supérieur dans une phase tel que le laisse supposer la contribution à  $1577\text{ cm}^{-1}$ .

L'intensité de la bande à  $875\text{ cm}^{-1}$  est bien plus importante pour la **HAp4** sur-stœchiométrique (**figure I-15**). Ceci plaide également en faveur de l'attribution de cette bande à des carbonates.

Le cas de la **HAp6** est quant à lui un peu différent si on examine la largeur à mi-hauteur de la bande RAMAN à  $960\text{ cm}^{-1}$  et les rapports  $I_{1414}/I_{1545}$  : au regard du premier paramètre, cet échantillon apparaît moins carbonaté (ce qui est en accord avec les données reportées sur la **figure I-19**). Ceci est conforme au fait qu'il a été préparé dans des conditions de pH moins favorables à l'incorporation de carbonates. Par ailleurs, les conditions du traitement hydrothermal pourrait conduire à un ratio des contributions carbonates A/B élevé, et comparable à celui obtenu pour les apatites sur-stœchiométriques. Quoiqu'il en soit, la présence de carbonates de type B qui participent à l'élévation du rapport Ca/P, même en faibles proportions, pourrait expliquer qu'en dépit de conditions de pH favorables à la sous stœchiométrie, cet échantillon présente finalement un rapport Ca/P assez voisin de 1.67.

La variation des taux de carbonates au sein de la structure apatitique de nos échantillons peut être confirmée par une autre étude spectroscopique.

#### IV-2-4 Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide (RMN)

La RMN est également une technique très utilisée pour caractériser les hydroxyapatites biologiques, et il existe peu ou pas de données sur la caractérisation d'hydroxyapatites stœchiométriques ou sur-stœchiométriques. Aussi, dans cette partie nous chercherons à identifier si des nouveaux signaux non répertoriés dans la littérature peuvent être imputés à la sur-stœchiométrie.

Dans un premier temps, vu l'importance des carbonates dans la composition des HAp que nous venons de souligner *via* les caractérisations IR et RAMAN, nous chercherons à évaluer l'impact de la carbonatation sur les caractérisations RMN. Compte tenu de la faible abondance en  $^{13}\text{C}$ , le temps d'acquisition des spectres RMN CP MAS du  $^{13}\text{C}$  est long et nos

conditions de prétraitement ne permettent pas d'utiliser des rotors de 7mm. Des tests préliminaires ont conduit à une résolution insuffisante des spectres obtenus.

Par contre, sur la base de la littérature, il est mentionné que, comme dans le cas du RAMAN, le désordre structural induit par la présence de carbonates peut être révélé par la RMN du  $^{31}\text{P}$ .

Dans un second temps, on s'intéressera aux spectres RMN du proton dans le but d'apporter un éclairage sur la structure des HAp de différentes stœchiométries.

#### **IV-2-4-a Mise en œuvre expérimentale**

Les échantillons étudiés par RMN ont pu être prétraités à la même température (350°C) que pour les caractérisations infra rouge. Pour cela, la poudre (200 mg de HAp non pastillée) est placée dans un réacteur en quartz, en forme de U équipé de 2 vannes S.V.T., est et chauffée dans un four tubulaire vertical à 350°C sous vide (5°C/min) pendant 90 minutes. Le réacteur est alors amené dans une tente à gant maintenue sous flux d'argon où la poudre est transférée dans un rotor RMN de zircone de 4 mm de diamètre équipé d'un bouchon en Kel-F. 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% ( $^{31}\text{P}$ ) et au TMS ( $^1\text{H}$ ) (**annexe 5**).

#### **IV-2-4-b Corrélation RAMAN et RMN du $^{31}\text{P}$**

Les HAp considérées dans cette étude sont **HAp2**, **HAp4**, et un nouvel échantillon **HAp7** de rapport Ca/P=1.71. Cet échantillon a été synthétisé selon le même protocole de préparation adopté pour **HAp1** et présente l'intensité globale la plus élevée des carbonates dans la région des  $\nu_{\text{CO}}$  entre 1300 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  (spectre infra rouge non montré). Les spectres RMN du  $^{31}\text{P}$  découplé du proton (le noyau  $^{31}\text{P}$  a été découplé du proton de façon à supprimer l'influence de l'interaction dipolaire  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  résiduelle non éliminée par l'angle magique) sont présentés dans la **figure I- 20**.

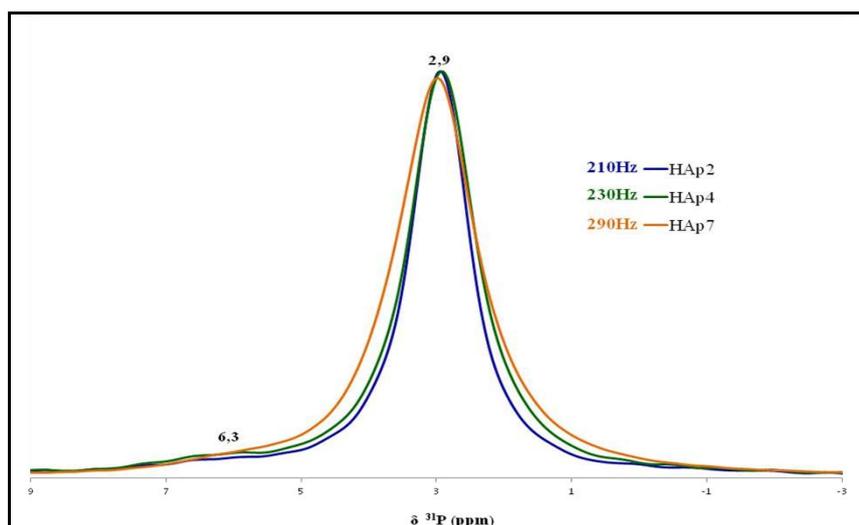


Figure I-20: Spectres RMN MAS  $^{31}\text{P}$  normalisés des différents HAp

Classiquement, les spectres présentent un signal principal fin et intense centré à 2,9 ppm caractéristique des  $\text{PO}_4^{3-}$  ordonnés situés dans le cœur cristallin des HAp<sup>136,157,158</sup>. On reviendra sur les contributions des atomes de phosphore dans d'autres environnements ( $\text{HPO}_4$ ) dans le **chapitre II**. Les atomes de phosphore sont équivalents du point de vue cristallographique ce qui explique l'existence d'un seul pic unique à 2,9 ppm.

On remarque que la largeur à mi-hauteur de ce signal (après normalisation) présentée dans la **figure I-20** varie entre les HAp étudiées de différents rapports Ca/P du cœur. Plus les HAp sont riches en carbonates (**HAp7 > HAp4 > HAp2**), selon les résultats du RAMAN, plus la largeur à mi-hauteur du signal à 2,9 ppm augmente<sup>3</sup> (**tableau I-5**). Ceci indique encore une fois que les carbonates substitués créent une distorsion de la structure autour des tétraèdres des  $\text{PO}_4$ . Le classement du taux des carbonates effectué en se basant sur le RAMAN est cohérent avec celui établi par la RMN solide du phosphore.

Tableau I-5: Largeur à mi-hauteur de la bande RMN à 2,9 ppm en fonction de la stœchiométrie

HAp	Ca/P	Largeur à mi-hauteur de $\nu_1\text{PO}_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur à mi-hauteur du signal RMN à 2,9 ppm (Hz)
HAp2	1.66	9	210
HAp4	1.77	10	230
HAp7	1.71	11,7	290

**A retenir :** Globalement, plus le pH de la synthèse est maintenu élevé (**HAp5** et **HAp4** versus **HAp2** et **HAp6**), plus le rapport Ca/P attendu sera élevé suite à un enrichissement en carbonates favorable dans ces conditions de pH. Il semble aussi que l'augmentation du pH de synthèse dans le cas de **HAp4** versus **HAp2** et **HAp6** peut entraîner la formation relative de plus de carbonates de type B ce qui explique la sur-stœchiométrie de **HAp4** tout en restant dans la catégorie des matériaux riches en carbonates de type A (On rappelle que nos HAp ont des taux de carbonates très faibles par rapport aux HAp biologiques riches en carbonates de type B).

#### IV-2-4-c RMN du proton à l'état solide

Des expériences ont été effectuées sur des HAp de différents rapports Ca/P afin de révéler les différences structurales et de chercher des informations utiles pour expliquer notamment la sur-stœchiométrie. Les échantillons considérés sont : **HAp7** (Ca/P=1.71), **HAp8** (Ca/P=1.59), et **HAp9** (Ca/P=1.77). La **HAp8** est un échantillon synthétisé selon le protocole expérimental de **HAp1** alors que la **HAp9** a été synthétisée par co-précipitation suivie d'un post-traitement hydrothermal (dans des conditions de préparation différentes de celles de **HAp6**). Tous ces échantillons ont été traités thermiquement au préalable à 350°C dans un réacteur sous vide selon la procédure décrite dans la **section IV-2-4-a** de ce chapitre.

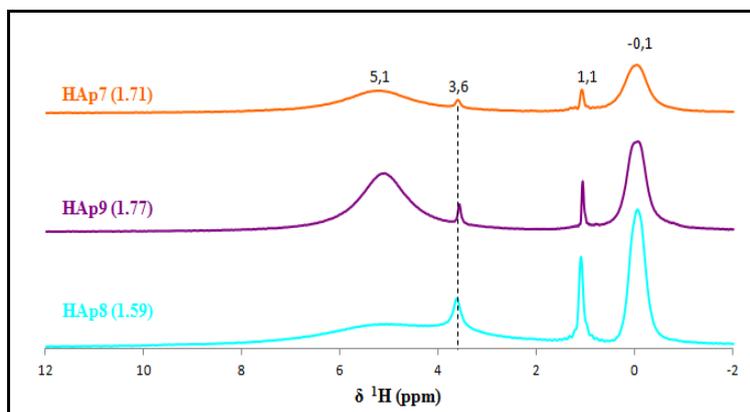
Les spectres RMN MAS  $^1\text{H}$  des HAp étudiées ont tous la même allure que celle reportée dans la littérature (**figure I-21**). On distingue :

- Un signal fin à -0,1 ppm présent dans chaque échantillon et caractéristique des OH<sup>-</sup> des colonnes<sup>17,41,136, 149,157, 159</sup>. Sarah Diallo Garcia<sup>97</sup> a pu mettre en évidence l'existence de trois composantes, deux, d'intensités relatives égales, associées aux OH de colonnes présents dans la masse et une relative aux OH des colonnes qui émergent en surface.

- Un signal très large centré à 5,1 ppm attribuée à l'eau physisorbée<sup>160,161</sup> et/ou de structure (piégée dans les colonnes le long de l'axe c)<sup>44,122,157</sup> et qui peut masquer un large épaulement de faible intensité, associé à la présence des hydrogénophosphates acides<sup>122,136,162</sup>. Certains<sup>157</sup> ont reporté que les molécules d'eau de structure interagissent par liaison hydrogène entre elles et avec des OH des colonnes tandis que l'eau adsorbée est en interaction avec les PO-H de surface ou en coordination avec les ions calcium.

L'échange de protons qui s'effectue entre les espèces de surface *via* ce type de liaisons peut contrôler la forme et le déplacement chimique de la bande à 5,1 ppm.

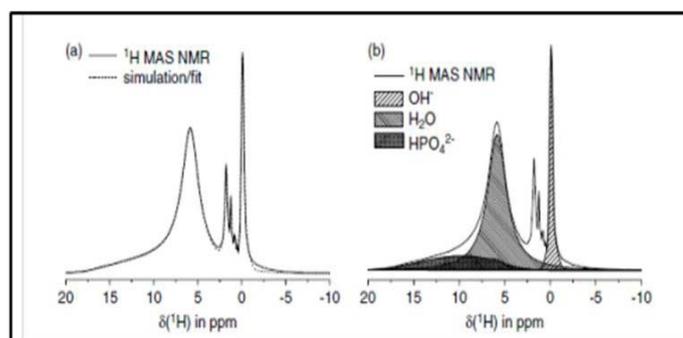
-Un signal fin et bien résolu à 1,1 ppm dont l'origine n'a pas été identifié avec exactitude dans la littérature<sup>39,159,162,163</sup>. Il est proposé qu'il soit lié à une impureté<sup>44</sup> ou à de l'eau « labile », mobile à la surface des HAp<sup>41</sup>.



**Figure I- 21: Spectre RMN MAS <sup>1</sup>H des HAp traitées thermiquement à 350°C dans un réacteur sous vide**

Les spectres obtenus apparaissent globalement similaires à ceux reportés dans la littérature. La **figure I-22** illustre la répartition des zones d'un spectre RMN MAS <sup>1</sup>H attribuées aux hydroxyles, à l'eau et aux hydrogénophosphates, proposée par Jager et al.<sup>41</sup>. Le pic attendu des hydrogénophosphates est moins visible que pour la plupart des spectres dans la littérature relatifs à des études réalisées dans le cadre d'applications biologiques (systèmes très sous-stœchiométriques qui comportent une proportion supérieure des HPO<sub>4</sub> de cœur).

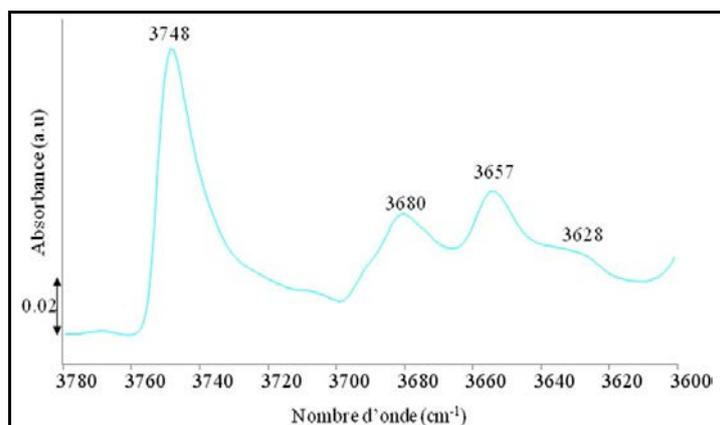
Ainsi, on souligne l'absence d'une contribution supplémentaire bien définie (de type Ca-OH), comme signature spécifique de la sur-stœchiométrie. Néanmoins, des signaux non répertoriés sont observés avec des intensités variables sur tous nos échantillons.



**Figure I-22 : (a) Spectre RMN MAS <sup>1</sup>H d'hydroxyapatite et (b) répartition des zones proposée par Jager et al.**<sup>41</sup>

### Origine du pic à 3,6 ppm ?

En effet on observe un pic à 3,6 ppm dont l'intensité varie d'un échantillon à un autre et s'avère plus intense dans le cas de la **HAp8** (Ca/P=1.59), ce qui ne va pas dans le sens d'une origine associée à la sur-stœchiométrie. En fait, le spectre FTIR (**figure I-23**) de cet échantillon présente une bande supplémentaire à 3748 cm<sup>-1</sup> intense qu'on a attribuée à la présence de groupements silanols (SiO-H) au sein de la structure apatitique. L'implication du Si a été confirmée par RMN MAS <sup>29</sup>Si (figure non montrée) et par la production majoritaire de l'éthylène (60%), produit par déshydratation de l'éthanol selon la voie acide. Par conséquent, le pic à 3,6 ppm serait associé aux protons des groupements Si-OH. Ce type de substitution est possible dans des milieux de synthèse très basiques (pH=10) qui favorisent la dissolution du verre du réacteur<sup>164</sup>. On notera que comparativement à ces matériaux, ceux dans le réacteur automatisé ne sont pas contaminés (spectres RMN non montrés)).

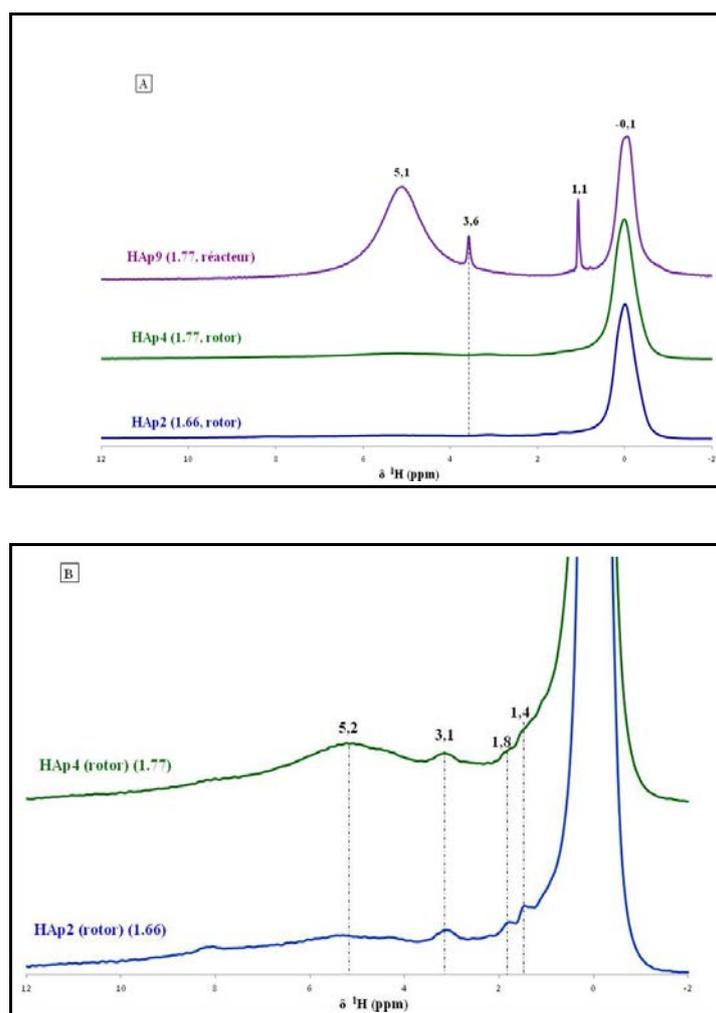


**Figure I- 23 : Spectre absolu en FTIR de HAp8 traitée thermiquement à 350°C (zone des OH)**

### Origine du pic à 1,1 ppm?

En ce qui concerne le pic à 1,1 ppm, il est également présent quel que soit le rapport Ca/P du matériau. Du fait de l'origine encore mal comprise de cette contribution (eau moléculaire ou eau labile en surface ?), on a cherché à faire varier le niveau d'hydratation des HAps en modulant la méthode de chauffage.

Pour cela, **HAp2** (Ca/P=1.66) et **HAp4** (Ca/P=1.77) ont été traitées thermiquement selon une autre procédure de chauffage : la poudre est introduite dans le rotor non fermé, le tout est introduit dans une cellule qui est chauffée à 350°C sous vide ; après retour à température ambiante, la cellule est ouverte et le rotor est rapidement fermé. Les spectres sont présentés dans la **figure I-24**.



**Figure I-24: (A) Spectres RMN MAS  $^1\text{H}$  des poudres de HAp traitées thermiquement à  $350^\circ\text{C}$  sous vide selon les deux procédures de chauffage : traitement de la poudre réalisé directement dans le rotor ou dans un réacteur avec transfert ultérieur de la poudre dans le rotor en tente à gants après retour à température ambiante, et (B) le zoom de la figure (A)**

On remarque la disparition des bandes à 5,1ppm et 1,1ppm pour les deux échantillons traités selon la nouvelle procédure du chauffage ce qui ne contredit pas leur attribution à de l'eau physisorbée et à de l'eau mobile en surface respectivement (**figure I-24 A**). Le pic à 3,6 ppm n'est plus présent (groupements SiO-H en surface qui se déshydroxylent). Ces résultats indiquent que la nouvelle procédure adoptée pour le chauffage est plus efficace pour éliminer les traces d'eau.

#### **Nouveaux pics à 1,4 et 1,8 et 3,1 ppm observés en l'absence d'eau**

Cette procédure a permis un examen plus précis de la zone au pied de la contribution des OH de colonnes (**figure I-24 B**). Il faut souligner que cette zone n'a jamais fait l'objet d'étude dans la littérature, du fait du domaine d'applications (biologie) aucun traitement thermique n'est appliqué avant l'enregistrement des spectres RMN.

L'élimination du signal de l'eau en surface à 1,1 ppm révèle deux contributions à 1,4 et 1,8 ppm ainsi qu'un signal bien résolu à 3,1 ppm. Là encore, ces signaux sont observés indépendamment de la stœchiométrie.

L'origine de ces nouveaux pics pose question. Correspondent-ils à des espèces protonées localisées dans le cœur ou en surface ? Les contributions à 1,4 et 1,8 ppm sont elles à rapprocher des OH en interaction avec des molécules d'eau physisorbée ou de structure ? Ces points seront discutés dans le chapitre suivant.

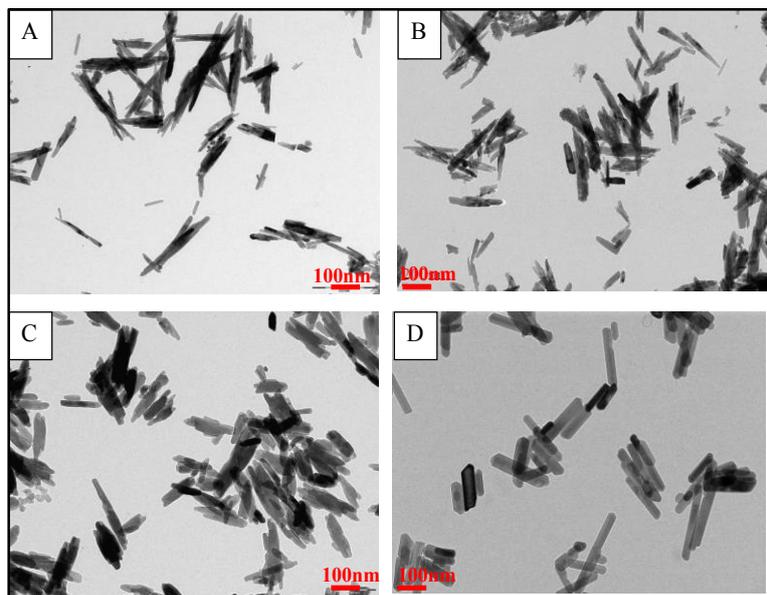
Ainsi, on retiendra que l'ensemble de ces caractérisations RMN n'ont pas pu mettre en évidence l'existence de pics spécifiques caractéristiques de la sur-stœchiométrie.

### IV-3 Texture et morphologie

Les surfaces spécifiques sont obtenues par la physisorption d'azote et sont mesurées par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) à la température de 77K (**cf annexe 6A**). Les formes des isothermes d'adsorption d'azote, dépendantes de la texture des solides, attestent de l'absence de porosité des matériaux synthétisés. Les surfaces spécifiques reportées dans le **tableau I-2** sont relativement faibles, de 20 à 50 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, mais conformes avec celles reportées dans la littérature pour ce type de synthèse<sup>20,70</sup>. On rappelle que dans le cadre de ce travail, l'objectif des synthèses a plutôt été focalisé sur les conditions permettant à la fois un contrôle des rapports Ca/P et des morphologies que sur l'obtention de grandes surfaces spécifiques qui va de pair avec un mauvais contrôle des rapports Ca/P et des particules aux formes mal définies<sup>88,97</sup>. L'analyse des tailles et morphologie des particules sera détaillée dans le **chapitre V**. On peut déjà mentionner que la morphologie des particules des différentes préparations analysées par MET (**cf annexe 6B**) correspond à celle classiquement attendue pour ces préparations, avec la présence de bâtonnets plus ou moins agglomérés entre eux (**figure I-25 A, B, C, D**). Une telle agglomération pourrait résulter de l'existence de faibles liaisons hydrogènes en surface et pourrait entraîner une perte de surface accessible. Pour remédier à la tendance assez importante des HAp à l'agglomération, certains ont eu recours au processus de sonication du milieu réactionnel sous ultrasons ou la procédure de la lyophilisation<sup>83,92</sup>.

Une tendance similaire peut être obtenue par post-traitement hydrothermal<sup>108</sup> et c'est la raison pour laquelle nous l'avons utilisé dans le cadre de ce travail (**HAp6**). En fait, on peut vérifier sur la **figure I-25 D** que les bâtonnets obtenus présentent des contours mieux définis et plus facettés que ceux de la **HAp2, HAp4** et **HAp5**. Si certaines particules se présentent plus ou moins co-alignées les unes aux autres, on ne peut plus parler d'agglomérats. Ceci ne

bénéficie pas pour autant à la surface spécifique car le post-traitement qui constitue aussi un allongement de la phase de maturation conduit à une croissance des particules<sup>103,107</sup>.



**Figure I-25: Micrographies MET de (A) HAp2, (B) HAp4, (C) HAp5 et (D) HAp6 qui indiquent que le post-traitement hydrothermal conduit à une moindre agglomération des particules et un facettage mieux dessiné**

#### IV- 4 Bilan et discussion

Même si nous n'avons pas pu clairement mettre en évidence de phases organisées autres que la phase hydroxyapatite, nous ne pouvons exclure l'implication de domaines peu étendus et peu cristallisés présentant des phases calciques,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  et  $\text{CaCO}_3$  (bande à  $1577 \text{ cm}^{-1}$ ). Les différentes caractérisations mises en œuvre signent toutes la présence de la phase hydroxyapatite bien cristallisée mais attestent aussi de petites différences, à la fois dans l'intensité relative de certaines bandes infra rouge OH et carbonates et dans le degré d'organisation (RAMAN et RMN du  $^{31}\text{P}$ ). Ainsi, cette phase est présente avec plus ou moins de défauts par rapport à la structure idéale  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Tous les échantillons présentent une petite fraction de  $\text{HPO}_4$  de cœur (surtout la **HAp6**), dont la formation est généralement associée à un déficit en calcium, participant donc à une diminution du rapport Ca/P. Si la **HAp6**, échantillon légèrement sous-stœchiométrique ( $\text{Ca/P} < 1.67$ ), présente le plus de  $\text{HPO}_4$  de cœur (bande à  $3650 \text{ cm}^{-1}$  en DRIFT), le bilan Ca/P apparent de 1.67 (**HAp2** et **HAp3**) ou supérieur pour **HAp4** et **HAp5** traduit, non pas une structure idéale (même dans le cas du rapport de 1.67), mais l'intervention de défauts structuraux qui compensent plus ou moins à la hausse le rapport Ca/P.

Ceci concerne l'incorporation de carbonates de type B sur les sites phosphates<sup>144</sup>. Bien que l'incorporation des carbonates de type B (toujours associée à une carbonatation de type A, dans des proportions variables) reste limitée pour ce type de synthèse par co-précipitation, la teneur en carbonates ainsi que les proportions relatives A/B dépendent des conditions de pH au cours de la synthèse. De fait, si un pH élevé augmente la solubilité du calcium, il favorise aussi la dissolution de CO<sub>2</sub> dans les solutions et entraîne l'incorporation de carbonates<sup>144</sup>, ce qui peut *in fine* conduire à la formation d'hydroxyapatites sur-stœchiométriques (Ca/P>1.67), jusqu'alors peu référencées dans la littérature.

Le déficit en calcium ainsi que la substitution des groupements phosphates ou hydroxyles par des anions de charges différentes (HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou CO<sub>3</sub><sup>2-B</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-A</sup>, respectivement), induisent un déséquilibre de charges qui est compensée par la présence de lacunes d'OH au sein des tunnels. Ainsi, la formule générale des matériaux synthétisés est sous la forme : Ca<sub>10-x-B</sub>□<sub>x+B</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>6-x-B</sub> (HPO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> (CO<sub>3</sub>)<sub>B+A</sub> (OH)<sub>2-x-B-2A</sub> □<sub>x+B+2A</sub>, avec Ca/P = (10-x-B)/(6-B). La valeur de x reste très faible avec un maximum pour **HAp6**. Les teneurs en carbonates A+B décroissent selon **HAp4 > HAp5 > HAp2 > HAp3 > HAp6**, avec des rapports A/B qui décroissent selon **HAp6 > HAp5 > HAp4 >> HAp2 > HAp3**.

De fait, on a notamment observé que les deux hydroxyapatites **HAp2** et **HAp3** qui présentent des taux de carbonates assez voisins ont la même intensité de la bande OH, alors que les **HAp4** et **HAp5**, sur-stœchiométriques ont une bande OH d'intensité inférieure. En accord avec la formule générale mentionnée plus haut, la différence d'intensité de la bande OH (inférieure sur **HAp5**) entre ces deux échantillons, suit le taux de carbonatation global (A+B) (inférieur pour **HAp5**, (cf **figure I-12**, **tableau I-4**)), compte tenu que le rapport A/B varie peu pour ces deux échantillons. Enfin, alors que nous avons remarqué en **section IV-2-3 b** que l'intensité de la bande OH au sein de la **HAp6**, la plus intense parmi tous les matériaux étudiés, ne pouvait s'expliquer par sa sous-stœchiométrie (la teneur en OH décroît lorsque x croît), cette caractéristique peut être rationalisée par la prise en compte de sa teneur nettement moindre en carbonates par rapport aux autres matériaux.

Ainsi, alors que la seule prise en compte de la teneur en HPO<sub>4</sub> ne permettait pas d'expliquer la modulation en teneur en OH, c'est la prise en compte conjointe de ce type de défauts et des différents types de carbonates qui permet d'unifier l'ensemble des caractérisations reportées dans ce chapitre.

Cette discussion qui lie le rapport Ca/P massique a été logiquement restreinte aux éléments constitutifs de la charpente du matériau. On pourra aussi retenir qu'au-delà de la

modulation du rapport Ca/P, la modification des conditions de contrôle du pH peut entraîner des modulations en termes de taille de particules et de morphologie<sup>32</sup>.

## **V- Influence de Ca/P sur le comportement catalytique des hydroxyapatites**

### **V-1 Problématique**

Le rapport Ca/P souvent utilisé pour classer les hydroxyapatites dans le domaine de la catalyse, rend compte finalement d'une large gamme de composition  $(10-x)/(6-B)$  avec de nombreux défauts structuraux,  $x$  HPO<sub>4</sub> et B carbonates de type B associés à un déficit en calcium  $(x+B)$ . En outre, d'autres défauts, notamment les carbonates de type A, s'ils n'influencent pas le rapport Ca/P, participent aussi à moduler la teneur en OH.

Pour autant, on a vu que de nombreuses études<sup>4,20,22</sup> s'appuient sur la seule évolution du rapport Ca/P de cœur pour expliquer le comportement catalytique des hydroxyapatites. Ainsi, au-delà de la question de la représentativité de la structure de cœur pour rendre compte de la composition de surface qui sera abordée plus tard dans le manuscrit, les caractérisations détaillées dans ce chapitre soulignent que de nombreux paramètres structuraux influent sur le rapport Ca/P, paramètres qui sont très dépendants des conditions opératoires de la synthèse, en particulier du pH. Aussi, il est intéressant de vérifier si l'influence du rapport Ca/P prime sur ces considérations structurales plus fines au sein de la série d'échantillons préparés dans ce chapitre.

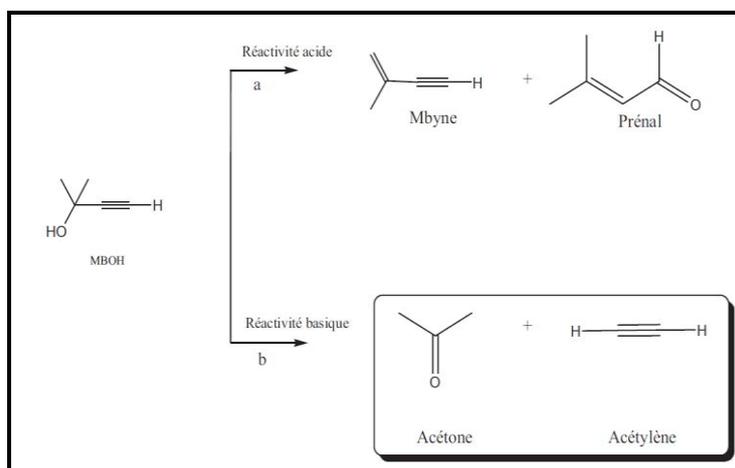
Avant de s'intéresser à la réaction cible qui est complexe étant donné le grand nombre d'étapes élémentaires, nous évaluerons le comportement de ces matériaux dans une réaction simple, la réaction de conversion du 2-méthyl-3-butyn-2-ol (MBOH), avant d'observer les tendances obtenues pour la réaction de conversion de l'éthanol.

### **V-2 Réaction modèle: conversion en MBOH**

#### **V-2-1 Principe et mise en œuvre**

La réactivité catalytique des HAp peut être évaluée la réaction modèle de conversion du 2-méthyl-3-butyn-2-ol (MBOH)<sup>138, 139</sup>. Le MBOH peut être transformé selon deux voies distinctes en fonction de la réactivité acide ou basique de la surface du catalyseur sondé (figure I-26). Selon la voie acide, la déshydratation du MBOH (a) conduit à la formation du 3-méthyl-3-butène-1-yne (Mbyne) et du prénil. La voie basique (b) conduit quant à elle à la formation équimolaire d'acétone et d'acétylène. Reconnue comme plus sensible à la basicité

qu'à l'acidité<sup>165,166</sup>, la réaction de conversion en MBOH est une des rares réactions tests permettant de comparer en particulier le niveau de basicité d'une classe de matériaux. Il apparaît que pour les HAp testées, seule la réactivité basique se manifeste. De ce fait, un simple suivi de leur taux de conversion (du fait de la formation équimolaire en acétone et en acétylène<sup>167</sup>) permettra de classer les différentes HAp produites selon une échelle de basicité.



**Figure I-26 : Les deux voies de réactivité du MBOH selon les propriétés de surface du catalyseur (a) voie acide, (b) voie basique**

Le descriptif du test phase gaz est présenté en **annexe 7**. Les conditions expérimentales sont comme suit : une masse  $m$  de catalyseur (25mg), placée dans un réacteur en U est prétraitée sous un flux d'azote de débit  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  afin d'éliminer les traces d'eau et des carbonates. La température est élevée de  $20^\circ\text{C}$  à  $350^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) puis maintenue à  $350^\circ\text{C}$  pendant 90 min. Ensuite la température est amenée à  $140^\circ\text{C}$ , température de la réaction qui est mise en œuvre en phase gaz. Un débit de  $\text{N}_2$  (gaz vecteur), barbotant dans le MBOH liquide entraîne une certaine tension de vapeur du réactif. Cette dernière est ajustée à (1,73 kPa) par la température du cryostat ( $20^\circ\text{C}$ ) dans lequel le réservoir de MBOH est placé. Le débit de gaz vecteur est fixé à  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les analyses en ligne des effluents gazeux sont réalisées toutes les 2 minutes à l'aide d'un micro-GC.

### V-2-2 Performances catalytiques

Les expériences catalytiques sont réalisées en conditions iso-massiques. Pour s'affranchir des différences de surfaces spécifiques des HAp, nous reportons la conversion en MBOH% rapportée à  $1 \text{ m}^2$  de surface introduite. Cette correction peut en effet être réalisée compte tenu que les morphologies des particules (bâtonnets) sont comparables.

Contrairement à ce qui est observé pour certains systèmes, zéolithes basiques<sup>168</sup> ou encore oxyde de zinc<sup>169</sup>, aucune désactivation n'est observée au cours du temps de la réaction. Les résultats révèlent une réactivité purement basique des HAp, avec la seule formation d'acétone et d'acétylène dans des proportions équimolaires. En effet, la voie acide ne s'est jamais exprimée pour nos matériaux, ce qui s'explique par la plus grande sensibilité de la réaction modèle de conversion de MBOH à la réactivité basique qu'à la voie acide. Notons aussi que la voie basique n'exclut aucunement la participation de sites acides, les sites basiques réactifs étant en fait constitués de paires acide-base<sup>170</sup>.

Le **tableau I-6** regroupe les rapports Ca/P des HAp synthétisées ainsi que leur conversion en MBOH%/m<sup>2</sup>. En accord avec nos travaux précédents portant sur la réactivité basique des HAp mesurée avec cette réaction<sup>18</sup>, ou encore avec des mesures de basicité réalisées par TPD de CO<sub>2</sub><sup>4</sup>, les variations du rapport Ca/P se traduit par une modulation des propriétés basiques des HAp. Néanmoins, contrairement à ce qui a été observé jusqu'alors pour des matériaux présentant des Ca/P ≤ 1.67 et préparés dans des conditions plus homogènes quant aux conditions de contrôle du pH<sup>18,97</sup>, la **HAp6**, bien que sous-stœchiométrique, n'est pas moins active que la **HAp2** (Ca/P= 1.67). On aurait pu attendre une faible diminution de conversion compte tenu du faible écart entre les deux rapports Ca/P, mais au contraire, la **HAp6** présente une forte augmentation de conversion. Par ailleurs, les HAp sur-stœchiométriques sont quant à elles moins basiques que la HAp stœchiométrique (**HAp2**). La diminution de basicité observée n'est pas d'autant plus importante que la valeur Ca/P est grande, et le plus grand écart à la stœchiométrie (**HAp4**, Ca/P=1.77) conduit à un comportement catalytique plus proche de la HAp stœchiométrique **HAp2** que celui de la **HAp5** qui présente une faible sur-stœchiométrie (Ca/P=1.72). Ceci traduit sans doute une origine différente de la sur-stœchiométrie.

**Tableau I-6: Conversion en MBOH (%) pour 1 m<sup>2</sup> de surface introduite en fonction des échantillons**

HAp	Ca/P <sub>final</sub>	Conversion MBOH (%) pour 1 m <sup>2</sup>
<b>HAp6</b>	1.65	85
<b>HAp2</b>	1.66	70
<b>HAp4</b>	1.77	51
<b>HAp5</b>	1.72	28

### V-2-3 Discussion : influence de Ca/P sur la basicité

Tsuchida a discuté de l'influence du rapport Ca/P sur la basicité en faisant varier le rapport des précurseurs en solution jusqu'à Ca/P en solution de 1.8<sup>171</sup>. La basicité, mesurée par TPD de CO<sub>2</sub>, croît avec ce rapport en solution et suit aussi l'augmentation du pH mesuré en solution. Cela dit, en dépit de la large gamme de modification des rapports en solution, les matériaux finaux présentent quant à eux des rapports Ca/P qui ne dépassent pas 1.67. Au sein de cette série, la basicité croît avec l'augmentation du rapport Ca/P au sein des solides, mais la limite supérieure considérée correspond à Ca/P=1.67. Aucune caractérisation des matériaux autres que les DRX n'est fournie, il n'est donc pas possible d'évaluer les taux de carbonatation et de HPO<sub>4</sub> au sein de cette série. Nos résultats ne sont donc pas conformes à cette tendance<sup>1</sup>, même si on restreint notre comparaison aux seuls **HAp6** et **HAp2**, respectivement sous-stœchiométrique et stœchiométrique.

Pourtant, dans des études précédentes restreintes à des matériaux sous-stœchiométriques et stœchiométriques, nous avons nous même observé pour la conversion de MBOH une tendance similaire à celle décrite par Tsuchida entre des hydroxyapatites stœchiométriques, d'une part, et sous-stœchiométriques, d'autre part. Notons que ces matériaux avaient été tous préparés dans des conditions de régulation de pH identiques et qu'ils présentaient donc probablement des taux de carbonates très voisins.

Récemment, Silvester et al.<sup>3</sup> ont fait varier le taux de carbonates au sein des hydroxyapatites, (rapport Ca/P en solution allant jusqu'à 2), ce qui conduit à des hydroxyapatites sur-stœchiométriques et carbonatées. Selon leurs études, réalisées par TPD de CO<sub>2</sub>, la basicité croît pour une gamme de Ca/P allant de 1.62 à 1.72, mais elle décroît ensuite pour les rapports supérieurs (1.9 et 2.39). Pourtant, ils soulignent qu'un classement de basicité complètement différent est obtenu par adsorption d'acide benzoïque suivie par XPS, avec notamment, une basicité supérieure, pour le composé sous stœchiométrique comparé au composé stœchiométrique, rejoignant en cela notre classement entre **HAp6** et **HAp2**. On notera aussi que la présence de CaO est proposée pour les phases les plus carbonatées. Ainsi, la différence de classement obtenue entre les deux techniques, TPD de CO<sub>2</sub> et l'adsorption d'acide benzoïque, nous amène à poser la question de la pertinence à utiliser les TPD de CO<sub>2</sub> pour rendre compte de la basicité superficielle, problématique sur laquelle nous reviendrons dans le chapitre suivant. Par ailleurs, même si les taux de carbonatation sont à priori bien supérieurs aux nôtres (si on se base sur les rapports Ca/P), on retiendra que, comme pour

notre série, le lien entre le rapport Ca/P et la basicité n'est pas simple lorsqu'on considère des matériaux présentant des taux de carbonates différents.

De fait, le début d'explication avancée jusqu'alors pour des séries de matériaux préparés dans des conditions opératoires similaires pour ce qui est du contrôle du pH, pour rationaliser l'influence du rapport Ca/P sur la basicité, à savoir une diminution du nombre de sites basiques avec la décroissance du rapport Ca/P ( $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}n\text{H}_2\text{O}$ ), (pourvu que la composition de la surface varie comme celle du cœur)<sup>18</sup>, n'est plus valide pour des systèmes présentant une grande inhomogénéité. En effet, au-delà de l'effet des  $\text{HPO}_4$ , la présence conjointe de carbonates dans des proportions variables (et qui plus est avec des ratios A/B différents)  $\text{Ca}_{10-x-B}(\text{HPO}_4)_x(\text{CO}_3)_{A+B}(\text{PO}_4)_{6-x-B}(\text{OH})_{2-x-B-2A}$  influence la concentration en espèces  $\text{OH}^-$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  au sein de la structure hydroxyapatite.

On a d'ailleurs vu dans ce chapitre que l'intensité de la bande OH de cœur au sein des matériaux prétraités dans les conditions du test catalytique (350°C) suit l'ordre suivant **HAp6 > HAp2 > HAp4 > HAp5** (figure I-12). On peut donc remarquer que ce classement correspond exactement à celui obtenu pour la conversion en MBOH (tableau I-6). Ceci suggère que les OH jouent un rôle dans le contrôle de la réactivité basique des hydroxyapatites.

Contrairement aux carbonates de type B, les carbonates de type A n'interviennent pas formellement dans la modulation du rapport Ca/P (on rappelle que  $\text{Ca/P} = (10-x-B)/(6-B)$ ). Les variations en carbonates de types A au sein d'une série de matériaux expliquent sans doute la perte de lien entre le rapport Ca/P et la réactivité basique au sein de notre série d'échantillons.

L'influence positive de la teneur en OH est à mettre en perspective de l'absence d'une réactivité basique du phosphate octacalcique (OCP,  $\text{Ca/P} = 1.33$ ) qui est un matériau complètement dépourvu d'OH au sein de sa structure<sup>18</sup>. Ces éléments orientent vers un rôle clé des hydroxyles dans le comportement catalytique des hydroxyapatites, hypothèse que nous approfondirons dans les chapitres suivants, même s'il est prématuré d'exclure complètement une implication conjointe des espèces  $\text{PO}_4^{3-}$ , à caractère de base faible.

Pour autant, la concentration en OH étant étroitement corrélée à la carbonatation, il serait également pertinent de chercher à évaluer si la carbonatation exerce une influence indirecte sur la réactivité catalytique du fait de l'appauvrissement en OH, ou un effet plus direct. Aussi, il faudra développer une méthodologie permettant d'évaluer si au-delà, la modulation de la concentration en OH, les espèces carbonates, de type A, B, et/ou les

carbonates superficiels, exercent une influence intrinsèque directe sur la réactivité de la surface.

Enfin, on retiendra aussi que l'échantillon le plus actif (**HAp6**) au sein de la série considéré ici est aussi celui pour lequel la morphologie des particules est la mieux définie, ce qui va à l'encontre des tendances généralement observées en catalyse (plus une surface est accidentée et défectueuse, plus elle est intrinsèquement réactive<sup>172,173</sup>). Ce résultat justifie qu'on cherchera à étudier l'influence de la morphologie des particules d'hydroxyapatites sur le contrôle de leur réactivité catalytique dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

On a tenté d'expliquer comment la complexité du système peut rendre inopérante la seule prise en compte du rapport Ca/P pour prédire la réactivité basique mesurée par une réaction modèle.

Il est maintenant intéressant d'explorer si la réaction modèle pourrait être un moyen relativement simple pour rendre compte de la réactivité pour notre réaction cible, la conversion de l'éthanol.

### **V-3 Comparaison réaction modèle et réaction cible: conversion du MBOH versus conversion de l'éthanol**

#### **V-3-1 Réactivité des HAp de différentes stœchiométries dans la réaction de conversion de l'éthanol**

Les HAp sont des catalyseurs actifs et prometteurs dans la réaction de Guerbet, réaction de transformation de l'éthanol en des alcools plus lourds<sup>174,175</sup>. En particulier, elles présentent une sélectivité particulière en n-butanol<sup>93</sup>. Outre le n-butanol, la réaction de conversion de l'éthanol à 350°C peut conduire à la formation de nombreux produits tels que l'acétaldéhyde, l'éthylène, le diétyl-éther (déshydratation intermoléculaire de l'éthanol) et l'hexanol (réaction entre le butanol et l'éthanol). Nous retrouvons aussi le butadiène, le 2-éthyl-1-butanol (réaction du butanol et d'éthanol), le 3-butène-2-ol, le 3-butène-1-ol et le 2-méthyl-2-propène-1-ol. Ces derniers produits seront regroupés sous la dénomination C<sub>≥4</sub> par addition avec la sélectivité en butanol. En outre, on détecte du CO<sub>2</sub> qui est issu soit de la décomposition des carbonates de cœur ou de surface des HAp, soit de la décomposition de certains produits lourds. En effet sur la base de la littérature<sup>70,174,176</sup>, d'autres produits lourds pourraient être formés notamment le 2-éthylhexanol, le 2-butanol, l'éthylbutyrate, le 1-décanol, le 2-décanol, le crotonaldéhyde, le butyraldéhyde (butanal), ou le crotylalcool (2-butène-1-ol).

Le bilan carbone des produits détectés en phase gaz est déficitaire, ce qui peut provenir conjointement des limitations de notre analytique vis-à-vis de la détection de tous ces produits et de la forte adsorption en surface de certains produits (alcools, aldéhydes et diènes...), comme on le verra dans le **chapitre IV** dans lequel nous discuterons des origines de la désactivation sur la base d'un suivi de la réaction dans des conditions *operando*.

Dans ce type de réaction, il a été reporté que les oxydes basiques comme le CaO, MgO<sup>80,177</sup> et hydrotalcites<sup>178</sup> conduisent préférentiellement à la formation d'acétaldéhyde et requièrent l'adjonction de fonctions hydrogénantes (dopages par des métaux)<sup>179</sup> pour former le n-butanol. Cependant, les HAp dotées uniquement de propriétés basiques permettent à elles seules la formation de n-butanol avec une bonne sélectivité. A ce jour, il n'existe pas d'explication sur l'origine de cette spécificité des hydroxyapatites et sur leur mode de fonctionnement au niveau moléculaire.

Comme déjà mentionné, plusieurs auteurs ont reporté une bonne adéquation entre la stœchiométrie des HAp et les propriétés acido-basiques en surface. Tsuchida et al.<sup>4</sup> ont étudié le comportement des HAp de différentes stœchiométries (Ca/P de 1.59 jusqu'à 1.67) dans cette réaction et ont montré que plus le Ca/P augmente, plus la conversion d'éthanol croît pour donner du butanol avec une très bonne sélectivité (>50%). Ils reportent que les HAp sous-stœchiométriques présentent des propriétés acides, à l'inverse des HAp stœchiométriques (Ca/P=1.67) qui possèdent principalement des sites basiques, favorisant la déshydrogénation de l'éthanol pour former l'acétaldéhyde<sup>70</sup> : leur résultats indiquent que la sélectivité en acétaldéhyde augmente avec le rapport Ca/P attestant de la formation de l'acétaldéhyde par la voie basique.

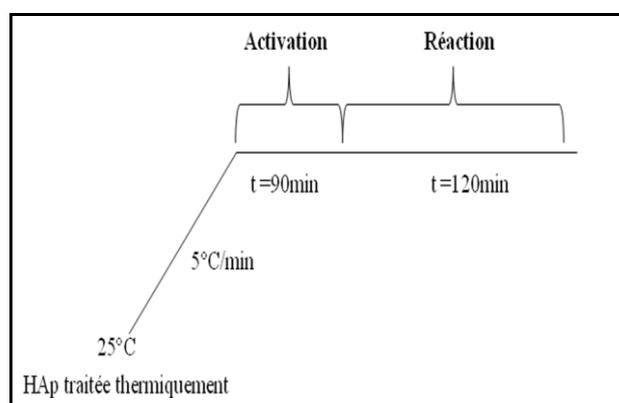
Il existe cependant des controverses quant au mécanisme de formation du n-butanol : Tsuchida<sup>4</sup> propose qu'il serait formé par une voie multi-étapes, à partir de la condensation aldolique de l'acétaldéhyde formé dans une première étape, ce que réfute une étude cinétique récente<sup>180</sup> qui conclut qu'une fraction du n-butanol est un produit primaire, sans proposer pour l'instant de mécanisme associé, et qu'une autre fraction pourrait effectivement être liée à la formation d'acétaldéhyde, mais qui se condenserait plutôt avec une molécule d'éthanol qu'avec une seconde molécule d'acétaldéhyde. Toutefois, cette étude ne discute pas de la nature des sites impliqués. Tsuchida<sup>4</sup>, quant à lui formalise sa proposition de mécanisme avec l'implication des ions calcium comme sites acide de Lewis et des atomes d'oxygène des groupements PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> comme sites basiques. Sur cette base, on peut s'interroger si le lien entre les performances catalytiques et le rapport Ca/P est lié à la variation des concentrations

relatives de ces deux seuls éléments ou s'il est plus complexe, comme on l'a vu dans le cas de la transformation du MBOH.

En effet, ce rapport ne pose pas directement la question de l'implication de sites autres que les  $\text{Ca}^{2+}$  ou les  $\text{PO}_4^{3-}$  qui pourraient également être potentiellement des sites actifs tels que les OH émergents des colonnes dont on a vu dans notre section précédente qu'ils pourraient être impliqués dans la réactivité basique, ni des espèces PO-H superficiels, dont la présence en surface est avérée (**figure I-14**).

### V-3-2 Mise en œuvre de la réaction de conversion de l'éthanol

Le montage expérimental est décrit plus précisément en **annexe 8**. Après des études préliminaires reportées en **annexe 9**, les conditions de mise en œuvre de la réaction de conversion de l'éthanol ont été fixées comme suit : 50 mg de catalyseur sont prétraités à  $350^\circ\text{C}$  pendant 90 min (montée à  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) sous un flux d'hélium de  $22\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  ; cette température est ensuite maintenue sous flux réactionnel pour la mise en œuvre de la réaction de conversion de l'éthanol en phase gaz (**figure I-27**). Le flux de réactif, constitué de 2% d'éthanol dans  $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  d'hélium (obtenu par barbotage de l'hélium dans un saturateur d'éthanol maintenu à  $5^\circ\text{C}$ ) est alors orienté vers le catalyseur, ce qui fixe le temps de contact  $\tau$  de  $37 \text{ g}_{\text{cata}} \cdot \text{h} / \text{mol}_{\text{éthanol}}$ . Ces conditions sont apparues optimales pour obtenir des gammes de conversion permettant de différencier les matériaux, en limitant la formation de produits lourds difficiles à analyser. Soulignons, qu'une simple analyse en ligne réalisée par un micro-GC double voies (l'une munie d'une colonne PPQ pour analyser les produits légers et l'autre munie d'une colonne 26m 5CB pour analyser les produits plus lourds) a permis d'analyser les produits de réaction en seulement 5 minutes.



**Figure I-27: Profil de température correspondant à la mise en œuvre de la réaction de conversion de l'éthanol en phase gaz**

### V-3-3 Résultats du test de conversion de l'éthanol

Dans ces conditions opératoires ( $T_R=350^\circ\text{C}$  et  $\tau =37\text{g}_{\text{cata}}\cdot\text{h}/\text{mol}_{\text{éthanol}}$ ), la conversion brute en éthanol est assez élevée et varie de 46 à 70 % selon les échantillons considérés (**tableau I-7**). Le produit majoritairement formé est le butanol, suivi par l'acétaldéhyde (le produit venant de la déshydrogénation de l'éthanol) mais en quantité beaucoup plus faible. Les sélectivités en éthylène (provenant de la déshydratation intramoléculaire de l'éthanol) et en diéthyl-éther sont très faibles et ne dépassent pas 2%, attestant de la basicité importante de la surface de nos matériaux. Parmi les produits détectés, le 3-butène-2-ol, le 3-butène-1-ol et le 2-méthyl-2-propénol auront des sélectivités comprises entre 2% et 0,5%. Le butadiène formé aura une sélectivité faible qui sera comprise entre 3 et 8%. Le 2-éthyl-1-butanol est quasiment absent (2% est la sélectivité maximale observée). Les sélectivités en butanol, acétaldéhyde, autres  $C_{\geq 4}$  et des produits non identifiés pour l'instant (dénommés inconnus) vont varier de manière importante en fonction des matériaux considérés. Les sélectivités en  $C_{\geq 4}$  sont également reportées.

Les données reportées dans le **tableau I-7** sont celles obtenues après 2 min de réaction de manière à faciliter la corrélation entre les caractérisations des HAp obtenues après l'étape de prétraitement à  $350^\circ\text{C}$  avec le catalyseur en début de fonctionnement, avant que sa surface n'ait évolué du fait du processus de désactivation. Il est important de préciser que l'évolution des conversions et des sélectivités au cours du temps de la réaction n'est pas décrite dans la littérature, ce qui va rendre la comparaison entre nos résultats et les données reportées par les auteurs difficile.

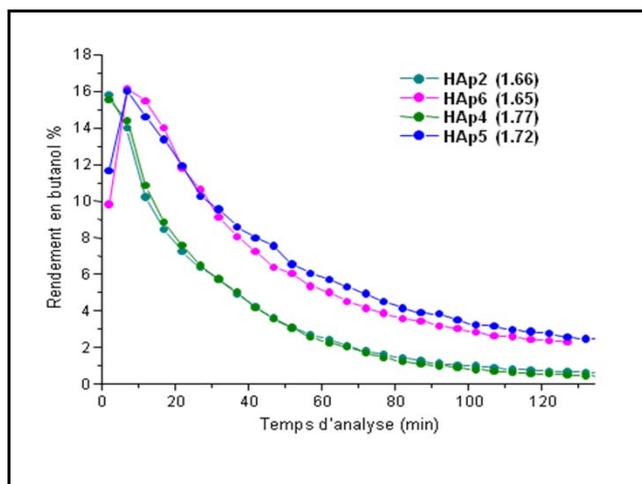
La **HAp6**, légèrement sous-stœchiométrique et présentant des particules mieux facettées, reste intrinsèquement plus active pour cette réaction (conversion % par  $\text{m}^2$ ) que les autres HAp. Toutefois, l'écart de conversion entre la HAp stœchiométrique (**HAp2**) et les HAp sur-stœchiométriques (**HAp4** et **HAp5**) est plus resserré que pour la réaction de conversion du MBOH. La conversion absolue plus importante de la **HAp5** de faible sur-stœchiométrie ( $\text{Ca}/\text{P}=1.72$ ) favorise les réactions secondaires et est défavorable à la formation de butanol et plus généralement des  $C_{\geq 4}$  au profit de la formation de produits lourds non analysés.

**Tableau I-7 : Conversion brute % (et par m<sup>2</sup>) en éthanol et sélectivités des produits majoritaires et rendement en butanol des HAp de différents rapports Ca/P**

HAp (Ca/P)	Conversion ETOH brute % (Conversion%/m <sup>2</sup> )	Conversion MBOH% /m <sup>2</sup>	Sél. en butanol/ en C <sub>≥4</sub> %	Sél. en acétaldéhyde/en éthylène%	Sél. en inconnus%	Rendement en butanol %
<b>HAp6</b> (1.65)	69 (62)	85	14/19	3/0,5	77	10
<b>HAp2</b> (1.66)	51 (25)	70	31/37	3/1	58	15,8
<b>HAp4</b> (1.77)	46 (22)	51	34/43	3/2	50	15,6
<b>HAp5</b> (1.72)	71 (28,5)	28	17/25	3/1	70	12

*Données collectées après 2 min de l'analyse ( $T_R = 350^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 37 \text{ g}_{\text{cata.}}\text{h/mol}_{\text{éthanol}}$ )*

Même si une comparaison des sélectivités obtenues dans des conditions iso-conversion serait nécessaire, la **HAp5** semble plus performante que la **HAp2** pour ce qui est du rendement en butanol (**figure I-28**). En effet, sa conversion supérieure compense sa moindre sélectivité en butanol. La **HAp4** se révèle plus comparable à la **HAp2**, avec des conversions brutes en ETOH ainsi qu'une répartition des produits assez similaires. Ainsi, le comportement différent des deux HAp sur-stœchiométriques suggère une nouvelle fois des origines un peu différentes pour les deux sur-stœchiométries. Bien que nous n'ayons pas pu le mettre en évidence, la présence d'un mélange HAp-CaO-Ca(OH)<sub>2</sub>, qui pourrait être l'origine de l'augmentation du rapport Ca/P, pourrait être responsable de l'activité importante de la **HAp5** ainsi que de sa sélectivité plus faible en butanol). En effet, pour 20% de conversion, le CaO donne majoritairement de l'éthylène (55%), de l'acétaldéhyde (26%) et du butanol à un très faible pourcentage (3%)<sup>4</sup>.



**Figure I-28 : Evolution du rendement en butanol % au cours du temps pour HAp2, HAp4, HAp5 et HAp6**

L'activité intrinsèque (conversion par  $m^2$ ) des HAp est différente selon les échantillons, même si les variations sont moindres que pour le MBOH. On peut noter aussi que la conversion n'est pas proportionnelle à la surface spécifique des matériaux.

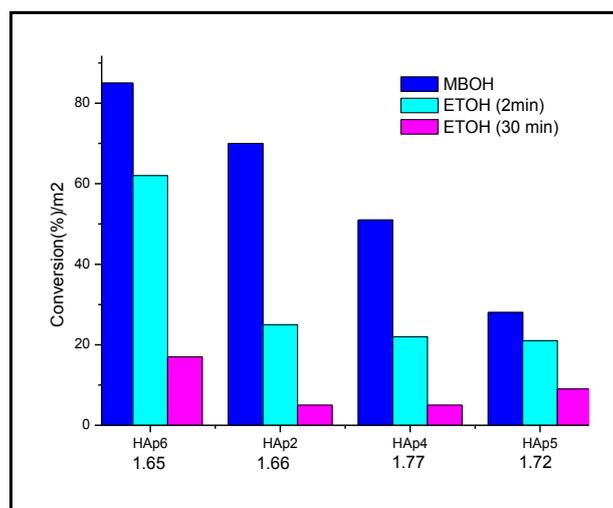
Compte tenu des conditions opératoires différentes (température de réaction...) ainsi que de la complexité de la réaction de conversion de l'éthanol qui comprend un grand nombre d'étapes, certaines requérant des propriétés basiques (plutôt paires acide-base), d'autres faisant plutôt appel à des fonctions acides, il n'est pas évident de prévoir si les tendances attendues pour les deux réactions sont similaires. Pourtant, la **figure I-29**, montre une adéquation relativement bonne entre l'évolution des niveaux de conversion intrinsèques en MBOH et en éthanol, que l'on considère la conversion au début de la réaction ou après 30 minutes.

Ainsi, comme déjà mentionné pour la réaction de MBOH, davantage que le rapport Ca/P qui ne prend pas en compte les carbonates de type A, c'est la concentration en OH de structure qui détermine les niveaux de conversion: plus la HAp présente une quantité importante des OH de structure (intensité de la signature spectroscopique à  $3566\text{ cm}^{-1}$  élevée) plus elle est basique, plus elle est active vis-à-vis l'éthanol. Ainsi, le niveau de conversion en l'éthanol semble être gouverné par la basicité du système, en relation avec la concentration des OH structuraux au sein de la structure apatitique et/ou l'état de carbonatation des matériaux.

Par ailleurs, on note que les HAp sur-stœchiométriques (**HAp4** et **HAp5**), ne sont pas plus basiques intrinsèquement (conversion en MBOH/ $m^2$ ) dans ces conditions de réaction que la HAp stœchiométrique (**HAp2**). Cependant, **HAp5** convertit légèrement plus l'éthanol

(%/m<sup>2</sup>) que la **HAp2**, et la **HAp4** présente la conversion intrinsèque en ETOH la plus basse. Une sur-stœchiométrie modérée (**HAp5**) semble être plus favorable pour la conversion d'éthanol comparé à la sur-stœchiométrie élevée (**HAp4**).

Ces résultats démontrent la complexité de cette réaction quand on lui oppose des catalyseurs tous de structure hydroxyapatites mais qui diffèrent par i) leur composition massique : au-delà du seul rapport Ca/P, la teneur en ions OH<sup>-</sup> qui dépend fortement de celle en carbonates et en espèces HPO<sub>4</sub> incorporés dans le cœur semble orienter la réactivité mais aussi par ii) leur morphologie (**HAp6**).



**Figure I-29 : Corrélation des niveaux de conversion en MBOH et en ETOH pour des HAp de stœchiométrie différente**

## VI- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu montrer qu'en dépit de précurseurs mis en solution dans des proportions stœchiométriques, la synthèse d'hydroxyapatites par double décomposition conduit à des matériaux comportant des rapports Ca/P variables.

Le paramètre déterminant quant à ce rapport est la valeur du pH au cours de l'étape de précipitation. Son mode de régulation influence beaucoup les propriétés finales du matériau, plus le pH est élevé, plus le rapport Ca/P augmente. Si aucune différence n'est détectée par DRX, les caractérisations infra rouge et RAMAN montrent des modifications structurales locales, en termes de teneur en ions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, carbonates de types A et B et rapport A/B, qui se traduisent par une déficience plus ou moins poussée en Ca<sup>2+</sup> et en ions OH<sup>-</sup>.

Ainsi, les systèmes présentent des compositions complexes correspondant à la formulation suivante : Ca<sub>10-x-B</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>A+B</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-x-B</sub>(OH)<sub>2-x-B-2A</sub>. Les différents taux de

carbonates incorporés au cours de la synthèse croissent avec la valeur du pH (évalués par RAMAN et DRIFT et RMN du  $^{31}\text{P}$ ). Ils sont notamment responsables de la déviation du rapport  $\text{Ca/P} = (10-x-B)/(6-B)$  par rapport à la valeur stœchiométrique (1.67), valeur qui varie au sein de la série préparée de 1.65 à 1.77. Cependant, ce rapport ne prend pas en compte la teneur en carbonates de types A et sa variabilité selon les synthèses.

Pourtant, tout comme l'incorporation des  $\text{HPO}_4$  et des carbonates de types B, les carbonates de types A participent à la diminution de la concentration en ions  $\text{OH}^-$ . Ainsi, au sein de la série de matériaux étudiée les teneurs relatives en carbonates de type A varient. Il faut aller au-delà du simple rapport Ca/P pour prendre en considération l'ensemble des défauts et leur impact sur la concentration en OH. Ceci explique qu'il n'existe pas de lien simple entre le rapport Ca/P et le comportement catalytique si la série est inhomogène en termes de carbonatation, et que la corrélation se situe plutôt entre le niveau de conversion basique du MBOH et la concentration en  $\text{OH}^-$ , ce qui oriente vers une implication des  $\text{OH}^-$  dans l'acte catalytique. Pourtant, à ce stade, on ne peut pas encore préjuger de l'implication de l'autre site potentiellement basique, à savoir les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  dont la concentration est aussi influencée par la carbonatation de type B et par leur protonation en ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ , ni d'une implication plus directe des espèces carbonates. La tendance est valide pour les deux réactions, ce qui signifie que le niveau de conversion en éthanol est « tiré » par la basicité. La distribution dans les différents produits est plus complexe à commenter, puisque certaines étapes relèvent de la catalyse basique et d'autres de la catalyse acide.

Pour les deux réactions, nous devons moduler les tendances rapportées jusqu'alors, à savoir que le rapport Ca/P qui est un paramètre macroscopique ne rend compte que très imparfaitement des tendances suivies par la réactivité de surface. Ce lien n'est valide que pour des taux de carbonatation très comparables qui impactent de manière similaire le rapport Ca/P. Cela souligne la difficulté à mettre en perspective l'ensemble des résultats reportés par les différents auteurs étant donnée la grande imprécision sur les modes opératoires mis en œuvre pour la synthèse des HAp et le manque de caractérisations fines des matériaux étudiés.

Pour autant, la relation que nous proposons entre la concentration en  $\text{OH}^-$  et l'activité catalytique établit un nouveau lien entre une caractéristique massique et une propriété surfacique. Comment, expliquer une telle sensibilité à la structure ? Y a-t-il une adéquation entre les concentrations des sites en surface et leur concentration dans le cœur du matériau ou existe-t-il un processus qui puisse concilier un lien entre les propriétés de cœur et de surface ? Pour répondre à ces questions, nous devons mettre en œuvre des caractérisations davantage

focalisées sur la surface des ces matériaux, et son mode de fonctionnement, ce qui sera réalisé dans les **chapitres II, III et IV** de ce manuscrit.

Par ailleurs, le comportement catalytique des HAps oriente vers une réactivité sensible à la structure: le niveau de conversion n'est pas directement proportionnel à la surface spécifique, et au contraire, une cristallinité élevée ainsi qu'un facettage marqué des particules favorisent le rendement en butanol. En effet, au-delà de la composition de cœur, nous avons d'ores et déjà souligné dans ce chapitre la grande réactivité de l'échantillon **HAp6** qui présente des particules bien facettées et de morphologie un peu différente. Ce résultat pourrait orienter vers une sensibilité à la morphologie, paramètre qui sera discuté dans le dernier chapitre de cette thèse.

## Références

1. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of the Japan Petroleum Institute* 2009, 52, 51-59.
2. S. Ogo, A. Onda and K. Yanagisawa, *Applied Catalysis A: General*, 2008, 348, 129-134.
3. L. Silvester, J.-F. Lamonier, R.-N. Vannier, C. Lamonier, M. Capron, A.-S. Mamede, F. Pourpoint, A. Gervasini and F. Dumeignil, *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 2014.
4. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of Catalysis*, 2008, 259, 183-189.
5. N. E. Fouad, P. Thomasson and H. Knozinger, *Applied catalysis A: General*, 2000, 194-195, 213-225.
6. A. Hadrich, A. Lautie and T. Mhiri, *Journal of raman spectroscopy*, 2001, 32, 33-40.
7. G. Ma and X. Y. Liu, *crystal growth and design* 2009, 9, 2991-2994.
8. N. S. Resende, M. Nele and V. M. M. Salim, *Thermochimica Acta*, 2006, 451, 16-21.
9. 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*, 2011, 32, 1826-1837.
10. S. Kannan, J. H. G. Rocha and J. M. F. Ferreira, *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16, 286.
11. V. Aina, G. Lusvardi, B. Annaz, I.R. Gibson, F.E. Imrie, G. Malavasi, L. Menabue, G. Cerrato and G. Martra, *Journal of materials science. Materials in medicine*, 2012, 23, 2867-2879.
12. S. Ogo, A. Onda, Y. Iwasa, K. Hara, A. Fukuoka and K. Yanagisawa, *Journal of Catalysis*, 2012, 296, 24-30.
13. Y. Matsumura, S. Sugiyama, H. Hayashi, N. Shigemota, K. Saitoh and J. B. Moffat, *Journal of Molecular Catalysis* 1994, 92, 81-94.
14. I. R. Gibson, S. M. Best and W. Bonfield, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
15. S. Ogo, A. Onda and K. Yanagisawa, *Applied Catalysis A: General*, 2011, 402, 188-195.
16. J.C. Elliott, R.M. Wilson and S. Dowker, *Advances in X-ray Analysis*, 2002, 45.
17. T. Turki, A. Aissa, C. G. Bac, F. Rachdi and M. Debbabi, *Applied Surface Science*, 2012, 258, 6759-6764.
18. S. Diallo-Garcia, D. Laurencin, J.-M. Krafft, S. Casale, M. E. Smith, H. Lauron-Pernot and G. Costentin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115, 24317-24327.
19. R. M. B. Faria, D. V. César and V. M. M. Salim, *Catalysis Today*, 2008, 133-135, 168-173.
20. V. C. Ghantani, S. T. Lomate, M. K. Dongare and S. B. Umbarkar, *Green Chemistry*, 2013, 15, 1211.
21. S. Markovic, L. Veselinovic, M. J. Lukic, L. Karanovic, I. Bracko, N. Ignjatovic and D. Uskokovic, *Biomedical materials*, 2011, 6, 045005.
22. B. Yan, L.-Z. Tao, Y. Liang and B.-Q. Xu, *ACS Catalysis*, 2014, 4, 1931-1943.
23. A. Mechay, H. E. L. Feki, F. Schoenstein and N. Jouini, *Chemical Physics Letters*, 2012, 541, 75-80.
24. J.C. Elliott, R.M. Wilson and S. Dowker, *International Centre for Diffraction Data*, 2002.

25. A. Yasukawa, T. Matsuura, M. Nakajima, K. Kandori and T. Ishikawa, *Materials Research Bulletin*, 1999, 34, 589–601.
26. J. C. Elliott, *Studies in Inorganic Chemistry*
27. M. A. Martins, C. Santos, M. M. Almeida and M. E. Costa, *Journal of colloid and interface science*, 2008, 318, 210-216.
28. C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin, 2011, 187-221.
29. B. Palazzo, D. Walsh, M. Iafisco, E. Foresti, L. Bertinetti, G. Martra, C. L. Bianchi, G. Cappelletti and N. Roveri, *Acta biomaterialia*, 2009, 5, 1241-1252.
30. S. Cazalbou, D. Eichert, C. Drouet, C. Combes and C. Rey, *Comptes Rendus Palevol*, 2004, 3, 563-572.
31. A. S. Milev, G. S. K. Kannangara and M. A. Wilson, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 13015-13021.
32. I. S. Neira, Y. V.Klenko, O. I. Lebedev, G. V. Tendeloo, H. S. Gupta, F. Giutian and M. Yoshimura, *Crystal Growth and design* 2009, 9, 466-474.
33. L. El Hammari, A. Laghzizil, P. Barboux, A. Saoiabi and K. Lahlil, *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177, 134-138.
34. S. Raynaud , E. hampion and D. Bernache-Assollant, *Biomaterials* 2002, 23, 1065-1072.
35. M. I. Zaki, H. Knozinger and B. Tesche, *Langmuir*, 2006, 22, 749-755.
36. D. M. Ibrahim, A. A. Mostafa and S. I. Korowash, *Chem Cent J*, 2011, 5, 74.
37. L.Yubao, C.P.A.T. Klein, J.De Wijn, S. Van De mer and K.De Groot, *Journal of Materials Science: Materials In Medicine* 1994, 5, 263-268.
38. S. J. Joris and C. H. Amberg, *The Journal of Physical Chemistry*,, 1971, 75.
39. R. M. Wilson, J. C. Elliott, S. E. Dowker and L. M. Rodriguez-Lorenzo, *Biomaterials*, 2005, 26, 1317-1327.
40. A. Yasukawa, T. Yokoyama, K. Kandori and T. Ishikawa, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 299, 203-208.
41. C. Jager, T. Welzel, W. Meyer-Zaika and M. Epple, *Magnetic resonance in chemistry : MRC*, 2006, 44, 573-580.
42. Y. Sugiura, K. Onuma, Y. Kimura, H. Miura and K. Tsukamoto, *Journal of Crystal Growth*, 2011, 332, 58-67.
43. A. El Rhilassi, M. Mourabet, H. El Boujaady, M. Bennani Ziatni, R. El Hamri and A. Taitai, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2014, 5, 1442-1453.
44. N. Nassif, F. Martineau, O. Syzgantseva, F. Gobeaux, M. Willinger, T. Coradin, S. Cassaignon, T. Azais and M. M. Giraud-Guille, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 3653-3663.
45. H. Liu, F. Chen, P. Xi, B. Chen, L. Huang, J. Cheng, C. Shao, J. Wang, D. Bai and Z. Zeng, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 18538-18544.
46. P.-J. Jiang.
47. S. V. Dorozhkin, *Materials*, 2013, 3840-3942.
48. S. V. Dorozhkin, *Materials* 2009, 2, 1975-2045.
49. H. Oudadesse, A. Mostafa, X.-V. Bui, Y. L. Gal and G. Cathelineau, *recent researches in Modern Medecine*
50. J. Venugopal, M. P. Prabhakaran, Y. Zhang, S. Low, A. T. Choon and S. Ramakrishna, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 2010, 368, 2065-2081.
51. S. Pramanik, A. K. Agarwal and K. N. Rai, *Trends Biomater. Artif. Organs*, 2005, 19, 46-51.
52. H. Zhou and J. Lee, *Acta biomaterialia*, 2011, 7, 2769-2781.

53. S.-D. Jiang, Q.-Z. Yao, G.-T. Zhou and S.-Q. Fu, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 4484-4492.
54. I. Mobasherpour, E. Salahi, M. Pazouki and B. Annaz, *Journal of Saudi Chemical Society* 2011, 105-112.
55. I. Smiciklas, I. Dimovic and M. Mitric, *Water research*, 2006, 40, 2267-2274.
56. Y. Hou, C. J. Morrison and S. M. Cramer, *Analytical chemistry*, 2011, 83, 3709-3716.
57. D. Roche, L. Ségalen, E. Balan and S. Delattre, *Journal of Archaeological Science*, 2010, 37, 1690-1699.
58. B. Reynard, C. Lécuyer and P. Grandjean, *Chemical Geology*, 1999, 155, 233-241.
59. Z. Opre., 2007.
60. M. Gruselle, T. Kanger, R. Thouvenot, A. Flambard, K. Kriis, V. Mikli, R. Traksmas, B. Maaten and K. Tõnsuaadu, *ACS Catalysis*, 2011, 1, 1729-1733.
61. S. Sebti, R. Tahir, R. Nazih, A. Saber and S. Boulaajaj, *Applied Catalysis A: General*, 2002, 228, 155-159.
62. S. Mallouk, K. Bougrin, A. Laghzizil and R. Benhida, *Molecules*, 2010, 15, 813-823.
63. K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani and K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 11460-11461.
64. J. Xu, T. White, P. Li, C. He and Y.-F. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 13172-13173.
65. S. Sugiyama, *Journal of Catalysis*, 2003, 214, 8-14.
66. V. D. B. C. Dasireddy, S. Singh and H. B. Friedrich, *Applied Catalysis A: General*, 2012, 421-422, 58-69.
67. V. D. B. C. Dasireddy, S. Singh and H. B. Friedrich, *Applied Catalysis A: General*, 2013, 456, 105-117.
68. S. Sugiyama, T. Minami, H. Hayashi, M. Tanaka and J. B. Moffat, *Journal of Solid State Chemistry* 1996, 126, 242-252
69. M. I. Domínguez, F. Romero-Sarria, M. A. Centeno and J. A. Odriozola, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 87, 245-251.
70. T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45, 8634-8642.
71. K. Kaneda and T. Mizugaki, *Energy & Environmental Science*, 2009, 2, 655.
72. C. L. Kibby and W. K. Hall, *Journal of Catalysis* 1973, 65-73.
73. Z. Boukha, Mohamed Kacimi, Mahfoud Ziyad, Alain Ensuque and F. Bozon-Verduraz, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007, 270 205-213.
74. B. Aellach, A. Ezzamarty, J. Leglise, C. Lamonier and J.-F. Lamonier, *Catal Lett*, 2010, 135, 197-206.
75. K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani and K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 0657-10666.
76. Y. Maeda, Y. Washitake, T. Nishimura, K. Iwai, T. Yamauchi and S. Uemura, *Tetrahedron*, 2004, 60, 9031-9036.
77. M. Zahouily, W. Bahlaouan, B. Bahlaouan, A. Rayadh and S. Sebti, *Arkat Usa inc*, 2005, 150-161.
78. A. Venugopal, *Applied Catalysis A: General*, 2003, 245, 137-147.
79. J. W. Jaworski, D. Kim, K. Jung, S. Kim, J. H. Jung, J. O. Jeong, H. S. Jeon, B. K. Min and K. Y. Kwon, *Journal of colloid and interface science*, 2011, 358, 598-603.
80. A. Ndou, N. Plint and N. J. Coville, *Applied Catalysis A: General*, 2003, 251, 337-345.
81. S. K. Swain and D. Sarkar, *Ceramics International*, 2011, 37, 2927-2930.

82. X. Yuan, B. Zhu, G. Tong, Y. Su and X. Zhu, *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1, 6551.
83. G. M. Cunniffe, F. J. O'Brien, S. Partap, T. J. Levingstone, K. T. Stanton and G. R. Dickson, *Royal College of Surgeons in Ireland e-publications@RCSI*, 2010.
84. Y. Zhang, J. Lu, J. Wang, S. Yang and Y. Chen, *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311, 4740-4746.
85. J. Liu, X. Ye, H. Wang, M. Zhu, B. Wang and H. Yan, *Ceramics International* 2003, 29, 629-633.
86. G. A. Martínez-Castañón, J. P. Loyola-Rodríguez and N. V. Zavala-Alonso, *Superficies y Vacío*, 2012, 25, 101-105.
87. H. Zhang, Y. Yan, Y. Wang and S. Li, *Materials Reserach*, 2002, 6, 111.
88. E. Mavropoulos, A. M. Rossi, N. C. C. da Rocha, G. A. Soares, J. C. Moreira and G. T. Moure, *Materials Characterization*, 2003, 50, 203-207.
89. E. Bouyer, F. Gitzhofer and M. I. Boulos, *Journal of materials Science: Materials in Medecine* 2000, 11, 523-531.
90. A. Balamurugan, J. Michel, J. Fauré and G. Balossier, *Ceramics*, 2006, 50, 27-31.
91. A. Yasukawa, T. Yokoyama and T. Ishikawa, *Materials Research Bulletin*, 2001, 36, 775-786.
92. M. Sadat-Shojai, M. T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi and A. Jamshidi, *Acta biomaterialia*, 2013, 9, 7591-7621.
93. K. Ramesh, E. G. Y. Ling, C. G. Gwie, T. J. White and A. Borgna, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 18736-18745.
94. H.-b. Zhang, K.-c. Zhou, Z.-y. Li and S.-p. Huang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70, 243-248.
95. M. T. Jahromi, G. Yao and M. Cerruti, *Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society*, 2013, 10, 20120906.
96. Yuriy Sakhno, Luca Bertinetti, Michele Iafisco, Anna Tampieri, Norberto Roveri and Gianmario Martra, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 144, 16640-16648.
97. S. D. Garcia, *Thèse Université Paris VI* 2012.
98. E. Bouyer, F. Gitzhofer and M. I. Boulos, *Journal of Materials Science : Materials in Medicine* 2000, 11, 523-531.
99. H. Tanaka, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 204, 251-259.
100. X. Guo and P. Xiao, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 3383-3391.
101. T. Ishikawa, H. Tanaka, A. Yasukawa and a. K. Kandori, *J. Mater. Chem*, 1995, 5, 1963-1967.
102. D. N. Ungureanu, N. Angelescu, Z. Bacinschi, E. V. Stoian and C. Z. Rizescu, *International Journal of Biology and Biomedical Engineering*, 2011, 5.
103. J. S. Earl, D. J. Wood and S. J. Milne, *Journal of Physics: Conference Series*, 2006, 26, 268-271.
104. Y. Tanaka, M. Nakamura, A. Nagai, T. Toyama and K. Yamashita, *Materials Science and Engineering B*, 2009, 161, 115-119.
105. X. Zhang and K. S. Vecchio, *Journal of Crystal Growth*, 2007, 308, 133-140.
106. I. S.neira, Y. V.KolenKO, O. I. Lebedev, G. V. Tendeloo, H. S.Gupta and M. Yoshimura, *crystal growth and design* 2009, 9, 466-474.
107. D. J. Haders, C. C. Kazanecki, D. T. Denhardt and R. E. Riman, *Journal of materials science. Materials in medicine*, 2010, 21, 1531-1542.
108. S. A. Manafi and S. Joughehdoust, *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2009, 89-94.

109. M.P Mahabole, R.C. Aiyer, C.V Ramakrishna, B.Sreedhar and R. S. Khairnar, *Bull. Mater. Sci*, 2005, 28, 535–545.
110. H.-W. Kim, L.-H. Li, Y.-H. Koh, J. C. Knowles and H.-E. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, 87, 1939–1944.
111. J. Livage, P. Barboux, M.T. Vandendorre, C. Schmutz and F. Taulelle, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, 147&148 18-23.
112. F. Bakan, O. Laçin and H. Sarac, *Powder Technology*, 2013, 233, 295-302.
113. S. K. Padmanabhan, A. Balakrishnan, M.-C. Chu, Y. J. Lee, T. N. Kim and S.-J. Cho, *Particuology*, 2009, 7, 466-470.
114. A. Siddharthan, S. K. Seshadri and T. S. Sampathkumar, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2004, 15, 1279-1284.
115. S. Shi and J.-Y. Hwang, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2003, 101-110.
116. J. Tao, W. Jiang, H. Pan, X. Xu and R. Tang, *Journal of Crystal Growth*, 2007, 308, 151-158.
117. T. I. Ivanova, O. V. Frank-Kamenetskaya, A. B. Kol'tsov and V. L. Ugolkov, *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, 160, 340-349.
118. B. Viswanath and N. Ravishankar, *Biomaterials*, 2008, 29, 4855-4863.
119. S. Ben Abdelkader, I. Khattech, C. Rey and M. Jemal, *Thermochimica Acta*, 2001, 376, 25–36.
120. E. Bertoni, A. Bigi, Gianna Cojazzi, M. Gandolfi, S. Panzavolta and N. Roveri, *Journal of Inorganic Biochemistry* 1998, 72, 29-35.
121. J. Li, 2009.
122. Y.-H. Tseng., C.-Y. Mou. and J. C. C. Chan., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 6909-6918.
123. H. Zhang and B. W. Darvell, *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94, 2007-2013.
124. L. Borum-Nicholas and O. C. Wilson, *Biomaterials*, 2003, 24, 3671-3679.
125. M. Massa, A. Andersson, E. Finocchio, G. Busca, F. Lenrick and L. R. Wallenberg, *Journal of Catalysis*, 2013, 297, 93-109.
126. L. Wang and G. H. Nancollas, *Chem Rev*, 2008, 108, 4628-4669.
127. M. S.-A. Johnsson and G. H. Nancollas, *Critical Reviews in Oral Biology and Medicine*, 1992, 3, 61-82.
128. Y. H. Tseng, J. Zhan, K. S. Lin, C. Y. Mou and J. C. Chan, *Solid state nuclear magnetic resonance*, 2004, 26, 99-104.
129. S. Koutsopoulos, Department of Chemistry, University of Patras,, 2002.
130. H. Tanaka, T. Watanabe, M. Chikazawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Journal of colloid and interface science*, 1999, 214, 31-37.
131. L. Bertinetti, A. Tampieri, E. Landi, G. Martra and S. Coluccia, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 987-991.
132. S. Diallo-Garcia, M. Ben Osman, J.-M. Krafft, S. Boujday and C. Guylène, *Catalysis Today*, 2014, 226, 81-88.
133. M. Markovic, B. O. Fowler and M. S. Tung, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 2004, 109, 553-568.
134. T. Ishikawa, H. Saito, A. Yasukawa and K. Kandori, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1993, 89, 3821.
135. H. Tanaka, T. Watanabe and M. Chikazawa, *J. Chem. Soc., Faraday T rans.*, 1997, 93, 4377- 4381.

136. M. Jarlbring, D. E. Sandstrom, O. N. Antzutkin and W. Forsling, *Langmuir* 2006, 22, 4787-4792.
137. M. E. Fleet and X. Liu, *Biomaterials*, 2007, 28, 916-926.
138. A. A. Chaudhry, J. Goodall, M. Vickers, J. K. Cockcroft, I. Rehman, J. C. Knowles and J. A. Darr, *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18, 5900.
139. M. E. Fleet, *Biomaterials*, 2009, 30, 1473-1481.
140. A. Antonakos, E. Liarokapis and T. Leventouri, *Biomaterials*, 2007, 28, 3043-3054.
141. A. Siddharthan, S. K. Seshadri and T. S. S. Kumar, *Journal of Materials Science: Materials In Medicine* 2004 15 1279 - 1284.
142. A. Kaflak and W. Kolodziejski, *Magnetic resonance in chemistry : MRC*, 2008, 46, 335-341.
143. A. Kaflak, A. Ślósarczyk and W. Kolodziejski, *Journal of Molecular Structure*, 2011, 997, 7-14.
144. Z. H. Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, 94, 1501-1505.
145. J. C. Elliott, D. W. Holcomb and R. A. Young, *Calcified tissue international*, 1985, 37, 372-375.
146. T. Leventouri, A. Antonakos, A. Kyriacou, R. Venturelli, E. Liarokapis and V. Perdikatsis, *Int J Biomater*, 2009, 2009, 698547.
147. J. Barralet, S. Best and W. Bonfield, *John Wiley & Sons, Inc.*, 1998.
148. J.D. Layani, I. Mayer and F. J. G. Cuisinier, *Journal of Inorganic Biochemistry* 81, 2000, 57-63.
149. H. E. Mason, A. Kozlowski and B. L. Phillips, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 294-302.
150. T. Ishikawa, H. Saito, A. Yasukawa and K. Kandori, *J.Chem.Soc.Faraday*, 1993, 89, 3821-3825.
151. Z. H. Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Langmuir*, 1998, 14, 6681-6686.
152. D.W. Holcomb and R. A. Young, *Calcif. Tissue Int.*, 1980, 31, 189-201.
153. R. Philippt and K. Fujimoto, *J. Phys. Chem.* , 1992, 96, 9035-9038.
154. J. D. Pasteris, B. Wopenka, J. J. Freeman, K. Rogers, E. Valsami-Jones, J. A. M. van der Houwen and M. J. Silva, *Biomaterials*, 2004, 25, 229-238.
155. A. Awonusi, M. D. Morris and M. M. Tecklenburg, *Calcified tissue international*, 2007, 81, 46-52.
156. H. K. Chiang, F.-Y. Peng, S.-C. Hung and Y.-C. Feng, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009, 40, 546-549.
157. L. Pajchel and W. Kolodziejski, *Journal of nanoparticle research : an interdisciplinary forum for nanoscale science and technology*, 2013, 15, 1868.
158. J. Klinowski, in *New Techniques in Solid-State NMR*.
159. J. Kolmas and W. Kolodziejski, *Chem Commun (Camb)*, 2007, 4390-4392.
160. G. Cho, Y. Wu and J. L. Ackerman, *Science*, 2003, 300, 1123-1127.
161. D. E. Sandstrom, M. Jarlbring, O. N. Antzutkin and W. Forsling, *Langmuir*, 2006, 22, 11060-11064.
162. A. Kaflak and W. Kolodziejski, *Journal of Molecular Structure*, 2011, 990, 263-270.
163. A. Kaflak-Hachulska, A. Samoson and W. Kolodziejski, *Calcified tissue international*, 2003, 73, 476-486.
164. T. Ishikawa, M. Wakamura, T. Kawase and S. Kondot, *Langmuir*, 1991, 7, 596-599.
165. H. Lauron-Pernot, F. Luck and J. M. Popa, *Appl. Catal. A*, 1991, 78, 213-225.
166. H. Lauron-Pernot, *Catal. Rev.*, 2006, 48, 315-361.

167. P. Thomasson, O.S. Tyagi and H. Knozinger, *Applied catalysis A: General*, 1999, 181, 181-188.
168. J. F. Groust, G. Costentin, J. M. Krafft and P. Massiani, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2010, 12, 937-946.
169. C. Drouilly, J.-M. Krafft, F. Averseng, H. Lauron-Pernot, D. Bazer-Bachi, C. Chizallet, V. Lecocq and G. Costentin, *Applied Catalysis A: General*, 2013, 453, 121-129.
170. C. Chizallet, M. L. Bailly, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J. M. Krafft, P. Bazin, J. Saussey and M. Che, *Catalysis Today*, 2006, 116, 196-205.
171. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2009, 52, 51-59.
172. D. Cornu, H. Petitjean, G. Costentin, H. Guesmi, J. M. Krafft and H. Lauron-Pernot, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2013, 15, 19870-19878.
173. C. Chizallet, H. Petitjean, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J. Maquet, C. Bonhomme and M. Che, *Journal of Catalysis*, 2009, 268, 175-179.
174. J. T. Kozlowski and R. J. Davis, *ACS Catalysis*, 2013, 3, 1588-1600.
175. W. Ueda, T. Ohshida, T. Kuwabara and Y. Morikawa, *Catalysis Letters*, 1992, 97-104.
176. I.-C. Marcu, D. Tichit, F. Fajula and N. Tanchoux, *Catalysis Today*, 2009, 147, 231-238.
177. D. L. Carvalho, R. R. d. Avillez, M. T. Rodrigues, L. E. P. Borges and L. G. Appel, *Applied Catalysis A: General*, 2012, 415-416, 96-100.
178. M. León, E. Díaz and S. Ordóñez, *Catalysis Today*, 2011, 164, 436-442.
179. T. Riittonen, E. Toukoniitty, D. K. Madnani, A.-R. Leino, K. Kordas, M. Szabo, A. Sapi, K. Arve, J. Wärnå and J.-P. Mikkola, *Catalysts*, 2012, 2, 68-84.
180. J. Scalbert, F. Thibault-Starzyk, R. Jacquot, D. Morvan and F. Meunier, *Journal of Catalysis*, 2014, 311, 28-32.

*Chapitre II :*

**Identification de la nature des sites  
présents en surface: approche  
moléculaire**



## I- Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons discuté du lien couramment fait dans la littérature entre le rapport Ca/P et la réactivité catalytique. Nous avons montré qu'au-delà de ce rapport, la teneur en OH au sein du matériau influence la réactivité. La question qui se pose est de rationaliser comment la composition massique des HAp peut rendre compte de leur comportement catalytique ? Une première approche requiert une caractérisation fine de la surface en termes de nature et concentration relative des espèces exposées et également en termes de propriétés acido-basiques associées à ces espèces. Compte tenu de la composition chimique des HAp  $\text{Ca}_{10-x-B}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x-B}(\text{CO}_3)_{A+B}(\text{OH})_{2-x-B-2A}$ , nous rappelons que les groupements superficiels  $\text{PO}_4^{3-}$  et les groupements  $\text{OH}^-$  sont deux candidats potentiels comme sites basiques alors que les espèces  $\text{Ca}^{2+}$  et PO-H sont susceptibles d'intervenir comme sites acides de Lewis et de Brønsted respectivement. Après un rappel de l'état de l'art sur la caractérisation de la surface des hydroxyapatites abordée au niveau moléculaire, on cherchera dans ce chapitre à compléter les approches visant à discriminer les espèces présentes dans le cœur de celles présentes en surface par une approche RMN et on caractérisera ensuite la nature et les propriétés acido-basiques des sites présents à la surface des hydroxyapatites *via* l'adsorption de molécules sonde basiques et acides.

## II- Etat de l'art

Bien que les résultats obtenus grâce à la réaction modèle de conversion du MBOH révèlent une réactivité basique de la surface des HAp qui met en jeu non pas un seul site basique mais plutôt une paire acide-base<sup>1,2</sup>, les propriétés acido-basiques de surface demeurent très mal comprises au niveau moléculaire. De fait, la caractérisation des HAp reste le plus souvent limitée à la mise en évidence des propriétés massiques, notamment les études en spectroscopies RMN<sup>3-6</sup> et en IR<sup>7-11</sup> se réfèrent uniquement aux signatures spectroscopiques des seules espèces du cœur. L'identification de la nature des sites de surface susceptibles d'être actifs et impliqués dans les interactions acide-base avec les adsorbats est pourtant une étape clé pour parvenir à la rationalisation du comportement catalytique de ces matériaux. A ce jour, la plupart des travaux traitent du nombre (analyse quantitative) et la force (analyse qualitative) des sites acides et basiques par la désorption programmée en température (TPD) de  $\text{NH}_3$ <sup>12-14</sup> et de  $\text{CO}_2$ <sup>13-16</sup> respectivement sans identification de la nature des sites d'adsorption impliqués. Sur la base de ces expériences TPD, Tsuchida et al.<sup>15</sup> rapportent que plus la HAp s'approche de la stœchiométrie ( $1.59 < \text{Ca/P} < 1.67$ ), plus la densité

des sites acides diminue mais reste présente pour une HAp stœchiométrique de rapport Ca/P=1.67. A l'inverse, les sites basiques sont peu nombreux en surface d'une HAp de rapport Ca/P= 1.62 et leur densité augmente avec le rapport Ca/P<sup>17</sup>. D'autres<sup>18</sup> s'intéressant à des HAps de stœchiométrie plus élevée, mettent en évidence que plus la HAp est carbonatée (en lien avec une augmentation du rapport Ca/P du cœur allant de 1.62 jusqu'à 2.39), plus la densité des sites acides diminue au profit de celle des sites basiques, en mentionnant aussi qu'au delà d'un rapport de 1.72, la densité des sites basiques se stabilise.

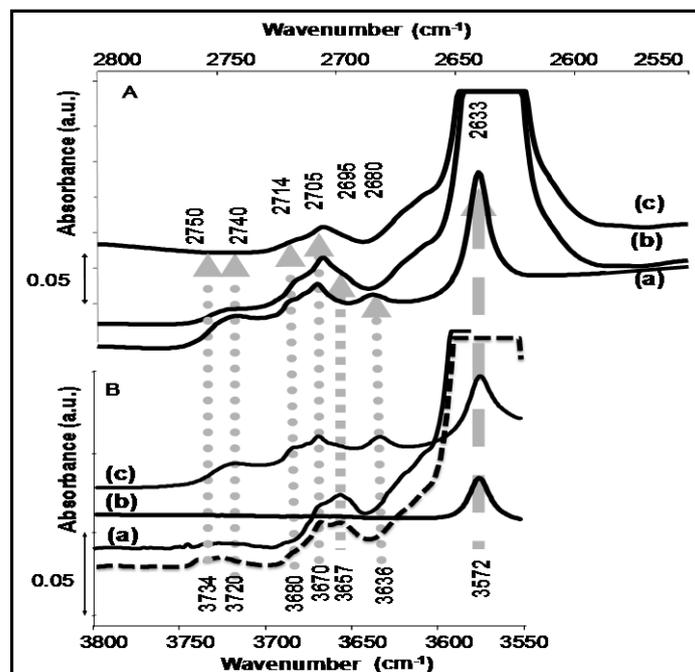
En complément à l'utilisation de la réaction test modèle de conversion du MBOH présentée dans le **chapitre I**, notre approche pour révéler les sites basiques et acides de surface des HAps est basée sur l'adsorption des molécules sonde acides et basiques respectivement, suivie par spectroscopie infra rouge en mode transmission (FTIR) ou par réflexion diffuse (DRIFT). L'analyse des spectres doit permettre grâce aux perturbations induites sur les vibreurs des molécules sonde et, éventuellement à la perturbation des signaux relatifs des espèces superficielles, de caractériser à la fois la nature chimique, les propriétés acido-basiques et la signature spectroscopique des sites de surface impliqués dans les phénomènes d'adsorption.

La difficulté méthodologique de cette approche appliquée au système HAp réside dans le caractère massif et la faible surface spécifique de ce matériau qui ne permettent pas de distinguer aisément les signatures spectroscopiques des espèces de surface au regard de la prépondérance de celles du cœur. Aussi, la démarche mise en œuvre au LRS au cours de la thèse de Sarah Diallo-Garcia<sup>19</sup> a nécessité une étape préalable dont l'objectif était de révéler les signatures infra rouge des espèces superficielles pour mieux les suivre au cours des étapes d'adsorption. Dans un second temps, fort de ces attributions, différentes sondes ont été adsorbées. Les principaux résultats obtenus sont résumés dans les **paragraphes II-1 et II-2**.

### **II-1 Caractérisation de la surface : discrimination cœur-surface**

Les conditions expérimentales ainsi que le détail des résultats résumés dans cette partie ont été publiés dans *Catalysis Today* en 2014<sup>20</sup>. En s'inspirant des travaux proposés par Ishikawa et al.<sup>21,22</sup>, des échanges isotopiques H-D (cycles D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O) ont été réalisés pour discriminer les vibreurs  $\nu_{OH}$  émanant du cœur et de la surface des HAps. Une deutération sélective de la surface est réalisée dans des conditions douces (**figure II-1 A-a**). Une deutération à cœur qui permet au contraire d'éliminer toutes les contributions OH (petite bande résiduelle à 3572 cm<sup>-1</sup> (**figure II-1 B-b**) a été suivie d'une reprotonation sélective de la

seule surface (**figure II-1 A-c**). La remarquable évolution symétrique des différentes contributions  $\nu_{OD}$  et  $\nu_{OH}$  au cours de ces étapes successives peut être suivie sur la **figure II-1**. Sur cette base, les différentes contributions ainsi que leur attribution à des espèces localisées en surface, dans le cœur, ou à la fois en surface et dans le cœur sont répertoriées dans le **tableau II-1**.



**Figure II-1:** Spectres FTIR sur des pastilles autosupportées d'une HAp stœchiométrique (A) : région des  $\nu_{OD}$  après deutération de la surface (spectre a), après deutération du cœur (spectre b) et après protonation de surface qui suit une deutération du cœur (spectre c). (B) dans la région des  $\nu_{OH}$  avant deutération (trait pointillé), après deutération de surface (spectre a), après deutération du cœur (spectre b) et après protonation de surface qui suit une deutération du cœur (spectre c). Pour montrer la correspondance entre les bandes dans les régions des  $\nu_{OH}$  et  $\nu_{OD}$  (flèches verticales), l'échelle des deux axes du nombre d'onde a été adaptée en tenant compte du rapport  $\nu_{OH}/\nu_{OD}=1,37^{20}$

La bande à  $3572\text{ cm}^{-1}$  (associée à la contribution  $\nu_{OD}$  à  $2633\text{ cm}^{-1}$ ) est attribuée aux OH structuraux et aussi à la fraction surfacique de ces OH émergeant à la surface. L'environnement de cette fraction surfacique de OH semble être relativement proche de celle des OH dans le cœur du matériau, puisque une seule bande est représentative des espèces de cœur et de surface. Les contributions à  $3734, 3720, 3680, 3670, 3636\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées, à ce stade, sur la base de la littérature<sup>23-27</sup>, à des espèces superficielles qui pourraient être des PO-H, ce que nous confirmerons par adsorption de sonde basique. En revanche, la bande à  $3657\text{ cm}^{-1}$  correspond à des espèces  $\text{HPO}_4^{2-}$  présentes dans le cœur. À l'inverse, la bande à  $875\text{ cm}^{-1}$ , attribuée dans la littérature de manière controversée soit à des hydrogénophosphates<sup>24,28-30</sup> soit

à des carbonates<sup>6, 29, 31-33</sup> n'étant pas affectée par la procédure de deutération de surface ou de cœur, serait plutôt liée à la présence de carbonates.

**Tableau II-1 : Localisation et correspondance entre les vibreurs  $\nu_{OH}$  et  $\nu_{OD}$**

$\nu_{OH}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{OD}$ (cm <sup>-1</sup> )	( $\nu_{OH}/\nu_{OD}$ )	Localisation	Attribution
3734	2750	1,358	surface	PO-H(D)
3720	2740	1,359	surface	PO-H(D)
3680	2714	1,358	surface	PO-H(D)
3670	2705	1,356	surface	PO-H(D)
3657	2695	1,357	cœur	PO-H(D)
3636	2680	1,354	surface	PO-H(D)
3572	2633	1,357	Surface + cœur	O-H(D)

**A retenir:** La procédure d'échange H-D mise au point permet de discriminer les signaux  $\nu_{OH}$  des espèces du cœur de celles de surface qui sont susceptibles d'être impliquées dans la réactivité de surface. Dans le cadre de cette thèse, nous avons reproduit cette procédure et confirmé les localisations proposées dans le **tableau II-1**. Toutefois, nous avons observé que, selon les échantillons, les intensités relatives des différentes espèces appartenant au massif 3630-3700 cm<sup>-1</sup> varient. Leur attribution à des espèces acides ou basiques va être discutée ci-après sur la base des résultats d'adsorption de sondes basiques ou acides respectivement.

**Remarque:** Compte tenu du grand nombre de contributions de surface ainsi révélées, nous avons tenté de les observer par ATR, spectroscopie qui exalte les contributions de la surface. Malheureusement, en l'absence de possibilités de prétraitement *in-situ*, les nombreuses contributions des bandes de rotation de l'eau dans cette région empêchent une exploitation fiable de ces spectres<sup>34</sup>.

Compte tenu de la faisabilité démontrée de l'approche de marquage isotopique pour discriminer par infra rouge les espèces présentes dans le cœur de celles présentes en surface, nous présenterons dans ce chapitre des résultats obtenus par RMN qui permettront d'affiner

l'attribution des différents pics caractéristiques d'espèces localisées dans le cœur ou en surface.

## **II-2 Evaluation des propriétés acido-basiques des espèces superficielles par adsorption de molécules sonde**

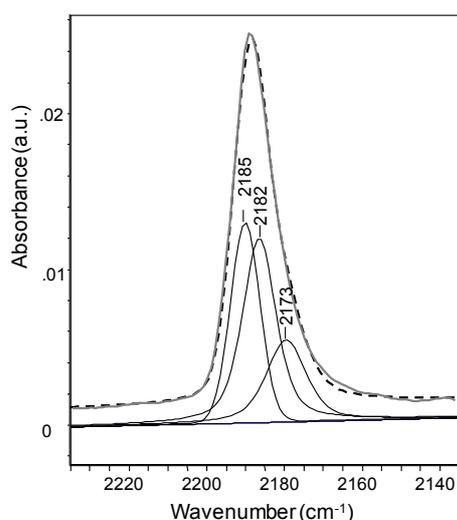
Dans l'objectif d'identifier la paire acide base de Brønsted qui est responsable de la réactivité basique mesurée dans la conversion du MBOH, une sonde protique, l'acétylène a été étudiée. Une caractérisation préalable destinée à l'identification des sites acides superficiels, sites acides de Brønsted et/ou sites acides de Lewis, a été réalisée. Les travaux portant sur l'adsorption de CO et d'acétylène sont respectivement publiés dans *Catalysis Today*<sup>20</sup> et dans le *Journal de Physical Chemistry C*<sup>35</sup>.

### **II-2-1 Adsorption de molécules basiques pour l'identification des sites acides de la surface**

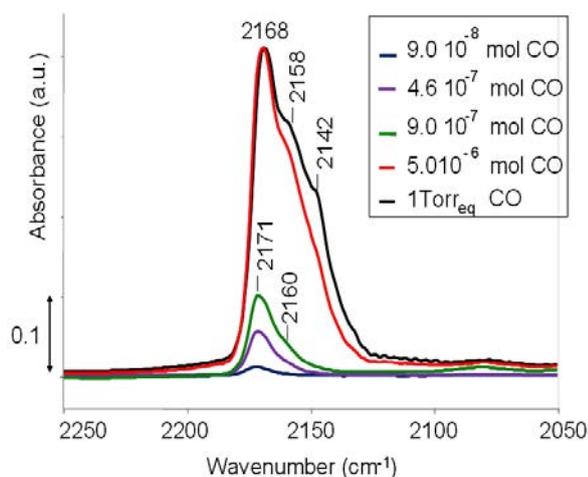
Le CO<sup>36,37,38</sup> et la pyridine<sup>39,40</sup> sont les molécules sondes les plus communément utilisées pour caractériser l'acidité de la surface des matériaux. Tanaka et al.<sup>26</sup> ont reporté que la pyridine ne détecte pas de sites acides de Lewis, résultats confirmés au cours de la thèse de Sarah Diallo-Garcia<sup>19</sup>. Malgré le manque de données sur l'attribution des bandes pyridine adsorbées sur le système HAp, le parallélisme complet entre le comportement à la désorption des différentes bandes nous amène à conclure qu'un seul type de site est détecté. La perturbation des bandes  $\nu_{O-H}$  du massif 3630-3700  $\text{cm}^{-1}$  nous oriente, comme Tanaka, sur l'absence de détection d'ions calcium accessibles en surface par la pyridine, mais plutôt sur l'implication d'espèces acides de Brønsted PO-H. Etant donné l'encombrement de la molécule de pyridine, on pourrait soupçonner un effet stérique. Nous avons alors utilisé une molécule de petite taille, le CO avec des adsorptions incrémentales à 77K<sup>20, 41</sup> sur des HAp de différentes origines (**figures II-2A et B**).

L'élément troublant est que le spectre obtenu dans la région  $\nu_{CO}$  est différent selon les échantillons (deux hydroxyapatites stœchiométriques), avec des maxima à des positions très différentes. Dans le premier cas, la décomposition des spectres conduit à l'identification de trois contributions, les deux à plus hauts nombre d'onde (2182 et 2185  $\text{cm}^{-1}$ ) sont attribuées, par comparaison à l'adsorption de CO sur des zéolithes NaX échangées par du calcium, à l'adsorption de CO sur les deux types d'ions calcium des HAp qui présentent des environnements différents<sup>41</sup>. La contribution à 2173  $\text{cm}^{-1}$  est quant à elle attribuée au CO adsorbé sur des PO-H superficiels. Cette dernière est moins stable à l'évacuation, ce qui est

attendu pour un site acide de Brønsted en comparaison d'une adsorption sur des sites acides de Lewis. Sur le second échantillon, dès les premiers incréments, c'est cette contribution qui domine: seuls les PO-H sont détectés par la sonde à l'adsorption de CO. La contribution à  $2171\text{ cm}^{-1}$  est associée à la perturbation des bandes  $\nu_{\text{PO-H}}$  ou  $\nu_{\text{PO-D}}$  (selon que la surface est sous la forme protonée ou deutérée) des massifs à  $3630\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  ou  $2680\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$ , ce qui conforte son attribution au CO adsorbé sur des PO-H acides de Brønsted. Ces résultats sont donc à rapprocher de ceux obtenus avec la pyridine (il n'a malheureusement pas été possible de reproduire le 1<sup>er</sup> échantillon pour évaluer l'accessibilité des ions calcium à la pyridine).



**Figure II-2A :** Décomposition des bandes du CO en interaction (1 torr d'équilibre de CO) avec la surface d'une première HAp (séchée sous vide). 2182 et 2185 cm<sup>-1</sup> : CO-Ca(1) et CO-Ca(2), 2173 cm<sup>-1</sup> : CO-PO-H<sup>41</sup>

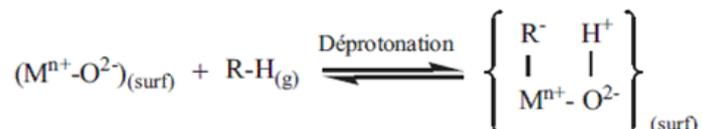


**Figure II-2B:** Spectres obtenus par des adsorptions incrémentales de CO sur la surface d'une seconde HAp. 2171 cm<sup>-1</sup> : CO-POH, 2142 cm<sup>-1</sup> : CO liquid-like<sup>20</sup>

On doit aussi mentionner qu'une équipe italienne a beaucoup publié sur la caractérisation des HAp par CO<sup>42-45</sup> avec toutefois un seul article reportant des données sur l'évolution des spectres au cours de l'adsorption<sup>43</sup>: ils observent un comportement plutôt comparable à celui décrit pour l'échantillon de la **figure II-2A**, avec l'apparition d'une bande à  $2181\text{ cm}^{-1}$  dès les premiers incréments de CO qui se déplacent vers  $2168\text{ cm}^{-1}$  aux plus fortes teneurs. Ces deux types de comportements ont été interprétés par Sarah Diallo Garcia comme résultant de l'existence de deux types de terminaisons riches soit en Ca soit en phosphates<sup>46,47</sup>.

### II-2-2 Adsorption d'une molécule acide, l'acétylène, pour caractériser les sites basiques

Pour la plupart des réactions mettant en jeu un catalyseur basique, notamment un oxyde basique, la première étape de la réaction (équation en dessous) consiste en la déprotonation de la molécule organique protique R-H (le réactif). La réactivité basique est donc liée à la basicité de Brønsted, définie comme l'aptitude à attirer, voire extraire un proton.



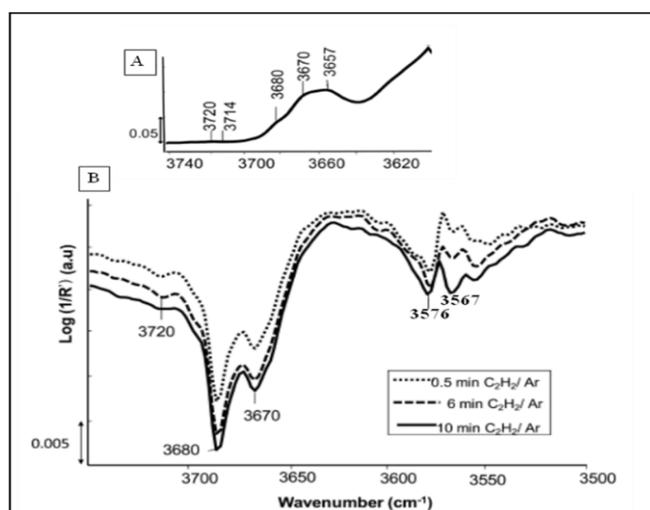
#### *Equation de déprotonation d'une molécule sonde R-H*

En comparaison avec les sondes de basicité de Lewis telle que CO<sub>2</sub>, les molécules protiques sont utilisées pour évaluer la basicité au sens de Brønsted. En effet, l'adsorption dissociative de ces molécules implique une interaction avec une paire acide-base de la surface, dont le site basique est nécessaire pour déprotoner la molécule protique alors que le site acide à proximité participe à la stabilisation de l'intermédiaire anionique formé. La transformation de l'intermédiaire R<sup>-</sup> aux produits dépendra du degré de stabilisation assuré par la surface<sup>48</sup>. En présence de sites basiques faibles, une adsorption non dissociative sur une paire acide-base peut aussi être observée.

Parmi les molécules protiques mentionnées dans la littérature, nous pouvons citer le méthanol<sup>49,50</sup>, l'acétylène<sup>51</sup> et le propyne<sup>2,48</sup>. Par exemple, l'adsorption du méthanol a été utilisée pour la caractérisation quantitative des surfaces de MgO et CaO, mais elle n'est pas appropriée pour caractériser la basicité de Brønsted des HAp. En effet, la saturation des contributions infra rouge en mode transmission associées aux vibreurs  $\nu_{P-O}$  empêche le suivi du vibreur  $\nu_{CO}$  de la molécule de méthanol (1000-1150 cm<sup>-1</sup>) qui se situe dans la même région et qui sert à caractériser le mode d'adsorption de la molécule. En outre, le vibreur  $\nu_{OH}$  associé au méthanol va également nuire à la mise en évidence de l'implication des OH basiques en surface dans l'interaction. Les composés acétyléniques, également sensibles à la force des sites basiques, se sont révélés plus appropriés pour caractériser la basicité de Brønsted des HAp<sup>52</sup>.

Le suivi de l'adsorption de l'acétylène a été effectué par des analyses DRIFT sur des HAp purs et des HAp diluées dans le diamant (identiques à celles pour lesquelles seuls les PO-H acides sont accessibles à l'adsorption de sondes basiques) afin de discuter l'implication des groupements hydroxyles et des phosphates respectivement.

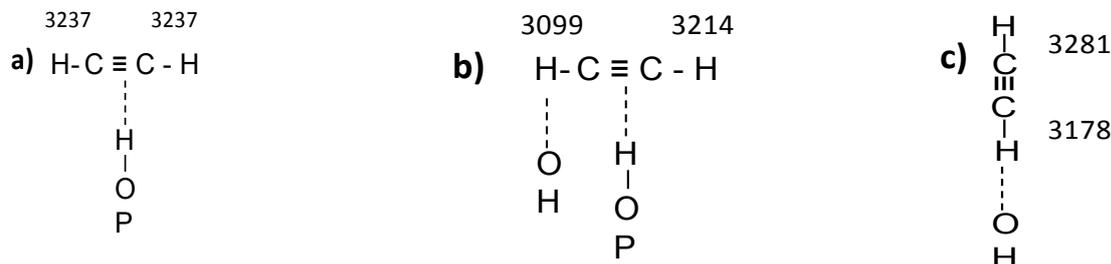
La **figure II-3** présente les spectres différence obtenus en DRIFT après adsorption d'acétylène sur une HAp stœchiométrique (spectres enregistrés après 0,5 à 10 min sous flux de  $C_2H_2$  dilué à 5% dans l'argon). On n'observe pas l'apparition de nouvelles bandes supplémentaires  $\nu_{OH}$ , ce qui exclut une adsorption dissociative sur la surface et traduit une basicité relativement faible de la surface. Outre la perturbation des deux bandes  $\nu_{OH}$  attribuées aux PO-H acides de surface ( $3670$  et  $3680\text{ cm}^{-1}$ ) par adsorption de CO, deux perturbations additionnelles de la fraction surfacique des OH sont observées à  $3567$  et à  $3576\text{ cm}^{-1}$ , ce qui atteste de leur caractère acide et basique respectivement. Ainsi, l'adsorption de l'acétylène a démontré l'existence de deux types d'OH de colonnes émergeant en surface et basiques qui se distinguent par une force basique différente et/ou une configuration locale légèrement différente. Au sein des PO-H acides de la surface, on a noté que l'intensité de la perturbation des différentes contributions ne suit pas celles des bandes avant adsorption, ce qui laisse supposer une force acide et/ou une accessibilité différente pour les différentes contributions. On note aussi, que la bande à  $3657\text{ cm}^{-1}$  n'est pas affectée par l'adsorption ce qui confirme son attribution précédente à des  $HPO_4^{2-}$  de cœur proposée sur la base des expériences d'échanges isotopiques H-D (**section II-1** de ce chapitre).



**Figure II-3: Spectres DRIFT absolu (A) et différence (B) dans la région  $\nu_{OH}$  enregistrés sous flux de 20 ml/min de  $C_2H_2$  (5% dans Ar) à différents temps d'adsorption**

Le suivi des bandes  $\nu_{C-H}$  (non montré ici) de la molécule d'acétylène adsorbée et celles des  $\nu_{OH}$  de la surface perturbée de la HAp nous ont conduit à proposer l'existence de trois modes d'adsorption non dissociative (**figure II-4**): sur la base de la stabilité relative des différentes bandes à la désorption (non reporté ici) nous avons proposé une interaction type  $\pi$

avec les PO-H acides, une interaction avec une paire acide base (PO-H/OH) et une interaction type  $\sigma$  avec les OH basiques. Cette dernière est la plus stable après la désorption.



**Figure II-4: Les modes d'adsorption non dissociative de l'acétylène sur les hydroxyapatites et leurs  $\nu_{C-H}$  respectives**

Dans une seconde série d'expériences, nous avons cherché à évaluer si outre les OH basiques, des sites de phosphates non protonés ( $PO_4^{3-}$ ) en surface pourraient également être impliqués en tant que sites basiques dans l'adsorption de l'acétylène. Pour s'affranchir de la saturation des contributions  $\nu_{P-O}$  ( $900-1500\text{cm}^{-1}$ ), la HAp est diluée dans le diamant. L'expérience d'adsorption d'acétylène est alors reproduite, mais alors que la perturbation des OH basiques est encore observée, aucune perturbation dans la région des  $PO_4$  n'a été détectée. Donc, les  $O^{2-}$  des  $PO_4^{3-}$  terminaux en surface ne sont pas suffisamment basiques pour être impliqués dans l'adsorption avec l'acétylène. On remarque que ce résultat est en adéquation avec l'absence d'une réactivité basique, évaluée par la conversion basique en MBOH, de la phase phosphate octacalcique OCP ( $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ ) qui est dépourvue des OH basiques mais qui présente des groupements  $PO_4^{3-}$  <sup>41</sup>.

**A retenir :** L'étude de l'interaction d'une molécule protique comme l'acétylène avec la surface de la HAp, a mis en évidence la nature des sites basiques de Brønsted. La perturbation de la bande à  $3572\text{ cm}^{-1}$  après adsorption de l'acétylène, révèle qu'elle contient deux composantes d'OH terminaux qui émergent en surface et qui présentent probablement un environnement local différent. Les  $PO_4^{3-}$  ne semblent quant à eux pas intervenir dans les processus d'adsorption. La perturbation conjointe des contributions des PO-H acides de Brønsted de surface fait de la paire acide-base PO-H/OH un bon candidat susceptible d'intervenir comme site actif dans les réactions basiques.

### III- Discrimination cœur-surface: application à la RMN

Dans le **chapitre I**, dans la partie RMN  $^1H$ , nous avons décrit plusieurs signaux dont l'origine pose question. En particulier, les signaux du proton à 1.4, 1.8 et 3.1 ppm, révélés

après déshydratation de la poudre *in-situ* dans le rotor, ont-ils une origine massive ou surfacique ? Par ailleurs, y a-t-il des signatures spécifiques des groupements phosphates et hydrogénophosphates présents dans le cœur ou en surface ?

Pour conclure sur ce point, nous avons eu recours à la procédure de deutération sélective pour tenter de distinguer les contributions de surface de celles du cœur couplé à des différentes séquences RMN.

### III-1 Influence de la deutération sur le spectre RMN du proton d'une HAp stœchiométrique

*Mode opératoire :*

200 mg de **HAp2** (Ca/P=1.66) non pastillée subit dans une rampe à vide les processus de deutération à cœur puis de réhydratation de la surface similaires à ceux mis en œuvre sur les pastilles suivies par IR<sup>20</sup>. Le réacteur maintenu sous vide est transporté dans une tente à gant maintenue sous flux d'argon et la poudre est transférée dans un rotor RMN de 4 mm qui va être lui même subir avant fermeture un dégazage sous vide à 200°C pour éliminer les contributions de l'eau.

On va comparer ainsi le spectre RMN du proton de la **HAp2** deutérée à cœur puis réhydratée en surface à celui du même échantillon simplement prétraité thermiquement à 350°C.

Selon la **figure II-5**, il semble que les deux contributions à 1,4 et 1,8 ppm sont légèrement déplacées, suite à la deutération du cœur et reprotonation de la surface, vers 0,8 et 1,3 ppm respectivement, en étant plus résolues et exaltées. Ceci est bien indicatif de leur origine surfacique. Ce phénomène pourrait être rapproché des deux contributions (0,9 ppm et 1,3 ppm) observées par Jarlbring et al.<sup>53</sup> après diminution de la quantité d'eau physisorbée sur la surface d'une fluorapatite.

En revanche, le signal à 3,1 ppm a disparu après la procédure de marquage isotopique: il est donc associé à une espèce du cœur. En cohérence, un nouvel enregistrement d'un spectre de cet échantillon marqué isotopiquement réalisé après une remise à l'air courte du contenu du rotor, ne fait pas réapparaître ce signal, alors que les pics à 5,1 ppm relatif à l'eau physisorbée, ainsi que ceux à 0,8 et 1,3 ppm réapparaissent et s'intensifient avec le temps de la remise à l'air (**figure II-6**).

On propose aussi que les deux derniers pics soient attribués à des molécules d'eau structurée en surface d'environnements différents. La présence d'un échange rapide de protons entre l'eau et les OH de structure a été déjà reporté par Pajchel et al<sup>5</sup>.

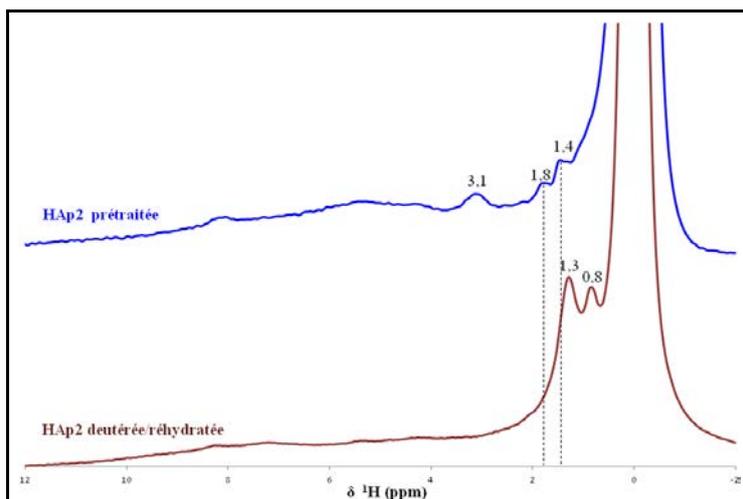


Figure II-5: Spectre RMN MAS  $^1\text{H}$  de la HAp2 deutérée à cœur puis réhydratée en surface et celui de la HAp2 simplement prétraitée thermiquement à  $350^\circ\text{C}$  sous vide dans un rotor

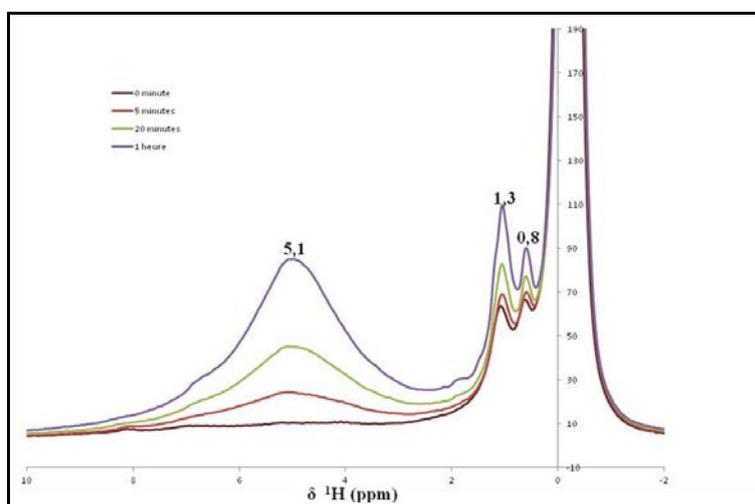
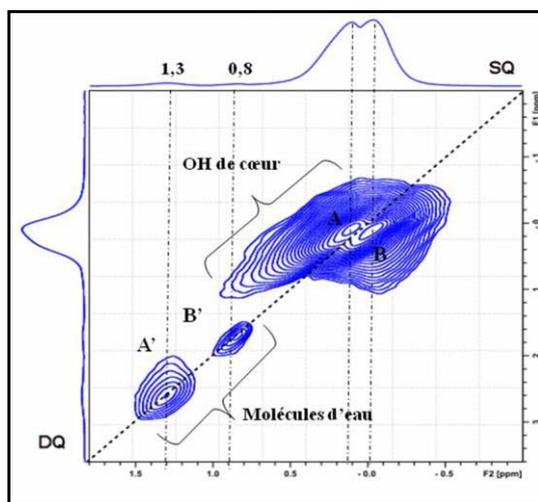


Figure II-6: Influence de la remise à l'air par ouverture du rotor pendant une durée croissante sur les spectres RMN MAS  $^1\text{H}$  de la HAp2 deutérée à cœur puis réhydratée en surface

Pour aller plus loin dans la description de l'attribution de ces contributions surfaciques à 0,8 et 1,3 ppm en terme de proximité, un spectre DQ-SQ (double quantum, simple quantum, cf **annexe5**) a été enregistré pour la **HAp2** qui a été deutérée à cœur/réhydratée en surface puis remise à l'air pendant une heure. Les deux signaux faiblement intenses des contributions à 0,8 et 1,3 ppm sont sur la diagonale : les protons de chaque type voient ceux du même type, mais ne voient pas ceux de l'autre type (**figure II-7**). Ces deux types de protons sont ci-après référencés comme A' et B'.

Par ailleurs, on a déjà mentionné les contributions des OH de colonnes vers -0,1 ppm (deux de cœur, une de surface). On tient à préciser que la procédure de deutération-

reprotonation est moins sélective qu'en IR et on ne peut pas empêcher efficacement l'échange des protons entre le cœur et la surface, ce qui explique la persistance de signaux associés aux OH du cœur apatitique. Cependant, l'intensité de ces contributions est très diminuée, ce qui augmente leur résolution. Les concernant, on observe sur la **figure II-7** la présence de deux signaux positionnés au delà de la diagonale dessinée. Ceci atteste de l'existence de deux espèces protonées appelées A et B dont les protons sont assez proches géométriquement pour qu'il y ait un couplage dipolaire entre les protons (« chaque espèce voit l'autre »), mais chacune des espèces A et B, est relativement distante géométriquement de l'espèce du même type.



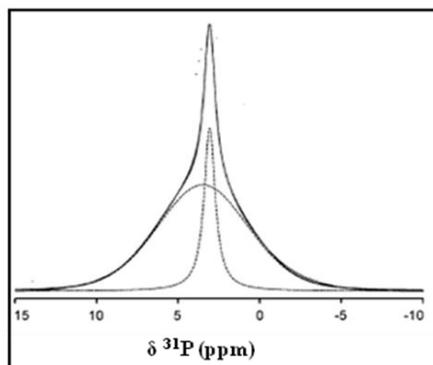
**Figure II-7: Spectre RMN DQ-SQ de la HAp2 deutérée à cœur/réhydratée en surface puis mise à l'air pendant une heure**

En se basant sur ces observations, on propose que les espèces A et B sont représentatives des OH de colonnes orientés différemment (« up » et « down ») de manière alternée selon la séquence (A-B-A-B) qui illustre la proximité des protons de types différents et l'absence de proximité entre les OH du même type ( $\text{OH}_{A-B}\text{HO}-\text{OH}_{A-B}\text{HO}$ ). En ce qui concerne les espèces A' et B', on peut proposer qu'elles correspondent à des molécules d'eau qui pourraient « terminer » en surface certaines colonnes (par un processus de relaxation de certains OH terminaux) et seraient orientées légèrement différemment selon qu'elles relaxent des OH terminaux de type A ou B. Compte tenu du lien étroit de ces deux composantes à 1,3 et 0,8 ppm avec celle à 1,1 ppm qui les masque lorsque l'eau n'est pas désorbée de la surface, on peut alors émettre une hypothèse sur l'origine du signal à 1,1 ppm, usuellement associé de manière un peu elliptique à de l'eau « labile ». Il pourrait s'agir de multi-couches de molécules d'eau qui s'empilent en surface sur les espèces A/B terminales et/ou A'/B', ce qui

leur conférerait une certaine structuration (pic fin par rapport à la composante d'eau physisorbée). Des calculs DFT devraient permettre de préciser cette proposition.

### III-2 RMN du phosphore à l'état solide

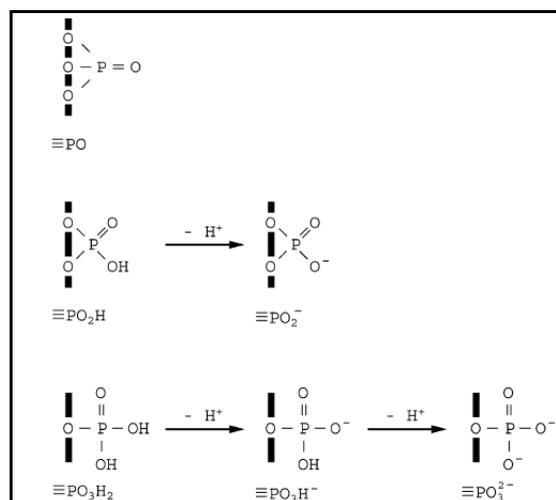
La littérature<sup>5</sup> rapporte que les spectres RMN MAS  $^{31}\text{P}$  des HAp (à vocation biologique, donc des HAp souvent sous-stœchiométriques) sont constitués d'un signal centré à 2,9 ppm qui peut être décomposé en une contribution fine et intense à environ 2,9 ppm typique des  $\text{PO}_4^{3-}$  de structure et en une contribution très large. Compte tenu de cette largeur, cette contribution a souvent été attribuée à des espèces  $\text{HPO}_4$  désordonnées en surface (**figure II-8**). Nous avons vu que s'il existe effectivement des nombreux PO-H en surface, des hydrogénophosphates peuvent aussi être présents dans le cœur bien que leur signature RMN n'ait jamais été discutée. On peut s'attendre à ce que ces phosphates protonés dans le cœur (tétraèdres défectueux) présentent eux aussi un signal RMN assez large. Par ailleurs, on a déjà montré que la RMN peut révéler des contributions de cœur et de surface des OH de colonnes, est-il possible de mettre en évidence une contribution de groupements phosphates non protonés ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) en surface distincte de celle de cœur?



**Figure II-8 :** Signal RMN MAS  $^{31}\text{P}$  des  $\text{PO}_4$  de structure des HAp (bande fine en pointillé) et des phosphores « de surface » (bande plus large en pointillé)<sup>5</sup>

Concernant le signal large communément attribué aux groupements phosphates protonés en surface, on notera que le déplacement chimique associé varie selon les auteurs, ce que Jarlbring et al.<sup>53</sup> associent à l'existence de plusieurs espèces protonées de surface. En effet, l'exposition du matériau à des solutions de pH différents leur permet de suivre l'influence du degré de protonation de la surface par RMN CP-MAS  $^{31}\text{P}$ . Les différentes structures proposées sont schématisées dans la **figure II-9**. Il est notamment proposé que l'épaule à 5,4 ppm est assigné aux sites de surface déprotonés  $\equiv\text{PO}_x$  ( $\equiv\text{PO}$ ,  $\equiv\text{PO}_2^-$  et

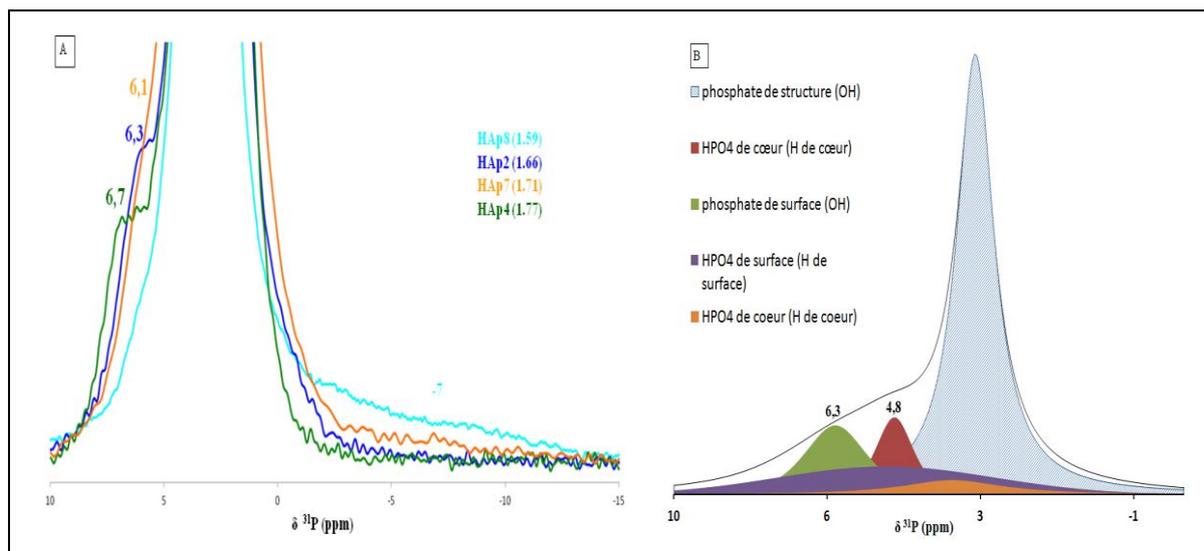
$\text{PO}_3^{2-}$ ) alors que l'épaule à 0,8 ppm correspond aux sites de surface protonés  $\equiv\text{PO}_x\text{H}$  ( $\equiv\text{PO}_2\text{H}$ ,  $\equiv\text{PO}_3\text{H}$ ).



**Figure II-9 : Les structures des espèces PO-H en surface des HAPs telles que proposées par Jarlbring et al.<sup>53</sup> via des études RMN CP-MAS <sup>31</sup>P**

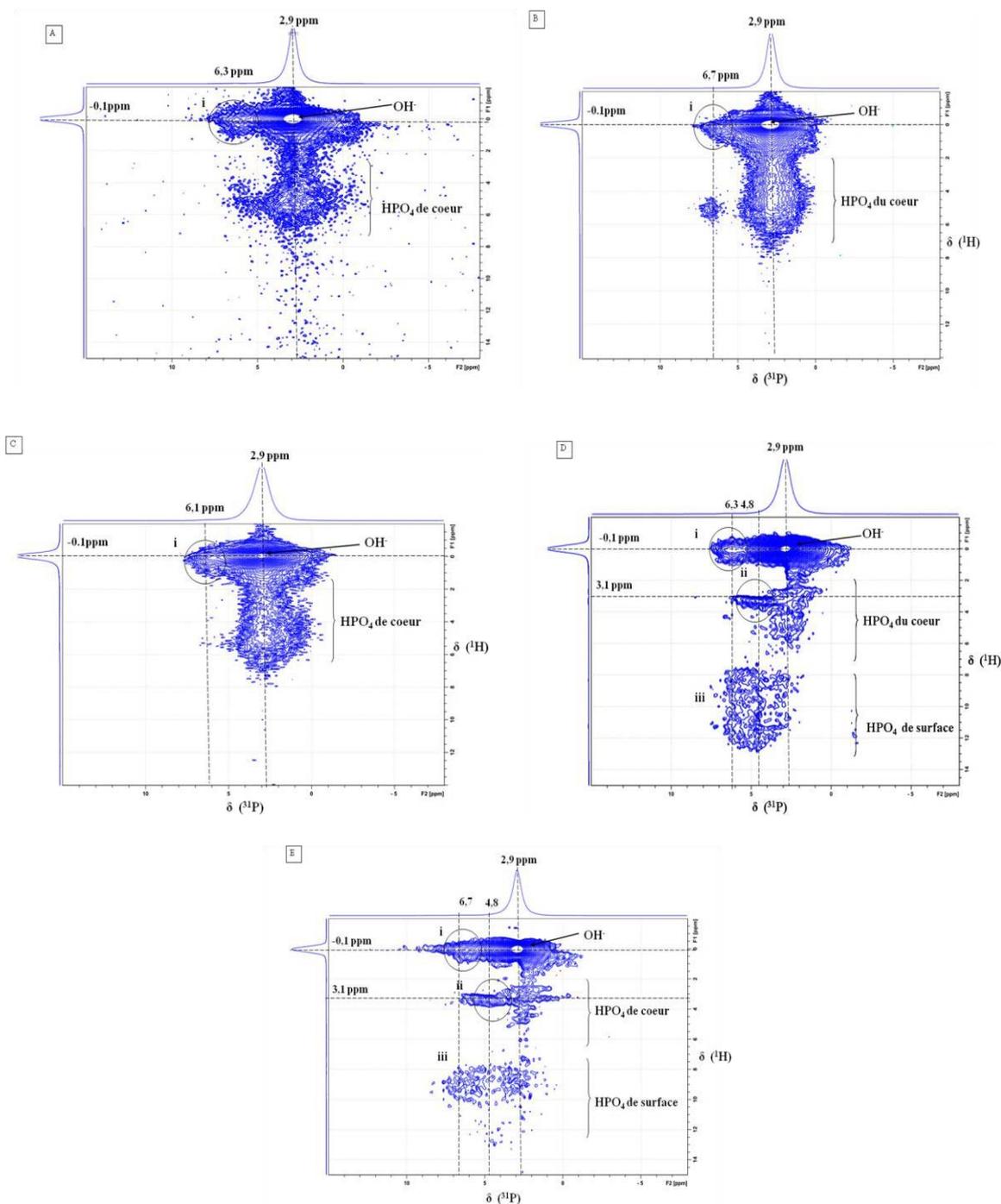
Les spectres RMN MAS <sup>31</sup>P des HAPs stœchiométriques et sur-stœchiométriques (**HAp2**, **HAp4** et **HAp7**) étudiées se distinguent de ceux souvent reportés dans la littérature. En complément du signal fin et intense des  $\text{PO}_4$  de structure à 2,9 ppm, on voit clairement un signal relativement large à environ 6,4 ppm qui n'est plus présent sur la HAP sous-stœchiométrique **HAp8** (**figure II-10A**). Ce signal est à rapprocher de l'épaule reporté par Jarlbring et al.<sup>53</sup> à 5,4 ppm correspondant à des phosphates de surface non protonés ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). En fait, le signal qui donne l'épaule à 6,4 ppm contient plusieurs contributions (dont une à 4,8 ppm) qui sont représentées de manière schématique sur la **figure II-10B**.

En revanche, le signal à -7 ppm, est uniquement présent sur la HAP sous-stœchiométrique **HAp8**. Nous avons vérifié aussi que ce pic à -7 ppm n'est pas lié à un signal associé à une autre phase de phosphate de calcium comme l'OCP (pics correspondants sont à 3.7, 3.3, 2 et -0.2 ppm)<sup>54,55</sup>. Si Jarlbring et al.<sup>53</sup> attribuent cette contribution à bas déplacement chimique à des espèces désordonnées  $\text{HPO}_4^{2-}$  de surface, on pourra toutefois souligner que l'infra rouge indique que les hydroxyapatites présentent toutes des terminaisons PO-H en surface, quelle que soit leur stœchiométrie. Par contre, une HAP sous-stœchiométrique possède plus de groupements hydrogénophosphates dans la masse. Ainsi, ce signal à -7 ppm pourrait être caractéristique des hydrogénophosphates de cœur présents dans les hydroxyapatites sous-stœchiométriques (**figure II-10 A**).



**Figure II-10: (A) Spectres RMN MAS  $^{31}\text{P}$  des HAp traitées thermiquement à 350°C sous vide (non normalisés) et (B) Illustration schématique de l'ensemble des contributions du phosphore (pour plus de clarté, les rapports d'intensité ne sont pas réalistes contrairement aux positions des pics)**

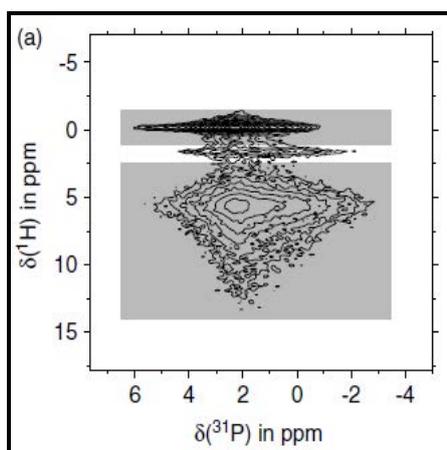
Pour mieux distinguer le signal des  $\text{HPO}_4$  de celui de l'eau, des expériences de couplage bidimensionnelles  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  (HETCOR) ont été menées, les spectres RMN du  $^{31}\text{P}$  sont corrélés à celui du  $^1\text{H}$  *via* l'interaction dipolaire hétéronucléaire  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ . Les spectres 2D (accumulés durant tout un weekend) sont obtenus après un nombre de scans plus important comparé aux spectres habituellement en 1D pour gagner en rapport signal sur bruit. Les spectres 2D  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  (HETCOR) enregistrés pour **HAp2** (Ca/P=1.66), **HAp7** (Ca/P=1.71) et **HAp9** (Ca/P= 1.77), chauffées au préalable à 350°C dans le réacteur sous vide, et pour **HAp2** (Ca/P=1.66) et **HAp4** (Ca/P=1.77), chauffées directement dans le rotor à 350°C sous vide, sont présentés sur la **figure II-11**. Pour tous les échantillons, deux principaux signaux de corrélation sont clairement observables. Ils sont usuellement attribués dans la littérature<sup>56</sup>: un signal associé à la corrélation entre les hydroxyles de colonnes (-0,1ppm) avec les phosphates de structure (2,9 ppm) et un second attribué aux  $\text{HPO}_4$ , qui relie le signal large des phosphores « de surface » avec celui des protons de l'eau et des groupements  $\text{HPO}_4^{2-}$ .



**Figure II-11: Spectres 2D  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  (HETCOR) des HAp traitées thermiquement à  $350^\circ\text{C}$  sous vide dans un réacteur (A) HAp2, (B) HAp9, (C) HAp7 et des HAp traitées dans un rotor (D) HAp2 et (E) HAp4**

Si la partie centrale du premier signal de corrélation traduit bien la proximité des OH de colonne (-0,1 ppm) et des groupements phosphates de la structure (2,9 ppm), il existe aussi deux contributions périphériques. Celle notée (i) sur la **figure II-11** est cohérente avec l'existence de signaux relatifs à des OH de colonne émergeant en surface (-0,1 ppm) proches des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  en surface (~6 ppm).

L'examen du second signal de corrélation peut permettre d'avancer sur ce point. Ce signal de corrélation se caractérise par une variation de distribution qui diffère selon les échantillons étudiés, mais aussi par rapport à ce qui est habituellement reporté dans la littérature<sup>56,57</sup> (**figure II-12**), probablement parce que les études RMN de la littérature portent sur les HAp sous-stœchiométriques biologiques et donc contenant plus de  $\text{HPO}_4$  dans le cœur apatitique, par rapport à nos matériaux. En outre, la présence de l'eau structurale dans les HAp sous-stœchiométriques aide à intensifier le signal des  $\text{HPO}_4$ <sup>18</sup>, ce qui explique la faible intensité de ce signal dans nos matériaux qui ont subi un chauffage au préalable à 350°C.



**Figure II- 12: Spectre 2D  $^1\text{H}$ -  $^{31}\text{P}$  HETCOR d'une HAp de la littérature<sup>56</sup>**

Par ailleurs, une déshydratation poussée des solides **HAp2** et **HAp4** *in-situ* dans le rotor se traduit par une meilleure résolution de la zone des hydrogénophosphates (cf comparaison des **figures II-11A** et **II-11D** et aussi **II-11E**), qui met clairement en évidence l'existence de deux types de corrélation (ii) et (iii).

Compte tenu de l'implication du signal du proton à 3,1 ppm (mis en évidence sur le spectre RMN MAS  $^1\text{H}$  de la **HAp2** dans la **figure II-5**) et dont l'origine massique a été révélée par les expériences de marquage isotopique, la contribution (ii) correspond plutôt à des espèces  $\text{HPO}_4$  présents dans le cœur. Ainsi, on peut proposer que le signal du proton à 3,1 ppm et le signal du phosphore à 4,8 ppm signent la présence de groupements hydrogénophosphates de cœur différents des autres  $\text{HPO}_4$  typiques, probablement du à des symétries et/ou géométries différentes possiblement liées aux perturbations locales induites par la présence de carbonates dans le cœur apatitique. Au contraire, la contribution (iii) révélée après désorption de l'eau de la surface, pourrait donc être attribuée aux hydrogénophosphates de surface.

**A retenir :** Si nos caractérisations RMN ne permettent pas de mettre en évidence des spécificités associées aux HAPs sur-stœchiométriques, la comparaison des différents matériaux synthétisés, le marquage isotopique ainsi que les séquences spécifiques DQ-SQ (double quantum, simple quantum) et 2D- $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  (HETCOR) couplées à un prétraitement thermique *in-situ* dans le rotor ont permis de révéler de nouveaux signaux et de préciser les attributions en terme d'origine massique ou surfacique. Le **tableau II-2** rassemble ces différentes attributions.

**Tableau II-2: Les différents signaux RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ , leur attribution et localisation**

$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{HPO}_4$		$\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$
- MAS $^{31}\text{P}$ :	- MAS $^{31}\text{P}$ :	-MAS $^1\text{H}$ :	-MAS $^1\text{H}$ :	- MAS $^1\text{H}$ :
2,9 ppm (cœur)	4,8 ppm (coeur)	3,1 ppm (coeur)	-0,1 ppm (cœur+ surface)	1,1 ppm ("labile" en surface)
6,3 ppm (surface)	2-6 ppm (coeur)	2-7 ppm (coeur)		0,8 et 1,3 ppm (terminant les colonnes en surface)
	3-7 ppm (surface)	8-13 ppm (surface)		5,1 ppm (physisorbée)
	-7 ppm (coeur)			

#### IV- Caractérisation de la basicité de Lewis via l'adsorption de $\text{CO}_2$

Nous avons justifié l'intérêt des molécules protiques pour étudier les sites basiques de Brønsted qui interviennent dans la réaction. Alors que l'adsorption de l'acétylène a révélé l'implication des groupements hydroxyles qui émergent en surface à la sortie des colonnes d'OH comme sites basiques, le rôle potentiellement joué par les espèces  $\text{PO}_4^{3-}$  comme sites basiques n'a pu être démontré. L'acétylène présente toutefois un pKa élevé (25) et il nous est apparu intéressant d'évaluer si une molécule d'acidité supérieure serait capable de révéler l'existence de tels sites basiques.

Le  $\text{CO}_2$ , molécule la plus utilisée pour sonder la basicité, la plupart du temps à un niveau macroscopique (nombre et force, mais sans identification de leur nature)<sup>22,24,50</sup>, présente un pKa plus faible que l'acétylène (6,4). Par ailleurs, on rappelle qu'en dépit de son caractère acide de Lewis qui ne sondera que la basicité en sens de Lewis (aptitude à donner un doublet d'électrons), un site basique de Lewis est également un site de Brønsted. En fait,

l'avantage d'une sonde de basicité de Brønsted est de permettre l'identification de la paire acide-base alors qu'une sonde de basicité de Lewis restreint la caractérisation au seul site basique, sans préjuger de son environnement proche en terme de site acide adjacent qui lui permettra, ou pas d'intervenir dans une paire acide-base de Brønsted.

Néanmoins, compte tenu du nombre de travaux utilisant le CO<sub>2</sub> pour évaluer la basicité des hydroxyapatites *via* des mesures calorimétriques ou de thermodésorption<sup>22,24</sup>, il nous a semblé intéressant de suivre par spectroscopie infra rouge, les processus intervenant au niveau moléculaire au cours du processus adsorption-désorption sur une HAp. Il existe peu d'études infra rouge traitant de l'interaction du CO<sub>2</sub> avec les HAp<sup>27,39</sup> et aucune discussion portant sur les propriétés basiques de ces matériaux à partir des ces études infra rouge n'a été présentée. Plus généralement, il existe peu d'études spectroscopiques portant sur l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur des surfaces basiques, cette approche étant considérée comme complexe du fait de la multiplicité des bandes formées et du risque connu de reconstruction de surface<sup>20,35</sup>.

Les résultats reportés ci-après attestent effectivement de la complexité du processus et ont été récemment publiés dans le Journal de Physical Chemistry C<sup>35</sup>.

#### IV-1 Mise en œuvre expérimentale

L'échantillon étudié est une hydroxyapatite stœchiométrique. Il est pressé (2,5 ton.cm<sup>-2</sup>) sous forme d'une pastille autosupportée (20-25 mg, 16 mm de diamètre). La pastille est placée dans une cellule en quartz munie de fenêtres en ZnSe et connectée à une rampe à vide permettant de réaliser *in-situ* des traitements thermiques et les expériences d'adsorption-désorption de CO<sub>2</sub>. Les spectres FTIR sont enregistrés à température ambiante sur un spectromètre Brüker Vertex 70 équipé d'un détecteur MCT (résolution de 2 cm<sup>-1</sup>, 64 scans par spectre).

La pastille est prétraitée sous flux d'Ar (20 mL min<sup>-1</sup>) jusqu'à 350 °C (5°C/min) pendant 90 min, puis est évacuée sous vide à cette température (10<sup>-4</sup> Pa). Le suivi de l'interaction du CO<sub>2</sub> avec la surface est réalisé à température ambiante (T.A.) *via* l'introduction de doses incrémentales de CO<sub>2</sub> jusqu'à atteindre une pression d'équilibre de 1 Torr. Une étape d'évacuation sous vide est alors mise en œuvre de T.A. jusqu'à 250°C de manière à obtenir une pression résiduelle de 10<sup>-4</sup> Pa. Une série de données supplémentaires a été obtenue en suivant l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur une surface de HAp qui a été préalablement partiellement deutérée selon une procédure de marquage isotopique mise au point dans le cadre de la thèse de Sarah Diallo Garcia<sup>19,20</sup>: 2 Torr de D<sub>2</sub>O sont adsorbés à 100°C pendant 10

min sur une pastille préalablement prétraitée en température (350°C) ; la pastille est ensuite dégazée à cette température pendant 10min. Ce cycle est répété deux fois. Une étape supplémentaire d'évacuation sous vide à 200°C pendant 20 min est ensuite mise en œuvre pour éliminer la plus grande partie du D<sub>2</sub>O chimisorbé<sup>20</sup>. La surface partiellement deutérée ainsi obtenue sera ensuite appelée surface deutérée.

Sauf précision contraire, les spectres FTIR des molécules adsorbées sont reportés en absorbance, après soustraction du signal de l'échantillon avant adsorption. Les deux séries de spectres enregistrées sur les surfaces non deutérée ou deutérée ont été normalisées en utilisant les bandes de combinaison des bandes P-O (2200-1900 cm<sup>-1</sup>).

## IV-2 Adsorption de CO<sub>2</sub>

### IV-2-1 Description qualitative de la modification des spectres IR

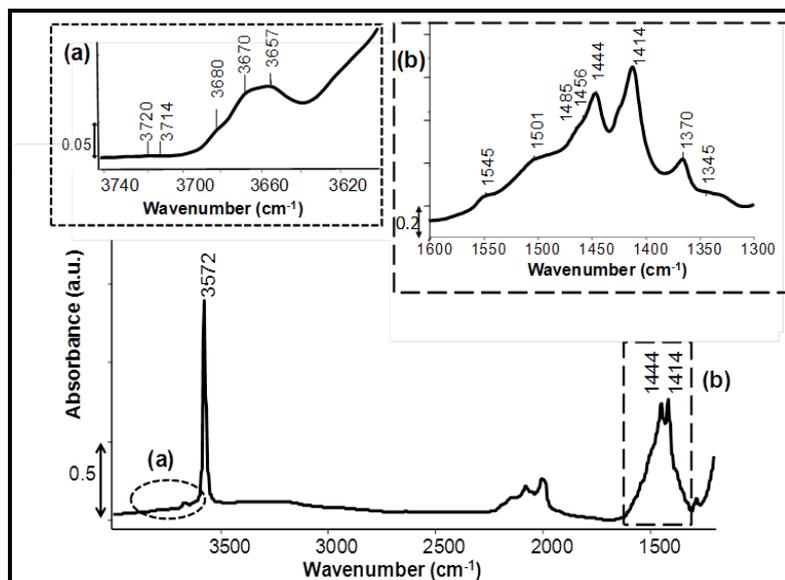
Du fait de la complexité des processus intervenant au cours de l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur les HAp, les bandes d'absorption des spectres infra rouge ne sont pas simples à interpréter. C'est la raison pour laquelle deux séries d'expériences d'adsorption de CO<sub>2</sub> sur une surface prétraitée classiquement (surface non deutérée) ou préalablement deutérée ont été mises en œuvre. En effet, on attend de la deutération de la surface une amélioration de la résolution dans les régions  $\nu_{O-H}$ ,  $\delta_{H_2O}$  de manière à faciliter une description fine des modifications induites dans ces zones par l'adsorption de CO<sub>2</sub>. En outre, on verra que cette procédure de deutération nous permettra de décrire l'influence de l'eau chimisorbée résiduelle sur l'adsorption de CO<sub>2</sub>. Pour plus de visibilité, l'attribution des bandes de la région 1800-1150 cm<sup>-1</sup> mentionnées dans le **chapitre I** et dans ce chapitre sont répertoriées dans le **tableau II-3**. Après prétraitement à 350°C sous vide, la surface est nettoyée de la plupart de ses adsorbats (eau, hydrogénocarbonate et carbonate), seuls quelques carbonates superficiels sont encore présents dans le cas de la surface non deutérée (**figure II-13**).

Pour les deux surfaces considérées, l'adsorption de CO<sub>2</sub> conduit immédiatement à l'augmentation de l'intensité ou à la perturbation de bandes carbonates ou de groupements hydroxyles pré-existants. Des bandes additionnelles sont aussi observées dans ces régions mais également à 2352 cm<sup>-1</sup>, cette contribution étant caractéristique du CO<sub>2</sub> physisorbé.

**Tableau II-3: Attribution des bandes IR de la zone 1800-1150  $\text{cm}^{-1}$  observée sur une pastille autosupportée d'hydroxyapatite stœchiométrique et/ou au cours de l'adsorption de  $\text{CO}_2$**

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution et localisation
1545-1456	carbonate de type B de cœur
1501-1444-1414	carbonate de type A de cœur
1420-1409	carbonate de type A de surface
1485-1385	carbonate-( $\text{PO}_x$ ) <sub>s</sub> de surface
1370-1345	carbonate-( $\text{PO}_x$ ) <sub>s</sub> de surface
1758-1704-1673-1664-1610-1590	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ de $\text{HCO}^*$
1398 ou 1390	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ de $\text{HCO}$
1180-1240	$\delta(\text{COH})$ de $\text{HCO}$

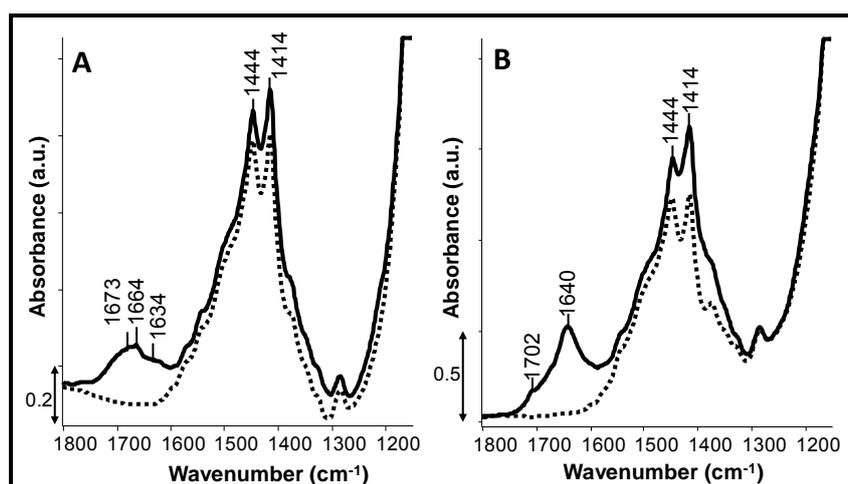
\*HCO= hydrogénocarbonates



**Figure II-13: Spectre FTIR d'une pastille autosupportée de HAp stœchiométrique enregistré à T.A après prétraitement in situ sous vide à  $350^\circ\text{C}$ . Encart (a) agrandissement de la zone  $3740\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ , (b) agrandissement de la zone  $1650\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$**

**Modifications de la zone 1800-800 cm<sup>-1</sup>**

Après introduction de 1 Torr à l'équilibre de CO<sub>2</sub>, l'intensité des contributions multi-composantes pré-existantes attribuées aux carbonates (principalement des carbonates localisés sur les sites A (en position de substitution des groupements OH), les bandes à 1444 et 1414 cm<sup>-1</sup>) (**figure II-14 A, B**) semble croître. De tels spectres absolus ont déjà été reportés suite à l'adsorption de CO<sub>2</sub><sup>58</sup>. Il avait alors été conclu à une substitution de groupements hydroxyles (sites A) par des carbonates, processus alors justifié sur la base de l'affinité reconnue des hydroxyapatites vis à vis de l'incorporation de carbonates au sein de la structure<sup>59</sup>. Notons cependant que de tels processus de substitution mentionnés dans la littérature interviennent au cours de la synthèse de la phase. Aussi, une telle substitution sur des sites localisés dans le cœur de la particule à partir d'une interaction à l'interface solide-gaz à température ambiante apparaît surprenante et justifie un examen approfondi des processus mis en jeu, notamment en examinant pour plus de précisions les spectres différence.



**Figure II-14: Influence de l'adsorption de CO<sub>2</sub> dans la région 1800-1150 cm<sup>-1</sup> sur le spectre absolu de la surface (A) non-deutérée et (B) deutérée. Spectres de l'hydroxyapatite prétraitée in situ à 350°C (traits pointillés) et après adsorption de CO<sub>2</sub> (P<sub>eq</sub>(CO<sub>2</sub>) = 133 Pa) (trait plein)**

En effet, l'exposition des surfaces de HAp à des doses incrémentales de CO<sub>2</sub> entraîne une augmentation de l'intensité de bandes multi-composantes dans trois régions à environ 1420, 1670 et 1210 cm<sup>-1</sup> (**figure II-15**). On remarquera que la contribution à 1577 cm<sup>-1</sup> mentionnée dans le chapitre précédent (associée à des espèces carbonates de surface associées au calcium) n'est pas modifiée.

Les bandes à 1420 et 1409 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées à la formation de carbonates de type A, mais localisés non pas dans le cœur, mais en surface (**tableau II-3**) par la substitution de deux OH<sup>-</sup> voisins en surface par un groupement carbonate. Les configurations locales

légèrement différentes pour ces carbonates localisés sur des sites de type A en surface par rapport à leurs homologues présents dans le cœur pourraient expliquer le léger déplacement des bandes associées à ces espèces superficielles par rapport aux signatures spectroscopiques des espèces localisées dans le cœur (1444 et 1414  $\text{cm}^{-1}$ ). Un tel processus de substitution est conforté par la formation concomitante d'eau illustrée par la bande vers 1640  $\text{cm}^{-1}$  attribuée au mode de déformation de l'eau physisorbée  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  ( $\text{CO}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ).

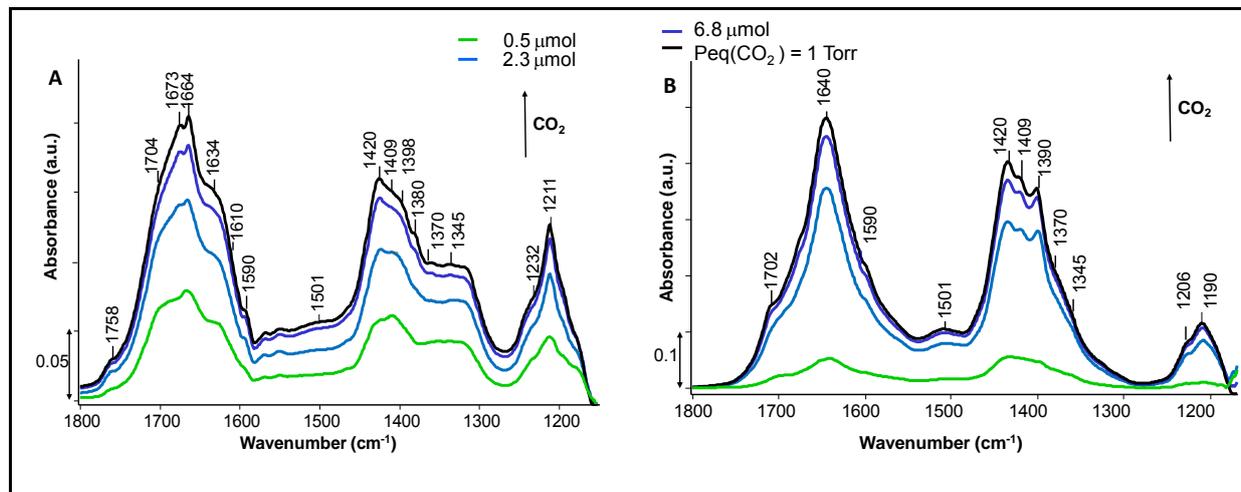
Cependant, on a noté un écart relativement important entre l'intensité de cette contribution à 1640  $\text{cm}^{-1}$  et celle de la bande large associée  $\nu_{\text{OH}}$  entre 3500 et 2700  $\text{cm}^{-1}$  (non montré). Cela pourrait être expliqué par l'implication d'autres contributions multi-composantes dans la zone 1800-1600  $\text{cm}^{-1}$ . Si on considère d'abord le cas de la HAp non deutérée (**figure II-15A**), outre la bande à 1634  $\text{cm}^{-1}$  qui est précisément associée au mode  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ , plusieurs autres contributions sont également observées entre 1760 et 1590  $\text{cm}^{-1}$ . Elles peuvent être attribuées aux modes de vibration de  $\nu_{\text{as}(\text{OCO})}$  des espèces hydrogénocarbonates  $\text{HCO}_3^-$  (**tableau II-3**) observées sur de nombreux oxydes basiques<sup>38,60,61</sup> qui sont formées par chimisorption de  $\text{CO}_2$  avec des groupements  $\text{OH}^-$  basiques. La multiplicité de ces contributions pourrait rendre compte de différentes configurations locales des espèces hydrogénocarbonates<sup>61</sup>. En cohérence, les contributions associées  $\nu_{\text{s}(\text{OCO})}$  attendues à plus bas nombre d'onde sont détectées, en particulier à 1398  $\text{cm}^{-1}$  (**figure II-15A**) (**tableau II-3**), tout comme les contributions  $\delta_{\text{COH}}$  et  $\delta_{\text{OCO}}$  qui sont également observées respectivement entre 1180 et 1240  $\text{cm}^{-1}$  (**tableau II-3**) et à 833  $\text{cm}^{-1}$ , (non montré)<sup>62</sup>. Jusqu'à présent, aucune évidence directe de la formation d'espèces hydrogénocarbonate sur les hydroxyapatites n'a été reportée, si on excepte une bande décrite comme transitoire vers 1666  $\text{cm}^{-1}$  et attribuée de manière imprécise selon les auteurs soit à du «  $\text{CO}_2$  instable » ou à des espèces apparentées à des hydrogénocarbonates<sup>58</sup>.

L'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur la surface deutérée conduit à la fois à la formation de formes protonées et deutérées non seulement des contributions larges de l'eau  $\nu_{\text{O-H}}$  et  $\nu_{\text{O-D}}$  vers 3500 et 2400  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement (non montré) mais aussi des contributions associées aux espèces hydrogénocarbonates. Par conséquent, la forme et la position des maxima ainsi que les intensités relatives des différentes contributions dans la région 1150-1800  $\text{cm}^{-1}$  sont modifiées de manière significative en comparaison des spectres obtenus par adsorption de  $\text{CO}_2$  sur une surface non deutérée (**figures II-14** et **II-15**). Du fait de l'important red-shift associé à la contribution  $\delta_{\text{COD}}$  ( $\sim -250 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>61</sup> comparé à la contribution  $\delta_{\text{COH}}$ , la bande  $\delta_{\text{COD}}$  attendue vers

970  $\text{cm}^{-1}$  n'est plus détectée. Ceci est cohérent avec le fait qu' en dépit de la nouvelle implication du mode de déformation  $\delta_{\text{D}_2\text{O}}$  de  $\text{D}_2\text{O}$  vers 1206  $\text{cm}^{-1}$  <sup>63</sup> et de la présence de contributions résiduelles  $\delta_{\text{COH}}$ , les intensités relatives dans la région 1180-1240  $\text{cm}^{-1}$  sont diminuées sur la surface par rapport à ce qui est observé sur le système non deutéré. De la même manière, la forme de la contribution multi-composante vers 1770-1550  $\text{cm}^{-1}$  est également beaucoup modifiée. Parmi les modes  $\nu_{\text{as(OCO)}}$ , celui à 1758  $\text{cm}^{-1}$  est clairement déplacé vers le rouge à 1702  $\text{cm}^{-1}$  <sup>22</sup>. Le red-shift des autres contributions du fait de la deutération ainsi que de la décroissance relative de la contribution  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  sont responsables du déplacement global du maximum de la contribution multi-composante vers 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Le déplacement à bas longueur d'onde explique aussi que l'épaule à 1398  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s(OCO)}}$ ) apparaît désormais comme une bande parfaitement définie à 1390  $\text{cm}^{-1}$  sur la surface deutérée (**figure II-15A, B**).

Outre les bandes attribuées à la formation de carbonates de type A localisés en surface, d'eau et d'espèces hydrogénocarbonate, une contribution à 1385  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'une contribution large à 1370-1345  $\text{cm}^{-1}$  augmentent sur la surface non deutérée (**figure II-15 A**). Comme mentionné dans le **chapitre I section IV-2-3 d**, ces contributions pourraient être associées à la formation de deux différents types de carbonates en surface résultant de l'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur des atomes d'oxygène basique de groupements phosphates, justifiant que ces espèces carbonates superficielles soient référencées par la suite comme carbonate- $(\text{PO}_x)_s$  (**tableau II-3**). On peut faire remarquer que la contribution associée à la bande à 1385  $\text{cm}^{-1}$  qui serait attendue vers 1485  $\text{cm}^{-1}$  (cf **chapitre I, section IV-2-3 d** et **tableau II-3**), n'est pas visible, probablement du fait qu'elle serait masquée ici par le recouvrement avec les bandes associées aux carbonates de type A de surface dont les contributions à 1420-1409  $\text{cm}^{-1}$  sont particulièrement intenses. De manière intéressante, les contributions des deux types de carbonates- $(\text{PO}_x)_s$  de surface observées pour la surface non deutérée (bande à 1385  $\text{cm}^{-1}$  et contribution large à 1370-1345  $\text{cm}^{-1}$ ) sont moins visibles sur la surface deutérée. La contribution large à 1370-1345  $\text{cm}^{-1}$  est désormais détectée uniquement sous la forme d'épaulements (**figure II-15 B**). A ce stade, il n'est pas encore possible de trancher clairement entre deux explications : i) les contributions relatives aux espèces carbonates de surface carbonate- $(\text{PO}_x)_s$  sont partiellement masquées sur la surface deutérée du fait du red-shift de la contribution  $\nu_{\text{s(OCO)}}$  des hydrogénocarbonates associé à la deutération et/ou ii) la décroissance relative de l'intensité des contributions à 1385 et 1370-1345  $\text{cm}^{-1}$  rendent compte d'une

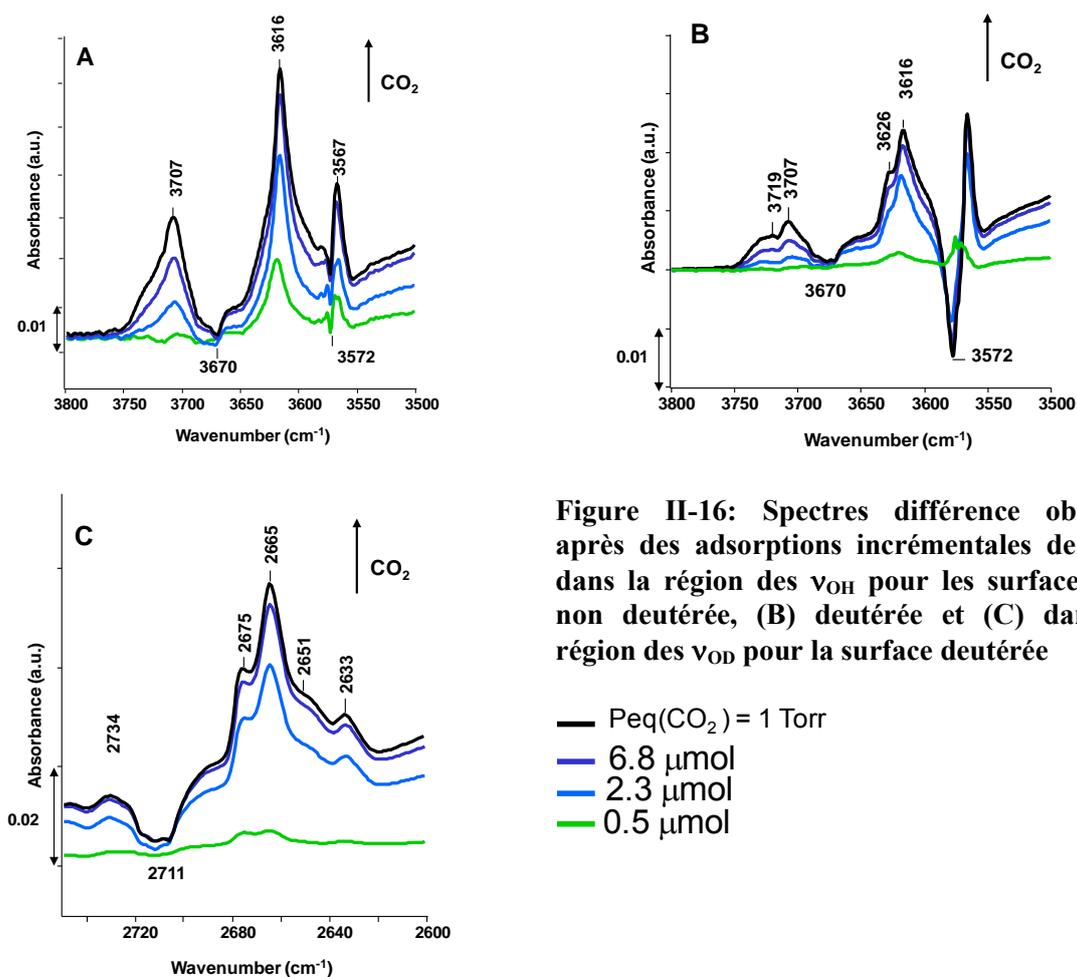
diminution de la concentration d'espèces carbonates de surface carbonates-( $\text{PO}_x$ )<sub>s</sub> formées sur la surface deutérée par rapport à celles formées sur la surface non deutérée.



**Figure II-15: Spectres différence obtenus après adsorption de doses incrémentales de  $\text{CO}_2$  sur des surfaces (A) non-deutérée et (B) deutérée**

### Modifications des régions $\nu_{\text{OH}}$ et $\nu_{\text{OD}}$

La formation d'eau et d'hydrogencarbonates consécutive à l'adsorption de  $\text{CO}_2$  doit aussi influencer les modes de vibration d'élongation des groupements hydroxyles. Les contributions larges dans la zone  $3550\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  (ou  $2600\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ ) associées à  $\nu_{\text{OH}}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (ou  $\nu_{\text{OD}}$  de  $\text{D}_2\text{O}$ ) sont observées (non montré). En outre, de nouvelles bandes  $\nu_{\text{OH}}$  associées aux espèces hydrogencarbonate<sup>61</sup> sont détectées (**figure II-16 A, B**). La contribution principale  $\nu_{(\text{OH})}$  des espèces hydrogencarbonate est observée à  $3616\text{ cm}^{-1}$  sur les deux surfaces. En accord avec le déplacement attendu du fait du marquage isotopique, ( $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} = 1,36$ ), la contribution correspondante  $\nu_{\text{OD}}$  est centrée à  $2665\text{ cm}^{-1}$  sur la surface deutérée (**figure II-16 C**). On peut aussi noter que les contributions  $\nu_{\text{OD}}$  and  $\nu_{\text{OH}}$  sont légèrement mieux résolues sur la surface deutérée (**figure II-16 B, C**) par rapport aux contributions correspondantes  $\nu_{\text{OH}}$  sur la surface non deutérée (**figure II-16 A**). Cela provient de la répartition des vibreurs en contributions distinctes  $\nu_{(\text{OD})}$  et  $\nu_{(\text{OH})}$ . A notre connaissance, de telles modifications des spectres dans la région des  $\nu_{(\text{OH})}$ , bien qu'attendues du fait de la formation non ambiguë d'espèces hydrogencarbonates mise en évidence à partir de l'analyse de la zone des  $\nu_{\text{CO}}$ , n'ont jamais été décrites pour le système hydroxyapatite.



Ce qui est plus surprenant concerne l'apparition d'une autre bande centrée à  $3707 \text{ cm}^{-1}$ . Compte tenu de l'existence d'une contribution correspondante à  $2734 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas de la surface deutérée, et de la valeur du rapport  $3707/2734=1,36$ , qui correspond à un échange OH-OD, ces contributions peuvent être attribuées sans ambiguïté à des vibreurs  $\nu_{\text{OH}}$  et  $\nu_{\text{OD}}$  respectivement. Selon Low et al.<sup>64</sup> qui ont étudié les systèmes  $\text{CaO}$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ces bandes pourraient être attribuées au vibreur  $\nu_{(\text{CaO-H})}$  associé à la transformation d'une partie de l'eau adsorbée en espèces métastables de type « pseudolattice brucite-like » apparentée à  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ <sup>64</sup>. Une interaction étroite entre l'eau et les cations  $\text{Ca}^{2+}$  des hydroxyapatites a déjà été mentionnée par Bertinetti et al.<sup>44</sup> à partir d'expériences où il s'agissait d'étudier l'adsorption d'eau à la surface des hydroxyapatites, même si ces auteurs n'ont pas mentionné l'occurrence d'une bande à  $3707 \text{ cm}^{-1}$  (région du spectre non montrée dans la publication).

Si la formation des espèces hydrogencarbonate lors de l'adsorption de  $\text{CO}_2$  révèle de manière indiscutable la présence d' $\text{OH}^-$  basiques en surface des hydroxyapatites, on peut regretter que du fait de la formation concomitante d'eau et d'espèces de type « brucite-like

pseudolattice », le réseau de liaison hydrogène est modifié. Ceci entraîne une perturbation de toute la zone des  $\nu_{OH}$ . En conséquent, toutes les contributions  $\nu_{OH}$  pré-existantes dans cette zone, qu'il s'agisse de celle des  $OH^-$  des colonnes émergeants en surface, pour laquelle nous avons proposé sur la base d'échanges isotopiques décrits en **section II-1** de ce chapitre ou encore de l'adsorption de l'acétylène décrit en **section II-2-2** de ce chapitre, qu'elle est comprise dans la bande à  $3572\text{ cm}^{-1}$  <sup>20,65</sup>, mais aussi de celles associées aux PO-H dont on a prouvé le caractère acide par adsorption de CO (**section II-2-1** de ce chapitre)<sup>20</sup>, sont perturbées (cf par exemple la contribution négative vers  $3670\text{ cm}^{-1}$  sur la **figure II-16**), indépendamment de leur interaction directe avec le  $CO_2$ . Il n'est donc pas raisonnablement possible de confirmer formellement par cette série d'expériences la valeur du nombre d'onde associé aux groupements basiques  $OH^-$  présents à la surface des hydroxyapatites.

#### **IV-2-2 Intensités relatives des bandes pour les deux échantillons**

Si les positions des différentes bandes décrites dans la section précédente sont qualitativement en accord avec l'impact direct attendu par l'échange isotopique H-D, des écarts significatifs sont toutefois observés du point de vue quantitatif.

L'intensité de la bande relative à la physisorption  $CO_2$  ( $2352\text{ cm}^{-1}$ ) observée sur la surface non deutérée est environ 1,5 fois supérieure à celle observée sur la surface deutérée. Cela traduit une réactivité inférieure de la surface deutérée vis-à-vis du  $CO_2$ . En effet, d'après les spectres différence reportés sur les **figures II-15 A** et **II-15 B**, les bandes relatives à la formation de carbonates de type A en surface et aux espèces hydrogénocarbonate sont deux fois plus intenses dans la région  $1800-1100\text{ cm}^{-1}$  sur la surface deutérée que sur la surface non deutérée (**figures II-15A** et **II-15B**). Une tendance similaire est aussi observée si on considère les intensités globales dans la région des  $\nu_{(OH)}$  et  $\nu_{(OD)}$  associées aux espèces hydrogénocarbonates. Par contre, la quantité relative d'espèces de type "pseudolattice brucite-like" semble décroître sur la surface deutérée (bande à  $2734\text{ cm}^{-1}$  versus celle à  $3707\text{ cm}^{-1}$ ) (**figure II-16C versus figure II-16A**).

En outre, comme déjà mentionné, les bandes à  $1385$  et  $1370-1345\text{ cm}^{-1}$  associées aux carbonates de surface carbonates- $(PO_x)_s$  sont également moins intenses sur la surface deutérée comparé à celles observées sur la surface non deutérée. Ces écarts quantitatifs entre les deux surfaces pourraient provenir de leur état d'hydratation initial (avant adsorption de  $CO_2$ ) différent. En effet, comme décrit ci-dessus, si dans le cas de la surface non deutérée, la totalité de l'eau physisorbée a pu être éliminée par l'étape de prétraitement à  $350^\circ\text{C}$  préalable à

l'adsorption de CO<sub>2</sub>, après la procédure de marquage isotopique de la surface, il reste un peu de D<sub>2</sub>O adsorbé en surface<sup>20</sup>. Il a déjà été mentionné que l'eau physisorbée peut diminuer l'accessibilité des cations calcium en surface<sup>44</sup>. Cela pourrait expliquer la tendance moindre à la formation d'espèces de « pseudolattice brucite-like » (bande à 2734 cm<sup>-1</sup>) sur la surface deutérée.

Une telle diminution de l'accessibilité du calcium pourrait aussi entraîner des modifications en termes de balance acido-basiques de la surface des HAp. La présence d'eau pourrait aussi être responsable de la modification des bandes associées aux carbonates de surface de type carbonates-(PO<sub>x</sub>)<sub>s</sub> (bandes à 1385 et 1370-1345 cm<sup>-1</sup>), ce qui oriente plutôt vers une diminution relative de leur concentration sur les surfaces hydratées. A l'inverse, l'eau pourrait aussi contribuer directement à une concentration accrue en hydroxyles émergents des colonnes en surface, ce qui expliquerait alors l'aptitude accrue à former à la fois des espèces hydrogéocarbonates et des carbonates de type A localisés en surface. Ainsi, toutes les modifications observées au niveau quantitatif entre les deux surfaces plaident pour une augmentation de la basicité de la surface des HAp associée aux groupements OH avec une augmentation du niveau d'hydratation de la surface alors que la basicité associée aux O<sup>2-</sup> appartenant à des groupements PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> serait quant à elle diminuée.

#### IV-2-3 Evolution des bandes avec la durée d'exposition à CO<sub>2</sub>

Une telle modification de la quantité de sites basiques en présence d'eau physisorbée est également cohérente avec l'évolution des intensités relatives des bandes observée en fonction du temps d'exposition des deux surfaces à CO<sub>2</sub> (**figure II-17**). En effet, comme déjà expliqué ci-dessus, l'eau est formée *in-situ* du fait de l'interaction de CO<sub>2</sub> avec la surface. Cela pourrait expliquer pourquoi, comme illustré sur les **figures II-17 A** et **B** dans le cas de la surface non deutérée (la tendance similaire pour la surface deutérée), l'intensité de la bande à 2352 cm<sup>-1</sup> associée au CO<sub>2</sub> physisorbé décroît progressivement avec le temps d'exposition à CO<sub>2</sub> (**figure II-17 A**) alors que les intensités des bandes relatives aux espèces hydrogéocarbonates, et à l'eau (**figure II-17 B**) augmentent simultanément. Autrement dit, le CO<sub>2</sub> physisorbé est progressivement consommé au profit de ces espèces. Même si une telle évolution de la bande à 2352 cm<sup>-1</sup> a déjà été reportée par Cheng et al.<sup>58</sup>, ils ont proposé que les espèces hydrogéocarbonates pourraient être des espèces transitoires, ce qui n'est pas si clair dans notre étude si on considère que l'intensité des bandes associées croît en parallèle de celles des bandes correspondant aux carbonates de type A localisés en surface. On mentionnera toutefois que l'hydroxyapatite étudiée par Cheng et al., était sous-stœchiométrique (Ca/P=1.59), et

comportait probablement à ce titre une concentration inférieure en groupements OH<sup>-</sup> basiques en comparaison de notre hydroxyapatite stœchiométrique. Cela pourrait expliquer la formation d'espèces hydrogénocarbonate en moindres proportions dans cette étude.

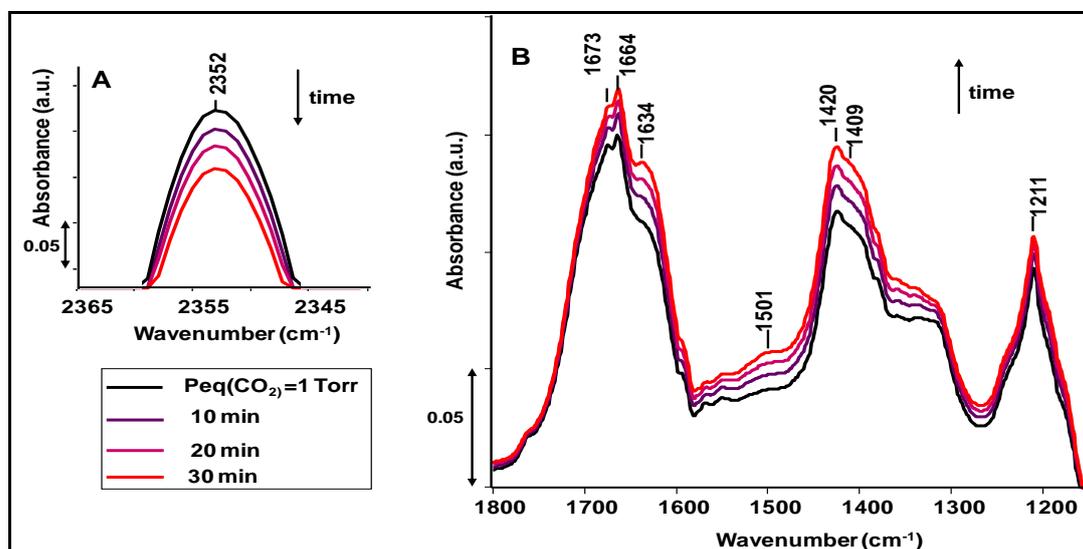


Figure II-17: Influence de la durée d'exposition à CO<sub>2</sub> ( $P_{eq}(CO_2)= 1$  Torr) sur les spectres infra rouge (A) maximum de la bande à 2352 cm<sup>-1</sup> et (B) dans la région 1800-1150 cm<sup>-1</sup>

#### IV-3 Evolution des spectres à l'évacuation

Au cours de l'évacuation sous vide réalisée à T.A., l'intensité de toutes les bandes formées au cours du processus d'adsorption décroît (**figure II-18**). Parmi elles, celle à 3707 cm<sup>-1</sup> disparaît le plus rapidement (**figure II-18 A**), ce qui est en accord avec le caractère métastable décrit pour cette espèce<sup>64</sup>. Toutes les bandes associées aux espèces hydrogénocarbonates  $\nu_{as}(OCO)$  à 1758, 1704, 1673, 1664, 1610 et 1590 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(OCO)$  à 1398 cm<sup>-1</sup>,  $\delta_{COH}$  à 1211 cm<sup>-1</sup> (**figure II-18 B**) (**tableau II-3**),  $\delta_{(OCO)}$  à 833 cm<sup>-1</sup> (non montrée) et  $\nu_{OH}$  à 3616 cm<sup>-1</sup> (**figure II-18 A**) et aux carbonates de surface de type carbonates-(PO<sub>x</sub>)<sub>s</sub>  $\nu_{CO}$  (1370-1345 cm<sup>-1</sup>) (**tableau II-3**) décroissent également rapidement. D'un autre côté, la bande de l'eau (cf évolution de la contribution relative de la bande  $\delta_{H_2O}$  à 1634 cm<sup>-1</sup> comparée à la contribution  $\nu_{as}(OCO)$  relative aux espèces hydrogénocarbonates) et celle à 1409 cm<sup>-1</sup> semblent davantage persistantes (**figure II-18 B**). De manière surprenante, les deux bandes associées aux carbonates de type A localisés en surface (à 1420 et 1409 cm<sup>-1</sup>) (**tableau II-3**) ne semblent pas décroître en parallèle. Comme suggéré par la comparaison avec l'encart (b) présenté sur la **figure II-13**, cela pourrait être un artefact lié au recouvrement avec une bande des carbonates de surface de type carbonate-(PO<sub>x</sub>)<sub>s</sub> attendue vers 1485 cm<sup>-1</sup> (**tableau II-3**). Ainsi, la désorption plus rapide de ces carbonates de surface de type carbonate-(PO<sub>x</sub>)<sub>s</sub>

comparée à celle des carbonates de type A localisés en surface pourrait finalement expliquer une décroissance en apparence plus rapide de la contribution à  $1420\text{ cm}^{-1}$  comparée à celle de la bande à  $1409\text{ cm}^{-1}$ . L'eau et les carbonates de type A localisés en surface qui sont tous deux générés par le processus de substitution ( $\text{CO}_2 + 2\text{OH}_s^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ) sont les espèces les plus stables. Le recouvrement complet du spectre initial n'est réalisé qu'après évacuation sous vide à  $250^\circ\text{C}$  (non montré). Des tendances similaires sont observées pour la surface deutérée.

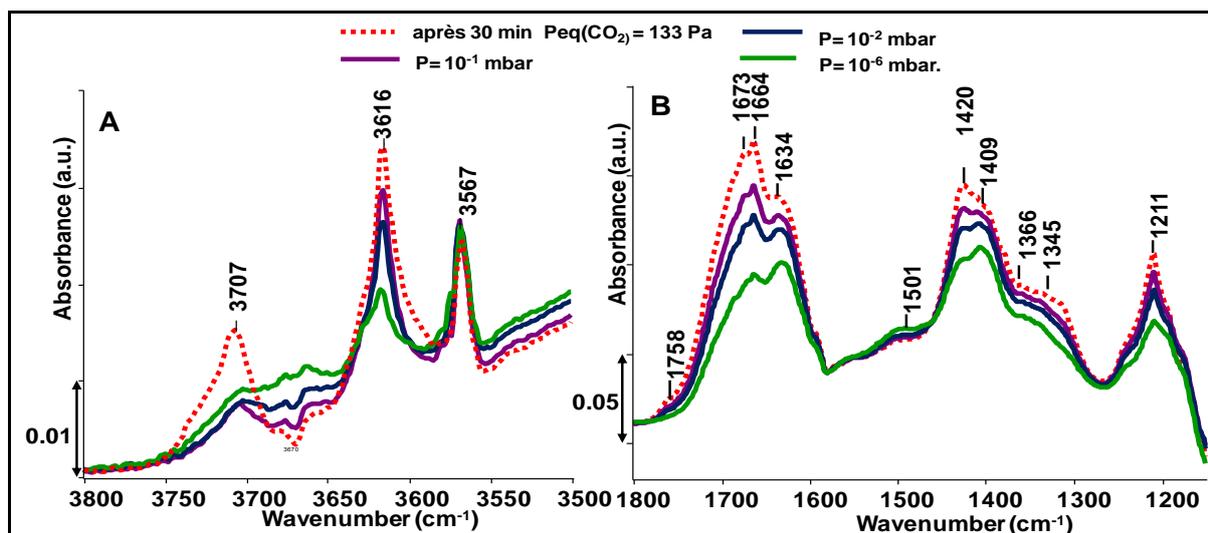


Figure II-18: Spectres différence obtenus après introduction de  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{eq}}(\text{CO}_2)=1\text{Torr}$ ), évacuation à RT, (A) dans la zone  $\nu_{\text{OH}}$  et (B) dans la zone  $1800\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$

#### IV-4 Bilan et évaluation de $\text{CO}_2$ comme sonde de basicité des HAp

Les hydroxyapatites sont des matériaux massiques qui présentent naturellement des carbonates de cœur, mais aussi des carbonates de surface ainsi que des hydrogénocarbonates. Cela explique le caractère extrêmement complexe des spectres infra rouge. Les attributions des différentes bandes d'absorption présentes dans la région  $1800\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$  qui ont été rassemblées dans le **tableau II-3** ont été réalisées sur la base des modifications observées i) au cours du traitement thermique à  $350^\circ\text{C}$  (cf **chapitre I, section IV-2-3d**) qui impacte les concentrations relatives des espèces chimisorbées en surface, ii) au cours d'un traitement thermique mis en œuvre à  $600^\circ\text{C}$  (cf **chapitre I, section IV-2-3d**) qui influence également les espèces présentes dans le cœur du matériau (cf **figure I-17 du chapitre I**) et enfin iii) au cours des processus intervenant lors des étapes d'adsorption et de désorption de  $\text{CO}_2$ .

Ces processus intervenant au cours de l'adsorption et de la désorption de  $\text{CO}_2$  suivies par spectroscopie infra rouge révèlent la présence de groupements basiques  $\text{OH}^-$  et  $\text{O}^{2-}$  appartenant aux groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  de la surface qui conduisent à la formation d'espèces hydrogénocarbonates et de carbonates de surface de type carbonate- $(\text{PO}_x)_s$ , respectivement.

Ainsi, CO<sub>2</sub> permet de sonder qualitativement la nature des sites basiques même s'il n'a pas été possible d'identifier formellement la signature spectroscopique  $\nu_{OH}$  des OH<sup>-</sup> basiques du fait de la complexité des processus mis en jeu. En outre, on a montré que l'eau formée par la substitution de groupements OH<sup>-</sup> superficiels par des carbonates (carbonates de type A localisés en surface) ou pré-existante en surface avant mise en contact avec CO<sub>2</sub> augmente la basicité associée aux groupements hydroxyles basiques (augmentation de l'intensité des bandes des hydrogénocarbonates) alors qu'elle diminue celle associée aux espèces O<sup>2-</sup> appartenant aux phosphates superficiels (diminution de l'intensité des bandes associées aux carbonates de surfaces de type carbonate-(PO<sub>x</sub>)<sub>s</sub>). Ce résultat pourrait influencer la réactivité catalytique des hydroxyapatites selon les conditions réactionnelles en lien avec les conditions de prétraitement, la quantité d'eau formée comme produit de réaction ou ajoutée dans la charge réactionnelle.

Cependant, si la formation des espèces carbonates de surface de types carbonate-(PO<sub>x</sub>)<sub>s</sub> et hydrogénocarbonate sondent directement la basicité de Lewis de la surface vis-à-vis le CO<sub>2</sub>, la formation de carbonates de type A localisés en surface qui est associée à la formation d'eau ne peut pas être aussi simplement reliée à la seule basicité de la surface. Elle rend davantage compte d'un processus de restructuration de la surface du fait de son interaction avec CO<sub>2</sub>. Ce processus de substitution est facilité par l'affinité bien connue des HAp pour la carbonatation, mais, elle requiert au niveau moléculaire une proximité optimale entre deux groupements OH adjacents. Des calculs DFT pourraient permettre d'étudier quelles sont les propriétés structurales de la surface qui favorisent soit la formation d'espèces hydrogénocarbonates ou plutôt le processus de substitution à l'origine de la formation de carbonates de type A en surface.

D'après le suivi du processus de désorption, parmi les espèces formées par CO<sub>2</sub>, celles qui sondent les sites basiques sont éliminées à relativement basse température. Cela souligne le caractère basique faible des hydroxyapatites. Cependant, il semble risqué d'utiliser le CO<sub>2</sub> comme une sonde quantitative pour évaluer la densité et la force des sites basiques, pourtant usuellement déduites dans la littérature par le suivi d'expériences de thermo-désorption de CO<sub>2</sub>. En effet, en dépit de la stabilité thermique plus faible des hydrogénocarbonates et carbonates de surface de type carbonate-(PO<sub>x</sub>)<sub>s</sub> comparée à celle de l'eau et des carbonates de types A localisés en surface, il apparaît difficile de discriminer expérimentalement la fraction du CO<sub>2</sub> qui désorbe des sites basiques OH<sup>-</sup> et O<sup>2-</sup> de celle formée par la substitution réversible de carbonates en surface sur des sites de type A ( $CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow CO_2 + 2OH^-$ ).

En outre, si on considère que le recouvrement de la surface initiale intervient après dégazage à une température relativement modérée (250°C), on peut s'interroger sur la validité de certaines données qualitatives issues des études de thermo-désorption de CO<sub>2</sub>, qui pour la plupart, sont mises en œuvre jusqu'à au moins 600°C<sup>14,16</sup>, le CO<sub>2</sub> désorbé à haute température provenant alors de la décomposition de carbonates de cœur de types A et B, comme illustré dans le **chapitre I, figure I-17**.

## **V- Caractérisation de l'acidité via l'adsorption de CO**

Les expériences d'adsorption de CO et d'acétylène mentionnées dans la **section II-2-1** et **II-2-2** montrent que les PO-H acides sont impliqués dans les interactions de surface. Le cas des ions calcium est moins clair, avec une détection à l'adsorption de CO observée uniquement dans le cas d'un échantillon peu représentatif de la plupart des matériaux testés jusqu'alors. Pourtant, les mécanismes avancés par Tsuchida et al.<sup>15</sup> dans la réaction de Guerbet et ceux aussi proposés dans la réaction de déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique<sup>14,16</sup>, confèrent au calcium un rôle important dans plusieurs étapes. Il est donc important de clarifier la présence des ions calcium en surface des HAp étudiées dans ce travail par des études infra rouge, en considérant les étapes d'adsorption et de désorption de CO, mais aussi grâce à des analyses de la surface par XPS.

### **V-1 Mise en œuvre expérimentale de l'adsorption de CO à basse température**

Une pastille autosupportée de 25mg de HAp est préalablement prétraitée à 350°C sous flux d'argon (pour éliminer l'eau et les carbonates physisorbés) suivi d'une évacuation sous vide. Ensuite, elle est refroidie à une température de 100 K 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), un petit volume de 10 Torr d'Hélium est introduit 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 100 K avant et après introduction de doses croissantes de CO gazeux jusqu'à une pression de 1 Torr à l'équilibre et également au cours d'une évacuation sous vide primaire et secondaire ( $2 \cdot 10^{-4}$  mbar).

### **V-2 Accessibilité des sites acides en surface d'une HAp stœchiométrique**

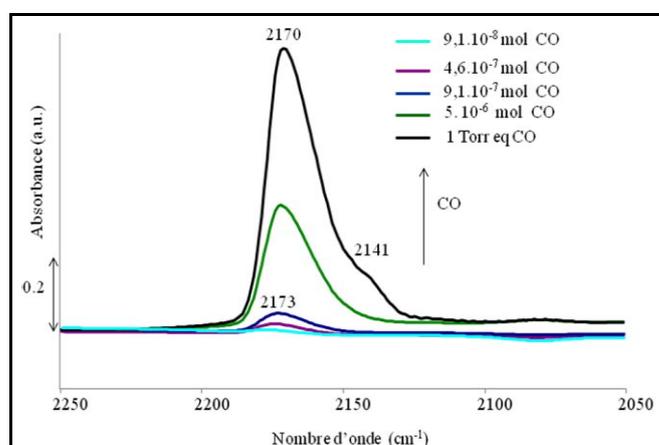
Nous allons nous intéresser tout d'abord à la zone d'adsorption de CO ( $v_{CO}$ ) sur la surface d'une HAp stœchiométrique (**HAp2**) de rapport massique Ca/P=1.67. L'interaction de CO avec des sites acides en surface conduit au déplacement du nombre d'onde de vibration de

la molécule libre en phase gaz ( $\nu_{\text{CO}}=2143 \text{ cm}^{-1}$ ) vers des valeurs les plus élevées. L'écart  $\Delta\nu_{\text{CO}}$  augmenterait avec la force d'acidité du site impliqué.

### V-2-1 Adsorption de CO

L'introduction des petits volumes incrémentés de CO sur la surface a fait croître la bande multi-composante à  $2173 \text{ cm}^{-1}$ . Son maximum est légèrement déplacé vers des nombres d'onde plus bas ( $2170 \text{ cm}^{-1}$ ) avec l'augmentation du volume de CO introduit (**figure II-19**) du fait des interactions entre adsorbats<sup>36</sup>, à savoir les interactions dynamiques et statiques entre les oscillateurs CO. Comme déjà proposé dans la **section II-2-1**, cette bande est associée à l'interaction de la molécule de CO avec les groupements PO-H accessibles en surface et à caractère acide de Brønsted<sup>42,44</sup>. Une contribution à  $2141 \text{ cm}^{-1}$  apparaît à l'introduction de la pression d'équilibre de 1 torr de CO : l'augmentation de l'interaction de CO avec la surface entraîne la saturation de la surface qui induit l'occupation de tous les sites acides accessibles en surface et la condensation du CO physisorbé sous forme "liquide"<sup>44</sup>. Il faut noter qu'aucune bande à  $2183 \text{ cm}^{-1}$  qui résulterait de l'interaction de CO avec des sites acides de Lewis  $\text{Ca}^{2+}$  n'a été détectée au cours de cette étape d'adsorption<sup>36</sup>.

Bertinetti et al.<sup>43</sup> ont également observé les contributions à  $2170$  et  $2183 \text{ cm}^{-1}$  qu'ils ont dans un premier temps attribuées aux contributions de CO adsorbé sur des PO-H et  $\text{Ca}^{2+}$  respectivement. Dans une seconde série d'articles<sup>36,44,45,66</sup>, ils omettent complètement l'implication des PO-H dans cette bande et ne mentionnent que l'interaction du CO avec des ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Le caractère multi-composite du massif  $\nu_{\text{CO}}$  est alors associé à une grande hétérogénéité d'environnements des ions calcium qui donnerait lieu aux deux types de contributions ( $\sim 2180$  et  $2170 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>42,43</sup>. Surtout, ils évoquent aussi la formation de dicarbonyliques  $\text{Ca}^{2+} \dots (\text{CO})_2$ <sup>44</sup> à bas nombre d'onde ( $2170 \text{ cm}^{-1}$ ).

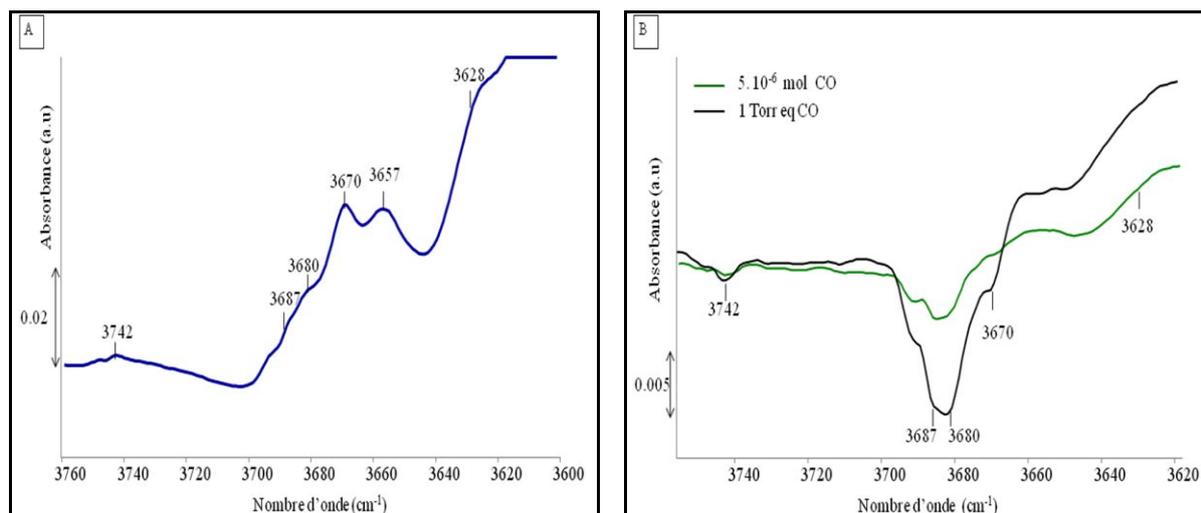


**Figure II-19: Spectres FTIR différence dans la zone d'adsorption du CO au cours de l'étape d'adsorption à 77K sur une HAp stœchiométrique (HAp2)**

### **Perturbation des vibreurs de surface**

Observons alors les perturbations des vibreurs de surface dans la zone des  $\nu_{\text{PO-H}}$ . Auparavant, il faut noter que des bandes supplémentaires de PO-H situées à 3628, 3687 et 3742  $\text{cm}^{-1}$  sont détectées sur la surface de la **HAp2 (figure II-20 A)** par rapport à l'autre HAp stœchiométrique étudiée dans la **section II-1** de ce chapitre (**figure II-1, tableau II-1**). L'origine de ces PO-H superficiels même dans le cas d'une HAp stœchiométrique (**figure II-20, A**) s'explique par le fait que la protonation des  $\text{PO}_4^{3-}$  de terminaison en surface est nécessaire pour assurer l'équilibre de charge en surface<sup>67,68</sup>. En outre, la multiplicité des bandes et leur variabilité d'un échantillon à l'autre indique que l'état de surface en termes de protonation peut être variable d'un matériau à l'autre. Ces différentes contributions détectées des PO-H en surface peuvent provenir de différentes structures locales ou configurations de ces espèces. Récemment, des caractérisations par RMN ont proposé que les PO-H puissent se trouver au moins sous deux formes,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ <sup>53</sup>. Il est raisonnable de penser que ces différentes formes donneront des signatures infra rouge différentes. Cette diversité des contributions peut être reliée à des stabilités et/ou acidités différentes des PO-H.

D'après les spectres différence après adsorption de CO (**figure II-20 B**), la contribution à 3657  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas touchée, ce qui est cohérent avec son attribution à des  $\text{HPO}_4^{2-}$  de cœur (**section II-1** de ce chapitre). La perturbation des quatre contributions surfaciques des phosphates de terminaison protonés (PO-H) (3670, 3680, 3687, 3742  $\text{cm}^{-1}$ ) est mise en évidence ce qui atteste de leur caractère acide de Brønsted et de leur implication dans les interactions avec la molécule sonde CO. A ce stade, il n'est pas possible de conclure sur la perturbation de la contribution des PO-H de surface à 3628  $\text{cm}^{-1}$  probablement à cause non seulement de la faible intensité de cette contribution sur le spectre absolu, mais aussi de sa localisation en pied de la bande très intense des OH de structure. Nous notons aussi que toutes les bandes PO-H de la surface ne sont pas impactées de la même manière par l'adsorption de CO. Les intensités relatives des bandes avant adsorption sont différentes de celles des contributions négatives observées sur les spectres différence (**figure II-20 A et B**). La bande à 3670  $\text{cm}^{-1}$  est comparativement la plus intense avant adsorption alors qu'elle est la moins impactée après adsorption de CO. Cette tendance est similaire à celle observée en adsorbant l'acétylène (**figure II-3, section II-2-2** de ce chapitre). Ceci illustre des forces d'acidité différentes et/ou des différences d'accessibilité des configurations locales des PO-H à la molécule de CO.



**Figure II-20: (A) Spectre FTIR absolu avant adsorption de CO et (B) spectres FTIR différence dans la zone des  $\nu_{\text{PO-H}}$**

Ainsi, nous concluons de manière indubitable à l'implication de PO-H superficiels dans l'adsorption de CO associée à l'apparition de la bande à  $2170 \text{ cm}^{-1}$ . Compte tenu des travaux de Bertinetti et coll., la question de l'implication additionnelle dans cette même contribution d'une acidité de Lewis d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  sous la forme de di-carbonyle, mérite discussion. On ne comprend pas bien pourquoi, sur certains échantillons la contribution du CO en interaction avec les  $\text{Ca}^{2+}$  à  $2183 \text{ cm}^{-1}$  serait favorisée à l'adsorption (**figure II-2A**) alors que sur d'autres (**figures II-2B et II-19**), c'est celle à environ  $2170 \text{ cm}^{-1}$  qui se formerait en premier. Surtout, la formation des di-carbonyles ne devrait pas être favorisée dès les premiers incréments, mais uniquement à partir de taux de recouvrement élevés en CO. Par ailleurs, si les différentes contributions  $\nu_{\text{CO}}$  révélaient, comme le suggèrent Bertinetti et coll.<sup>42</sup>, la présence de deux catégories de sites acides de Lewis, des résultats concordants devraient être trouvés par adsorption de pyridine.

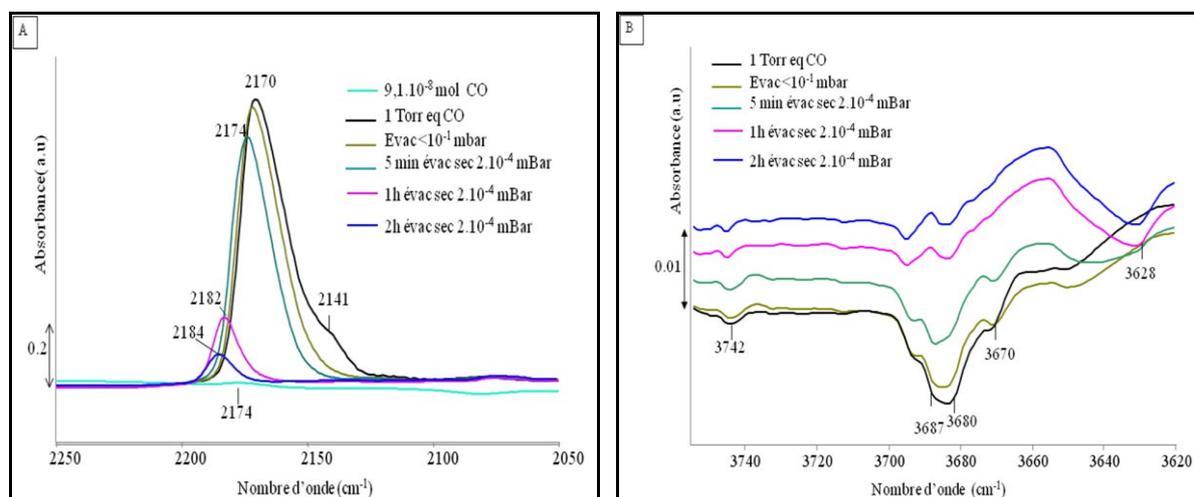
On rappelle que les bandes formées par l'adsorption de la pyridine sur les HAp désorbent toutes en simultanément, ce qui n'est guère compatible avec la présence conjointe de sites acides de Brønsted (confirmée par la perturbation dans la région  $\nu_{\text{PO-H}}$ ), et de deux catégories de sites de Lewis de force différentes.

Ainsi, comme reporté par Tanaka<sup>69</sup> dans le cas de la pyridine et comme déjà observé par Sarah Diallo Garcia<sup>19</sup>, l'adsorption incrémentale de CO ne détecterait pas d'acidité de Lewis en surface de cette **HAp2**. Ceci conduit à envisager deux hypothèses: 1) soit les  $\text{Ca}^{2+}$  ne sont pas présents en surface 2) soit ils sont en surface mais peu accessibles, éventuellement

masqués par des adsorbats (cf bande à  $1577\text{ cm}^{-1}$ ) et/ou dans une configuration spatiale telle qu'ils sont moins accessibles que les PO-H vis-à-vis de l'adsorption d'une molécule sonde.

### V-2-2 Evacuation de CO

Nous allons alors examiner les modifications des spectres au cours de l'étape d'évacuation sous vide après saturation de la surface avec une pression d'équilibre de CO de 1 torr. Le CO, faiblement lié à la surface, est désorbé en premier en relation avec la disparition de la contribution à  $2141\text{ cm}^{-1}$  (**figure II-21**). Par la suite, l'évacuation entraîne le déplacement progressif du maximum de la bande vers les nombres d'onde les plus élevés (de  $2170\text{ cm}^{-1}$  à  $2183\text{ cm}^{-1}$ ). Cette dernière valeur correspond à la position de la bande caractéristique de l'interaction de CO avec des  $\text{Ca}^{2+}$  par des interactions électrostatiques. Une telle acidité permet de classer l'acidité de Lewis des ions  $\text{Ca}^{2+}$  par rapport à celle reportée pour d'autres systèmes au calcium :  $\text{Ca}^{2+}$  dans les supercages des zéolithes ( $\nu_{\text{CO}} = 2197\text{ cm}^{-1}$ )<sup>70, 71</sup>  $\text{Ca}^{2+}$ /alumine ( $\nu_{\text{CO}} = 2185\text{ cm}^{-1}$ )<sup>36</sup>  $\sim \text{Ca}^{2+}$  dans les HAp  $> \text{Ca}^{2+}$  penta-coordiné en surface de CaO ( $\nu_{\text{CO}} = 2155\text{ cm}^{-1}$ )<sup>72</sup>. Ainsi, à l'évacuation, le CO en plus faible interaction avec les PO-H ( $2170\text{ cm}^{-1}$ ), désorbe ce qui permet de visualiser clairement la contribution plus stable à  $\sim 2183\text{ cm}^{-1}$  qui correspond au CO en interaction avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Cette dernière contribution diminue progressivement en intensité avec la durée de l'évacuation sous vide et persiste à température ambiante.



**Figure II-21: Spectres FTIR différence au cours de l'étape d'évacuation sous vide du CO en interaction avec la surface de HAp2, (A) zone  $\nu_{\text{CO}}$  et (B) zone  $\nu_{\text{PO-H}}$**

En parallèle avec l'évolution dans la région des  $\nu_{\text{CO}}$  décrite ci-dessus, on observe en cohérence la décroissance de la perturbation des  $\nu_{\text{PO-H}}$  et donc la libération quasi complète de

ces espèces (**figure II-21B**) après 1 heure d'évacuation sous vide. On note toutefois que la libération des contributions des PO-H ne se fait pas à la même vitesse de désorption : il semble que les PO-H situés à 3680 et 3687  $\text{cm}^{-1}$  se libèrent plus lentement que les PO-H à 3670  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui traduit probablement une force acide légèrement supérieure.

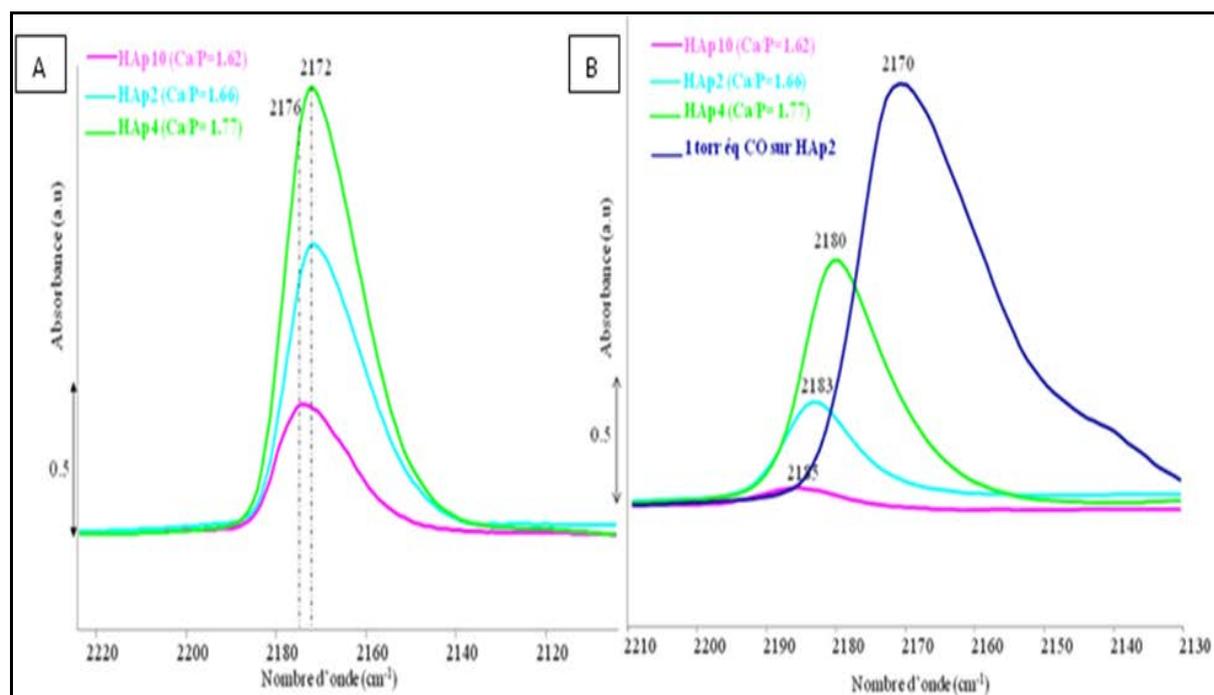
#### **Bilan: Compétition PO-H/ $\text{Ca}^{2+}$ sur la HAp2**

La détection des  $\text{Ca}^{2+}$  au cours du seul processus de désorption de CO plutôt qu'à l'adsorption traduit le fait que la force motrice au cours de l'étape d'adsorption n'est pas la force relative des différents sites acides (PO-H/ $\text{Ca}^{2+}$ ) mais leur accessibilité relative en surface: les molécules de CO s'adsorbent préférentiellement sur les PO-H qui sont à la fois majoritaires en nombre et plus accessibles à la surface. Le processus de désorption est quant à lui gouverné par la force relative des sites acides de Lewis et Brønsted. Ainsi le CO libère d'abord les PO-H qui présentent une acidité de Brønsted faible, permettant ainsi l'observation de la contribution du CO adsorbé sur des cations  $\text{Ca}^{2+}$  d'acidité de Lewis supérieure en force.

Il serait intéressant de vérifier si ces questions d'accessibilité en surface des différents types de sites acides seront similaires pour des HAp de stœchiométrie différente de 1.67. Les  $\text{Ca}^{2+}$  sont-ils toujours minoritaires par rapport aux PO-H, quelle que soit la composition du matériau.

### **V-3 Accessibilité des sites acides ( $\text{Ca}^{2+}$ /PO-H) en surface des HAp non-stœchiométriques**

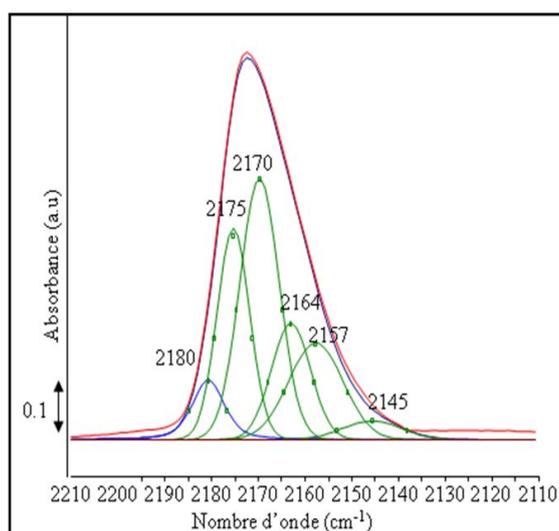
Le suivi de l'adsorption de CO par FTIR est mené sur la surface des HAp de différents rapports massiques Ca/P. Nous comparerons les échantillons **HAp2** (1.67), **HAp4** (1.77), déjà caractérisés dans le **chapitre I**, ainsi qu'un nouvel échantillon sous-stœchiométrique, **HAp10** (1.62). L'étude de l'accessibilité des sites acides de Lewis  $\text{Ca}^{2+}$  sur la **HAp4** est particulièrement intéressante pour tenter d'apporter un autre éclairage sur l'origine de la sur-stœchiométrie, avec la recherche de contributions  $\nu_{\text{CO}}$  additionnelles potentiellement associées à la présence de CaO,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou encore à la phase métastable de type « brucite-like pseudolattice » mentionnée dans la **section IV-2-1**. Rappelons toutefois que mise à part la bande à 3707  $\text{cm}^{-1}$  observée uniquement en présence de trace d'eau sur les échantillons, aucune autre bande sur les spectres absolus des échantillons considérés ne donne d'indice sur l'existence de tels domaines.



**Figure II-22: Spectres FTIR différence dans la région des  $\nu_{\text{CO}}$  obtenus pour une série de HAp de différents rapports Ca/P (A) après adsorption de  $5.10^{-6}$  mol de CO et (B) après 1 heure d'évacuation secondaire à  $2.10^{-4}$  mBar à 77K**

Après introduction de  $5.10^{-6}$  mol de CO sur la surface de ces échantillons (**figure II-22, A**), on obtient des spectres de forme et d'intensité similaires avec surtout des positions du maxima très peu modifiées ( $2172\text{-}2174\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui est un indice que la fraction des ions  $\text{Ca}^{2+}$  exposés en surface reste faible pour tous les échantillons. De fait, dans tous les cas, y compris pour l'échantillon sur-stœchiométrique **HAp4**, les premiers incréments de CO conduisent à la formation de la bande caractéristique des PO-H, ce qui souligne leur accessibilité plus aisée par rapport à celle des ions calcium.

Pour affiner la discussion, nous avons procédé à une décomposition des spectres après normalisation préalable par rapport aux bandes de combinaison de phosphates pour s'affranchir de la quantité de matière sondée et par la surface spécifique des matériaux à l'aide du logiciel GRAMS. Six contributions sont nécessaires, une à  $2180\text{ cm}^{-1}$  associée à la contribution du CO adsorbé sur des ions calcium, quatre contributions à  $2175$ ,  $2170$ ,  $2164$  et  $2157\text{ cm}^{-1}$  associées au CO adsorbé sur des différents PO-H acides de Brønsted de force et/ou d'accessibilité différente, et une contribution à  $2145\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la forme « liquid like » du CO adsorbé comme reporté à titre d'exemple sur la **figure II-23** dans le cas de la **HAp2**. Les autres décompositions sont rassemblées en **annexe 10**.



**Figure II-23: Décomposition des bandes du CO en interaction avec la surface de la HAp2 (après adsorption de  $5.10^{-6}$  mol de CO)**

Le **tableau II-4** montre que les concentrations en ions  $Ca^{2+}$ , mais aussi celle de l'ensemble des contributions PO-H accessibles à l'adsorption de CO et reportées en unité arbitraire faute des coefficients d'extinction molaires évoluent d'un échantillon à un autre, attestant que les différentes surfaces exposent plus ou moins d'ions  $Ca^{2+}$  et de PO-H: la **HAp4** semble exposer plus de Ca par unité de surface que la **HAp2** et la **HAp10** ce qui est cohérent avec le classement de l'aire de la contribution de CO adsorbé sur des ions calcium révélée après 1 heure d'évacuation de CO (**figure II-22 B**) et avec l'évolution du rapport Ca/P massique.

**Tableau II-4: Concentrations en ions  $Ca^{2+}$  et PO-H à la surface des HAp en unités arbitraires et évolution des rapports de concentrations d'après l'adsorption de CO à 77 K**

HAp (Ca/P)	Rapport des aires $v(CO-Ca)/v(CO-PO-H)$	Aire $v(CO-Ca)$ (u.a.)	Aire $v(CO-PO-H)$ (u.a.)
<b>HAp10 (1.62)</b>	0,17	1,90	11,20
<b>HAp2 (1.66)</b>	0,09	2,60	28,75
<b>HAp4 (1.77)</b>	0,10	4,17	41,33

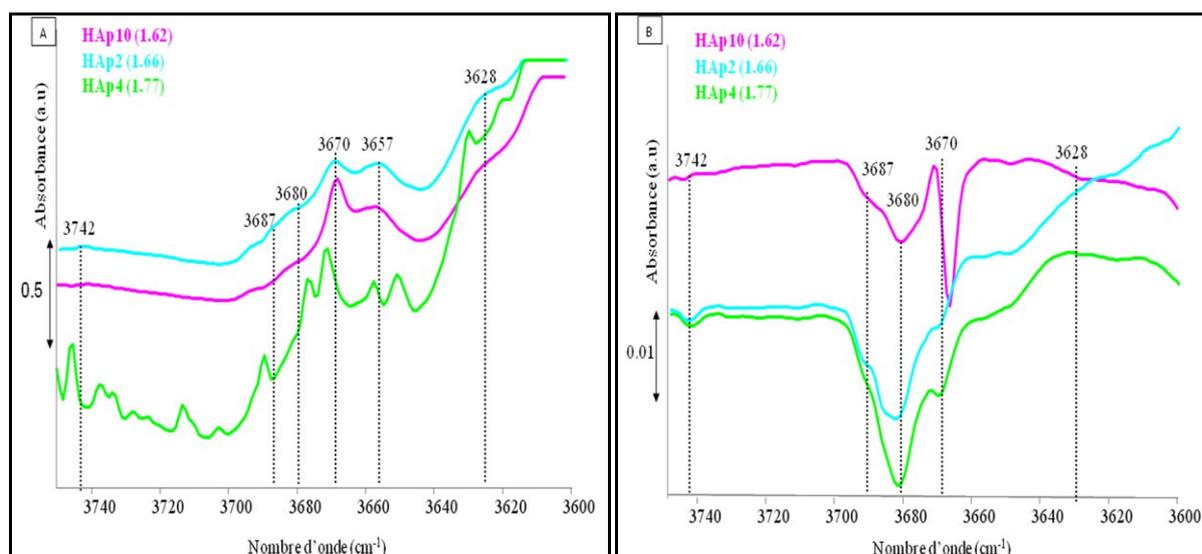
Cependant, cette augmentation de la densité surfacique est également observée pour les contributions PO-H superficielles. En conséquent, l'évolution du rapport des aires des contributions Ca/PO-H n'est pas simple et n'évolue pas comme celle en Ca, ni comme le rapport Ca/P massique. On peut en tirer deux conclusions :

i) D'abord, pour toutes ces HAp, en dépit de leur stœchiométrie variable, la fraction des ions calcium ainsi sondés reste relativement faible si on considère à titre de référence le spectre de décomposition présenté en **section II-2-1 (figure II-2 A)**.

ii) Notamment, s'agissant de la sur-stœchiométrie de la **HAp4**, c'est d'abord la quantité remarquable des carbonates de type B (montré dans le **chapitre I, section IV-2-3d**), et dans une moindre mesure un enrichissement relatif en ions calcium, qui sont responsables de l'augmentation du rapport Ca/P mesuré par ICP.

L'accessibilité limitée du calcium en surface de ce matériau pourrait être liée à la conjonction de deux processus. Tout d'abord, la littérature fait état de plusieurs terminaisons possibles en surface, l'une riche en calcium, l'autre en phosphates<sup>46</sup>. Cette dernière situation pourrait correspondre à la série de matériaux étudiés ici. Ainsi, compte-tenu de ces terminaisons enrichies en phosphates dont on sait que les groupements terminaux ont tendance à se protoner (équilibre de la balance des charge en surface), on peut également s'interroger si, un degré de protonation différent des phosphates en surface pourrait moduler l'accessibilité du CO aux ions calcium au cours de l'étape d'adsorption. D'après la **figure II-24A**, les trois hydroxyapatites de différente stœchiométrie présentent des contributions  $\nu_{\text{PO-H}}$  similaires en position mais un peu différentes en intensité globale, (le cas du **HAp4** est plus complexe à commenter, son spectre absolu étant bruité du fait d'un problème ponctuel sur la purge du système) ce qui oriente vers une évolution des concentrations en contributions PO-H, telle qu'évaluée par adsorption de CO (**tableau II-4**).

D'après les spectres différence présentés sur la **figure II-24B**, on peut en effet remarquer que contrairement au cas de l'échantillon stœchiométrique **HAp2** qui voit sa contribution à  $3680\text{ cm}^{-1}$  la plus impactée bien qu'elle soit moins intense en relatif par rapport à la bande à  $3670\text{ cm}^{-1}$  (tendance identique observée par adsorption d'acétylène), dans le cas de l'échantillon sous-stœchiométrique **HAp10**, la bande à  $3670\text{ cm}^{-1}$  est comparativement plus intense et également la plus perturbée par l'adsorption de CO (**figure II-24 A, B**). On pourrait alors penser que la quantité et la force des espèces PO-H associées à la bande à  $3670\text{ cm}^{-1}$  peuvent moduler l'accessibilité du CO à l'adsorption, étant donné que la **HAp10** expose moins de Ca (versus **HAp2** et **HAp4**).

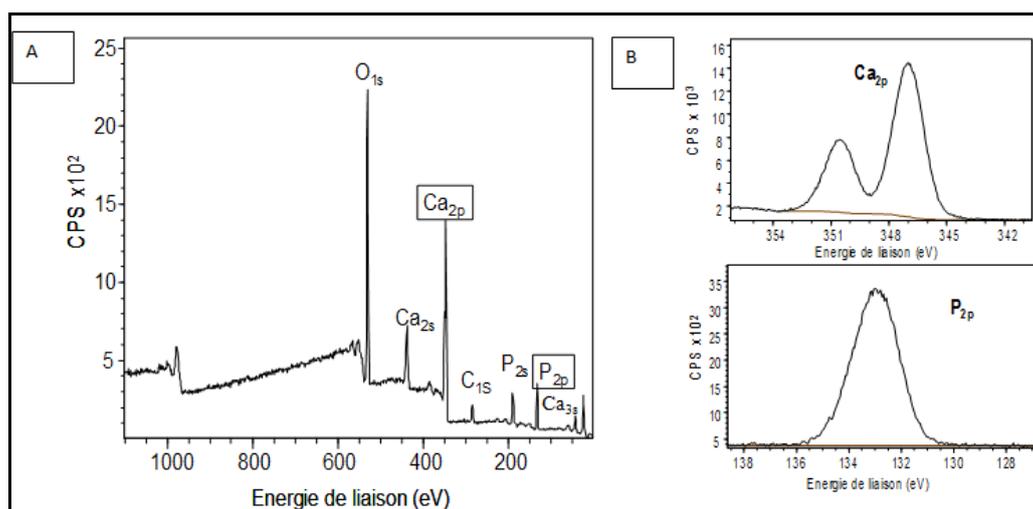


**Figure II-24: (A) Spectres FTIR absolus avant adsorption de CO et (B) spectres FTIR différence après adsorption de 1 torr d'équilibre de CO sur la surface ( $\nu_{\text{PO-H}}$ )**

**Pour récapituler** : Sur cette série d'échantillons de stœchiométries différentes, nous retrouvons les tendances observées sur la HAp stœchiométrique (**HAp2**). Dans tous les cas, la fraction d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  accessibles en surface reste limitée. Il s'avère aussi que ces échantillons de différentes stœchiométries présentent des états de surface différents en termes de quantités et de forces des sites acides ( $\text{Ca/PO-H}$ ). On retiendra que la proportion relative des Ca et PO-H en surface, estimée par adsorption de CO (rapport des aires respectives dans le **tableau II-4**) ne suit pas le classement attendu selon les rapports massiques Ca/P (ICP). Toutefois, la quantité de calcium accessible en surface suit globalement l'ordre des rapports Ca/P massiques. Un degré de protonation différent des phosphates en surface pourrait jouer un rôle dans la modulation de l'accessibilité du CO aux ions calcium au cours de l'étape d'adsorption.

## VI- Analyse par XPS

Si on se base sur l'existence de deux terminaisons sur les matériaux, une autre technique d'analyse de surface telle que l'XPS (spectroscopie des photoélectrons induits par les rayons X) serait susceptible de rapprocher les proportions relatives des espèces phosphate et calcium exposées à la surface des HAp. Le principe de cette technique ainsi que les conditions utilisées sont décrits en **annexe 11**. 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-25 A et B**).



**Figure II-25: (A) Spectre XPS global d'une hydroxyapatite et (B) agrandissements dans la zone des pics  $Ca_{2p}$  et  $P_{2p}$**

Les analyses du rapport Ca/P de surface indiquent qu'indépendamment de la stœchiométrie et de la composition du cœur des HAp étudiées, ces matériaux sont toujours déficitaires en calcium en surface ( $Ca/P < 1,66$ ) (**tableau II-5**), ce qui rejoint le déficit déjà observé par adsorption de CO. L'échantillon sous-stœchiométrique **HAp6** conduit au rapport Ca/P mesuré par XPS le plus faible. Toutefois, l'XPS ne permet pas de différencier des échantillons tels que la **HAp2** et la **HAp4**, pourtant eux aussi légèrement différents en termes de concentration absolue de calcium en surface selon l'adsorption-désorption de CO. La valeur du rapport Ca/P pourtant significativement supérieure pour l'échantillon **HAp5** suggère que ce dernier comporte une surface plus enrichie en calcium que celle de la **HAp4**. Compte tenu des teneurs en carbonates différentes de ces deux échantillons, cela laisse suggérer que le poids des deux paramètres responsables de la sur-stœchiométrie (taux de carbonates et de calcium) serait différent pour ces deux échantillons avec une prévalence de la carbonatation pour **HAp4** et du calcium en surface ou en sub-surface pour **HAp5**. Pour conforter cette hypothèse, il faudra caractériser cet échantillon par adsorption de CO.

Cependant, on peut aussi s'interroger si la zone sondée par XPS est réellement représentative de la surface accessible aux réactifs, la profondeur d'analyse sondée par l'XPS étant d'environ 10 nm maximum. Les analyses XPS confirment ce qui est systématiquement reporté dans la littérature, à savoir que les rapports Ca/P de surface par XPS sont toujours très inférieurs à ceux évalués par ICP<sup>15,58,73,74</sup>. Cet écart entre la composition de cœur et de surface est bien spécifique aux HAp, ce décalage n'existerait pas pour un autre phosphate de calcium ( $\beta$ -TCP)<sup>15</sup>.

On a envisagé plusieurs origines possibles de ce déficit en calcium détecté par XPS. Le libre parcours moyen du calcium étant supérieur à celui du phosphore, une contamination de surface par le carbone pourrait se traduire par une sous estimation du calcium par rapport au phosphore, donc à une diminution du rapport Ca/P. Pour évaluer l'influence de cette contamination sur le rapport Ca/P, Les pics relatifs aux orbitales 3s du calcium et 2p du phosphore ont été considérés, mais ils conduisent à des résultats très similaires à ceux reportés dans le **tableau II-5**. De même, on souligne aussi que Sarah Diallo Garcia avait observé que des prétraitements *in-situ* à 350°C sous vide avant transfert dans la chambre XPS impactent très peu les rapports<sup>19</sup> ce qui lui avait permis de conclure que ni l'eau ni les carbonates adsorbés ne sont responsables du déficit du calcium détecté en surface. C'est donc plus probablement l'existence de terminaisons riches en phosphates qui serait responsable de la faible teneur en calcium de la surface ; en outre, la protonation de ces groupements qui est nécessaire à l'équilibre des charges en surface<sup>74</sup> participerait quant à elle à la faible accessibilité des ions calcium<sup>73</sup>. Ils pourraient ainsi plutôt être localisés en «sub surface », comme le laisse présager des analyses ISS (décapage progressif de la surface sous bombardement d'He<sup>+</sup>) réalisées par Sarah Diallo Garcia<sup>19</sup> qui avaient révélé un gradient de concentration pour les ions calcium dans les premières couches de la surface. Ces analyses devront être répétées pour cette nouvelle série d'échantillons.

On peut aussi mentionner que dans certains cas, le déficit en Ca a été expliqué, par la présence d'une couche amorphe en surface active et désordonnée<sup>56</sup>, mais on rappelle que les matériaux concernés (applications dans le domaine biologique) sont préparés dans des conditions très différentes (synthèse notamment à basse température).

**Tableau II-5: Comparaison de la composition du cœur et de la surface**

HAp	Ca/P (ICP)	Ca/P (XPS)	Rapport des aires $v(\text{CO-Ca})/v(\text{CO-PO-H})$
HAp2	1.66	1,30	0,09
HAp4	1.77	1,30	0,10
HAp5	1.72	1,35	-
HAp6	1.65	1,24	0,10

## VII- Conclusion

Les hydroxyapatites étant des matériaux massifs, le cœur et la surface donnent des signaux tant en infra rouge qu'en RMN, difficiles à distinguer. La discrimination des différents signaux infra rouge avait été établie par Sarah Diallo Garcia et dans ce travail nous avons étendu la démarche à la RMN. Nous avons également cherché à préciser les propriétés acides ou basiques des espèces superficielles. L'adsorption du CO<sub>2</sub> génère des hydrogénocarbonates et des carbonates, respectivement *via* l'implication des OH basiques de terminaison en surface et des oxygènes de groupements phosphates. Cette étude révèle le caractère basique faible de la surface des HAps et a également permis de souligner que l'eau physisorbée peut moduler les propriétés acido-basiques de la surface en exaltant la basicité des OH au détriment de celle des groupements phosphates terminaux. Cependant, du fait des problèmes de carbonatation du matériau, de la reconstruction de surface ainsi que de la modification des carbonates de cœur sous l'effet de la température, le CO<sub>2</sub> est une sonde qui doit être utilisée avec précaution pour caractériser la basicité des HAps. Seuls les OH qui émergent des colonnes sont impliqués dans l'interaction avec l'acétylène, conjointement avec les acides de Brønsted PO-H (phosphates de terminaisons protonés). De fait, en dépit du rôle importé souvent attribué dans la littérature aux ions calcium de surface dans les mécanismes réactionnels, ces derniers sont peu accessibles à la surface des hydroxyapatites : l'adsorption de molécules basiques telle la pyridine ou le CO détecte préférentiellement les sites acides de Brønsted PO-H au cours de l'étape d'adsorption

Les sites de Lewis Ca<sup>2+</sup> présentent certes une acidité plus forte d'après le suivi de la désorption de CO sous vide, mais leur concentration en surface déterminée par XPS est toujours déficitaire par rapport à celle présente dans le cœur. Toutefois, la teneur relative en surface déterminée par adsorption-désorption de CO indique que le déficit est d'autant moins grand quand le rapport Ca/P de cœur augmente. Ce déficit en calcium traduit la présence de terminaisons de surface enrichies en phosphates au sein des matériaux considérés, qui ont été mentionnées dans la littérature pour certaines hydroxyapatites. Cet enrichissement surfacique en phosphates, associé à leur protonation qui intervient pour assurer la balance de charge, explique la grande multiplicité des vibreurs de type PO-H de surface (3628, 3670, 3680, 3687 et 3742 cm<sup>-1</sup>). La diversité de ces contributions traduit en effet des degrés de protonation différents des groupements phosphates terminaux, mais aussi différentes configurations locales, qui pourraient limiter l'accessibilité des ions calcium présents en surface.

Ces espèces facilement accessibles et qui présentent potentiellement des forces acides différentes pourraient jouer un rôle important en catalyse.

Ainsi, on retiendra que la paire acide-base PO-H/OH est impliquée dans les processus d'adsorption et son rôle dans les processus catalytiques sera discuté dans les chapitres suivants.

## Références

1. M. Bailly, C. Chizallet, G. Costentin, J. Krafft, H. Lauronpernot and M. Che, *Journal of Catalysis*, 2005, 235, 413-422.
2. C. Chizallet, M. L. Bailly, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J. M. Krafft, P. Bazin, J. Saussey and M. Che, *Catalysis Today*, 2006, 116, 196-205.
3. Y.-H. Tseng, C.-Y. Mou. and J. C. C. Chan., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 6909-6918.
4. 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*, 2011, 32, 1826-1837.
5. L. Pajchel and W. Kolodziejski, *Journal of nanoparticle research : an interdisciplinary forum for nanoscale science and technology*, 2013, 15, 1868.
6. H. E. Mason, A. Kozlowski and B. L. Phillips, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 294-302.
7. I. S. Neira., Y. V. Kolen'ko., O. I. Lebedev., G. V. Tendeloo., H. S. Gupta., F. Guitian. and M. Yoshimura, *Morphology Control of Hydroxyapatite Crystals*, 2009.
8. S. Raynaud , E. hampion and D. Bernache-Assollant, *Biomaterials* 2002, 23, 1065-1072.
9. T. Leventouri, A. Antonakos, A. Kyriacou, R. Venturelli, E. Liarokapis and V. Perdikatsis, *Int J Biomater*, 2009, 2009, 698547.
10. A. Mechay, H. E. L. Feki, F. Schoenstein and N. Jouini, *Chemical Physics Letters*, 2012, 541, 75-80.
11. N. Nassif, F. Martineau, O. Syzgantseva, F. Gobeaux, M. Willinger, T. Coradin, S. Cassaignon, T. Azais and M. M. Giraud-Guille, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 3653-3663.
12. N. S. Resende, M. Nele and V. M. M. Salim, *Thermochimica Acta*, 2006, 451, 16-21.
13. S. Ogo, A. Onda, Y. Iwasa, K. Hara, A. Fukuoka and K. Yanagisawa, *Journal of Catalysis*, 2012, 296, 24-30.
14. B. Yan, L.-Z. Tao, Y. Liang and B.-Q. Xu, *ACS Catalysis*, 2014, 4, 1931-1943.
15. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of Catalysis*, 2008, 259, 183-189.
16. V. C. Ghantani, S. T. Lomate, M. K. Dongare and S. B. Umbarkar, *Green Chemistry*, 2013, 15, 1211.
17. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of the Japan Petroleum Institute* 2009, 52, 51-59.
18. L. Silvester, J.-F. Lamonier, R.-N. Vannier, C. Lamonier, M. Capron, A.-S. Mamede, F. Pourpoint, A. Gervasini and F. Dumeignil, *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 2014.
19. S. D. Garcia, Thèse Université Paris VI 2012.
20. S. Diallo-Garcia, M. Ben Osman, J.-M. Krafft, S. Boujday and C. Guylène, *Catalysis Today*, 2014, 226, 81-88.
21. T. Ishikawa, M. Wakamura, T. Kawase and S. Kondot, *Langmuir*, 1991, 7, 596-599.
22. T. Ishikawa, A. Teramachi, H. Tanaka, A. Yasukawa and K. Kandori, *Langmuir* 2000, 16, 10221-10226.
23. T. Ishikawa, M. Wakamura and S. Kondo, *Langmuir* 1989, 5, 140-144.
24. T. Ishikawa, H. Saito, A. Yasukawa and K. Kandori, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1993, 89, 3821.
25. T. Ishikawa, H. Tanaka, A. Yasukawa and a. K. Kandori, *J. Mater. Chem*, 1995, 5, 1963-1967.

26. H. Tanaka, T. Watanabe and M. Chikazawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, 93, 4377-4381.
27. Z. Hua Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1998, 94, 1501-1505.
28. S. J. Joris and C. H. Amberg, *The Journal of Physical Chemistry*, 1971, 75.
29. Z. H. Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Langmuir*, 1998, 14, 6681-6686.
30. A. Yasukawa, T. Matsuura, M. Nakajima, K. Kandori and T. Ishikawa, *Materials Research Bulletin*, 1999, 34, 589-601.
31. M. E. Fleet, *Biomaterials*, 2009, 30, 1473-1481.
32. S.-K. Agnieszka and W. Zbigniew, *Ceramics International*, 2012, 38, 641-647.
33. A. S. Milev, G. S. K. Kannangara and M. A. Wilson, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 13015-13021.
34. N. Aissaoui, L. Bergaoui, J. Landoulsi, J. F. Lambert and S. Boujday, *Langmuir*, 2012, 28, 656-665.
35. S. Diallo-Garcia, M. B. Osman, J.-M. Krafft, S. Casale, C. Thomas, J. Kubo and G. Costentin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014.
36. V. Bolis, C. Busco, G. Martra, L. Bertinetti, Y. Sakhno, P. Ugliengo, F. Chiatti, M. Corno and N. Roveri, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 2012, 370, 1313-1336.
37. C. Lambert, A. Zecchina, E. Groppo and S. Bordiga, *Chem Soc Rev*, 2010, 39, 4951-5001.
38. M. I. Zaki, H. Knozinger and B. Tesche, *Langmuir*, 2006, 22, 749-755.
39. M. I. Zaki, H. Knozinger, B. Tesche, G. A. H. Mekhemer and H.-J. Bongard, *Langmuir*, 2008, 24, 6745-6753.
40. G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, 723-736.
41. S. Diallo-Garcia, D. Laurencin, J.-M. Krafft, S. Casale, M. E. Smith, H. Lauron-Pernot and G. Costentin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115, 24317-24327.
42. Y. Sakhno, L. Bertinetti, M. Iafisco, A. Tampieri, N. Roveri and G. Martra, *J. Phys. Chem*, 2010, 144, 16640-16648.
43. L. Bertinetti, A. Tampieri, E. Landi, G. Martra and S. Coluccia, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 987-991.
44. L. Bertinetti, A. Tampieri, E. Landi, C. Ducati, P. A. Midgley, S. Coluccia and G. Martra, *J. Phys. Chem*, 2007, 11, 4027-4035.
45. F. Chiatti, M. Corno, Y. Sakhno, G. Martra and P. Ugliengo, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117, 25526-25534.
46. C. A. Ospina, J. Terra, A. J. Ramirez, M. Farina, D. E. Ellis and A. M. Rossi, *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2012, 89, 15-22.
47. M. Corno, F. Chiatti, A. Pedone and P. Ugliengo.
48. C. Chizallet, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J. M. Krafft, P. Bazin, J. Saussey, F. Delbecq, P. Sautet and M. Che, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 2006, 61, 479-488.
49. W. Zhang, H. Wang, W. Wei and Y. Sun, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 231, 83-88.
50. A. Yasukawa, S. Ouchi, K. Kandori and T. Ishikawa, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 1401-1405.
51. P. Thomasson, O.S. Tyagi and H. Knozinger, *Applied catalysis A: General*, 1999, 181, 181-188.

52. A. V. Ivanov, A. E. Koklin, E. B. Uvarova and L. M. Kustov, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5, 4718.
53. M. Jarlbring, D. E. Sandstrom, O. N. Antzutkin and W. Forsling, *Langmuir* 2006, 22, 4787-4792.
54. Y. H. Tseng, J. Zhan, K. S. Lin, C. Y. Mou and J. C. Chan, *Solid state nuclear magnetic resonance*, 2004, 26, 99-104.
55. E. Davies, M. J. Duer, S. E. Ashbrook and J. M. Griffin, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134, 12508-12515.
56. C. Jager, T. Welzel, W. Meyer-Zaika and M. Epple, *Magnetic resonance in chemistry : MRC*, 2006, 44, 573-580.
57. A. Kafalak-Hachulska, A. Samoson and W. Kolodziejski, *Calcified tissue international*, 2003, 73, 476-486.
58. Z. H. Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, 94, 1501-1505.
59. J.C. Elliott, R.M. Wilson and S. Dowker, *International Centre for Diffraction Data*, 2002.
60. E. Garand, T. Wende, D. J. Goebbert, R. Bergmann, G. Meijer, D. M. Neumark and K. R. Asmis, *J. Am.Chem.Soc*, 2010, 132, 849-856.
61. J. Baltrusaitis, J. H. Jensen and V. H. Grassian, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 12005-12016.
62. C. Su and D. L. Suarez, *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45, 814-825.
63. S. E. Lappi, B. Smith and S. Franzen, *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2004, 60, 2611-2619.
64. M.J.D. Low, N. Takeza and A.J. Goodsel, *Journal of colloid and interface science*, 1971, 37.
65. S. Nakamura, H. Takeda and K. Yamashita, *Journal of Applied Physics*, 2001, 89, 5386.
66. M. Corno, C. Busco, B. Civalleri and P. Ugliengo, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2006, 8, 2464-2472.
67. L. Borum-Nicholas and O. C. Wilson, *Biomaterials*, 2003, 24, 3671-3679.
68. R. M. Wilson, J. C. Elliott, S. E. Dowker and L. M. Rodriguez-Lorenzo, *Biomaterials*, 2005, 26, 1317-1327.
69. H. Tanaka, T. Watanabe and M. Chikazawa, *J. Chem. Soc., Faraday T rans.*, 1997, 93, 4377- 4381.
70. C. Morterra, A. Zecchina and G. Costa, in Elsevier: Amsterdam, 1989, p 159., 1989, p. 159.
71. V. Bolis, B. Fubini, E. Garrone, E. Giamello and C. Morterra, in *Structure and Reactivity of Surfaces*.
72. M.A. Babaeva, D. S. Bystrov, A. Yu. Kovalgin and A. A. Tsyganenko, *Journal of catalysis* 1990, 123, 396-416.
73. H. Tanaka, T. Watanabe and M. Chikazawa, *J. Chem. Soc., Faraday T rans.*, 1997, 93, 4377-4381.
74. A. Yasukawa, T. Yokoyama, K. Kandori and T. Ishikawa, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 299, 203-208.

*Chapitre III:*

**Rôle des paramètres post-synthèse  
dans le contrôle de l'état de surface des HAps**



## I- Introduction

Au delà des seules études sur les propriétés massiques présentées dans le **chapitre I**, l'état de surface peut affecter plus directement les propriétés acido-basiques et par conséquent la réactivité de surface. On a par exemple mentionné des états de protonation (PO-H) différents en surface indépendamment de la stœchiométrie. En accord avec la littérature<sup>1-4</sup>, nos caractérisations XPS ont souligné que la composition de la surface diffère sensiblement de celle du cœur. Outre la nature des sites accessibles en surface discutés dans le **chapitre II**, leur concentration relative peut influencer le comportement catalytique. Il existe peu d'études consacrées à l'influence des conditions expérimentales sur le contrôle de la composition de surface. Dans cette partie, nous examinerons si les conditions de préparation post-synthèse (plus précisément post-précipitation) modifient l'état de surface des HAps au niveau moléculaire. En particulier, compte-tenu des questions suscitées par la limitation de l'accessibilité des ions calcium et le possible impact en catalyse, nous considérerons d'abord des paramètres susceptibles de jouer sur l'exposition des ions calcium en surface. Dans un second temps, nous élargirons l'étude à l'influence des paramètres post-synthèse sur l'exposition des sites OH, PO-H et les carbonates de cœur et de surface. Les modulations de l'état de surface provoquées par la modification des conditions expérimentales permettront de discuter ultérieurement les rôles des différents sites en catalyse visant une meilleure optimisation des propriétés catalytiques des HAps.

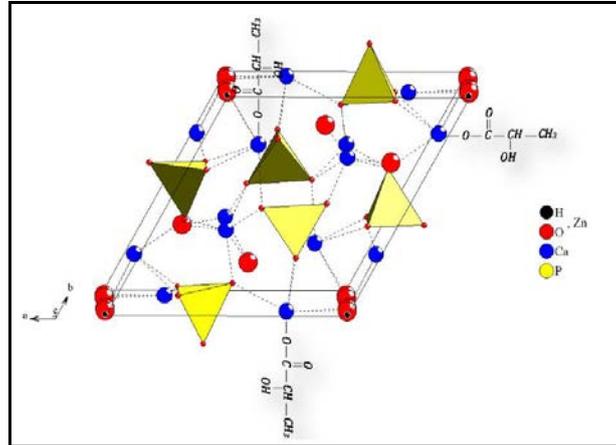
## II- Accessibilité des cations $\text{Ca}^{2+}$ en surface

### II-1 Etat de l'art

#### Rôle du calcium dans les processus d'adsorption

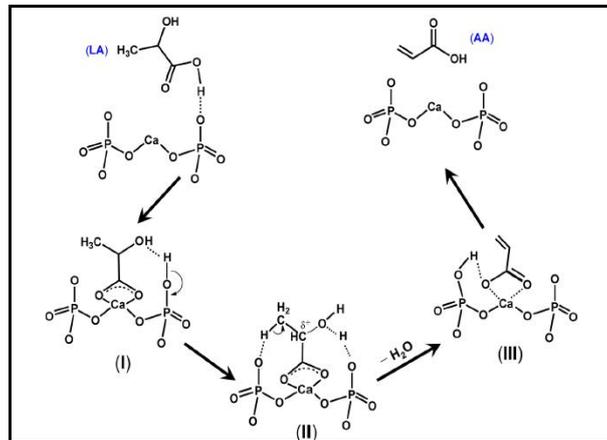
Les matériaux caractérisés dans le **chapitre II** révèlent une faible accessibilité des ions calcium, probablement du fait de terminaisons riches en phosphates. Il est donc délicat d'envisager quel rôle est joué par ces cations dans la catalyse même si la plupart des mécanismes proposés confèrent un rôle important à l'ion calcium dans l'interaction des réactifs ou d'intermédiaires réactionnels avec la surface<sup>5-8</sup>. On souligne toutefois qu'il s'agit de propositions de mécanismes souvent extrapolées des processus intervenant en phase homogène, sans l'appui de réelles caractérisations prouvant l'implication des ions calcium.

Par exemple, en phase liquide, Turki et al.<sup>8</sup> présument l'adsorption de l'acide lactique sur des sites Ca-OH en surface comme le montre la **figure III-1**.



**Figure III-1: Interaction des ions  $\text{Ca}^{2+}$  avec l'acide lactique en phase liquide<sup>8</sup>**

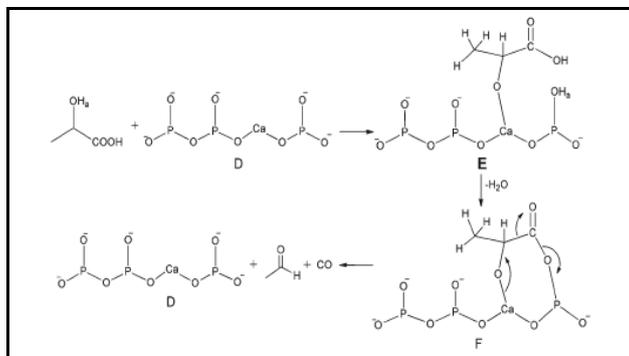
De même, Bo Yan et al.<sup>9</sup> travaillant sur la production en phase gaz de l'acide acrylique par déshydratation de l'acide lactique sur les HAp de rapports Ca/P variant entre 1.58 et 1.69, proposent que l'acide acrylique est activé par interaction du groupement carboxyle avec la paire acide base en surface constitué des  $\text{O}^{2-}$  basiques des phosphates et des  $\text{Ca}^{2+}$  acides (**figure III-2**).



**Figure III-2 : Mécanisme proposé pour la production de l'acide acrylique par déshydratation de l'acide lactique sur les HAp<sup>9</sup>**

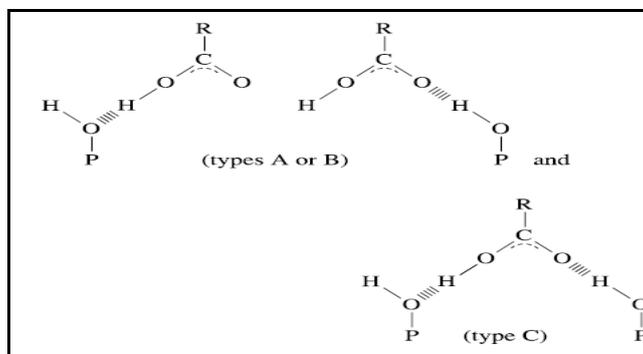
Ghantani et al.<sup>10</sup> suggèrent le même mécanisme pour cette réaction et proposent aussi un mécanisme de la décarbonylation de l'acide lactique en acétaldéhyde qui met en jeu également les ions  $\text{Ca}^{2+}$  en surface (**figure III-3**). Ils reportent toutefois que les HAp à

faibles Ca/P (qu'ils caractérisent comme déficitaires en calcium) sont les plus actifs, due à leurs propriétés acides, en lien avec une concentration forte en PO-H en surface.



**Figure III-3: Mécanisme proposé pour la décarboxylation de l'acide lactique sur les HAp pour donner l'acétaldéhyde<sup>10</sup>**

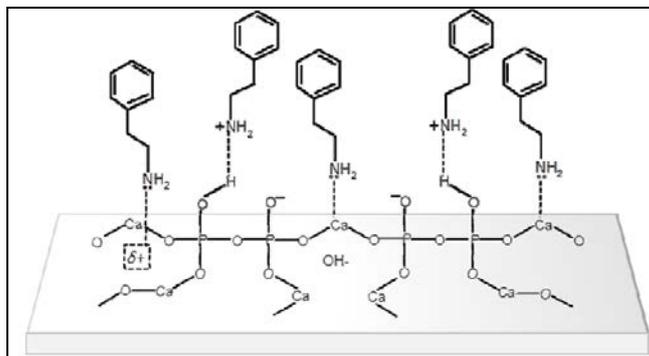
Cela dit, en phase liquide, si certains avancent des interactions de certaines substances organiques (acides carboxyliques) avec des ions calcium<sup>8, 11, 12</sup>, d'autres mettent en évidence que l'acide décanoïque et hexanoïque s'adsorbent sur des groupements PO-H de surface *via* des liaisons hydrogènes selon trois modes d'adsorption<sup>12</sup> (**figure III-4**).



**Figure III-4: Les types d'interactions des acides carboxyliques avec les PO-H en surface des HAp<sup>12</sup>**

Ishikawa et al.<sup>13</sup> considèrent eux aussi les PO-H en surface pour expliquer les modifications des HAp avec des adsorbats comme les éthylphosphates. De même, Nicholas et al.<sup>14</sup> ont tenté l'estérification de la surface apatitique par action de l'alcool dodécylrique sur des PO-H de surface à des températures de réaction entre 115 et 190°C. Adamska et al.<sup>15</sup> ont réussi à modifier la surface par du hexaméthylène diisocyanate (HMDI) adsorbé sur des PO-H de surface afin de greffer par la suite du polyéthylène glycol (PEG).

Récemment, Silvester et al.<sup>7</sup> indiquent la présence conjointe des sites acides de Bronsted  $\text{HPO}_4^{2-}$  et des acides de Lewis tels que les  $\text{Ca}^{2+}$  et des lacunes de  $\text{OH}^-$ , par adsorption de la molécule sonde PEA suivie par XPS sous des conditions ultra vide (**figure III-5**).



**Figure III-5: Modèle d'adsorption de PEA sur les sites acides de Lewis et de Brønsted sur la surface des HAps<sup>7</sup>**

Ainsi, on voit bien que les rôles respectifs que sont susceptibles de jouer les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et les groupements  $\text{PO-H}$  dans les propriétés catalytiques des HAps sont encore peu clairs et qu'il n'est pas possible, à priori, de ne considérer que les cations calcium comme sites acides superficiels. Par ailleurs, on doit aussi prendre en compte deux éléments qui complexifient l'étude du rôle du calcium :

- L'identification des sites acides d'adsorption est complexifiée par la composition des systèmes, qui dans certains cas présentent des espèces  $\text{CaO}$  dispersées en surface, ce qui peut influencer les propriétés acido basiques des surfaces considérées<sup>7, 16</sup>.
- On peut aussi envisager que les cations n'interviennent pas en tant que tels comme sites d'adsorption, mais qu'ils puissent influencer la réactivité de la surface par effet induit en modulant la force des sites basiques voisins<sup>17</sup>. Ce type de considérations pourrait expliquer l'influence des substitutions cationiques, notamment par du strontium au sein des HAps<sup>18, 19</sup>. Dans ce cas de figure, en dépit de cations non accessibles en surface (plutôt localisés en sub surface), on peut attendre un impact des cations sur la sélectivité des réactions.

### **Paramètres clés contrôlant l'exposition du calcium en surface**

Le déficit en calcium pourrait être lié à une propriété du système HAps, à savoir, l'existence d'une dissolution incongruente<sup>20-23</sup> en phase aqueuse: la composition du précipité solide diffère de celle de la solution à l'équilibre, probablement en relation avec les processus

de précipitation/dissolution qui se produisent dans les milieux aqueux<sup>1, 22, 24</sup>. Ainsi, au cours de la synthèse, le précipité va interagir avec son environnement en solution, ce qui peut modifier sa composition originelle aux abords de sa surface. Ce processus pourrait se traduire par le développement d'un état métastable des précipités en contact de la solution aqueuse en équilibre entraînant la formation d'une couche en surface de composition différente de celle de cœur, tel qu'observé pour les apatites biomimétiques. Certains mentionnent que ces couches, qui contrôlent la dissolution des HAps, sont reliées à des HAps déficitaires en Ca<sup>1, 21</sup>. Opre<sup>25</sup> reporte la formation de couches non-stœchiométriques en surface. D'autres<sup>20</sup> décrivent qu'une hydroxyapatite stœchiométrique du point de vue de sa composition de cœur exposera ainsi une couche de surface sous stœchiométrique, et vice versa. Il a été évoqué qu'une telle altération de surface a principalement lieu à la fin de la préparation étant donné que c'est seulement la couche de surface qui est affectée<sup>26</sup>. Ces processus intervenant en solution peuvent évidemment intervenir au cours des étapes de précipitation, de maturation et pourraient être liés au pH de la solution<sup>26</sup>.

Ce type de processus qui intervient à l'interface solide-solution pendant l'étape de précipitation est également susceptible d'intervenir au cours des étapes ultérieures de lavage et de séchage qui sont peu ou mal décrites dans la littérature. Nous considérerons successivement l'influence de ces deux étapes sur l'accessibilité du calcium en surface dans leur ordre de mise en œuvre après les étapes de précipitation et de maturation, à savoir, le lavage puis le séchage. L'adsorption de CO suivie par infra rouge en mode transmission sera de nouveau utilisée pour évaluer l'influence des paramètres post synthèse sur l'accessibilité des ions calcium en surface.

## II-2 Mise en œuvre de différentes procédures de lavage

La littérature du domaine biologique ne s'attarde pas sur la description des processus de lavage, même si Rey et al.<sup>22</sup> et Smith et al.<sup>26</sup> soupçonnent un impact important de cette étape sur l'état final du matériau. Nous avons considéré trois procédures qui diffèrent par la méthode d'extraction du précipité solide de son milieu de synthèse et par son lavage. Pour garantir une même composition du cœur, une fraction du précipité issue du même batch de synthèse, la **HAp3** (conditions de précipitation décrites dans le **chapitre I**) est étudiée. On considèrera :

- 1) Une centrifugation (la méthode de séparation et de lavage classiquement utilisée jusqu'à ce stade de l'étude) qui nécessite un long temps de contact du précipité avec l'eau ultra pure de lavage (9000 rpm pendant 8 min, 3 fois) ce qui pourrait favoriser le phénomène de dissolution incongruente préjudiciable au contrôle de la composition en surface,
- 2) Une filtration sous vide, à priori moins invasive pour le matériau suivie d'un lavage à l'eau ultra pure du précipité à température ambiante,
- 3) Comme les processus de dissolution-précipitation peuvent dépendre de la température, nous avons reproduit la filtration sous vide en lavant avec de l'eau chaude à 80°C. Certains auteurs ont opté pour ce lavage pour des motivations différentes des nôtres: selon eux, un lavage à une telle température faciliterait l'élimination d'ions alcalins résiduels introduits dans leurs précurseurs<sup>16, 27</sup>.

Ces différentes fractions lavées de l'échantillon considéré sont ensuite séchées à 100°C dans une étuve sous air en mode statique puis traitées thermiquement à 350°C sous flux d'argon avant de suivre la procédure habituelle pour la caractérisation par adsorption de CO.

### II-3 Mise en œuvre de différentes procédures du séchage

Une fois l'échantillon lavé, l'étape de séchage, autrement dit l'étape d'élimination de l'eau à cette interface, pourrait elle aussi se révéler déterminante pour le contrôle de l'état de la surface. Peu d'attention a été prêtée à cette étape dans la littérature. La plupart décrivent un séchage classique dans l'étuve à 100°C, alors que quelques auteurs réalisent un séchage sous vide à 100°C<sup>28</sup>, les apatites synthétisées pour des applications biologiques étant quant à elle séchées à l'air à température ambiante.

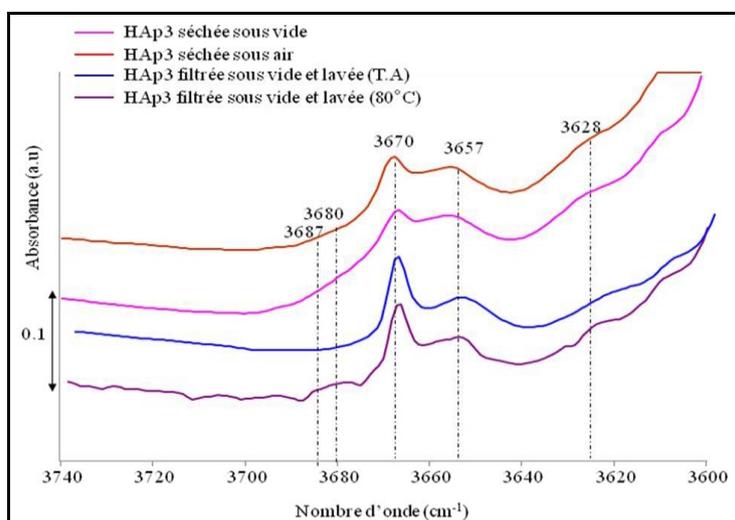
Nous avons là encore utilisé des fractions issues du batch de synthèse de la **HAp3** (après lavage classique par centrifugation). Nous avons procédé à deux méthodes de séchage :

- 1) Séchage à 100°C dans une étuve sous air en mode statique, protocole utilisé pour toutes les HAp précipitées mentionnées jusqu'alors dans ce travail,
- 2) Séchage à 100°C dans une étuve sous vide.

Préalablement à l'adsorption de CO, ces deux lots subissent l'enchaînement de la séquence habituelle: traitement thermique *ex-situ* à 350°C sous flux d'argon puis *in-situ* à 350°C sous vide.

#### II-4 Comparaison des matériaux séchés et lavés différemment

Les spectres infra rouge de la région des PO-H sont reportés sur la **figure III-6**. Ils présentent les bandes PO-H précédemment décrites, mais diffèrent par leur intensité globale. On peut aussi remarquer que certaines intensités relatives changent selon la procédure post-traitement utilisée : la contribution à  $3680\text{ cm}^{-1}$  (très impactée par l'adsorption de l'acétylène, **figure II-3**) est relativement plus intense pour la **HAp3 séchée sous vide** tandis que pour les **HAp3 lavées par filtration sous vide et séchées à l'air**, la bande à  $3670\text{ cm}^{-1}$  est encore plus exaltée que pour les autres échantillons. On note que la bande à  $3657\text{ cm}^{-1}$  ne semble pas être altérée par les différents traitements ce qui confirme son attribution massique et atteste que ces procédures affectent seulement la structure de la surface des matériaux.

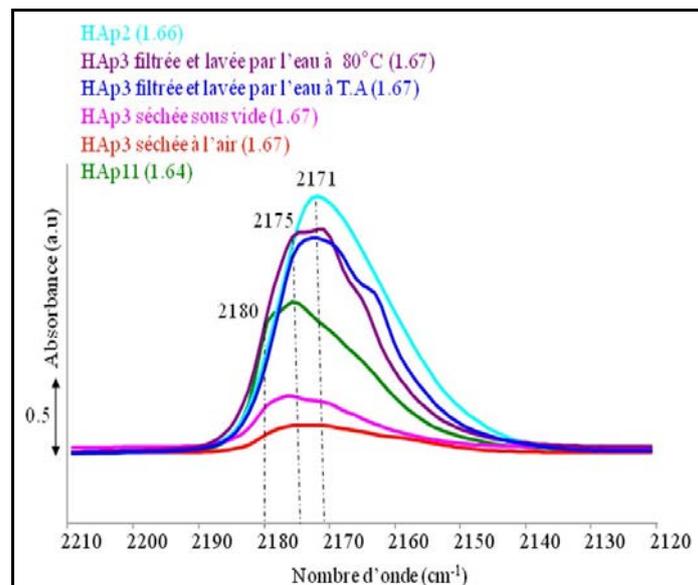


*\*Spectre HAp3 lavée par filtration sous vide à  $80^{\circ}\text{C}$  est un peu bruité*

**Figure III-6: Spectres absolus en FTIR sur des pastilles autosupportées de HAp3 séchées et filtrées différemment ( $\nu_{\text{PO-H}}$ )**

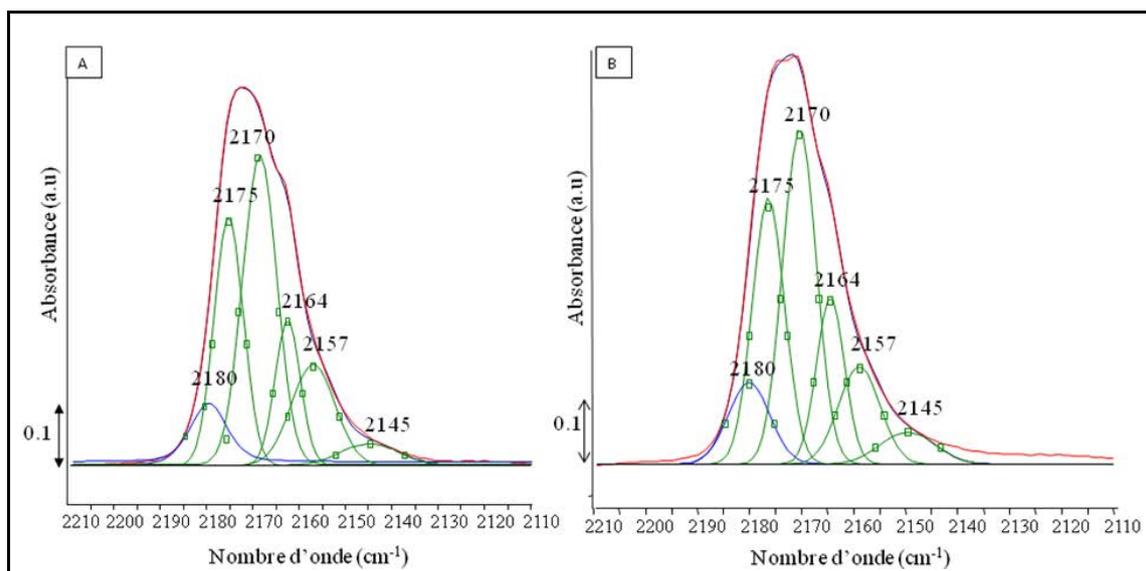
Par rapport à la procédure de référence réalisée jusqu'alors au laboratoire, à savoir le lavage par centrifugation et séchage à  $100^{\circ}\text{C}$  à l'air, les variantes mises en œuvre pour le lavage et le séchage ont des impacts plus ou moins perceptibles sur l'adsorption de CO (**figure III-7**). Dans tous les cas, les premiers incréments de CO conduisent à une bande centrée autour de  $2174\text{ cm}^{-1}$ , ce qui traduit une nouvelle fois des ions calcium peu accessibles probablement du fait de terminaisons qui restent riches en phosphates. Ceci est cohérent avec le spectre de la région des  $\nu_{\text{PO-H}}$  qui restent globalement similaires à ceux déjà obtenus (**Figure III-6**).

Les séries de spectres obtenus au cours des adsorptions d'incrément croissants de CO et au cours des étapes d'évacuation sont reportées en **annexe 12**. Toutefois, des différences apparaissent sur certains spectres après introduction de  $5.10^{-6}$  mol de CO. On observe que la forme de la bande multi-composante et la position des maxima varient avec les traitements post synthèse, en particulier du fait de la présence plus ou moins marquée d'un épaulement à  $2180\text{ cm}^{-1}$  qui traduit l'implication plus ou moins importante d'ions calcium dans le massif  $\nu_{\text{CO}}$  (**figure III-7**). Pour ce qui est du lavage, si on prend le spectre de l'échantillon lavé par centrifugation et séché à l'air comme référence (procédure habituelle), aucun changement très significatif n'intervient par la filtration sous vide et lavage à l'eau à température ambiante: (les ions  $\text{Ca}^{2+}$  ne sont clairement révélés qu'au cours de l'évacuation de CO, **annexe12**). Le spectre de l'échantillon filtré sous vide et lavé avec de l'eau chaude à  $80^{\circ}\text{C}$ , présente par contre un épaulement à  $2180\text{ cm}^{-1}$ . De même, pour ce qui est du séchage, le séchage à  $100^{\circ}\text{C}$  sous vide conduit à la formation d'un épaulement à  $2180\text{ cm}^{-1}$  absent pour un séchage à l'air. Cet effet du séchage décrit sur la **HAp3** a été reproduit sur un autre échantillon, la **HAp11** ( $\text{Ca/P}=1.64$ ) qui a été synthétisé suivant le même protocole de préparation que la **HAp1** mais a été séché à  $100^{\circ}\text{C}$  dans une étuve sous vide (figures correspondantes présentées en **annexe 12**). Notons que la **HAp2** est l'échantillon qui a la forme de la bande la plus symétrique attestant de l'accessibilité très faible du calcium en surface.



**Figure III-7:** Spectres différence FTIR après adsorption de  $5.10^{-6}$  mol de CO sur la surface des HAp lavés et séchés différemment (traités thermiquement à  $350^{\circ}\text{C}$ )

La décomposition du spectre à titre d'exemple sur la **figure III-8** dans le cas de la **HAp3** filtrée sous vide et lavée à T.A et de la **HAp3** filtrée sous vide et lavée à 80°C illustre l'effet de convolution des contributions relatives aux CO adsorbé sur les PO-H et sur  $\text{Ca}^{2+}$  qui influence la position du maximum de l'enveloppe multi-composante (**figure III-7**). Les décompositions des spectres des autres échantillons sont rassemblées en **annexe 13**.



**Figure III-8: Décomposition des bandes du CO en interaction avec la surface (après adsorption de  $5 \cdot 10^{-6}$  mol de CO) de la (A) HAp3 filtrée sous vide et lavée à T.A et (B) HAp3 filtrée sous vide et lavée à 80°C**

On remarque que du point de vue des concentrations absolues (en unités arbitraires) (**tableau III-1**), en accord avec les intensités globales des spectres présentés dans la **figure III-7**, les échantillons peuvent être considérés deux à deux, selon la procédure de séparation par centrifugation d'une part ou par filtration sous vide d'autre part. Il apparaît ainsi que pour la première catégorie, la quantité de calcium dosée par le CO est augmentée par un séchage sous vide tandis qu'au sein de la seconde, c'est le lavage à chaud qui favorise l'augmentation de la teneur en calcium. Pour ce qui est des PO-H, la concentration totale des PO-H évalué par adsorption de CO est très augmentée pour les échantillons lavés par filtration sous vide et la **figure III-6** indique qu'en particulier c'est la composante  $\nu_{\text{PO-H}}$  à  $3680 \text{ cm}^{-1}$  qui croît le plus en relatif par rapport aux échantillons lavés par centrifugation. Cependant, l'origine des intensités globales très supérieures obtenues selon ces deux catégories n'a pu être expliquée pour l'instant.

Comme il nous importe d'évaluer l'accessibilité des ions calcium par rapport à celle des groupements PO-H, on considèrera donc les rapports des aires relatives aux bandes du CO adsorbé sur ces deux familles de sites acides.

**Tableau III-1 : Concentrations en ions Ca<sup>2+</sup> et PO-H à la surface des HAp en unités arbitraires et évolution des rapports de concentrations d'après l'adsorption de CO à 77 K et les analyses XPS**

HAp (Ca/P)	Rapport des aires $\nu(\text{CO-Ca})/\nu(\text{CO-PO-H})$	Aire $\nu(\text{CO-Ca})$ (u.a.)	Aire $\nu(\text{CO-PO-H})$ (u.a.)	Ca/P (XPS)
HAp2 (1.66)	0,90	2,60	28,75	1,30
HAp3 lavée par centrifugation puis séchée à l'air (1.67)	0,12	0,44	3,27	1,30
HAp3 lavée par filtration à T.A puis séchée à l'air (1.67)	0,10	2,32	24,3	1,32
HAp3 lavée par filtration à 80°C puis séchée à l'air (1.67)	0,17	3,56	21,9	1,32
HAp3 lavée par centrifugation puis séchée sous vide (1.67)	0,24	1,23	5,23	1,34
HAp11 (1.64)	0,34	3,17	9,29	1,32

Là encore, faute des coefficients d'extinctions molaires, on ne peut pas atteindre le rapport des concentrations surfaciques Ca/PO-H par analyse de ces spectres infra rouge et seules les évolutions relatives de ce rapport peuvent être décrites. D'après le **tableau III-1**, le classement mentionné plus haut quant à l'aptitude à générer une bande à 2180 cm<sup>-1</sup> après introduction de 5.10<sup>-6</sup> moles de CO dans la cellule infra rouge, coïncide avec l'évolution des concentrations relatives Ca/PO-H en surface évaluées par la décomposition des spectres: **HAp3 lavée par centrifugation puis séchée sous vide > HAp3 lavée par filtration à 80°C puis séchée à l'air > HAp3 lavée par centrifugation puis séchée à l'air > HAp3 lavée par filtration à T<sub>am</sub>°C puis séchée à l'air**. En dépit du peu de précision de l'analyse surfacique déterminée par XPS, du fait de l'épaisseur de la couche sondée (~10 nm), l'échantillon le plus enrichi en calcium d'après l'étude infra rouge (séchage sous vide) est aussi celui qui présente le rapport Ca/P le plus élevé selon l'analyse XPS.

## II-5 Généralisation : influence de l'eau à l'interface solide-liquide

Ainsi, l'état de la surface est légèrement modifié à la fois par la procédure de lavage et de séchage, probablement en relation avec des processus de dissolution à l'interface solide/liquide qui sont dépendants des conditions opératoires. Pour ce qui est du lavage, le changement de pH de la solution de lavage (eau ultra pure) par rapport à celle de la solution mère (on rappelle que le pH mesuré en fin de synthèse à 80°C est 8,2 et 9,7 après retour à température ambiante) pourrait être à l'origine du processus. Ceci pourrait peut-être expliquer que la température de l'eau de lavage influence la composition de surface.

Cet effet de température est également primordial au moment du séchage. Même si nous n'avons pas exploré différentes température de séchage, mais jouer sur son atmosphère, le traitement sous vide est plus drastique que celui réalisé à l'air. Ainsi, les conditions d'élimination de la couche d'eau influencent l'état final de la surface du matériau.

Cet effet pourrait être rapproché d'un phénomène observé par l'analyse thermique (ATD-ATG) et déjà mentionné dans la littérature<sup>29, 30</sup>: outre la perte de masse observée avant 350°C sur la courbe ATG de l'échantillon séché sous vide, (**figure III-9 A**) qui est liée à la désorption de l'eau et est classiquement associée à un processus endothermique sur la courbe ATD, un processus exothermique est observé à une température plus basse ( $T < 100^\circ\text{C}$ ) (**figure III-9 B**). Ce phénomène exothermique rendrait compte d'un processus de structuration de surface associé à la déshydratation du matériau<sup>30</sup>.

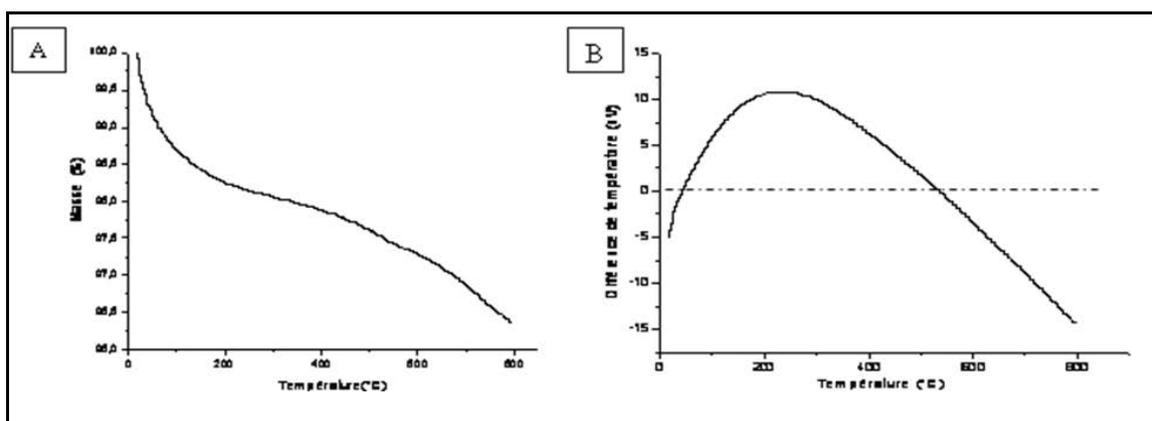
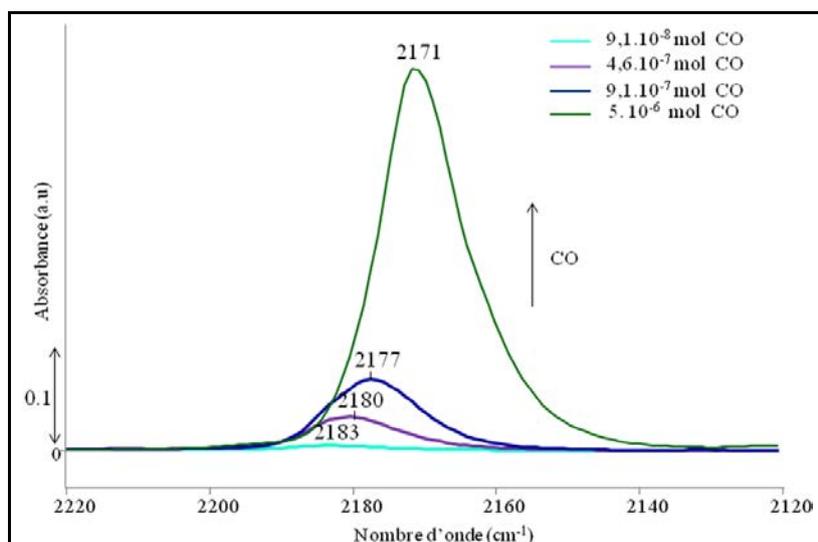


Figure III-9 : Courbes (A) ATG et (B) ATD de la HAp3 séchée sous vide (annexe 14)

Par ailleurs, une telle structuration de la surface liée à la désorption d'eau peut être mise en perspective d'une étude rapportée par Bertinetti et al.<sup>31</sup> dans laquelle ils ont étudié des cycles d'adsorption et de thermo-désorption d'eau sur la surface d'hydroxyapatite.

Ils ont rendu ces cycles responsables d'une modification de l'accessibilité des ions calcium en surface, ce qu'ils ont attribué à des processus de relaxation de la surface déshydratée qui favoriserait dans la procédure mise en œuvre un enfouissement des ions calcium en sous-surface.

On mentionnera ici que l'interaction avec l'eau est effectivement primordiale sur la quantité de calcium accessible à l'adsorption de CO en surface. En effet, on notera que cette accessibilité est modifiée de façon importante au cours des expériences d'échanges isotopiques qui requiert des cycles d'adsorption-désorption d'eau<sup>29</sup> H<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>O : la surface non modifiée qui a subi uniquement un prétraitement à 350°C se comporte vis-à-vis de l'adsorption de CO comme les échantillons présentés dans ce travail (bande de CO adsorbé sur le calcium clairement révélée uniquement à la désorption). Mais une fois que la surface a été deutérée par plusieurs cycles d'adsorption-désorption (et comporte une petite quantité résiduelle d'eau en surface) permet de révéler la présence d'ions calcium dès les premiers incréments de CO adsorbés (**figure III-10**).



**Figure III-10 : Spectres FTIR différence dans la région des  $\nu_{CO}$  au cours de l'étape d'adsorption à 77K de CO sur une HAp deutérée par plusieurs cycles d'adsorption-désorption**

## II-6 Réactivité catalytique des HAp à différentes teneurs en Ca<sup>2+</sup>

La question qui se pose à présent est celle de l'impact de ces différences en termes d'accessibilité des cations Ca<sup>2+</sup> en surface sur le comportement catalytique des HAp. On tient à préciser que les matériaux considérés présentent tous une quantité limitée de calcium en surface et qu'aucun d'entre eux ne peut être décrit comme ayant des terminaisons riches en

calcium. On peut envisager deux types d'influence pour les cations calcium sur la réactivité catalytique : **i)** implication comme composante du site actif et/ou, **ii)** effet induit sur la force des sites basiques, comme nous l'avons suggéré dans des travaux antérieurs<sup>18</sup>. Cet effet induit n'est cependant pas conditionné à la présence de cations calcium accessibles en surface pour l'adsorption de réactifs et pourrait aussi intervenir pour des cations calcium localisés en sub-surface, mais très proches des groupements OH ou O<sup>2-</sup> des PO<sub>4</sub> basiques. Aussi, dans cette section, nous discuterons comment l'accessibilité plus ou moins grande des cations calcium vis-à-vis de l'adsorption d'une petite molécule, exprimée par l'évolution du rapport des aires des contributions  $v_{(CO-Ca)}/v_{(CO-PO-H)}$  (**tableau III-1**) peut influencer la nature et le fonctionnement des paires acide-base potentiellement actives.

Pour ce faire, nous considérons la réactivité basique en conversion du MBOH des **HAp3** ayant subi des étapes post synthèse différentes ainsi que de la **HAp11** (séchage sous vide). On a également étudié l'influence de la modulation d'accès aux ions calcium sur le niveau de conversion de la réaction de conversion de l'éthanol. Les conditions de mise en œuvre des réactions sont celles déjà décrites dans le **chapitre I**. On précise également qu'aucun changement de surface spécifique n'est intervenu du fait de ces variantes des étapes post- synthèse.

Les conversions (%/m<sup>2</sup>) en MBOH et en éthanol reportées dans le **tableau III-2** révèlent que la réactivité basique de **HAp3** est impactée par les procédures de lavage ou de séchage utilisées. Ainsi, lorsque que le calcium est accessible en surface, il peut intervenir dans la réaction. Le lavage à T.A par filtration ainsi que le séchage sous vide (échantillons pour lesquels l'accessibilité au calcium est la moins et la plus élevée respectivement), conduisent aux surfaces les plus et moins actives, respectivement, et ce pour les deux réactions. Il semble donc que, contrairement aux idées reçues<sup>6</sup>, l'enrichissement en calcium par rapport aux PO-H n'est pas favorable à la conversion.

Dans le cas de la conversion basique du MBOH, réaction plus simple de celle de la conversion de l'éthanol, le site actif est une paire acide-base. D'après les résultats mentionnés dans les précédents chapitres, le site basique le plus probable est un groupement OH basique superficiel. La modulation de la teneur en calcium accessible permet donc d'appréhender le rôle de la nature de l'acide impliqué dans le fonctionnement de la réaction, Ca/OH et/ou PO-H/OH. L'effet inhibiteur de la présence de calcium en surface oriente plutôt vers un fonctionnement plus optimal d'une paire PO-H/OH par rapport à une paire Ca/OH.

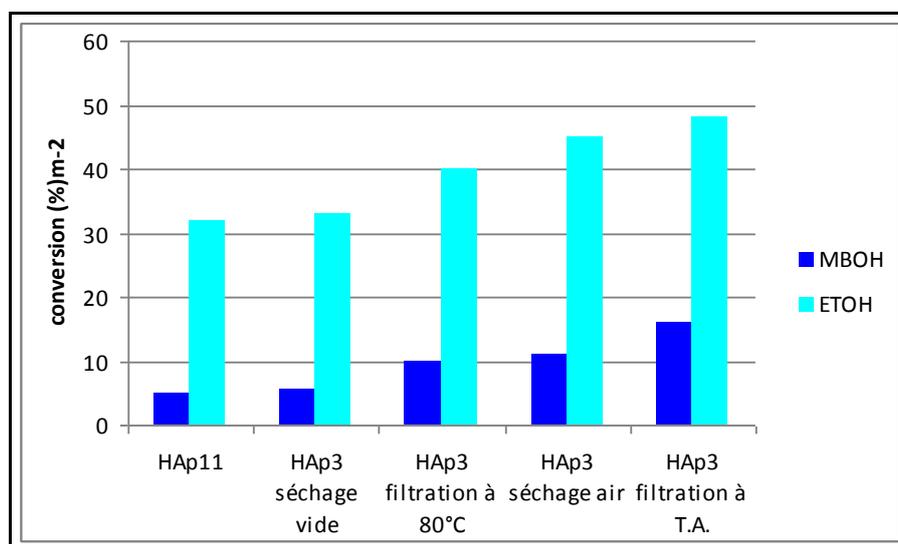
Le calcium étant un site acide plus fort que les PO-H, lorsqu'il est présent en surface il pourrait stabiliser l'intermédiaire anionique trop fortement et s'avérer être un facteur limitant pour la réactivité : la fréquence de rotation sur la paire PO-H/OH serait plus grand que celui sur la paire Ca/OH. En cohérence, on rappelle que tous les échantillons considérés ici qui ont tous, d'après la **figure III-7**, plus de cations calcium accessibles que la **HAp2**, présentent un niveau de conversion en MBOH très inférieur à celui reporté pour cet échantillon dans le **chapitre I** ( $CONV_{MBOH}$  par  $m^2 = 70\%$ ).

**Tableau III-2 : Influence des rapports des concentrations des  $Ca^{2+}$  et PO-H en surface sur les conversions en MBOH et en ETOH ainsi que sur les sélectivités et rendement en butanol**

HApS (Ca/P)	Aires $\nu(CO-$ $Ca)/\nu(CO-$ $PO-H)$	Conversion MBOH %/m <sup>2</sup> (brute%)	Conversion ETOH%/m <sup>2</sup> (brute%) *	Sél. en butanol/ acétaldéhyde %*	Rdt en Butanol %*
HAp3 lavée par centrifugation puis séchée à l'air (1.67)	0,12	11 (5,5)	45 (45)	26/7	11,7
HAp3 lavée par centrifugation puis séchée sous vide (1.67)	0,24	5,4 (2,7)	33 (33)	30/9	9,9
HAp3 lavée par filtration à $T_{am}$ °C puis séchée à l'air (1.67)	0,10	16 (8)	48 (48)	34/5	16,3
HAp3 lavée par filtration à 80°C puis séchée à l'air (1.67)	0,17	10 (5)	40 (40)	28/8	11,2
HAp11 (1.64)	0,34	5 (3,9)	32 (50)	30/6	15

\* Données prises après 2 min de l'analyse ( $T_R = 350^\circ C$ ,  $\tau = 37$  g<sub>catal</sub>·h/mol<sub>éthanol</sub>)

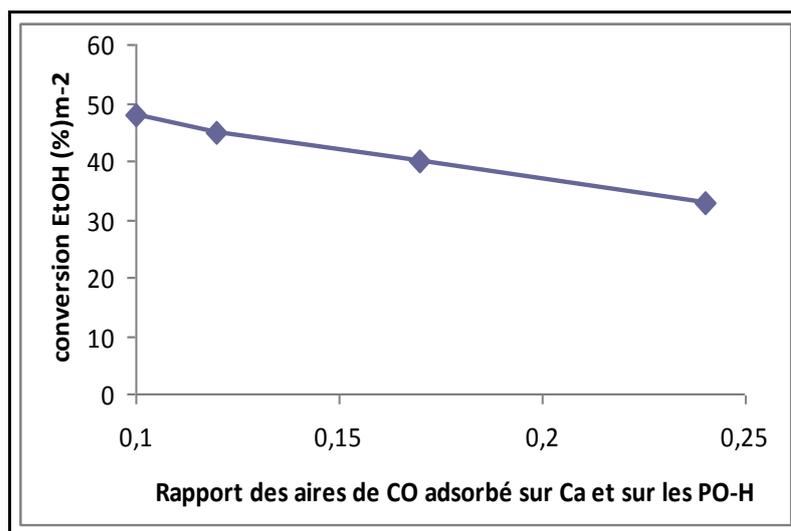
Par ailleurs, on a mentionné une assez bonne corrélation entre les taux de conversion des deux réactions dans le **chapitre I (figure I-29)** au sein d'échantillons uniquement caractérisés au niveau massique et pour lesquels la concentration en OH de cœur différait. Ici, non seulement le classement entre les échantillons reste identique pour les deux réactions (**Tableau III-2**), mais la corrélation semble être encore plus nette (**figure III-11**), probablement car la série d'échantillons est plus homogène, la plupart d'entre eux étant issus d'un même batch de précipitation. Comme expliqué plus haut, du fait de l'impact très négatif de la présence de calcium sur le taux de conversion en MBOH, contrairement à la tendance reportée dans la **figure I-29**, ici c'est la conversion en éthanol qui est supérieure à celle en MBOH. Ceci pourrait signifier que la présence de calcium aurait un effet moins drastique dans le cas de la réaction de l'éthanol.



**Figure III-11: Corrélation des niveaux de conversion en MBOH et en ETOH pour des HAp présentant des taux de cations calcium accessibles croissants**

Comme dans le cas du MBOH, la diminution de la conversion en éthanol avec la teneur croissante en cations calcium accessibles en surface oriente vers le fonctionnement d'une paire unique PO-H/OH (ou de plusieurs paires de ce type, selon l'implication de différents types de PO-H en absence de calcium accessible en surface, **HAp2** par exemple). Alors que lorsque le calcium est accessible, même en faible quantité, une compétition d'adsorption entre la paire PO-H/OH et la paire Ca/OH entraîne une diminution de la conversion. La **figure III-12** représente l'influence de l'évolution du rapport entre le nombre des sites acides de Lewis et des sites acides de Brønsted sur le niveau de conversion en éthanol.

Soit c'est la force acide supérieure du calcium qui explique une plus grande rétention de l'intermédiaire anionique, soit l'implication d'une acidité de Lewis versus une acidité de Brønsted modifie le fonctionnement du catalyseur du point de vue du chemin réactionnel suivi. L'incidence de la teneur en calcium accessible sur la sélectivité des produits de la réaction sera discutée dans le chapitre suivant.



**Figure III-12 : Influence de l'évolution du rapport entre le nombre de sites acides de Lewis et acides de Brønsted évalué par adsorption de CO à 77 K sur le niveau de conversion en éthanol des HAp**

A ce stade, il est plus délicat de commenter les sélectivités des produits à des niveaux de conversion absolue différents en ETOH. Cependant, alors même que sur une série homogène d'échantillons, on aurait pu s'attendre à ce que la **HAp3 séchée sous vide** qui convertit moins l'éthanol que la **HAp3 filtrée sous vide et lavée à T.A** soit plus sélective en butanol (moins de réactions secondaires en jeu), c'est le contraire qui est observé (30% versus 34% respectivement, **tableau III-2**). Ainsi, il semble que la présence du Ca en surface de la **HAp3 séchée sous vide** (versus **HAp3 filtrée sous vide et lavée à T.A**) a un effet négatif sur la production du butanol (rendement en butanol plus petit en présence de calcium, 9.9 contre 16.3 respectivement, **tableau III-2**). Ceci peut laisser à penser que la présence de Ca en surface n'est pas vraiment favorable à la formation du butanol et oriente plus vers un rôle plus favorable des sites PO-H de surface pour sa production.

On peut aussi noter que la sélectivité en éthylène reste toujours très limitée (sélectivité maximum de 5%), même quand l'accessibilité des ions calcium augmente (on rappelle pour comparaison que le CaO produit des quantités assez importantes d'éthylène<sup>6</sup>).

**A retenir :** L'accessibilité et la teneur relative des sites acides de Lewis  $\text{Ca}^{2+}$  (versus PO-H) dépendent des conditions spécifiques de préparation, et notamment des processus intervenant à l'interface solide-liquide. Les étapes post précipitation comme le lavage et le séchage viennent moduler le déficit d'accessibilité des ions calcium en surface.

On retiendra qu'un lavage par filtration sous vide à chaud et surtout le séchage sous vide favorisent l'exposition d'ions calcium en extrême surface (accessible à l'adsorption de molécule sonde).

Ces modifications de l'état de la composition de la surface sont à rapprocher des processus de structuration et de relaxation en surface mis en évidence lors de l'élimination de l'eau physisorbée ou encore au cours de cycles d'adsorption-désorption d'eau.

La présence de calcium en surface diminue les conversions en MBOH et en éthanol. Le calcium entre en compétition avec les sites PO-H comme partenaire acide au sein de la paire acide-base active. Il semble que la paire acide base PO-H/OH est plus performante en termes de conversion, sélectivité et rendement en butanol.

### III-Impact des conditions du traitement thermique

#### III-1 Effet de la température du traitement thermique

Usuellement en catalyse, l'état de surface du catalyseur est fixé par un traitement thermique post synthèse qui vise d'une part à éliminer les adsorbats de la surface, notamment en catalyse basique (désorption d'eau et de  $\text{CO}_2$ ), et d'autre part à limiter la perte de surface spécifique par frittage. Jusqu'à ce stade d'avancement de l'étude, toutes les HAp ont été traitées thermiquement à  $350^\circ\text{C}$  sous flux contrôlé d'argon. Cette température a été fixée car elle permet l'obtention d'une phase a priori pure, de structure bien définie, on se situe bien au delà des risques de décomposition thermique en d'autres phases de phosphates de calcium cristallins, on limite le frittage des particules et on conserve donc une surface spécifique raisonnable. Enfin, cette température constitue un minimum compte-tenu de la gamme de température de mise en œuvre du catalyseur dans la réaction de Guerbet.

Néanmoins, pour diverses raisons liées aux applications et également pour tenter de modifier le nombre et/ou la nature des PO-H superficiels, susceptibles d'intervenir dans les propriétés de surface en tant que sites acides de Brønsted, la **HAp6** ( $\text{Ca/P}=1.65$ ) a été traitée thermiquement à la température de  $600^\circ\text{C}$  sous flux d'argon à l'issue de l'étape de séchage à l'air.

Nous allons comparer les spectres enregistrés à 50°C avant le début du chauffage (50°C initial) avec ceux enregistrés après retour à 50°C (50°C final). A l'issue des deux traitements thermiques mis en œuvre soit à 350°C, soit à 600°C, une normalisation par rapport aux bandes de combinaison des PO<sub>4</sub> est effectuée pour s'affranchir de la variation de la quantité de matière introduite dans les différentes expériences.

### III-1-1 Influence de la température sur le spectre DRIFT

Examinons les spectres DRIFT dans chaque zone:

#### Carbonatation

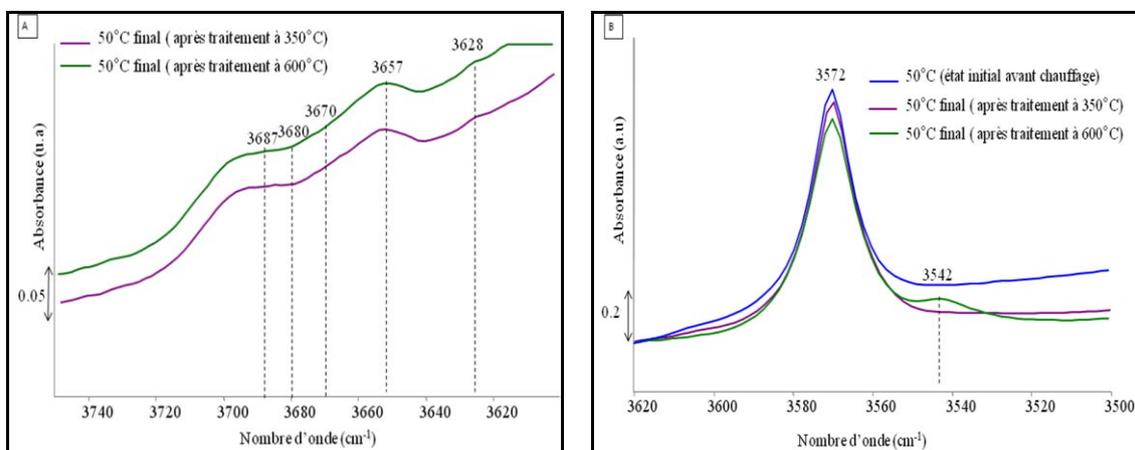
Selon la **figure I-17** du **chapitre I**, à 600°C les carbonates de cœur de type B se décomposent en se transformant transitoirement en carbonates de type A selon un mécanisme proposé par Holcomb et al<sup>32</sup>. Mis à part cet enrichissement relatif en carbonates de type A, le matériau présente moins de carbonates de surface à 600°C (diminution de l'intensité des bandes caractéristiques à 1485 et 1385 cm<sup>-1</sup>) par rapport à celui traité thermiquement à 350°C.

#### Hydroxylation et PO-H

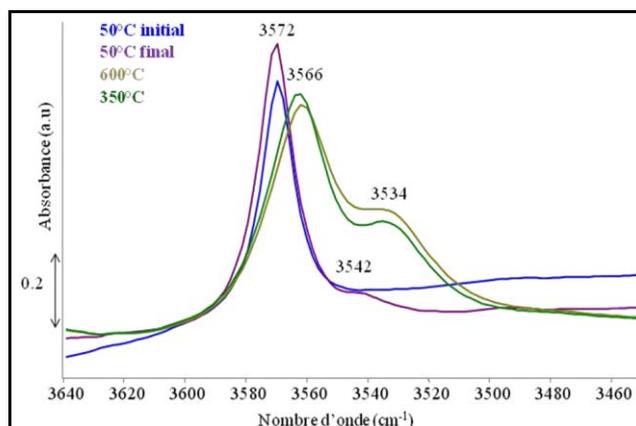
Par rapport à l'état initial de la surface enregistré à 50°C, une modification importante intervient dans la région des  $\nu_{OH}$  au cours des traitements thermiques. Les bandes PO-H deviennent plus visibles et moins larges après un traitement thermique à 350°C et 600°C à cause de l'élimination de l'eau physisorbée en interaction avec les PO-H par des liaisons hydrogènes. Il n'existe cependant pas de modifications significatives dans la région des  $\nu_{PO-H}$  entre les intensités relatives des différentes contributions de surface (3628, 3670, 3680 et 3687 cm<sup>-1</sup>) ni de cœur (3657 cm<sup>-1</sup>) du fait du passage à une température supérieure à 350°C (**figure III-13, A**). Ce dernier résultat confirme l'absence de transition de phase irréversible et l'absence de condensation d'espèces HPO<sub>4</sub> de cœur en groupement pyrophosphates (P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) dans ces conditions<sup>33,34</sup>.

Néanmoins, l'augmentation de la température conduit à la diminution de l'intensité de la bande à 3572 cm<sup>-1</sup> (caractéristique des OH structuraux et de la fraction de ces OH émergeant à la surface) au profit d'une nouvelle bande à 3542 cm<sup>-1</sup> (**figure III-13, B**). Cette diminution de l'intensité de la bande à 3572 cm<sup>-1</sup> (déplacée vers 3566 cm<sup>-1</sup> sous l'effet de la température) est aussi visible sur les spectres enregistrés à 350°C et à 600°C (**figure III-14**). On rappelle qu'en absence d'une modification de l'échantillon, l'intensité de la bande devrait augmenter avec la température.

Compte-tenu de la double origine massique et surfacique des OH alimentant cette bande, on peut s'interroger si la modification est limitée à la surface ou si au contraire, elle touche aussi le cœur.



**Figure III-13: Spectres absolus DRIFT de HAp6 enregistrés à 50°C (A) dans la région des  $\nu_{PO-H}$  après un traitement thermique à 350°C et 600°C sous flux d'argon et (B) dans la région des  $\nu_{OH}$  avant et après ces traitements**



*La ligne de base du spectre initial à 50°C n'est pas redressée à cause de la bande large (3000-3500  $cm^{-1}$ ) de l'eau physisorbée qui disparaîtra en chauffant*

**Figure III-14 : Spectres absolus DRIFT de HAp6 enregistrés à différentes températures : 50°C, 350°C, 600°C et 50°C (à l'issue de l'étape de refroidissement : 50°C final) sous flux d'argon (région des  $\nu_{OH}$ )**

En se basant sur la diminution notable de l'intensité de la bande à 3572  $cm^{-1}$ , la bande à 3542  $cm^{-1}$  (déplacée vers 3534  $cm^{-1}$  sous l'effet de la température) semble ne pas pouvoir être imputée uniquement à des OH de surface, le cœur du matériau est impacté par les modifications induites par la température. Dans le **chapitre I**, on a mentionné que la modification est réversible, après un traitement à 350°C, la bande à 3542  $cm^{-1}$  formée sous

l'effet du traitement thermique disparaît après retour à température ambiante au bénéfice de la contribution initiale à  $3572\text{ cm}^{-1}$ . D'après l'intensité résiduelle de la bande à  $3542\text{ cm}^{-1}$ , le processus semble toutefois moins complètement réversible après le passage à  $600^\circ\text{C}$ .

### III-1-2 Origine de la bande à $3542\text{ cm}^{-1}$

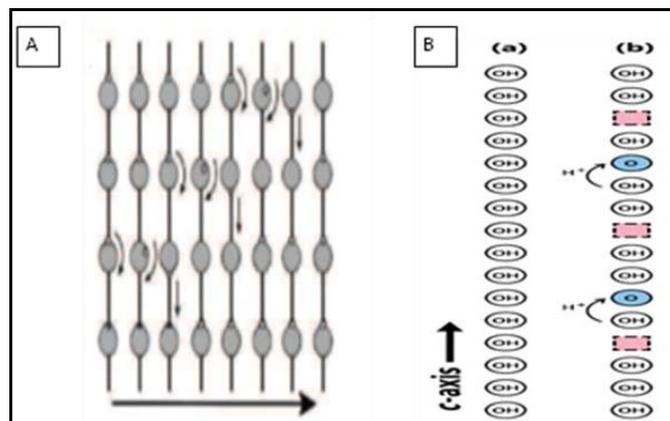
Cette bande à  $3542\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à des OH au sein de colonnes dont l'environnement proche a été modifié par le traitement thermique. Plusieurs hypothèses peuvent être émises à cet égard:

- 1) Cette bande pourrait être associée aux OH de colonnes qui seraient perturbés par les carbonates de type A qui enrichissent le cœur du matériau sous l'effet thermique (du fait de la décomposition de carbonates de type B) ce qui peut modifier et provoquer la distorsion de leurs structures locales. Le caractère réversible de la transformation à l'origine de la modification des deux bandes n'est cependant pas compatible avec un changement lié à la modification des carbonates.
- 2) Elle pourrait être associée aux OH de colonnes localisés sur une autre face exposée en surface de composition chimique différente. Cette proposition ne peut pas être retenue car aucune modification de morphologie n'intervient après le traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$ . Là encore, il ne pourrait pas s'agir d'un processus réversible.
- 3) Bertinetti et al.<sup>31, 35</sup> supposent que la diminution de la bande à  $3572\text{ cm}^{-1}$  est due à une déshydroxylation suite à un phénomène de condensation des OH<sup>-</sup> des colonnes et que la bande à  $3542\text{ cm}^{-1}$  serait due à un couplage des deux oscillateurs OH<sup>-</sup>. La bande à  $3542\text{ cm}^{-1}$  est détectée dès partir de  $175^\circ\text{C}$  ce qui a poussé Opre<sup>25, 36</sup> à proposer qu'elle est corrélée à l'orientation des OH des colonnes qui gouverne la transformation des hydroxyapatites de la phase monoclinique à la phase hexagonale. En effet, dans le cas d'une HAp de structure hexagonale, les protons des OH sont aléatoirement localisés en position supérieure (top) ou inférieure (down) par rapport à l'anion oxyde O<sup>2-</sup>. En revanche, 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 des deux colonnes adjacentes sont orientés dans des directions opposées<sup>37-39</sup>. Si ce processus est bien réel et est avéré par la présence de deux signaux en RMN du proton d'égale intensité,<sup>40</sup> une distinction entre les deux catégories d'OH par IR ne devrait pas se manifester par des signaux d'intensités relatives aussi inégales.

Ainsi, aucune de ces propositions ne nous paraît satisfaisante. C'est pourtant autour de ce dernier type de considérations qu'il nous est apparu intéressant d'approfondir. En effet, il est exact que l'orientation des OH, qui jouent le rôle des dipôles<sup>41</sup>, constitue la première étape (création d'un désordre dans la structure<sup>42</sup>) qui amorce un processus de transition de la phase vers 200°C, mais aussi un autre propriété d'origine plus dynamique, à savoir la conduction ionique par les protons le long des colonnes d'OH<sup>38, 43</sup>. Comme reporté par plusieurs auteurs<sup>43, 44</sup> et notamment Liu et al.<sup>44</sup>, l'effet thermique (dès 200°C-250°C) active la migration des protons mobiles au sein des colonnes d'OH orientées selon l'axe c. La présence des défauts tels que les lacunes et les interstices est généralement le point clé des propriétés de conduction. Cette propriété physique des HAps dépend de la concentration des lacunes en proton au sein de la structure<sup>45</sup>.

Deux variantes de mécanismes sont proposées dans la littérature :

- 1) Comme schématisé sur la **figure III-15**, le processus d'orientation des dipôles fait qu'un proton d'un groupement OH de colonne pivote autour de l'anion O<sup>2-</sup> de cet hydroxyle pour occuper par la suite soit la position supérieure ou inférieure (par rapport à O<sup>2-</sup>) ; lorsque ce dipôle est voisin d'un site présentant une lacune de proton (un site O<sup>2-</sup>), le proton peut alors migrer pour combler cette lacune. Le proton se déplace alors en continu tout au long des sites OH<sup>-</sup> et O<sup>2-</sup> dans les canaux orientés selon l'axe c. Cette migration des protons est favorisée grâce à l'absence des interactions hydrogène entre les OH de la colonne<sup>46</sup> (la distance OH<sup>-</sup>..OH<sup>-</sup> est assez grande 0.334 nm<sup>47</sup>).

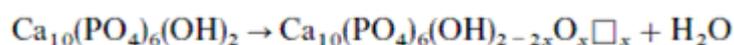


**Figure III-15: Mécanisme de conduction protonique proposé par (A) Nakamura<sup>41</sup> et (B) Horiuchi<sup>48</sup> : (a) les OH sont alignés selon l'axe c, (b) les lacunes d'OH<sup>-</sup> et des O<sup>2-</sup> induits par déshydratation + des sauts de protons**

- 2) Une alternative à ce mécanisme propose que le proton mobile puisse être piégé par l'oxygène des phosphates voisins pour former des  $\text{HPO}_4^{2-}$  du cœur<sup>41, 49-52</sup>. Dans ce cas, les groupements PO-H peuvent être impliqués dans des interactions de type liaison hydrogène avec les OH de colonne ce qui justifierait l'apparition de la bande à  $3542 \text{ cm}^{-1}$  au détriment de la diminution de l'intensité de la bande à  $3572 \text{ cm}^{-1}$ , en relation avec la consommation de quelques groupements OH des colonnes pour former les  $\text{O}^{2-}$ . On remarquera qu'un tel processus générerait une bande PO-H à  $100 \text{ cm}^{-1}$  plus élevée que les PO-H de cœur ( $3657 \text{ cm}^{-1}$ ). Surtout, là encore, comment expliquer la réversibilité du processus une fois le proton piégé par les groupements phosphates?

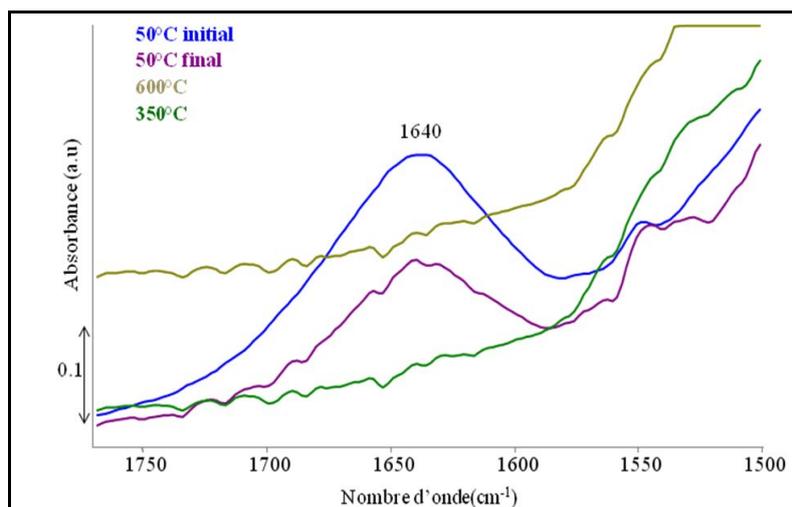
Quel que soit le mécanisme exact mis en jeu, nous pouvons proposer que la diminution de l'intensité de la bande à  $3572 \text{ cm}^{-1}$  à haute température serait liée à une consommation de quelques OH des colonnes au profit de la formation de groupements lacunaires en proton  $\text{O}^{2-}$  ( $\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H-O-H}$ ). Dans ce cas, la bande à  $3542 \text{ cm}^{-1}$  résulterait d'un phénomène de relaxation au sein de la colonne : certains anions oxydes  $\text{O}^{2-}$  générés seraient légèrement déplacés et pourraient alors susciter la création de liaison hydrogène avec les OH adjacents. Ceci est en accord avec la théorie qui énonce que les OH situés à basse fréquence ( $\nu_{\text{OH}} < 3700 \text{ cm}^{-1}$ ) sont les OH donateurs de liaison hydrogène par rapport aux OH isolés ( $\nu_{\text{OH}} > 3700 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>53</sup>. Il est à noter que dans la littérature, la bande à  $3542 \text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à des  $\text{OH}^-$  en interactions hydrogène avec  $\text{F}^-$  dans des apatites fluorés<sup>46</sup>.

On peut aussi souligner que ce processus de conduction ionique à l'origine de la formation d'anions  $\text{O}^{2-}$  pourrait *in fine* mener à la formation de la phase oxyapatite (OAP) ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ) de structure très proche de celle de l'hydroxyapatite, ces canaux ne contenant que des anions  $\text{O}^{2-}$ <sup>45, 54</sup>. La formation de cette phase à partir d'une HAp traitée à haute température sous atmosphère inerte ou sous vide secondaire, peut être formalisée par l'équation suivante :



Du fait que les HAps considérées ne sont traitées qu'à  $600^\circ\text{C}$  et que l'oxyapatite est très réactive à la présence de traces de vapeur d'eau, il est plus probable que le matériau prenne la forme d'une solution solide entre l'hydroxyapatite et l'oxyapatite appelée oxyhydroxyapatite.

En l'absence de la bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$  (**figure III-16**), caractéristique de la présence de l'eau physisorbée, nous pouvons supposer que l'eau formée par le processus se désorbe en phase gaz à cette température, ou se dissocie sur des paires acide-base de la surface. Par ailleurs, il est mentionné que la phase oxyapatite est métastable et que des traces d'eau suffisent à retrouver la phase initiale hydroxyapatite<sup>55</sup>.



**Figure III-16 : Spectres absolus DRIFT de HAp6 enregistrés à différentes températures : 50°C, 350°C, 600°C sous flux d'argon (région des  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ )**

Finalement, la bande à  $3542\text{ cm}^{-1}$  peut être considérée comme une indication indirecte de la formation des  $\text{O}^{2-}$ . La question qui se pose alors concerne la proportion de ces anions en surface et compte tenu de la réversibilité du processus en présence de trace d'eau, de leur présence stable à la température de la réaction.

**Au bilan**, la température du traitement thermique semble affecter l'état de carbonatation et d'hydroxylation de cœur et de surface. En effet, la **HAp6** traitée thermiquement à  $600^\circ\text{C}$  présente plus de carbonates de type A et moins de carbonates de surface. Une certaine mobilité des protons semble jouer un rôle non négligeable dans les processus observés: au dessus de  $200^\circ\text{C}$ , les protons des OH de colonnes vont devenir mobiles le long de l'axe c et à plus haute température ( $600^\circ\text{C}$ ) cette mobilité va résulter en la déshydratation d'une partie du matériau et la perte d'hydroxyles au profit d'anions oxydes suite à la formation d'un mélange de phase HAp/OAP. Ce phénomène pourrait être lié à la présence de la bande à  $3542\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à des OH de colonnes en interaction par des liaisons hydrogène avec les  $\text{O}^{2-}$  formés.

Ce processus est réversible après un traitement à 350°C puisqu'en revenant à 50°C (étape de refroidissement), les  $O^{2-}$  disparaissent au profit des OH. Par contre, la bande qui signe la présence d' $O^{2-}$  persiste après un traitement à 600°C.

On peut se demander si une fraction des  $O^{2-}$  résultant de la déprotonation d'une partie des OH émergeant en surface à 600°C, peut être exposée en surface des HAp. Il est donc possible que des modifications de la structure de cœur qui sont activées par l'élévation de la température puissent aussi impacter la nature des sites présents en surface et la réactivité en surface. En particulier, la formation du couple OH/ $O^{2-}$  et ses variations en termes de concentrations relatives sous l'effet des processus activés en température pourrait changer la force des sites basiques superficiels ( $O^{2-}$  est un site plus basique que les hydroxyles<sup>53, 56</sup>).

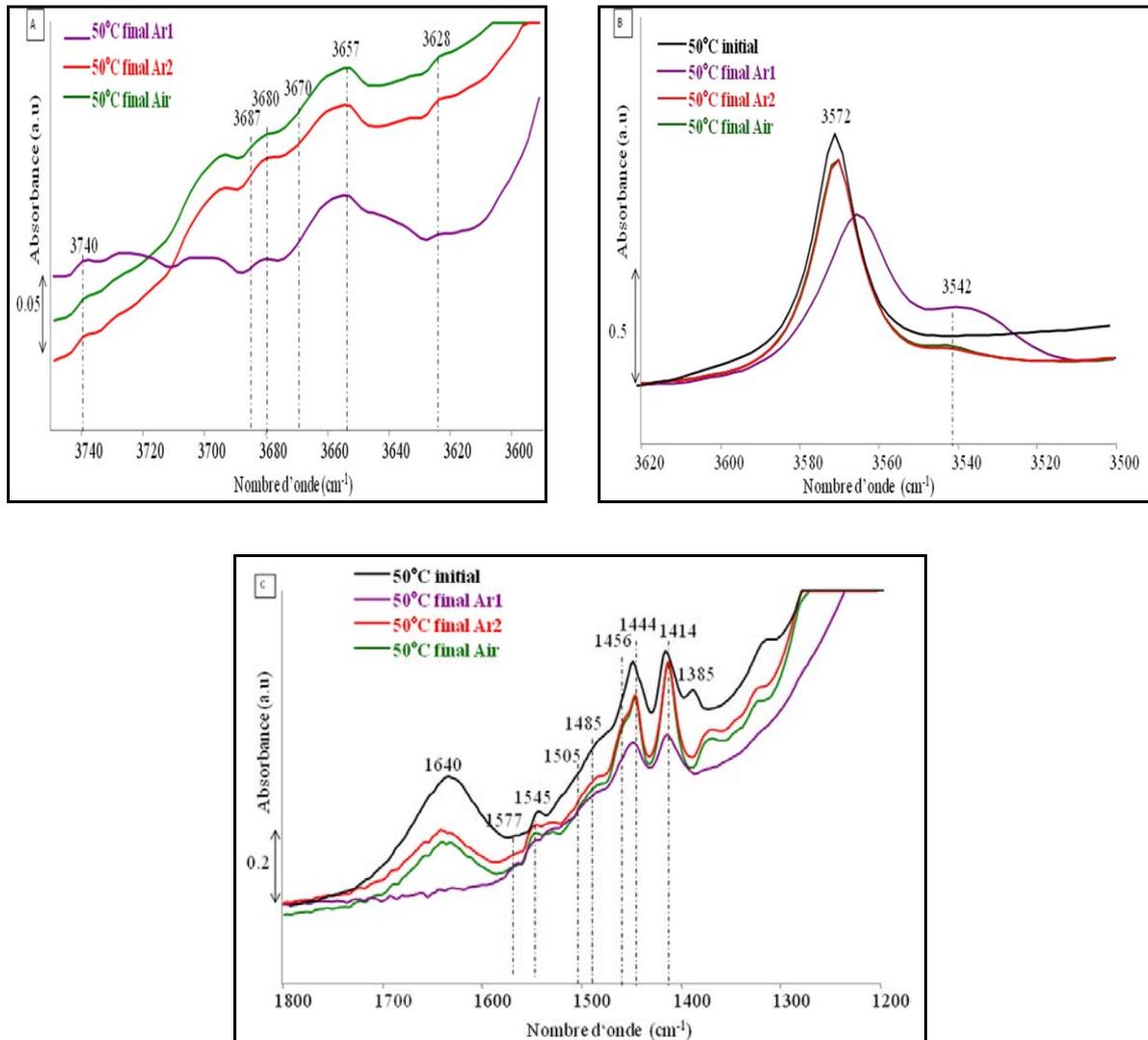
### III-2 Effet de l'atmosphère du traitement thermique

Dans ce contexte, nous pouvons imaginer que la présence des traces d'eau, présentes dans l'atmosphère en contact avec la surface de la HAp, limitera la diminution de la concentration des OH en surface. C'est ce qui a motivé l'étude de l'impact de la nature du gaz utilisé au cours de la procédure du traitement thermique.

Nous avons tenté d'étudier le rôle de la nature du flux de gaz du traitement sur l'état de surface et plus particulièrement sur les OH et les PO-H. Des spectres DRIFT de **HAp6** sont enregistrés suivant le profil de température mis en œuvre pour la reproduction de la procédure du traitement thermique à 350°C sous flux contrôlé des différents gaz considérés : air, argon1 et argon2 (le type d'argon utilisé classiquement pour nos matériaux et qui contient particulièrement plus de traces de vapeur d'eau (<40ppm) que l'argon1 (<3 ppm)). Il est à noter que la surface spécifique du matériau n'a pas été modifiée quelle que soit la nature de l'atmosphère utilisée. Par la suite, on ne pourra attribuer les modifications physico-chimiques observées (**figure III-17**) qu'aux seules modifications induites sur les sites de surface par les différentes propriétés des gaz utilisés.

Sur la base des spectres DRIFT, les formes des bandes sont les mêmes indépendamment du gaz utilisé, mais leurs intensités relatives diffèrent. Plus que la présence ou non d'oxygène (même comportement avec air et Ar2), il semble que les traces d'eau dans les gaz influencent l'état du matériau. En effet, la nature du gaz semble ne pas jouer sur le degré de protonation des  $PO_4$  de surface (autrement dit les concentrations relatives des PO-H, mais la teneur en eau moléculaire différente induit des déformations différentes des lignes de base (**figure III-17, A**)).

En revanche, il est manifeste que la concentration des espèces constitutives des colonnes, qu'il s'agisse de celles présentes dans le cœur et probablement de celles en surface, est affectée par la nature du gaz. L'intensité de la bande des OH structuraux à  $3572\text{ cm}^{-1}$  diminue (**figure III-17, B**) avec la teneur décroissante en traces d'eau présente dans le gaz de traitement.



**Figure III-17:** Spectres absolus DRIFT de HAp6 enregistrés à 50°C après un traitement thermique à 350°C sous différentes atmosphères: (A)  $\nu_{\text{PO-H}}$  (B)  $\nu_{\text{OH}}$  et (C) région des carbonates et de l'eau

En cohérence, l'intensité de la bande à  $3542\text{ cm}^{-1}$  est accrue sous Ar1. En effet, un faible taux d'humidité dans l'atmosphère limiterait le caractère réversible de la formation des  $\text{O}^{2-}$ , 44, 57, 58.

De même, les bandes relatives aux carbonates de type A (cf en particulier les bandes à 1414 et 1444  $\text{cm}^{-1}$ ) sont d'autant plus affectées par le traitement thermique quand le gaz comprend moins d'eau (**figure III-17 C**). Elles sont davantage affectées que les carbonates de type B. Par ailleurs, plus les taux d'humidité sont faibles dans le flux du gaz, plus l'intensité de l'eau moléculaire résiduelle et des contributions de surface de type hydrogénocarbonate (contribution large à 1640  $\text{cm}^{-1}$ ) décroît (**figure III-17 C**). Ceci pourrait être lié à une concentration moindre en OH basiques émergeant en surface. On peut aussi relever qu'en cohérence avec l'ensemble des modifications reportées ici sur la composition de cœur et de surface selon la nature et la pureté du gaz, la littérature rapporte que outre la température, la nature et la pureté des gaz,<sup>43, 44, 57, 58</sup> influencent le processus de conduction ionique (dont on a expliqué comment il est associé aux concentrations relatives OH/O<sup>2-</sup>).

Ainsi, ceci suggère que la proportion relative des O<sup>2-</sup> générés par le processus de conduction ionique à l'équilibre dépend de la teneur en eau dans le flux. Elle serait d'autant plus importante quand le gaz est sec, et ce, à la fois dans le cœur (proportion relative de la bande à 3542  $\text{cm}^{-1}$ ) et peut être aussi en surface comme le suggère la diminution de la contribution résiduelle des hydrogénocarbonates après le traitement thermique.

**Pour récapituler :** La stabilité des carbonates de cœur, notamment celle des carbonates de type A pour la gamme de température considérée (350°C), dépend de la nature du gaz utilisé. Le taux d'humidité des gaz doit être pris en considération car il participe à la modulation de la concentration relative du couple OH/O<sup>2-</sup> (en relation avec les intensités relatives des bandes à 3572/3542  $\text{cm}^{-1}$ ).

### III-3 Bilan

Les conditions du traitement thermique (température, atmosphère) peuvent jouer un rôle non négligeable dans la composition des HAps en termes de carbonatation et d'hydroxylation dans le cœur et en surface. Une température élevée du traitement thermique (600°C versus 350°C) tend à éliminer plus de carbonates de surface et à diminuer la concentration des OH des colonnes par déprotonation au profit de la formation d'une fraction de groupements lacunaires en proton O<sup>2-</sup> au sein de la structure. Le processus de conduction ionique dans le cœur le long des colonnes d'OH est un processus activé en température et dépend aussi des concentrations relatives en OH/O<sup>2-</sup>. Ce processus est aussi dépendant de la nature de l'atmosphère, et en particulier il est sensible aux traces d'eau présents dans les gaz qui

impactent le rapport  $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$ . De fait, une atmosphère pauvre en vapeur d'eau (argon1 versus air et argon2) modifie les concentrations relatives du couple  $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$  en stabilisant les espèces  $\text{O}^{2-}$  et limitant leur protonation par interaction avec les traces de molécules d'eau. Ces anions  $\text{O}^{2-}$ , s'ils sont stabilisés en surface constituent potentiellement un nouveau type de sites basiques, plus forts que les OH émergents des colonnes, que nous n'avions pas envisagés jusqu'alors. Leur mise en évidence par adsorption à froid de molécule sonde NO suivie par RPE<sup>59</sup> sera entreprise prochainement.

L'ensemble de ces modifications de la nature et des proportions relatives des sites basiques de différentes forces est susceptible d'affecter les propriétés acido-basiques en surface qui contrôlent les performances catalytiques des matériaux. Quel est l'impact des ions oxydes  $\text{O}^{2-}$  générés par la déprotonation des hydroxyles dans le cœur et/ou en surface ? Quelle influence exerce la conduction ionique sur la nature de la phase active ? La force basique des  $\text{O}^{2-}$  (à priori supérieure à celle des  $\text{OH}^-$ ) va-t-elle modifier la réactivité basicité de la surface ? La complexité du système et l'influence des nombreux paramètres expérimentaux expliquent que la comparaison des activités catalytiques des différentes hydroxyapatites reportées dans la littérature est difficile, compte tenu des différentes conditions de chauffage employées dans les différentes études<sup>6, 9, 27, 60</sup>.

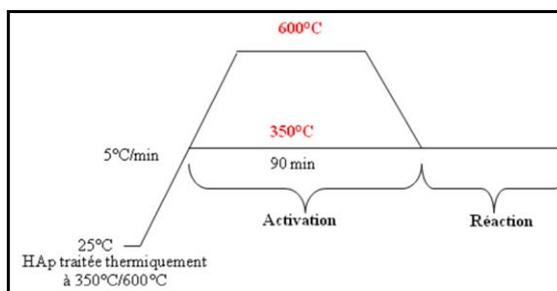
#### **IV- Impact de la température d'activation in-situ**

La littérature a déjà reporté que la température d'activation peut influencer l'activité de plusieurs catalyseurs<sup>61, 62</sup>. Considérant l'impact des conditions du traitement thermique consécutif à l'étape du séchage sur l'état de surface, il devient d'autant plus important de vérifier si les tendances observées peuvent être exaltées en variant les conditions de l'étape activation des catalyseurs qui est mise en œuvre *in-situ* juste avant l'introduction du réactif. En effet, compte-tenu qu'à l'issue de traitement thermique décrit dans le paragraphe précédent les échantillons ont toujours été conservés à l'air, l'étape de prétraitement *in-situ* avant la mise en œuvre de la réaction est indispensable.

Jusqu'à présent, l'étape de prétraitement *in-situ* est effectuée à 350°C sous flux d'hélium. Pour étudier l'impact de ce paramètre, nous allons comparer, *via* un suivi spectroscopique par DRIFT, l'état de la surface des HAp juste avant la mise en contact avec le réactif selon que le catalyseur a été traité thermiquement au préalable en conditions *ex-situ*

à 350°C ou 600°C puis activé *in-situ* à 350°C ou à 600°C (dans ce dernier cas uniquement pour les HAps traitées thermiquement *ex-situ* au préalable à 600°C).

Les spectres DRIFT absolus sont enregistrés selon le profil de température reproduisant la procédure d'activation *in-situ* (**figure III-18**). La température est montée jusqu'à 350°C ou 600°C à 5°C/min sous flux d'hélium, demeure stable pendant 90 min et dans le cas d'une activation à 600°C, diminue jusqu'à la température de la réaction 350°C. Pour s'affranchir des effets de température sur l'intensité des bandes, tous les spectres seront comparés après retour à 350°C (température de la réaction).



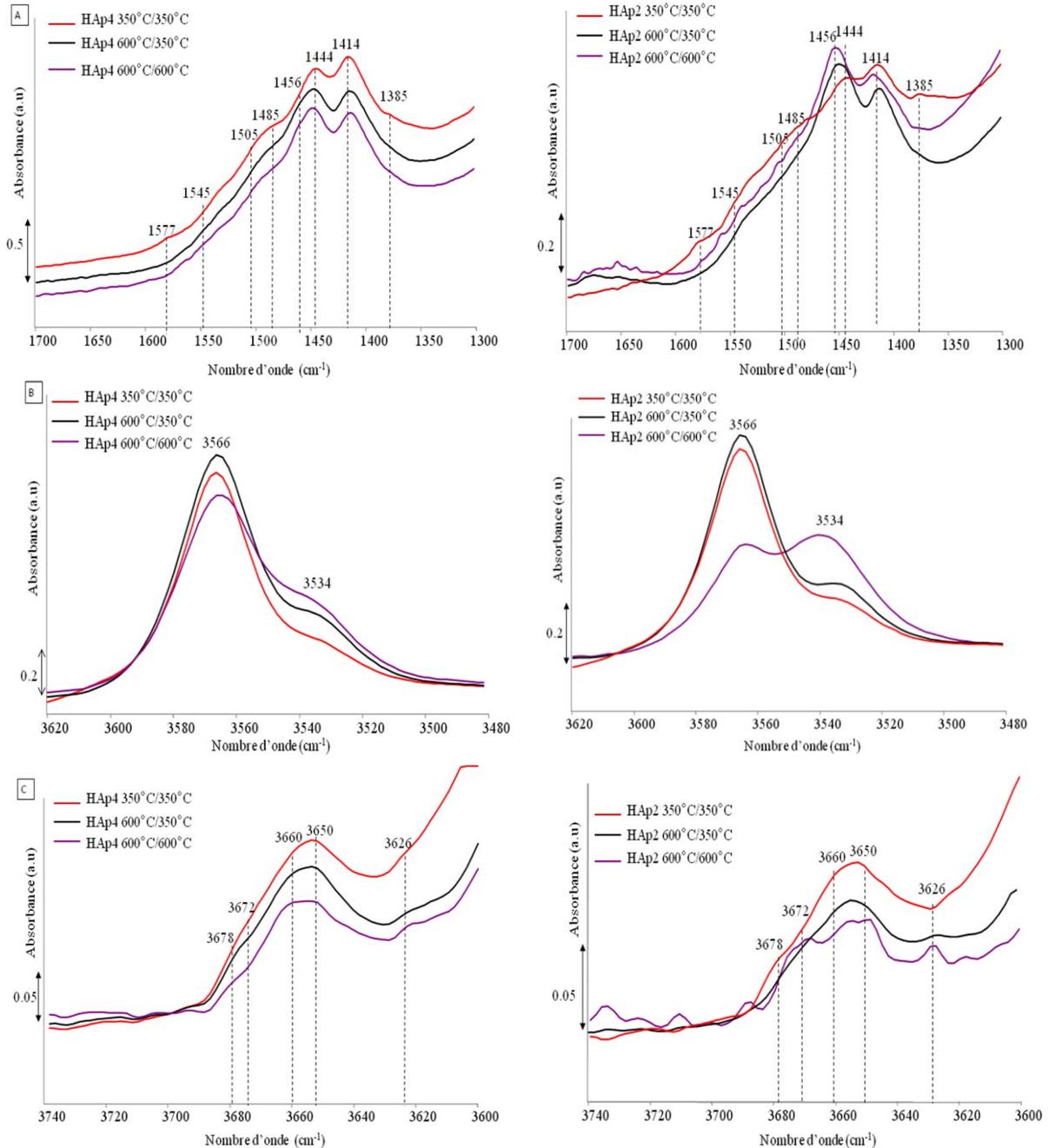
**Figure III-18:** Le profil de température adopté pour reproduire la procédure de l'activation *in-situ* par DRIFT

La **figure III-19** regroupe les spectres (région des carbonates, des hydroxyles et des PO-H) des deux échantillons sélectionnés pour cette étude, **HAp2** (Ca/P=1.66) et **HAp4** (Ca/P=1.77), qui ont subi les deux procédures d'activation.

#### IV-1 Carbonatation

Pour une température d'activation à 350°C, les deux matériaux (**HAp2** et **HAp4**) traités thermiquement à 600°C présentent plus de carbonates de type A ( $1414\text{-}1444\text{ cm}^{-1}$ ), moins de carbonates de surface ( $1385\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$ ) et moins de micro domaines de carbonate de calcium chélate  $\nu_{a(\text{OCO})}$  ( $1577\text{ cm}^{-1}$ ) par rapport à celles traitées préalablement thermiquement à seulement 350°C (**figure III-19 A**). Par contre, aucune modification notable n'est observée en activant à 600°C (après un traitement thermique préalable à 600°C uniquement) par rapport à une activation à 350°C (après traitement thermique préalable à 600°C). Ainsi, une fois que l'échantillon a subi un premier traitement thermique à 600°C, la recarbonatation de surface intervenue au cours du passage à l'air est éliminée par une activation à 350°C. Comme la bande à  $1577\text{ cm}^{-1}$  disparaît à plus haute température, on se demande si l'élimination des espèces de carbonate de calcium chélate pourrait aider à exposer en surface plus d'ions

calcium masqués auparavant par cette contribution? Pour cela, on va s'intéresser à caractériser par adsorption de CO les surfaces de HAp traitées et prétraitées thermiquement à 350°C et à 600°C.



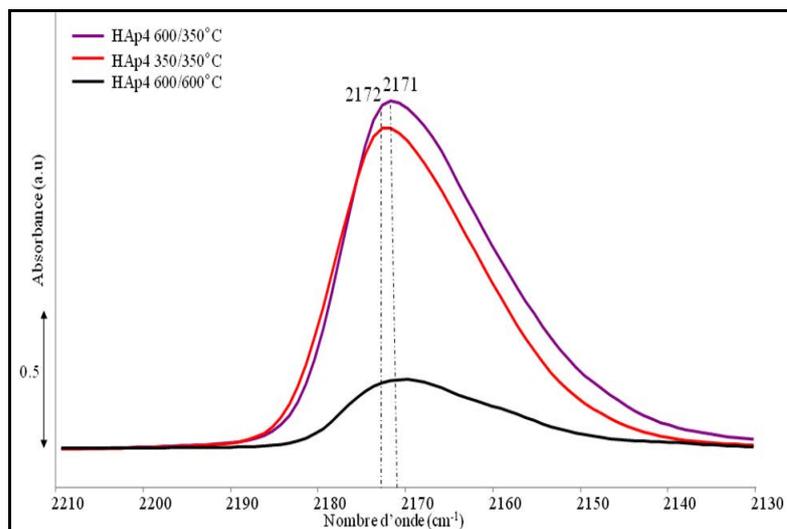
\*Spectre HAp2 600°C/600°C est un peu bruité, (dans la légende, le nom de l'échantillon est accompagné de la température du traitement thermique /température d'activation in-situ)

**Figure III-19:** Spectres absolus DRIFT enregistrés à 350°C de HAp4 (à gauche) et HAp2 (à droite) traitées thermiquement à 350/600°C et activées à 350/600°C dans la région des (A) carbonates, (B) hydroxyles et (C) PO-H

#### IV-2 Accessibilité des ions $\text{Ca}^{2+}$ en fonction de la température

Dans ce contexte, Bertinetti et al.<sup>31</sup> ont reporté la pénétration des Ca en sub-surface suite à des cycles de thermo-désorption d'eau appliqués sur la surface d'hydroxyapatite. Dans ce cas de figure, un traitement thermique à une température plus élevée de 300°C ne devrait pas rendre plus accessibles les ions calcium localisés en sub-surface. D'autres<sup>7</sup>, mentionnent que le frittage intervenant au cours du traitement thermique peut entraîner une croissance des particules ce qui accroît l'exposition de  $\text{Ca}^{2+}$  et l'acidité de Lewis associée. On peut aussi envisager qu'une élimination des espèces de carbonate de calcium chélate pourrait être à l'origine d'une restructuration et/ou organisation de surface qui pourrait modifier l'exposition des  $\text{Ca}^{2+}$  en surface.

Afin d'évaluer un éventuel impact de la température sur ces différents processus conduisant à une modification de l'exposition des ions calcium, nous avons comparé les résultats obtenus par adsorption de CO à 77K après un prétraitement thermique *in-situ* à 350°C ou 600°C d'un même échantillon, **HAp4**, traité thermiquement *ex-situ* à 350 et 600°C.



Nom de la HAp accompagné de la température du traitement thermique/température du prétraitement *in-situ*

**Figure III-20 : Spectres différence FTIR après adsorption de  $5 \cdot 10^{-6}$  mol de CO sur la surface de la HAp4 traitée thermiquement et activée à 350°C et 600°C**

Aucune modification du processus d'adsorption de CO n'est observée sur cet échantillon qu'il ait été prétraité thermiquement à 350°C ou 600°C. Quelle que soit la température du traitement ou prétraitement thermique, l'adsorption de  $5 \cdot 10^{-6}$  mol de CO se manifeste, par l'apparition des maxima des positions à 2171-2172  $\text{cm}^{-1}$  ce qui correspond à

une interaction préférentielle avec les PO-H superficiels et non sur les  $\text{Ca}^{2+}$  (**figure III-20**). On souligne l'absence d'un épaulement à  $2180\text{ cm}^{-1}$  qui traduit l'implication d'ions calcium dans le massif  $\nu_{\text{CO}}$ . La contribution du CO adsorbé sur  $\text{Ca}^{2+}$  ( $2180\text{ cm}^{-1}$ ) est observée seulement à l'évacuation.

Ainsi, la proposition de relaxation irréversible des ions calcium en sub-surface sur un matériau complètement déshydraté (déjà le cas pour  $350^\circ\text{C}$ ) est confortée. Finalement, la libération des carbonates de calcium chélate n'a pas amélioré l'accessibilité du  $\text{Ca}^{2+}$  par rapport aux PO-H, ce qui traduit probablement une densité des ions calcium ainsi libérés qui reste très faible (on rappelle que la **HAp4** est un matériau présentant des terminaisons riches en phosphates).

### IV-3 Hydroxylation

Dans le cas des deux HAps de stœchiométrie différente, plus la température d'activation augmente ( $600^\circ\text{C}$  versus  $350^\circ\text{C}$ ), plus la bande à  $3566\text{ cm}^{-1}$  diminue en intensité au profit de celle à  $3534\text{ cm}^{-1}$  (**figure III-19 B**). Il apparaît donc que les deux traitements thermiques à  $600^\circ\text{C}$ , d'abord sous argon, puis sous hélium ont un effet cumulatif qui conduit à une augmentation des concentrations relatives des espèces lacunaires en proton  $\text{O}^{2-}$  générées par la déprotonation des groupements hydroxyles.

### IV-4 PO-H

La température du prétraitement peut avoir un effet important sur les vibreurs PO-H des deux matériaux considérés (**Figure III-19 C**). L'intensité globale du massif multi-composant des PO-H semble diminuer à haute température d'activation ( $600^\circ\text{C}$ ), ce qui ramène à dire qu'une déprotonation partielle de la surface peut intervenir avec l'élévation de la température (processus plus remarquable dans le cas de la **HAp2**). Notons que la bande située à  $3650\text{ cm}^{-1}$  et associée aux  $\text{HPO}_4$  de cœur n'a pas été affectée. Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Tanaka et al.<sup>33</sup> qui reportent que dès  $400^\circ\text{C}$ , la concentration des groupements PO-H exposés en surface des HAps peut diminuer du fait de la déprotonation des groupements phosphates. En revanche, on confirme que dans cette gamme de température les espèces hydrogénocarbonates de cœur ne se condensent pas en groupements pyrophosphates ( $\text{P}_2\text{O}_7$ )<sup>33, 34</sup>. Sachant que les PO-H superficiels sont susceptibles d'intervenir dans les propriétés de surface en tant que sites acides de Brønsted de la HAp, la

température d'activation *in-situ* pourrait éventuellement avoir un impact sur l'activité catalytique de la HAp.

D'autre part, la forme de la bande multi-composante après activation à 600°C change en lien avec la faible stabilité (force) de certains types de PO-H. L'évolution des intensités relatives des bandes PO-H de surface (3626, 3660 et 3672 et 3678  $\text{cm}^{-1}$ ) rend compte des concentrations relatives modifiées de ces espèces (**Figure III-19 C**). On observe qu'après activation à 600°C, les matériaux et plus précisément la **HAp2** présentent une quantité relative moins importante des PO-H de surface à 3660  $\text{cm}^{-1}$  versus les contributions situées à 3672 et 3678  $\text{cm}^{-1}$ .

#### IV-5 Réactivité catalytique des HAps traitées et activées à 350°C et à 600°C

La question qui se pose à présent est celle de l'influence de ces différents traitements thermiques successifs sur la réactivité catalytique. Avant de discuter la catalyse, il est indispensable de vérifier les modifications au niveau des propriétés physico-chimiques des HAps traitées à 600°C par rapport à celles traitées à 350°C. Le **tableau III-3** montre une diminution de la surface spécifique des **HAp2** et **HAp4** traitées thermiquement à 600°C qui pourrait être liée à une augmentation de la cristallinité (non montré).

**Tableau III-3: Les surfaces spécifiques des HAps traitées thermiquement à 350°C et 600°C sous flux d'argon**

HAps (Ca/P)	$S_{\text{BET}}$ (350°C) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{BET}}$ (600°C) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
<b>HAp2 (1.66)</b>	41	27
<b>HAp4 (1.77)</b>	42	33

En dépit de la diminution de leur surface spécifique, on observe une augmentation des conversions brutes en ETOH de **HAp2** et **HAp4** pour les catalyseurs ayant subi un traitement thermique à 600°C par rapport à ceux ayant été traités à seulement 350°C. Même en tenant compte des modifications texturales, les activités des HAps changent en fonction de la température d'activation *in-situ* pour les deux échantillons testés (**tableau III-4**), probablement en relation avec les modifications de l'état de surface. Comment peut-on rationaliser ces phénomènes au niveau moléculaire?

**Tableau III-4: Performances catalytiques des HAp et intensité relative des bandes DRIFT (3566 et 3534 cm<sup>-1</sup>) pour des HAp traitées et activées à 350/600°C**

HAp (Ca/P)	HAp2 (1.66)			HAp4 (1.77)		
T°C traitement thermique/activation	350/350	600/350	600/600	350/350	600/350	600/600
I <sub>3534</sub> /I <sub>3566</sub>	0,29	0,36	1,09	0,35	0,42	0,53
Conversion MBOH%/m <sup>2</sup>	70	89	92	51	63	86
Conversion ETOH %/m <sup>2</sup> (conversion brute %)*	25(51)	54 (72)	56 (74)	22 (46)	30 (51)	37 (61)
Sél. en butanol/acétaldéhyde %*	31/3	13/3	10/2	34/3	37/3	27/2
Rendement en butanol %*	15,8	9,4	7,4	15,6	18,9	16,5

\* Données prises après 2 min de l'analyse ( $T_R = 350^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 37 \text{ g}_{\text{cata}} \cdot \text{h} / \text{mol}_{\text{éthanol}}$ )

#### IV-6 Discussion et bilan

L'augmentation de l'activité basique et catalytique (en MBOH et ETOH) de la **HAp2** et **HAp4** traitées et activées à plus haute température (600°C) (**tableau III-4**), peut être due à plusieurs processus :

1) L'élimination des carbonates de surface (1385-1485cm<sup>-1</sup>), qui sont des sites de Lewis de faible basicité, pourrait contribuer à la révélation des O<sup>2-</sup> des groupements PO<sub>4</sub> terminés en surface, qui sont plus basiques et susceptibles d'être actifs vis-à-vis le MBOH et l'ETOH.

2) La disparition de la contribution des espèces de carbonates de surface de type CaCO<sub>3</sub> (bande à 1577cm<sup>-1</sup>) peut être responsable de l'amélioration de l'activité ? Cela signifierait-il donc que ces sites agissent comme un poison pour l'activité catalytique?

3) La diminution de la quantité des OH des colonnes pourrait se traduire par la diminution de la concentration d'OH qui émergent en surface au profit de l'apparition des O<sup>2-</sup> en surface, sites plus basiques que les OH. En parallèle, cette modification est gouvernée par une propriété massique dont l'importance est liée à la stœchiométrie massique, à savoir la migration de protons de cœur vers la surface le long des colonnes d'OH, ce qui entraîne la formation des OH suite à l'enrichissement surfacique en protons. Les différentes concentrations relatives des espèces basiques (OH/O<sup>2-</sup>) en surface des HAp peuvent justifier l'élévation des activités basiques des **HAp4** et **HAp2** avec la température d'activation (600°C versus 350°C).

A ce stade, compte tenu que la signature des OH qui émergent en surface ne peut être distinguée par IR de celle de cœur, il n'a pas été possible de vérifier comment la concentration des OH basiques est influencée par le traitement thermique ou l'activation.

En l'attente des caractérisations surfaciques, on peut tenter une première approche par spectroscopie infra rouge qui globalise les données massiques et surfaciques. Ainsi, il apparaît que dans les conditions de prétraitement à 600°C versus 350°C, plus le rapport des intensités relatives des bandes DRIFT caractéristiques des OH ( $I_{3534}/I_{3566}$ ) est élevé, plus la concentration attendue en  $O^{2-}$  en surface est importante et plus les matériaux sont basiques (**Tableau III-4**). Ceci suggère que les  $O^{2-}$ , caractérisés indirectement par la présence de la bande à 3534  $cm^{-1}$ , pourraient être des sites basiques actifs. Ces espèces  $O^{2-}$ , pourvu qu'elles soient formées en surface seraient a priori de sites basiques plus forts que les groupements hydroxyles.

Par ailleurs, on note que quel que soit le traitement thermique subi, la **HAp2** reste plus active que la **HAp4** pour les deux réactions et que la diminution de la bande à 3566  $cm^{-1}$  au profit de la bande à 3534  $cm^{-1}$  semble être moins remarquable dans le cas de la **HAp4** avec l'élévation de la température jusqu'à 600°C. Le rapport  $I_{3534}/I_{3566}$  plus élevé pour **HAp2** (1,09) versus **HAp4** (0,53) respectivement, peut traduire une concentration des  $O^{2-}$  stables, relativement supérieure en surface ce qui peut justifier l'activité intrinsèque plus élevée. La teneur moindre en carbonates de type A au sein de la **HAp2**, donc au sein des colonnes dans lesquelles la conduction ionique a lieu, est susceptible de moins perturber ce processus, ce qui pourrait *in fine* expliquer pourquoi la formation d'anions  $O^{2-}$  serait davantage favorisée. Finalement, toutes ces modifications potentielles à la fois de la nature, quantité relative et/ou la force des sites basiques en surface, nous incitent à conclure que la distribution des sites ( $O^{2-}/OH$ ) peut être un paramètre déterminant de la réactivité basique.

Même à des températures de traitement thermique ou d'activation différentes, la corrélation entre la conversion en ETOH et en MBOH, est toujours établie (**tableau III-4**), confirmant ainsi l'implication des sites basiques ( $O^{2-}/OH$ ) dans la transformation de l'éthanol.

Qu'en est-il de l'effet des sites acides mis en jeu dans la paire acide-base probablement active? On rappelle que les matériaux en question sont des HAp de terminaisons riches en phosphates. Par conséquence, on va s'intéresser à l'impact éventuel des PO-H comme sites acides de Brønsted potentiellement actifs.

L'exaltation de plus de sites PO-H situés à 3672 et 3678  $\text{cm}^{-1}$  (**figure III-19C**), à priori les plus accessibles (plus impactés par l'adsorption des molécules sonde CO et acétylène), pourrait jouer un rôle dans la modulation des propriétés acido-basiques de la surface des matériaux en jouant sur la force des sites basiques voisins, par effet induit et/ou sur la stabilisation de l'intermédiaire anionique, ce qui pourrait améliorer la réactivité.

En ce qui concerne la distribution des produits, le produit majoritairement formé sur les deux HAp testées est le butanol et ceci quel que soit le traitement appliqué (**tableau III-4**). Toutefois, on observe qu'une activation à 600°C a un effet qui semble être plus négatif sur la sélectivité en butanol de la **HAp2**, ce qui fait que la **HAp4** devient plus sélective en butanol dans ces conditions. De même, la **HAp4** semble être plus performante que la **HAp2** pour ce qui est du rendement en butanol (**tableau III-4**). On précise que les tendances décrites après 2 minutes de la réaction restent valides pendant toute la durée de l'expérience.

**Au bilan** : Tous ces résultats montrent que le choix de la température d'activation peut moduler les performances catalytiques. On confirme que les OH de surface contribuent à la réactivité basique, mais on ajoute une donnée nouvelle, à savoir que l'implication additionnelle possible de sites  $\text{O}^{2-}$  (formés par déprotonation d'une fraction des OH émergents en surface) doit aussi être prise en compte, notamment pour une température de traitement thermique et d'activation élevée. La réactivité basique mesurée par la conversion du MBOH ainsi que la conversion de l'éthanol sont accrues.

La valeur de la température d'activation modifie aussi les intensités relatives PO-H acides de Brønsted, ce qui pourrait moduler la balance acido-basique et/ou jouer sur la stabilisation des intermédiaires anioniques. Une nouvelle fois, la corrélation entre les tendances observées sur les niveaux de conversion mesurés pour les deux réactions est une bonne indication que la paire acide-base PO-H/OH intervient dans le processus catalytique.

## V- Conclusion

Au delà de la composition massique exprimée par la stœchiométrie, les états de surface en termes d'accessibilité des sites, des niveaux de carbonatation, d'hydroxylation et de protonation en surface sont des paramètres qui doivent être mieux pris en compte, ce qui n'a pas été bien développé dans la littérature.

Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence le rôle des procédures post-synthèse (séchage, lavage, traitement et activation thermique) dans le contrôle des propriétés acido-basiques en surface. Compte-tenu des phénomènes de dissolution incongruente à l'interface solide-liquide, l'impact des étapes de séchage et lavage ont été considérées. En particulier, il a été observé qu'un séchage de la HAp sous vide et un lavage par filtration sous vide avec de l'eau à 80°C améliorent l'accessibilité du calcium en surface (épaulement à 2180 cm<sup>-1</sup> dans le massif vco) par rapport aux PO-H. Par ailleurs, la présence du Ca, site acide de Lewis, en surface n'est pas favorable ni à la conversion du MBOH et de l'éthanol, ni à la sélectivité en butanol, ce qui renforce notre proposition que les PO-H de surface à caractère acide de Brønsted sont les sites les plus probables, impliqués dans la paire acide-base active dans le processus catalytique.

D'un autre côté, les conditions du traitement thermique (température, atmosphère) modulent les caractéristiques des HAp en termes de carbonatation et d'hydroxylation. Une température élevée du traitement thermique (600°C versus 350°C) sous une atmosphère pauvre en vapeur d'eau permet d'éliminer plus de carbonates de surface et de diminuer la concentration des OH des colonnes par déprotonation au profit de la formation d'une fraction d'espèces lacunaires en proton O<sup>2-</sup> stables au sein de la structure apatitique et éventuellement en surface. Les concentrations relatives du couple OH/O<sup>2-</sup> vont être modifiées, sous l'effet du processus de conduction ionique dans le cœur le long des colonnes d'OH et activé en température. Ces processus peuvent être exaltés après activation de la surface à 600°C (température supérieure à celle conventionnellement utilisée, 350°C). La présence supplémentaire des O<sup>2-</sup> stables en surface constitue un nouveau candidat en tant que sites basiques, plus fort que les OH émergents. Il pourrait expliquer l'augmentation de l'activité des HAp mesurée dans les deux réactions (MBOH et ETOH). Là encore, on retrouve la bonne corrélation entre les conversions basiques en MBOH et en ETOH, indépendamment de la température d'activation des HAp. Bien que la quantité précise des OH de surface ne peut pas être déterminée exactement, plusieurs indices indirects collectés dans ce chapitre et dans les chapitres précédents indiquent l'importance de ces espèces dans la réactivité basique des HAp.

Tous ces résultats nous orientent vers une synergie entre PO-H/OH et/ou PO-H/O<sup>2-</sup>, des paires acide-base atypiques, qui pourraient justifier la spécificité du comportement des HAp

par rapport aux autres oxydes basiques CaO et MgO dans la réaction de transformation de l'éthanol en butanol.

Il s'agit maintenant de confirmer l'implication en catalyse de ces espèces en tant que sites actifs. Pour ce faire, la réaction de conversion de l'éthanol va être suivie par DRIFT en mode *operando*.

## Références

1. Å. Bengtsson, A. Shchukarev, P. Persson and S. Sjöberg, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73, 257-267.
2. D. Stošić, S. Bennici, S. Sirotni, C. Calais, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, A. Travert and A. Auroux, *Applied Catalysis A: General*, 2012, 447-448, 124-134.
3. Z. Hua Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1998, 94, 1501-1505.
4. A. Yasukawa, T. Yokoyama, K. Kandori and T. Ishikawa, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 299, 203-208.
5. J. Xu, T. White, P. Li, C. He and Y.-F. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 13172-13173.
6. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of Catalysis*, 2008, 259, 183-189.
7. L. Silvester, J.-F. Lamonier, R.-N. Vannier, C. Lamonier, M. Capron, A.-S. Mamede, F. Pourpoint, A. Gervasini and F. Dumeignil, *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 2014.
8. T. Turki, A. Aissa, C. G. Bac, F. Rachdi and M. Debbabi, *Applied Surface Science*, 2012, 258, 6759-6764.
9. B. Yan, L.-Z. Tao, Y. Liang and B.-Q. Xu, *ACS Catalysis*, 2014, 4, 1931-1943.
10. V. C. Ghantani, S. T. Lomate, M. K. Dongare and S. B. Umbarkar, *Green Chemistry*, 2013, 15, 1211.
11. K. Achelhi, S. Masse, G. Laurent, A. Saoiabi, A. Laghzizil and T. Coradin, *The Royal Society of Chemistry*, 2010, 39, 10644-10651.
12. H. Tanaka, T. Watanabe, M. Chikazawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Journal of colloid and interface science*, 1999, 214, 31-37.
13. T. Ishikawa, H. Tanaka, A. Yasukawa and a. K. Kandori, *J. Mater. Chem*, 1995, 5, 1963-1967.
14. L. Borum-Nicholas and O. C. Wilson, *Biomaterials*, 2003, 24, 3671-3679.
15. K. Adamska, M. Wodniak and A. Voelkel, *Annales Universitat S Mariaecurie-S Kłodowska, Lublin – Polonia*, 2010, 4.
16. R. M. B. Faria, D. V. César and V. M. M. Salim, *Catalysis Today*, 2008, 133-135, 168-173.
17. T. Ishikawa, H. Saito, A. Yasukawa and K. Kandori, *J. Chem. Soc. Faraday*, 1993, 89, 3821-3825.
18. S. Diallo-Garcia, D. Laurencin, J.-M. Krafft, S. Casale, M. E. Smith, H. Lauron-Pernot and G. Costentin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115, 24317-24327.
19. S. Ogo, A. Onda and K. Yanagisawa, *Applied Catalysis A: General*, 2011, 402, 188-195.
20. P. W. Brown. and R. I. Martin., *J. Phys. Chem*, 1999, 103, 1671-1675.
21. F.C.M. Driessens and R. M. H. Verbeeck, *Journal of Crystal Growth*, 1981, 53, 55-62.
22. C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin, 2011, 187-221.
23. L. Wang and G. H. Nancollas, *Chem Rev*, 2008, 108, 4628-4669.
24. H. Pan, J. Tao, T. Wu and R. Tang, *Frontiers of Chemistry in China*, 2007, 2, 156-163.
25. Z. Opre., 2007.

26. A. N. Smith, A. M. Posner and J. P. Quirk, *Journal of colloid and interface science*, 1974, 48.
27. N. S. Resende, M. Nele and V. M. M. Salim, *Thermochimica Acta*, 2006, 451, 16-21.
28. K. Ishikawa, P. Ducheyne and S. Radin, *Journal of Materials Science Materials In Medicine*, 1993, 4, 165-168.
29. S. Diallo-Garcia, M. Ben Osman, J.-M. Krafft, S. Boujday and C. Guylène, *Catalysis Today*, 2014, 226, 81-88.
30. A. Yasukawa, S. Ouchi, K. Kandori and T. Ishikawa, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 1401-1405.
31. L. Bertinetti, A. Tampieri, E. Landi, C. Ducati, P. A. Midgley, S. Coluccia and G. Martra, *J. Phys. Chem*, 2007, 11, 4027-4035.
32. D.W. Holcomb and R. A. Young, *Calcif. Tissue Int.*, 1980, 31, 189-201.
33. H. Tanaka, M. Chikazawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2000, 2, 2647-2650.
34. L.Yubao, C.P.A.T. Klein, J.De Wijn, S. Van De mer and K.De Groot, *Journal of Materials Science: Materials In Medicine* 1994, 5, 263-268.
35. L. Bertinetti, A. Tampieri, E. Landi, G. Martra and S. Coluccia, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 987-991.
36. Z. Opre, 2007.
37. T. Ikoma and A. Yamazaki, *Journal of materials science letters*, 1999, 1225-1228.
38. O. Hochrein, R. Kniep and D. Zahn, *Chem. Mater.*, 2005, 17, 1978-1981.
39. M. Yashima, Y. Yonehara and H. Fujimori, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115, 25077-25087.
40. S. D. Garcia, Thèse Université Paris VI 2012.
41. S. Nakamura, H. Takeda and K. Yamashita, *Journal of Applied Physics*, 2001, 89, 5386.
42. N. Hitmi, C. Lacabanne and R. A. Young, *J. Phys. Chem. Solids*, 1986, 47, 533-546.
43. N. Horiuchi, J. Endo, N. Wada, K. Nozaki, M. Nakamura, A. Nagai, K. Katayama and K. Yamashita, *Journal of Applied Physics*, 2013, 113, 134905.
44. D. Liu, K. Savino and M. Z. Yates, *Advanced Functional Materials*, 2009, 19, 3941-3947.
45. A. Bouhaouss, A. Laghzizil, A. Bensaoud, M. Ferhat, G. Lorent and J. Livage, *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, 3, 743-747.
46. G. C. Maiti and F. Freund, *Clay Minerals*, 1981, 16, 395-413.
47. J. Kolmas and W. Kolodziejski, *Chem Commun (Camb)*, 2007, 4390-4392.
48. N. Horiuchi, M. Nakamura, A. Nagai, K. Katayama and K. Yamashita, *Journal of Applied Physics*, 2012, 112, 074901.
49. A. Bouhaouss, A. Bensaoud, A. Laghzizil and M. Ferhat, *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, 3, 437-441.
50. Y. Tanaka, M. Nakamura, A. Nagai, T. Toyama and K. Yamashita, *Materials Science and Engineering B*, 2009, 161, 115-119.
51. A. Laghzizil, N. Elherch, A. Bouhaouss, G. Lorente, T. Coradin and J. Livage, *Materials Research Bulletin*, 2001, 36, 953-962.
52. G. C. Maiti and F. Freund, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1981, 949.
53. C. Chizallet, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J. M. Krafft, P. Bazin, J. Saussey, F. Delbecq, P. Sautet and M. Che, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 2006, 61, 479-488.

54. I. Zhou, X. Zhang and J. Chen, *Journal of Materials Science: Materials In Medicine* 1993, 4.
55. C.-J. Liao, F.-H. Lin, K.-S. Chen and J.-S. Sun, *Biomaterials*, 1999, 20, 1807-1813.
56. M. Bailly, C. Chizallet, G. Costentin, J. Krafft, H. Lauronpernot and M. Che, *Journal of Catalysis*, 2005, 235, 413-422.
57. J. P. Gittings, C. R. Bowen, A. C. Dent, I. G. Turner, F. R. Baxter and J. B. Chaudhuri, *Acta biomaterialia*, 2009, 5, 743-754.
58. L. El Hammari, A. Laghzizil, P. Barboux, A. Saoiabi and K. Lahlil, *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177, 134-138.
59. J. Dugas, B. Bejjaji and D. Sayah, *Journal of Solid State Chemistry*, 1978, 24, 143-151.
60. K. Ramesh, E. G. Y. Ling, C. G. Gwie, T. J. White and A. Borgna, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 18736-18745.
61. C. Drouilly, J.-M. Krafft, F. Averseng, H. Lauron-Pernot, D. Bazer-Bachi, C. Chizallet, V. Lecocq and G. Costentin, *Applied Catalysis A: General*, 2013, 453, 121-129.
62. M. León, E. Díaz and S. Ordóñez, *Catalysis Today*, 2011, 164, 436-442.

*Chapitre IV:*

**Identification de la nature des sites  
actifs-DRIFT operando**



## I- Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons identifié la nature des espèces présentes à la surface des hydroxyapatites, et décrit les modes d'adsorption de molécules basiques et acides sur ces sites : - parmi les sites acides, les cations  $\text{Ca}^{2+}$  acides de Lewis d'une part, et plusieurs types de groupements PO-H acides de Brønsted, ces derniers sont systématiquement présents alors que les premiers sont peu accessibles en surface ; - parmi les sites basiques, les oxygènes des groupements phosphates superficiels peuvent interagir avec le  $\text{CO}_2$ , mais ne sont pas clairement impliqués dans l'interaction avec l'acétylène, alors que les groupements  $\text{OH}^-$  superficiels le sont. Ces données obtenues à température ambiante ou à 77K (CO) peuvent-elles rendre compte du comportement du matériau dans les conditions réactionnelles? Nous avons notamment été amenés à proposer qu'un autre acteur basique, des anions oxydes basiques  $\text{O}^{2-}$  qui pourraient résulter de la déprotonation des  $\text{OH}^-$  *via* un processus de mobilité de protons activé en température, pourrait potentiellement être impliqué dans la réaction (amélioration des performances *via* une activation à 600°C). La réactivité de ces différents sites n'a pour l'instant été appréhendée qu'en discutant l'incidence de plusieurs paramètres expérimentaux susceptibles de modifier leur teneur en surface. C'est avant tout la concentration en  $\text{OH}^-$  qui gouverne le niveau de conversion pour les deux réactions étudiées, alors que la modulation de la quantité de calcium en surface n'améliore pas la conversion et sa présence nuit à la sélectivité en butanol. L'ensemble de ces données sont autant d'indices qui nous conduisent à proposer une hypothèse quant à l'implication de la paire acide base PO-H/ $\text{OH}^-$  dans les réactions étudiées.

L'objectif de ce chapitre est d'identifier les sites superficiels qui interviennent comme sites actifs et/ou participent au processus de désactivation des HAp observés grâce au suivi de la réaction par spectroscopie DRIFT mise en œuvre en conditions *operando*. Dans un premier temps, nous présenterons une étude bibliographique sur les catalyseurs et les mécanismes les plus reportés dans la littérature pour ce type de réaction. Dans un second temps, les études DRIFT-*operando* pour la réaction de conversion de l'éthanol vont être discutées et suivies par une proposition du mode de fonctionnement qui rend compte de tous les paramètres gouvernant les propriétés catalytiques des HAp dans la transformation de l'éthanol.

L'objectif poursuivi ne concerne pas tant la mise en évidence d'intermédiaires réactionnels dont la durée de vie peut être très courte, mais plutôt celle de l'implication des sites de surface en lien avec l'évolution de la conversion et de la formation des produits

majoritaires au cours de la réaction. La mise en œuvre d'étapes additionnelles vise à tenter de cerner l'origine de la désactivation observée au cours du temps et de compléter la discussion sur le rôle des différentes espèces surfaciques impliquées dans la formation des différents produits de la réaction.

## **II- Etat de l'art sur les catalyseurs actifs et les mécanismes proposés pour la réaction de transformation de l'éthanol en n-butanol**

### **II-1 Les catalyseurs hétérogènes**

Les études concernant la réaction de conversion d'éthanol sur des catalyseurs hétérogènes soulignent la nécessité de catalyseurs multifonctionnels qui présentent des propriétés acides et basiques. Parmi les systèmes considérés, les systèmes métalliques supportés<sup>1-4</sup>, les zéolithes basiques<sup>5-7</sup>, les hydrotalcites et les oxydes mixtes correspondants<sup>8-10</sup>, les oxydes alcalino-terreux<sup>11-13</sup>, l'oxyde de zinc<sup>14, 15</sup>, ou les hydroxyapatites, c'est ce dernier système qui se révèle le plus prometteur pour la formation de n-butanol même si ses performances restent délicates à rationaliser.

Parmi les alcalino-terreux, seul MgO produit du butanol, mais à des températures de réaction supérieures à celles utilisées dans le cas des hydroxyapatites<sup>11, 12</sup>. Par contre, le dopage de MgO par Zr, Ba, Ca, Ce, Zn, Pb, Sn, ou encore le Cu à 10% sont moins actifs que MgO seul à 450°C<sup>13</sup>. Paradoxalement, en dépit de son appartenance à la classe des matériaux basiques, le CaO produit majoritairement de l'éthylène (55%), la proportion d'acétaldéhyde n'étant que de (26%) et la sélectivité en butanol est quant à elle très faible (<3%) à des températures supérieures à 390°C<sup>12</sup>. On souligne ainsi que la présence de sites calcium ne permet pas de rapprocher le comportement de cet oxyde simple de celui des hydroxyapatites au calcium. De même, Ndou et al.<sup>13</sup> ont montré que le BaO ne produit pas de butanol à 450°C. Dans le cas de ZnO, bien que les taux de conversion de l'éthanol puissent être relativement élevés, la sélectivité de ces matériaux en butanol est nulle<sup>15</sup>, avec la formation d'acétaldéhyde et d'éthylène dans des proportions de 2/3, 1/3 à 350°C<sup>14</sup>. Chung et al.<sup>16</sup> 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 formé.

Ainsi la plupart du temps, et à l'exception du cas des hydroxyapatites, les oxydes basiques<sup>12, 15, 17</sup>, constitués de paires acide base, conduisent majoritairement à la formation d'acétaldéhyde et requièrent l'adjonction d'une fonction hydrogénante souvent introduite

sous forme de fonction métallique<sup>2,10,16,18,19</sup> pour former le n-butanol. Par exemple, les hydroxalcalites et oxydes mixtes type Mg-Al seuls<sup>8, 9</sup>, forment majoritairement de l'acétaldéhyde alors que l'introduction de cuivre va se traduire par une augmentation de la sélectivité en butanol (40%) pour une température de réaction de 360°C<sup>9, 20</sup>. On notera aussi qu'au-delà des propriétés acido-basiques, la composition des oxydes mixtes ainsi que l'arrangement des atomes en surface de ces oxydes influencent la condensation de l'éthanol<sup>10, 21</sup>. De même Yang et al.<sup>2</sup> ont montré que des catalyseurs métalliques supportés de type Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont sélectifs en butanol (sel. 64% à 200°C), contrairement aux catalyseurs Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alors que d'après Nair et al.<sup>1</sup>, des alumines supportées par des oxydes métalliques de types VO<sub>x</sub>, MoO<sub>x</sub> et WO<sub>x</sub> favorisent la formation d'acétaldéhyde et de diéthyléther à partir de l'éthanol à 180°C.

## II-2 Spécificité des HAps

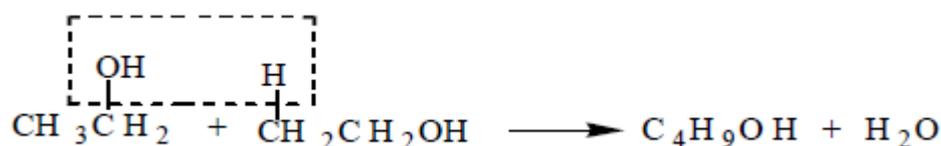
Les résultats du test de conversion du MBOH ont montré que les HAps étudiées ont une réactivité basique. Elles présentent également une bonne activité dans la réaction de transformation de l'éthanol (corrélation entre les niveaux de conversion en MBOH et en ETOH). Pourtant, elles se distinguent de cette classe de matériaux basiques par la bonne sélectivité en butanol, sans l'adjonction d'une fonction métallique<sup>12, 22-25</sup>. Cette particularité peut elle être expliquée par un chemin réactionnel différent de celui proposé dans la littérature, ou atteste-t-elle d'une aptitude à l'hydrogénation par un processus inhabituel?

Le caractère atypique de ce système a déjà été souligné et plusieurs tentatives d'explications ont été émises: selon Tsuchida et al.<sup>12</sup>, ce serait la distance entre sites acide cationique et basique plus adéquate au sein des hydroxyapatites que dans le système MgO ou CaO qui permettrait à l'hydrogène d'être libéré sous forme de molécule de H<sub>2</sub><sup>12</sup>. Ce type de considérations suppose de s'intéresser, à la fois au mécanisme, à la nature des sites impliqués ainsi qu'à leur arrangement en surface.

## II-3 Mécanismes proposés dans la littérature pour la formation du n-butanol

### II-3-1 Dimérisation directe de l'éthanol

La dimérisation directe de l'éthanol par déshydratation implique l'activation d'une liaison C-H en  $\beta$  d'une molécule d'éthanol par un site basique, suivie de la dimérisation avec une autre molécule d'éthanol par déshydratation (**figure IV-1**).

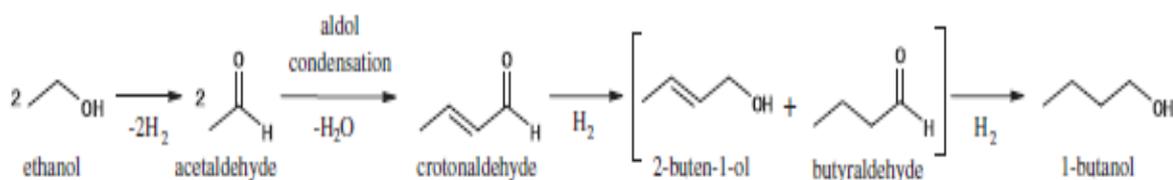


**Figure IV-1: Réaction d'une dimérisation directe de l'éthanol<sup>2</sup>**

Ce mécanisme a été proposé par Yang et Meng<sup>6</sup> pour expliquer la formation du butanol sur des zéolithes Rb-LiX à 420°C. Yang et al.<sup>2</sup> et Toni Riittonen et al.<sup>3</sup> reportent ce même mécanisme en étudiant la conversion d'éthanol sur des alumines  $\gamma$  supportées par du nickel et du ruthénium à des températures de 200°C et 250°C respectivement. D'autres proposent la synthèse directe du butanol à partir de l'éthanol sur MgO à 450°C<sup>13</sup>. Le chemin réactionnel ainsi que la nature des sites actifs impliqués dans le processus ne sont cependant pas décrits. La possibilité de la formation de n-butanol comme produit primaire de réaction sur hydroxyapatite est étayée par une étude cinétique récente<sup>26</sup>. Cette étude souligne toutefois qu'une fraction du n-butanol formé n'est pas obtenue par voie directe et renvoie à une variante de la voie initiée par la condensation aldolique de l'acétaldéhyde décrite ci-après.

### II-3-2 Réaction de Guerbet

Le mécanisme le plus souvent proposé sur les hydroxyapatites au calcium<sup>12, 22, 27</sup>, mais aussi pour des hydrotalcites<sup>10</sup> suit l'enchaînement d'étapes reportées sur la **figure IV-2**. La réaction débute par la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde, se poursuit par la condensation aldolique, la déshydratation et enfin l'hydrogénation en 1-butanol.



**Figure IV-2: Mécanisme de formation du butanol à partir de l'éthanol<sup>27</sup>**

Birky et al.<sup>11</sup> déduisent que l'acétaldéhyde est le produit primaire formé sur MgO à 400°C et concluent que le butanol est le produit secondaire provenant de la transformation de l'acétaldéhyde *via* la réaction de la condensation aldolique. Riittonen et al.<sup>4</sup> proposent également ce mécanisme sur des alumines supportées par des métaux à 240°C. Ogo et al.<sup>22</sup> ont observé que la sélectivité du butanol sur les HAp substituées par le strontium à 300°C, est maximale pour un temps de contact précis, les sélectivités en acétaldéhyde, crotonaldéhyde, butanal et de 2-butène-1-ol diminuent quand le temps de contact augmente.

S'appuyant sur ces observations, ils attestent que ces derniers sont probablement des intermédiaires dans la formation du n-butanol. Sur la base de considérations cinétiques et thermodynamiques, Scalbert et al.<sup>26</sup> réfutent l'occurrence de la condensation aldolique de l'acétaldéhyde et proposent alternativement une condensation entre une molécule d'acétaldéhyde et une molécule d'éthanol. Cette étude ne considère pas la nature des sites présents en surface des hydroxyapatites.

Tsuchida et al.<sup>12</sup> sont quant à eux allés plus loin dans le formalisme et ont fondé les quatre étapes de leur mécanisme en postulant l'intervention de la paire acide-base  $\text{Ca-PO}_4^{3-}$ .

1) Dans une première étape, l'éthanol se dissocie *via* l'interaction entre l'oxygène de la fonction alcool avec un calcium et du proton avec un oxygène basique d'un  $\text{PO}_4^{3-}$ . Il en résulte la formation d'un hydrogénophosphate stable; l'éthanolate se réarrange en acétaldéhyde adsorbé en laissant un hydruure adsorbé sur un ion calcium (**figure IV-3**) :

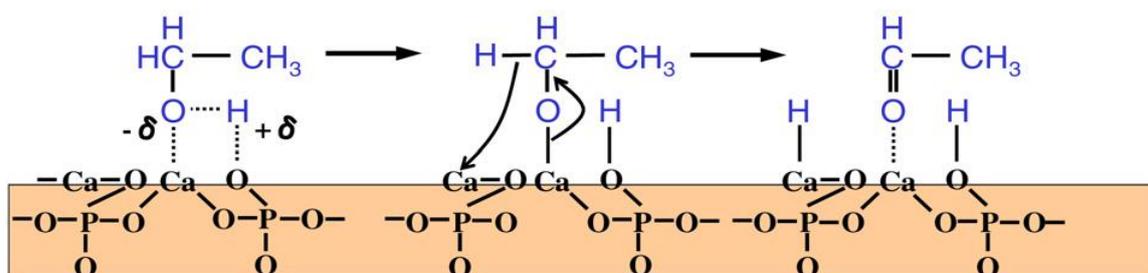


Figure IV-3: Activation de l'éthanol et formation de l'acétaldéhyde<sup>12</sup>

2) L'acétaldéhyde se décompose en énolate qui réagit ensuite avec une autre molécule d'acétaldéhyde pour donner un aldol comme le montre la **figure IV-4** :

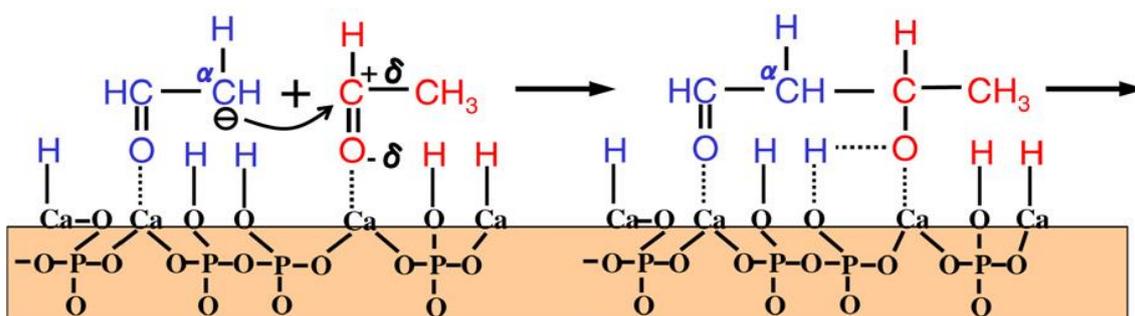


Figure IV-4: Condensation aldolique<sup>12</sup>

3) L'aldol est transformé en crotonaldéhyde (énal insaturé) par déshydratation (**figure IV-5**) :

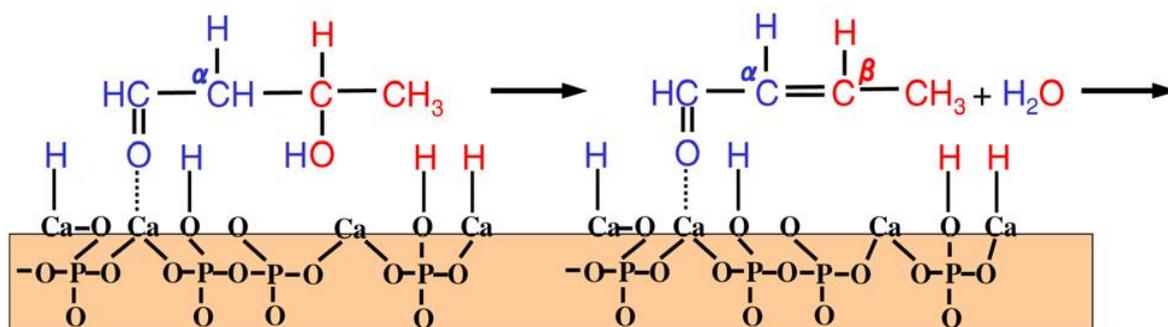


Figure IV-5 : Déshydratation de l'aldol pour former un crotonaldéhyde<sup>12</sup>

4) Enfin le crotonaldéhyde va être hydrogéné en butanol par restitution des 4 hydrogènes générés par l'adsorption dissociative de l'éthanol au cours des étapes 1 et 2 (figure IV-6).

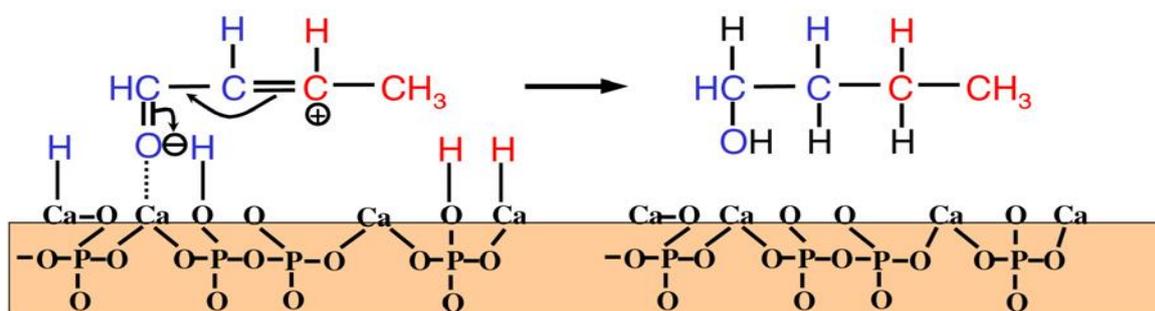


Figure IV-6 : Hydrogénation du crotonaldéhyde<sup>12</sup>

On remarquera aussi que le même mécanisme décrit par Tsuchida a été proposé par ces auteurs sur MgO (figure IV-7), 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.

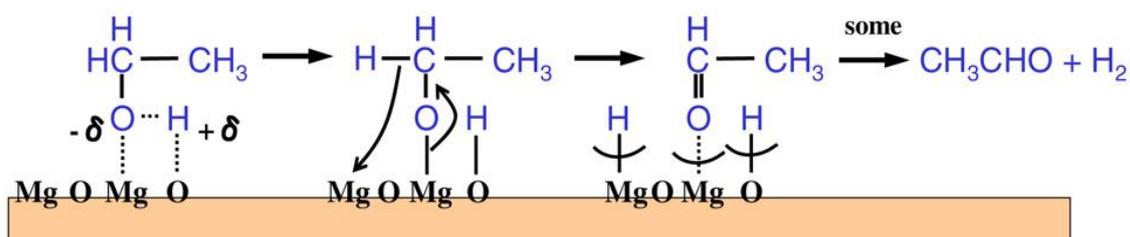


Figure IV-7 : Mécanisme de déshydrogénation de l'éthanol sur MgO<sup>12</sup>

En effet, d'après eux, la distance Mg-O (0,210 nm) étant plus courte que celle qui existe entre Ca<sup>2+</sup> et l'oxygène d'un PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0,239 et 0,240 nm), dans le cas du MgO, les espèces hydrogène issues de la déprotonation de l'éthanol en acétaldéhyde vont être en mesure de migrer pour former du H<sub>2</sub> qui va désorber en phase gaz<sup>12</sup>. On peut toutefois souligner que ce type de considérations n'expliquerait pas l'absence de la condensation aldolique sur CaO, les

distances Ca-O étant très proches de celles observées sur les hydroxyapatites (distance Ca-O de 0,240 nm<sup>28</sup>, versus la distance entre Ca<sup>2+</sup> et l'oxygène d'un PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est de 0,239 et 0,240 nm<sup>12</sup>). Ceci oriente plutôt vers une importance particulière de la force relative des sites acides et basiques.

Par ailleurs, compte tenu des résultats déjà reportés dans les chapitres précédents quant à la nature des sites superficiels à la fois accessibles et impliqués dans l'adsorption de molécules sonde ou dans la réactivité basique en surface, à savoir :

- i) La faible accessibilité des ions calcium en surface,
- ii) L'effet négatif de la présence accrue d'ions calcium sur la sélectivité en butanol,
- iii) L'absence de perturbation des groupements PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> par adsorption de l'acétylène alors que les pendants acides PO-H le sont, et
- iv) L'influence de la concentration en OH basiques sur le niveau de conversion en éthanol,

on peut s'interroger sur la pertinence de la nature de la paire acide-base proposée par Tsuchida.

Enfin, la question de l'hydrogénation intervenant lors de la dernière étape du chemin réactionnel reste ouverte<sup>29</sup>: certains mentionnent que la production d'un dihydrogène lors de la première étape est nécessaire pour assurer le transfert d'hydrogène et former finalement le butanol à partir du 2-butèn-1-ol<sup>22</sup>.

La question est de savoir si selon les systèmes, le dihydrogène en question va être entraîné dans la phase gaz ou rester adsorbé en surface pour être restitué lors de la dernière étape d'hydrogénation. Quoi qu'il en soit, ceci suppose qu'une surface enrichie en hydrogène, consécutivement à la déshydrogénation d'éthanol, sera plus sélective en butanol<sup>27</sup>. Une autre possibilité a été envisagée par d'autres équipes: le transfert d'hydrogène se ferait suivant la réaction de Meerwin-Ponndorf-Verley (MPV) entre un alcool sacrificiel (généralement la molécule réactive) et le produit issu de la condensation aldolique sans la participation de l'hydrogène de la première étape<sup>7, 26, 30</sup>.

Ainsi, le bilan de la littérature met en évidence un déficit de données expérimentales permettant d'affûter la discussion sur la nature des sites superficiels impliqués. C'est ce que nous chercherons à faire dans ce chapitre *via* des études *operando*.

### III- Mise en œuvre expérimentale: DRIFT-*operando*

Pour les expériences en *operando*, le réacteur tubulaire en U classique est remplacé par la cellule infrarouge environnementale chauffante. L'échantillon HAp (40mg) est placé dans un creuset chauffé situé dans une cellule haute température (Thermo Spectra-Tech) munie de deux fenêtres ZnSe et de raccords appropriés d'entrée et de sortie de gaz permettant de faire passer le flux de gaz à travers le lit catalytique de façon à assurer un contact homogène entre l'échantillon et le flux de gaz. Le prétraitement de l'échantillon (activation) a été réalisé dans les mêmes conditions que celles utilisées dans le test catalytique classique (montée jusqu'à 350°C (5°C/min) sous flux d'hélium pendant 90 min). En prenant en considération le volume limité de la cellule chauffante et la quantité introduite différente de l'échantillon par rapport au test classique, le flux d'hélium a été adapté pour conserver le même temps de contact ( $37g_{\text{cata}}.h/mol_{\text{éthanol}}$ ) que celui utilisé dans le réacteur classique.

Les échantillons considérés pour l'étude de la réaction de transformation d'éthanol en *operando* sont :

- Une HAp stœchiométrique (**HAp2**), Ca/P = 1.66
- Une HAp sur-stœchiométrique (**HAp4**), Ca/P = 1.77
- Une HAp légèrement sous-stœchiométrique (**HAp11**), Ca/P = 1.64: contrairement aux deux autres échantillons (procédure de séchage classique), cet échantillon expose relativement plus de  $Ca^{2+}$  accessibles en surface (par adsorption de CO à basse température, **chapitre III, section II-4**) à l'issue d'un séchage sous vide.

Ces trois HAp ont été traitées thermiquement à 350°C au préalable, et activées *in-situ* à cette même température. Une expérience supplémentaire a été réalisée sur une autre fraction de **HAp4** traitée thermiquement à 600°C et activée par la suite à 600°C dans la cellule. La température de réaction est de 350°C.

Plusieurs étapes décrites dans la **figure IV-8** ont été successivement étudiées: outre l'étape d'activation (sous flux d'hélium) et une première séquence réactionnelle (réaction1), des étapes supplémentaires correspondant à un passage sous flux d'hélium à la même température (pendant environ 5 heures) ainsi qu'à une deuxième séquence réactionnelle (réaction2). Pour un échantillon, une désorption sous flux d'oxygène a aussi été réalisée après l'étape sous flux d'hélium pur.

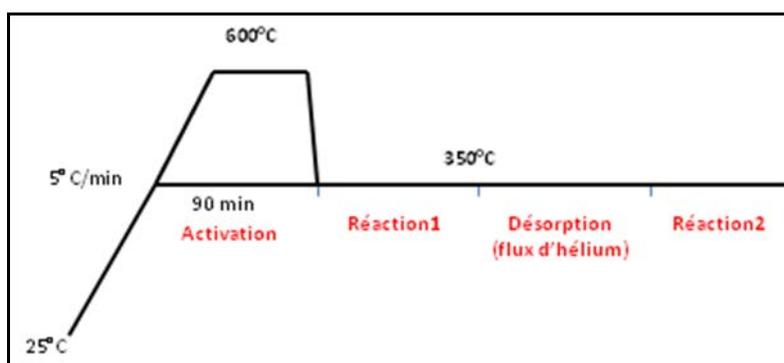


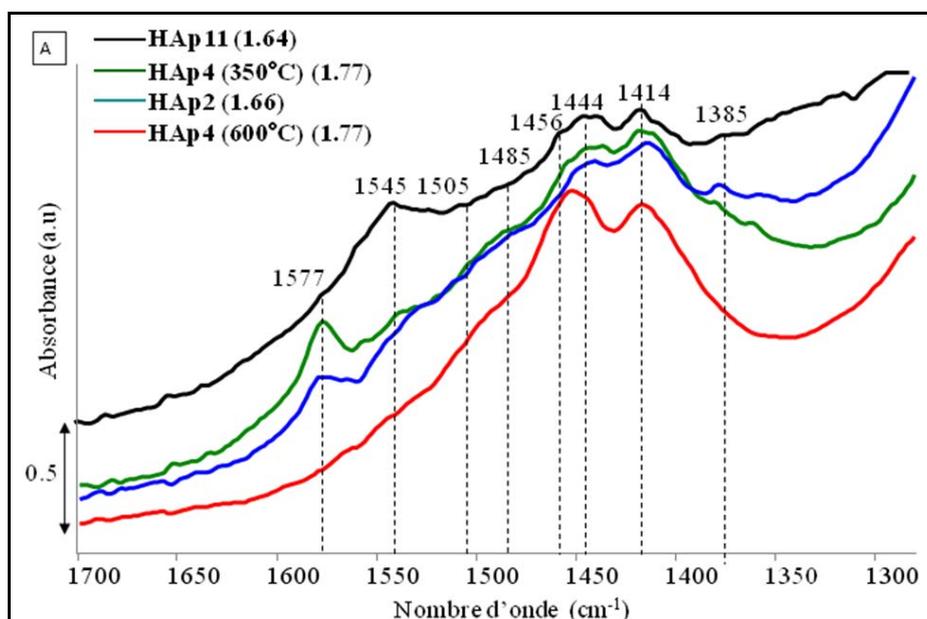
Figure IV-8: Les séquences successives adoptées pour les expériences en *operando* sur les HAp étudiés

Au cours de ces séquences, les spectres sont enregistrés dans la région 650-4000  $\text{cm}^{-1}$  (résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ , 256 scans/spectre, détecteur MCT), à 350°C tous les 150s avec une analyse simultanée par micro GC de la phase gazeuse à la sortie de la cellule DRIFT. Les spectres DRIFT sont reportés en absorbance après soustraction du spectre référence du KBr (Fluka, pureté > 99,5%).

## IV- Résultats et discussion

### IV-1 Etat de la surface des catalyseurs à la fin de l'étape d'activation

Les spectres DRIFT obtenus à l'issue de l'étape d'activation sont reportés sur les figures IV-9.



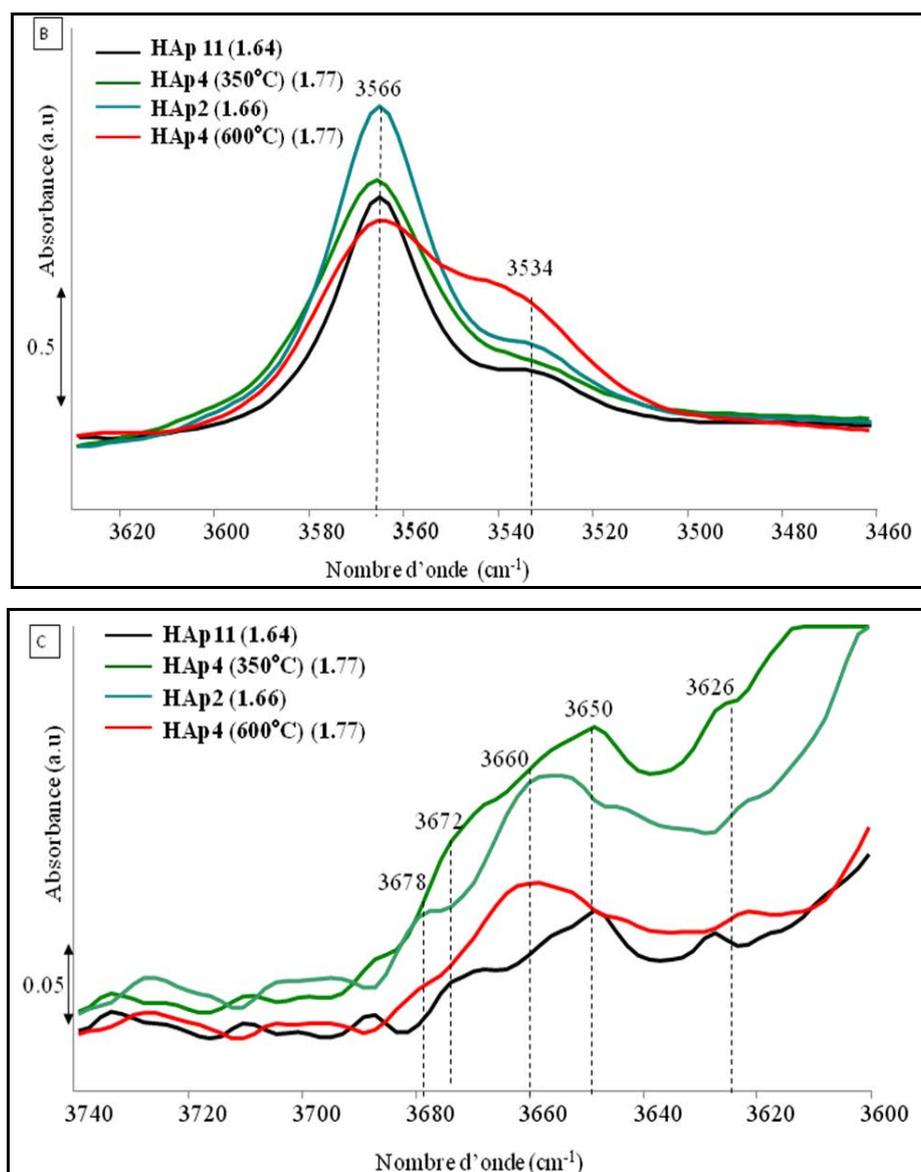


Figure IV-9: Spectres absolus DRIFT des HAp après activation (enregistrés à 350°C) dans la région des (A)  $\nu_{CO}$  (B)  $\nu_{O-H}$  et (C)  $\nu_{PO-H}$

### Carbonatation

Selon la **figure IV-9 A**, les trois échantillons **HAp2**, **HAp4** et **HAp11** activés *in-situ* à 350°C présentent des carbonates de type A (1414, 1444 et 1505 cm<sup>-1</sup>). La **HAp11** a plus de carbonates de type B (contribution plus intense à 1545 cm<sup>-1</sup>). En cohérence avec leur faible stabilité thermique, les carbonates de surface (bandes à 1485 et 1385 cm<sup>-1</sup>) résultant de l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur les O<sup>2-</sup> des PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> en surface sont en quantité très faible sur tous les échantillons activés à 350°C. Après activation *in-situ* de la **HAp4** à 600°C, ces bandes disparaissent (ou diminuent encore en intensité) et on remarque un enrichissement du

matériau par les carbonates de type A par rapport aux carbonates de type B, conformément au mécanisme de départ des carbonates<sup>31</sup> mentionné dans le **chapitre I**.

L'intensité de la contribution associée aux espèces de carbonate de calcium chélate de surface ( $\nu_{\text{OCO}}$ ) à  $1577\text{cm}^{-1}$  est différente d'un échantillon à un autre. Toutefois, cette espèce a disparu sur la **HAp4** après activation à  $600^\circ\text{C}$ . Ainsi, les échantillons étudiés présentent des quantités relatives différentes de ces espèces, ce qui va nous permettre d'étudier le rôle de ces carbonates de surface basiques et leur impact sur la réactivité catalytique en termes de sites actifs concernés et en termes de conversion et de sélectivité des produits.

### **Hydroxylation**

Tous les échantillons activés présentent les bandes classiques déjà observées (**figure IV-9 B**): la bande à  $3566\text{cm}^{-1}$  relative aux OH des colonnes et à la fraction de ces OH émergents en surface, ainsi que la bande à  $3534\text{cm}^{-1}$  que nous avons attribuée précédemment aux quelques OH au sein des colonnes impliqués dans les interactions par liaison hydrogène avec des groupements lacunaires en protons  $\text{O}^{2-}$ . Comme déjà décrit dans le **chapitre III**, l'augmentation de la température d'activation de la **HAp4** à  $600^\circ\text{C}$  entraîne une diminution plus remarquable de l'intensité de la bande à  $3566\text{cm}^{-1}$  au profit de celle à  $3534\text{cm}^{-1}$ , en lien avec la diminution des OH des colonnes associée à la formation de la solution solide entre l'hydroxyapatite et l'oxyapatite résultante de la mobilité des protons. Cet échantillon comporterait donc des anions  $\text{O}^{2-}$  au sein de la structure, et peut être aussi en surface.

### **PO-H**

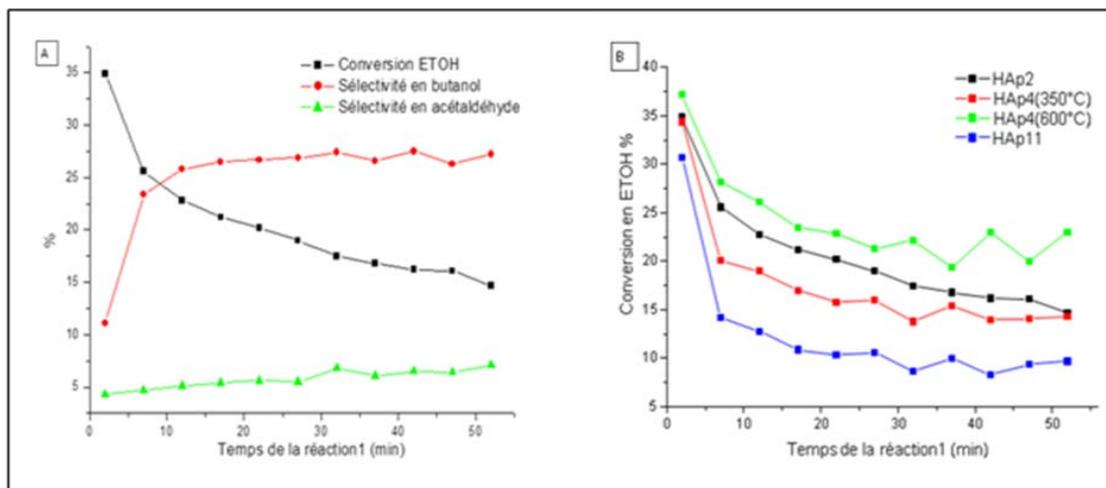
On observe les bandes PO-H précédemment décrites, à savoir les contributions de la surface à  $3678$ ,  $3672$ ,  $3660$  et  $3626\text{cm}^{-1}$  et de cœur à  $3650\text{cm}^{-1}$  (**figure IV-9 C**). Toutefois, les intensités relatives des bandes PO-H de surface sont différentes d'un échantillon à un autre ce qui pourrait révéler des différences entre les surfaces en termes d'acidité, qu'il s'agisse de l'accessibilité, de la structure locale de ces sites ou de leur force.

## **IV-2 Réaction1 à $350^\circ\text{C}$**

### **IV-2-1 Analyse de la phase gaz**

En dépit d'un temps de contact identique pour les expériences mises en œuvre dans le réacteur classique en U et dans la cellule DRIFT, les niveaux de conversion mesurés dans cette cellule au cours de la réaction1 sont systématiquement inférieurs. En outre, le déficit de bilan carbone est aussi augmenté, ce qui s'accompagne d'une baisse globale des sélectivités.

Ceci pourrait être lié à la géométrie différente des deux réacteurs avec une moindre désorption des produits formés dans la cellule-DRIFT. Quoiqu'il en soit, le comportement global reste inchangé et les classements entre les échantillons en termes de conversion et de sélectivités ainsi que les évolutions dans le temps sont comparables pour les deux types de réacteurs. Aussi, du fait des conversions initiales inférieures, l'évolution est plus douce, ce qui peut être considéré comme un atout pour mieux suivre par infra rouge les modifications en surface du catalyseur.



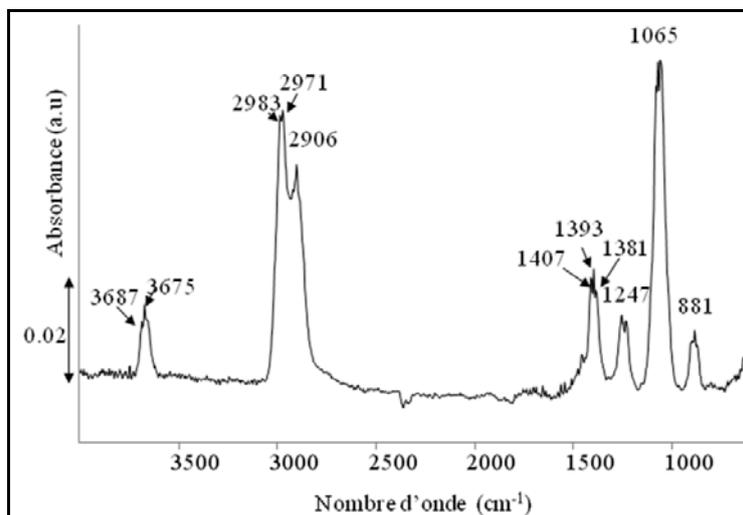
**Figure IV-10: (A) Evolution de la conversion en éthanol et des sélectivités des produits majoritaires (%) en fonction du temps pour la HAp2 et (B) Evolution de la conversion en éthanol (%) au cours du temps pour toutes les HAp étudiées**

Globalement, la conversion en éthanol décroît au cours du temps (phénomène de désactivation) et la sélectivité en butanol augmente pour se stabiliser après quelques minutes. Pour tous les échantillons, le produit majoritairement formé est le butanol, la sélectivité en acétaldéhyde étant très peu élevée (maximum 7 %). Dans cette partie, on se concentrera sur l'évolution de ces produits détectés en phase gaz. On présente à titre d'exemple les résultats catalytiques obtenus pour l'échantillon **HAp2** dans la cellule DRIFT (**figure IV-10 A**) ainsi que l'évolution des conversions en ETOH pour les autres échantillons (**figure IV-10 B**). Comme on le voit sur la **figure IV-10 B**, et en accord avec les résultats reportés dans le **chapitre III**, l'activité de la **HAp4** activée à 600°C est plus élevée que celle à 350°C.

#### IV-2-2 Analyse de la surface par DRIFT

L'enregistrement des spectres DRIFT en température pendant la réaction implique des contributions de l'éthanol en phase gaz. De ce fait, le spectre référence enregistré à la fin de l'étape d'activation à 350°C ainsi que le spectre correspondant à la contribution de l'éthanol

pur en phase gaz (**figure IV-11**) ont été systématiquement soustraits des spectres enregistrés au cours des séquences successives instaurées après celle du prétraitement thermique.



**Figure IV-11: Spectre DRIFT de l'éthanol pur en phase gaz**

Ainsi, les modifications qui se produisent en surface des HAp lors de l'étape de la réaction ou de la désorption seront directement observées. Les contributions positives et négatives correspondent à la formation de nouvelles espèces et à la perturbation d'espèces pré-existantes (ainsi qu'à d'éventuelles disparitions d'espèces présentes initialement), respectivement.

En premier lieu, on va s'intéresser à l'étude de la HAp stœchiométrique (**HAp2**) suivie par une étude comparative avec les autres échantillons.

### Les contributions positives

Pour ce catalyseur (**HAp2**), on constate l'apparition de nouvelles bandes sur les spectres DRIFT différence qui sont formées sous flux réactionnel au cours de la réaction mise en œuvre pendant environ 1 heure (**figure IV-12**).

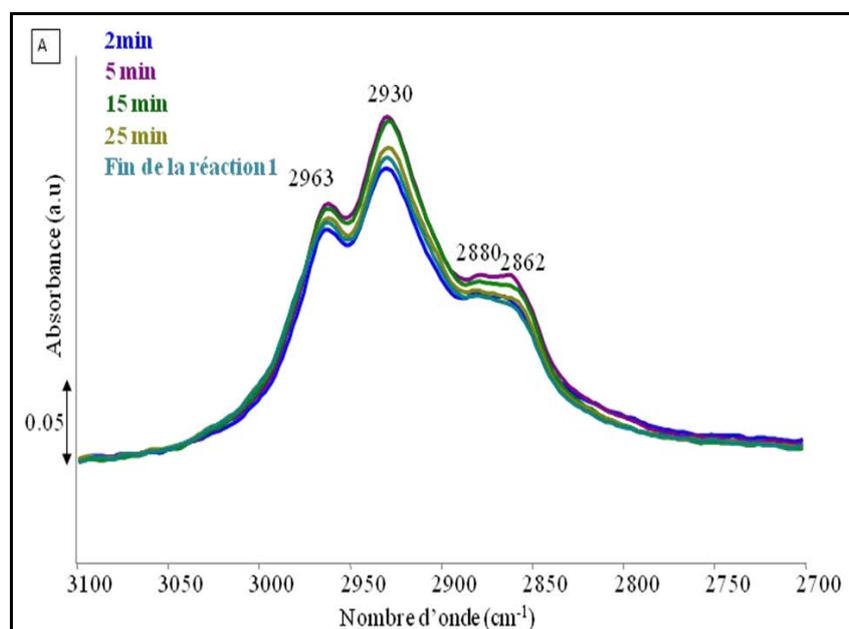
Plusieurs contributions  $\nu_{CH}$  sont observées au cours de la réaction dans la région 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  (**figure IV-12 A**). Les bandes sont quasi-instantanément formées et leur intensité augmente légèrement lors des cinq premières minutes de la réaction puis diminue un peu pour se stabiliser après 15 minutes de réaction. Ces contributions peuvent être attribuées à des groupements C-H présents à la fois dans le réactif adsorbé (éthanol) et dans les produits adsorbés<sup>11, 17, 32</sup>.

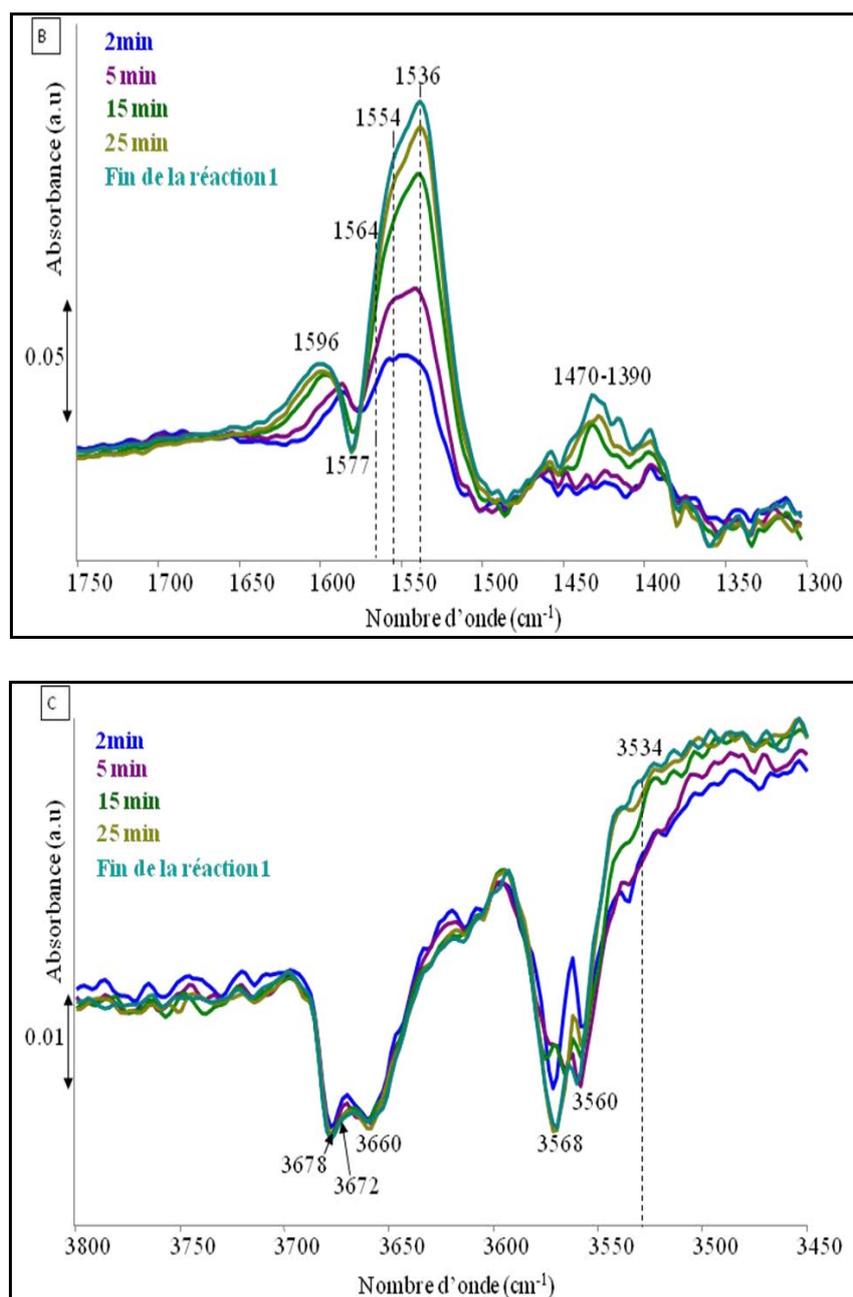
Des bandes peu intenses sont également rapidement formées entre 1390-1470  $\text{cm}^{-1}$  (**figure IV-12 B**). Leur intensité croît avec le temps de réaction. Il est difficile de conclure si

elles sont associées à la formation d'adsorbats (contributions C-C et C-O), et/ou à la formation d'espèces carbonates de surface qui résulterait de l'oxydation de produits ou d'intermédiaires adsorbés.

En parallèle, dès les premières minutes de la réaction1, de nouvelles bandes multi-composantes apparaissent dans la région 1500-1650  $\text{cm}^{-1}$  et croissent ensuite d'abord rapidement pendant les 15 premières minutes de réaction puis plus lentement jusqu'à la fin de la réaction1 (**figure IV-12 B**). La contribution à haut nombre d'onde ( $1596 \text{ cm}^{-1}$ ) sature relativement rapidement tandis que le massif à plus bas nombre d'onde qui comprend un épaulement à  $1564 \text{ cm}^{-1}$  et deux contributions à  $1554$  et  $1536 \text{ cm}^{-1}$  s'intensifie.

En fait, c'est cette dernière contribution qui croît le plus en relatif en fin de la réaction. Ces contributions positives pourraient être attribuées à des adsorbats dont la nature n'est pas simple à identifier puisqu'elles apparaissent dans la zone de formation des carbonates et des carboxylates. Elles pourraient correspondre à des intermédiaires adsorbés et/ou des carbonates qui se formeraient par chimisorption de  $\text{CO}_2$  (produit de la réaction) avec la surface de la HAp<sup>32</sup>.

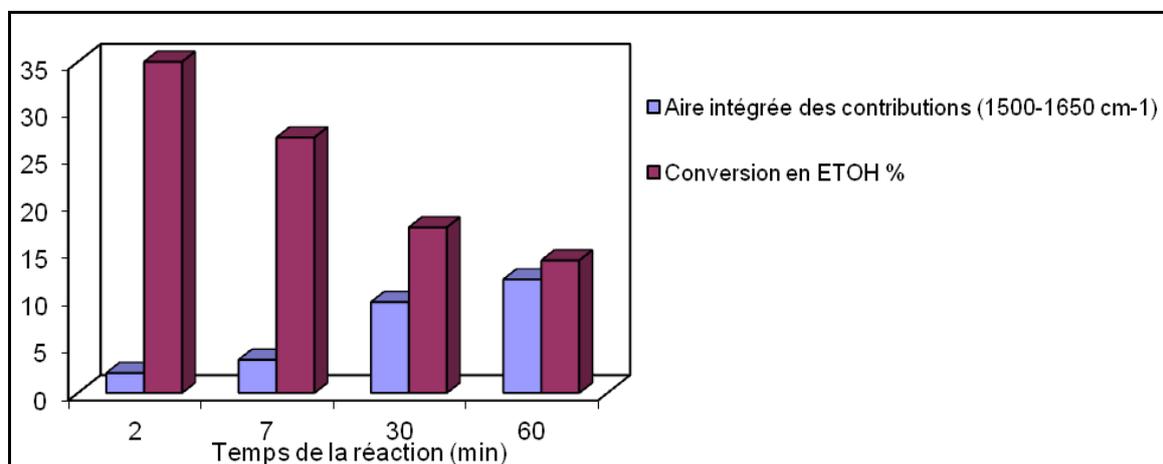




**Figure IV-12: Spectres différence montrant les modifications à la surface de la HAp2 au cours de la réaction1 dans les régions des: (A)  $\nu_{CH}$  (B)  $\nu_{CO}$  et (C)  $\nu_{OH}$**

L'augmentation de la quantité de ces espèces carbonées adsorbées sur la surface est compatible avec le déficit du bilan de carbone des produits analysés en phase gaz par micro-GC. D'après la **figure IV-13** qui reporte l'évolution de l'aire globale de ces contributions (région 1500-1650  $\text{cm}^{-1}$ ) avec l'évolution de la conversion de l'éthanol au cours du temps de la réaction1, l'empoisonnement de la surface par ces adsorbats carbonés pourrait être une des causes de la désactivation du catalyseur.

On note l'absence de la formation de l'eau adsorbée (bande attendue vers  $1640\text{ cm}^{-1}$ <sup>33</sup>) au cours de la réaction<sup>1</sup>. De la même façon, la bande à  $1709\text{-}1711\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de l'acétaldéhyde adsorbé n'est pas détectée<sup>11, 17</sup>, ce qui indique que l'acétaldéhyde désorbe ou qu'il se transforme rapidement.



**Figure IV-13: Evolution des aires des contributions de la région  $1500\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  et de la conversion en éthanol (%) en fonction du temps de la réaction<sup>1</sup>**

#### **Les contributions négatives: perturbation des bandes de surface**

La bande à  $1577\text{ cm}^{-1}$  est perturbée dès les premières minutes de la réaction<sup>1</sup> (**figure IV-12 B**). On peut s'interroger si les espèces de carbonate de calcium chélate de surface sont instables et disparaissent dès la mise sous conditions réactionnelles ou si elles sont impliquées dans les interactions avec le réactif et/ou les produits adsorbés. La perturbation de cette bande augmente légèrement au cours du temps de la réaction<sup>1</sup> (**figure IV-12 B**), ce qui oriente vers des interactions croissantes avec des adsorbats carbonés.

La bande relative aux OH basiques de surface est également touchée (**figure IV-12 C**). Le résultat le plus remarquable réside dans le fait que l'interaction des réactifs et/ou des produits avec la surface révèle deux contributions d'OH basiques de surface perturbées, situées à  $3560$  et à  $3568\text{ cm}^{-1}$  alors que sur les spectres absolus avant introduction du flux réactionnel, seule la contribution à  $3566\text{ cm}^{-1}$  est détectée. Cette observation est compatible avec les résultats de l'adsorption de l'acétylène présentés dans le **chapitre II**. Ceci signifie-t-il l'existence de deux types d'OH de surface accessibles et actifs? Des environnements locaux différents des OH qui pourraient se traduire par une proximité plus ou moins importante avec les ions calcium ou avec les différents PO-H pourraient-ils induire des forces basiques différentes?

On remarque que la bande à  $3534\text{ cm}^{-1}$ , qui se forme lors de l'étape d'activation, ne semble pas être impactée pendant la réaction. Ceci est cohérent avec son attribution à des OH de cœur au sein des colonnes en interaction par liaison hydrogène avec des  $\text{O}^{2-}$ .

Alors qu'en accord avec son origine massique, la bande PO-H à  $3650\text{ cm}^{-1}$  n'est pas affectée, les bandes des PO-H de surface ( $3678, 3672$  et  $3660\text{ cm}^{-1}$ ) sont également perturbées (**figure IV-12 C**). Les deux contributions à  $3678, 3672\text{ cm}^{-1}$  sont comparativement les plus touchées par rapport à  $3660\text{ cm}^{-1}$  (absence de relation entre l'intensité relative de ces bandes sur les spectres absolus avant la réaction et l'intensité de leur perturbation). Ces résultats sont conformes à ceux trouvés dans le cas de l'adsorption de l'acétylène et du CO (**chapitre II**). Ceci permet de confirmer que les types de PO-H situés à  $3678, 3672\text{ cm}^{-1}$  (versus  $3660\text{ cm}^{-1}$ ) sont les plus impactées par l'éthanol bien que moins intenses initialement. Les paramètres tels que l'accessibilité de ces PO-H, leurs forces acides relatives et/ou leur proximité avec les OH basiques actifs pourraient peut-être expliquer cette tendance.

Par ailleurs, par rapport au spectre obtenu par adsorption d'acétylène sur une hydroxyapatite similaire (**figure II-3** du **chapitre II**), on remarque que les bandes des OH basiques sont relativement plus touchées que celles des PO-H. La perturbation des PO-H de surface est immédiate au cours de la réaction alors que l'évolution est plus complexe dans le cas des OH de surface. Ici, compte-tenu des conditions de température, l'ampleur de la perturbation des deux bandes OH pourrait être liée à la combinaison de deux processus:

**1)** L'interaction du réactif avec les OH actifs en surface et **2)** la consommation en continu de quelques OH de colonnes par le processus de conduction ionique. Comme ce dernier processus peut entraîner aussi l'enrichissement des OH de surface par migration des protons du cœur vers la surface, ces deux phénomènes peuvent être à l'origine de l'évolution complexe de la perturbation des sites OH de surface.

A ce stade, si la perturbation des bandes PO-H et OH ne contredit pas notre proposition de l'implication de la paire acide-base PO-H/OH dans la réactivité de l'éthanol, émise sur la base de leur implications dans l'interaction avec des molécules sonde, la question qui s'ouvre ici est celle du rôle des espèces de carbonate de calcium chélate de surface ( $\text{CaCO}_3$ ) sur la réactivité de ce matériau ? Ce type de carbonate, faiblement basique, est-il en compétition avec les OH basiques? Est-il éliminé sous l'effet de la réaction ou interagit-il avec le réactif ou avec les produits.

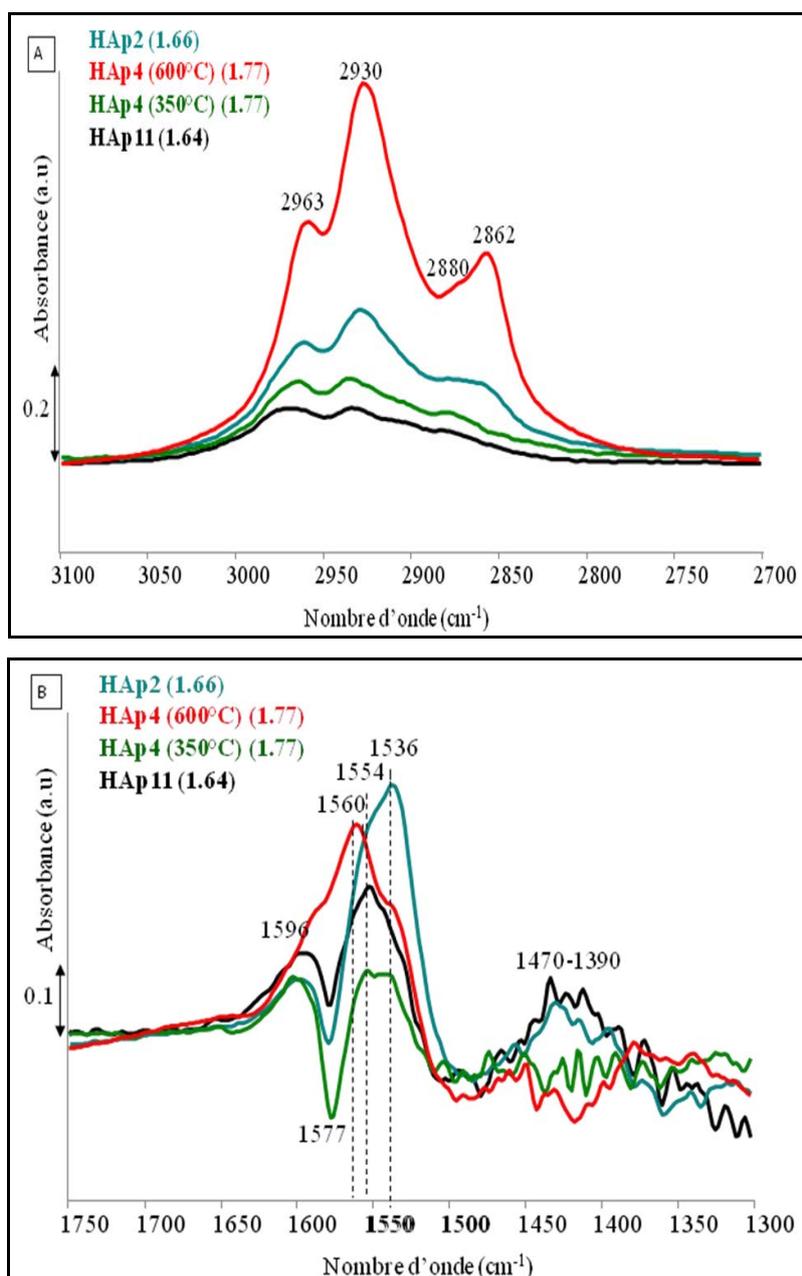
**Comparaison des modifications induites sur la surface de HAp2 avec HAp4 et HAp11 en fin de la réaction1**

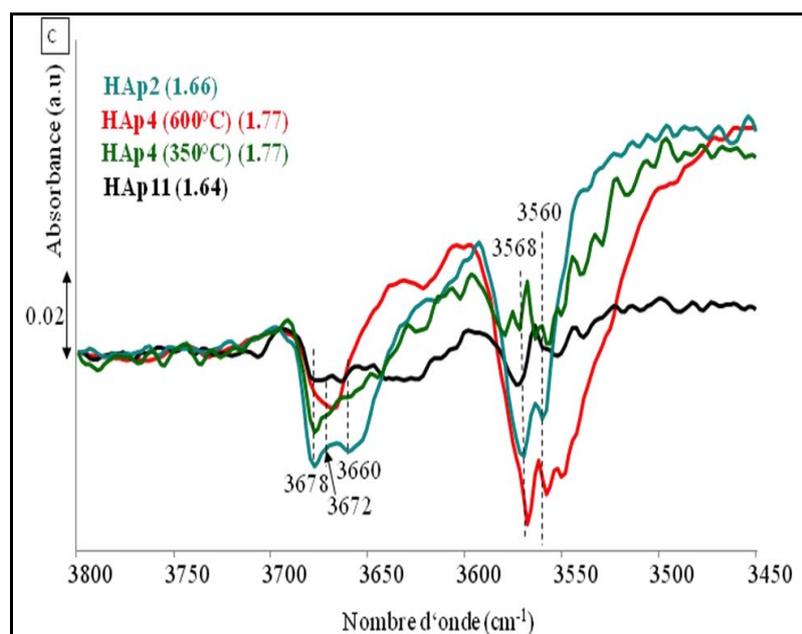
En accord avec le comportement observé pour la **HAp2**, les autres échantillons **HAp4** et **HAp11** activées à 350°C présentent les mêmes contributions positives  $\nu_{CH}$  ainsi que la bande multi-composante dans la région 1500-1650  $\text{cm}^{-1}$  avec toutefois des intensités globales différentes selon les échantillons (**figure IV-14, A et B**), probablement en lien avec les différents niveaux de conversion (**figure IV-10 B**). Les tendances en termes d'évolution dans le temps de ces différentes contributions sont similaires pour tous les échantillons.

Pour ce qui est des contributions négatives, celle à 1577  $\text{cm}^{-1}$  (dans le cas de la **HAp4 activée à 350°C et la HAp11**) est toujours présente dès les premières minutes de la réaction1. L'implication de ces espèces dans les interactions avec les adsorbats est confortée par la perturbation croissante de cette contribution au cours du temps (non montré). Il semblerait que lorsque l'intensité initiale de cette bande sur les spectres absolus avant réaction est plus élevée, sa perturbation l'est aussi (**figure IV-14 B, figure IV-9 A**). Par contre, on remarquera que dans le cas de l'activation à 600°C de la **HAp4**, la contribution à 1577  $\text{cm}^{-1}$  a été éliminée (présente après activation à 350°C) initialement et, logiquement, on n'observe pas de perturbation dans cette zone. Ce système se caractérise aussi par une forme différente de la bande multi-composante (1500-1670  $\text{cm}^{-1}$ ), ce qui suggère une nature différente des adsorbats formés (**figure IV-14 B**). Ceci se traduit aussi par une augmentation de l'intensité des contributions  $\nu_{CH}$  (attribuées à l'éthanol et aux produits adsorbés dans la région 2800-3100  $\text{cm}^{-1}$ ) (cf la **HAp4 activée à 600°C versus HAp4 activée à 350°C** sur la **figure IV-14 A**). Ce comportement différent est aussi à rapprocher du fait qu'en dépit d'un niveau de conversion supérieur après activation à 600°C, le processus de désactivation est comparativement moins important (**figure IV-10 B**).

En parallèle, comme dans le cas de la **HAp2**, dès les premières minutes de réaction1, les bandes des PO-H acides de surface et des OH basiques de surface sont perturbées (**figure IV-14 C**). La différence la plus marquante entre les échantillons activés à 350°C concerne la différence des intensités relatives des perturbations des groupements PO-H et OH (**figure IV-14 C**). En particulier, outre l'absence de la bande à 1577  $\text{cm}^{-1}$  déjà mentionnée, l'activation à une température de 600°C modifie l'intensité relative de la perturbation des bandes PO-H et OH. En fait, comparativement à l'activation à 350°C, c'est surtout les bandes des OH qui sont relativement plus touchées après activation de la **HAp4** à 600°C. Là encore, il est compliqué de faire la part entre la perturbation des OH initialement présents en surface et la modification

de la concentration des OH dans le cœur et en surface au cours de la réaction à la fois du fait du processus de la conduction ionique et/ou de la présence d'eau formée par la réaction. Ce phénomène, s'il semble exalté pour la **HAp4 activée à 600°C** pourrait aussi être à prendre en compte dès l'activation à 350°C (intensité des perturbations relatives des PO-H et OH différentes pour tous les échantillons). Aussi, compte tenu de la présence probablement variable d'ions  $O^{2-}$  en surface qui résulte aussi de ces processus, on peut s'interroger sur la modification induite sur la nature des sites basiques potentiellement impliqués ( $O^{2-}$  versus OH).





**Figure IV-14: Spectres différence correspondant à la fin de la réaction 1 montrant les modifications à la surface des HAp dans les régions des : (A)  $\nu_{CH}$  (B)  $\nu_{CO}$  et (C)  $\nu_{OH}$**

Pour avancer dans cette discussion et notamment sur la force des sites de surface, on va suivre dans le prochain paragraphe les modifications qui vont se reproduire au cours d'une étape de désorption sous flux d'hélium.

### IV-3 Désorption sous flux d'hélium pur à 350°C

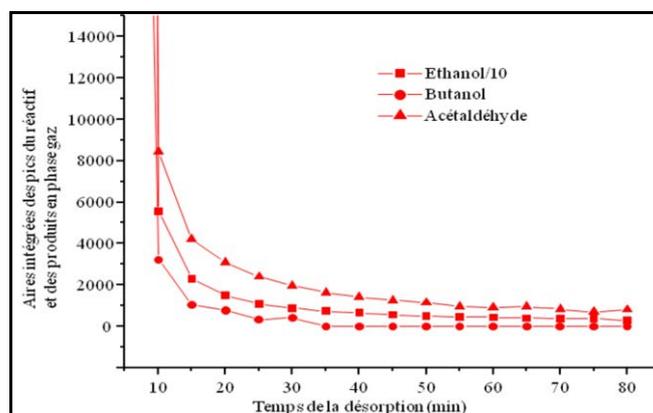
L'alimentation en éthanol du flux réactionnel est interrompue, et les catalyseurs HAp sont alors balayés sous un flux d'hélium pur, la température étant maintenue à 350°C.

#### IV-3-1 Désorption des produits en phase gaz

L'analyse du réactif et des produits présents en phase gaz au cours de la désorption a été suivie par micro GC, de façon à suivre la désorption des produits sous flux d'hélium pur. La **figure IV-15** montre l'évolution des aires intégrées des pics chromatographiques (corrigés des facteurs de réponse) de l'éthanol, butanol et de l'acétaldéhyde (détectés en phase gaz) au cours de l'étape de désorption de la surface de la **HAp2**.

Dès que le flux réactionnel est remplacé par de l'hélium pur, de l'acétaldéhyde, de l'éthanol et du butanol continuent à être détectés en phase gaz. La quantité de ces produits et du réactif diminue progressivement sous flux d'hélium. L'éthanol et l'acétaldéhyde restent détectables en phase gazeuse pendant environ 60 min. Par contre, le butanol n'est plus détecté après 30 min d'analyse. Le butanol se désorbe donc plus rapidement de la surface du

catalyseur que l'éthanol et l'acétaldéhyde. Notons aussi la présence de pics inconnus sur les chromatogrammes, que nous n'avons pas encore pu identifier.



**Figure IV-15: Evolution des aires corrigées des pics chromatographiques du réactif et des produits détectés en phase gaz (analyse micro-GC), une fois que le flux réactionnel est remplacé par un flux d'hélium pur**

### IV-3-2 Etude DRIFT

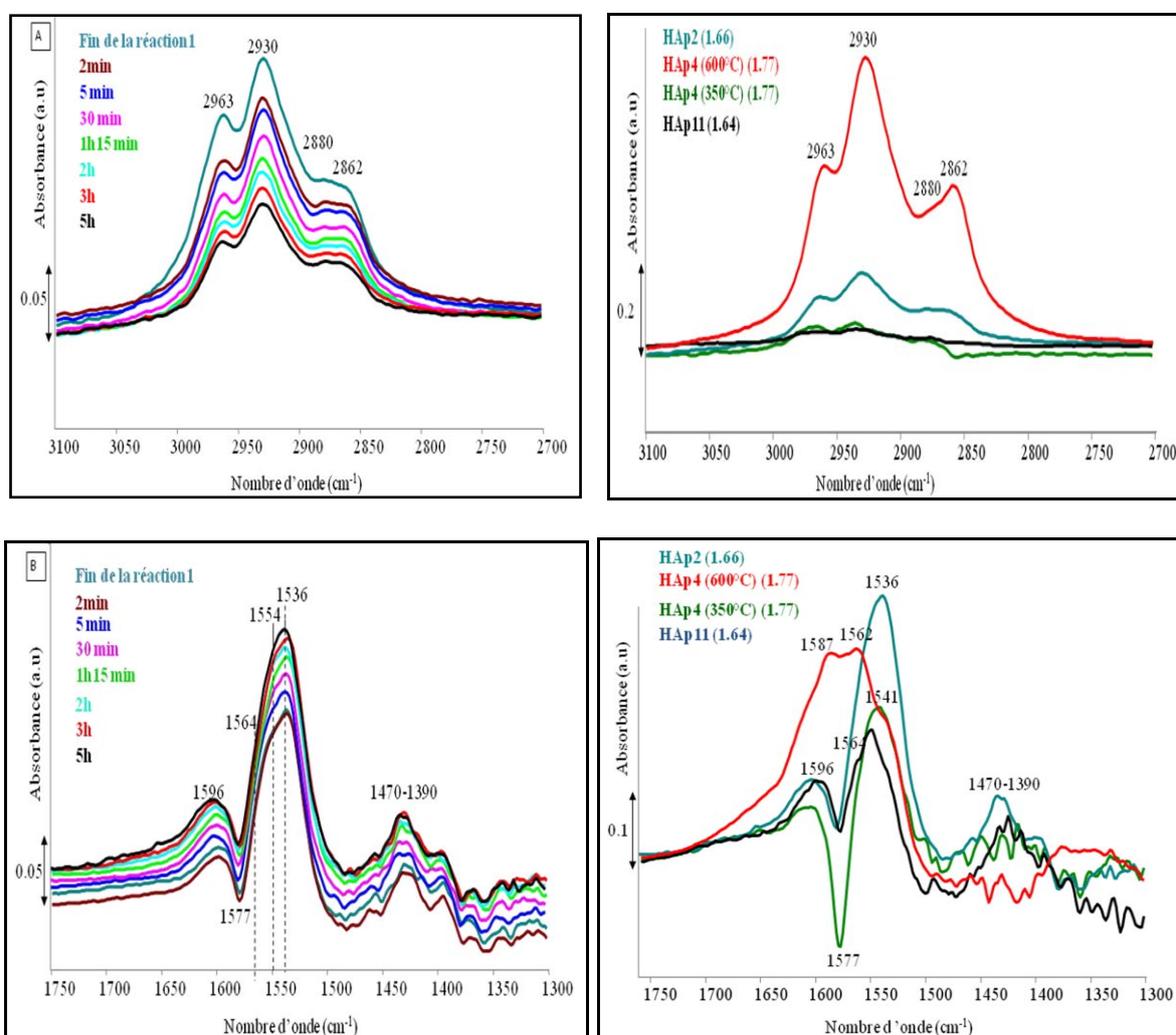
Dans cette partie, comme pour la séquence précédente, les spectres DRIFT sont présentés après soustraction du spectre enregistré à la même température à l'issue de l'étape d'activation.

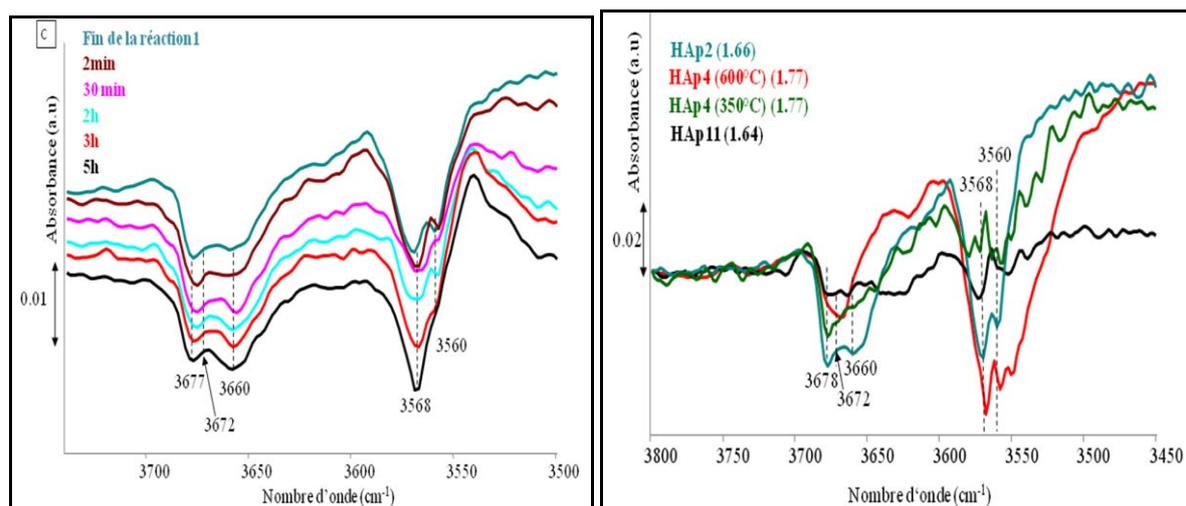
#### Evolution des adsorbats

Pour tous les échantillons et quelle que soit la température d'activation, l'intensité des contributions relatives aux vibrations de liaisons  $\nu_{C-H}$  (région  $2800-3000\text{cm}^{-1}$ ) diminue rapidement au début puis plus progressivement mais ne disparaissent pas totalement (**figure IV-16 A**). Après 5 heures sous flux d'hélium, environ la moitié des C-H des adsorbats a été libérée. Ceci indique que ce large massif comporte en partie des espèces fortement adsorbées sur les catalyseurs. Cette contribution ne peut manifestement pas être imputée au seul éthanol adsorbé (il ne désorbe plus après 1 heure alors que l'intensité du massif continue à décroître).

Contrairement au massif  $\nu_{CH}$ , l'intensité de la bande multi-composante ( $1500-1650\text{ cm}^{-1}$ ), et en particulier la composante à plus bas nombre d'onde ( $1536\text{ cm}^{-1}$ ) continue à augmenter sous flux d'hélium (**figure IV-16 B**). La croissance de cette contribution continue au cours de la réaction et aussi sous flux d'hélium ce qui suggère que les espèces carbonées adsorbées correspondantes pourraient être des espèces polymériques pauvres en groupements C-H (forte diminution de ces contributions) (coke), dont la formation est initiée au cours de la réaction. Par contre, dans le cas de la **HAp4 activée à 600°C**, alors que l'intensité résiduelle

des contributions C-H reste beaucoup plus intense que pour les autres catalyseurs (**figure IV-16 A, droite**), la contribution des espèces carbonées adsorbées à bas nombre d'onde est moins intense en relatif par rapport aux autres contributions (**figure IV-16 B, droite**). Ceci laisse supposer la formation d'une moindre proportion de coke. Cela pourrait peut-être expliquer pourquoi cet échantillon subit une désactivation moins importante que ceux activés à 350°C (**figure IV-10 B**). La propension à former du coke pourrait-elle être liée à la présence de la bande à 1577 cm<sup>-1</sup>, absente pour l'échantillon **HAp4** activé à 600°C? Notons aussi que dans le cas de la **HAp4** activée à 600°C, la forme du massif (1500-1650 cm<sup>-1</sup>) observée à la fin de la désorption sous hélium sur la surface, est relativement différente de celle obtenue à la fin de la réaction1, indiquant peut être une nature différente des adsorbats formés dans cette zone (**figure IV-14 B, figure IV-16 B, droite**).





**Figure IV-16: Spectres différence (la référence est le spectre de fin d'activation) montrant les modifications de la surface de HAp2 au cours du temps de désorption sous hélium (à gauche) et des autres HAp à la fin de l'étape de désorption sous flux d'hélium pur (à droite) (A) région  $\nu_{CH}$  (B) région  $\nu_{CO}$  et (C) région  $\nu_{OH}$**

### **Régénération des sites en surface**

On notera que la perturbation de la bande relative aux espèces de carbonate de calcium chélate de surface ( $1577\text{ cm}^{-1}$ ) ne semble pas être modifiée sous flux d'hélium au cours du temps (**figure IV-16 B gauche**) (tendance similaire vérifiée pour la **HAp4** activée à **350°C** et **HAp11**). Ceci atteste que ces espèces sont restées en interaction, voire empoisonnées, par les adsorbats formés durant la réaction 1.

De même, les bandes de PO-H de surface ne sont pas touchées au cours de la désorption sous hélium (**figure IV-16 C gauche**). Il en est de même pour tous les échantillons et quelle que soit la température d'activation (**figure IV-16 C droite**). Aucune des bandes relatives à ces espèces n'a été libérée, ce qui ne permet pas de discuter leur force relative. Par contre, les processus qui mettent en jeu les sites OH de surface semblent différer d'un échantillon à un autre (**figure IV-16 C droite**). Les vibrateurs OH en surface de **HAp4** activée à **350°C** et de **HAp11** sont complètement régénérés après 5 heures sous flux d'hélium ce qui signifie que la concentration des groupements OH sur ces échantillons régénérés est similaire à celle présente sur la surface de ces catalyseurs frais et juste activés à 350°C. Cette régénération complète des OH sur certains catalyseurs indique que les OH de surface ne sont manifestement pas responsables de la formation des espèces polymériques. Au contraire, la régénération des OH en absence d'éthanol peut être une indication de l'implication de ces sites dans l'interaction avec ce réactif.

A l'inverse, dans le cas de la **HAp2**, les deux bandes OH en surface ne sont pas complètement régénérées ((**figure IV-16 gauche**)). On observe la diminution des deux perturbations à 3560 et 3568  $\text{cm}^{-1}$  au début de l'étape de désorption mais à partir de 30 minutes sous flux d'hélium, seule la bande à 3568  $\text{cm}^{-1}$  reste perturbée, voire plus qu'à la fin de la réaction1. Cela renvoie une nouvelle fois aux différents processus susceptibles de modifier les espèces OH déjà mentionnés plus haut. La libération plus rapide de la bande à 3560  $\text{cm}^{-1}$  est conforme à ce qui a été observé dans le cas de la désorption d'acétylène (figure non montrée) et pourrait être associée soit à une basicité moins forte des OH concernés, soit à une géométrie locale particulière. On retiendra qu'à la fin de l'étape de désorption sous flux d'hélium, seule une fraction des OH sur la surface de **HAp2** a été libérée.

On peut également souligner que les différents degrés de régénération observés des sites OH en surface de **HAp2**, **HAp4 activée à 350°C** et **HAp11** sont en accord avec les différentes forces et/ou densités des OH basiques de surface évaluées par la conversion du MBOH. En effet, le niveau de conversion en MBOH mesuré pour la **HAp2** (70%/m<sup>2</sup>) est significativement supérieur à celui mesuré pour les deux autres échantillons (51%/m<sup>2</sup> et 5%/m<sup>2</sup> respectivement). Ainsi, nous pouvons confirmer que la présence de sites PO-H/OH influence la réactivité des HAp.

Par ailleurs, dans le cas de **HAp4 activée à 600°C** (versus **HAp4 activée à 350°C**), les deux contributions des OH de surface sont modifiées au cours de l'étape sous flux d'hélium, la contribution négative augmente par rapport à la fin de la réaction1 (figure non montrée). Une nouvelle fois, on peut invoquer un processus résultant de la conduction ionique, la consommation des OH du cœur et éventuellement la formation des  $\text{O}^{2-}$  en surface au détriment de quelques OH de surface, avec une formation de sites  $\text{O}^{2-}$  (plus forts que les OH) dont la fraction en surface pourrait être responsable de l'augmentation de l'activité après activation à 600°C.

Que dire de l'influence de la concentration relative des OH/ $\text{O}^{2-}$  sur la surface et leur implication dans les processus de désactivation? Des sites basiques forts comme les  $\text{O}^{2-}$  résultant de la déprotonation des OH de colonnes sont-ils rapidement empoisonnés? En fait, d'après la **figure IV-10 B**, le profil de désactivation est plus rapide dans le cas de la **HAp4 activée à 350°C** versus **HAp4 activée à 600°C** alors que ce dernier échantillon est susceptible de comporter une plus proportion de ces sites basiques forts. Ainsi, il n'est pas possible de conclure que les  $\text{O}^{2-}$  de surface sont responsables de la désactivation.

**Pour résumer**, l'étape de désorption sous flux d'hélium à 350°C, ne permet pas de régénérer la surface du catalyseur (par rapport à la fin de l'étape d'activation): pour une série d'échantillons différents, l'état de surface a été modifié après la réaction et n'est pas revenu à l'état initial après passage sous flux d'hélium à 350°C. Les sites OH basiques de surface peuvent être partiellement ou totalement régénérés. Les sites PO-H et les carbonates de surface de type CaCO<sub>3</sub> n'ont pas pu être régénérés dans ces conditions (ne sont plus accessibles).

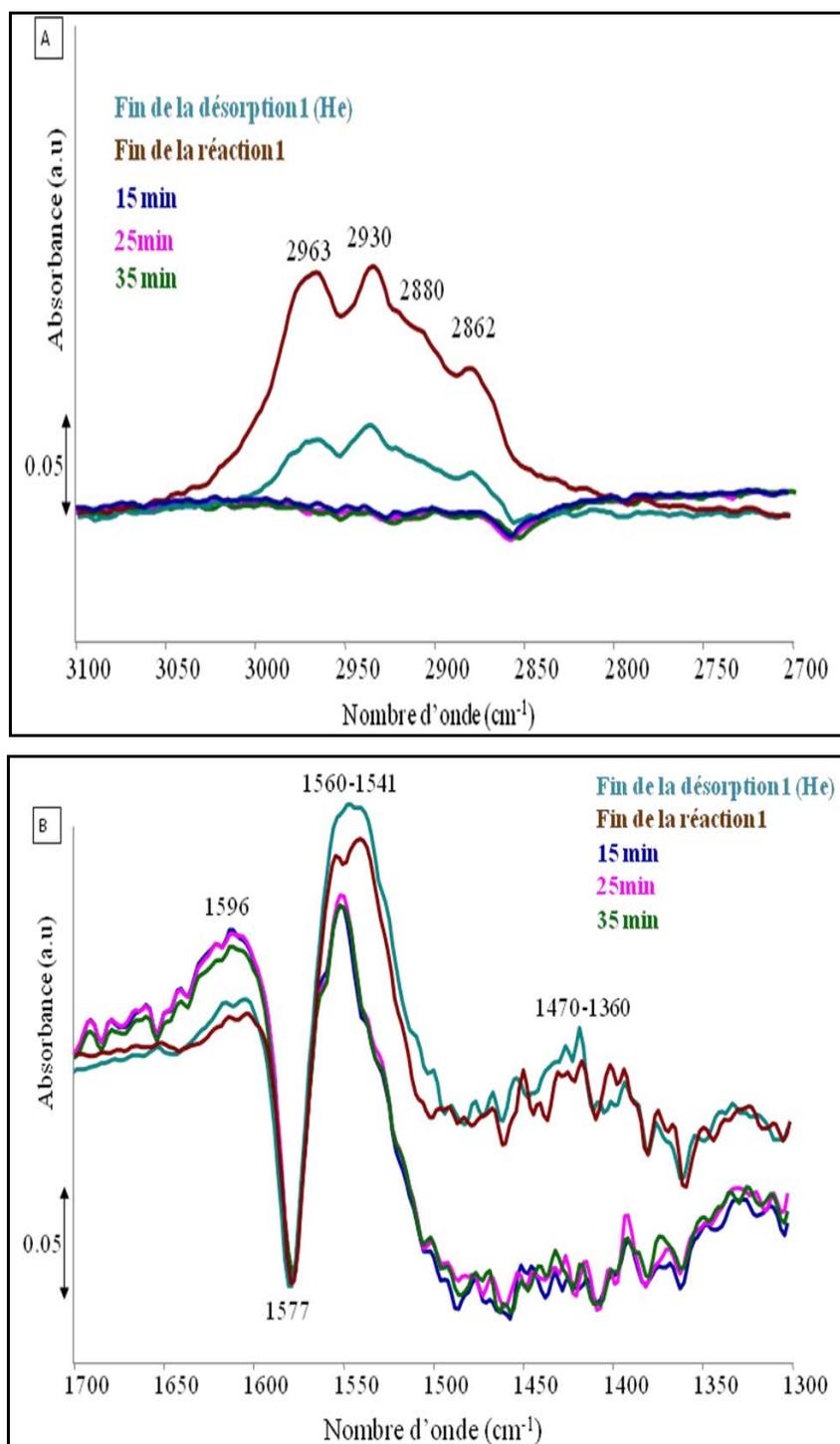
Suite à tous ces modifications surfaciques observées, des propriétés acido-basiques de surface différentes sont attendues. Avant d'examiner leur impact sur la poursuite de la réactivité catalytique (réaction 2), un essai de régénération de la surface de la **HAp4 activée à 350°C** sous flux d'O<sub>2</sub> a été effectué.

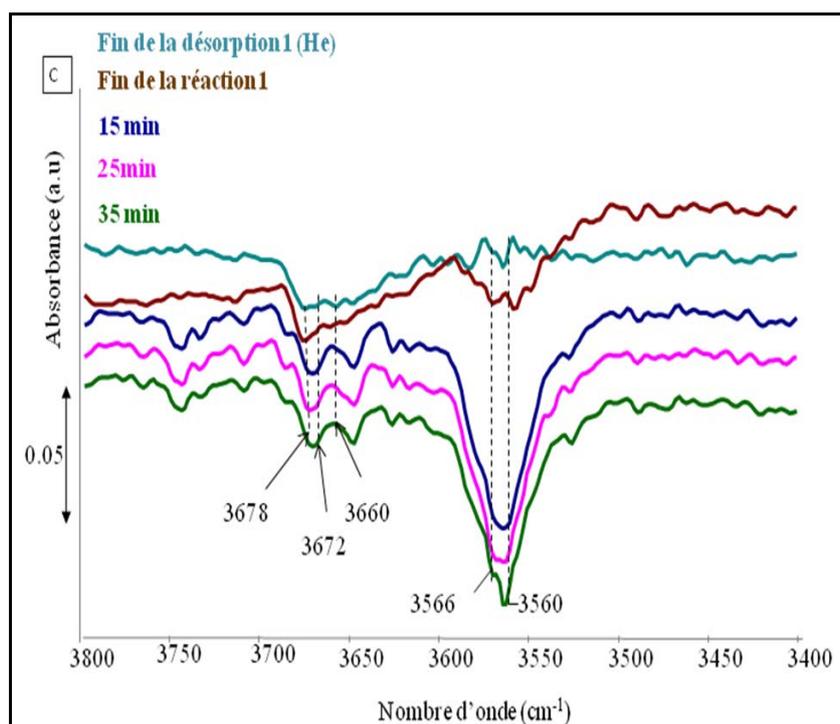
#### **IV-3-3 Tentative de régénération de surface sous flux d'O<sub>2</sub> à 350°C**

Dans le cas de la **HAp4 activée à 350°C**, on a suivi par DRIFT les modifications induites par une étape de désorption sous flux d'O<sub>2</sub> (consécutive à celle réalisée sous hélium), dans l'objectif de favoriser l'élimination des adsorbats. Pour des raisons techniques, il n'a pas été possible de suivre en parallèle les produits désorbés en phase gaz par micro GC.

Contrairement à ce qui a été observé lors de l'étape sous flux d'hélium, toutes les espèces C-H adsorbées sont éliminées sous flux d'O<sub>2</sub> (**figure IV-17 A**). Par conséquent, il semble qu'une régénération sous flux d'O<sub>2</sub> à 350°C est plus efficace que sous flux d'hélium pour désorber les adsorbats organiques contenant des contributions C-H. Des espèces carbonées polymériques persistent sous oxygène à 350°C, ce qui confirme qu'elles ne sont pas associées à des bandes C-H et donc leur attribution à du coke. Notons que même en chauffant à plus haute température (jusqu'à 500°C) ces contributions persistent (figure non montrée). Cependant, la forme du massif (1500-1650 cm<sup>-1</sup>) a évolué: par rapport aux processus se produisant lors de l'étape de désorption réalisée sous flux d'hélium (**figure IV-16 B, à gauche**), les contributions à faible nombre d'onde (1541-1560 cm<sup>-1</sup>) ont clairement diminué tandis que celles à plus haut nombre d'onde augmentent (1596 cm<sup>-1</sup>). Ces modifications n'ont pas eu d'impact sur la perturbation de la bande à 1577 cm<sup>-1</sup> (**figure IV-17 B**). De la même manière, la perturbation des PO-H n'est pas modifiée (**figure IV-17 C**), ce qui permet de conclure que les adsorbats avec des contributions C-H ne sont pas responsables des perturbations des PO-H et des espèces de carbonate de calcium chélate de surface. La formation du coke est probablement liée à l'interaction avec des sites PO-H.

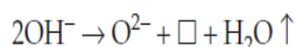
Qu'en est il pour les OH ? De façon surprenante, la contribution de la bande attribuée aux OH de colonnes est considérablement modifiée : bien que les OH aient totalement été régénérés pour cet échantillon après désorption sous hélium, la bande correspondante est de nouveau perturbée, même davantage qu'en fin de la réaction1 (**figure IV-17 C**). Cette contribution négative suggère la consommation d'OH dans les colonnes (ou émergent à la surface).





**Figure IV-17: Spectres différence montrant les modifications de la surface de la HAp4 (activée à 350°C) au cours du balayage sous flux d'O<sub>2</sub> dans la région des (A)  $\nu_{CH}$  (B)  $\nu_{CO}$  et (C)  $\nu_{OH}$**

Il a été reporté dans la littérature<sup>34, 35</sup> qu'en présence d'O<sub>2</sub> et sous l'effet de la température, les groupements OH peuvent réagir pour former des espèces actives O<sub>2</sub><sup>2-</sup> paramagnétiques et de l'eau selon les équations :



Ainsi, on conclut que la régénération complète de l'état initial du matériau avant réaction ne peut être obtenue ni sous flux d'hélium, ni sous flux d'O<sub>2</sub> à 350°C, bien qu'il semble qu'un flux d'O<sub>2</sub> est plus efficace pour la désorption des adsorbats contenant des groupements C-H. Par ailleurs, il serait intéressant d'évaluer l'incidence d'un traitement thermique sous O<sub>2</sub> sec à haute température (rôle des O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) sur la réactivité catalytique.

Pour préciser le rôle des sites OH, des espèces de carbonate de calcium chélate de surface et des PO-H dans la réactivité catalytique et dans le processus de désactivation, nous avons alors examiné comment les modifications du catalyseur à l'issue de la désorption sous hélium peuvent influencer ses performances catalytiques (séquence réaction2 consécutive à la désorption sous hélium).

#### IV-4 Réaction 2 à 350°C

##### Cas de HAp2 et HAp4 activée à 350°C

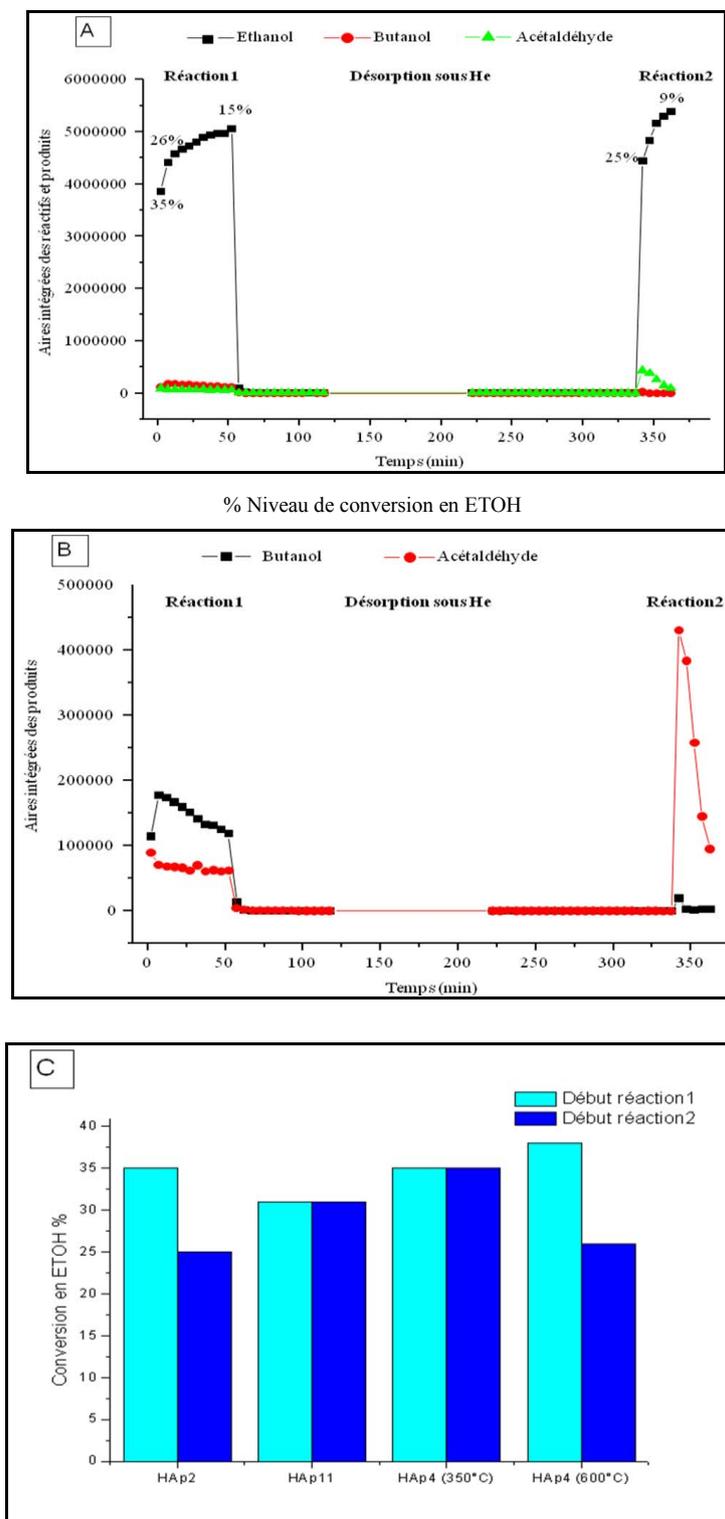
###### *Influence de l'état de la surface sur le niveau de conversion*

Selon la **figure IV-18 A** qui reporte les aires corrigées (des facteurs de réponse) des pics chromatographiques de l'éthanol et des produits majoritaires au cours du temps durant les séquences successives instaurées pour **HAp2** (les figures correspondantes aux autres échantillons sont reportées en **annexe 15**), la mise en contact de la surface de HAp avec le flux réactionnel (début de la réaction2) ne conduit pas à une récupération complète du niveau de conversion initial (25% contre 35% pour le début de la réaction1, **figure IV-18 C**). Si, on se réfère à l'influence de la teneur en OH sur la réactivité mise en évidence dans le **chapitre I et III**, la fraction du niveau de conversion récupérée est probablement liée à la seule fraction récupérée des OH basiques de surface. En cohérence, dans le cas de la **HAp4 activée à 350°C** pour laquelle la totalité des OH a été libérée sous hélium, le niveau de conversion en éthanol évalué au début de la réaction2 est similaire à celui observé au début de la réaction1 (**figure IV-18 C**). Ceci démontre que la réactivité de la molécule d'éthanol est gouvernée par la densité et/ou la force des sites OH basiques. Ceci est également cohérent avec nos résultats précédents qui indiquent une bonne corrélation entre la conversion de l'éthanol et la conversion en MBOH.

Notons que le niveau de conversion en éthanol au début de la réaction2 peut être récupéré (entièrement ou partiellement) alors que les espèces de carbonate de calcium chélate de surface ( $\text{CaCO}_3$ ) ne se sont pas libérées: ces espèces basiques faibles ne jouent pas un rôle dans l'interaction initiale entre l'éthanol avec la surface des HAp même si elles peuvent influencer la formation de produits polymériques qui jouent un rôle dans le processus de désactivation.

Si on considère le cas de la **HAp2**, l'intensité des contributions  $\nu_{\text{C-H}}$  (**figure IV-19 A gauche**) augmente au cours de la réaction2 sans atteindre l'intensité obtenue à la fin de la réaction1. Cette concentration plus faible en produits adsorbés est en cohérence avec les taux de conversion différents obtenus dans la réaction 1 et 2, (**figure IV-18 C**). A l'inverse, les contributions associées aux espèces polymériques ( $1500\text{-}1650\text{cm}^{-1}$ ) (**figure IV-19 B gauche**) ne cessent pas d'augmenter, avec cette fois, un maximum à  $1560\text{ cm}^{-1}$  plutôt qu'à  $1536\text{ cm}^{-1}$ . Ce déplacement pourrait s'expliquer par le fait que les espèces sous jacentes à  $1577\text{ cm}^{-1}$  ne sont plus disponibles (la perturbation a atteint son maximum en fin de réaction1), ce qui

rapproche la forme du massif de celui obtenu pour la **HAp4 activée à 600°C** au cours de la réaction1 (figure IV-14 B droite).



**Figure IV-18:** Suivi de la phase gaz lors de l'enchaînement successif des différentes séquences subie par HAp2: (A) évolution des aires intégrées des pics chromatographiques de l'éthanol et (B) des produits majoritaires et (C) comparaison des niveaux de conversion en ETOH% mesurés au début de la réaction1 et au début de la réaction2 pour tous les échantillons étudiés

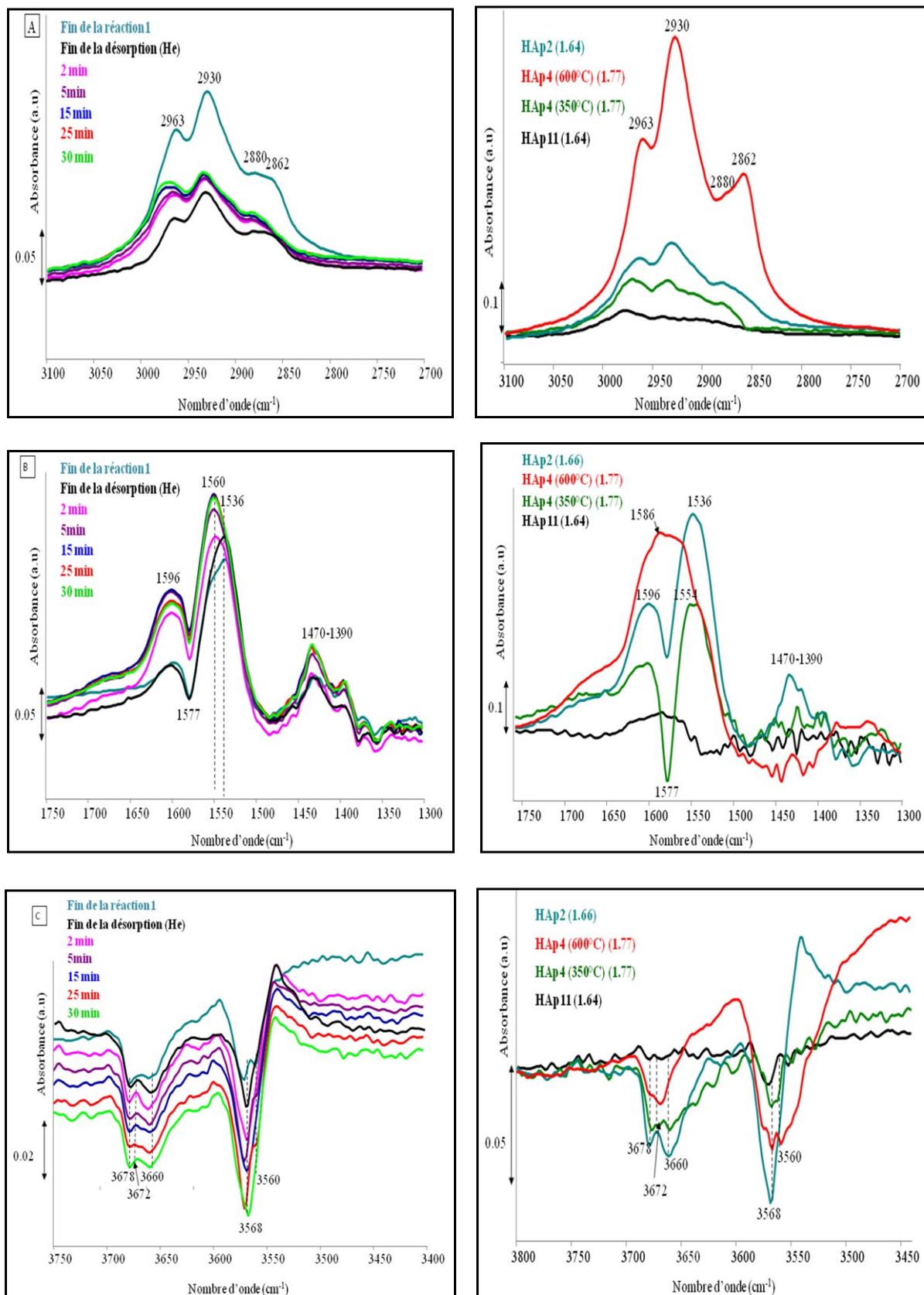


Figure IV-19 : Spectres différence montrant les modifications de la surface de HAp2 au cours de la réaction2 (à gauche) et des autres HAp enregistrés au début de la réaction2 (à droite) (A) région  $\nu_{CH}$  (B) région  $\nu_{CO}$  et (C) région  $\nu_{OH}$

Les perturbations des sites PO-H n'ont pas été modifiées lors de la mise en contact de la surface de la HAp avec le flux réactionnel (étape réaction2) (**figure IV-19 C**).

#### *Influence de l'état de la surface sur les produits formés*

Examinons maintenant la formation des produits. Même pour des niveaux de conversion en éthanol comparables ou proches (début réaction1 et 2 dans le cas de **HAp2** et **HAp4 activée à 350°C**), le chemin réactionnel de transformation de la molécule d'éthanol est modifié (**figure IV-18 B et annexe 15**): globalement, les sélectivités sont fortement modifiées par rapport à celles observées dans la réaction1, avec une augmentation de celle en acétaldéhyde d'un facteur 5 à 8 selon tous les échantillons étudiés alors que celle en butanol s'annule ou est diminuée d'au moins d'un facteur 4. De fait, si on considère par exemple le cas de **HAp2**, l'aire intégrée du pic chromatographique du butanol en phase gaz (proportionnelle à la quantité produite du produit) diminue considérablement par rapport à celle observée au début et voire même à la fin de la réaction1 (**figure IV-18 B**). En revanche, la quantité de l'acétaldéhyde en phase gaz est plus élevée que celle formée au début de la réaction1.

Ces résultats indiquent très clairement que la disponibilité des paires acide-base PO-H/OH est nécessaire pour permettre la formation du butanol. La non régénération des sites acides P-OH de surface (non libérés au cours de la procédure de désorption) et la seule accessibilité des OH basiques de surface (les sites carbonates de calcium sont empoisonnés et non libérés au cours de la procédure de désorption) favorisent la formation d'acétaldéhyde (nouvelle perturbation des sites OH de surface au début de la réaction2, **figure IV-19 C et figure IV-16 C, droite**), ce qui est cohérent avec la formation d'acétaldéhyde sur des sites basiques.

En ce qui concerne les PO-H, nous remarquons que d'une part, les perturbations de ces espèces n'ont pas été modifiées du début de la réaction1 jusqu'à la fin de la désorption sous hélium et même lors de la réaction2 et d'autre part, il semblerait que la formation du coke est liée à l'interaction avec des sites PO-H (résultat de la **section V-3-3** de ce chapitre). Dans ce cas, nous pouvons nous demander s'ils ont été déjà partiellement ou totalement empoisonnés au cours de la réaction1? La sélectivité du butanol a augmenté lors des dix premières minutes de la réaction1 (**figure IV-10 A**) avant de se stabiliser. Cela souligne que les groupements PO-H (ou une partie) restent disponibles pendant la réaction1, sinon comment pourraient-ils continuer à concourir à la production du butanol? Ainsi, quand les sites PO-H s'empoisonnent sous flux d'hélium, cela signifie que tant que la réaction1 est en cours, les adsorbats formés

sur les PO-H pendant la réaction (ou en partie) peuvent être facilement désorbés en présence d'éthanol dans le flux réactionnel. Il reste tout de même difficile d'évaluer ce que pourrait être la fraction possible des PO-H déjà empoisonnés pendant la réaction1. Au cours de l'étape de désorption sous hélium, l'autre fraction des PO-H fonctionnels, pourrait être impliquée dans des phénomènes de polymérisation (formation de coke, à priori) sous flux d'hélium. En conséquence, tous les sites PO-H ne sont plus accessibles (restent perturbés). Ceci implique que les sites PO-H sont empoisonnés totalement au cours de la désorption sous flux d'hélium. La désactivation pendant la réaction1 est due à l'adsorption forte des espèces polymériques (coke) sur des sites PO-H conduisant à leur empoisonnement en partie lors de la réaction1. D'un autre côté, la molécule d'éthanol aide à désorber certains adsorbats formés durant la réaction1.

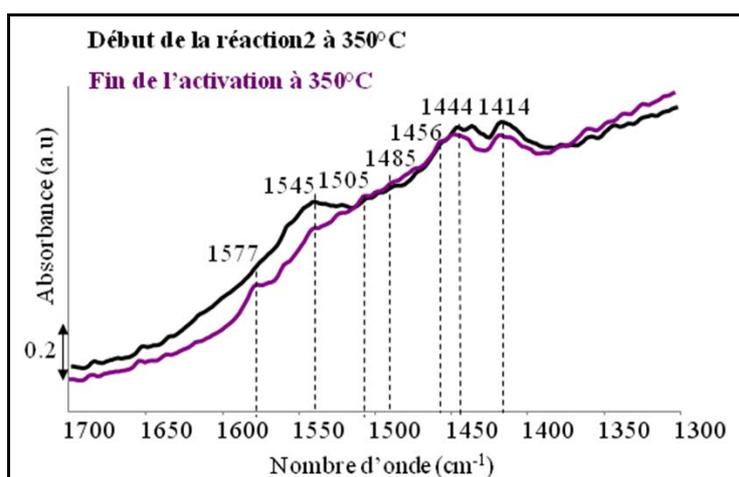
#### **Cas de HAp4 activée à 350°C/600°C**

En envoyant le flux réactionnel (étape réaction2), le niveau de conversion d'éthanol est inférieur à celui mesuré au début de la réaction1, dans le cas de la **HAp4 activée à 600°C**, contrairement au même échantillon activé à 350°C (**figure IV-18 C**). La question est de savoir pourquoi le taux de conversion n'a pas été entièrement régénéré dans le cas de la **HAp4 activée à 600°C**? S'agissant des OH, la récupération de ces espèces est totale sur la **HAp4 activée à 350°C**, ce qui n'est pas le cas pour celle activée à 600°C dont une seule fraction des groupements OH de la surface a été libérée au cours de l'étape de désorption sous flux d'hélium (**figure IV-16 C**). Ainsi, là encore, les résultats confortent le fait que le niveau de conversion de l'éthanol est gouverné par les groupements OH basiques. La fraction des sites OH de surface qui n'est pas récupérée pourrait quant à elle être attribuée au rôle joué par les sites  $O^{2-}$ , à priori attendus en plus grande quantité pour cet échantillon. En raison de la basicité forte de ces  $O^{2-}$  par rapport aux OH, des interactions plus fortes avec les adsorbats empêcheraient la régénération de ces sites basiques sous ces conditions.

Par ailleurs, indépendamment de la température d'activation, les sélectivités des produits dans la réaction2 sont fortement modifiées par rapport à la réaction1 avec disparition totale et quasi-totale de butanol pour l'activation à 350°C et 600°C, respectivement, au profit d'une forte augmentation de la production d'acétaldéhyde (**annexe 15**): là encore l'accessibilité des seuls OH (PO-H empoisonnés) (**figure IV-16 C, figure IV-19 C, droite**) inhibe la formation du butanol au profit de la formation d'acétaldéhyde en tant que produit majoritaire.

**Cas de HAp11**

Lors de la remise en contact de la surface avec le flux réactionnel (dès les premières minutes de la réaction2) (**figure IV-19 B, droite**), de façon inédite par rapport aux autres expériences réalisées, la perturbation de la bande à  $1577\text{ cm}^{-1}$  disparaît complètement conjointement avec une très nette diminution des adsorbats polymériques. Sur la **figure IV-20**, on remarque la quasi-absence de la bande à  $1577\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre absolu enregistré dès le début de la réaction2, par rapport à celle observée sur le spectre absolu de l'échantillon simplement activé, ce qui indique la disparition de ces sites de surface, pré-existants sur le catalyseur activé à  $350^\circ\text{C}$ , sous flux réactionnel. L'origine de l'élimination de ces espèces de surface, particulièrement dans le cas de cet échantillon, n'est pas encore claire, mais peut rendre compte d'un comportement différent par rapport à celui observé sur les deux autres échantillons étudiés, en lien avec une instabilité des carbonates de calcium chélate (associée à la brusque désorption des adsorbats polymériques).



**Figure IV-20 :** Bande à  $1577\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres absolus de la HAp11 pris à la fin de l'activation et au début de la réaction2 à  $350^\circ\text{C}$

Il est encore impossible de dire si ces désorptions combinées des adsorbats et des carbonates chélates de surface est consécutive à la formation en grande quantité d'acétaldéhyde ou si elle en est la cause (**figure IV-19 B droite**). On peut voir que pour cet échantillon, les contributions C-H sont très faibles (**figure IV-19 A droite**) et on ne forme presque pas d'adsorbats polymériques (**figure IV-19B droite**) sous ces conditions, probablement du à l'absence des sites de surface de type  $\text{CaCO}_3$  responsables de leur formation.

Une autre spécificité de cet échantillon est la régénération inattendue des sites PO-H dès les premières minutes de la réaction2 (**figure IV-19 C, droite**). En outre, ils ne sont plus perturbés de nouveau ce qui signifie à priori qu'ils ne sont plus impliqués dans le processus catalytique mis en jeu au cours de la réaction2. Ceci est cohérent avec l'absence de formation de coke au cours de la réaction2. Comment la libération soudaine de ces sites et leur absence d'implication pendant la réaction2 se manifeste-t-elle du point de vue performances catalytiques? Conformément à la régénération complète des OH au cours de la désorption sous flux d'hélium (**figure IV-16 C**), le niveau de conversion du début de la réaction1 est retrouvé lors de la réaction2, ce qui confirme une nouvelle fois leur implication directe dans la transformation d'éthanol. Dans ce cas, l'élimination des carbonates de surface de type  $\text{CaCO}_3$  (**figure IV-19 B, droite**), exclut une nouvelle fois toute implication de cette espèce basique dans le contrôle du niveau de conversion. Par contre, bien que les PO-H soient libérés rapidement en début de la réaction 2, ils demeurent spectateurs par la suite (absence de perturbation des bandes correspondantes au cours de la réaction2 (**figure IV-19**)). Dans ce cas, le produit principal est l'acétaldéhyde, en relation avec la perturbation des bandes OH au début de la réaction2 (**figure IV-19 C**). Alors, pourquoi les PO-H régénérés ne sont plus fonctionnels et ne participent plus à la formation du butanol?

Dans ce contexte, nous proposons que l'évacuation soudaine des espèces de carbonates en interaction avec les Ca (type  $\text{CaCO}_3$ ) au début de la réaction2 conduit à l'exposition de plus de  $\text{Ca}^{2+}$  accessibles sur la surface de la **HAp11** (au cours de la réaction1, ces espèces ont pu masquer une fraction des  $\text{Ca}^{2+}$ ). Ainsi, cet échantillon présentera plus de sites  $\text{Ca}^{2+}$  accessibles ainsi que des groupements PO-H libres à la surface par rapport aux autres échantillons.

Notez que les sites PO-H et  $\text{Ca}^{2+}$  sont de bons candidats comme deux sites acides potentiellement actifs des HAp. En raison de la plus forte acidité des  $\text{Ca}^{2+}$  par rapport aux PO-H, ces derniers peuvent ne pas être impliqués dans l'interaction avec le réactif au cours de la réaction2 et la paire acide-base active qui est susceptible de contribuer au processus catalytique pourrait être Ca/OH favorisant alors la formation d'acétaldéhyde au lieu du butanol. Nous rappelons que le CaO forme plus d'acétaldéhyde que du butanol (très faible pourcentage (3%))<sup>12</sup>.

Au contraire, dans la réaction1 on peut postuler que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  initialement présents sur la surface sont masqués suite à l'interaction avec des produits carbonés, conduisant à la production du butanol, grâce à la présence de la paire acide-base PO-H/OH. Les espèces de

surface de type  $\text{CaCO}_3$  semblent ne pas participer dans le processus catalytique vu leur empoisonnement immédiat dès les premières minutes de la réaction<sup>1</sup>. Ainsi, il semble que les sites acides de  $\text{Ca}^{2+}$  ou PO-H ne déterminent pas le niveau de conversion, mais plutôt orientent la distribution des produits (les sélectivités). Pour confirmer le rôle éventuel des sites  $\text{Ca}^{2+}$  dans l'activité des HAp, il serait intéressant d'étudier ultérieurement par DRIFT-*operando* un échantillon qui présente une densité plus importante de sites  $\text{Ca}^{2+}$  en absence des espèces pré-existantes de type  $\text{CaCO}_3$  en surface.

A ce stade, nous pouvons nous demander si l'acétaldéhyde est à considérer comme un intermédiaire dans la formation du butanol (à condition que des groupements PO-H supplémentaires soient disponibles) ou, si en présence de la paire PO-H/OH, il existe une compétition entre la voie qui fait intervenir l'acétaldéhyde et une autre voie qui mène à la formation du butanol. Des études récentes concluent à l'existence d'une voie permettant la formation directe du butanol sans toutefois proposer de chemin réactionnel<sup>26</sup>. Ces études n'excluent pas une voie associant la condensation de l'acétaldéhyde avec l'éthanol comme variante du mécanisme proposé par Tsuchida et al.<sup>12</sup>

### **IV-5 Bilan et discussion générale sur le mode de fonctionnement des HAp dans la réaction**

#### **Bilan sur la nature des sites présents en surface et impliqués dans la réactivité catalytique**

Les hydroxyapatites présentent plusieurs sites basiques potentiellement actifs : les  $\text{O}^{2-}$  des  $\text{PO}_4$  (sites faibles), les OH émergents des colonnes, mais probablement aussi des anions  $\text{O}^{2-}$  forts formés suite au processus de sauts de protons le long des colonnes d' $\text{OH}^-$ . Selon les données DRIFT, les sites  $\text{PO}_4$ , par ailleurs caractérisés par RAMAN et RMN du  $^{31}\text{P}$ , ne semblent pas perturbés par les sondes protiques telles que l'acétylène. En revanche, l'adsorption de l'acétylène sur les surfaces a mis en évidence l'implication des sites OH basiques de surface, en association avec les sites PO-H superficiels, dans les processus d'adsorption. La participation de ces sites basiques dans le processus catalytique a été confirmée par les expériences *operando* qui révèlent la perturbation de deux contributions de surface ( $3560$  et  $3568\text{cm}^{-1}$ ) de basicité différente. En complément, la récupération partielle ou totale des niveaux de conversion après une régénération partielle ou totale des OH de surface constitue une preuve évidente de leur rôle primordial sur le contrôle de la réactivité de surface des alcools (éthanol et MBOH) qui corrobore l'absence d'une réactivité basique des phases phosphates de calcium dépourvues d'OH telles que l'OCP. Nous concluons ainsi que les OH

sont des sites basiques actifs dans la réaction de transformation d'éthanol et qu'ils jouent également un rôle dans la voie de formation du butanol. Le rôle joué par les anions oxydes  $O^{2-}$  formés au cours du processus de mobilité protonique n'a pour l'instant été mis en évidence qu'indirectement par la comparaison des performances obtenues pour des températures d'activation plus ou moins élevées.

En ce qui concerne les sites acides, deux candidats sont envisageables: les sites acides de Lewis  $Ca^{2+}$  et les sites acides de Brønsted PO-H. Selon les méthodes de préparation, les ions  $Ca^{2+}$  sont plus ou moins accessibles à la surface des HAp, contrairement aux PO-H facilement détectables par adsorption de pyridine ou de CO. Les analyses XPS indiquent d'ailleurs systématiquement des rapports Ca/P en surface inférieurs à ceux mesurés par ICP (teneurs massiques) ce qui atteste que les HAp préparées par nos méthodes de synthèse sont déficitaires en  $Ca^{2+}$  en surface et présentent des terminaisons riches en phosphates. D'ailleurs, plusieurs types de groupements  $HPO_4$  en surface ont été révélés par FTIR (par échange isotopique H-D pour distinguer les contributions de surface de celles de cœur) ainsi que par RMN 2D et RMN  $^{31}P$ . Les PO-H superficiels, perturbés par adsorption de CO et acétylène, sont impliqués également dans la réactivité du MBOH (non montré). Les contributions particulières des PO-H à  $3672$  et  $3678\text{cm}^{-1}$  (versus  $3660\text{cm}^{-1}$ ) sont les plus impactées indépendamment de leurs quantités relatives initiales (sur la surface avant adsorption) ce qui laisse à penser que leur réactivité est liée à leurs forces relatives et/ou à leur proximité avec les OH basiques actifs. Des calculs DFT seraient nécessaires pour préciser leur structure et leur localisation relative par rapport aux OH.

Qu'en est-il de l'effet du  $Ca^{2+}$ ? Pour des HAp qui présentent des ions  $Ca^{2+}$  peu présents en surface (localisés en sub-surface ou masqués par des espèces de carbonates de calcium chélate de surface de type  $CaCO_3$ ) (**HAp2** ou **HAp4**) ou exposés relativement en plus grande quantité (**HAp11**), il est difficile d'appréhender l'implication directe des ions calcium mais en présence d'espèces de types  $CaCO_3$ , celles-ci sont rapidement empoisonnées.

### **Implication et rôle des différents sites sur la formation des produits**

Compte tenu de la force acide inférieure des PO-H par rapport à celle des ions calcium, leur implication dans la formation de l'intermédiaire alcoolate pourrait lui conférer une réactivité plus élevée (comparé au  $Ca^{2+}$ ). Par ailleurs, on ne peut pas exclure le fait que ces deux types de sites acides puissent agir par effet induit sur la basicité des OH voisins et influencer ainsi leur réactivité.

Par ailleurs, l'empoisonnement imprévu des sites P-OH et la régénération préférentielle des sites OH basiques (en partie ou en totale) a conduit seulement à la transformation de l'éthanol en acétaldéhyde, ce qui appuie l'idée que la formation du butanol nécessite la présence de la paire acide-base PO-H/OH. Par ailleurs, il a été montré qu'en présence de sites  $\text{Ca}^{2+}$  accessibles en surface (révélés par l'adsorption de CO, et l'absence de sites de carbonates de surface de type  $\text{CaCO}_3$  (bande à  $1577\text{ cm}^{-1}$ )) et d'OH et de PO-H disponibles, dans certaines circonstances, (réaction2 dans le cas de **HAp11**), ces derniers peuvent demeurer spectateurs (**figure IV-19 C droite**). Cette situation se traduit par une formation préférentielle d'acétaldéhyde au détriment de celle du butanol. Ceci confirme d'une part l'importance des sites PO-H dans la production du butanol et d'autre part que les sites acides (PO-H/ $\text{Ca}^{2+}$ ) ne déterminent pas le niveau de conversion, mais sont plutôt susceptibles d'orienter la distribution des produits. En d'autres termes, les ions calcium, si présents en surface, seront en compétition avec les P-OH et peuvent intervenir dans le processus catalytique, avec un impact négatif sur la sélectivité en butanol.

Toutes ces conclusions révèlent l'implication plus probable d'une paire acide-base PO-H/OH ce qui rendrait ce système relativement atypique par rapport aux autres matériaux basiques de type oxyde ou oxyde mixte. En effet, l'implication de cette paire acide faible base faible pourrait conférer au système une balance acido-basique adéquate pour la réalisation des premières étapes du processus réactionnel. Il a plusieurs fois été mentionné 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<sup>36, 37</sup> puisque cette réaction a besoin à la fois de sites acides et basiques pour fonctionner. Dans le cas des zéolithe acides (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 de l'acétaldéhyde par des sites acides de Brønsted<sup>38</sup>. Ainsi, la présence de sites acides de Brønsted pourrait être importante pour la formation du crotonaldéhyde.

### **Pouvoir hydrogénant des HAp**

Une fois la nature de la paire acide-base impliquée établie, comment dès lors justifier la capacité de la surface à réaliser l'étape d'hydrogénation? Si la voie de formation de l'acétaldéhyde joue un rôle dans l'obtention du butanol, outre l'implication de la balance acide-base qui va influencer la formation et la transformation de l'acétaldéhyde, qu'en est-il de l'hydrogénation finale qui suppose la capacité du matériau à stocker puis à restituer les

hydrogènes stockés lors des étapes précédentes. La surface est-elle capable de stocker l'hydrogène ? Sous quelle forme?

Un équilibre s'établit-il entre les espèces phosphates et hydrogénophosphates présentes en surface ? Etant donnée la facilité d'échange entre les PO-H/OH (une conduction ionique en surface indépendante de la température a été reportée<sup>39-41</sup>) et la capacité des phosphates et /ou des PO-H à se déprotoner et se protoner, il est raisonnable d'envisager que ces entités pré-existantes ou générées *in-situ* pendant la réaction peuvent capter et stocker les hydrogènes pour l'étape finale d'hydrogénation. On rappelle que certains sites acides de Brønsted ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) montrent une aptitude à hydrogéner l'éthylène<sup>42</sup>. Cependant, tous les phosphates de calcium comportent des groupements phosphates et hydrogénophosphates en surface sans que cela suffisent à en faire des systèmes performants pour la réaction de Guerbet.

On peut aussi s'interroger sur une propriété physique spécifique des hydroxyapatites, à savoir la conduction ionique. Quel rôle pourrait jouer ce processus qui est activé dès 200°C (donc au delà de la température d'utilisation des HApS en catalyse, 350°C dans nos conditions) dans le processus catalytique ? Cette mobilité d'hydrogène par migration du cœur vers la surface confère-t-elle aux HApS un pouvoir hydrogénant intrinsèque ? La consommation des OH des colonnes qui en résulte pourrait elle être compensée par la formation d'eau, ce qui assurerait *in fine* un équilibre entre les échanges? Cette source d'hydrogène pourrait se combiner au processus de stockage et de la restitution des hydrogènes en surface par les phosphates et hydrogénophosphates, respectivement.

## V- Conclusion

Les études DRIFT-*operando* effectuées pour une série d'échantillons de stœchiométrie différente nous ont permis de conclure sur la nature des sites actifs et leurs rôles respectifs dans la réaction de conversion de l'éthanol. L'interaction des réactifs/produits avec la surface des HApS révèle la perturbation de deux contributions relatives aux OH de surface ce qui met en évidence les deux types d'OH basiques d'accessibilité et/ou de force différentes. En complément, il a été confirmé que la réaction de conversion d'éthanol est gouvernée par la basicité des HApS (quantité et force des OH en surface) ce qui est en adéquation avec la corrélation déjà établie dans les chapitres précédents entre le niveau de conversion en ETOH et en MBOH.

La participation directe des  $\text{O}^{2-}$  des  $\text{PO}_4$  en surface et des carbonates de surface chélate type  $\text{CaCO}_3$  en tant que sites basiques faibles, dans la transformation d'éthanol, semble moins

probable. L'augmentation de la conversion en ETOH dans le cas des HAps activées à plus haute température (600°C) a été considérée comme une indication directe du rôle potentiel joué par les anions  $O^{2-}$ , qui résulte de la déprotonation de certains  $OH^-$  et qui sont des sites de surface attendus plus basiques que les  $OH^-$ . La désactivation observée dès les premières minutes de la réaction est probablement associée à l'empoisonnement de la surface (carbonate de calcium et sites PO-H) associée à l'adsorption forte de produits lourds (carbone polymérique et coke) issus de réactions secondaires.

Le chemin réactionnel dépend de la nature des sites acides disponibles en surface en association avec les OH basiques (paire acide-base). En effet, la formation de butanol nécessite la présence additionnelle de sites acides PO-H accessibles en surface, en particulier des sites acides les plus forts (3672 et 3678  $cm^{-1}$  versus 3660  $cm^{-1}$ ) probablement à proximité des OH basiques forts. A l'inverse, l'accessibilité d'ions  $Ca^{2+}$  acides plus forts favorise préférentiellement la formation majoritaire de l'acétaldéhyde par voie basique. Ceci incite à déduire que la nature des sites acides impliqués joue un rôle déterminant dans la distribution des produits de la réaction.

Dans le cas de nos matériaux de terminaisons riches en phosphates, les PO-H de surface accessibles constituent la spécificité des HAps par rapport aux autres oxydes basiques pour ce type de réaction. Ces sites acides de Brønsted pourraient jouer un rôle dans l'étape d'hydrogénation de l'énal. Ainsi les espèces  $PO_4$  et  $HPO_4$  superficiels pourraient participer au stockage et à la restitution d'hydrogène. Outre la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde qui pourrait être la source de ces hydrogènes, on ne peut pas exclure l'intervention d'un autre processus lié à une propriété physique des hydroxyapatites, à savoir la conduction ionique qui, sous l'effet de la température, entraîne la remontée des hydrogènes du cœur vers la surface. Ce processus, alimenté en continu grâce à l'eau formée par la réaction pourrait jouer un rôle crucial dans le processus catalytique.

## Références

1. H. Nair, J. E. Gatt, J. T. Miller and C. D. Baertsch, *Journal of Catalysis*, 2011, 279, 144-154.
2. K. W. Yang., X. Z. Jiang. and W. C. Zhang., *Chinese Chemical Letters*, 2004, 15, 1497-1500.
3. T. Riihtonen, E. Toukoniitty, D. K. Madhani, A.-R. Leino, K. Kordas, M. Szabo, A. Sapi, K. Arve, J. Wärnå and J.-P. Mikkola, *Catalysts*, 2012, 2, 68-84.
4. T. Riihtonen, K. Eranen, P. Maki-Arvela, A. Shchukarev, A.-R. Rautio, K. Kordas, N. Kumar, T. Salmi and J.-P. Mikkola, *Renewable Energy* 2015, 369-378.
5. K. Gotoh, S. Nakamura, T. Mori and Y. Morikawa, *Stud. Surf. Sic*, 2000, 130, 2669-2674.
6. C. Yang and Z. Meng, *Journal of Catalysis*, 1993, 142, 37-44.
7. J. T. Kozlowski and R. J. Davis, *ACS Catalysis*, 2013, 3, 1588-1600.
8. D. L. Carvalho, R. R. d. Avillez, M. T. Rodrigues, L. E. P. Borges and L. G. Appel, *Applied Catalysis A: General*, 2012, 415-416, 96-100.
9. I.-C. Marcu, D. Tichit, F. Fajula and N. Tanchoux, *Catalysis Today*, 2009, 147, 231-238.
10. M. León, E. Díaz and S. Ordóñez, *Catalysis Today*, 2011, 164, 436-442.
11. T. W. Birky, J. T. Kozlowski and R. J. Davis, *Journal of Catalysis*, 2013, 298, 130-137.
12. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of Catalysis*, 2008, 259, 183-189.
13. A. Ndou, N. Plint and N. J. Coville, *Applied Catalysis A: General*, 2003, 251, 337-345.
14. C. Drouilly, J.-M. Krafft, F. Averseng, H. Lauron-Pernot, D. Bazer-Bachi, C. Chizallet, V. Lecocq and G. Costentin, *Applied Catalysis A: General*, 2013, 453, 121-129.
15. S. A. Halawy and M. A. Mohamed, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1995, 98, 63-68.
16. M.-J. Chung, D.-J. Moon, H.-S. Kim, K.-Y. Park and S.-K. Ihm, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996, 113, 507-515.
17. H. Idriss, *Platinum Metals Review*, 2004, 48, 105-115.
18. W. Ueda, T. Ohshida, T. Kuwabara and Y. Morikawa, *Catalysis Letters*, 1992, 97-104.
19. K. Shimura, K. Kon, S. M. A. H. Siddiki and K.-I. Shimizu, *Applied Catalysis A: General* 462–463 2013, 137-142.
20. C. Carlini, M. Marchionna, M. Noviello, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, F. Basile and A. Vaccari, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 232 13-20.
21. J. I. Di Cosimo, V. K. D'iez, M. Xu, E. Iglesia and C. R. Apesteguia, *Journal of catalysis* 1998, 178, 499-510.
22. S. Ogo, A. Onda and K. Yanagisawa, *Applied Catalysis A: General*, 2011, 402, 188-195.
23. S. Ogo, A. Onda and K. Yanagisawa, *Applied Catalysis A: General*, 2008, 348, 129-134.
24. T. Tsuchida, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47, 1443-1452.
25. T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45, 8634-8642.

26. J. Scalbert, F. Thibault-Starzyk, R. Jacquot, D. Morvan and F. Meunier, *Journal of Catalysis*, 2014, 311, 28-32.
27. S. Ogo, A. Onda, Y. Iwasa, K. Hara, A. Fukuoka and K. Yanagisawa, *Journal of Catalysis*, 2012, 296, 24-30.
28. V. C. Ghantani, S. T. Lomate, M. K. Dongare and S. B. Umbarkar, *Green Chemistry*, 2013, 15, 1211.
29. C. L. Kibby and W. K. Hall, *Journal of Catalysis* 1973, 65-73.
30. J. I. Di Cosimo, A. Acosta and C. R. Apesteguía, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 234, 111-120.
31. D.W. Holcomb and R. A. Young, *Calcif. Tissue Int.*, 1980, 31, 189-201.
32. R. M. B. Faria, D. V. César and V. M. M. Salim, *Catalysis Today*, 2008, 133-135, 168-173.
33. K. Ramesh, E. G. Y. Ling, C. G. Gwie, T. J. White and A. Borgna, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 18736-18745.
34. H. Zhao, X. Li, J. Wang, S. Qu, J. Weng and X. Zhang, John Wiley & Sons, Inc., 2000
35. M. I. Zaki, H. Knozinger and B. Tesche, *Langmuir*, 2006, 22, 749-755.
36. Y.-C. Chang and A.-N. Ko, *Applied Catalysis A: General*, 2000, 190 149.
37. V.V. Ordonsky, V.L. Sushkevich and I. I. Ivanova, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 333, 85.
38. A.I. Biaglow, J. Sepa, R.J. Gorte and D. White, *J. Catal.*, 1995, 151, 373.
39. M. Nagai and T. Nishino, *Solid State Ionics*, 1988, 30, 1456-1461.
40. L. El Hammari, A. Laghzizil, P. Barboux, A. Saoiabi and K. Lahlil, *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177, 134-138.
41. J. P. Gittings, C. R. Bowen, A. C. Dent, I. G. Turner, F. R. Baxter and J. B. Chaudhuri, *Acta biomaterialia*, 2009, 5, 743-754.
42. V. C. F. Holm and R. W. Blue, *Industrial and engineering chemistry* 1951, 43.



*Chapitre V :*  
**Contrôle de la réactivité de surface  
par la morphologie**



## I- Introduction

Dans le premier chapitre de la thèse, on a souligné l'influence de la composition massique (le rapport Ca/P et la teneur en OH) des hydroxyapatites sur leurs performances catalytiques. Par ailleurs, la conversion en éthanol n'est pas simplement proportionnelle à la surface spécifique et les performances catalytiques s'améliorent avec l'augmentation de la cristallinité. On a cependant souligné que la composition de surface ne peut pas être aisément déduite de celle du cœur, peut être en lien avec l'existence de terminaisons enrichies en groupement phosphates. L'ensemble de ces éléments orientent vers une réactivité sensible à la structure. Cette notion est souvent liée à une incidence de la morphologie ou de la taille des particules sur la nature et la densité des sites actifs.

Au cours de la thèse de Sarah Diallo Garcia<sup>1</sup>, il a été observé qu'une inhibition de la croissance des bâtonnets selon l'axe c (des particules de petites tailles issues de synthèse en présence d'urée comme agent de précipitation), indépendamment de la stœchiométrie du matériau, entraîne une diminution de la conversion en MBOH et en éthanol. Comme l'allongement des particules (bâtonnets) selon l'axe c favorise l'extension de la face (100) selon sa longueur, l'hypothèse de l'implication de cette face dans la réactivité catalytique avait alors été émise.

Par ailleurs, si les matériaux étudiés jusqu'ici présentent des particules de morphologie assez comparable (des bâtonnets) (**figure I-25**), on a aussi remarqué que la **HAp6** qui présente de meilleures performances se démarque par la présence de bâtonnets bien facettés par rapport aux autres matériaux. Ce nouvel aspect pourrait-il contribuer à une meilleure organisation susceptible de jouer un rôle supplémentaire dans l'activité élevée de ce matériau? Ceci pose aussi la question de la nature des faces exposées (et de leurs terminaisons), impliquées dans l'activité catalytique et le corollaire en termes de composition et d'organisation optimale relative des sites en surface. Enfin, est-ce uniquement ces propriétés de surface qui permettent de rendre compte de la sensibilité à la structure, ou d'autres propriétés plus intrinsèquement liées à la masse comme le processus de conduction ionique qui a plusieurs fois été évoqué dans ce manuscrit pourrait-il également participer au contrôle de la réactivité de surface? Pour répondre à ces questions, on cherchera dans ce chapitre à diversifier la morphologie des particules d'hydroxyapatites afin d'évaluer son impact sur le comportement catalytique.

L'approche développée dans ce chapitre consiste à varier en premier lieu les morphologies des matériaux par synthèse. Certains matériaux représentatifs vont ensuite être sélectionnés pour identifier les faces cristallines préférentiellement exposées par l'intermédiaire de la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-MET). Un classement de l'exposition relative des différentes faces sera dressé à partir des données de microscopie et de DRX. On verra ensuite s'il est possible d'en déduire la composition de ces faces en sites  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , et  $\text{OH}^-$ . Finalement, des relations morphologie-réactivité vont être établies en testant certains de ces matériaux dans la réaction de conversion de l'éthanol.

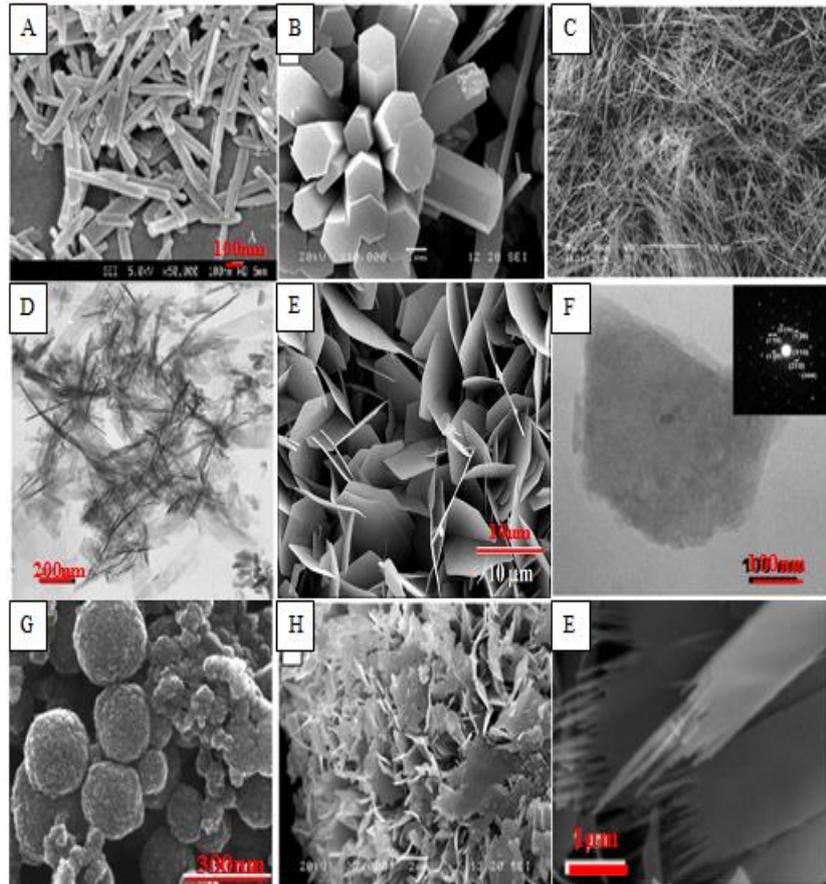
Pour mener à bien ces objectifs, on dressera un état de l'art dans les différentes sections sur les paramètres clés du protocole de synthèse qui gouvernent la croissance des particules et sur les outils utilisés pour appréhender l'étude de la morphologie des HAp.

## II- Modulation de la morphologie des HAp par synthèse

### II-1 Etat de l'art sur les morphologies obtenues

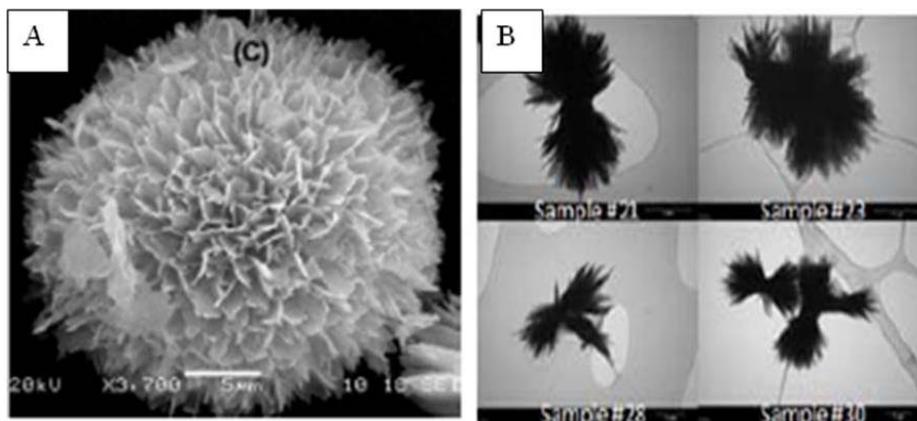
De nombreuses morphologies ont été reportées pour les particules d'hydroxyapatites<sup>2</sup> : des bâtonnets<sup>3-10</sup>, des fagots (« whiskers »)<sup>11, 12</sup>, des aiguilles<sup>13, 14</sup>, des fibres<sup>15</sup>, des feuilles<sup>16</sup>, des sphères<sup>17-20</sup>, des flocons<sup>16</sup> et des plaquettes hexagonales<sup>21, 22</sup> (**figure V-1**). La morphologie la plus commune pour les HAp synthétiques précipitées est celle des bâtonnets. Par contre, les HAp biologiques sont souvent décrites comme des plaquettes hexagonales (dans l'os), en lien avec la nature de la phase précurseur OCP<sup>23, 24</sup>. Les plaquettes sont obtenues dans des conditions spécifiques en variant la pression du milieu ou en présence de tripolyphosphate de sodium<sup>21, 25, 26</sup>. La diversité des morphologies au sein des apatites synthétiques est plus grande que pour les HAp biologiques, compte tenu de l'influence des nombreux paramètres de synthèse qu'il est possible de faire varier expérimentalement.

Parmi les méthodes les plus connues dans la littérature pour la synthèse des HAp avec ces différentes morphologies, nous citons la double décomposition en milieu aqueux<sup>6, 27</sup> pour sa simplicité et ces conditions douces et la synthèse hydrothermale<sup>18, 21, 28</sup> pour son meilleur contrôle de la taille et de la morphologie des particules et sa capacité à limiter significativement l'agglomération, phénomène inévitable avec les autres procédés de synthèse. A partir des mêmes mélanges, un autre type de chauffage peut être réalisé par irradiation de micro-ondes<sup>29, 30</sup>. Pour ces deux derniers procédés, le traitement thermique peut être appliqué directement sur les précurseurs mixtes ou, après une étape de précipitation.



**Figure V-1:** Les morphologies possibles reportées dans la littérature (A) bâtonnets<sup>31</sup>, (B) bâtonnets hexagonaux<sup>26</sup>, (C) whiskers<sup>12</sup>, (D) aiguilles<sup>14</sup>, (E) plaquettes hexagonales<sup>22</sup>, (F) plaquette<sup>32</sup>, (G) sphères<sup>20</sup>, (H) flocons<sup>26</sup> et (I) feuilles<sup>33</sup>

En outre, d'autres travaux ont eu recours à des traitements aux ultrasons<sup>2, 34</sup>, des microémulsions<sup>35</sup> ou des méthodes plus complexes favorisant l'obtention de microstructure en forme de fleurs<sup>36</sup> ou en forme de brosse<sup>37</sup> (**figure V-2**).



**Figure V-2 :** Images MEB des microstructures de HAp en forme de (A) fleurs<sup>36</sup> et (B) brosse<sup>37</sup>

L'introduction d'additifs organiques ou inorganiques tels que des contre ions ( $K^+$ ,  $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$ )<sup>8</sup>, des bio-molécules<sup>17, 38</sup>, des poly-électrolytes<sup>39</sup>, des polymères<sup>40-42</sup>, des acides aminés<sup>43-45</sup>, des poly(acides aminés)<sup>46</sup>, des carboxylates<sup>47</sup>, des citrates<sup>48</sup>, des polyols<sup>49</sup> et des surfactants<sup>31, 50</sup> peut aussi influencer la croissance des particules et/ou réaliser de la méso-structuration et contrôler la forme de nanoparticules par effet template ou *via* des processus d'adsorption de ces additifs en surface. En effet, l'adsorption sélective des additifs bloquerait les sites superficiels actifs responsables de la croissance de certains plans cristallins conduisant *in fine* à des particules de morphologies différentes de celles obtenues classiquement<sup>51</sup>.

Toutefois, au sein de la plupart de ces études portant sur l'influence des conditions de préparation sur les mécanismes de croissance cristalline des HAp, on peut regretter l'absence de données sur les rapports finaux Ca/P<sup>6, 35, 39</sup> et ce, d'autant plus que les auteurs utilisent des précurseurs et des additifs tels que  $CaCl_2$ <sup>52</sup>,  $CaSO_4$ <sup>19</sup> et  $KH_2PO_4$ <sup>53</sup> qui sont susceptibles de substituer certains groupements constitutifs des HAp. Par ailleurs, dans la majorité des cas, plusieurs paramètres expérimentaux sont modifiés au cours d'une même synthèse, ce qui rend difficile l'appréciation de leur influence intrinsèque. D'autre part, les dimensions des particules dans ces travaux varient de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres<sup>12, 54</sup>, alors que la taille des particules qui régit la surface spécifique doit être un élément important à considérer pour la préparation de matériaux catalytiques.

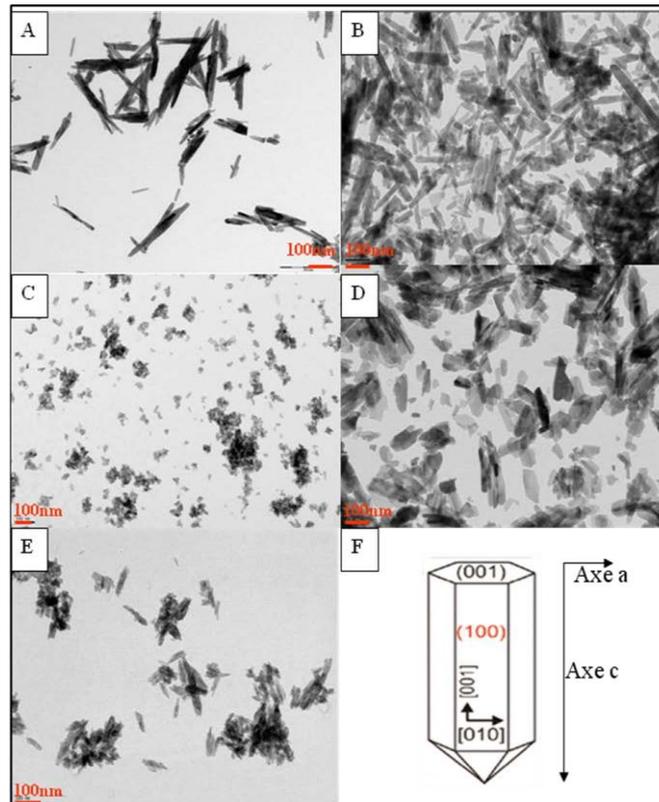
Aussi, dans notre étude, nous allons privilégier les voies qui permettent de rester à l'échelle nanométrique et nous limiter aux méthodes de synthèse les plus simples à mettre en œuvre, à savoir la double décomposition en milieu aqueux et le traitement post-hydrothermal. Les matériaux sont caractérisés par DRX et par la microscopie électronique en transmission (MET). L'influence de chaque paramètre de synthèse sur les propriétés des HAp et particulièrement sur la texture et la morphologie des HAp va être discutée. Il est à noter que tous les matériaux sont traités thermiquement 350°C, la température que nous avons choisie pour éviter le frittage ou une possible transition de phase, sous flux d'argon pendant 90 min.

## II-2 Double décomposition en milieu aqueux

La stratégie consiste à respecter le protocole classique décrit dans le **chapitre I (section III-1)** en variant à chaque fois un paramètre pour pouvoir mesurer son impact sur les propriétés des HAp finales. Les procédures post-synthèse notamment le lavage et le séchage du précipité sont celles adoptées dans le même protocole. Sauf mention contraire,

l'échantillon référence choisi est la **HAp2** dont les particules sont en forme de bâtonnets. Ils sont souvent décrits dans la littérature selon un modèle théorique de cristal d'hydroxyapatite basé sur une croissance préférentielle selon l'axe c (de la maille hexagonale) et qui expose majoritairement les faces (100) (équivalentes aux faces (010)) appelées aussi les faces-*a* (parallèles aux plans *ac* et *bc*) par opposition aux faces-*c* correspondant aux faces hexagonales basales (001) (parallèles aux plans *ab*)<sup>55, 56</sup> (**figure V-3 A, F**).

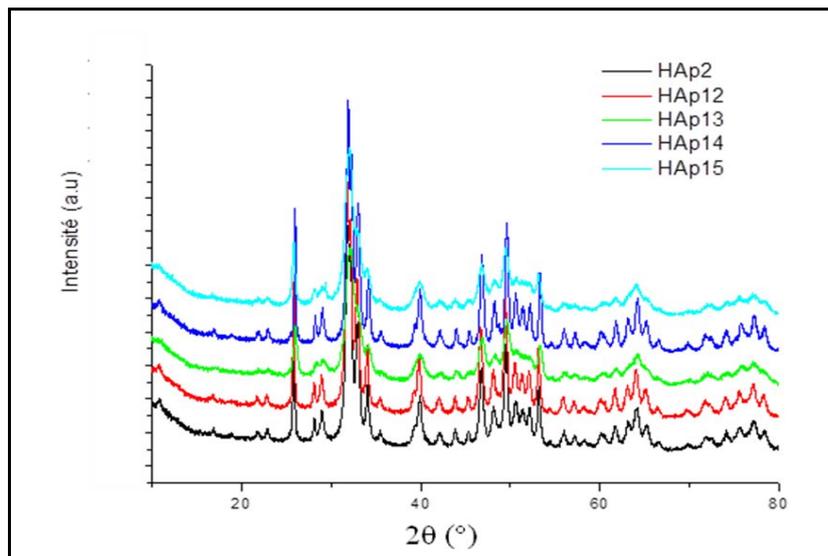
Le **tableau V-1** résume les différentes synthèses effectuées selon les paramètres de préparation variés ainsi que les propriétés massiques et texturales des HAp obtenues. Quel que soit le paramètre étudié, le pH initial des solutions précurseurs est maintenu à 10 (sauf mention spécifique) afin de se rapprocher des conditions optimales pour obtenir des HAp purs. Aucune phase, autre que la HAp n'a été détectée sur les différents diffractogrammes de RX (**figure V-4**). Les micrographies de MET des HAp obtenues après un traitement thermique à 350°C sont reportés sur la **figure V-3**. Les dimensions (longueur, largeur) moyennes des particules sont mesurées par le logiciel Image J sur 200 particules représentatives de chaque échantillon.



**Figure V-3:** Les micrographies MET des différentes HAp obtenues avec des paramètres de synthèse variables (A) HAp2 (référence), (B) HAp12, (C) HAp13, (D) HAp14, (E) HAp15 et (F) modèle cristallographique d'un cristal de HAp tiré de la littérature<sup>55</sup>

**Tableau V-1: Les rapports Ca/P massique (ICP) et surfaces spécifiques des HAp obtenues**

HAp	Paramètres de synthèse variés	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Ca/P (ICP)
<b>HAp2</b>	Référence : Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O [Ca]= 0,216 M, NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> [P]=0,13 M, 80°C	41	1.66
<b>HAp12</b>	Concentration des solutions des sels de départ : Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O [Ca]= 0,432 M, NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> [P]=0,26 M	42	1.65
<b>HAp13</b>	Température de synthèse °C (50°C/80°C)	104	1.62
<b>HAp14</b>	Ordre d'ajout : ajout de la solution de [Ca] dans la solution de [P]	57	1.62
<b>HAp15</b>	Nature de la solution précurseur du calcium : Ca(OH) <sub>2</sub> [Ca]= 0,216 M, NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> [P] = 0,130 M, T°C ambiante, pH de la solution [Ca] est gardé à son pH initial = 12	109	1.66



**Figure V-4 : Les diffractogrammes des RX des HAp obtenues (après traitement thermique à 350°C)**

### II-2-1 Concentrations des solutions précurseurs

Certains travaux<sup>6, 40</sup> relatent qu'une croissance selon long l'axe cristallographique c est moins favorisée lors de l'augmentation des concentrations initiales des solutions [Ca, PO<sub>4</sub>].

La **HAp12** a été préparée en doublant les concentrations des solutions précurseurs, tout en gardant les autres paramètres constants dans le milieu réactionnel. En accord avec le maintien de la surface spécifique, (**tableau V-1**) la taille et la morphologie des particules (**figure V-3 B**) ne semblent cependant pas être affectées. De même, la stœchiométrie des particules est

restée intacte (Ca/P= 1.67). Ainsi, les propriétés texturales et structurales des HApS ne sont pas modifiées par la concentration des solutions précurseurs, du moins dans la gamme de concentration explorée.

### II-2-2 Température de la synthèse

La température est également susceptible de moduler la morphologie des HApS<sup>11, 57, 58</sup>. Ainsi, la **HAp13** a été précipitée à plus basse température (50°C versus 80°C pour **HAp2**). D'après les diffractogrammes de RX des deux échantillons (**figure V-4**), la structure apatite est déjà présente à 50°C mais la baisse de température affecte la cristallinité. Cette baisse de cristallinité s'illustre par une augmentation sensible de la surface spécifique associée à un changement morphologique : au lieu des bâtonnets allongés obtenus classiquement, des agglomérats de particules de plus petites tailles aux formes mal définies, un peu arrondies qui s'empilent les unes sur les autres (**figure V-3 C**). Ceci confirme la description de Barralet<sup>59</sup> selon qui la taille des particules dépend linéairement de la température, favorisant des bâtonnets allongés de 500-700 nm à 90°C et des particules plutôt sphériques à une température inférieure à 70°C.

Néanmoins, la baisse de température conduit aussi à une diminution du rapport Ca/P (1.62) conformément aux tendances déjà observées avec les mêmes précurseurs<sup>60</sup>. Cette sous-stœchiométrie pourrait être attribuée à la formation transitoire avant calcination de la phase OCP qui est cinétiquement favorable à basse température<sup>61</sup>. Aussi, pour éviter l'écart de stœchiométrie, il est préférable de travailler à haute température.

**Rôle de la température de synthèse:** L'augmentation de la température de synthèse, par double décomposition en milieux aqueux, favorise l'allongement des particules selon l'axe c conduisant à la formation de bâtonnets plus cristallisés et plus proches de la stœchiométrie, par rapport aux formes irrégulières obtenues à plus basse température.

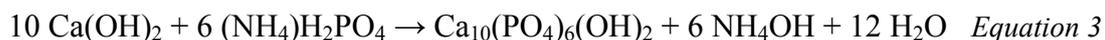
### II-2-3 Ordre d'ajout des solutions précurseurs

L'ordre d'ajout des solutions précurseurs est susceptible d'influencer les caractéristiques du matériau obtenu<sup>40</sup>. Pour cela, **HAp14** a été synthétisée en ajoutant la solution aqueuse de calcium dans la solution de phosphate. La HAp résultante est caractérisée par une augmentation de la surface spécifique (**tableau V-1**), sans lien avec une diminution de la cristallinité (cf DRX dans la **figure V-4**) mais plutôt avec une diminution de la longueur moyenne des bâtonnets au profit de la largeur et en particulier l'apparition supplémentaire de

formes irrégulières (**figure V-3 D**). Ainsi, la dispersion des tailles et des formes des particules augmente. Par ailleurs, une nouvelle fois, cette modification de la morphologie s'accompagne d'une diminution du rapport Ca/P (1.62).

#### II-2-4 Nature de la solution précurseur de calcium

Les données reportées jusqu'ici concernent l'utilisation du précurseur nitrate de calcium ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). L'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est toutefois préconisé pour l'obtention de HAp avec des grandes surfaces spécifiques ( $> 200\text{m}^2/\text{g}$ )<sup>62</sup>. Bien que l'utilisation de ce précurseur présente quelques inconvénients tels que la difficulté de le solubiliser dans de l'eau, le pH d'une telle solution aqueuse a un pH supérieur à 9. Donc, il n'est pas nécessaire d'ajouter une base, comme dans le protocole conventionnel, pour ajuster le pH. Les  $\text{NH}_4\text{OH}$  générés au cours de la réaction (**équation 3**) sont en outre plus faciles à éliminer par simple lavage que les nitrates d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  libérés selon **l'équation 2** (cf **chapitre I**).



Du fait de la diminution de la solubilité du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  avec l'augmentation de la température, les synthèses doivent être effectuées à température ambiante. Cette fois, la baisse de la température n'altère pas la composition massique des matériaux puisque la **HAp15** demeure stœchiométrique (Ca/P=1.66) (**tableau V-1**). En outre, on obtient une augmentation notable de la surface spécifique (109 versus  $41\text{m}^2/\text{g}$ ) (**figure V-4**) associée à la formation de particules de tailles relativement plus petites, aux contours moins bien dessinés et moins parfaitement cristallisées. Ce type de particules est souvent qualifié d'aiguilles<sup>63</sup> (**figure V-3 E**) et correspond à des bâtonnets aux extrémités « arrondies » et « courbées ».

**Rôle de l'hydroxyde de calcium** : L'hydroxyde de calcium permet d'avoir des particules en forme d'aiguilles moins cristallisées et moins définies qui développent une surface spécifique plus élevée que les bâtonnets obtenus à partir du nitrate de calcium. Le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  présente le double avantage de permettre l'obtention d'une morphologie différente et de garantir le contrôle de la stœchiométrie.

### II-3 Post-traitement hydrothermal

#### II-3-1 Impact du post-traitement hydrothermal

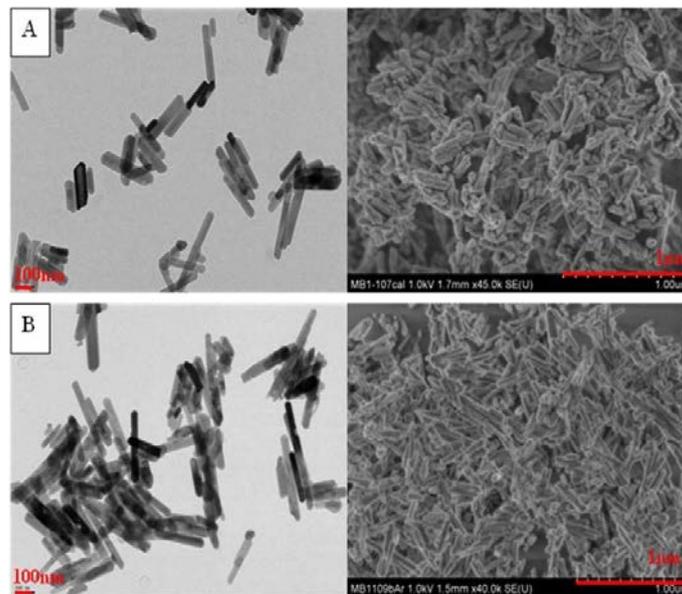
Comme déjà mentionné dans le **chapitre I**, le post traitement du précipité par chauffage hydrothermal permet l'obtention de particules plus homogènes, moins agglomérées et de

morphologies plus définies<sup>3, 9</sup>. Malgré l'allongement du temps de synthèse (12h à 46h), cette approche est intéressante : la **HAp6** présente des bâtonnets bien facettés (**figure I-25 D**) avec des terminaisons en pyramide représentées sur le cristal du modèle théorique (**figure V-3 F**) plus nettement visible que sur les autres bâtonnets.

Or, compte tenu que deux paramètres ont été changés dans les conditions de synthèse de la **HAp6** (versus **HAp2**), il n'est pas possible d'appréhender l'effet intrinsèque de la température et du temps de maturation dans cette voie de synthèse. Ces deux paramètres sont explorés successivement dans les deux paragraphes suivants.

### II-3-2 Température de maturation

Nous allons alors comparer un échantillon formé suivant le protocole adopté pour la préparation de la **HAp6** (considérée la référence pour cette partie d'étude) mais mûri à 220°C pendant 10h au sein de l'autoclave (**HAp16**) au lieu de 200°C pour la **HAp6**. L'augmentation de la température conduit à une modification de la taille des bâtonnets (**figure V-5**) qui entraîne une légère augmentation de la surface spécifique (28 versus 22 m<sup>2</sup>/g) (**tableau V-2**). Conformément à ce qui a été reporté par Yao et al.<sup>31</sup>, l'augmentation de la température à 220°C tend à former des particules légèrement plus épaisses (plus larges selon l'axe a) mais relativement moins longues en moyenne qu'à 200°C (**tableau V-2**). On relève que cette modification s'accompagne d'une diminution de la stœchiométrie de 1.65 à 1.63.



**Figure V-5:** Les micrographies MET (à gauche) et MEB (à droite) de (A) HAp6 et (B) HAp16 traitées thermiquement à 350°C

**Tableau V-2 : Les rapports Ca/P de cœur et surfaces spécifiques des HAp obtenues**

HAp	Les conditions de synthèse variées	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Longueur/largeur moyenne (nm)	Ca/P (ICP)
<b>HAp6</b>	Traitement hydrothermal (200°C, 24h)	22	193/49	1.65
<b>HAp16</b>	Traitement hydrothermal (220°C, 10h)	28	174/53	1.63

### II-3-3 Temps de maturation

Compte tenu du fait que la vitesse de croissance de la HAp est relativement lente, le temps de maturation est un paramètre critique pour les synthèses par voie humide<sup>64</sup>. Des études ont conclu qu'une modulation du temps de maturation au cours de la synthèse peut permettre le contrôle de la croissance dans le milieu aqueux et par conséquent le contrôle de la taille des particules<sup>4, 65</sup>, ce qui a été confirmé par Sarah Diallo Garcia<sup>1</sup> pour la précipitation sans post traitement hydrothermal. On cherche ici à évaluer l'impact de ce paramètre lors de la maturation réalisée sous des conditions hydrothermales pendant 12h, 24h, 36h et 46h.

Un temps de maturation de 12h suffit pour atteindre une bonne cristallinité et la stœchiométrie recherchée (**tableau V-3**). Par contre, un temps de maturation allongé au delà de cette durée conduit à des HAp sur-stœchiométriques (>1.66). Cette observation concorde avec les résultats de Tsuchida et al. qui montrent que le rapport Ca/P augmente avec le temps de maturation<sup>58</sup>. Cette augmentation peut être expliquée par un contact plus long de la suspension avec les molécules de CO<sub>2</sub> piégées dans l'enceinte fermée<sup>66</sup>. On rappelle que la sur-stœchiométrie est souvent liée à une augmentation de la carbonatation du matériau. Par ailleurs, le taux de carbonates incorporés dans les HAp pourrait jouer sur la croissance des HAp<sup>67, 68</sup>.

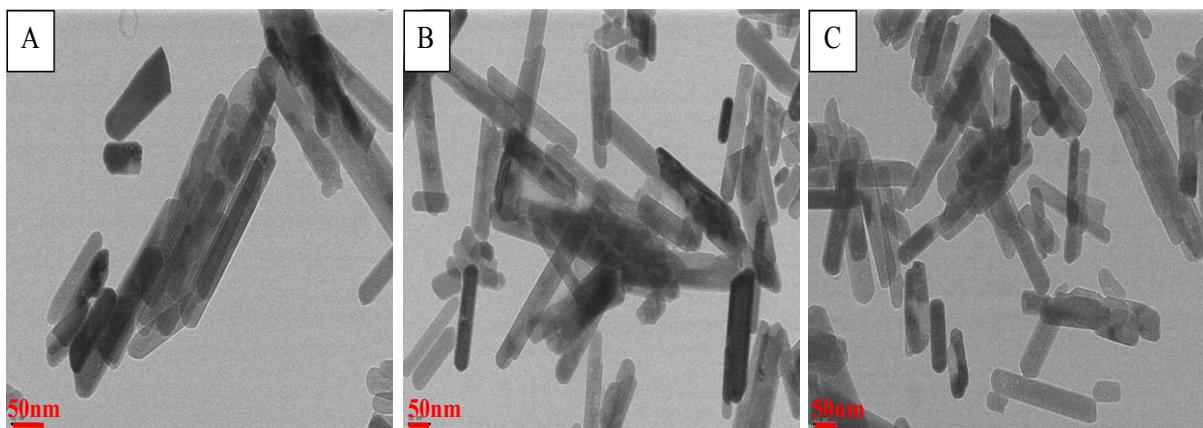
Au niveau de la morphologie, aucun impact n'a été détecté par rapport aux particules facettées toujours obtenues par cette voie de synthèse (**figure V-6**). Mais, pour un temps de maturation de 24h, la longueur moyenne des particules obtenues augmente au détriment de la largeur, par rapport aux particules obtenues pour des temps plus courts (12h). Cette croissance peut être due au fait que les premières particules précipitées (les germes) peuvent servir comme des sites de germination et aboutir à une croissance par agrégation orientée.

Notons que pour des temps de maturation plus longs 36h et 46h, aucune différence significative au niveau de la taille des particules n'a été observée par rapport à la **HAp17**

(24h), attestant que la croissance maximale des HAp est déjà atteinte après 24h de maturation<sup>4</sup>. Il semble alors qu'au delà d'une durée critique de maturation, le processus de croissance des particules est interrompu ce qui stoppe leur allongement selon l'axe c. Il pourrait être intéressant de suivre avec plus de précision l'évolution observée à des durées intermédiaires entre 12h et 24h.

**Tableau V-3: Les rapports Ca/P de cœur et surfaces spécifiques des HAp obtenues avec différents temps de maturation**

HAp	Temps de maturation (h)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Longueur/largeur moyenne (nm)	Ca/P (ICP)
<b>HAp17</b>	12	30	148/47	1.66
	24	30	160/39	1.66
	36	29	157/38	1.70
	46	27	153/38	1.71



**Figure V-6 : Les micrographies MET de HAp17 à plusieurs temps de maturation (A) 12h, (B) 36h et (C) 46h**

#### II-3-4 Nature des solutions précurseurs

Un échantillon **HAp18** a été synthétisé suivant le protocole adopté pour la **HAp6** mais en changeant la nature de la solution précurseur de phosphate ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> au lieu de (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). Cet échantillon est cristallin, stœchiométrique (**tableau V-4**) et surtout très intéressant de point de vue morphologique puisqu'il présente des particules de tailles relativement petites et avec certaines de forme hexagonale (**figure V-7**), inexistantes dans le

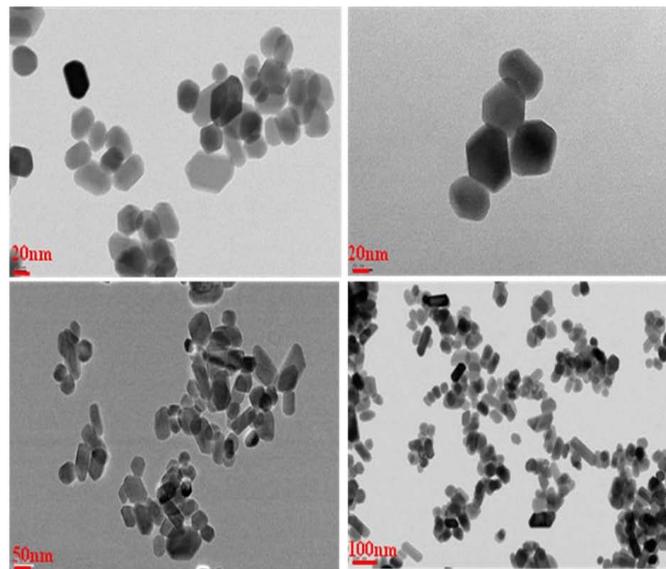
cas des autres préparations par voie post-hydrothermale qui sont toutes caractérisées par une distribution homogène de bâtonnets bien facettés.

**Tableau V-4: Rapport Ca/P de cœur et surface spécifique de la HAp18**

HApS	Les conditions de synthèse	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Longueur/largeur Moyenne (nm)	Ca/P (ICP)
<b>HAp18</b>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 200°C, 24h	38	63/40	1.67

Les phases intermédiaires peuvent jouer un rôle crucial dans les mécanismes de croissance des HApS et donc dans la définition de la morphologie. La littérature mentionne que la cristallisation à partir des phases intermédiaires (phosphate de calcium amorphe et OCP<sup>10, 24</sup>) peut favoriser une morphologie plus large notamment les plaquettes hexagonales.

Aucun pic caractéristique de ces phases n'a été toutefois détecté par DRX sur le matériau final (figure non montrée) et la valeur relativement élevée du rapport Ca/P rejette cette hypothèse.



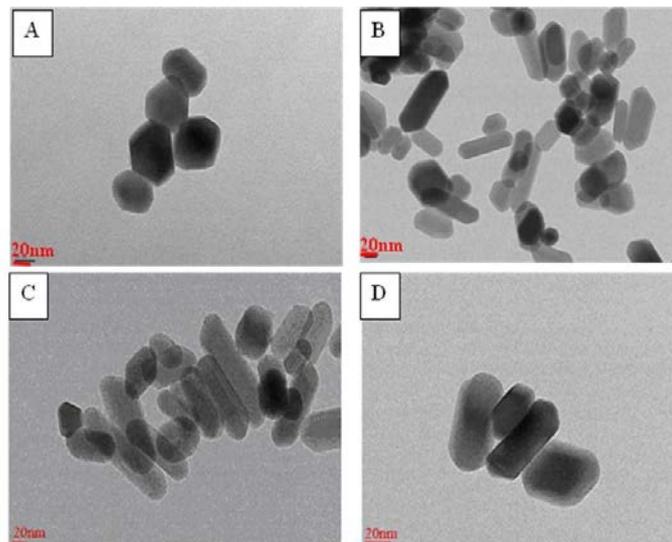
**Figure V-7: Les micrographies MET de la HAp18 à différents grossissements**

Il s'est avéré que la reproduction de la synthèse de la **HAp18** n'est pas évidente, probablement en lien avec un contrôle approximatif du pH au sein de l'autoclave. Alors que le pH mesuré à l'issue de l'étape de précipitation est quasiment constant (9,1-9,5), le pH final (8 dans le cas de la **HAp 18**) s'est avéré plus instable (inférieur) pour les synthèses suivantes. Dans ce contexte, un pH=8 pourrait être la condition nécessaire pour l'obtention des

particules recherchées. Certains paramètres susceptibles d'influencer la valeur du pH final ont alors été modulés (**tableau V-5**) :

- ✓ La valeur du pH initial des solutions précurseurs: pH fixé à 11, une valeur plus élevée que le protocole de référence (pH=10), **HAp18 (11)** ;
- ✓ Les conditions de l'étape du lavage réalisée avant le post-traitement hydrothermal: deux expériences ont été effectuées: lavage et non lavage de la suspension avant introduction dans l'autoclave, **HAp18 (lavage+)** et **HAp18 (lavage-)** respectivement ;
- ✓ L'ajustement du pH de la suspension lors de l'étape de dispersion dans de l'eau: ajout de l'ammoniaque diluée jusqu'à l'atteinte d'un pH=11, **HAp18 (dispersion)** ;
- ✓ Les conditions de refroidissement au sein des autoclaves : **HAp18 (refroidissement)** est refroidie rapidement jusqu'à température ambiante.

Quelques exemples des micrographies MET obtenues sont présentés sur la **figure V-8**. Finalement, il apparaît que l'absence du lavage et l'introduction de la suspension dans l'autoclave à un pH plus élevé (pH=11) sont plus favorables à l'obtention des formes hexagonales. Ces paramètres donnent lieu à un pH initial et final > 8 (**tableau V-5**). On note la présence simultanée d'un mélange de bâtonnets et d'autres particules de formes hexagonales comparables à celles observées dans la **HAp18**. L'objectif d'augmenter la proportion des formes hexagonales n'a cependant pas pu être atteint pour l'instant.



**Figure V-8: Les micrographies MET des HAp traitées thermiquement à 350°C (A) HAp18, (B) HAp18 (lavage+), (C) HAp18 (dispersion) et (D) HAp18 (lavage-)**

**Tableau V-5 : Les propriétés des HAps optimisées en termes de pH mesuré, Ca/P, surface spécifique et tailles de particules**

HAps	pH (après précipitation)*	pH final*	Ca/P (ICP)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Longueur/largeur (nm)
HAp18	9,50	8	1.67	38	63/40
HAp18 (11)	9,30	8,7	1.64	51	96/37
HAp18 (lavage+)	9,37	4,8	1.67	41	76/40
HAp18 (lavage-)	9,28	8,3	1.64	47	148/58
HAp18 (dispersion)	9,20	10,8	1.66	47	68/45
HAp18 (refroidissement)	9,10	6,31	1.64	46	121/35

*pH final: mesuré à température ambiante après le post-traitement hydrothermal*

#### II-4 Synthèse en présence d'additifs

En plus des paramètres classiques, tels que la nature des solutions précurseurs, la température, le temps de maturation et le pH du milieu<sup>33, 48, 63</sup>, l'addition dans le milieu de précipitation de divers additifs organiques ou inorganiques pourrait influencer la morphologie des particules. L'adsorption sélective des additifs sur la surface des particules modifie l'énergie relative de surface des différentes faces et par conséquent influence la vitesse de croissance selon les différentes orientations. L'idée est donc de chercher à inhiber volontairement la croissance de certaines faces qui ont tendance à croître préférentiellement.

On doit cependant remarquer que ces approches n'étant pas réalisées dans un contexte d'applications dans le domaine catalytique, les échantillons ainsi préparés ne sont pas traités thermiquement. Aussi, on ignore si l'élimination de ces additifs est une étape qui va elle-même changer les morphologies des particules ou encore si elle va favoriser la carbonatation du matériau. Pour cette raison, nous nous sommes limités dans cette étude à l'utilisation des additifs les plus simples.

##### II-4-1 Synthèse en milieu eau-éthanol

Certains chercheurs ont essayé de contrôler la nucléation et la croissance des particules en jouant sur le solvant du milieu de synthèse tel que le 2-propanol, le propane1,2 diol,

l'éthylène glycol<sup>30, 69</sup> et des mélanges ternaires d'eau, d'éthylène-glycol (EG) et DMF<sup>49, 69</sup>. Il semble que l'addition de solvants visqueux dans le milieu de synthèse ralentit la diffusion des réactifs et influence donc la formation des cristaux. En effet, les propriétés physico-chimiques du solvant, telles que la constante diélectrique, les interactions entre les ions et entre les solutés et les solvants peuvent avoir un impact important sur la solubilité et la diffusion des précurseurs dans le solvant.

El Hammari et al.<sup>70</sup> ont reporté que l'ajout de l'éthanol au milieu aqueux aurait la faculté de modifier leurs formes, en s'adsorbant sur certaines faces de la HAp, ce qui peut aboutir à des matériaux de surfaces spécifiques plus élevées. Etant donné que l'éthanol s'évapore à la température de synthèse habituellement utilisée, 80°C, nous avons baissé la température de synthèse à 50°C. La HAp témoin dans ce cas est la **HAp13** synthétisée dans la **section II-2** de ce chapitre. La **HAp13'** est préparée en ajoutant de l'éthanol dans le milieu (le précurseur de calcium est solubilisé dans un mélange eau/éthanol (50/50 v/v)<sup>62</sup>, tandis que la solution de phosphate reste purement aqueuse. Le **tableau V-6** regroupe les caractéristiques de ce nouveau matériau évalué en comparaison avec celles de la HAp témoin (**HAp13**).

**Tableau V-6: Les rapports Ca/P de cœur et surfaces spécifiques des HAp obtenues**

HAp	Conditions de synthèse variées	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Ca/P (ICP)
<b>HAp13</b>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> solutions aqueuses, 50°C	104	1.62
<b>HAp13'</b>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O(éthanol/eau, 50/50 v/v), NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 50°C	147	1.64

Les diffractogrammes des RX montrent que la présence de l'éthanol ne modifie pas la structure des HAp (absence de nouveaux pics) mais diminue légèrement la cristallinité des matériaux (en comparaison avec la HAp témoin) (**figure V-9**). La surface spécifique est augmentée de 104 à 147 m<sup>2</sup>/g. Les micrographies MET (**figure V-10**) attestent d'une modification légère de la forme des particules en présence d'éthanol, ces particules restent toujours petites en formes irrégulières qui s'empilent davantage les unes sur les autres.

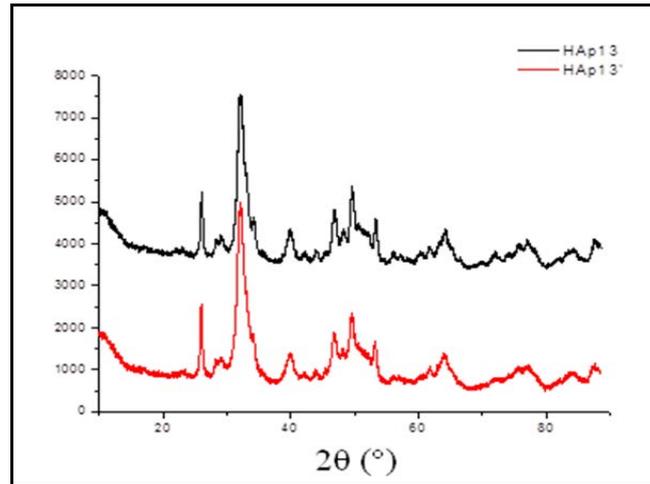


Figure V- 9: Diffractogrammes de RX des échantillons après un traitement thermique à 350°C

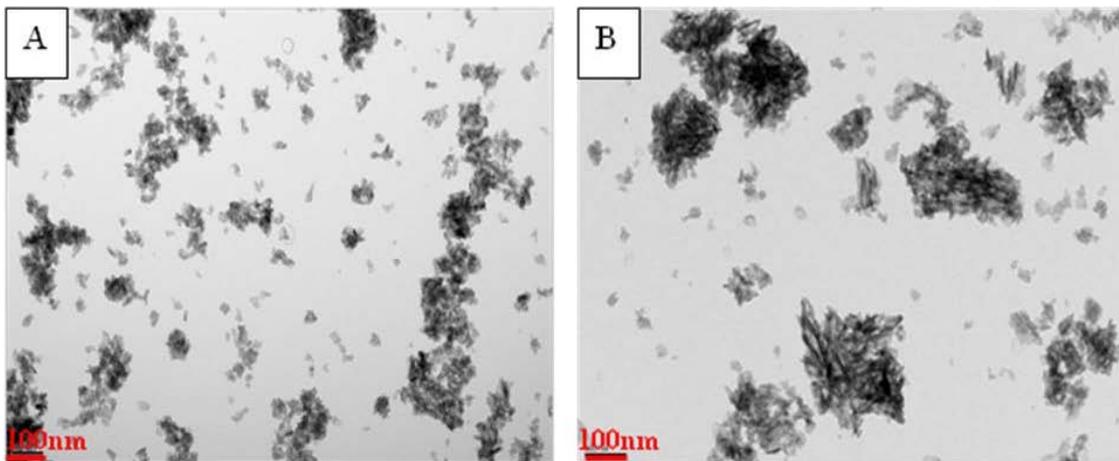


Figure V-10: Les micrographies MET de (A) HAp 13 et (B) HAp 13'

#### II-4-2 Bio-minéralisation

Une des voies de synthèse jusqu'à présent non explorées pour des applications de catalyse concerne la préparation de matériaux bio-inspirés. Il a été reporté que la bio-minéralisation (formation des minéraux en présence de molécules biologiques) par précipitation des HAp en présence d'acides aminés<sup>71, 52, 72, 73</sup> provoque là encore une augmentation de la vitesse de nucléation et l'inhibition de la croissance, conduisant *in fine* à un matériau de grande surface spécifique.

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<sup>74, 75</sup>. Comme on a déjà montré qu'une température de synthèse plus basse peut impacter fortement à la fois la stœchiométrie et la morphologie, nous avons mis en place

un protocole de synthèse à plus haute température<sup>76</sup> qui combine notre méthode classique de double décomposition à « pH stat » =9, en présence d'arginine (AA) suivie d'un post-traitement hydrothermal afin de favoriser un facettage des particules. Le protocole est décrit ci-dessous pour l'échantillon résultant (**HAp19**).

Une solution aqueuse de  $C_6H_{14}N_4O_2$  (arginine) et  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (avec  $[Ca] = 0,216 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[AA] = 0,432 \text{ mol.L}^{-1}$  ; pH=10 par ajout de  $HNO_3$  dilué) est introduite dans le réacteur automatisé sous une atmosphère d'azote et portée à  $80^\circ\text{C}$ . La concentration de l'arginine a été choisie de manière à fixer le rapport  $Ca^{2+}/PO_4^{3-}/AA = 3/1.8/6^{43}$ . Une solution aqueuse de  $NH_4H_2PO_4$  (avec  $[P] = 0,130 \text{ mol.L}^{-1}$  ; pH=10 par addition de  $NH_4OH$  concentré) est alors ajoutée goutte à goutte à la solution de calcium à  $80^\circ\text{C}$  et le mélange est resté à maturer pendant 4 heures tout en maintenant le pH du milieu réactionnel à 9 par ajout d'ammoniaque tout au long de l'expérience. Par la suite, le milieu réactionnel est centrifugé afin de récupérer le précipité blanc. Le solide est ensuite lavé avec de l'eau puis dispersé dans de l'eau ultra-pure et transféré dans l'autoclave à  $180^\circ\text{C}$  pendant 2h et 24h. Enfin, la suspension est centrifugée, lavée et séchée à  $60^\circ\text{C}$  dans une étuve à l'air toute la nuit.

Pour pouvoir étudier l'effet intrinsèque de l'acide aminé, une HAp témoin (**HAp19'**) a été synthétisée sous les mêmes conditions ( $180^\circ\text{C}$  pendant 24h) mais sans l'incorporation de l'arginine dans le milieu. Dans tous les cas, le traitement thermique final habituel a été réalisé.

La comparaison de la **HAp19 (24h+AA)**, maturée pendant 24h au sein de l'autoclave, avec son homologue préparé sans acide aminé **HAp19'** (**figure V-11**) indique que les particules résultant de l'introduction de l'arginine présentent relativement une morphologie semblable à celle de la référence avec une amélioration des surfaces spécifiques (20 versus  $12 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ce qui laisse supposer des dimensions plus petites pour les particules (**tableau V-7**).

En effet, l'incorporation de l'arginine en solution a provoqué la diminution de la largeur des particules de 23% ce qui suggère que l'arginine a un impact limitant sur les axes a et b des particules de HAp<sup>76</sup>. Notons que la **HAp 19 (2h+AA)** obtenue avec un temps de maturation moins long entraîne la formation de bâtonnets de surface spécifique plus élevée en adéquation avec la présence de particules de plus petites tailles (en termes de largeur et longueur moyenne) (**tableau V-7**). La sur-stœchiométrie observée dans ces échantillons peut être expliquée par la présence de plus de carbonates au sein de la structure apatitique<sup>3</sup> (**tableau V-7**).

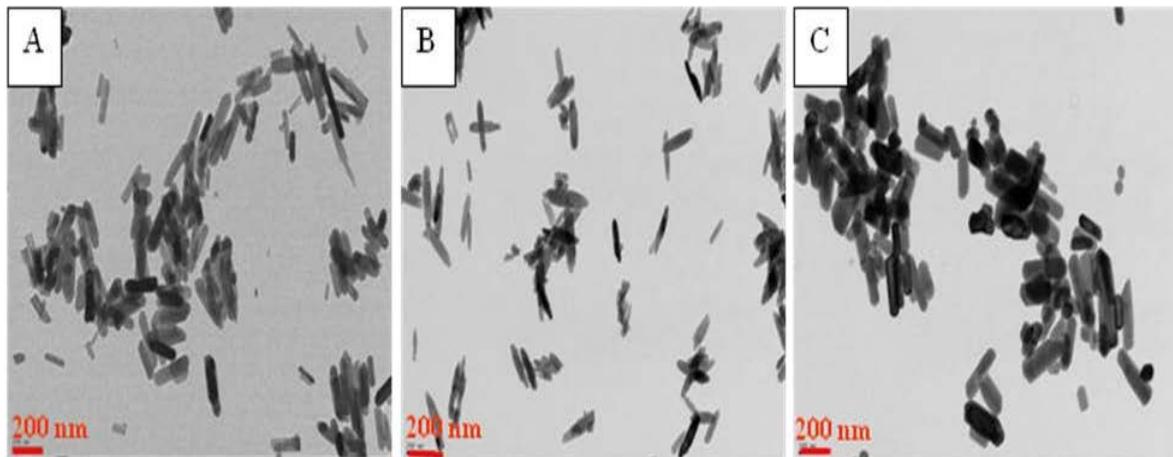


Figure V-11 : Les micrographies MET de (A) HAp 19', (B) HAp19 (2h+AA) et (C) HAp19 (24h+AA)

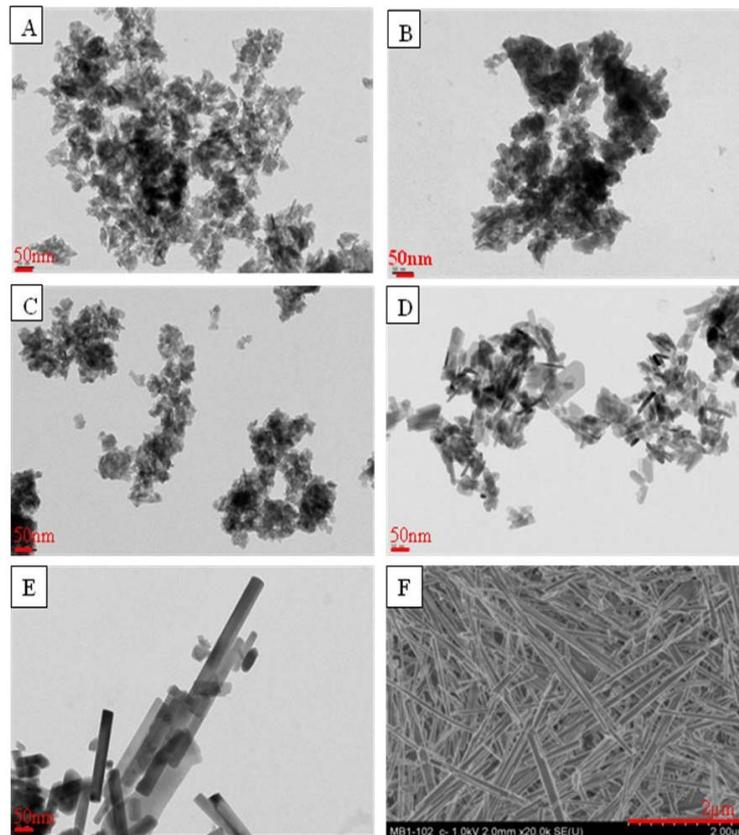
Tableau V-7: Les rapports Ca/P de cœur et surfaces spécifiques des HAp synthétisées sans et avec l'arginine en solution

HAp	Les conditions de synthèse variées	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Longueur/largeur (nm)	Ca/P (ICP)
HAp19'	24h de maturation à 180°C (-arginine)	12	157/68	1.73
HAp19 (24h+AA)	24h de maturation à 180°C (+arginine)	20	155/52	1.72
HAp19 (2h+AA)	2h de maturation à 180°C (+ arginine)	29	71/38	1.72

On confirme ici l'inhibition de croissance selon l'axe a induite par la présence de l'arginine. La combinaison des deux facteurs (présence de l'acide aminé et le temps de maturation relativement moins long) conduit à limiter la croissance à la fois selon l'axe c et a (**HAp19 (2h+AA)**). Ce résultat confirme l'effet du temps de maturation sur l'allongement des particules (**section II-3-3** de ce chapitre). Ces échantillons sont intéressants car ils présentent des stœchiométries similaires mais des tailles de particules variées ce qui va nous permettre de discuter l'effet intrinsèque de ce paramètre morphologique sur les performances catalytiques des HAp.

Enfin, d'autres synthèses ont été réalisées mais elles ont conduit à des matériaux très sous-stœchiométriques avec des particules aux formes mal définies, voire des agrégats (**figure V-12 A, B, C**), d'autres avec des particules aux formes irrégulières (**figure V-12 D**) et aussi

de surfaces spécifiques très faibles de  $11 \text{ m}^2/\text{g}$  (bâtonnets de longueur d'ordre micrométrique) (**figure V-12 E, F**). Tous ces échantillons présentent des activités catalytiques médiocres et pour cela, ils n'ont pas été détaillés dans ce manuscrit



**Figure V-12: Les micrographies MET de HAPs de rapports Ca/P (A) 1.55, (B) 1.3, (C) 1.55, (D) 1.52, (E) 1.50 et (F) MEB de la HAP de rapport Ca/P=1.50**

## II-5 Conclusion

La première partie de ce chapitre a permis la synthèse de HAPs en forme de bâtonnets, d'aiguilles et des particules de formes hexagonales, en modulant certains paramètres clés. La morphologie la plus souvent obtenue reste celle des bâtonnets ce qui confirme la difficulté à obtenir des morphologies très différentes dans nos conditions de synthèse. En ce qui concerne les bâtonnets, nous trouvons ceux classiquement allongés selon l'axe c avec des contours moins définis et ceux dont on a amélioré la cristallinité par un traitement post-hydrothermal favorisant un facettage bien marqué. Ces bâtonnets facettés sont dotés d'une surface bien cristallisée, lisse et de contours réguliers. En complément, nous avons réussi à varier les dimensions des bâtonnets (en termes de longueur et de largeur), en relation avec la surface spécifique, en ajustant la durée et la température de maturation, la nature des précurseurs et en introduisant des additifs comme des acides aminés (arginine).

Néanmoins, il s'avère aussi qu'il est difficile de moduler la morphologie sans changer la stœchiométrie des matériaux. Dans certains cas, on souligne qu'un abaissement de la taille des particules s'est accompagné de la formation d'hydroxyapatites sous-stœchiométriques ( $\text{Ca/P} < 1.66$ ). Ainsi, la discussion des performances catalytiques de ces échantillons devra être abordée avec une attention particulière vu que la stœchiométrie est un paramètre clé pour les propriétés catalytiques. Ultérieurement, il serait intéressant de persister dans la mise en place des procédés de synthèse permettant un contrôle décorrélé de la morphologie, des tailles de particules et de la leur composition.

Compte tenu des différentes images MET présentées, on peut attendre un changement dans les proportions des faces exposées dans les différentes HAp préparées ce qui pourrait influencer leur activité catalytique. Les faces exposées en surface qui sont potentiellement actives vont alors être identifiées pour une tentative de rationalisation du lien entre la morphologie et la catalyse au niveau microscopique.

### **III- Caractérisation de la surface par une étude HR-MET**

Des outils complémentaires tels la microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET), sont nécessaires pour caractériser la morphologie des particules en termes de taille et de forme<sup>77</sup>.

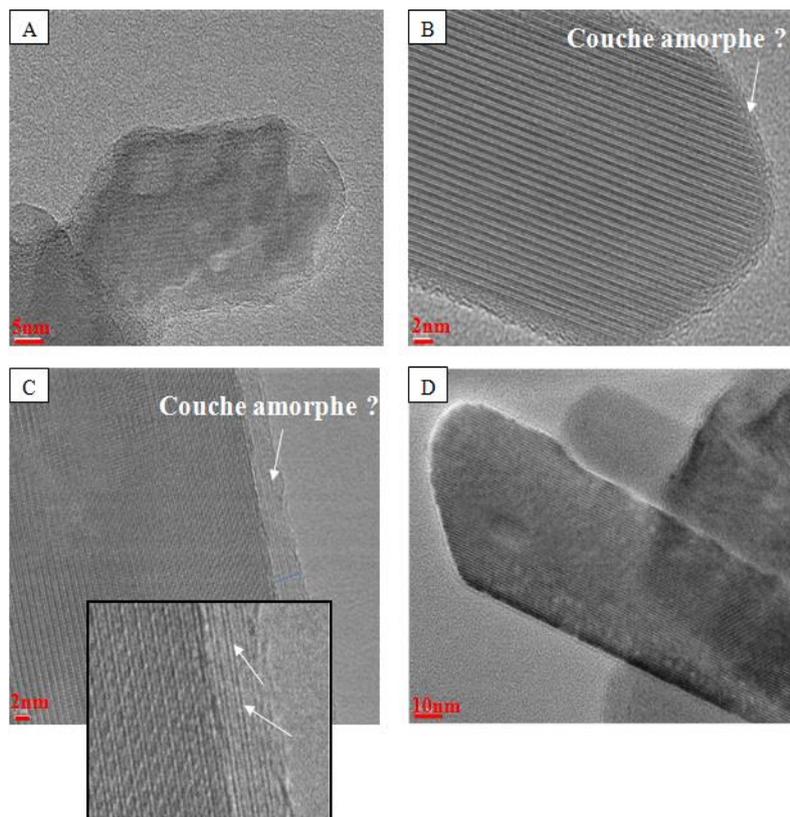
La microscopie électronique à haute résolution permet quant à elle d'accéder à la structure cristalline, d'identifier les directions de croissance des cristaux et de discuter de l'occurrence d'une couche amorphe en surface<sup>78</sup> ou au contraire des terminaisons bien définies. On cherchera à identifier la nature des faces exposées en surface par l'indexation des plans exposés en surface des particules<sup>77</sup>.

#### **III-1 Etat de structuration de la surface des particules**

La sensibilité à la structure de la réactivité catalytique des hydroxyapatites ou encore le processus de structuration de la surface mis en évidence par analyse thermique différentielle plaident pour une certaine organisation de la structure de la surface des particules de HAp. Pourtant, la question de la présence d'une couche amorphe en surface des particules est une problématique souvent abordée, bien que très controversée, dans le domaine des apatites biologiques ou biomimétiques (qui n'ont donc subi aucun traitement thermique). Cette couche amorphe serait non apatitique et fortement hydratée et contiendrait des ions mobiles comme  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ <sup>25, 79, 80</sup>. Il est aussi mentionné que la présence de biomolécules, notamment acides aminés<sup>43</sup> et acides carboxyliques<sup>47</sup> au cours de la précipitation, favorise la

formation d'une telle couche amorphe. Cette dernière est évoquée dans la littérature pour expliquer les propriétés d'adhésion des biomolécules comme les protéines sur des HAp biologiques. Au-delà des conditions de synthèse de ces matériaux, différentes de celles mises en œuvre dans ce travail, les traitements thermiques, par exemple le séchage dont on a vu qu'il s'accompagne d'un processus de structuration de la surface, et à fortiori le traitement final à haute température (350 ou 600°C), pourraient conduire à une situation différente et à une organisation plus structurée de la surface. Alors, quid de la présence d'une couche amorphe à la surface des particules?

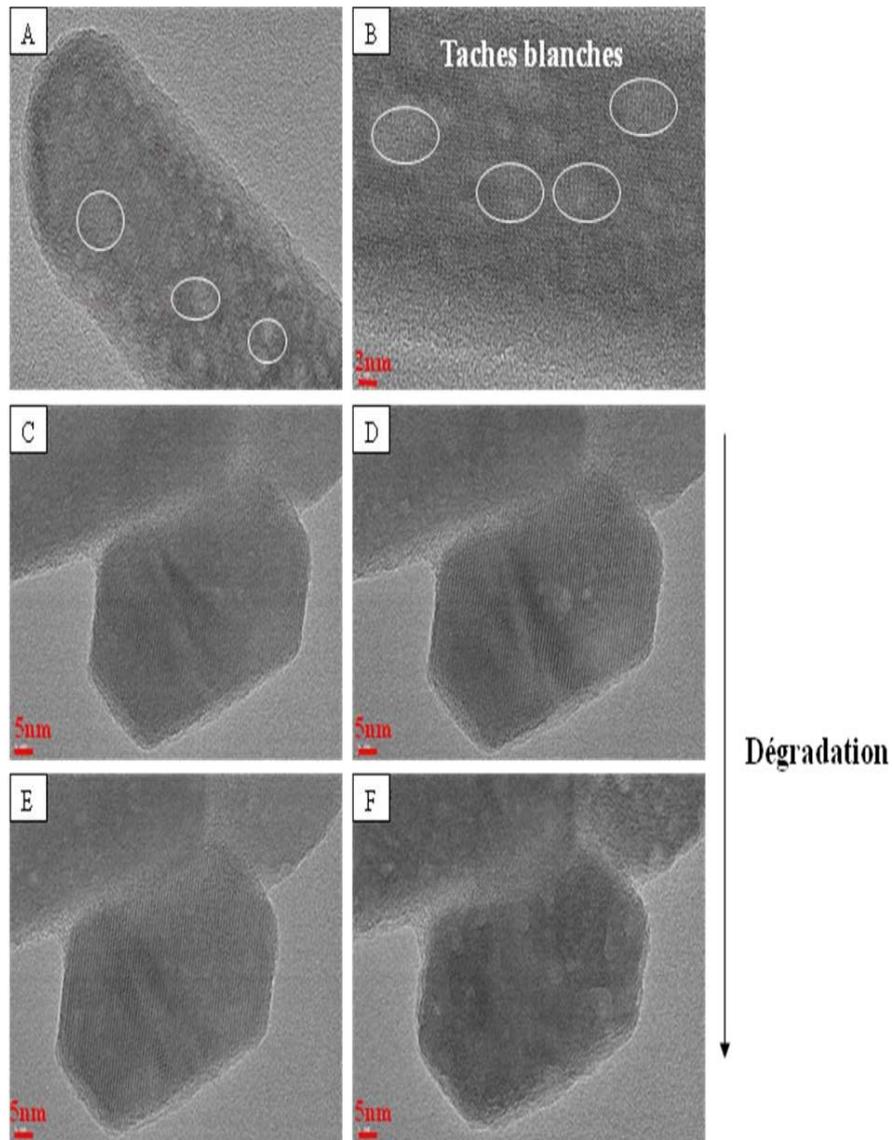
Si les particules observées par MET n'ont pas mis en évidence de couche suspecte à la surface des particules, certaines images obtenues par HR-MET sont moins claires à ce sujet (**annexe 6 C**). En effet, des changements de contraste sur le pourtour des particules pourraient laisser penser à une perte de cristallinité (**figure V-13 A**) et ont conduit certains auteurs à évoquer la présence d'une phase amorphe<sup>43, 81, 82</sup>.



**Figure V-13: Micrographies HR-MET des particules qui n'ont pas la même épaisseur de couche « amorphe » (A) une particule à un stade avancé de dégradation sous le faisceau (cœur et surface touchés), (B) et (C) une particule dont le cœur n'est pas encore affecté par la dégradation et dont la surface présente une fine couche « amorphe » (3nm) et (D) une particule bien orientée selon l'axe c et qui ne présente pas de couche « amorphe »**

Selon nos analyses poussées en MET, nous pensons qu'il s'agit davantage d'un artefact lié à la symétrie hexagonale des particules : l'image projetée correspond à plusieurs faces différentes, par exemple à des faces structurales équivalentes (100) et (010) mais qui forment entre elles un angle de  $120^\circ$  et qui ne peuvent donc pas être simultanément bien orientées sous le faisceau pour visualiser parfaitement les lignes d'atomes. Ainsi, l'orientation imparfaite de certaines faces en biais le long de l'axe c, fait apparaître une zone rugueuse (**figure V-13 B et C**). Une simple modification de l'orientation permet de faire quasiment disparaître cette couche suspecte (**figure V-13, C versus figure V-13 D**).

Pourtant, dans d'autres cas, la recherche d'une orientation optimale des particules conduit à une augmentation de l'épaisseur de la couche périphérique. Dans ce cas, on peut invoquer une dégradation de la particule sous le faisceau d'électrons qui altère non seulement le pourtour de la particule, mais aussi son cœur, avec l'apparition de taches blanches (déjà reportées par Sato et al.<sup>83</sup>) (**figure V-14 A et B**). Le suivi d'une même particule en fonction du temps d'exposition sous le faisceau d'électrons illustre les dégâts occasionnés sous irradiation (**figure V-14 C, D, E, F**). Une telle sensibilité des particules d'hydroxyapatites soumises au faisceau d'électrons a déjà été reportée<sup>84</sup>. Elle peut induire des changements de morphologie avec des particules qui se collent les unes aux autres et conduisent à des formes irrégulières tout en gardant la structure cristallographique de l'apatite<sup>63</sup>. Les dommages d'irradiation semblent également dépendre du processus de préparation, les apatites synthétisées par précipitation aqueuse étant plus fragiles que les apatites préparées à haute température. Ceci a conduit des auteurs à associer la dégradation à l'élimination sous le faisceau de molécules H<sub>2</sub>O structurellement intégrées dans l'apatite précipitée<sup>85</sup> ou encore à la destruction des OH<sup>-</sup><sup>86</sup>. Pour remédier à la dégradation rapide des particules de HAp, certains auteurs ont désormais recours à la cryo-MET pour stabiliser les particules et éviter ces zones d'amorphisation<sup>20, 76</sup>.



**Figure V-14: Micrographies HR-MET d'une particule illustrant l'évolution au cours du temps résultant de la dégradation sous le faisceau d'électrons**

**Bilan :** Des orientations imparfaites des facettes localisées sur les pourtours de l'image projetée de la particule ainsi que les dégâts occasionnés par le temps de mise au point sous le faisceau pourraient conduire à proposer l'existence d'une phase amorphe.

Cependant, lorsqu'il est possible d'orienter rapidement les particules sous le faisceau, ces artefacts sont éliminés et on peut voir que les plans d'alignement d'atomes s'étendent jusqu'aux bords des particules (**figure V-13 C**), ce qui nous conduit à conclure à l'absence d'évidence de la présence de phase amorphe sur les pourtours des particules étudiées et a motivé la recherche de l'identification des faces cristallines exposées en surface.

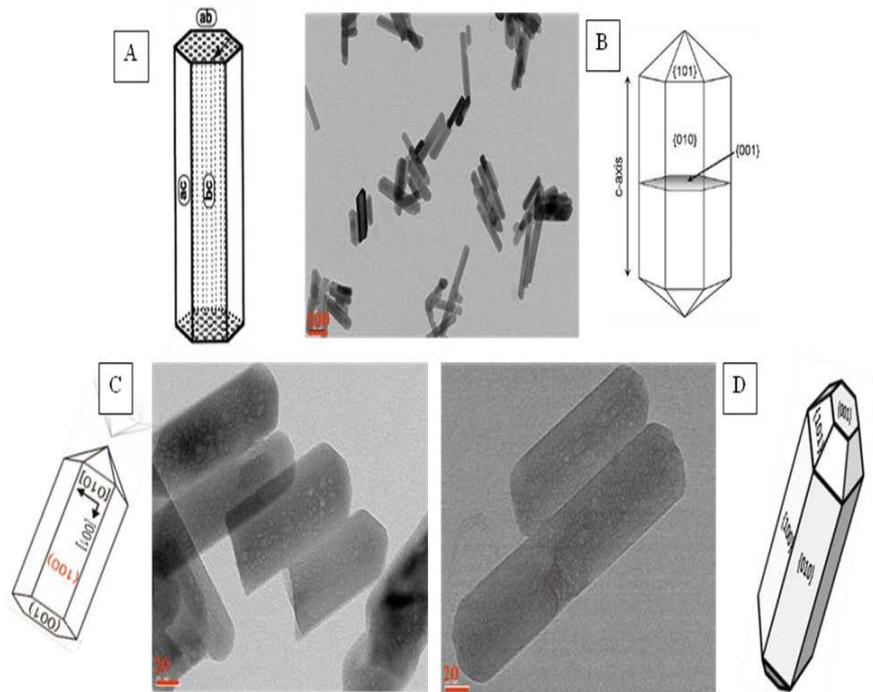
### III-2 Identification de la nature des faces exposées par HR-MET

Pour cette étude, nous avons sélectionné deux échantillons représentatifs des morphologies les plus distinctes observées, notamment l'échantillon **HAp6** qui présente des bâtonnets aux facettes régulières et uniformes tels qu'obtenus par le traitement post-hydrothermal et l'échantillon **HAp18** qui présente entre autres des particules de forme hexagonale.

#### III-2-1 HAp6

La plupart des préparations obtenues par double décomposition en milieu aqueux (sans post-traitement hydrothermal) présentent des particules en forme de bâtonnets moins bien facettes que la **HAp6**. L'étude de leurs terminaisons en surface est donc plus délicate, d'autant plus qu'elle s'accompagne d'une tendance accrue à l'altération sous le faisceau d'électrons. Vu la similarité de forme de ces particules avec celles présentes dans la **HAp6**, on peut toutefois s'attendre à ce que la nature des faces exposées soit identique pour l'ensemble de ces échantillons.

Les trois images MET présentées sur la **figure V-15** permettent de visualiser les particules présentes dans la **HAp6**. Leurs formes en bâtonnets peuvent être décrites selon plusieurs modèles théoriques de cristaux d'hydroxyapatites issus de la littérature, tous basés sur une croissance préférentielle selon l'axe *c* (de la maille hexagonale), de prismes hexagonaux dont les bases peuvent être planes (**figure V-15 A, C**) ou correspondre à des pyramides entières (**figure V-15 B, C**) ou tronquées (**figure V-15 D**). Tous ces modèles présentent une particule allongée selon l'axe *c* exposant majoritairement les faces (100) par opposition aux faces hexagonales basales (001). Enfin, une extrémité en forme de pyramide éventuellement tronquée révèle l'exposition de la face (101) dans certains modèles (**figure V-15 B, C, D**).



Pour bien décrire la structure cristallographique des hydroxyapatites selon un système hexagonal, un système à 4 indices de Miller ( $hkil$ ) est parfois utilisé ( $i = -(h+k)$ ), mais dans ce manuscrit nous retiendrons la notation usuelle avec un système à 3 axes ( $hkl$ ).

**Figure V-15: Bâtonnets de HAp6 observés en MET et modèles théoriques d'un cristal de HAp avec les différentes faces exposées: (A)<sup>87</sup>, (B)<sup>88</sup>, (C)<sup>55</sup> et (D)<sup>89</sup>**

Au-delà de simples transpositions par rapport à ces représentations schématiques qui pourrait conduire à des artefacts d'analyse (on n'accède pas par ce type de microscopie à une représentation tridimensionnelle mais uniquement à une projection sur un plan de la particule), seule une étude par microscopie à haute résolution peut conduire à une identification formelle des faces exposées à la surface des particules.

Un exemple de micrographie HR-MET est présenté dans la **figure V-16** qui illustre une particule monocristalline et bien facettée représentative de l'échantillon **HAp6**, à plusieurs grossissements. La distance inter-réticulaire ( $d=0,82\text{nm}$ , fichiers JCPDS) calculée entre les plans parallèles observés (associés à des plans atomiques) correspond à celle de la seule famille des plans (100) située dans le cœur de la structure apatitique (**figure V-16, B**). Dans cette orientation aléatoire de la particule sur la grille, avec des plans (100) non perpendiculaires au faisceau d'électrons, aucune autre famille de plans réticulaires n'est détectée. Pourtant, seule l'observation des deux familles de plans sur la même particule permettrait de confirmer le modèle de prisme hexagonal avec les différentes terminaisons et d'indexer sans ambiguïté les plans exposés en surface. Un double tilt permet de contrôler

l'inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons selon deux axes perpendiculaires de façon à obtenir une orientation adéquate (**figure V-16 C, D**).

Cette procédure d'orientation (double tilt) implique une exposition prolongée de la particule au faisceau d'électrons et conduit la plupart du temps à sa dégradation sous le faisceau avec une perte de cristallinité (**figure V-16 E, F**). Ces dommages d'irradiation nous ont contraints à limiter le nombre d'images prises. Toutefois, dans un certain nombre de cas, nous sommes parvenus à révéler deux familles de plans perpendiculaires: la première famille correspond aux plans équivalents (100)<sup>77</sup> ( $d=0,82\text{nm}$ ) et la seconde est associée aux plans (002)<sup>43</sup> ( $d=0,34\text{nm}$ ). Ces derniers correspondent aux plans d'ordre 2 par rapport aux plans (001)<sup>26</sup>. Il est donc conclu que ces bâtonnets allongés selon l'axe c [001], exposent préférentiellement la face (100) en surface ce qui est compatible avec tous les modèles cristallographiques des cristaux proposés ci-dessus dans la **figure V-15**.

De fait, la plupart des morphologies décrites pour les particules d'hydroxyapatites, les bâtonnets, mais aussi les aiguilles ou les rubans, conduisent à une croissance prédominante des cristaux le long de l'axe c<sup>36, 49, 63, 90, 91</sup>. Un taux de nucléation faible et un taux de croissance rapide des cristaux sont des critères primordiaux pour avoir des particules allongées selon l'axe c. Il a été mentionné que l'énergie de surface de la face (100) est faible ce qui explique la tendance des cristaux HAp à croître de manière préférentielle selon de l'axe c, en favorisant l'exposition en surface, de manière plus importante, des faces (100)<sup>83</sup>.

D'ailleurs, on a pu constater dans la première partie du chapitre que la synthèse de particules de HAp orientées différemment reste un défi. Néanmoins, Neira et al.<sup>3</sup> auraient réussi à faire croître les particules de HAp selon la direction [211] ou [102] (petites particules résultant de la synthèse hydrothermale avec des faibles concentrations des réactifs et en présence d'urée).

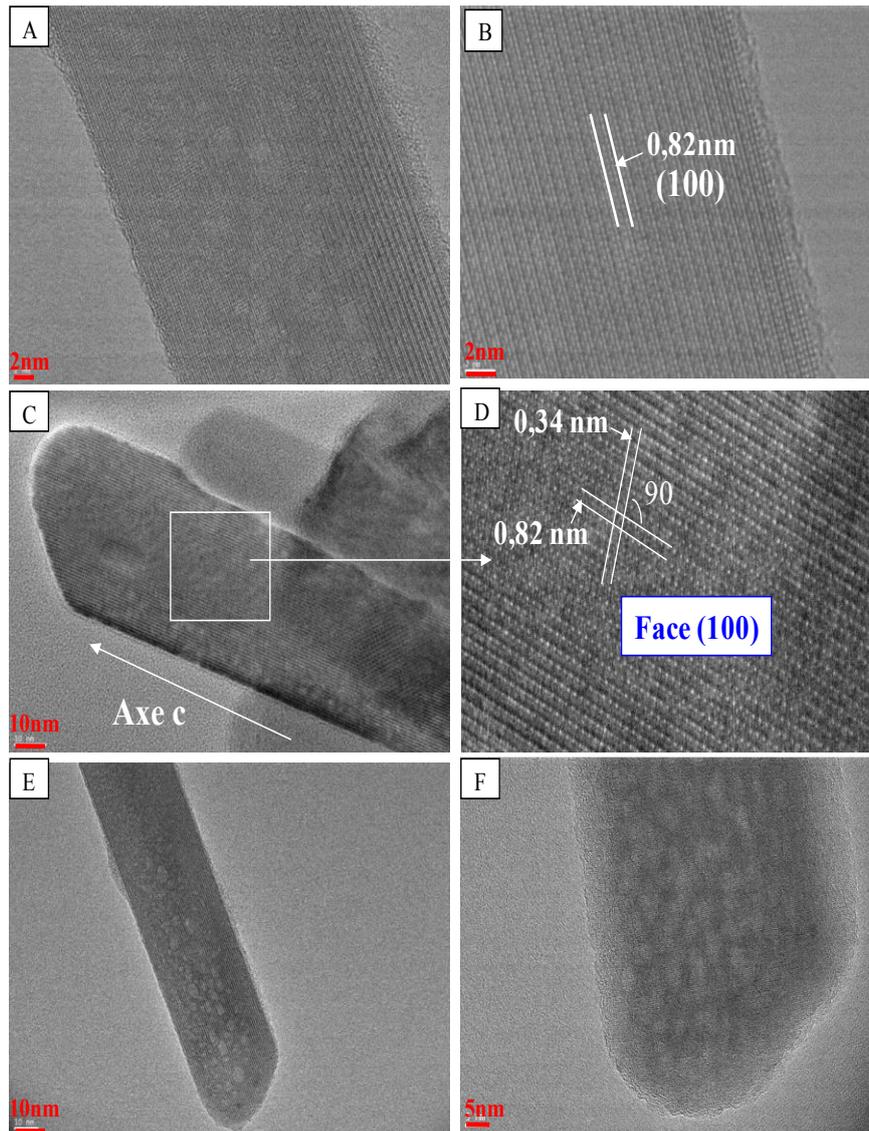


Figure V-16 : Micrographies HR-MET à différents grossissements d'un bâtonnet facetté (HAp6) allongé et orienté selon l'axe c (l'axe c est dans le plan de l'image)

### III-2-2 HAp18

L'échantillon **HAp18** se démarque nettement des autres préparations dans la mesure où il présente des particules de plus petites tailles (longueur de 63 nm et largeur de 40 nm versus 193 nm et 49 nm respectivement pour **HAp6**) et surtout avec quatre formes distinctes (**figure V-17**): majoritairement des particules de forme hexagonale (encadré rouge) ou des bâtonnets allongés relativement courts (encadré bleu), et plus sporadiquement des particules en forme de losange (encadré vert) et des particules plutôt sphériques (dans le encadré rose). Ces quatre types de particules résultent manifestement de vitesses de croissance cristalline différentes selon les différents axes.

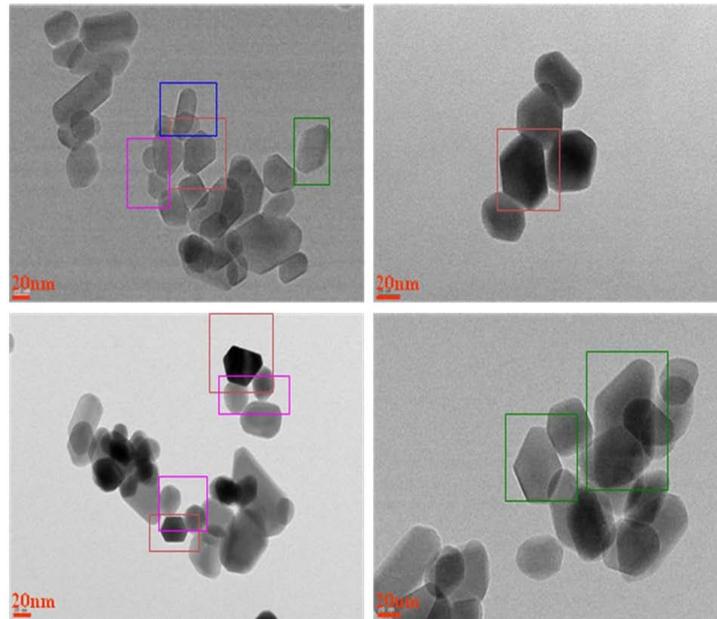


Figure V-17: Micrographies mettant en évidence les différentes formes de particules de la HAp18 (bâtonnets, hexagones, losanges et sphères)

### Particules de formes hexagonales

La question qui se pose est de savoir si ces particules dont les contours mettent clairement en évidence des angles de  $60^\circ$  et  $120^\circ$  (figure V- 18 A), exposent des faces (001) plus développées en surface par rapport aux bâtonnets qui exposent les faces (100).

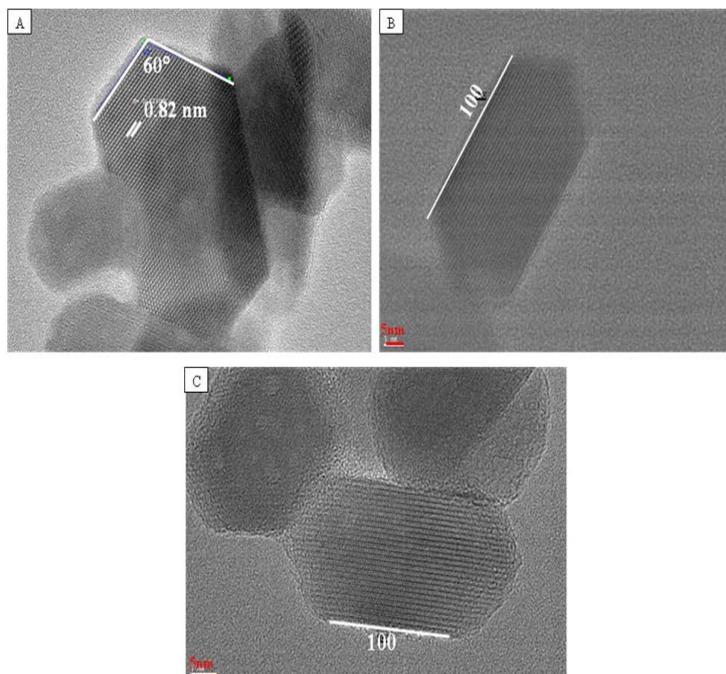
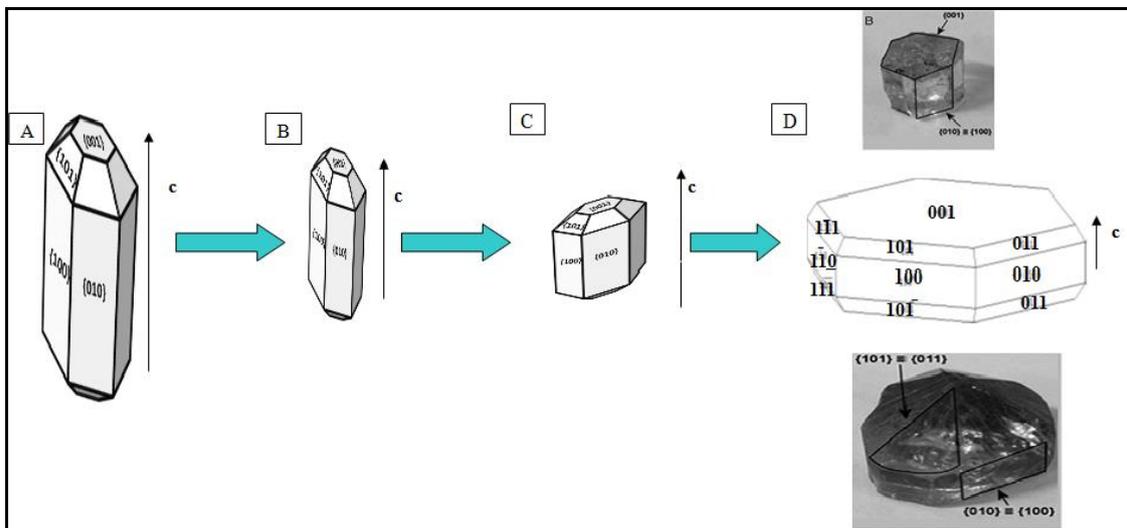


Figure V-18: Mise en évidence des plans (100) en surface des particules de la HAp18 de formes hexagonales grâce à la HR-MET

En effet, les particules dont la projection sur l'image fait apparaître une forme hexagonale (**figure V-18 B, C**) pourraient correspondre à différentes configurations que l'on peut classer selon deux catégories:

1) L'axe  $c$  cristallographique de la particule est perpendiculaire à la grille (plus ou moins parallèle au faisceau d'électrons). Ce cas est théoriquement compatible avec la forme classique en bâtonnet allongé selon  $c$  dont on ne verrait que la projection vue de dessus. Cependant, une telle situation impliquant des bâtonnets allongés selon  $c$ , qui seraient restés « debout » (**figure V-19A**), est peu probable et oriente plutôt vers des particules dont l'allongement selon  $c$  est notablement raccourci, autrement dit des bâtonnets courts, voire des plaquettes hexagonales (**figure V-19 B, C, D**). Selon le développement relatif des familles de plans (001) (croissance selon l'axe  $a$  préférentielle à celle selon l'axe  $c$ <sup>40</sup>) ou (101), la forme hexagonale observée peut correspondre soit à la projection des faces (001) ou des faces de type (101) (**figure V-19 D**). Quel que soit le modèle cristallographique attribué, nous nous attendons ici à obtenir deux familles de plans associées chacune à des plans équivalents (100) se coupant pour former un angle  $120^\circ$  ou  $60^\circ$ .



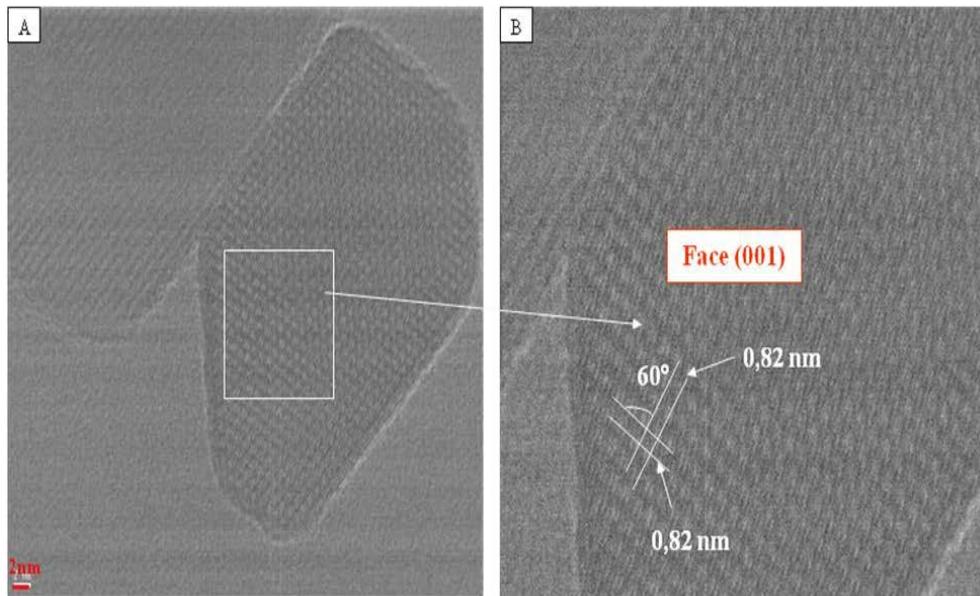
**Figure V-19: Evolution d'une particule de HAp d'un bâtonnet allongé selon l'axe  $c$  à une plaquette hexagonale**<sup>89</sup>

2) L'axe  $c$  cristallographique de la particule est, comme dans le cas des particules observées pour **HAp6**, parallèle à la grille (plus ou moins perpendiculaire au faisceau d'électrons). Les formes hexagonales observées seraient une nouvelle fois des bâtonnets couchés, mais raccourcis selon  $c$ , élargis légèrement selon l'axe  $a$  et surtout avec des extrémités prismatiques davantage développées (**figure V-15 B, D**). Dans ce cas de figure, une

orientation appropriée de la particule par rapport au faisceau d'électrons devrait faire apparaître deux familles de plans perpendiculaires associées aux plans (100) et (001). Dans ce cas, la face majoritairement exposée en surface est la face (100), la proportion des faces (101) dépendrait alors de la longueur des extrémités prismatiques.

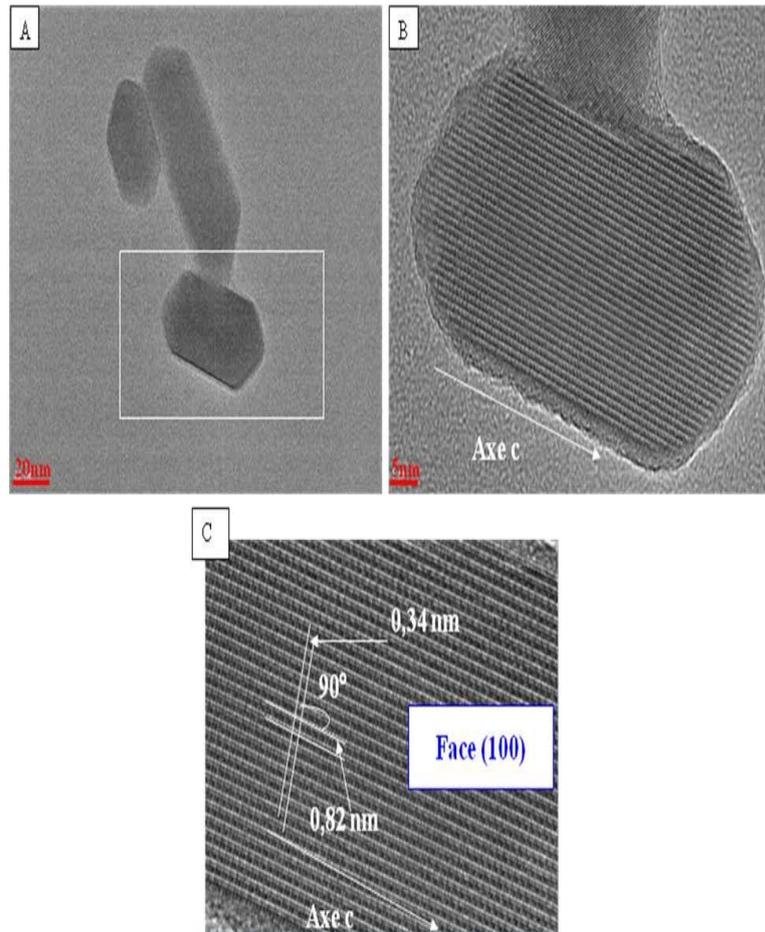
Ainsi, la seule observation de l'image obtenue par microscopie électronique en transmission ne permet pas de conclure formellement sur la forme 3D de ce type de particules car l'image nous montre la projection du « volume ». On voit une nouvelle fois la limite de ce type de représentation schématique et l'intérêt d'un examen approfondi des plans cristallins exposés en surface de ces particules.

Grâce à une orientation adéquate de la particule imagée sur la **figure V-20**, on peut distinguer deux familles de plans parallèles espacées chacune d'une distance inter-planaire égale à 0,82 nm et formant entre elles un angle  $60^\circ$ . Cette détection des croisées des plans (100) orientés à  $60^\circ$  indique que la particule de forme hexagonale est une plaquette hexagonale qui expose préférentiellement la face (001). On remarque aussi sur ces images que les lignes d'atomes se poursuivent jusqu'aux bords de la particule, ce qui exclut encore une fois la présence d'une couche amorphe en surface.



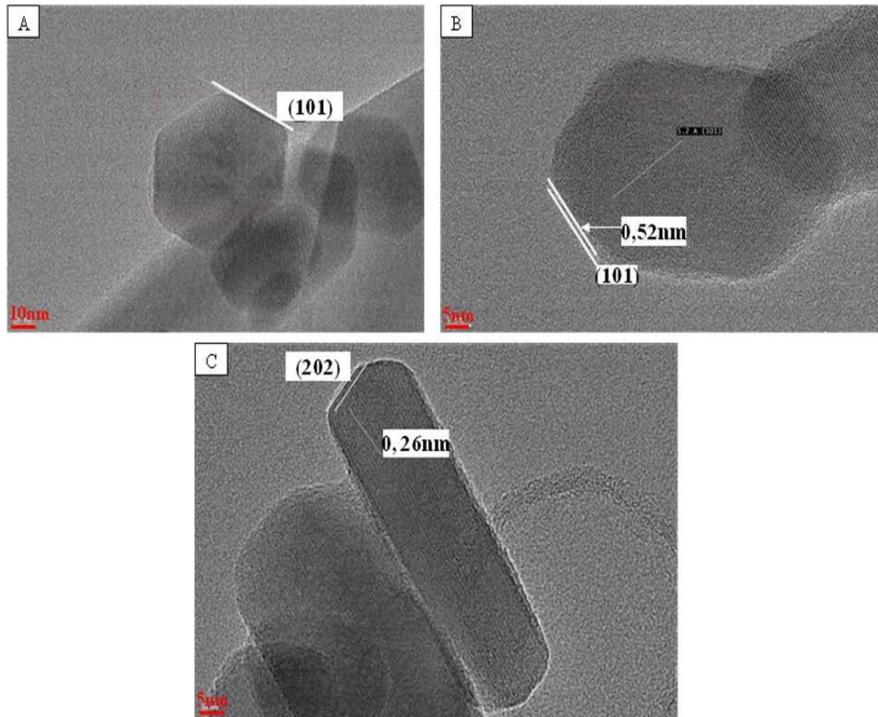
**Figure V-20: Micrographie HR-MET présentant une forme hexagonale exposant la face (001) (l'axe c est perpendiculaire au plan de l'image)**

Pour confirmer si la majorité des particules de forme hexagonale de cet échantillon exposent systématiquement la face (001), d'autres particules ont été étudiées (**figure V-21**).



**Figure V-21: Micrographies HR-MET d'une forme relativement hexagonale exposant la face (100) en surface et indexation des plans cristallins**

Les distances inter-planaire calculées entre les deux familles de plans qui constituent les croisées, sont en lien avec la structure de l'apatite: 0,82 nm associée aux plans (100) et 0,34nm associée aux plans (002). L'angle entre les 2 familles de plans est de 90°. Ces observations sont compatibles avec une description correspondant à un bâtonnet court (raccourci le long de l'axe c, modèles B, D dans la **figure V-15**) qui est « couché » lorsqu'il est déposé sur la grille, mais qui présente des terminaisons prismatiques développées expliquant la forme hexagonale de la projection sur l'image. Pour achever la démonstration, nous avons pu mettre en évidence les plans « obliques » des pyramides (faces (101)) grâce à la distance inter réticulaire  $d_{(101)}=0,52\text{nm}$  (**figure V-22**).

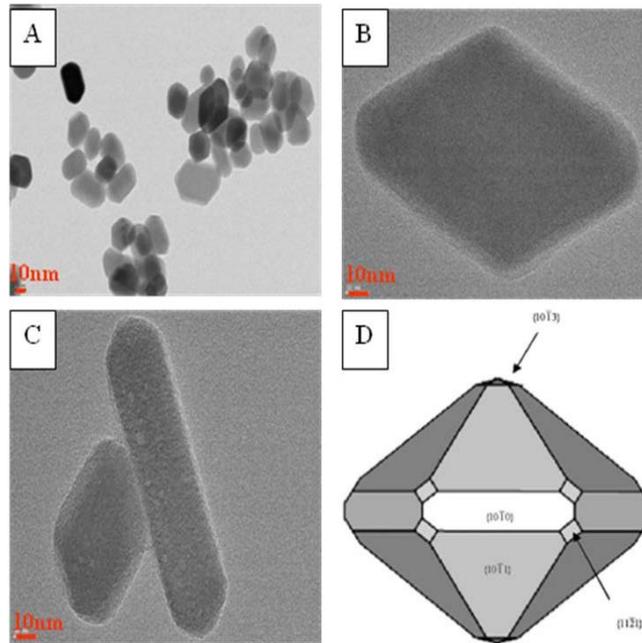


**Figure V-22:** Mise en évidence du plan (101) à l'extrémité d'un bâtonnet court (A, B) et allongé (C)

Ces observations nous indiquent que la vue des sections hexagonales dans des images de MET (**figure V-17, V-21 A, B**) ne signifie pas forcément que nous sommes en présence de plaquettes hexagonales qui exposent majoritairement des faces (001). Un bâtonnet court terminé par des faces prismatiques peut exposer des faces (100) et des faces (101).

### Losanges

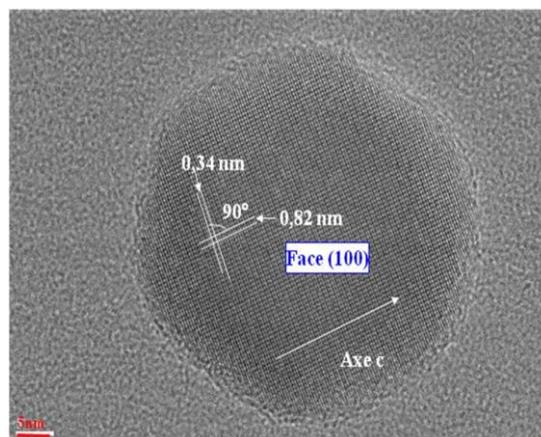
En ce qui concerne les particules en forme de « losange » observées sporadiquement, l'identification des plans exposés n'a pu être réalisée du fait de la dégradation trop rapide des particules sous le faisceau d'électrons. Néanmoins, un modèle théorique trouvé dans la littérature peut correspondre à cette forme de particule (**figure V-23**). Ces particules exposeraient alors majoritairement des faces de type (101). La question qui reste ouverte est de savoir si ces losanges ne seraient pas associés à des formes hexagonales présentes un peu déformées et non symétriques ? Il n'est pas absurde de considérer que les losanges peuvent présenter l'image d'une plaquette ou d'un bâtonnet mais déposés d'une manière différente sur la grille de microscopie.



**Figure V-23: Micrographies (A) MET, (B) HR-MET des losanges observées en faible quantité et (C) modèle cristallographique attribué relatif à un cristal sous forme d'une bipyramide à section hexagonale**

### Sphères

La dernière forme de particules étudiée est la forme « sphérique ». Ce type de particules est le moins représenté sur les images (**figure V-24**). La présence de croisées de plans (100) et (002) perpendiculaires sur une particule « sphérique » (**figure V-24**) est indicative de l'exposition de la face (100). Selon ce résultat, nous ne pouvons pas exclure que cette forme sphérique soit rapprochée à un bâtonnet couché très court (modèles B, D dans la **figure V-15**) au premier stade de croissance.



**Figure V-24: Micrographie HR-MET d'une particule en forme sphérique**

### **Discussion et Bilan**

Même si la présence d'une couche amorphe est évoquée dans la littérature dans le cas des hydroxyapatites biologiques, les matériaux étudiés dans le cadre de ce travail ne présentent pas d'évidence d'un état de surface désorganisé. Les particules présentent, selon le type de préparation, des formes très homogènes (**HAp6**) et caractéristiques de bâtonnets allongés selon leur axe c, ou des particules de plus petites tailles de formes plus variées (**HAp18**). L'ensemble de ces particules peut toutefois être décrit selon le même cristal de base de symétrie hexagonale mais dont les différentes facettes sont plus ou moins développées en lien avec les processus de nucléation-croissance impliqués, donc en lien avec les paramètres de synthèse. Selon les valeurs relatives des vitesses de croissance suivant les deux directions c [001] ou a [010], un bâtonnet allongé qui expose des plans (100) ou une plaquette hexagonale dont la face majoritaire est (001), sont formés. Entre ces deux cas limites en termes de morphologies, nous pouvons trouver tous les autres états intermédiaires (losanges, sphères, bâtonnets courts) en modulant les croissances selon ces axes. Ainsi, si les vitesses de croissance selon les axes a et b sont du même ordre de grandeur, nous aurons des hexagones parfaits ( $a=b$ ). Des croissances moins régulières selon ces directions conduisent à des sections hexagonales moins symétriques et peuvent expliquer toutes les morphologies observées et probablement la formation de losanges.

Globalement, les deux échantillons exposent finalement la même nature des faces ((100) et (001)) mais avec des proportions différentes dues à des axes de croissance préférentiels différents (la proportion de la face (101) reste minoritaire quel que soit le modèle cristallographique attribué). Si les particules présentes dans la **HAp6** (et dans la plupart des préparations) sous forme de bâtonnets allongés selon c, exposent très majoritairement des faces (100), celles présentes dans l'échantillon **HAp18**, qu'il s'agisse majoritairement des bâtonnets raccourcis selon l'axe c avec des terminaisons prismatiques ou hexagonales, ou de plaquettes hexagonales, exposeront comparativement une moins grande proportion de faces (100) au profit de faces (001). Une étude du rapport d'aspect des particules au sein des différentes préparations doit permettre de préciser ces observations.

### **IV- Calcul des rapports d'aspect**

En effet, dans le but d'étudier l'influence de la morphologie sur les performances catalytiques et discuter l'influence de la nature des faces exposées dans le processus catalytique, il serait approprié de se référer à un paramètre objectif fondé sur les dimensions

relatives des particules, appelé facteur de forme ou rapport d'aspect<sup>7, 14, 39, 63, 76</sup>. Ce paramètre est le rapport de proportion entre la longueur (axe c) et la largeur (axe a) des particules. Il peut être utile pour décrire la forme moyenne des cristallites<sup>5, 92</sup> et est censé décrire l'exposition préférentielle d'une face par rapport à l'autre.

Le **tableau V-8** regroupe les tailles moyennes de particules (en termes de largeur, longueur et rapport d'aspect correspondant) des HAps sélectionnées. Nous rappelons que ces données sont déterminées à partir des micrographies MET (calculées pour 200 particules par échantillon). Le rapport d'aspect  $r_{MET}$  reporté pour un échantillon représente la moyenne des rapports d'aspect calculés pour chacune des particules considérées. En outre, nous allons essayer de discuter l'exposition préférentielle des faces ((100) versus (001)) à partir des informations tirées de la diffraction des rayons X qui sont également reportées dans le **tableau V-8**.

**Tableau V-8: Les données de MET et DRX des HAps étudiées (traitées thermiquement à 350°C)**

HAps (numéro d'échantillon)	MET			DRX *			
	$r_{MET}$ (c/a)	Longueur [axe c] (nm)	Largeur [axe a] (nm)	$r_{DRX}$	$I_{(002)}/I_{(300)}$	FWHM (002) (°)	FWHM (300) (°)
HAp18 (1)	1,61	63	40	1,32	0,49	0,33	0,44
HAp18 (lavage+) (2)	1,95	76	40	2,10	0,74	0,18	0,33
HAp18dispersion (3)	1,98	68	45	2,50	0,87	0,15	0,32
HAp19 (2h+AA) (4)	2,30	71	38	2,10	0,76	0,16	0,27
HAp18 (lavage-) (5)	2,55	148	58	1,90	0,80	0,18	0,30
HAp9 (6)	2,70	81	31	2,14	0,83	0,21	0,41
HAp19 (24h+AA) (7)	3,14	155	52	2,05	0,75	0,22	0,75
HAp18 (11) (8)	3,22	96	37	3,18	0,92	0,15	0,37
HAp18 (refroidissement) (9)	3,80	121	35	3,52	0,86	0,14	0,36
HAp3 (10)	3,90	141	52	3,60	0,86	0,12	0,35
HAp6 (11)	4,08	193	49	3,72	0,98	0,16	0,48
HAp17 (24h) (12)	4,09	160	39	2,21	0,77	0,17	0,32

<b>HAp4 (13)</b>	4,29	128	31	3,25	0,95	0,16	0,42
<b>HAp2 (14)</b>	4,54	100	23	2,75	0,91	0,21	0,52
<b>HAp17 (36h) (15)</b>	4,28	157	38	1,93	0,78	0,2	0,3
<b>HAp17 (12h) (16)</b>	4,62	148	47	2,14	0,76	0,17	0,31
<b>HAp17 (46h) (17)</b>	4,62	153	38	2,43	0,74	0,16	0,32

\* *Exploitation des données DRX après correction des diffractogrammes (élimination de la contribution  $K\alpha_2$  de l'anode en cuivre) ; FWHM: largeur à mi-hauteur des pics (002) et (300),  $I_{(002)}/I_{(300)}$ : rapport d'intensité des pics (002) et (300)*

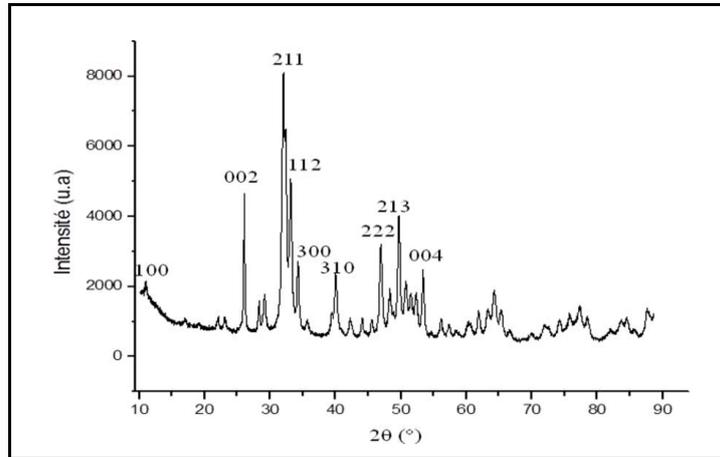
#### IV-1 MET

Selon le **tableau V-8**, nous sommes en présence de particules avec différents rapports d'aspect et donc présentant différentes proportions de faces ((100)/(001)) exposées les unes par rapport aux autres. Toutefois, il est à noter que nos conditions de préparation ont permis une plus grande versatilité de la longueur des particules par rapport à la largeur dont la variation est statistiquement moins importante (les valeurs de ce paramètre restent proches dans la plupart des échantillons). Lorsque le rapport d'aspect augmente (pour des largeurs comparables), les particules s'allongent davantage tout au long de l'axe c. Par exemple, une augmentation progressive de la croissance le long de l'axe c de 63 nm (**HAp18**) à 160 nm (**HAp17 (24h)**), 157 nm (**HAp17 (36h)**), et 153 nm (**HAp17 (46h)**) s'accompagne du passage progressif de formes de particules plutôt majoritairement de type hexagonales à des bâtonnets réguliers allongés.

#### IV-2 DRX

L'analyse des diffractogrammes des RX a également été largement utilisée dans la littérature pour discuter la direction de croissance préférentielle et la morphologie des particules, de manière à déduire la nature des plans préférentiellement exposés en surface. En effet, les intensités des pics de diffraction ne dépendent pas seulement de la composition chimique des plans correspondants (le facteur de structure  $F_{hkl}$  est proportionnel à la densité électronique dans le plan), mais aussi de la concentration des plans empilés dans les particules et de la méthode de préparation de l'échantillon à savoir le tassage de la poudre (en relation avec le support de l'échantillon et l'expérimentateur). Pour s'affranchir de ces facteurs, les intensités relatives des raies de diffraction peuvent être considérées pour étudier des changements morphologiques et caractériser les différentes directions de croissance préférentielle (**figure V-25**). Cependant, le choix des pics pour cette approche diffère d'un

travail à un autre. Certains se basent sur les pics (002) et (310)<sup>43, 76</sup>, (112) et (300)<sup>52</sup> et d'autres sur les pics (002) et (300)<sup>21, 36</sup>.



**Figure V-25: Diffractogramme des RX indexé d'une HAp**

Dans notre étude, nous nous intéressons aux pics (002) et (300) dont l'intensité relative est représentative de la concentration relative en plans de type (001) et (100) respectivement, et donc de l'exposition relative des faces (100) et (001) respectivement. En d'autres termes, une forte intensité relative du pic de diffraction (002) par rapport à celle du pic (300) suggère une orientation préférentielle des particules de HAp selon l'axe c. Globalement, d'après les données du **tableau V-8**, la tendance suivie par le rapport  $I_{(002)}/I_{(300)}$  est cohérente avec celle décrite par le rapport d'aspect déterminé par MET. Cependant, l'évolution de ce rapport  $I_{(002)}/I_{(300)}$  en fonction des échantillons testés est moins importante que celle du rapport  $r_{MET}$ .

Certains auteurs<sup>92</sup> se basent sur l'analyse de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (FWHM) pour estimer la taille des particules. La présence de cristallites anisotropes avec une croissance préférentielle selon l'axe c se manifeste par une largeur à mi-hauteur inférieure pour la famille des plans (002) par rapport à celle des autres plans, ce que nous confirmons également pour notre étude (**tableau V-8**).

On peut également tenter d'utiliser la formule de Scherrer<sup>43, 63, 93, 94</sup> pour accéder à la taille moyenne des domaines cristallins selon l'axe c ( $d_{002}$ ) et l'axe a ( $d_{300}$ ) pour en déduire un rapport d'aspect  $r_{DRX}=d_{002}/d_{300}$ . Là encore, la nature des pics utilisés est controversée dans la littérature<sup>49, 60, 71, 95-97</sup>.

La formule de Scherrer est la suivante :

$$t_{(hkl)} = \frac{0,9\lambda}{\cos \vartheta_{(hkl)} \sqrt{FWHM^2 - FWHM_0^2}}$$

$t_{(hkl)}$ : taille du cristallite (nm)

0,9 est le facteur de forme utilisé pour les cristallites apatitiques ;

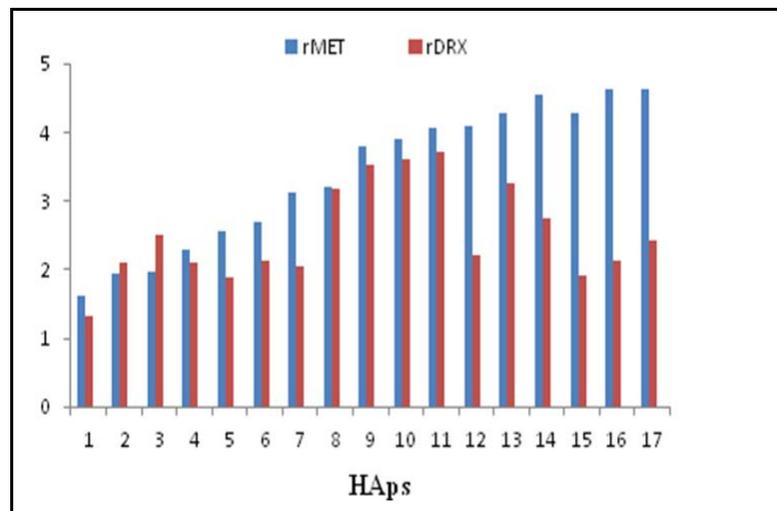
$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau monochromatique des RX = 0,15418 (nm) ;

$\theta_{(hkl)}$  : la position du pic considéré (°) ;

FWHM : la largeur à mi-hauteur du pic considéré (rad) ;

FWHM<sub>0</sub> : la largeur à mi-hauteur du pic standard considéré (relatif au corindon analysé sous les mêmes conditions d'enregistrement des HAps) (rad) : largeur intrinsèque à l'appareil due aux défauts inévitables de l'optique instrumentale. La valeur de ce paramètre est fixée à 0,08 pour le pic (300) et 0,1 pour le pic (002).

Cependant, malgré une correction apportée aux diffractogrammes pour éliminer la contribution  $K\alpha_2$  de l'anode en cuivre, les tailles moyennes des particules (non mentionnées dans le **tableau V-8**) ainsi déterminées sont différentes des données extraites de la microscopie, ce qui conduit à des variations entre les rapports d'aspect calculés par les données de DRX ( $d_{002}/d_{300}$ ) et par MET (longueur/largeur) (**tableau V-8**). Les rapports d'aspect calculés par MET sont plus élevés que ceux par DRX (**figure V-26**).



Les échantillons sont numérotés dans le tableau V-8

**Figure V-26 : Evolution des rapports d'aspect (déterminés par MET et DRX) en fonction des échantillons**

Cet écart pourrait provenir du fait que **i)** les domaines cristallins déterminés par DRX sont souvent plus petits que ceux considérés en MET, **ii)** la formule de Scherrer appliquée convient pour les petites particules isotropes (en particulier sphériques)<sup>98</sup> et il aurait fallu appliquer un facteur de forme davantage compatible à la morphologie de nos particules. Quoiqu'il en soit, la tendance reste la même: globalement  $r_{\text{MET}}$  évolue comme  $r_{\text{XRD}}$ , au moins pour les particules les moins allongées (**figure V-26**) et il permet de classer les différents échantillons selon leur proportions relatives de faces ((100)/(001)) exposées les unes par rapport aux autres.

**Pour récapituler**, l'analyse de nombreux échantillons d'hydroxyapatites préparés, par MET et DRX met en évidence que leurs particules sont caractérisées par des rapports d'aspect différents. Les deux méthodes confirment l'anisotropie des particules de HAp et s'accordent sur leur orientation préférentielle selon l'axe c et dégagent des tendances similaires quant à l'évolution du rapport d'aspect. Compte tenu de l'anisotropie des particules, les données de MET semblent cependant plus pertinentes pour évaluer la taille des particules et nous utiliserons dans la suite du chapitre le rapport d'aspect  $r_{\text{MET}}$  pour discuter l'influence de l'exposition préférentielle de la face (100) ou (001) sur les propriétés catalytiques.

## **V- Composition des faces en surface basée sur les données cristallographiques**

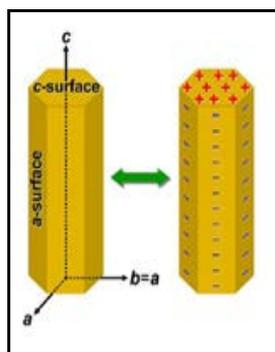
Une fois la nature des faces exposées en surface identifiée, il serait intéressant d'examiner de plus près la composition des faces majoritaires (100) et (001) dans nos HAp.

### **V-1 Etat de l'art**

Bien que plusieurs auteurs aient discuté l'organisation relative des différents sites présents sur les faces exposées, il n'existe pas de consensus sur la composition des faces exposées en surface. En effet, plusieurs modèles de composition de surface sont reportés pour les surfaces prédominantes dans les HAp à savoir la surface-*a* (face (100)) et la surface-*c* (face (001)).

Selon Kawasaki et al.<sup>99</sup> les hydroxyapatites exposent deux types de plans cristallins, qui portent différentes charges électrostatiques: la surface-*a* (ou *b*) exposerait deux ions  $\text{Ca}^{2+}$  donc elle contient des sites d'adsorption positivement chargés alors que la surface-*c* comporte des sites d'adsorption négativement chargés en raison de l'exposition de six atomes d'oxygène

appartenant à trois ions phosphates ou OH. En revanche, Neira et al.<sup>3</sup> concluent différemment: la surface-*c* (001) devrait contenir trois ions  $\text{Ca}^{2+}$  pour un seul groupement hydroxyle, donc elle serait chargée positivement. En revanche, même si la surface-*a* (100) contient des quantités égales de  $\text{Ca}^{2+}$  et des groupements hydroxyles, les  $\text{Ca}^{2+}$  sont légèrement décalés hors du plan de (- 0,06 Å), ce qui entraîne *in fine* l'enrichissement de la face (100) avec des groupements hydroxyles et phosphates (**figure V-27**). Par conséquent, cette face sera chargée négativement. Cheng et al.<sup>100</sup> concluent à la même charge de surface que Neira et al., mais en considérant des compositions de surface différentes pour les face (001) et (100).



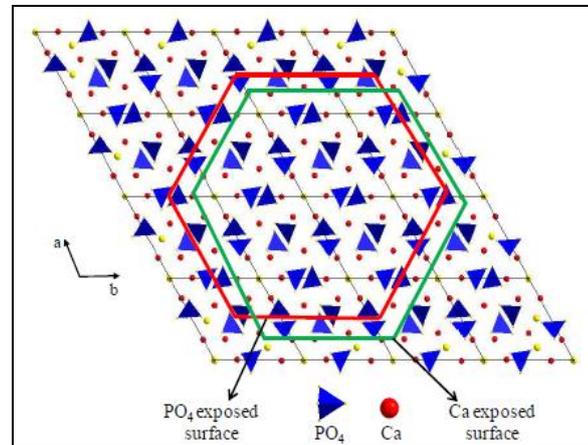
**Figure V-27: Schéma représentatif d'un cristal de HAP avec les axes cristallographiques définis et les charges de surface selon Neira et al.<sup>3</sup>**

Au-delà de ces controverses sur la composition de la surface basée sur des modèles cristallographiques, on peut souligner que la protonation des  $\text{PO}_4^{3-}$  de surface devrait être considérée pour discuter la charge de surface. En outre, une origine possible à ces résultats contradictoires peut être liée à l'existence de plusieurs terminaisons en surface comme il a été déjà évoqué dans les chapitres précédents.

En effet, si on considère la structure cristallographique de la face (100) en projection *ab*, il existe plusieurs possibilités de clivage de plans comme illustré sur la **figure V-28** qui manifestement sont plus ou moins riches en Ca ou phosphates<sup>92</sup>.

D'ailleurs des études HR-MET couplées à des simulations d'images et des calculs DFT complémentaires<sup>78, 84, 101, 102</sup>, ont permis de confirmer l'existence de plusieurs terminaisons structurellement distinctes possibles pour la face (010) (équivalente à la face (100) du fait de la symétrie hexagonale). Selon Astala et al.<sup>103</sup>, la famille des plans (010) peut être décrite selon une succession de couches similaires : ABAABAABA-..., au sein desquelles les couches A et B ont la composition chimique de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , et  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ , respectivement.

Sur cette base, ils proposent 3 types de terminaisons respectivement riches en Ca, en phosphates et notamment une stœchiométrique correspondant aux empilements BA :  $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2$  ( $\text{Ca}/\text{P}=1.75$ ), A :  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{Ca}/\text{P}= 1.5$ ) et ABA :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ( $\text{Ca}/\text{P}= 1.67$ ).



**Figure V-28 : Représentation schématique de la structure de l'hydroxyapatite en projection ab et les deux possibilités de clivage de plans : le trait vert et le trait rouge illustrent la terminaison riche en Ca et riche en phosphate respectivement<sup>92</sup>**

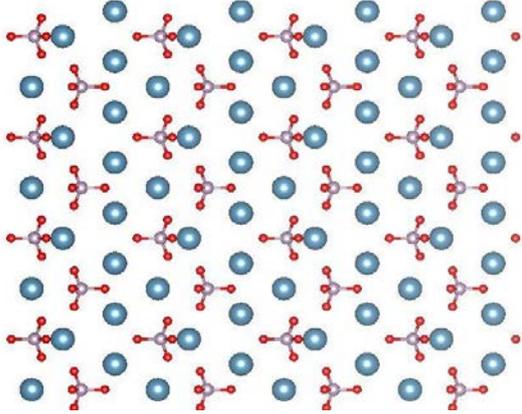
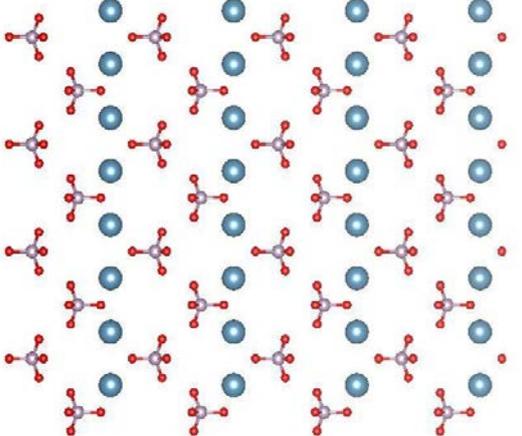
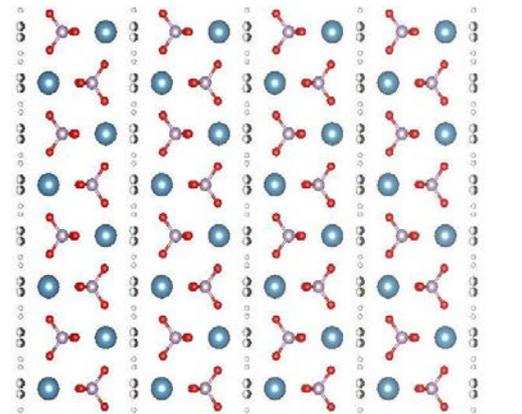
## V-2 Terminaisons possibles des faces en surface

Une des particularités de ces modèles<sup>103</sup> réside dans le fait que les surfaces sont neutres naturellement et ne nécessitent pas de compensation de charge. Pourtant, la présence avérée de groupements PO-H terminaux participe au processus de neutralisation de la charge<sup>104, 105</sup>. On peut alors s'interroger sur la validité de ce modèle.

En l'absence d'outil adapté prenant en compte la minimisation de l'énergie de surface et la relaxation, nous avons tenté, de manière très préliminaire, de représenter quelques exemples de terminaisons des faces (100) et (001) obtenues en faisant varier la position du plan de clivage et l'épaisseur de la section considérée (susceptible de se relaxer) sans rechercher à priori une neutralité de la surface, ce qui éventuellement nécessitera une protonation (ou hydroxylation).

### V-2-1 Face (100)

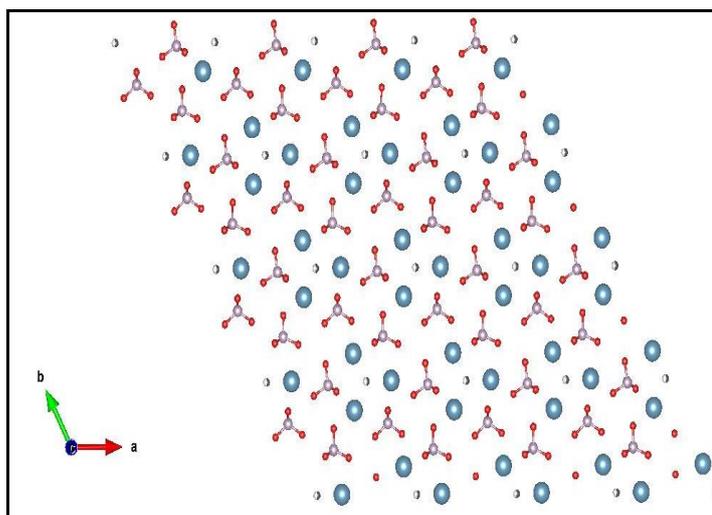
La **figure V-29** en projection *ac* illustre la structure de trois terminaisons à priori envisageables (pas de relaxation prise en compte).

	<p>Une telle terminaison de la surface (100) expose 4 ions calcium pour 2 phosphates. Elle est riche en calcium et chargée positivement et pourrait alors correspondre, après neutralisation par des OH<sup>-</sup> à une composition Ca<sub>2</sub>(CaOH)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.</p>
	<p>Cette surface (100) qui expose 2 ions calcium pour 3 phosphates est chargée négativement. Sa stabilisation requiert une protonation conduisant à une composition surfacique après neutralisation par des protons de type Ca<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>). Cette terminaison est enrichie en phosphates.</p>
	<p>Cette terminaison des plans (100) comporte 2 ions calcium pour 2 phosphates mais également 2 OH terminaux. Elle est à la fois enrichie en phosphates et chargée négativement (composition de surface attendue après neutralisation par des protons de type Ca<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>).</p>
<p><b>Figure V-29: Schéma représentatif des terminaisons possibles en surface de la face (100) des HAp en projection ac, section d'épaisseur (A) 1.63 Å (B) 0.82 Å et (C) 3.26 Å (Ca en bleu, phosphore en mauve, oxygène des PO<sub>4</sub> en rouge, OH en gris (taux d'occupation de ½), hydrogène en blanc)</b></p>	

Pour ce qui est de la première terminaison, outre l'enrichissement en calcium qui ne correspond pas à nos données expérimentales (XPS, IR (CO)), l'absence de signature infra rouge caractéristique d'OH en interaction avec du calcium (bande à  $3707\text{ cm}^{-1}$  très instable) nous conduit à la rejeter. Au contraire, les deux dernières terminaisons sont à la fois enrichies en phosphates et requièrent une protonation des groupements phosphates (PO-H systématiquement présents en surface). Compte tenu de l'implication des OH de la surface dans la réaction catalytique (cf **chapitre IV**), la dernière terminaison semble être la plus probable pour les faces (100).

### V-2-2 Face (001)

La face (001) a été moins discutée dans la littérature en termes de composition. Si on considère la structure cristallographique de la face (001), sur la base des critères énoncés ci-dessus, la terminaison représentée sur la **figure V-30** en projection *ab* expose à la fois trois ions calcium, trois phosphates et deux OH, ce qui mènerait après neutralisation par protonation de la surface à une composition de type  $\text{Ca}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)(\text{OH})_2$ .



**Figure V-30:** Schéma représentatif de la terminaison possible en surface de la face (001) des HAp en projection *ab* section d'épaisseur,  $1.37\text{ \AA}$

**Bilan:** Ainsi, les deux catégories de faces peuvent exposer des ions de la même nature,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0-3$ ) et  $\text{OH}^-$ . Elles sont toutes enrichies en phosphates et présentent le même rapport Ca/P. Elles ont en outre la même densité en ions OH et diffèrent particulièrement par le degré de protonation des phosphates, ce qui pourrait influencer la balance acido-basique du couple acide-base conjugué  $\text{H}_x\text{PO}_4/\text{PO}_4$ . On rappelle que toutes les bandes IR des PO-H ne sont pas impactées de la même manière par l'adsorption de molécules sonde et de l'éthanol.

## VI- Réactivité des faces

### VI-1 Etat de l'art

La réactivité différente des faces (001) et (100) vis-à-vis de l'adsorption des molécules biologiques telles que les acides aminés, les peptides, les protéines ou les acides nucléiques de diverses natures est évoquée. Là encore, les conclusions sont souvent contradictoires<sup>5, 91, 106-108</sup>, sans doute en lien avec **i)** les divergences quant à la composition (charge) de ces faces déjà mentionnées, **ii)** l'implication à priori des ions calcium alors même que l'exposition de ce cation pose question (cf **chapitre II** et **III**), **iii)** l'absence de prise en compte dans les calculs DFT des défauts (carbonates, protonation des phosphates, lacunes, eau adsorbée...) et **iv)** l'influence sur l'état de la surface du milieu (adsorption en phase liquide dans des solutions de concentrations, de pH différents). L'affinité des différentes faces vis à vis de l'eau a aussi été étudiée : la face (001) ne serait pas favorable à la dissociation de l'eau contrairement à la face (100)<sup>101</sup>. Plus précisément, la stabilité des terminaisons de surface envers les molécules d'eau a été classée suivant cet ordre: surface terminée par des OH<sup>></sup> surface riche en Ca<sup>></sup> surface riche en phosphates<sup>88</sup>. Au-delà de ces études motivées par le domaine des bio-interfaces<sup>65, 109</sup>, il n'existe pas pour l'instant d'étude sur la réactivité intrinsèque des différentes faces dans le domaine de la catalyse.

### VI-2 Corrélation morphologie et réactivité catalytique des HAp pour la transformation de l'éthanol

L'objectif de cette partie est de tenter de rationaliser le lien potentiel entre la réactivité de surface et les paramètres morphologiques des HAp. Compte tenu que la stœchiométrie impacte indirectement les propriétés acido-basiques en surface (**chapitre I**), on s'affranchira de ce paramètre en ne considérant que des HAp qui présentent des compositions massiques voisines (rapports Ca/P et méthodes de synthèse très proches) dont les propriétés morphologiques et les performances catalytiques sont rassemblées dans le **tableau V-9**. Par ailleurs, on ne discutera dans cette partie que de la conversion en ETOH, des expériences à iso conversion seront nécessaires pour évaluer l'incidence de la morphologie sur la sélectivité en butanol. On précise néanmoins que tous les matériaux étudiés dans cette partie produisent du butanol.

**Tableau V- 9: Les résultats catalytiques des HAp avec différents rapports d'aspect**

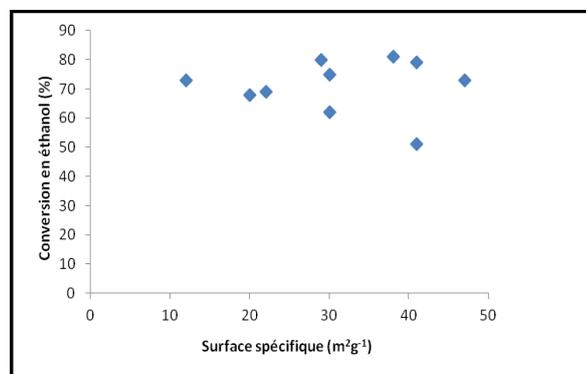
Morphologie	HAp	Ca/P	$r_{MET}$ (c/a)	L (MET) (nm)	l (MET) (nm)	Surface spéc. $m^2 g^{-1}$	Conversion EtOH % (conversion /m <sup>2</sup> )
Bâtonnets	HAp2	1.66	4,54	100	23	41	51 (25)
	HAp17 (12h)	1.66	4,62	148	47	30	62 (41)
	HAp17 (24h)	1.65	4,10	160	40	30	75 (48)
	HAp6	1.65	4,08	193	50	22	69 (62)
Bâtonnets + plaquettes hexagonales	HAp18	1.67	1,61	63	40	38	81 (42)
	HAp18 ((lavage+)	1.66	1,95	76	40	41	79 (38)
	HAp18 (lavage-)	1.64	2,55	148	58	47	73 (31)
Bâtonnets	HAp19'	1.73	2,23	157	68	12	73 (120)
	HAp19 (2h+AA)	1.72	2,30	71	38	29	80 (55)
	HAp19 (24h+AA)	1.72	3,14	155	52	20	68 (67)

Données prises après 2min de la réaction

L : longueur moyenne des particules, évaluée par MET (projection)

l : largeur moyenne des particules, évaluée par MET (projection)

La **figure V-31** montre que le niveau de conversion en éthanol (%) ne varie pas proportionnellement à la surface spécifique de l'ensemble des échantillons considérés dans le **tableau V-9**.



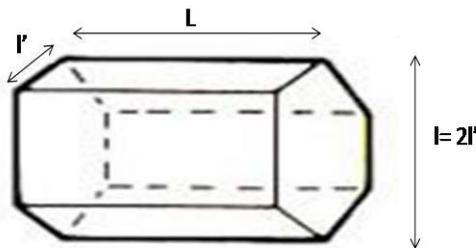
**Figure V-31: Conversion en éthanol % en fonction de la surface spécifique des échantillons (expériences iso-masse)**

Ce résultat oriente vers un effet de la morphologie. Il est envisagé dans un premier temps sous l'angle d'un effet de taille des particules puis de l'exposition préférentielle des faces (100) et (001) dont on a vu dans la **section III-2** de ce chapitre qu'elles sont les deux faces prédominantes en surface des particules de HAps.

**Effet de la taille et de l'exposition préférentielle de certaines faces**

Sur une série homogène d'échantillons stœchiométriques pour lesquels la totalité des particules sont des bâtonnets, soit **HAp2**, **HAp17 (12h)** et **HAp17 (24h)**, on confirme la tendance observée avec Sarah Diallo Garcia<sup>1</sup> : l'augmentation de la longueur des particules se traduit par l'élévation de la conversion (absolue et par m<sup>2</sup>) en ETOH (**tableau V-9**). Peut-on pour autant conclure à l'implication de la face (100) sur cette seule base ? L'exposition de telles faces dépend certes de la longueur (L) des bâtonnets, mais aussi de la largeur (l) des particules.

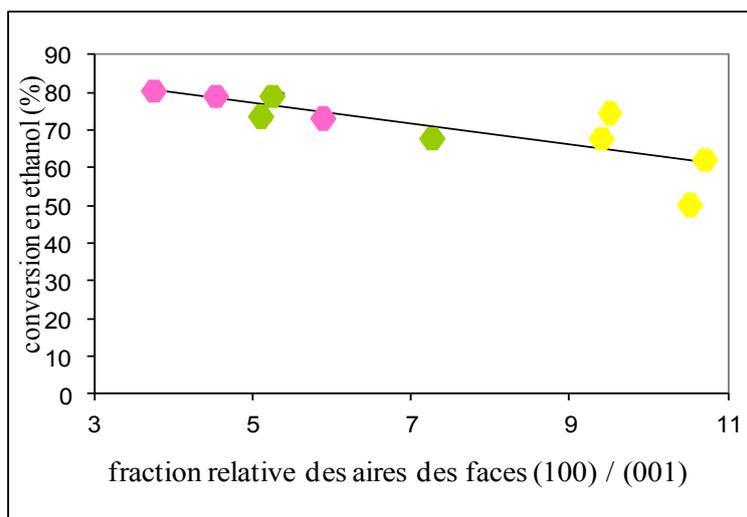
Aussi, pour évaluer l'incidence de l'exposition relative des deux faces principales (100) et (001) sur le niveau de conversion en éthanol (%), on doit considérer la fraction relative des aires de ces deux types de faces. Pour cela, il faut cependant distinguer les dimensions apparentes de la particule sur l'image MET projetée (L, l) (**tableau V- 8**), des dimensions (L, l') de la particule (**figure V-32**), où L est la longueur du prisme et l' le côté de l'hexagone. Ainsi, la fraction relative des faces (100) et (001) exposées est calculée par **l'équation 4** et varie linéairement avec le rapport d'aspect r<sub>MET</sub>.



**Figure V-32 : Les dimensions d'un bâtonnet de forme prismatique à section hexagonale**

**Fraction des aires exposées =  $(6Ll' / 3 \sqrt{3} l'^2) = 4Ll' / \sqrt{3} l'^2 = (4 / \sqrt{3}) r_{MET}$**   
**pour les faces (100) et (001)**

*Equation 4*



**Figure V-33: Variation de la conversion en éthanol (%) en fonction de la fraction relative des aires des faces (100) et (001) exposées en surface (en jaune les particules rassemblant uniquement des bâtonnets stœchiométriques, en vert à la fois des bâtonnets courts et des plaquettes hexagonales et en rose des bâtonnets sur-stœchiométriques)**

D'après la **figure V-33** qui considère l'ensemble des échantillons considérés dans le **tableau V-9**, une assez bonne corrélation est obtenue entre le niveau de conversion et la fraction des aires des faces (100) et (001) exposées. On note cependant la tendance est à la décroissance de la conversion en ETOH % avec l'exposition croissante des faces (100) par rapport aux faces (001). Ce résultat, démontre que la prise en compte de la seule longueur des particules, ne rend pas compte de l'exposition préférentielle des faces (100). Ainsi, sur cette base, l'exposition croissante de la face (001) apparaît favoriser davantage la conversion que la face (100). En particulier, parmi les échantillons stœchiométriques, les conversions mesurées pour les préparations associant des bâtonnets courts et des plaquettes hexagonales (rose) sont supérieures à celles mesurées pour des bâtonnets longs (jaune). On remarque aussi que les bâtonnets sur-stœchiométriques dont le rapport d'aspect est inférieur à celui des bâtonnets stœchiométriques sont plus actifs que ces derniers.

Même si ces résultats tendent vers un effet plus bénéfique sur la conversion de la face (001) par rapport à la face (100), la corrélation n'est pas parfaite et la variation de conversion avec la variation de l'exposition préférentielle des deux types de faces considérées reste toutefois assez modérée. Ceci est à relier aux compositions relativement proches de ces deux types de faces, toutes les deux enrichies en phosphates par rapport aux ions calcium et comportant aussi des groupements hydroxyles basiques (cf **section V-2** de ce chapitre). De ce point de vue, ces surfaces diffèrent surtout par l'acidité de leurs PO-H terminaux (degré de protonation différent). Cela suffit-il à expliquer leur différence de réactivité ?

### Effet du facettage

On peut aussi remarquer que la **HAp2** est la moins active de la série considérée. C'est le seul l'échantillon à ne pas avoir subi de post-traitement hydrothermal qui entraîne un facettage très bien dessiné des particules (**figure I-25 A et D**). De fait, les **HAp6** et **HAp2**, bien que caractérisées par des facteurs d'aspect assez proches ( $T_{MET}$  de 4,08 versus 4,54 respectivement), se distinguent par un facettage très bien marqué dans le cas de la **HAp6** et quasi absent dans le cas de la **HAp2**. La meilleure cristallisation du premier qui traduit une meilleure structuration locale notamment en surface, couplée à une moindre agglomération des particules, favorise la réactivité en dépit de la diminution importante de la surface spécifique : les conversions absolue et par  $m^2$  sont supérieures pour la **HAp6** que pour la **HAp2**. Cette tendance va à l'encontre de ce qui est généralement observé en catalyse (plus une surface est rugueuse et défectueuse, plus elle est intrinsèquement réactive<sup>110, 111</sup>).

### **VI-3 Discussion générale : origine de la sensibilité à la structure, mode de fonctionnement**

Les hydroxyapatites ont un comportement atypique dans la conversion de l'éthanol en butanol. Outre leur propension à former sélectivement du butanol par rapport aux autres catalyseurs acido-basiques (sans l'adjonction de la fonction hydrogénante), le comportement de ce système présente un certain nombre de particularités qui traduisent une sensibilité à la structure :

- 1) Le niveau de conversion n'est pas directement proportionnel à la surface spécifique.
- 2) Une cristallinité élevée associée à un facettage très bien dessiné favorise la réaction.
- 3) La composition massique influence ses performances. Plus que le seul rapport Ca/P, la concentration en OH au sein des colonnes impacte la conversion (le diamètre restreint des colonnes ( $\varnothing \sim 0,27$  nm) n'y permet pas une diffusion des réactifs et la réaction a bien lieu en surface). Pourtant, la composition de cœur n'est pas représentative de la composition en surface (études XPS et adsorption de CO (IR) qui révèlent une faible accessibilité des ions calcium).
- 4) L'étude de l'impact de la morphologie conduit à deux tendances à priori contradictoires : la longueur des particules selon l'axe c est bénéfique à la conversion, mais la conversion augmente quand le rapport d'aspect diminue, à savoir lorsque la proportion de la surface (001) augmente.
- 5) L'intérêt de l'exposition de la face (001) par rapport à la face (100) ne peut pas être simplement expliqué par une composition superficielle plus optimale. En effet, la

composition superficielle des deux types de faces proposée sur la base des données cristallographiques et qui rendent également compte des observations expérimentales, est assez voisine. Les deux faces exposent effectivement les sites qui jouent un rôle majeur dans la réaction (expériences *operando*), à savoir les OH basiques et les groupements PO-H acides. Par ailleurs, on rappelle que le déficit en ions calcium de ces faces couplé à une faible accessibilité (présence de nombreux PO-H) n'est pas préjudiciable à la réaction, ce qui renforce le rôle essentiel de la paire PO-H/OH dans le processus catalytique. Toutefois, les deux surfaces pourraient se distinguer par un degré de protonation des groupements phosphates superficiels (acidité de Brønsted) différent et il a été montré que tous les PO-H superficiels présents en surface ne sont pas impliqués de manière équivalente dans la réaction.

**6)** Un effet bénéfique d'un traitement du catalyseur à haute température (600°C *versus* 350°C) est observé alors même qu'il n'affecte qu'à la marge la teneur résiduelle en carbonates superficiels et ne modifie pas la morphologie.

Pour rendre compte de l'ensemble de ces données, on peut proposer qu'au delà de la nature et/ou la densité des sites actifs exposés sur les deux faces étudiées qui peuvent contribuer dans une certaine mesure à une sensibilité à la structure, il existe une autre contribution liée à la structuration du cœur du matériau, qui contribuerait aussi au contrôle de la réactivité catalytique, à savoir la conduction ionique par les protons le long des colonnes d'OH. Cette mobilité protonique est un processus activé en température qui dépend de:

- i) La composition massique (en termes de Ca/P, et évidemment en termes de concentration d'OH),
- ii) La cristallinité,
- iii) L'atmosphère (la présence d'eau contribue à alimenter le processus),
- iv) L'allongement des particules selon l'axe c (L) qui contribue à augmenter le réservoir en protons,
- v) L'élargissement selon l'axe a (l') qui augmente le nombre des colonnes d'OH affleurant sur la face (100) et émergeant sur la face (001) et qui participe l'enrichissement en OH à la sortie des tunnels.

Ainsi, le fonctionnement du catalyseur pourrait être lié non seulement à la présence d'une paire acide-base PO-H/OH atypique en surface, mais aussi au rôle joué par la conduction ionique.

La question qui se pose alors est celui de la nature du bénéfice qu'apporterait ce processus vis-à-vis de la réaction catalytique. Il n'existe pas de données sur le devenir en surface des protons remontés du cœur. Ils pourraient participer à alimenter en permanence les deux faces exposées par les groupements PO-H et OH, qui sont les sites actifs pour la réaction et limiter la désactivation.

Ce processus pourrait-il aussi être la clé de l'étape d'hydrogénation de l'intermédiaire énol en n-butanol? On rappelle que contrairement aux autres oxydes basiques, ce système produit le n-butanol sans l'adjonction d'une fonction métallique. Enfin, le saut de protons génère *in-situ* des anions oxydes  $O^{2-}$  dont on a vu une signature indirecte en infra rouge. La basicité de tels anions  $O^{2-}$  présents en surface est susceptible de moduler la réactivité de surface des hydroxyapatites. Ces questions restent ouvertes et seront traitées dans le cadre d'une nouvelle thèse.

## VII- Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons réussi à préparer, en modulant quelques paramètres de synthèse (température de synthèse, temps de maturation et nature des précurseurs de départ) des particules plus au moins facettées avec plusieurs rapports d'aspect. Il s'est avéré qu'il n'est pas si évident de moduler la morphologie sans changer simultanément la stœchiométrie des matériaux.

Des bâtonnets plus ou moins longs, voire des plaquettes hexagonales (facteurs d'aspect différents) ont été préparés et leur morphologie ont été caractérisées par DRX, MET et HR-MET. Les faces exposées sont principalement les (100) et (001), avec une exposition préférentielle des faces (100). Ces deux types de faces sont compatibles avec des terminaisons déficitaires en calcium qui exposent des groupements OH et phosphates protonés, ce qui est cohérent avec la nature de la paire acide-base active PO-H/OH déduite du chapitre précédent.

Pour s'affranchir de l'influence de la stœchiométrie, seules les HAPs homogènes en termes de stœchiométrie ont été retenues. Leur sensibilité à la structure s'illustre par l'absence d'une dépendance entre le niveau de conversion et la surface spécifique. De fait, une relation avec le rapport d'aspect a été établie : la conversion est favorisée avec l'augmentation de l'exposition des faces (001) par rapport à celle des faces (100). Par ailleurs, la longueur des particules favorisent aussi la conversion. Ces deux tendances apparemment opposées alliées à l'effet bénéfique inusuel d'un facettage parfait sur la conversion peuvent être conciliées si on émet l'hypothèse d'un contrôle de la conversion par une propriété physique massique, la

conduction ionique par les protons le long de l'axe c. Ce phénomène pourrait intervenir comme réservoir de protons, qui participeraient à la régénération des sites actifs PO-H/OH, favoriser l'étape d'hydrogénation de l'énal en butanol, et/ou générer des espèces très réactives telles que les anions  $O^{2-}$ .

## Références

1. S. D. Garcia, Thèse Université Paris VI 2012.
2. M. Sadat-Shojai, M. T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi and A. Jamshidi, *Acta biomaterialia*, 2013, 9, 7591-7621.
3. I. S. Neira., Y. V. Kolen'ko., O. I. Lebedev., G. V. Tendeloo., H. S. Gupta., F. Guitian. and M. Yoshimura, *Morphology Control of Hydroxyapatite Crystals*, 2009.
4. J. S. Earl, D. J. Wood and S. J. Milne, *Journal of Physics: Conference Series*, 2006, 26, 268-271.
5. A. N. Vasiliev, E. Zlotnikov, J. G. Khinast and R. E. Riman, *Scripta Materialia*, 2008, 58, 1039-1042.
6. S. K. Swain and D. Sarkar, *Ceramics International*, 2011, 37, 2927-2930.
7. S. K. Padmanabhan, A. Balakrishnan, M.-C. Chu, Y. J. Lee, T. N. Kim and S.-J. Cho, *Particuology*, 2009, 7, 466-470.
8. L. Wang, L. WEeng, L. Wang and S. Song, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 1, 2010, 118, 1195-1198.
9. L. Yan, Y. Li, Z.-X. Deng, J. Zhuang and X. Sun, *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, 3, 633-637.
10. J. Zhan., Y.-H. Tseng., J. C. C. Chan. and C.-Y. Mou., *Adv. Funct. Mater*, 2005, 15, 2005-2010.
11. J. Liu, X. Ye, H. Wang, M. Zhu, B. Wang and H. Yan, *Ceramics International* 2003, 29, 629-633.
12. H. Zhang and B. W. Darvell, *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94, 2007-2013.
13. L.Yubao, C.P.A.T. Klein, J.De Wijn, S. Van De mer and K.De Groot, *Journal of Materials Science: Materials In Medicine* 1994, 5, 263-268.
14. Y. Zhang, J. Lu, J. Wang, S. Yang and Y. Chen, *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311, 4740-4746.
15. J. Venugopal, M. P. Prabhakaran, Y. Zhang, S. Low, A. T. Choon and S. Ramakrishna, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 2010, 368, 2065-2081.
16. H. Ito, Y. Oaki and H. Imai, *Crystal growth and design*, 2008, 8, 1055-1059.
17. V. Prasad, V. Ambrosini, A. Alavi, S. Fanti and R. P. Baum, *PET Clinics*, 2007, 2, 351-375.
18. S.-D. Jiang, Q.-Z. Yao, G.-T. Zhou and S.-Q. Fu, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 4484-4492.
19. K. Kandori, A. Yasukawa and T. Ishikawa, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 26-32.
20. D. Hagemeyer, K. Ganesan, J. Ruesing, D. Schunk, C. Mayer, A. Dey, N. A. J. M. Sommerdijk and M. Epple, *J. Mater. Chem.*, 2011 21, 9219.
21. H.-b. Zhang, K.-c. Zhou, Z.-y. Li and S.-p. Huang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70, 243-248.
22. Z. Zhuang and M. Aizawa.
23. Y.-H. Tseng., C.-Y. Mou. and J. C. C. Chan., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 6909-6918.
24. O. Suzuki, *Acta biomaterialia*, 2010, 6, 3379-3387.
25. N. Nassif, F. Martineau, O. Syzgantseva, F. Gobeaux, M. Willinger, T. Coradin, S. Cassaignon, T. Azais and M. M. Giraud-Guille, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 3653-3663.
26. C. Chen, Z. Huang, W. Yuan, J. Li, X. Cheng and R.-a. Chi, *CrystEngComm*, 2011, 13, 1632-1637.

27. G. Wang, Z. Lu, K. Y. Xie, W. Y. Lu, S. I. Roohani-Esfahani, A. Kondyurin and H. Zreiqat, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 19081.
28. S. Ogo, A. Onda and K. Yanagisawa, *Applied Catalysis A: General*, 2008, 348, 129-134.
29. A. Siddharthan, S. K. Seshadri and T. S. Sampathkumar, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2004, 15, 1279-1284.
30. M.-G. Ma, Y.-J. Zhu and J. Chang, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 14226-14230.
31. J. Yao, W. Tjandra, Y. Z. Chen, K. C. Tam, J. Ma and B. Soh, *J. Mater. Chem.* , 2003, 13, 3053-3057.
32. H. Pan, J. Tao, X. Xu and R. Tang, *Langmuir*, 2007, 23, 8972-8981.
33. K. Lin, J. Chang, X. Liu, L. Chen and Y. Zhou, *CrystEngComm*, 2011, 13 4850-4855.
34. S. V. Dorozhkin, *Materials* 2009, 2, 1975-2045.
35. C. García, C. García and C. Paucar, *Inorganic Chemistry Communications*, 2012, 20, 90-92.
36. Y. Zhang, Y. Liu and X.-b. Ji, *Materials Letters*, 2011, 65, 1982-1985.
37. C.-H. Yeh, ed. S. P. Georgia Institute of Technology, 2009
38. S. Gajjeraman, K. Narayanan, J. Hao, C. Qin and A. George, *The Journal of biological chemistry*, 2007, 282, 1193-1204.
39. A. Bigi, E. Boanini, M. Gazzano, M. A. Kojdecki and K. Rubini, *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14, 274.
40. G. M. Cunniffe, F. J. O'Brien, S. Partap, T. J. Levingstone, K. T. Stanton and G. R. Dickson, *Royal College of Surgeons in Ireland e-publications@RCSI*, 2010.
41. H. Oudadesse, A. Mostafa, X.-V. Bui, Y. L. Gal and G. Cathelineau, *recent researches in Modern Medicine*
42. H. Zhang, M. Liu, H. Fan and X. Zhang, *American Chemical Society*, 2012
43. B. Palazzo, D. Walsh, M. Iafisco, E. Foresti, L. Bertinetti, G. Martra, C. L. Bianchi, G. Cappelletti and N. Roveri, *Acta biomaterialia*, 2009, 5, 1241-1252.
44. A. El Rhilassi, M. Mourabet, H. El Boujaady, M. Bennani Ziatni, R. El Hamri and A. Taitai, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2014, 5, 1442-1453.
45. G. M. El Shafei and N. A. Moussa, *Journal of colloid and interface science*, 2001, 238, 160-166.
46. Y. Shan, Y. Qin, Y. Chuan, H. Li and M. Yuan, *Molecules*, 2013, 18, 13979-13991.
47. K. Achelhi, S. Masse, G. Laurent, A. Saoiabi, A. Laghzizil and T. Coradin, *The Royal Society of Chemistry*, 2010, 39, 10644-10651.
48. M. A. Martins, C. Santos, M. M. Almeida and M. E. Costa, *Journal of colloid and interface science*, 2008, 318, 210-216.
49. A. Mechay, H. E. L. Feki, F. Schoenstein and N. Jouini, *Chemical Physics Letters*, 2012, 541, 75-80.
50. M. Uota., H. Arakawa., N. Kitamura., T. Yoshimura., J. Tanaka. and T. Kijima., *Langmuir*, 2005, 21, 4724-4728.
51. S. V. Dorozhkin and M. Epple, *Angew.Chem. Int. Ed*, 2002, 41, 3130-3146.
52. W. H. Lee, C. Y. Loo, K. L. Van, A. V. Zavgorodniy and R. Rohanizadeh, *Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society*, 2012, 9, 918-927.
53. Y. Wang, M. S. Hassan, P. Gunawan, R. Lau, X. Wang and R. Xu, *Journal of colloid and interface science*, 2009, 339, 69-77.
54. H. Zhang, Y. Yan, Y. Wang and S. Li, *Materials Reserach*, 2002, 6, 111.
55. K. Y. Kwon, E. Wang, N. Chang and S. W. Lee, *Langmuir*, 2009, 25, 7205-7208.
56. K.-Y. Kwon, E. Wang, A. Chung, N. Chang, E. Saiz, U.-J. Choe, M. Koobatian and S.-W. Le, *Langmuir*, 2008, 24, 11063-11066.

57. K. H. Prakash., R. Kumar., C. P. Ooi., P. Cheang. and K. A. Khor., *Langmuir*, 2006, 22, 11002-11008.
58. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2009, 52, 51-59.
59. J. Barralet, S. Best and W. Bonfield, *John Wiley & Sons, Inc.*, 1998.
60. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of the Japan Petroleum Institute* 2009, 52, 51-59.
61. Y. Sugiura, K. Onuma, Y. Kimura, H. Miura and K. Tsukamoto, *Journal of Crystal Growth*, 2011, 332, 58-67.
62. L. El Hammari, A. Laghzizil, P. Barboux, A. Saoiabi and K. Lahlil, *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177, 134-138.
63. E. Bouyer, F. Gitzhofer and M. I. Boulos, *Journal of Materials Science : Materials in Medicine* 2000, 11, 523-531.
64. C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin, 2011, 187-221.
65. D. J. Haders, C. C. Kazanecki, D. T. Denhardt and R. E. Riman, *Journal of materials science. Materials in medicine*, 2010, 21, 1531-1542.
66. K. S. Jack, T. G. Vizcarra and M. Trau, *Langmuir* 2007, 23, 12233-12242.
67. M. I. Zaki, H. Knozinger, B. Tesche, G. A. H. Mekhemer and H.-J. Bongard, *Langmuir*, 2008, 24, 6745-6753.
68. J.D. Layani, I. Mayer and F. J. G. Cuisinier, *Journal of Inorganic Biochemistry* 81, 2000, 57-63.
69. F. Chen, Y.-J. Zhu, K.-W. Wang and K.-L. Zhao, *CrystEngComm*, 2011, 13, 1858.
70. L. E. HAMMARI, 2007.
71. M. H. Uddin, T. Matsumoto, S. Ishihara, A. Nakahira, M. Okazaki and T. Sohmura, *Journal of dental research*, 2010, 89, 488-492.
72. E. Boanini, P. Torricelli, M. Gazzano, R. Giardino and A. Bigi, *Biomaterials*, 2006, 27, 4428-4433.
73. HUANG Su-ping, ZHOU Ke-chao and L. Zhi-you, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2007, 17, 612-616
74. R. Sharma, R. R. Pandey, A. A. Gupta, S. Kar and M. Dhayal, *Materials Chemistry and Physics* 2012, 718- 725.
75. S.-p. Huang, K.-c. Zhou and Z.-y. Li, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17, 612-616.
76. R. Gonzalez-McQuire, J.-Y. Chane-Ching, E. Vignaud, A. Lebugle and S. Mann, *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14, 2277.
77. E. I. Suvorova and P. A. Buffat, *European Cells and Materials*, 2001, 1, 27-42.
78. E. I. Suvorova and P. A. Buffat, *Journal of Microscopy*, 1999, 196, 46-58.
79. C. Jager, T. Welzel, W. Meyer-Zaika and M. Epple, *Magnetic resonance in chemistry : MRC*, 2006, 44, 573-580.
80. S. Cazalbou, D. Eichert, C. Drouet, C. Combes and C. Rey, *Comptes Rendus Palevol*, 2004, 3, 563-572.
81. Y. Sakhno, L. Bertinetti, M. Iafisco, A. Tampieri, N. Roveri and G. Martra, *J. Phys. Chem*, 2010, 144, 16640-16648.
82. L. Bertinetti, A. Tampieri, E. Landi, C. Ducati, P. A. Midgley, S. Coluccia and G. Martra, *J. Phys. Chem*, 2007, 11, 4027-4035.
83. K. Sato, T. Kogure, H. Iwai and J. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85, 3054-3058.
84. C. A. Ospina, J. Terra, A. J. Ramirez, M. Farina, D. E. Ellis and A. M. Rossi, *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2012, 89, 15-22.
85. J. D. MCLEAN, *Micron*, 1982, 13, 409-413.

86. K. Sato, T. Kogure, H. Iwai and J. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85, 3054-3058.
87. H. Tanaka, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 204, 251-259.
88. J. Zeglinski, M. Nolan, D. Thompson and S. A. M. Tofail, *Surface Science*, 2014, 623, 55-63.
89. J. Rakovan, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 48, 51-86.
90. H. Kim, S. Chowdury, Y. V. Vohra and R. P. Camata.
91. G. Wang, Z. Lu, K. Y. Xie, W. Y. Lu, S. I. Roohani-Esfahani, A. Kondyurin and H. Zreiqat, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22, 19081.
92. L. Silvester, J.-F. Lamonier, R.-N. Vannier, C. Lamonier, M. Capron, A.-S. Mamede, F. Pourpoint, A. Gervasini and F. Dumeignil, *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 2014.
93. H.-W. Kim, L.-H. Li, Y.-H. Koh, J. C. Knowles and H.-E. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, 87, 1939-1944.
94. T. Leventouri, A. Antonakos, A. Kyriacou, R. Venturelli, E. Liarokapis and V. Perdikatsis, *Int J Biomater*, 2009, 2009, 698547.
95. E. Mavropoulos, A. M. Rossi, N. C. C. da Rocha, G. A. Soares, J. C. Moreira and G. T. Moure, *Materials Characterization*, 2003, 50, 203-207.
96. T. Turki., A. Aissa., H. Agougui. and M. Debbabi., *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, 2010, 12, 161-172.
97. M. T. Jahromi, G. Yao and M. Cerruti, *Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society*, 2013, 10, 20120906.
98. D. N. Ungureanu, N. Angelescu, Z. Bacinschi, E. V. Stoian and C. Z. Rizescu, *International Journal of Biology and Biomedical Engineering*, 2011, 5.
99. T. Kawazaki, S. Takahashi and K. Ikeda, *Eur. J. Biochem.*, 1986, 152, 361.
100. C.L. Chen, S. Huang, W.J. Yuan, J.Q. Li, X. K. Cheng and R. A. Chi, *Cryst. Eng. Comm.*, 2011, 13, 1632.
101. F. Chiatti, M. Corno, Y. Sakhno, G. Martra and P. Ugliengo, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117, 25526-25534.
102. E. Jimenez-Izal, F. Chiatti, M. Corno, A. Rimola and P. Ugliengo, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 14561-14567.
103. R. Astala and M. J. Stott, *Physical Review B*, 2008, 8075427
104. T. Ishikawa, H. Saito, A. Yasukawa and K. Kandori, *J.Chem.Soc.Faraday*, 1993, 89, 3821-3825.
105. R. M. Wilson, J. C. Elliott, S. E. Dowker and L. M. Rodriguez-Lorenzo, *Biomaterials*, 2005, 26, 1317-1327.
106. T. Hagio, T. Tanase, J. Akiyama, K. Iwai and S. Asai, *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, 156, 012004.
107. I. Streeter and N. H. de Leeuw, *Proceedings. Mathematical, physical, and engineering sciences / the Royal Society*, 2011, 467, 2084-2101.
108. A. Rimola, M. Aschi, R. Orlando and P. Ugliengo, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134, 10899-10910.
109. Z. Xu, C. Liu, J. Wei and J. Sun, *Journal of applied toxicology : JAT*, 2012, 32, 429-435.
110. D. Cornu, H. Petitjean, G. Costentin, H. Guesmi, J. M. Krafft and H. Lauron-Pernot, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2013, 15, 19870-19878.
111. C. Chizallet, H. Petitjean, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J. Maquet, C. Bonhomme and M. Che, *Journal of Catalysis*, 2009, 268, 175-179.



*Conclusion générale*

## Conclusion générale

## Conclusion générale

Les Hydroxyapatites sont des phosphates de calcium très étudiés pour leurs propriétés de bio-compatibilité et leur bio-activité. Leur versatilité de composition qui peut être orientée par la synthèse en font des systèmes très adaptables pour de nombreux champs disciplinaires. En particulier, ces matériaux présentent des propriétés acido-basiques modulables ce qui rend ce système performant pour la catalyse bi-fonctionnelle. L'objectif de la thèse était de préciser le mode de fonctionnement de ce système au niveau moléculaire. L'étude est ciblée sur la réaction de **conversion de l'éthanol** en n-butanol *via* la réaction de Guerbet pour laquelle les hydroxyapatites se distinguent nettement des autres catalyseurs par leur bonne sélectivité en n-butanol en l'absence de l'adjonction d'une fonction métallique hydrogénante et par leur comportement qui traduit une **sensibilité à la structure**. Ce travail de thèse a consisté à tenter de cerner les paramètres clés gouvernant la réactivité catalytique des hydroxyapatites et de **rationnaliser leur comportement atypique au niveau moléculaire** dans l'objectif de proposer des voies permettant l'optimisation de ces systèmes.

Bien que de nombreuses études s'appuient sur la seule évolution de la composition des hydroxyapatites, en termes de **stœchiométrie**, exprimée par **le rapport Ca/P**, pour expliquer les performances catalytiques de ces matériaux, nous avons mis en évidence qu'un classement basé sur ce seul paramètre macroscopique massique n'est pas suffisant pour prédire le comportement de toutes les HAp synthétisées dans des conditions variées. En effet, si compte tenu de la composition complexe de ce système,  $\text{Ca}_{10-x-B}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x-B}(\text{CO}_3)_{A+B}(\text{OH})_{2-x-B-2A}$ , le rapport Ca/P est modulé par la déficience en calcium et la teneur de carbonates de type B, il ne rend cependant pas compte de l'influence de la teneur de carbonates de type A. Pourtant, c'est bien l'ensemble des défauts structuraux, de la déficience en calcium, de la carbonatation de type A et B qu'il faut prendre en compte pour prédire l'activité du système dans la réaction de conversion d'éthanol ainsi que dans la conversion basique du MBOH dans la mesure où ces trois catégories de défauts modulent la teneur en hydroxyyles structuraux. En effet, c'est la **concentration massique des OH des colonnes qui gouverne le niveau de la réactivité** pour les deux réactions. Cette tendance concordante révèle que la conversion de l'éthanol est gouvernée par la basicité du système qui pourrait être liée aux groupements OH. Surtout, ce résultat traduit le fait que la corrélation entre le rapport Ca/P et les propriétés acido-basiques n'est valide que si la carbonatation de type A est homogène au sein d'une série de matériaux. Pourtant, l'affinité des HAp vis-à-vis de la carbonatation est importante et elle dépend en particulier des conditions de pH au cours de

## Conclusion générale

l'étape de précipitation. La caractérisation des carbonates est donc un paramètre clé de la connaissance du système. Le désordre structural induit par la carbonatation sur le réseau des phosphates peut être caractérisé par RAMAN ou RMN du  $^{31}\text{P}$ . La spéciation des différents types de carbonates présents à la fois en surface et dans le cœur (de type A et B) ainsi que leur stabilité thermique relative ont été établies par une étude infra rouge. Il est en particulier souligné que les carbonates de cœur commencent à se décomposer à une température inférieure à celle mise en œuvre dans la plupart des expériences de TPD de  $\text{CO}_2$ .

Une fois la nature de la corrélation entre la composition massique et le comportement catalytique précisée, il importe de rationaliser comment une telle propriété massique (la teneur en OH) peut contrôler une propriété surfacique (balance acido-basique). L'approche a consisté à :

1) Identifier les sites présents en surface et moduler leur exposition en surface (*chapitres II et III*)

2) Evaluer leurs propriétés acido-basiques et leur rôle dans la réaction *via* l'adsorption de molécules sonde et le suivi de séquences réactionnelles successives dans les conditions *operando* (*chapitres II, III et IV*).

3) Expliquer les différents signes de la sensibilité de la réactivité catalytique à la structure des hydroxyapatites repérés au fil du manuscrit (*chapitre I: une conversion qui n'est pas proportionnelle à la surface spécifique, une sensibilité à la concentration en OH, un effet du facettage ; chapitre III: une augmentation de la conversion par un traitement à haute température malgré une diminution de la surface spécifique*).

Concernant le premier point, il s'agissait dans un premier temps de lever le verrou lié à la difficulté de **discriminer les espèces présentes dans le cœur et en surface** au sein d'un catalyseur massique. Cette question est cruciale, compte tenu que la composition surfacique diffère manifestement de celle du cœur (analyses XPS). Suivant une démarche analogue à un travail précédent mené en infra rouge, de nouveaux développements en RMN du solide basés sur des procédures de deutération du cœur-reprotonation de la surface (échange isotopique H-D), des prétraitements thermique *in-situ* dans le rotor couplés à des séquences RMN spécifiques permettant d'évaluer la proximité spatiale des espèces détectées, ont permis de distinguer les contributions  $\text{PO}_4^{3-}$ , PO-H, et  $\text{OH}^-$  de cœur et de surface.

## Conclusion générale

Outre l'existence avérée en surface par cette étude d'une part des espèces  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{OH}^-$ , susceptibles d'intervenir comme sites basiques, et d'autre part de groupements terminaux  $\text{PO-H}$  susceptibles d'intervenir comme sites acides de Brønsted, la question du **rôle des ions calcium**, potentiels acteurs comme sites acides de Lewis, était très importante puisque la plupart des mécanismes décrits dans la littérature, à la fois pour la réaction de Guerbet, mais aussi plus largement pour d'autres réactions, lui confèrent un rôle important. Pourtant, les données XPS soulignent un déficit en ions calcium en surface,  $\text{Ca/P}$  surfacique (XPS) <  $\text{Ca/P}$  massique (ICP), tendance qui est corroborée par l'adsorption de molécules sonde ( $\text{CO}$ , pyridine). En fait, en lien avec une concentration relative en calcium inférieure à celle présente dans le cœur qui signe l'existence de terminaisons des faces en surface enrichies en groupements phosphates, les ions calcium sont aussi peu accessibles, du fait de la prépondérance de groupements phosphates qui sont pour la plupart d'entre eux terminés par des protons acides de Brønsted. Ainsi, le calcium ne serait pas responsable des bonnes performances de ce système dans la réaction de Guerbet. D'ailleurs, **l'augmentation de son accessibilité relative** *via* la modulation de paramètres post-synthèse tels que le séchage et le lavage, ou encore l'empoisonnement des sites acides de Brønsted  $\text{PO-H}$ , se traduit de manière très négative sur la formation du n-butanol et la formation préférentielle de **l'acétaldéhyde**.

Pour assurer la neutralité de la surface, les surfaces sont relaxées *via* une protonation de leurs groupements phosphates terminaux, ce qui se manifeste par des signaux spécifiques en RMN et en infra rouge. Le caractère acide de Brønsted de ces **PO-H terminaux** est démontré par l'adsorption de  $\text{CO}$  suivie par FTIR, avec toutefois une perturbation préférentielle pour certains vibrateurs qui révèle une différenciation en termes de forces, de degré de protonation, et/ou d'accessibilité. **L'implication de ces sites acides de Brønsted dans la formation du n-butanol** dans la réaction catalytique est démontrée par le suivi de la réaction de conversion d'éthanol en mode *operando*. Toutefois, leur empoisonnement progressif pourrait participer à la désactivation du système. Leur blocage complet par des adsorbats au cours d'une interruption d'alimentation en éthanol ne leur permet plus lors de la ré-introduction ultérieure du réactif de fonctionner, ce qui empêche alors la production de n-butanol.

En dépit de la protonation de surface, il reste des groupements phosphates non protonés en surface (RMN). Si les atomes d'oxygène de ces groupements sont suffisamment basiques pour interagir avec le  $\text{CO}_2$  pour former des carbonates de surface de type carbonates- $\text{PO}_x$ , il n'existe cependant pas d'évidence expérimentale de leur implication dans l'adsorption de

## Conclusion générale

l'acétylène. Par contre, les groupements **OH superficiels** qui émergent des colonnes jouent un rôle crucial dans la réactivité de surface. Certains d'entre eux sont substitués facilement suite à l'interaction avec le CO<sub>2</sub> (formation de carbonates de type A en surface), tandis que la formation d'hydrogénocarbonates met en évidence leur **basicité**.

L'acétylène interagit non seulement avec ces OH basiques, mais révèle aussi une paire acide-base spécifique au système hydroxyapatite, à savoir le couple PO-H/OH. L'implication de cette paire acide-base dans la formation de n-butanol est confirmée par l'étude infra rouge en *operando*. Si la nature du site acide impliqué semble déterminante pour la nature des produits formés (la paire Ca/OH conduit plutôt à la formation d'acétaldéhyde), c'est **la quantité des OH superficiels** impliqués et leur disponibilité qui **contrôlent le niveau de conversion en éthanol**. Il apparaît aussi qu'on peut mettre en évidence la signature de deux types de ces OH superficiels. Il pourrait s'agir d'OH appartenant à des faces différentes exposées en surface, d'une configuration locale différente des OH terminaux (« up » et « down ») ou encore d'une proximité spatiale avec les sites PO-H plus ou moins adaptée.

Une fois le rôle respectif des sites présents en surface des hydroxyapatites établi, comment expliquer **la sensibilité à la structure**? Si on peut facilement concevoir un lien entre l'implication des OH superficiels et le niveau de conversion, l'origine du lien entre l'intensité totale de la bande infra rouge des OH et le niveau de conversion n'est pas trivial. Cela a motivé l'étude de l'influence de la morphologie sur le comportement catalytique des HAp. Malgré la difficulté à moduler la morphologie sans faire varier la composition, une série de matériaux présentant des particules de tailles et de formes différentes a été synthétisée. Ces particules, qui représentent des bâtonnets plus ou moins allongés, voire des plaquettes hexagonales peuvent toutes être décrites sur la base d'un cristal prismatique à section hexagonale dont les faces sont plus ou moins développées en lien avec les vitesses relatives de croissance des différentes faces. L'examen de ces particules ne montre aucune évidence d'une couche amorphe superficielle dont l'existence n'aurait pas été compatible avec une sensibilité à la structure. Au contraire, un facettage très bien dessiné des particules est favorable à la réactivité. D'après les données MET et HR-MET, les faces majoritairement exposées sont les faces (100) et les faces (001). Leur composition a pour l'instant été déterminée par extrapolation de données cristallographiques et nécessiterait des études complémentaires prenant en compte la relaxation et une minimisation de l'énergie superficielle. A ce stade, la composition des deux faces apparaît à la fois compatible avec un

## Conclusion générale

enrichissement relatif de la surface en phosphates par rapport aux ions calcium, des terminaisons riches en phosphates protonés (un peu différentes pour les deux faces) et l'exposition de groupements OH.

Malgré une composition très proche, **la réactivité est favorisée** par une exposition préférentielle de la **face hexagonale (001)**. Ce résultat apparaît en outre contradictoire avec l'impact par ailleurs positif de **l'allongement** des particules selon l'axe c. Ainsi, nous proposons qu'au delà de la nature et/ou la densité des sites actifs exposés sur les deux faces étudiées qui n'est qu'un aspect de la sensibilité à la structure, il existe un autre lien qui relie la propriété massique (la teneur en OH) et la réactivité superficielle.

Les hydroxyapatites sont **des conducteurs ioniques** par les protons le long des colonnes d'OH. Ce processus activé sous l'effet de la température expliquerait l'importance conjointe de l'allongement des particules et du développement de leur section hexagonale (001), qui augmenterait le réservoir en OH. Il pourrait en outre expliquer à la fois l'importance d'un bon facettage (la cristallinité influence la mobilité des protons), l'effet bénéfique sur la conversion d'un traitement à haute température ainsi que l'incidence sur la teneur en OH de la nature des gaz utilisé lors des traitements thermiques. Toutefois, l'influence exacte de ce phénomène d'origine physique sur le contrôle de la réaction catalytique reste à préciser. Plusieurs modes d'actions sont envisageables : **i)** la génération d'anions  $O^{2-}$  très réactifs (lacunes de protons consécutives à la mobilité protonique) comme suggéré par la formation d'une bande en infra rouge qui serait la signature indirecte de la formation de ces  $O^{2-}$ , soit sous forme d'espèces isolées soit sous la forme d'une solution solide de type oxy-hydroxyapatite métastable. Une preuve plus directe de la formation d'une telle espèce, en particulier en surface devra être recherchée par adsorption de NO (RPE), **ii)** la remontée de protons du cœur vers la surface pourrait participer à un enrichissement de la surface en sites PO-H qui jouent un rôle essentiel dans la sélectivité en n-butanol dans la réaction de Guerbet, **iii)** la participation à un processus de stockage et de restitution d'hydrogène indispensable dans l'étape d'hydrogénation de l'énal en butanol. L'étude du rôle de la conduction ionique dans la réactivité catalytique des hydroxyapatites fera l'objet d'une nouvelle thèse.

D'un point de vue pratique, le bilan des données rassemblées dans ce manuscrit permet de dresser des pistes pour le design d'une hydroxyapatite « idéale » pour convertir l'éthanol en n-butanol. Le matériau catalytique doit allier une surface spécifique raisonnable mais

## Conclusion générale

surtout, présenter des particules facettées, bien cristallisées en surface, allongées selon l'axe c et élargies selon l'axe a, de manière à optimiser la concentration en OH de cœur élevée. Il faut ainsi bien contrôler le pH au cours la précipitation et juxtaposer une étape de maturation sous des conditions hydrothermales. Un pH élevé peut entraîner l'incorporation de carbonates. Si la carbonatation de type B, à l'origine de la sur-stœchiométrie, n'est pas préjudiciable à la réactivité, les carbonates de type A doivent être minimisés pour ne pas diminuer le réservoir des protons au sein des colonnes d'OH. Les paramètres post-synthèse (atmosphère, température) pour le séchage, le lavage et le traitement thermique ainsi que les conditions de l'activation doivent à la fois viser à limiter l'accessibilité et la teneur relative du Ca par rapport aux PO-H et devront être adaptés pour permettre une bonne balance optimale dans les conditions réactionnelles du couple  $O^{2-}/OH^-$  généré par le processus de la mobilité protonique sans qu'on puisse pour l'instant préjuger s'il est important de favoriser  $O^{2-}$  pour qu'il intervienne comme un site actif basique, et/ou d'optimiser le nombre de porteurs de charge mobiles qui interviendraient dans le mécanisme réactionnel.

# *ANNEXES*



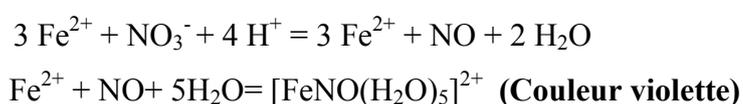
## **1- Test de présence des nitrates**

### **a- Principe**

La mise en suspension de la poudre de HAp permet de solvater les ions nitrates. Ils sont détectés dans la solution par un test coloré utilisant un sel de Mohr. Ce lavage est répété jusqu'à ce que les ions nitrates soit totalement éliminés c'est-à-dire qu'aucune trace d'ions nitrates ne soit mise en évidence dans la dernière solution aqueuse de lavage.

### **b- Mise en œuvre**

Une petite fraction de la solution de lavage est prélevée à laquelle sont ajoutées quelques gouttes d'acide sulfurique et une pointe de spatule de sel de Mohr  $((\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ . En présence des ions nitrates, un précipité violet se forme. La solution reste incolore en l'absence d'ions nitrates.



## **2- Description du réacteur de synthèse automatisé**

Pour la préparation de gros volumes (500mL et 1000mL), le laboratoire dispose d'un réacteur de synthèse automatisé de type Optimax 1001 de Mettler Toledo qui permet notamment la synthèse de solides par précipitation. Cet appareil est piloté par un logiciel qui permet de réaliser une suite d'actions séquentielles, avec un ajustement de différents paramètres (T, pH, vitesse d'agitation, ajouts volumétriques de réactifs liquides) et d'enregistrer tout au long de l'expérience l'ensemble des paramètres de la réaction. Les ajouts de réactifs liquide, des acides ou des bases sont réalisés via 2 pompes volumétriques.

La température du réacteur est programmable, la température est contrôlé par effet Pelletier (réponse rapide à des éventuels événements exo ou endo thermiques). L'agitation mécanique est programmable. La lecture du pH est corrigée de la température dans le réacteur et sa valeur peut être ajustée au cours de la réaction.

La réaction peut être réalisée sous balayage de gaz inerte et un reflux peut être adapté. En fin d'expérience, une vanne située à la base du réacteur permet une récupération aisée de la solution.

### **3- Diffraction des rayons X (DRX sur poudre)**

#### **a- Principe**

La diffraction des rayons X consiste à mesurer les angles de diffraction d'un faisceau incident de rayons X par les plans cristallins, qui se comportent alors comme un réseau. Les interférences entre rayons diffractés par des plans réticulaires voisins sont constructives si la différence de marche qui les caractérise vaut un nombre entier de fois la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau incident monochromatique. La relation de Bragg ( $2d_{hkl} \sin \theta = k\lambda$ ) est alors vérifiée ( $k$  est l'ordre de la diffraction (nombre entier),  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl) diffractant l'onde incidente, et  $\theta$  l'angle de diffraction). Au cours de la mesure,  $\lambda$  est maintenue constante, si bien que faire varier l'angle de diffraction permet de mesurer les distances inter-réticulaires.

La méthode des poudres consiste à placer un échantillon polycristallin dans le faisceau de rayons X monochromatique. Dans ce cas, on trouve toujours des cristallites dont l'orientation obéit à la loi de Bragg pour un plan (hkl), à l'origine d'une série de cônes de diffraction. L'intensité diffractée est recueillie dans un plan contenant le rayon incident, et les maxima observés sont caractéristiques de la structure cristalline.

#### **b- Acquisition des spectres**

L'enregistrement des diffractogrammes est réalisé par un diffractomètre Brucker D8 advanced pourvu d'un détecteur linéaire Lynxeye (raie  $K\alpha$  du cuivre,  $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ), pour  $2\theta$  entre  $10$  et  $90^\circ$  par pas de  $0,02^\circ$ . La poudre est aplaniée dans la cavité centrale d'un disque de pyrex.

#### **c- Fichiers JCPDS des HAp et des autres phases phosphates de calcium**

La nature de la phase cristalline est identifiée par indexation sur la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Les différentes phases phosphates de calcium sont répertoriées dans le **tableau 1**.

**Tableau 1: Formule et fichier JCPDS des phases les plus susceptibles de coexister avec les HAp en mélange**

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)
$\beta$ -TCP	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	ICDD 01-089-8960 (N)
Whitlockite	$\text{Ca}_{3-y}\text{Mg}_y(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{2-2z/3}$	ICDD 01.070-2065(I)
Oxyde de calcium	CaO	ICDD 00-001-1160
Hydroxyde de calcium	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	ICDD 00-001-1079 (D)
Monétite	$\text{CaHPO}_4$	ICDD 01-089-5969 (A)
Brushite	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ICDD 01-074-3640 (C)

#### **4- Comparaison des nombres d'ondes des bandes DRIFT enregistrées à 50°C/350°C**

Comme les positions des bandes sont déplacées de quelques  $\text{cm}^{-1}$  sous l'effet de température (50°C versus 350°C), le **tableau 2** ci-dessous regroupe les positions des bandes DRIFT attribuées aux espèces de cœur et de surface des HAp en fonction des deux températures d'enregistrement des spectres (50°C/350°C).

**Tableau 2: Comparaison des nombres d'ondes des bandes DRIFT enregistrées à 50°C/350°C et leur attribution**

Attribution	Nombre d'onde	
	DRIFT (50°C) ( $\text{cm}^{-1}$ )	DRIFT (350°C) ( $\text{cm}^{-1}$ )
PO-H de surface	3628	3626
PO-H du cœur	3657	3650
PO-H de surface	3670	3660
PO-H de surface	3680	3672
PO-H de surface	3687	3678
OH cœur+ surface	3572	3566
OH liés aux $\text{O}^{2-}$ cœur + surface	3542	3534

*Les nombres d'ondes des bandes FTIR enregistrées à basse température sont quasiment pareils que ceux des bandes DRIFT enregistrées à 50°C*

## **5- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

### **a- Enregistrement des spectres RMN du proton**

Pour les spectres  $^1\text{H}$  une impulsion, nous avons utilisé une impulsion  $90^\circ$  de  $3 \mu\text{s}$ , un temps de répétition de 15s 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.

### **b- Enregistrement des spectres RMN du phosphore**

Pour les spectres  $^{31}\text{P}$  une impulsion, nous avons utilisé une impulsion  $90^\circ$  de  $3.13 \mu\text{s}$ , un temps de répétition de 450s et 50s et un nombre d'accumulation de 8 et de 32 respectivement. La variation du temps de contact n'affecte pas le rapport des intensités des pics RMN.

### **c- Enregistrement des spectres RMN 2D HETCOR**

Pour les spectres  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$  HETCOR, nous avons utilisé une impulsion  $90^\circ$  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.

### **d- Enregistrement des spectres RMN DQ-SQ**

Pour l'expérience de corrélation double quanta/simple quantum, nous avons utilisé la séquence PC7 pour l'excitation et la reconversion (avec une puissance de 70 kHz). Nous avons utilisé une impulsion  $90^\circ$  de  $3.3\mu\text{s}$  pour l'impulsion de détection ; un temps de répétition de 3s, 150 valeurs de  $t_1$  avec un incrément  $t_1 = 100 \mu\text{s}$  synchronisé avec la vitesse de rotation (10kHz) et un nombre d'accumulation de 128.

## **6- Caractérisation texturale et morphologique**

### **A- Physisorption de $\text{N}_2$ (analyse B.E.T)**

#### **a- Principe**

La description des isothermes d'adsorption dans le cas de la formation de multicouches a été réalisée par Brunauer, Emmett et Teller. Dans l'hypothèse de sites de surface tous équivalents (même force pour l'interaction) et de l'adsorption en multicouches selon un processus semblable à celui de la condensation du gaz, l'écriture de l'égalité des vitesses

d'augmentation et de diminution de l'étendue de chaque couche permet d'aboutir à la forme linéarisée de l'équation B.E.T. :

$$\frac{P}{q(P^* - P)} = \frac{1}{q_m C} + \frac{C - 1}{q_m C} \frac{P}{P^*}$$

où  $P^*$  est la pression de vapeur saturante du gaz,  $C$  une constante caractéristique des équilibres d'adsorption et de condensation,  $q$  la quantité de gaz adsorbée et  $q_m$  sa quantité nécessaire pour la formation d'une monocouche. Ces constantes peuvent être déterminées par la régression linéaire de cette équation, en faisant varier la pression  $P$ . Si la molécule de gaz adsorbée occupe l'aire  $s$  sur la surface, l'aire  $A$  du solide ( $m^2$ ) se déduit par :

$$A = q_m N_A s \quad \text{où } N_A \text{ est la constante d'Avogadro.}$$

#### **b- Mesure des surfaces spécifiques**

Les surfaces spécifiques de tous les échantillons ont été mesurées par un appareil de physisorption (Belsorpmax), par mesure de la quantité de  $N_2$  adsorbée en fonction de la pression. L'expérience est menée à la température de l'équilibre liquide-vapeur de  $N_2$  (77k). Avant chaque analyse, une masse d'environ 100 mg de l'échantillon est soumise à un dégazage sous vide dynamique à  $300^\circ\text{C}$  pendant toute une nuit. Une pesée de la cellule vide et de la cellule après dégazage donne la masse exacte de l'échantillon après dégazage. La surface spécifique est rapportée à cette masse.

Les surfaces spécifiques ont été obtenues à partir de l'analyse des isothermes d'adsorption-désorption par la méthode développée par Brunauer-Emmet-Teller (BET).

#### **B- Microscopie Electronique en transmission (MET)**

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.

### **C- Microscopie Electronique en transmission à haute résolution (HR-MET)**

Les observations ont été effectuées sur un microscope électronique en transmission JEOL 2011, muni d'un canon en LaB<sub>6</sub> et d'une tension d'accélération de 200 kV. La pièce polaire, optimisée pour la haute résolution, permet d'observer des colonnes atomiques à 1.8 Å. Les micrographies sont enregistrées sur une caméra numérique Gatan Orius à 11 Mpixels."

## **7- Test catalytique de conversion du MBOH**

### **a- Montage expérimental**

Le test de décomposition du MBOH est mis en œuvre en phase vapeur à pression atmosphérique, avec analyse chromatographique. La **figure1** présente le montage expérimental utilisé.

Le dispositif comprend une zone d'alimentation et une zone d'orientation des gaz, la zone de réaction comporte le réacteur contenant l'échantillon alors que la zone d'analyse permet d'identifier les produits de réaction.

Le réactif (MBOH) est injecté à partir de la zone d'alimentation, depuis un saturateur maintenu à 20°C. Le gaz vecteur, le diazote, barbote dans le méthylbutynol au débit de 50 mL.min<sup>-1</sup>. La pression partielle vaut alors 1,73 kPa. Le diazote pur à 20 mL.min<sup>-1</sup> joue le rôle de gaz de prétraitement du catalyseur. Une boîte à vanne chauffée à 100°C permet d'orienter le gaz réactif vers l'échantillon en zone de réaction, ou directement vers le système d'analyse pendant le prétraitement.

25 mg de catalyseur sont déposés sur le fritté d'un réacteur en pyrex de diamètre 10 mm puis sont chauffés à l'aide d'un four tubulaire vertical. Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple relié à un programmeur.

Les produits de réaction sont ensuite analysés en ligne par un chromatographe phase gaz de type microGC équipé d'une colonne CPWAX 52 CB (l'analyse des produits est effectuée toutes les 2 minutes).

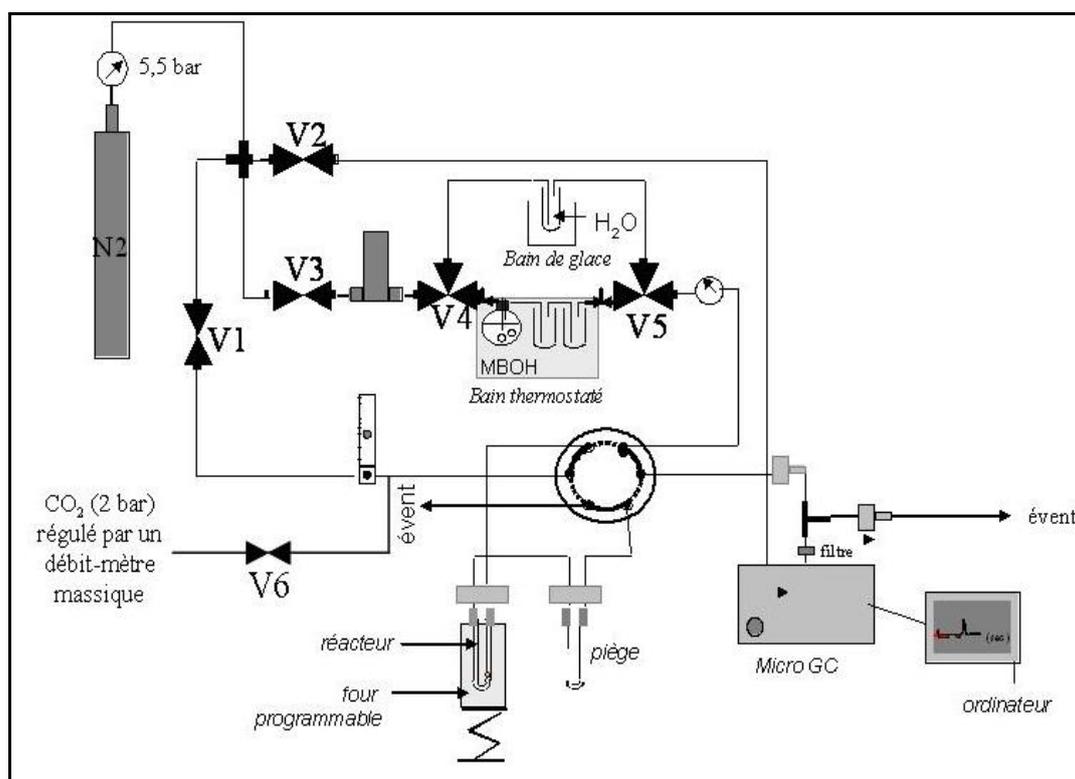


Figure 1 : Schéma du montage relatif au test MBOH

### b- Analyse des résultats

Le taux de conversion en MBOH (%) se calcule avec la formule :

$$\text{Conv}_{\text{MBOH}} = \frac{A^{\circ}_{\text{MBOH}} - A_{\text{MBOH}}}{A^{\circ}_{\text{MBOH}}} \cdot 100$$

où  $A^{\circ}_{\text{MBOH}}$  est l'aire donnée par le chromatogramme, relative au MBOH, avant la mise en contact du réactif avec le catalyseur (valeur moyenne sur 10 analyses),  $A_{\text{MBOH}}$  est l'aire relative à MBOH après passage sur l'échantillon.

En théorie, les quantités d'acétone et d'acétylène doivent être les mêmes. On introduit la sélectivité  $S_i$  du processus en produit  $i$  :

$$S_i = \frac{A_i}{\sum A_i} \cdot 100$$

où  $A_i$  est l'aire donnée par le chromatogramme, corrigée par le coefficient de réponse spécifique de l'espèce  $i$ . La réaction devrait conduire stoechiométriquement à  $S_{\text{acétone}} = S_{\text{acétylène}} = 50\%$ . L'accord est expérimentalement vérifié à 2 % près.

## 8- Test catalytique de conversion de l'éthanol

### a- 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 voies distinctes ayant chacune une colonne de type différent. La voie 1 munie d'une colonne PPQ permet d'analyser les produits légers alors que la voie 2 munie d'une colonne 26m 5CB permet d'analyser les produits plus lourds (**figure 2**).

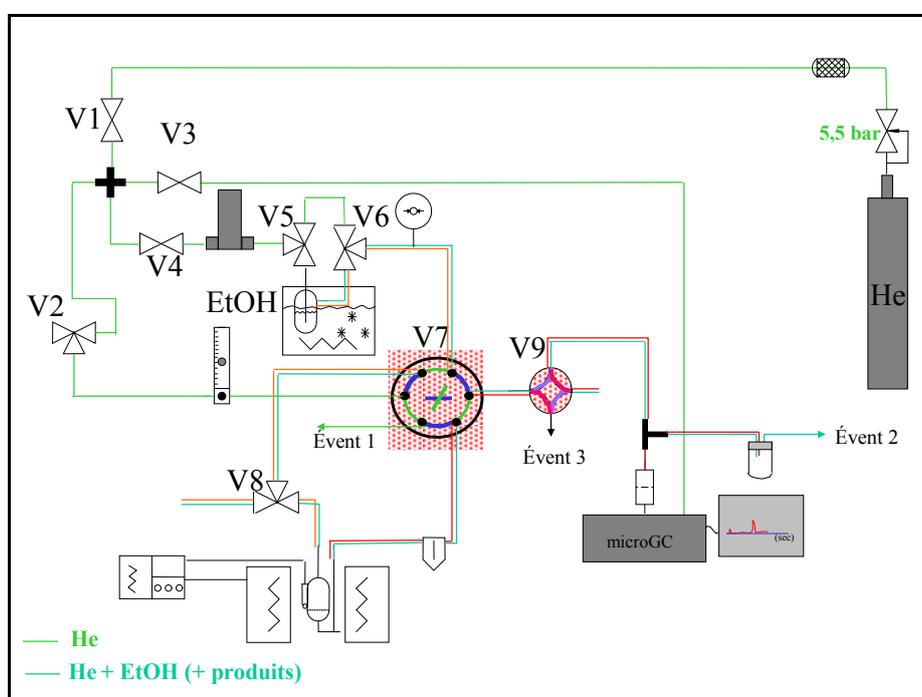


Figure 2 : Schéma du montage relatif au test ETOH

### b- Analyse des résultats

Le taux de conversion en EtOH (%) se calcule avec la formule :

$$\text{Conv}_{\text{EtOH}} = \frac{A^{\circ}_{\text{EtOH}} - A_{\text{EtOH}}}{A^{\circ}_{\text{EtOH}}} \cdot 100$$

où  $A^{\circ}_{\text{EtOH}}$  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),  $A_{\text{EtOH}}$  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 :

$$S_i = \frac{\alpha A_i}{A_{\text{EtOH}}^{\circ} - A_{\text{EtOH}}} \cdot 100$$

où  $A_i$  est l'aire donnée par le chromatogramme, corrigée par le coefficient de réponse spécifique de l'espèce  $i$  et  $\alpha = \frac{\text{Nbr de C de l'espèce } i}{\text{Nbr de C de l'EtOH}}$

Compte tenu de la valeur élevée du déficit, 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 analysés.

## **9- Optimisation des conditions de la réaction de conversion du ETOH**

### **a- Temps de contact**

Les travaux effectués avant dans le laboratoire se sont intéressés à l'étude de la réactivité des HAp dans cette réaction sous des conditions différentes de celles utilisées dans la littérature, avec un temps de contact  $9 \text{ g}_{\text{cata}} \cdot \text{h} / \text{mol}_{\text{éthanol}}$  par rapport à  $25\text{-}130 \text{ g}_{\text{cata}} \cdot \text{h} / \text{mol}_{\text{éthanol}}^{1, 2}$  et à une température de réaction égale à  $300^{\circ}\text{C}$  (versus  $350^{\circ}\text{C}$ - $400^{\circ}\text{C}$ ).

Tout d'abord, nous avons essayé d'évaluer l'influence du temps de contact sur les performances catalytiques des HAp dans le but de déterminer les conditions opératoires optimales permettant de maximiser la conversion en éthanol ainsi que le rendement en butanol% (le produit majoritaire formé). Pour des raisons d'approvisionnement en matériau au début de ce travail, la masse du catalyseur n'est pas variée. Par contre, nous avons diminué le débit du flux du gaz vecteur qui est l'hélium (l'éthanol est dilué dans l'hélium durant la réaction) de  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  à  $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Le **tableau 3** regroupe les deux temps de contact étudiés.

**Tableau 3 : Les temps de contact étudiés**

<b>Débit hélium (<math>\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\tau \text{ g}_{\text{cata}} \cdot \text{h} / \text{mol}_{\text{éthanol}}</math></b>
25 ml/min	37
100 ml/min	9

Deux HAp synthétisées par co-précipitation en milieu aqueux, l'une est stœchiométrique, l'autre est légèrement sous-stœchiométrique sont testées dans la réaction à 300°C aux deux temps de contact proposés.

Le **tableau 4** présente les conversions brutes d'éthanol, les sélectivités en butanol et le rendement en butanol mesurés au premier point de conversion (après 2 min de l'analyse).

**Tableau 4: Comparaison de la conversion d'éthanol et de la sélectivité en butanol % en fonction du temps de contact à 300°C**

HAp (Ca/P)	Temps de contact $g_{\text{cata}} \cdot h / \text{mol}_{\text{éthanol}}$	Conversion en ETOH %	Sél. en butanol %	Rendement en butanol %	Sél. en inconnu %
HAp (1.67)	9 37	6 21	48 62	2,9 13	35 26
HAp (1.65)	9 37	3 12	11 58	0,5 7	76 29

*Données prises après 2 min de la réaction*

Indépendamment de la stœchiométrie du matériau, un temps de contact élevé favorise l'augmentation de la conversion d'éthanol ainsi que la sélectivité du produit majoritaire, au profit des produits inconnus, probablement attribués à des produits lourds non détectés par notre analytique. De plus, le rendement en butanol est remarquablement amélioré en passant d'un temps de contact de 9 à 37  $g_{\text{cata}} \cdot h / \text{mol}_{\text{éthanol}}$ .

Sous ces conditions opératoires ( $\tau = 9$  ou 37  $g_{\text{cata}} \cdot h / \text{mol}_{\text{éthanol}}$  et  $T = 300^\circ\text{C}$ ), le déficit est plus important de celui rapporté par Tsuchida qui n'est que 5%. Ces écarts peuvent être imputés aux différences en termes de temps de contact, température de la réaction et une analytique moins performante pour la détection des produits plus lourds. Ce déficit est plus ou moins important en fonction des échantillons et peut être couplé à une désactivation assez rapide illustrée par la chute de l'activité du catalyseur (conversion d'éthanol%) suivie par une stabilisation après approximativement quelques minutes de la réaction.

#### **b- Température de la réaction**

Le deuxième paramètre susceptible d'être varié est la température de la réaction. L'étude est effectuée pour des températures variant de 350°C à 400°C pour un temps de contact fixé à 37

$g_{\text{cata}} \cdot h / \text{mol}_{\text{éthanol}}$ , le meilleur déduit dans le paragraphe précédent. Deux HAps synthétisées par co-précipitation classique en milieu aqueux sont testées.

Indépendamment du rapport Ca/P du matériau, la conversion en éthanol augmente avec la température de réaction : nous retrouvons un facteur supérieur à 2 en passant d'une température de réaction de 300°C à 350°C (**tableau 5**). En revanche, la sélectivité en butanol diminue à cause de la formation de nouveaux produits par des réactions secondaires favorables à température plus élevée. Ceci est bien confirmé par la présence de nouveaux pics non identifiés sur les chromatogrammes et à l'augmentation de la sélectivité des produits inconnus. Le rendement en butanol est toutefois plus élevé (les conversions élevées obtenues à haute température de la réaction compensent la sélectivité faible en butanol).

**Tableau 5: Comparaison de la conversion d'éthanol et de la sélectivité en butanol % en fonction de la température de la réaction à  $\tau = 37 g_{\text{cata}} \cdot h / \text{mol}_{\text{éthanol}}$**

HAps (Ca/P)	Temps de contact $g_{\text{cata}} \cdot h / \text{mol}_{\text{éthanol}}$	Température de la réaction $T_R(^{\circ})$	Conversion en ETOH %	Sél. en butanol %	Rendement en butanol %	Sél. en inconnu %
HAp (1.67)	37	300	21	62	13	26
		350	59	25	14,7	59
HAp (1.64)	37	300	21	62	13	28
		350	50	30	15	50

*Données prises après 2 min de la réaction*

Pour pouvoir tester les catalyseurs à 400°C,  $T_R$ °C plus élevée que 350° C, nous considérons une HAp classique stœchiométrique traitée thermiquement à 600°C après le séchage à l'air. Il est important de mentionner que la structure hydroxyapatite est stable à cette température et aucune décomposition en d'autres phases n'est prévue.

Ces résultats (**tableau 6**) soulignent qu'à 400°C la conversion d'éthanol continue à augmenter et s'accompagne de la diminution de la sélectivité en butanol ce qui est cohérent avec la même tendance observée durant la réaction à 350°C. Par contre, le rendement en butanol s'avère moins élevé à 400°C qu'à 350°C.

Nous pouvons conclure que le temps de contact et la température de la réaction sont deux paramètres à considérer pour moduler la conversion d'éthanol. Cette dernière augmente en passant d'un temps de contact de 9 à 37  $\text{g}_{\text{cata}}\cdot\text{h}/\text{mol}_{\text{éthanol}}$  et de  $T_R$  de 300 à 350°C. Par contre, la formation de produits plus lourds est favorisée d'avantages à  $T_R$ °C plus élevée ce qui fait baisser la sélectivité en butanol, le produit majoritairement formé.

**Tableau 6: Comparaison de la conversion d'éthanol et de la sélectivité en butanol % en fonction de la température de la réaction à  $\tau=37 \text{ g}_{\text{cata}}\cdot\text{h}/\text{mol}_{\text{éthanol}}$**

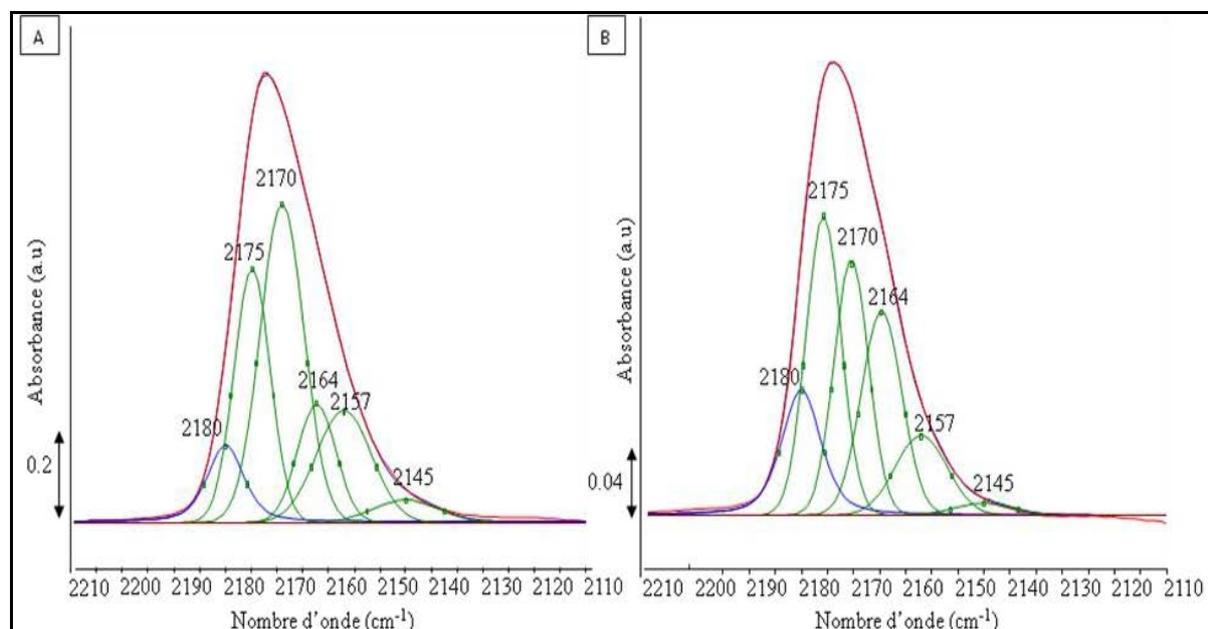
<b>HAp (Ca/P)</b>	<b><math>\tau</math> <math>\text{g}_{\text{cata}}\cdot\text{h}/\text{mol}_{\text{éthanol}}</math></b>	<b>Température de la réaction (<math>T_R</math>) (°)</b>	<b>Conversion en ETOH %</b>	<b>Sél. en butanol %</b>	<b>Rendement en butanol %</b>	<b>Sél. en inconnu %</b>
<b>HAp (1,67)</b>	<b>37</b>	<b>350</b>	70	18	12,6	80
		<b>400</b>	82	8	6,5	75

*Données prises après 2 min de la réaction*

Suite à ces observations, il semble qu'un temps de contact de 37  $\text{g}_{\text{cata}}\cdot\text{h}/\text{mol}_{\text{éthanol}}$  et une température de réaction 350°C sont les meilleures conditions pour se situer dans une gamme de conversion relativement plus élevée afin de mieux différencier les matériaux et de permettre une comparaison plus efficace des sélectivités obtenues, tout en limitant la formation d'autres produits lourds (préalablement adsorbés en surface ou non détectés par notre analytique) qui pourront compliquer encore plus l'analyse. Il est à noter que toutes ces tendances sont vérifiées au cours du temps de la réaction.

Ainsi, nous allons travailler sous ces conditions: 2% d'éthanol dans 25  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  d'hélium traverse le réacteur contenant 50mg du catalyseur à 350°C (montée de la température à 5°C/min jusqu'à 350°C).

### **10- Décomposition des bandes de CO en interaction avec la surface des HAp**



**Figure 3: Décomposition des bandes du CO en interaction avec la surface de la HAp4 (A) et HAp10 (B) (après adsorption de  $5.10^{-6}$  mol de CO)**

### **11- XPS**

#### **a- Principe**

La spectroscopie de photoélectrons repose sur l'effet photoélectrique, qui consiste à extraire les électrons des atomes constitutifs d'un matériau sous l'effet d'une irradiation par des photons X monochromatiques d'énergie  $h\nu$ . Le photon interagit avec l'électron en lui cédant la totalité de son énergie. L'électron est ainsi éjecté de l'atome avec une énergie cinétique  $E_c$  directement liée à son énergie de liaison  $E_l$  dans l'atome et l'énergie du photon incident  $h\nu$ . La mesure de l'énergie cinétique  $E_c$  grâce à un analyseur hémisphérique permet de remonter à l'énergie de liaison  $E_l$  qui est caractéristique d'une orbitale atomique d'un atome constitutif du matériau :  $h\nu = E_c + E_l$

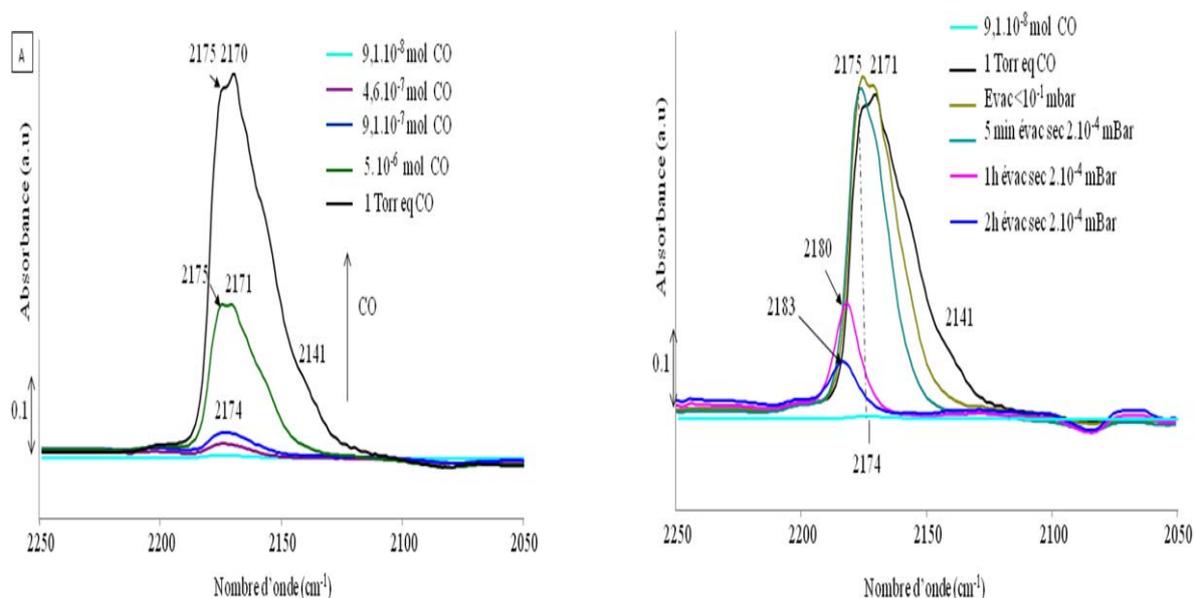
Les faibles libres parcours moyens des électrons dans les solides dans la gamme d'énergie cinétique considérée (300 eV à 1400 eV) font de l'XPS une technique d'analyse de surface. La profondeur d'analyse n'excède jamais 10nm.

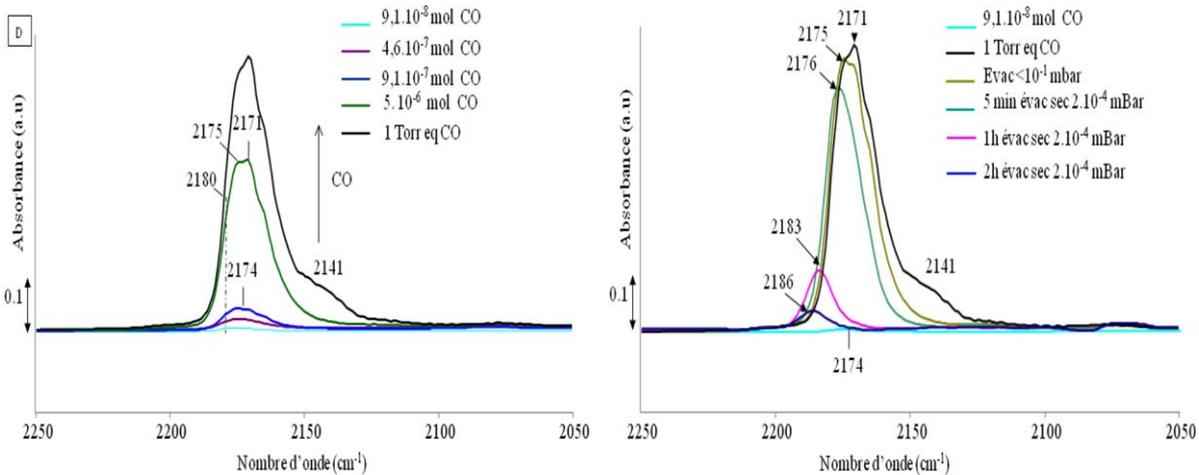
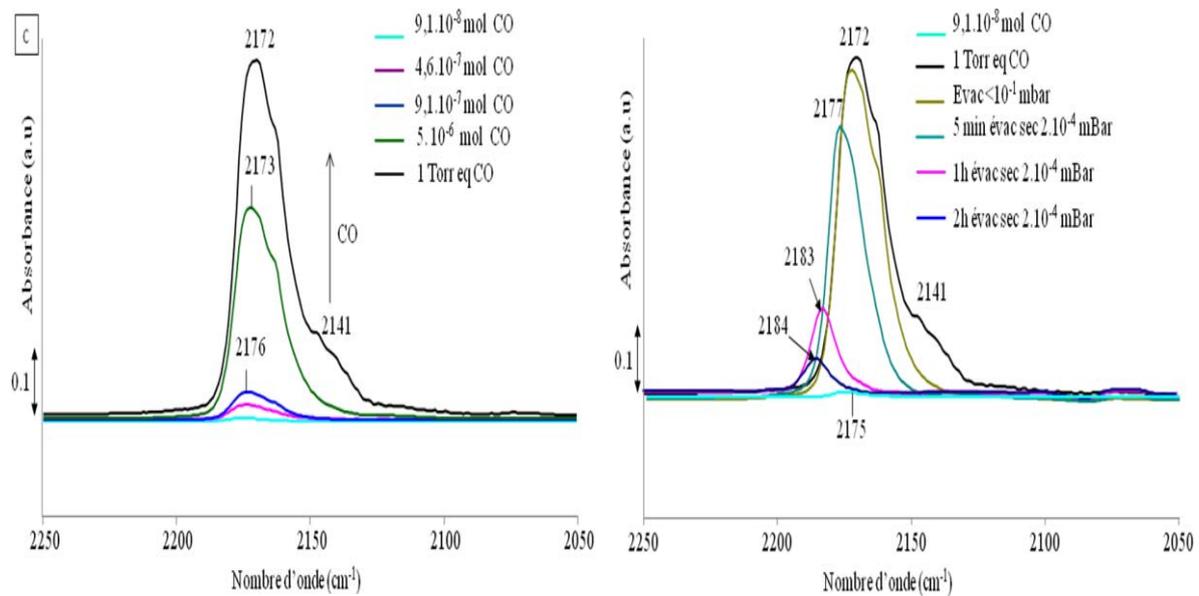
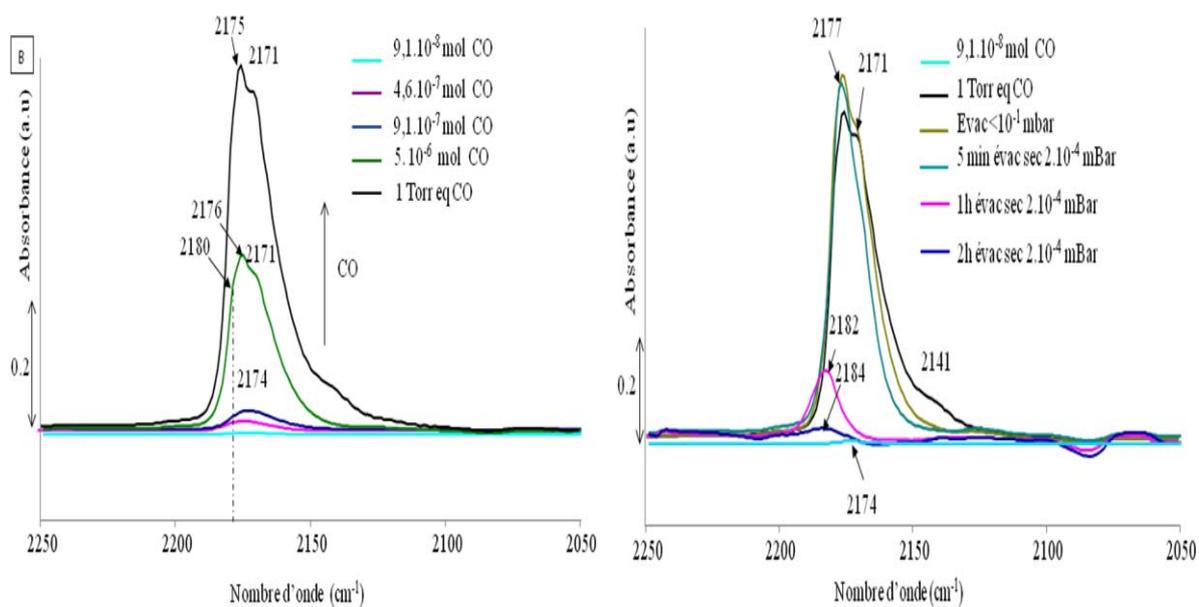
Cette technique permet également une analyse semi-quantitative en déterminant les proportions relatives des éléments constituant la surface. En pratique, à chaque orbitale d'un élément donné d'énergie inférieure ou égale à l'énergie des RX correspondra un pic sur un spectre d'XPS dont l'aire, corrigée d'un coefficient de réponse propre à chaque orbitale, sera mesurée pour quantifier les atomes présents en surface. Aussi les rapports d'aire de pic trouvés en XPS vont être caractéristiques de la composition chimique de surface. Elle va renseigner, par rapport à une comparaison avec la stœchiométrie théorique en volume du matériau, sur la nature des éléments qui sont préférentiellement en surface.

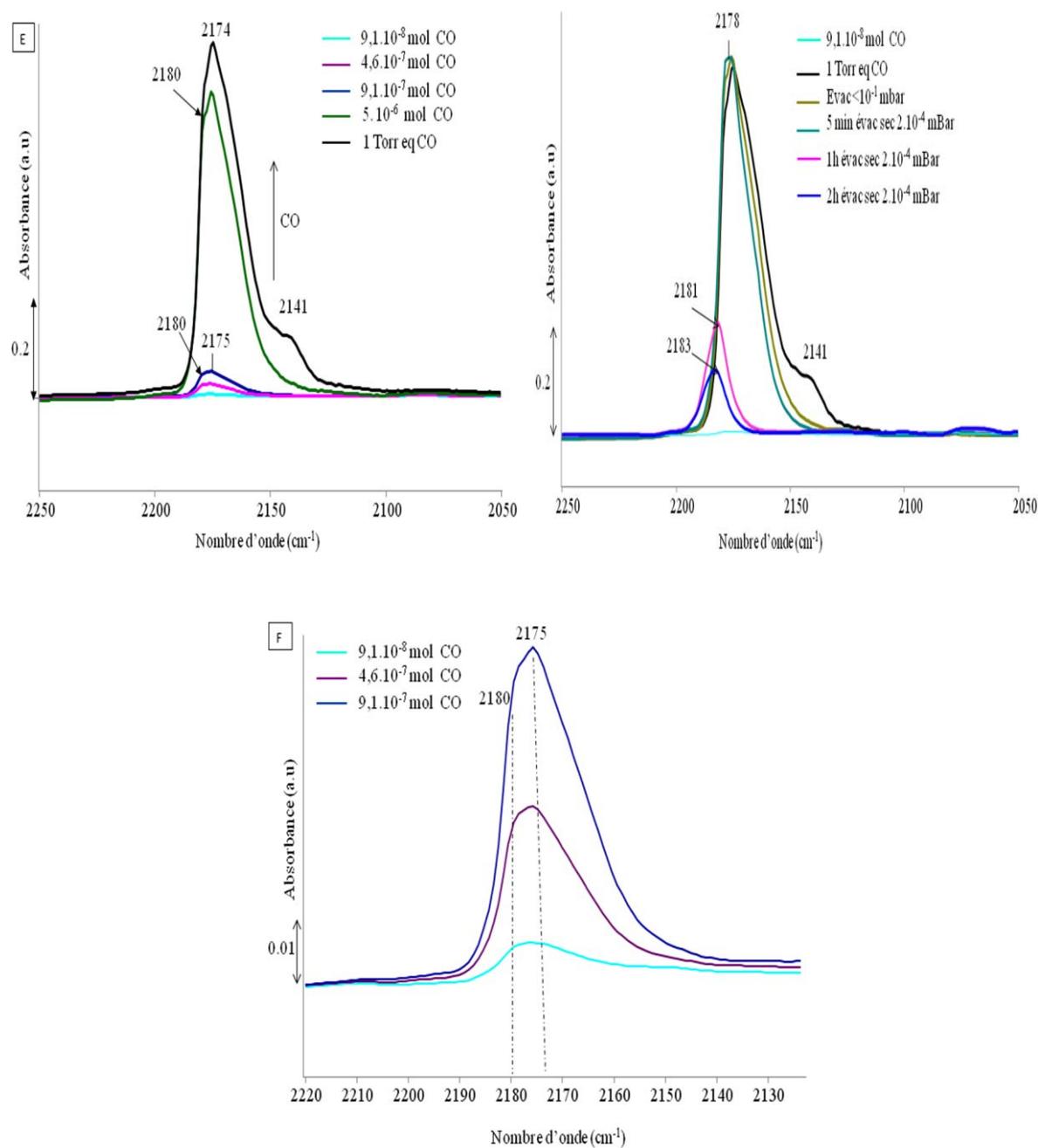
### b- Acquisition des spectres

Les poudres vont être pressées dans un creuset en acier inoxydable puis les spectres XPS vont être acquis grâce à un analyseur hémisphérique PHOIBOS 100-5MCD de marque SPECS. La source de rayon X utilisée est Al K $\alpha$  monochromatée d'énergie 1486,6 eV et équipé d'un canon à électrons.

## **12- Etudes d'adsorption-désorption de CO en surface des HAPs**

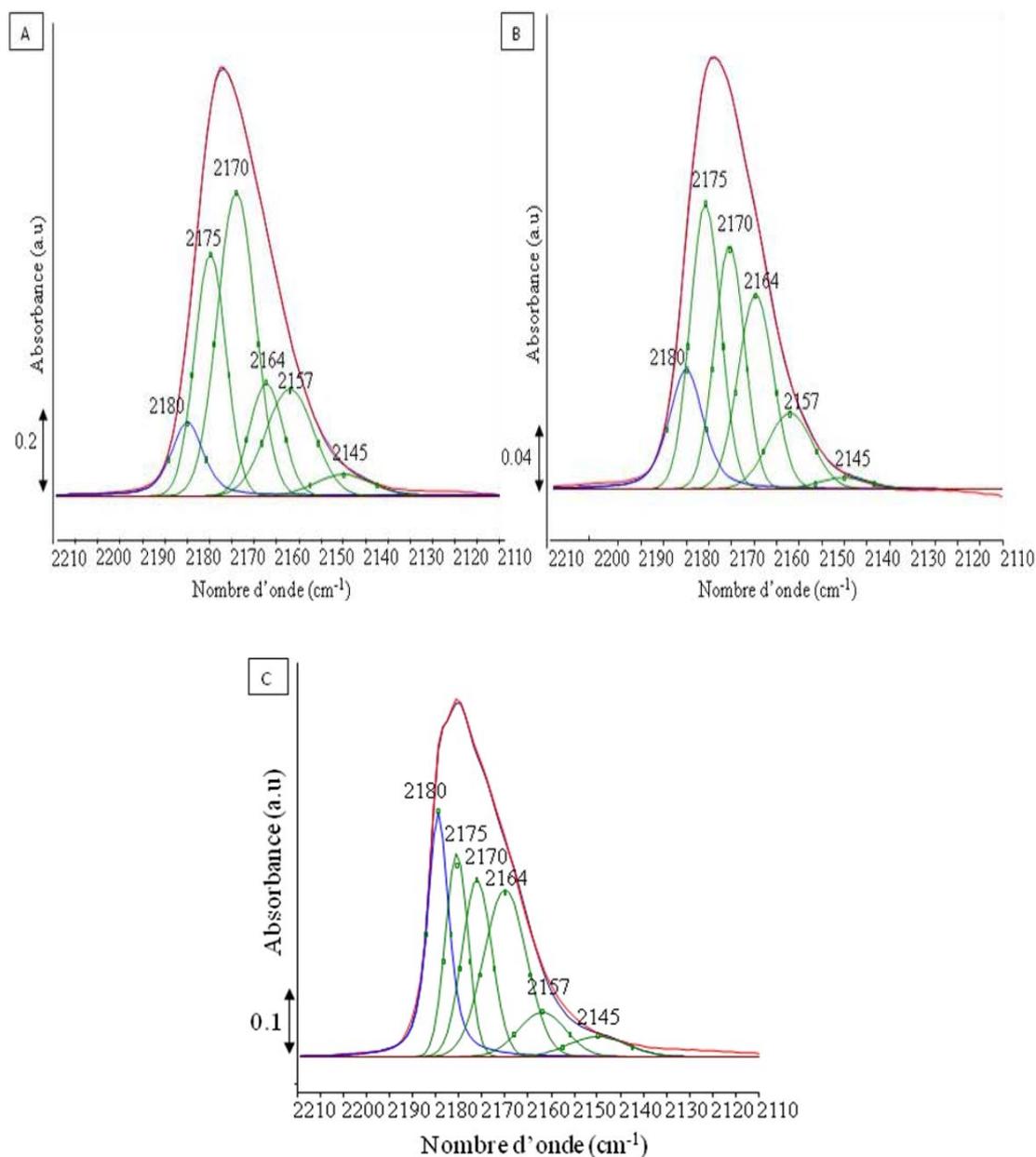






**Figure 4: Spectres FTIR différence dans la région des  $\nu_{CO}$  au cours de l'étape d'adsorption à 77K (à gauche) et au cours de l'étape d'évacuation sous vide du CO (à droite) sur (A) HAp3 séchée à l'air, (B) HAp3 séchée sous vide, (C) HAp3 filtrée sous vide et lavée à T.A, (D) HAp3 filtrée sous vide et lavée à 80°C, (E) HAp11 et (F) Zoom des premiers incréments de CO adsorbé sur la surface de la HAp11**

### 13- Décomposition des bandes de CO en interaction avec la surface des HAp



**Figure 5 : Décomposition des bandes du CO en interaction avec la surface (après adsorption de  $5.10^{-6}$  mol de CO) de (A) HAp3 séchée à l'air, (B) HAp3 séchée sous vide et (C) HAp11**

### 14- Analyse thermogravimétrique-analyse thermique différentielle

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.

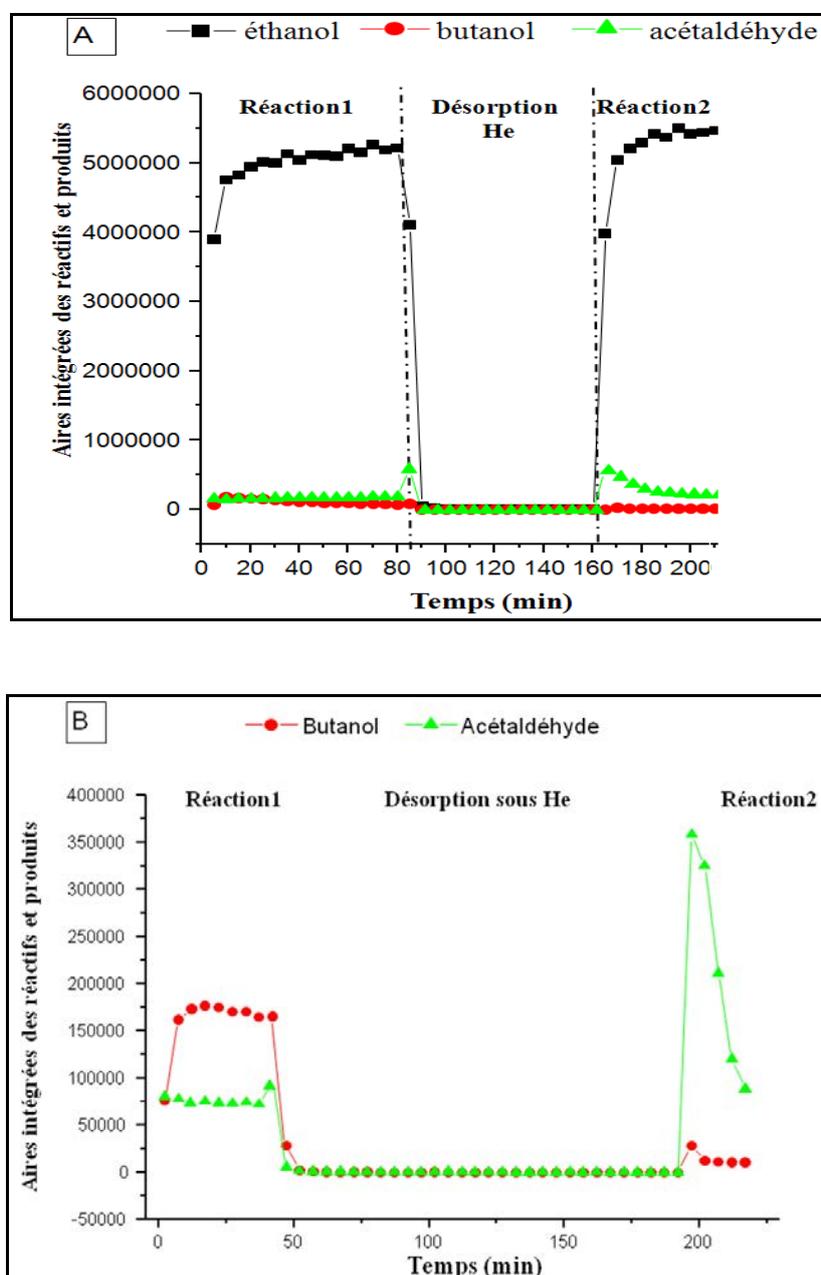
**15- Evolution des aires intégrées corrigées des pics chromatographiques de l'éthanol et des produits majoritaires pour les HAp étudiées**

Figure 6: Suivi de la phase gaz lors de l'enchaînement successif des différentes séquences subie par HAp2: évolution des aires intégrées des pics chromatographiques de l'éthanol et des produits majoritaires (A) HAp4 activée à 350°C et (B) HAp4 activée à 600°C

## 16- Cellules IR

### 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.

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  $\text{CaF}_2$  (**figure 7**), 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 8**), 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.

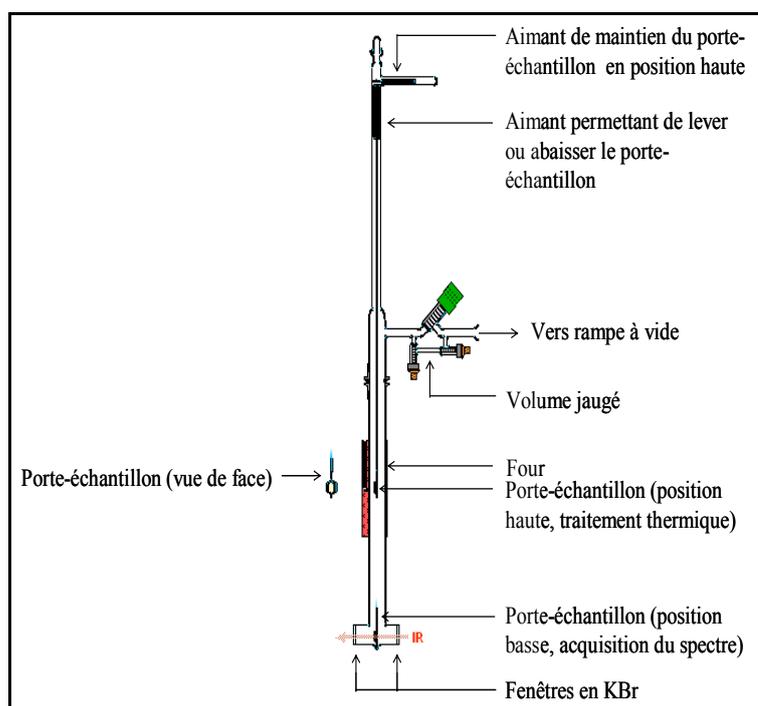


Figure 7: Cellule pour l'infrarouge in-situ

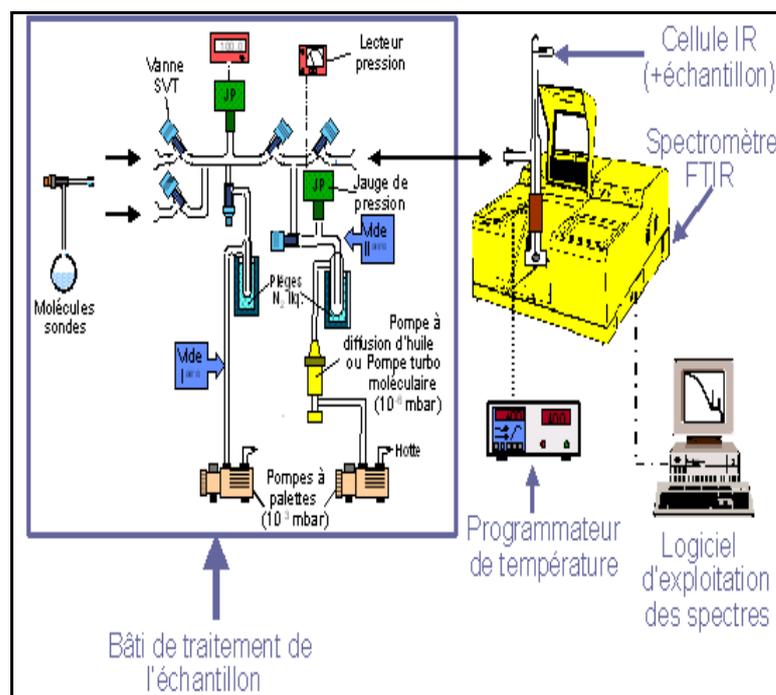


Figure 8 : Schéma du bâti IR in-situ

**b- Spectroscopie Infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT)**

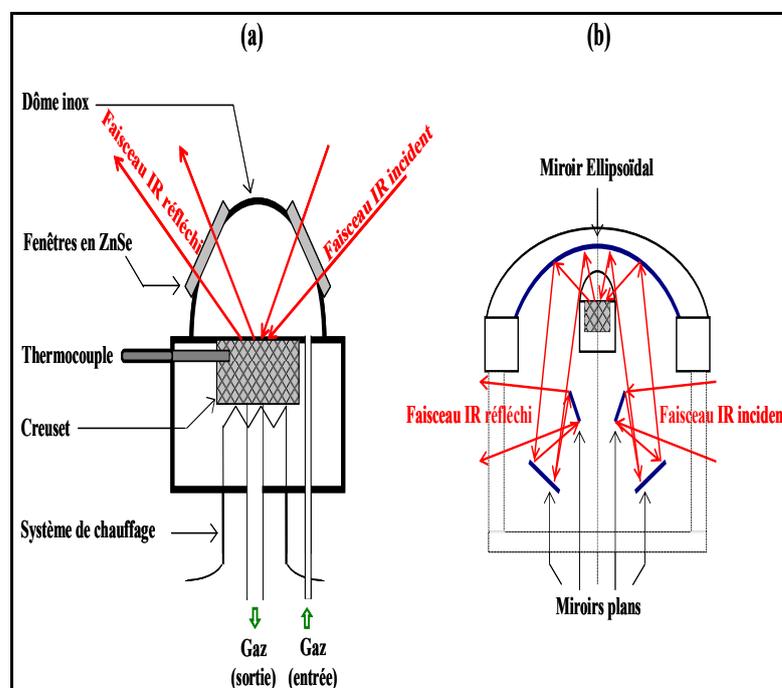


Figure 9 : Appareillage DRIFT: (a) cellule inox et creuset porte échantillon, (b) cavité dans laquelle est incluse la cellule, permettant d'irradier l'échantillon et de recueillir le signal diffusé

## Références

1. T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of Catalysis*, 2008, 259, 183-189.
2. S. Ogo, A. Onda and K. Yanagisawa, *Applied Catalysis A: General*, 2011, 402, 188-195.



## **Sensibilité de la réaction de conversion de l'éthanol en n-butanol à la structure des hydroxyapatites : mode de fonctionnement**

---

Les hydroxyapatites (HAp) sont des matériaux basiques qui présentent des propriétés catalytiques atypiques, notamment une sélectivité importante en butanol à partir de l'éthanol. Leur versatilité en termes de composition et de morphologie, facilement contrôlée par la synthèse, s'accompagne d'une grande modularité des propriétés acido-basiques de la surface, ce qui nous a permis d'établir des relations structure-réactivité dans l'objectif de rationaliser son mode de fonctionnement au niveau moléculaire. Certes, la stœchiométrie qui traduit le rapport Ca/P est un paramètre clé pour l'activité de ces matériaux dans ce type de réaction mais il s'avère que c'est plus précisément la concentration massique des OH des colonnes qui gouverne le niveau de la réactivité, ce qui oriente vers l'implication de ces espèces en tant que sites basiques. Au delà de cet aspect macroscopique, une approche visant la discrimination des contributions des OH<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et PO-H de surface et de cœur a été menée par IR et RMN du solide via des échanges isotopiques H-D, des prétraitements thermiques et des séquences RMN spécifiques. L'implication dans les interactions acides ou basiques des sites présents en surface a été suivie par adsorption de molécules sonde. L'adsorption du CO<sub>2</sub> a révélé le caractère basique faible de la surface des HAp en générant des hydrogénocarbonates et des carbonates, respectivement suite à l'implication des OH basiques de terminaison en surface et des oxygènes de groupements phosphates. Seuls les OH qui émergent des colonnes sont impliqués dans l'interaction avec l'acétylène, conjointement avec les acides de Brønsted PO-H (phosphates de terminaisons protonés). Les ions calcium sont peu accessibles (adsorption de CO et données XPS) et l'augmentation de leur accessibilité relative via la modulation de paramètres post-synthèse ne favorise pas la formation du n-butanol. Le suivi de la réaction de conversion d'éthanol en mode operando appuie la participation de la paire acide-base PO-H/OH dans le processus catalytique. L'étude de l'influence de la morphologie sur le comportement catalytique des HAp nous a incités à proposer qu'au-delà d'une réactivité favorisée sur les faces (001), l'allongement des particules bénéficie aussi au processus catalytique. Plus largement, le rôle joué par la mobilité des protons qui est un processus activé en température, permettrait d'unifier l'ensemble des données expérimentales qui rendent compte d'une sensibilité à la structure.

**Mots clés :** Hydroxyapatite, paire acide-base, réaction de Guerbet, n-butanol, stœchiométrie, morphologie, sensibilité à la structure, hydroxyles, PO-H, mobilité des protons.

## **Sensitivity of the ethanol conversion in n-butanol to the hydroxyapatite structure**

---

Hydroxyapatites (HAp) are basic materials which exhibit atypical catalytic properties, particularly a high selectivity in n-butanol from ethanol's conversion. Versatility in terms of composition and morphology, easily tuned by synthesis, is accompanied by a high modularity of acid-base properties of the surface, which allowed us to establish structure-reactivity

relationships in order to rationalize how the system works at a molecular level. Certainly stoichiometry, represented by the bulk Ca/P ratio, is a key parameter for the activity of these materials for this type of reaction, but it seems that the concentration of OH in the columns governs the conversion level, highlighting the role of these species as basic sites. Beyond this macroscopic aspect, an approach intended for the discrimination of the bulk and surface spectroscopic contributions of OH,  $\text{PO}_4^{3-}$  and PO-H was implemented by IR and solid state NMR via H-D isotopic exchanges, thermal pretreatments and specific NMR sequences. The involvement of the present sites on the surface was investigated by adsorption of probe molecules. The  $\text{CO}_2$  adsorption revealed the low basicity of the surface generating hydrogenocarbonates and carbonates, respectively as a result of the interaction with the basic surface OH and oxygens of the phosphate groups. Only basic OH sites emerging from the columns are involved in the interaction with the acetylene, in association with Brønsted acids PO-H (protonated terminated phosphates). Calcium ions are inaccessible (CO adsorption and XPS data) and the increase of its relative accessibility via the modulation of the post-synthesis parameters does not promote the formation of n-butanol. Monitoring the reaction conversion of ethanol in operando mode supports the participation of the acid-base pair PO-H/OH in the catalytic process. The study of the influence of the morphology on the catalytic behavior of HAp led us to propose that beyond the enhancement of the reactivity on the (001) surfaces, the elongation of the particles is also beneficial to the catalytic process. The role of the protons mobility, activated by temperature, may unify all the experimental data that reflect a good sensitivity to the structure.

**Keywords:** Hydroxyapatite, acid-base pair, Guerbet reaction, n-butanol, stoichiometry, morphology, sensitivity to structure, hydroxyls, PO-H, proton mobility.