



HAL
open science

Approche moléculaire de la synthèse et du mode de fonctionnement d'hydroxyapatites au cobalt : application à l'activation sélective du propane

Corentin Reynaud

► To cite this version:

Corentin Reynaud. Approche moléculaire de la synthèse et du mode de fonctionnement d'hydroxyapatites au cobalt : application à l'activation sélective du propane. Chimie inorganique. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS354 . tel-04268999

HAL Id: tel-04268999

<https://theses.hal.science/tel-04268999v1>

Submitted on 3 Nov 2023

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.



THÈSE DE DOCTORAT

en vue de l'obtention du grade de
Docteur de Sorbonne Université

Discipline : Physique Chimie des Matériaux

Laboratoire de Réactivité de Surface

École Doctorale 397

Soutenue publiquement le 2 novembre 2022
par Corentin Reynaud

Approche moléculaire de la synthèse et du mode de fonctionnement d'hydroxyapatites au cobalt : Application à l'activation sélective du propane

Devant la commission d'examen formée de :

Mme Anne-Cécile ROGER (Professeure)	<i>Université de Strasbourg</i>	Rapporteuse
M. Christophe DROUET (Directeur de Recherche CNRS)	<i>Université Toulouse</i>	Rapporteur
Mme Céline CHIZALLET (Ingénieure de Recherche, HDR)	<i>IFP Énergies Nouvelles Solaize</i>	Examinatrice
M. Stéphane LORIDANT (Directeur de Recherche CNRS)	<i>Université Claude Bernard Lyon 1</i>	Examinateur
M. Jean-Yves PIQUEMAL (Professeur)	<i>Université Paris Cité</i>	Examinateur
Mme Sophie CASSAIGNON (Professeure)	<i>Sorbonne Université</i>	Présidente
Mme Guylène COSTENTIN (Directrice de Recherche CNRS)	<i>Sorbonne Université</i>	Directrice
M. Cyril THOMAS (Chargé de Recherche CNRS, HDR)	<i>Sorbonne Université</i>	Co-directeur

Laboratoire de Réactivité de Surface
Sorbonne Université - Campus Pierre et
Marie Curie (tour 43, 3^e étage)
4 Place Jussieu
75005 Paris

École Doctorale 397
Sorbonne Université - Campus Pierre et
Marie Curie (tour 42, 1^e étage)
4 Place Jussieu
75005 Paris

Remerciements

Cette thèse de doctorat a été réalisée au Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) de Sorbonne Université. Je remercie sa directrice Hélène Pernot de m'avoir accueilli en son sein et de m'avoir permis de mener à termes mes travaux de recherche doctorale.

Mes plus sincères remerciements vont à mes encadrants Guylène Costentin et Cyril Thomas. Merci de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un projet passionnant et de m'avoir sensibilisé au domaine de la catalyse hétérogène. J'ai grandement apprécié de travailler avec vous, pour vos nombreux conseils, votre disponibilité, votre engouement pour l'étude de l'hydroxyapatite modifiée au cobalt et pour l'autonomie que vous m'avez laissée durant trois ans. Je garderai de très bons souvenirs de ces années passées au LRS.

Je suis très honoré que Mme Roger et M. Drouet aient accepté d'être rapporteurs de ce travail, et je remercie Mme Chizalet, M. Loridant, M. Piquemal et Mme Cassaignon d'être membres du jury de cette thèse.

Ce manuscrit ne serait pas ce qu'il est sans l'aide de nombreuses personnes que je souhaite chaleureusement remercier :

- Jean-Marc Krafft (LRS, Sorbonne Université) pour son aide en spectroscopies Raman et IR ;
- Sophie Nowak (Plateforme Rayons X, Université de Paris Diderot) pour son implication dans l'analyse chimique des matériaux par fluorescence X ;
- Julie Noël (Institut des Sciences de la Terre de Paris, Sorbonne Université) pour son aide dans l'analyse chimique des filtrats par ICP ;
- Antoine Miche (LRS, Sorbonne Université) pour son implication dans l'analyse des matériaux par XPS ;
- Dalil Brouri (LRS, Sorbonne Université) pour la réalisation des calculs DFT pour l'étude de l'incorporation du cobalt au sein de l'HAp et pour son expertise en TEM ;
- Sandra Casale (LRS, Sorbonne Université) pour son aide précieuse en MEB et en TEM ;
- Josefina Schnee (LRS, Sorbonne Université) pour la réalisation des expériences d'adsorption et de désorption de NO suivies par spectroscopie IR ;
- Yannick Millot (LRS, Sorbonne Université) pour son expertise précieuse en spectroscopie de RMN du solide ;
- Frédéric Averseng (LRS, Sorbonne Université) et Jean-Louis Cantin (Institut des NanoSciences de Paris, Sorbonne Université) pour leur expertise en spectroscopie de RPE ;
- Christophe Métivier (LRS Université) pour son aide dans l'étude préliminaire de l'HAp au cobalt par ISS ;
- Rodrigue Lescouëzec (Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Sorbonne Université) pour son aide dans l'étude préliminaire des propriétés magnétiques de l'HAp au cobalt ;

Merci de m'avoir sensibilisé à de nombreuses techniques d'analyse des matériaux, à leurs complémentarités et à leurs limites.

Durant ces années de doctorat, j'ai eu la chance d'être impliqué dans diverses missions d'enseignement. Je tiens tout particulièrement à remercier Clément Guibert (LRS, Sorbonne Université) avec qui j'ai eu la chance de travailler. Merci pour ta bonne humeur, ta confiance et tes nombreux conseils qui me seront assurément précieux pour la poursuite de mon projet professionnel.

Plus généralement je tiens à adresser mes remerciements à l'ensemble des membres permanents et non permanents du LRS pour leur accueil et les moments de partage. Merci tout particulièrement à mes collègues de bureau Diane et Abdallah à qui je souhaite une bonne continuation.

Merci à ma famille, à mes amis.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Approche thermodynamique de la synthèse de l'hydroxyapatite	5
1.1 Rapport bibliographique	5
1.1.1 Les phosphates de calcium	5
1.1.1.1 Dicalcium de phosphate dihydrate	5
1.1.1.2 Dicalcium de phosphate anhydre	6
1.1.1.3 Phosphate octacalcique	6
1.1.1.4 Hydrogénophosphate et phosphate de calcium amorphe	6
1.1.1.5 Hydroxyapatite	7
1.1.2 Défauts cristallographiques et stœchiométrie de l'HAp	9
1.1.2.1 Sous-stœchiométrie : groupements hydrogénophosphate	9
1.1.2.2 Sur-stœchiométrie : groupements carbonate	10
1.1.2.3 Conclusion	11
1.1.3 Solubilité des phosphates de calcium	11
1.1.3.1 Influence du pH sur la solubilité des CaPs	11
1.1.3.2 Influence des défauts cristallographiques sur la solubilité de l'HAp	12
1.1.3.3 Une approche thermodynamique incomplète pour la compréhension de la précipitation compétitive des CaPs en système ouvert	13
1.2 Étude thermodynamique de la précipitation des CaPs en système ouvert	13
1.2.1 Introduction	13
1.2.2 Matériels et méthodes	14
1.2.2.1 Synthèse des CaPs en réacteur ouvert	14
1.2.2.2 Diffraction des rayons X	17
1.2.2.3 Spectroscopie Raman	18
1.2.2.4 Microscopie électronique à balayage	19
1.2.2.5 Physisorption de N ₂	19
1.2.2.6 Spectroscopie de fluorescence des rayons X	19
1.2.3 Modèle thermodynamique adapté au réacteur de synthèse automatisé	20
1.2.3.1 Différenciation thermodynamique entre les voies Ca → P et P → Ca : l'effet d'ion commun	20
1.2.3.2 Influence de la température	22
1.2.3.3 Déplacements d'équilibre successifs : influence du rapport Ca ²⁺ /P	23
1.2.4 Validation expérimentale du modèle de précipitation compétitive	25
1.2.4.1 Échantillons synthétisés à pH 9,0 et 6,5 sous contrôle thermodynamique (région III, FIGURE 1.11)	26
1.2.4.2 Échantillons synthétisés à pH 4,2 (région II, FIGURE 1.11)	28
1.2.5 Modulations structurales de l'HAp : vers les limites de l'approche thermodynamique	30
1.2.6 Conclusion	32

2	Précipitation de l'HAp : vers le contrôle de sa structure et de sa réactivité	35
2.1	Rapport bibliographique	35
2.1.1	Mécanismes de précipitation de l'HAp	35
2.1.2	Modèle de nucléation homogène	37
2.1.2.1	Théorie	37
2.1.2.2	Application aux CaPs	39
2.1.3	Paramètres de synthèse et caractéristiques structurales de l'HAp	39
2.1.4	Relations structure/activité de l'HAp	41
2.1.4.1	Activité en solution aqueuse : acido-basicité de surface	41
2.1.4.2	Activité en phase gazeuse : catalyse acido-basique	42
2.2	Approche cinétique de la synthèse des CaPs	44
2.2.1	Introduction	44
2.2.2	Matériels et méthodes	46
2.2.2.1	Synthèse des matériaux	46
2.2.2.2	Diffraction des rayons X	46
2.2.2.3	Spectroscopie Raman	46
2.2.2.4	Spectroscopie IR	47
2.2.2.5	Physisorption de N ₂	48
2.2.2.6	Spectroscopie de fluorescence des rayons X	48
2.2.3	Modèle de nucléation homogène appliqué aux CaPs	48
2.2.4	Identification expérimentale des intermédiaires réactionnels de l'HAp	52
2.2.4.1	Spectroscopie Raman <i>in situ</i>	52
2.2.4.2	Synthèses sous contrôle cinétique	54
2.2.5	Contrôle cinétique <i>versus</i> contrôle thermodynamique	59
2.2.6	Impact des chemins réactionnels de précipitation sur les caractéristiques de l'HAp	60
2.2.6.1	Influence de l'effet d'ion commun sur la morphologie de l'HAp	60
2.2.6.2	Modulation de la stœchiométrie de l'HAp : incorporation de défauts cristallins	62
2.2.7	Conclusion	65
2.3	Corpus d'HAp pour une application en catalyse hétérogène	65
2.3.1	Matériels et méthodes	66
2.3.1.1	Synthèses en réacteur de 1 L	66
2.3.1.2	Traitement thermique	66
2.3.1.3	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X	67
2.3.1.4	Microscopie électronique en transmission	67
2.3.1.5	Mesure du potentiel zêta	67
2.3.1.6	Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif	68
2.3.1.7	Test catalytique au 2-méthylbut-3-yn-2-ol	68
2.3.2	Comparaisons des HAp précipitées en réacteur de 0,5/1 L	70
2.3.3	Stabilité thermique des supports d'HAp à 500 °C	71
2.3.4	Étude de la surface des supports d'HAp	72
2.3.4.1	Analyse par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X : surfaces déficientes en calcium	72
2.3.4.2	Analyse par microscopie électronique en transmission : vers la modélisation de la surface	74
2.3.4.3	Activité en solution aqueuse : charge de surface	76
2.3.4.4	Activité en phase gazeuse : test de conversion du 2-méthylbut-3-yn-2-ol	78

2.3.5	Conclusion	79
2.4	Conclusion	80
3	Modification de l'HAp par dépôt surfacique du cobalt en excès de solution	81
3.1	Rapport bibliographique	81
3.1.1	Substitution cationique surfacique par des métaux de transition : applications	81
3.1.1.1	L'HAp comme matériau dépolluant des eaux usées	81
3.1.1.2	L'HAp comme catalyseur bifonctionnel	82
3.1.1.3	Phase liquide	82
3.1.1.4	Phase gazeuse	84
3.1.2	Mécanismes de dépôt	85
3.1.2.1	Échange surfacique-complexation-SEA-dissolution/reprécipitation	85
3.1.2.2	Influence des paramètres de synthèse sur les mécanismes prépondérants de dépôt	87
3.2	Matériels et méthodes	88
3.2.1	Modification des supports d'HAp par le cobalt	88
3.2.2	Spectroscopie de fluorescence des rayons X	89
3.2.3	Spectrométrie à plasma à couplage inductif	89
3.2.4	Résonance magnétique nucléaire	90
3.2.5	Spectroscopie UV-Vis	90
3.2.6	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X	91
3.2.7	Calculs thermodynamiques par DFT	91
3.2.8	NO-TPD	91
3.2.8.1	Protocole	91
3.2.8.2	Étude théorique de la chimisorption de NO sous flux comme sonde de la concentration surfacique en sites d'adsorption	92
3.2.9	Adsorption/désorption de NO suivis par spectroscopie FTIR	93
3.3	Dépôt du cobalt sur l'HAp : étude paramétrique	94
3.3.1	Synthèse en milieu modérément acide ($5,7 < \text{pH} < 7,1$)	94
3.3.2	Synthèse en milieu modérément basique ($7,4 > \text{pH} > 8,4$)	96
3.3.3	Identification des mécanismes de dépôt en surface de l'HAp	98
3.3.3.1	Évolution du pH lors du dépôt	98
3.3.3.2	Étude par conservation de la matière : analyse des filtrats	100
3.3.3.3	Étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	104
3.3.3.4	Étude par spectroscopie électronique	106
3.3.4	Modélisation préliminaire de la surface échangée au cobalt	110
3.4	Stabilité thermique de l'HAp modifiée au cobalt	113
3.5	Étude de la surface de l'HAp modifiée au cobalt	117
3.5.1	Analyse par XPS : influence de la stoechiométrie de l'HAp	117
3.5.2	Adsorption/désorption de NO : vers la quantification de la concentration surfacique de cobalt accessible	119
3.5.2.1	Profils de NO-TPD	119
3.5.2.2	Désorption du NO suivi par spectroscopie IR : identification des sites d'adsorption	121
3.5.3	Activité en phase gazeuse : test de conversion du 2-méthylbut-3-yn-2-ol	124
3.6	Conclusion	126
4	Précipitation de l'HAp modifiée au cobalt	129
4.1	Rapport bibliographique	129

4.1.1	Précipitation de l'HAp modifiée par le cobalt : influence des paramètres de synthèse	129
4.1.2	Environnement préférentiel des cations divalents au sein de la structure apatitique	130
4.1.3	Stabilité thermique des composés du cobalt	130
4.2	Matériels et méthodes	131
4.2.1	Synthèse des matériaux	131
4.2.2	Calculs thermodynamiques de chimie des solutions assistés par ordinateur	132
4.2.3	Calculs thermodynamiques par DFT	132
4.2.4	Spectroscopie IR	133
4.3	Précipitation de l'HAp au cobalt dans l'eau	133
4.3.1	Identification des CaPs au cobalt	133
4.3.2	Spéciation du contenu de la solution dans le réacteur avant l'étape d'ajout	134
4.3.3	Caractérisations structurales des CaPs au cobalt	136
4.3.4	Morphologie et influence du cobalt sur les mécanismes de précipitation de l'HAp	139
4.3.5	Site de substitution préférentiel : apport de la modélisation	142
4.4	Stabilité thermique des CaPs au cobalt	148
4.5	Analyse de la surface	149
4.5.1	Analyse XPS	149
4.5.2	Dosage du cobalt surfacique par NO-TPD	152
4.5.3	Activité en phase gazeuse : test de conversion du 2-méthylbut-3-yn-2-ol	154
4.6	Conclusion	157
5	L'hydroxyapatite au cobalt en catalyse d'oxydoréduction	159
5.1	Rapport bibliographique	159
5.1.1	Contexte industriel	159
5.1.2	Déshydrogénations directe et oxydante	159
5.1.3	Catalyseurs actuels de DO	161
5.1.4	Modes de fonctionnement	162
5.2	Matériels et méthodes	166
5.2.1	Test catalytique déshydrogénation oxydante	166
5.2.2	Test catalytique déshydrogénation directe	167
5.3	Déshydrogénation oxydante	167
5.3.1	Limitation thermodynamique	167
5.3.2	Performances catalytiques des échantillons d'HAp modifiée par dépôt de cobalt en surface (Chapitre 3)	167
5.3.3	Performances catalytiques des échantillons d'HAp précipitée au cobalt (Chapitre 4)	171
5.3.4	Influence du prétraitement	176
5.4	Mode de fonctionnement de l'HAp au cobalt pour la réaction de déshydrogénation oxydante du propane	178
5.4.1	Site actif	178
5.4.2	Effet des conditions de concentration en propane et en dioxygène	180
5.4.3	Fréquence de rotation	182
5.4.4	Étude cinétique	185
5.4.4.1	Méthode	185
5.4.4.2	Résultat	186
5.4.5	Mécanisme	186

TABLE DES MATIÈRES

5.4.5.1	Étude préliminaire des ordres partiels aux conditions limites . . .	186
5.4.5.2	Énergies d'activation apparentes	192
5.4.5.3	Effet de compensation	194
5.5	Déshydrogénation directe	195
5.5.1	Limitation thermodynamique	195
5.5.2	Performance catalytique de l'HAp au cobalt	196
5.6	Conclusion	198
	Conclusion générale	199
	Bibliographie	205

Introduction générale

Les alcanes sont des molécules peu réactives et par conséquent difficiles à valoriser. Cette faible réactivité est d'ailleurs à l'origine du terme « paraffine », venant du latin *parum affinis* et signifiant « de faible affinité », utilisé en chimie du pétrole pour qualifier certains alcanes. Parmi les alcanes les plus légers, on retrouve le propane à l'état naturel dans le gaz naturel et le pétrole. Ce composé est essentiellement utilisé comme combustible, carburant et, dans une moindre mesure, précurseur dans la formation du propène par déshydrogénation. Le propène est essentiellement produit par vapocraquage (VC) et craquage catalytique (FCC) de coupes pétrolières. La production de propène à partir du propane est cependant actuellement en pleine essor et certaines prévisions estiment que la capacité mondiale de production de cet alcène pourrait passer de $129,80 \text{ Mt}\cdot\text{an}^{-1}$ en 2019 à $191,84 \text{ Mt}\cdot\text{an}^{-1}$ en 2030 [1]. Cette augmentation mondiale de la capacité de production s'explique par une demande croissante en propène qui n'est autre qu'un des « grands intermédiaires de la chimie industrielle » [2]. Pour remédier à la différence de plus en plus grande entre la capacité de production et la demande mondiale en propène, des procédés alternatifs à ceux de VC et de FCC sont actuellement activement étudiés. Parmi ces alternatives, on retrouve les procédés de valorisation du propane par déshydrogénation.

Si la déshydrogénation directe (DD) du propane est actuellement déjà utilisée à l'échelle industrielle (technologies Oleflex[®] (UOP Honeywell) et CATOFIN[®] (CB&I Lummus) [3]), elle présente un certain nombre d'inconvénients l'empêchant de supplanter les processus de VC et de FCC. En particulier, en tant que processus endothermique, des températures élevées de fonctionnement supérieures à 500 °C sont nécessaires pour s'affranchir d'une limitation thermodynamique. Elle nécessite également l'emploi d'un catalyseur pour s'affranchir d'une limitation cinétique due à la faible réactivité du propane. Ce catalyseur est hautement sensible au dépôt de coke qui limite sa durée de vie et nécessite sa régénération régulière par combustion suivant des cycles réaction/régénération. En présence d'un oxydant comme le dioxygène ou le dioxyde de carbone, la réaction de déshydrogénation dite oxydante (DO) permet potentiellement de former le propène en s'affranchissant de ces deux inconvénients de la DD. En effet, la réaction de DO en présence de dioxygène est exothermique et le milieu de fonctionnement aérobie permet d'éviter le dépôt de coke sur le catalyseur. Néanmoins, des réactions secondaires d'oxydation avancée du propane en CO et CO₂ peuvent intervenir lors de la DO. Le développement d'un catalyseur actif et sélectif uniquement de la voie de DO est l'enjeu principal actuel qui permettrait d'envisager l'industrialisation de ce procédé alternatif de production du propène. Le verrou scientifique de cette réaction se situe essentiellement au niveau de la suroxydation du propane en présence de dioxygène conduisant à une diminution de la sélectivité en propène. Le développement de catalyseurs capables d'activer sélectivement la liaison C—H du propane sans suroxydation en CO et CO₂ est nécessaire pour envisager l'industrialisation d'une technologie de DO. C'est dans ce contexte que le système d'hydroxyapatite (HAP, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) a été exploré ces dernières années pour les réactions ménagées d'alcanes dont celle de DO [4–7]. L'HAP est un matériau

écocompatible dont la structure cristalline permet d'accommoder de nombreux défauts extrinsèques par substitution cationique et anionique ou intrinsèques dont des lacunes, à cœur mais aussi à sa surface. Ces défauts ponctuels entraînent des variations de composition, décrite par un écart à la stœchiométrie du cristal parfait, et permettent de moduler fortement les propriétés acido-basiques de l'HAp. En particulier, la substitution des groupements phosphates ou des cations calcium par des éléments de transition permettent d'envisager des propriétés en catalyse bifonctionnelle. Dans un précédent travail mené au Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), le système d'HAp modifié par le vanadium a été exploré [8]. La formation de sites basiques forts O^{2-} *via* les propriétés de conduction protonique intrinsèques des HAp était apparue comme une propriété originale intervenant dans l'activation du propane. Néanmoins, des limitations avaient été identifiées en termes d'accessibilité en surface des groupements vanadates et d'échanges électroniques au sein des sites VO_4^{3-} isolés dans la structure apatitique moins favorables qu'au sein de la phase $Ca_2V_2O_7$. Des résultats préliminaires avaient alors montré le potentiel apporté par la substitution des ions calcium par des ions cobalt pour la réaction de DO du propane. La structure de l'HAp autorise la formation de sites Co^{2+} isolés dans la structure apatitique qui pourraient être davantage intéressants pour la réaction de DO du propane.

L'objectif de ce travail de thèse consiste en l'étude du système minéral d'hydroxyapatite (HAp, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) modifié au cobalt, de sa synthèse à son application comme catalyseur de la réaction de DO en présence de dioxygène. Ce manuscrit est constitué de 5 chapitres traitant de différents aspects fondamentaux autour de la précipitation de ce matériau inorganique, de sa modification par incorporation de défauts et de son mode de fonctionnement pour la réaction de DO. Ce travail vise également à donner des pistes de réflexion plus générales pour aider la communauté de catalyse hétérogène à identifier d'éventuels matériaux actifs et sélectifs pour la réaction de DO. Les notions abordées dans les différents chapitres étant parfois éloignées les unes des autres et faisant appel à des connaissances issues de plusieurs domaines des sciences des matériaux, un état de l'art est proposé en début de chaque chapitre.

Le Chapitre 1 est consacré à l'étude thermodynamique de la formation des supports d'HAp dans l'eau. En effet, ce phosphate de calcium (CaP) n'est pas le seul à pouvoir précipiter dans ce solvant. Sur la base du système de synthèse utilisé au LRS, un modèle thermodynamique a été développé pour déterminer les conditions de synthèse (pH, température, vitesse d'ajout des ions précurseurs, ordre d'introduction des ions précurseurs, etc.) les plus appropriées pour former l'HAp avec des caractéristiques structurales intéressantes pour son emploi en catalyse.

L'ajout de considérations cinétiques à la synthèse des supports d'HAp présentées dans le Chapitre 2 ont permis de dépasser les limites de l'approche thermodynamique. La combinaison de ces approches cinétique et thermodynamique permet de proposer des chemins réactionnels de précipitation pour l'HAp permettant de rendre compte de ces différentes caractéristiques structurales, modulables par la synthèse (morphologie, surface spécifique et défauts cristallins). Parmi le corpus d'HAp synthétisées, trois d'entre elles ont été sélectionnées pour y déposer du cobalt. Leurs propriétés de surface ont été caractérisées finement afin d'appréhender une éventuelle influence de ces propriétés sur le dépôt ultérieur de cobalt.

La modification de ces supports d'HAp par la cobalt est discutée dans le Chapitre 3. L'influence des paramètres de dépôt en excès de solution et tout particulièrement du pH est étudiée afin de comprendre comment moduler la quantité de cobalt déposée ainsi que la nature du site de dépôt. En effet, l'HAp est connue pour pouvoir capter des cations métalliques en solution suivant différents mécanismes (échange cationique, complexation, interaction électrostatique forte (SEA *strong electrostatic adsorption*) et dissolution/reprécipitation) mais peu d'études ont été menées sur l'influence des conditions de dépôt sur la prépondérance de certains mécanismes devant d'autres.

Par analogie avec l'étude des HAp substituées à cœur par le vanadium, pour lesquelles cette

modification favorise la formation thermiquement activée d'oxyhydroxyapatite aux propriétés basiques exaltées [9], le cobalt n'a pas été incorporé uniquement en surface mais également à cœur par précipitation *"one-pot"*. La préparation de l'HAp précipitée au cobalt est décrite dans le Chapitre 4. La quantification du cobalt disponible en surface des HAp précipitées a été étudiée par XPS et par adsorption de NO suivie d'une désorption en température programmée afin de pouvoir comparer leurs performances catalytiques avec celles des HAp du Chapitre 3.

Le Chapitre 5 est finalement consacré à l'étude catalytique des échantillons d'HAp au cobalt préparés dans les Chapitres 3 et 4 pour la réaction de DO du propane. Les performances des échantillons déposés et précipités sont comparées pour cette réaction. Une comparaison avantage/inconvénient entre les processus de DO et de DD activés par l'HAp au cobalt est également présentée. Un mécanisme catalytique de la réaction de DO est proposé sur la base d'une étude cinétique préliminaire. Il permet de donner des pistes quant aux propriétés physico-chimiques que doit présenter un matériau pour être un bon catalyseur de la réaction de DO. Une réflexion sur l'optimisation des conditions de réaction (nature de l'oxydant, concentration en réactifs, température, etc.) est également proposée. Ce dernier point est souvent négligé dans la littérature qui s'intéresse essentiellement à la nature de la phase active sans prendre en considération l'influence des conditions de réaction.

Sur la base de l'HAp au cobalt pour la réaction de DO du propane, ce travail vise finalement à donner une image la plus complète possible des questionnements importants en catalyse hétérogène, de la synthèse d'un matériau, en passant par la compréhension de sa surface, jusqu'à son emploi comme phase active.

Approche thermodynamique de la synthèse de l'hydroxyapatite

L'objectif de ce chapitre est d'aider à la compréhension de la précipitation de l'hydroxyapatite (HAp) afin de réussir à contrôler ses caractéristiques physico-chimiques par la synthèse (morphologie, défauts, etc.). Un court état de l'art sur la structure et la synthèse des phosphates de calcium (CaPs), leur solubilité et certains enjeux concernant la précipitation de l'HAp dans l'eau est proposé afin d'aider à la discussion des résultats. Une approche thermodynamique de la précipitation compétitive des CaPs est décrite pour combler certains manques dans la littérature. Cette approche théorique est supportée par la synthèse d'échantillons variés obtenus à l'aide d'un réacteur automatique en faisant varier différents paramètres de synthèse comme le pH et l'ordre d'ajout des réactifs dans le réacteur. Les propriétés structurales et texturales de ces échantillons ont été caractérisées et confrontées au modèle thermodynamique développé.

1.1 Rapport bibliographique

1.1.1 Les phosphates de calcium

Les CaPs sont des solides ioniques constitués de cations calcium en interaction avec principalement des anions phosphate éventuellement protonés ($\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$). Cette composition en fait des matériaux d'intérêt dans l'industrie agro-alimentaire comme sources d'espèces phosphatées dans les engrais et comme sources de calcium dans notre alimentation *via* le lait essentiellement [10]. Les phosphates de calcium peuvent présenter un large spectre de compositions chimiques, souvent caractérisées par le rapport Ca/P, et de structures. Les principaux CaPs susceptibles de précipiter en solution aqueuse sont listés dans le TABLEAU 1.1 par ordre de rapport Ca/P croissant.

1.1.1.1 Dicalcium de phosphate dihydrate

Le DCPD est utilisé comme abrasif ou agent polissant dans les dentifrices [11]. Précipité en solution aqueuse, il présente généralement une structure cristalline caractérisée par un système monoclinique [12] qui favorise plutôt la croissance des cristallites sous la forme de « plaquettes ». Ces dernières peuvent être obtenues par précipitation lors du mélange de solutions aqueuses de calcium et d'espèces phosphatées à des températures $< 50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ et en milieu acide ($\text{pH} < 5,0\text{--}6,0$) [13–16]. Ce phosphate de calcium est mentionné comme métastable en solution aqueuse, ce qui

le conduit à se transformer en d'autres phases plus stables comme le DCPA ou l'HAp en fonction des conditions de pH notamment [17–19].

TABLEAU 1.1 – Formule chimique de quelques phosphates de calcium susceptibles de précipiter en solution aqueuse et leur rapport Ca/P associé. Les sigles utilisés proviennent du nom anglais des composés.

Nom	Sigle	Formule chimique	Ca/P
Dicalcium de phosphate dihydrate	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Dicalcium de phosphate anhydre	DCPA	CaHPO_4	1,00
Hydrogénophosphate de calcium amorphe	ACHP	$\text{CaHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,00
Phosphate octacalcique	OCP	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Phosphate de calcium amorphe	ACP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,50
Hydroxyapatite	HAp	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67

1.1.1.2 Dicalcium de phosphate anhydre

Le DCPA est la forme déshydratée du dicalcium de phosphate et peut être synthétisé par précipitation en solution aqueuse à des températures $> 50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ et en milieu acide ($\text{pH} < 5,0\text{--}6,0$) [13, 18, 20]. L'emploi de ces températures de précipitation permet de favoriser la réaction de déshydratation du précurseur DCPD qui précipite plus rapidement que le DCPA [18]. Cette transition de phase $\text{DCPD} \rightarrow \text{DCPA}$ requiert en effet une énergie d'activation non négligeable de $36,7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ due à un réarrangement important du réseau cristallin du DCPD [21].

1.1.1.3 Phosphate octacalcique

L'OCP est un phosphate de calcium d'intérêt dans le domaine de la biominéralisation car il est mentionné comme un possible précurseur de l'HAp dans les conditions physiologiques [17, 22, 23]. Bien que considéré comme métastable en solution aqueuse, c'est un matériau qui peut être isolé par précipitation dans l'eau, dans des conditions de pH et de température proches de celles du corps humain soit $\text{pH} = 7,4$ et $37\text{ }^\circ\text{C}$ [24, 25]. Il est généralement obtenu sous la forme d'une poudre blanche constituée de cristallites ayant une morphologie en « plaquettes », « rubans » ou « lames » allongés suivant l'axe cristallographique c en raison de son système cristallin monoclinique [26]. Sa structure cristalline est décrite par l'alternance d'une couche dite « hydratée » riche en molécules d'eau, et d'une couche dite « apatitique » (FIGURE 1.1).

1.1.1.4 Hydrogénophosphate et phosphate de calcium amorphe

Comme son nom l'indique, l'ACP ne présente pas d'ordre structural à longue distance mais a pu être mis en évidence par l'analyse de la fonction de distribution radiale des rayons X comme étant constitué de clusters $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ dits « clusters de Posner » [27]. Ces clusters permettent de rendre compte du rapport $\text{Ca/P} = 1,50$ généralement caractéristique de ce matériau précipité en milieu basique [28]. L'ACP, tout comme l'OCP, est mentionné comme un possible précurseur de l'HAp mais dans des conditions plus basiques que celles physiologiques [29, 30]. L'hydrolyse de l'ACP en HAp pourrait entre autres impliquer des réactions acido-basiques intraparticulaires entre l'eau et les groupements phosphate selon :



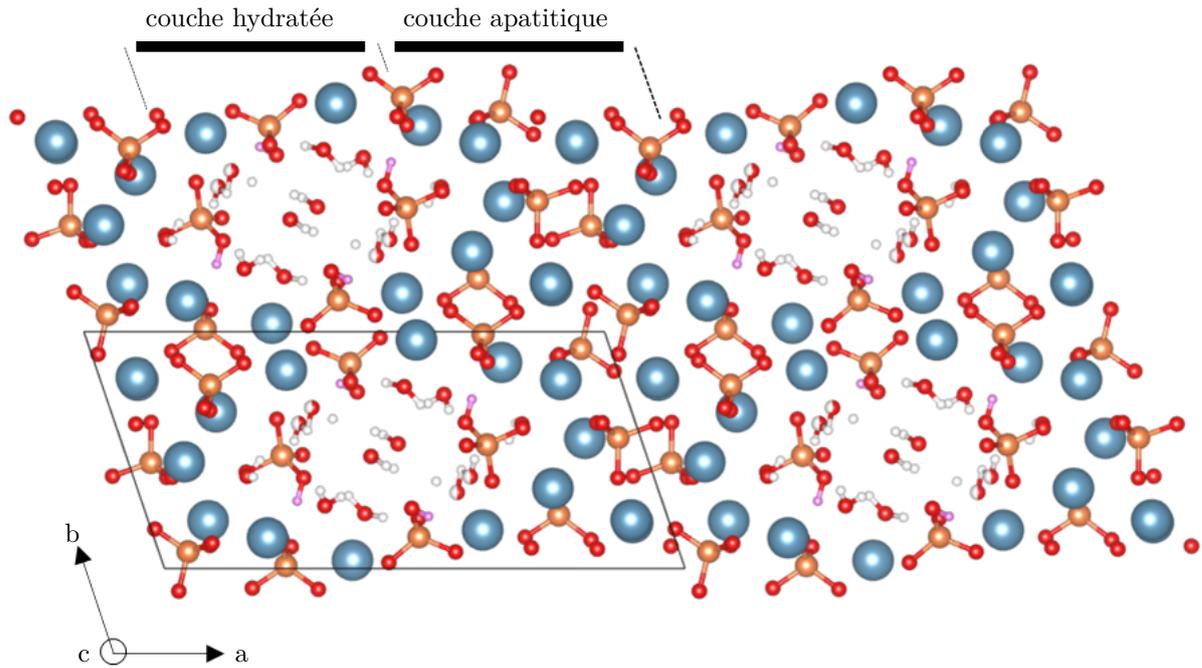


FIGURE 1.1 – Structure cristalline de l’OCP. Chacune des quatre mailles représentées (parallélogramme noir) contient un motif $\text{Ca}_{16}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Code couleur : calcium (bleu), oxygène (rouge), phosphore (orange), hydrogène de H_2O (blanc), hydrogène de HPO_4^{2-} (rose).

généralisant pour $x = 1$ un composé $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH}) \cdot (n - 1)\text{H}_2\text{O}$ de rapport $\text{Ca}/\text{P} = 1,50$ ayant ainsi la composition d’une HAp dite « déficiente en calcium » [31]. Expérimentalement, il est possible de précipiter d’autres phases amorphes ayant un rapport Ca/P inférieur à 1,50. Ces derniers ont une composition intermédiaire $\text{Ca}_{3-x/2}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ entre l’ACP et l’ACHP (TABLEAU 1.1). La composition peut être modulée notamment par le pH de précipitation qui impose la spéciation des espèces phosphatées en solution : plus le milieu est acide, plus l’incorporation de groupements HPO_4^{2-} est favorisée et le rapport Ca/P du matériau résultant petit devant 1,50 [30, 32, 33]. Ces phases amorphes, présentant de tels groupements HPO_4^{2-} , évoluent en solution acide vers d’autres matériaux cristallisés métastables comme l’OCP ou le DCPD en fonction du pH [34, 35]. En particulier pour $x = 2/3$, on peut envisager une phase amorphe $\text{Ca}_{8/3}(\text{HPO}_4)_{2/3}(\text{PO}_4)_{4/3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de rapport $\text{Ca}/\text{P} = 1,33$ dont la composition est semblable à celle de l’OCP (TABLEAU 1.1).

1.1.1.5 Hydroxyapatite

L’HAp est la principale phase minérale constitutive des os et des dents (dentine et émail dentaire). Sa structure cristalline parfaite est décrite comme la répétition d’un motif $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dans un système hexagonal [36]. Les groupements hydroxydes sont orientés suivant l’axe c de la maille tandis que les cations calcium présentent deux environnements distincts notés Ca(I) et Ca(II) en son sein (FIGURE 1.2). Les sites Ca(II) forment des triangles, empilés et décalés de 60° d’un triangle à l’autre le long de l’axe c , autour des colonnes d’hydroxydes constituant des tunnels de 0,27 nm de large. Compte tenu de ces propriétés de symétrie, l’HAp peut être facilement obtenue sous la forme de bâtonnets hexagonaux lors de synthèses réalisées en milieu basique pour lesquelles la phase ACP est mentionnée comme son précurseur, sans passage par l’OCP [37, 38]. De façon plus surprenante, l’HAp peut également être obtenue dans des conditions plus acides sous la forme de plaquettes. En effet, la structure de l’HAp est également relative-

ment proche de celle de l'OCP et tout particulièrement de sa couche apatitique qui lui doit son nom (FIGURE 1.3). Cette proximité de structure permet de supposer l'OCP comme un autre précurseur de l'HAp. Cette hypothèse a été largement débattue dans la littérature, notamment dans le domaine de la biominéralisation, et de nombreuses études expérimentales proposent un mécanisme de formation de l'HAp dans des conditions de pH et de température proches de celles physiologiques *via* une réaction d'hydrolyse de l'OCP [39–42]. Ce processus ferait intervenir une transformation dite « à l'état solide », c'est à dire sans phénomène de dissolution/reprécipitation, qui conduirait à l'obtention de l'HAp avec la morphologie en « plaquettes » de l'OCP précurseur. Il apparaît ainsi que les différents chemins réactionnels de précipitation de l'HAp puissent avoir un impact sur ses propriétés physico-chimiques, en particulier en fonction de la nature de son précurseur, l'ACP ou l'OCP.

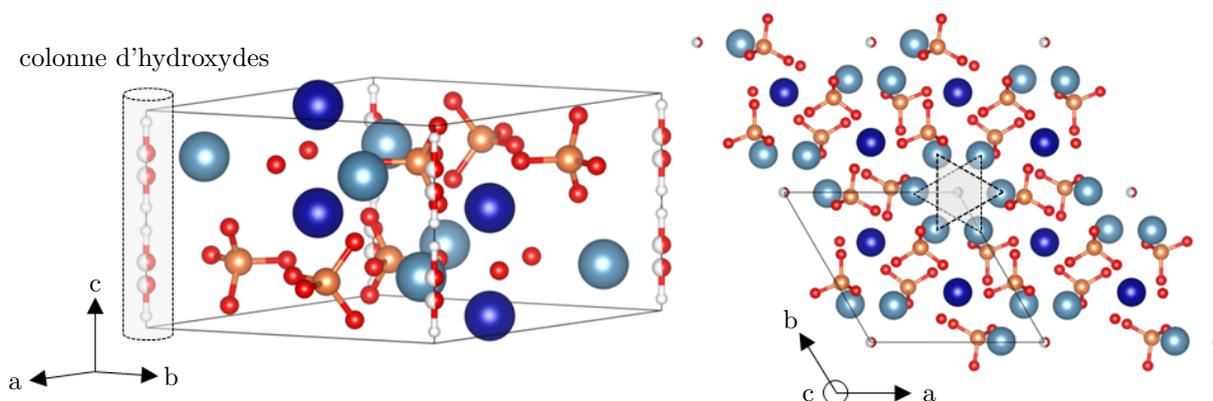


FIGURE 1.2 – Structure cristalline de l'HAp. Chacune des mailles représentées (parallélépipède/parallélogramme noir) contient un motif $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Les deux orientations possibles dites "up" et "down" sont représentées pour chaque hydroxyde dont le taux d'occupation n'est donc que de 1/2. Code couleur : calcium Ca(I) (bleu foncé), calcium Ca(II) (bleu clair), oxygène (rouge), phosphore (orange), hydrogène (blanc).

La synthèse de l'HAp n'est pas triviale car elle implique de nombreuses transitions de phase. Lors de sa synthèse par précipitation dans l'eau, largement employée par rapport aux voies sèches ou encore hydrothermales, de nombreux paramètres peuvent être modulés comme :

- le pH [43–47] ;
- la température [46–49] ;
- le temps de réaction [43, 46, 50] ;
- la nature des précurseurs [50, 51] ;
- la concentration des ions précurseurs [45, 46] ;
- l'ordre d'introduction des ions précurseurs [43] ;
- la vitesse d'ajout [43, 52].

Le choix de ces paramètres peut conduire à l'obtention de la phase HAp pure ou coexistante avec d'autres phosphates de calcium et dont les propriétés texturales (morphologies, surfaces spécifiques) et structurales (défauts cristallographiques) peuvent être grandement modulées par les conditions opératoires. Les données rapportées à ce jour dans la littérature ne permettent pas, à notre connaissance, d'établir de corrélations entre les mécanismes de précipitation de l'HAp et ses caractéristiques physico-chimiques.

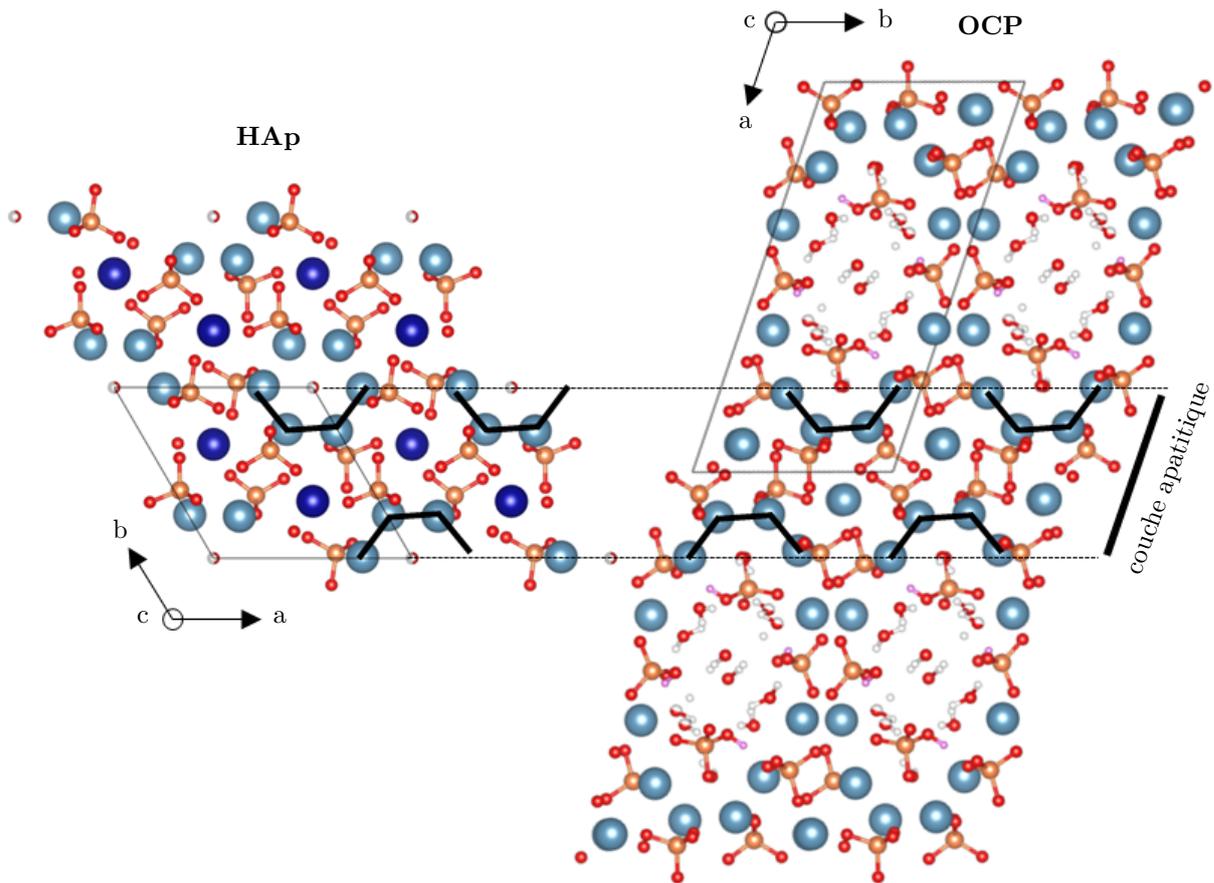


FIGURE 1.3 – Comparaison entre la structure de l’HAp et celle de l’OCP. L’organisation de la couche apatitique de l’OCP est très semblable à celle de l’HAp.

1.1.2 Défauts cristallographiques et stœchiométrie de l’HAp

L’hydroxyapatite présente une structure cristalline flexible lui permettant d’accueillir un certain nombre de défauts ponctuels en son sein. Ces défauts peuvent concerner l’incorporation de divers cations métalliques (alcalins, alcalino-terreux, de transition, lanthanides et actinides) en position de substitution des atomes de calcium ou des anions en position de substitution des groupements phosphate et hydroxyde. À l’état naturel, ces défauts confèrent aux apatites géologiques des couleurs variées (exemple : transitions électroniques d-d) qui ont longtemps compliqué l’identification de ce minéral, souvent confondu avec d’autres (émeraude, olivine, tourmaline, etc.). C’est d’ailleurs cette raison qui est à l’origine de l’étymologie du mot « apatite », donné par le minéralogiste allemand Abraham Gottlob Werner en 1786, venant du grec « *apatan* » signifiant « se tromper ». Lorsqu’elle est précipitée en solution aqueuse en contact avec l’air atmosphérique, l’hydroxyapatite peut présenter deux grands types de défauts extrinsèques : les groupements hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}) et carbonate (CO_3^{2-}).

1.1.2.1 Sous-stœchiométrie : groupements hydrogénophosphate

Dès les années 70, s’est posée la question de l’origine de la sous-stœchiométrie de l’HAp [53]. Plusieurs hypothèses ont été avancées comme (i) l’incorporation de défauts dans la structure apatitique, (ii) la formation d’une surface pauvre en calcium et/ou (iii) la précipitation d’un mélange inter cristallin des phases HAp et OCP [54]. Concernant l’hypothèse (i) vérifiée expéri-

mentalement, la présence de groupements hydrogénophosphate au sein de la structure apatitique conduit à la formation de l'hydroxyapatite dite « déficiente en calcium » [31]. La substitution de certains groupements phosphate par ces derniers conduit en effet à un matériaux de composition $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, avec $0 < x \leq 1$, dont le rapport $\text{Ca}/\text{P} = \frac{10-x}{6}$ est inférieur à 1,67. L'incorporation de ces défauts s'accompagne de lacunes en calcium et en hydroxyde permettant de maintenir l'électroneutralité du cristal. Berry discute également la possibilité de l'inclusion de molécules d'eau dans les lacunes en hydroxyde avec $n = x$ [31].

La précipitation de cette phase déficiente en calcium est décrite dans la littérature comme étant favorisée à bas pH par rapport à l'hydroxyapatite stœchiométrique [55], pour un temps de réaction court [55, 56], pour une basse température [48] et pour une faible concentration en calcium par rapport aux espèces phosphatées (introduction en défaut des cations calcium ou introduction de la solution de calcium au goutte à goutte dans le réacteur contenant les espèces phosphatées) [43, 56]. Ces conditions semblent être en défaveur d'un contrôle thermodynamique de la synthèse et donc de l'obtention de la phase la plus stable, à savoir l'HAp stœchiométrique non défectueuse. Le corps des mammifères se trouvant à relativement basse température (par rapport à la température d'ébullition de l'eau ou de celles employées dans les synthèses hydrothermales) et à un pH peu basique d'environ 7,4 à 37 °C, il n'est pas étonnant d'y retrouver l'HAp dite « biologique » comprenant de tels défauts HPO_4^{2-} . Les os en particulier sont décrits comme généralement déficients en calcium [57–59].

Les groupements hydrogénophosphate dans l'HAp sont essentiellement identifiables de façon non destructive par spectroscopies Raman, infrarouge (IR) et de résonance magnétique nucléaire (RMN). Les spectroscopies Raman et IR permettent de sonder les niveaux vibrationnels des molécules et sont sensibles aux modes de vibration impliqués dans les groupements HPO_4^{2-} de l'HAp déficiente en calcium [60, 61]. La spectroscopie de RMN permet quant à elle de sonder les niveaux magnétiques de spin nucléaire d'un échantillon soumis à un champ magnétique. Pour l'HAp, la résonance nucléaire magnétique de l'hydrogène ^1H et/ou du phosphore ^{31}P permet d'identifier la présence de groupements HPO_4^{2-} en son sein [61, 62].

1.1.2.2 Sur-stœchiométrie : groupements carbonate

Lors de la précipitation de l'HAp dans une eau riche en espèces carbonatées ($\text{H}_x\text{CO}_3^{(2-x)-}$, dissolution atmosphérique du dioxyde de carbone ou d'un précurseur solide comme le carbonate de calcium), des groupements carbonate CO_3^{2-} peuvent se retrouver piégés dans la structure apatitique. Ces groupements se retrouvent principalement en substitution des groupements phosphate (carbonates dits de « type B ») ou des groupements hydroxyde (carbonates dits de « type A »). L'incorporation de ces défauts peut conduire à la formation d'un matériaux complexe $\text{Ca}_{10-B}(\text{CO}_3)_B(\text{PO}_4)_{6-B}(\text{CO}_3)_A(\text{OH})_{2-B-2A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ présentant des lacunes en calcium et en hydroxyde [63]. La présence de carbonates de type B peut entraîner une sur-stœchiométrie de l'HAp alors caractérisée par un rapport $\text{Ca}/\text{P} = \frac{10-B}{6-B}$ supérieur à 1,67 (rapport croissant en B) [64].

Par précipitation en solution aqueuse, l'incorporation des carbonates dans la structure apatitique est observée pour les deux sites de substitution, mais dans une mesure plus limitée pour les carbonates de type A, soit $B > A$ [63, 65, 66]. L'influence des paramètres de synthèse sur la formation de l'hydroxyapatite dite « carbonatée » est moins documentée que celle de l'hydroxyapatite déficiente en calcium. La littérature mentionne tout de même que l'augmentation de la concentration en espèces $\text{H}_x\text{CO}_3^{(2-x)-}$ ainsi que du pH favorise l'incorporation de ces défauts [65–67]. L'ordre d'introduction des ions précurseurs est également mentionné par Vignoles *et al.* comme un paramètre permettant de contrôler la formation de l'HAp carbonatée avec une substitution plus importante de la structure apatitique lorsque la solution contenant les cations

calcium est introduite au goutte à goutte dans un réacteur contenant les espèces phosphatées et carbonatées et non l'inverse [65]. L'HAp biologique est toujours carbonatée avec, comme pour l'HAp synthétique précipitée, principalement des carbonates de type B [57, 59, 68].

Les groupements carbonate dans l'HAp peuvent être caractérisés avec les mêmes types d'analyses spectroscopiques que les défauts hydrogénophosphate, à savoir les spectroscopies IR [63, 69, 70], RMN ^{13}C [71, 72] et dans une moindre mesure Raman [73]. La différenciation des carbonates de type A et B se fait essentiellement *via* les deux premières techniques. On peut noter cependant un manque de consensus dans la littérature concernant cette différenciation avec notamment des attributions des signaux IR pour les carbonates de type A et B qui ne concordent pas toujours.

1.1.2.3 Conclusion

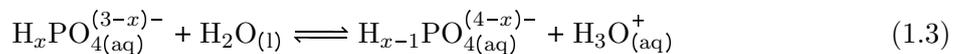
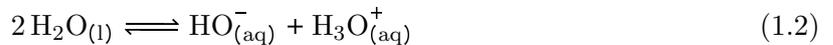
Finalement, la précipitation de l'HAp en solution aqueuse implique la formation de matériaux plus ou moins défectueux dont la composition peut être décrite par la formule chimique $\text{Ca}_{10-x-B}(\text{CO}_3)_B(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-B}(\text{CO}_3)_A(\text{OH})_{2-x-B-2A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Dans le but de les utiliser en catalyse hétérogène, le contrôle de l'incorporation de ces défauts est importante car ils peuvent grandement moduler l'activité catalytique de l'HAp pour une réaction donnée (test de conversion du MBOH, Chapitre 2).

1.1.3 Solubilité des phosphates de calcium

Comme mentionné par Brown *et al.* en 1962 dans une étude sur les relations physico-chimiques entre l'OCP et l'HAp, "*a comparative study of the chemical reactivities and solubilities of OCP [and] HAp [...] is one of the more promising means for gaining an understanding of the properties of biological and other cryptocrystalline apatite calcium phosphates*" [74]. La solubilité des différents CaPs a ainsi été largement étudiée dans le but de mieux comprendre, entre autres, leur précipitation compétitive.

1.1.3.1 Influence du pH sur la solubilité des CaPs

Les phosphates de calcium sont des solides ioniques souvent mentionnés comme peu solubles dans l'eau en raison de leur produit de solubilité faible devant 1 (TABLEAU 1.2). Ils sont en revanche très solubles en milieu acide [75]. En effet, la dissolution des CaPs libère des espèces acido-basiques en solution aqueuse comme PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , HO^- et H_2O qui peuvent réagir avec l'eau ou ses ions oxoniums et hydroxydes suivant les équilibres :



dont les constantes d'équilibre à 37 °C valent $K_e = 10^{-13.6}$ pour l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau (1.2) et $K_{a3} = 10^{-2.20}$, $K_{a2} = 10^{-7.17}$ et $K_{a1} = 10^{-12.3}$ pour les équilibres acido-basiques (1.3) avec $x = 3, 2$ et 1 , respectivement. En vertu du principe de Le Chatelier, si une solution aqueuse contenant une suspension d'un CaP à l'équilibre est acidifiée, la protonation des espèces phosphatées et des ions hydroxydes entraînerait un déplacement d'équilibre du système dans le sens de la dissolution. Le tracé des isothermes de solubilité rend parfaitement compte de l'augmentation de la solubilité des CaPs avec la diminution du pH (FIGURE 1.4) [76–78]. Ces dernières reposent sur la détermination des concentrations en calcium et en espèces phosphatées en fonction du pH à l'équilibre de dissolution à partir des produits de solubilité à une température donnée (TABLEAU 1.2). On remarque sur la FIGURE 1.4 que l'HAp est le phosphate de calcium

le moins soluble dans l'eau sur une large gamme de pH, et en particulier à pH physiologique et à pH basique, tandis que le DCPA est le moins soluble d'entre eux à pH < 4,5.

TABLEAU 1.2 – Équilibres de dissolution des CaPs dans l'eau et produits de solubilité associés à 37 °C (TABLEAU 1.1). La solubilité de l'ACP est prise comme celle de la phase β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ qui a une structure proche [79]. Il est à noter que l'équilibre de dissolution de l'OCP n'est pas défini dans la littérature pour l'équilibre $\text{OCP}_{(s)} \rightleftharpoons 4 \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}_{(aq)} + \text{HPO}_4^{2-}_{(aq)} + \frac{5}{2} \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ car, historiquement, la structure de l'OCP a longtemps été considérée comme la répétition du motif $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot \frac{5}{2} \text{H}_2\text{O}$ et non $\text{Ca}_4(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{5}{2} \text{H}_2\text{O}$ [26, 80].

Équilibre de dissolution	K_s	Référence
$\text{HAp}_{(s)} \rightleftharpoons 5 \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + 3 \text{PO}_4^{3-}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$	$10^{-58,6}$	[81]
$\text{ACP}_{(s)} \rightleftharpoons 3 \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}_{(aq)}$	$10^{-29,5}$	[79]
$\text{OCP}_{(s)} \rightleftharpoons 4 \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + 3 \text{PO}_4^{3-}_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$10^{-48,7}$	[80]
$\text{DCPD}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}_{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$10^{-6,56}$	[82]
$\text{DCPA}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}_{(aq)}$	$10^{-7,03}$	[83]

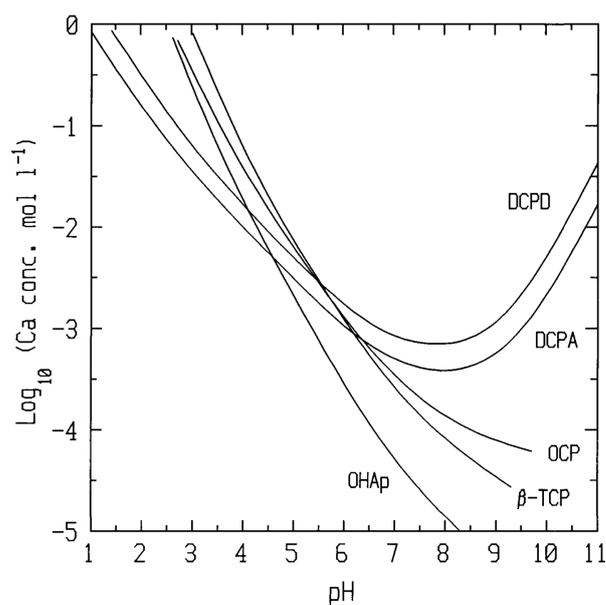


FIGURE 1.4 – Isothermes de solubilité $\log([\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}) = f(\text{pH}_{\text{eq}})$ pour différents CaPs : HAp (notée OHAp), β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ayant une structure proche de l'ACP (noté β -TCP), OCP, DCPD et DCPA à 37 °C. Cette figure est extraite d'un chapitre du livre d'Elliott [76].

1.1.3.2 Influence des défauts cristallographiques sur la solubilité de l'HAp

La présence de défauts cristallographiques dans l'HAp déstabilise sa structure ce qui favorise sa dissolution. En ce sens, Okazaki *et al.* ont montré que plus l'HAp est riche en carbonates et en hydrogénophosphates, plus sa cristallinité est faible et sa solubilité semble élevée [84]. La quantification de cette dernière est rendue possible par le concept de "*metastable equilibrium solubility*" qui peut être appliqué lorsque la vitesse de dissolution des cristaux est très supérieure devant celle de leur transformation en d'autres cristaux plus stables. Sur cette base, Hsu *et al.* et

Baig *et al.* ont pu déterminer des produits de solubilité apparents à 37 °C de l’HAp carbonatée (type B) en fonction du taux en carbonates [85,86] qui sont toujours supérieurs à celui de l’HAp stœchiométrique (TABLEAU 1.2). Ceci conforte l’augmentation de la solubilité de ce matériaux avec l’importance de sa défectuosité.

1.1.3.3 Une approche thermodynamique incomplète pour la compréhension de la précipitation compétitive des CaPs en système ouvert

En lien avec le paragraphe précédent, la solubilité d’un composé dépend de la stabilité relative de ses états solide et solvaté et on peut considérer que moins un CaP est soluble dans des conditions données, plus il sera stable. Les isothermes de solubilité sont ainsi largement mentionnées dans la littérature pour rendre compte de la précipitation compétitive des CaPs sous contrôle thermodynamique, *i.e.* conduisant majoritairement au produit le plus stable. Au regard de la FIGURE 1.4, il apparaît que le DCPA est le CaP le moins soluble en milieu acide ($\text{pH} < 4,5$) et l’HAp en milieu plus basique ($\text{pH} > 4,5$). Comme discuté par Vereecke et Lemaître, cette frontière de pH est par ailleurs susceptible de varier en fonction de certains paramètres du système comme la température et le rapport des concentrations en calcium et en espèces phosphatées (effet d’ion commun) [77]. L’existence de ces deux domaines de stabilité justifient les conditions de pH utilisées pour la synthèse du DCPA et de l’HAp discutées ci-dessus (voir section 1.1.1).

Ces isothermes de solubilité, en plus de ne pas être complètement intuitives pour étudier le phénomène de précipitation, ne permettent pas d’étudier la formation compétitive des CaPs pour des systèmes de synthèse ouverts, *i.e.* avec échange de matière, qui correspond cependant aux protocoles de synthèse couramment utilisés pour la précipitation des CaPs. En effet, pour un protocole nécessitant l’introduction au goutte à goutte d’une solution de calcium dans le réacteur contenant des espèces phosphatées (ou inversement), l’état d’équilibre que l’on peut définir après l’ajout de chaque goutte est toujours différent (déplacements d’équilibre successifs). L’objectif du Chapitre 1 est de développer un modèle thermodynamique permettant d’étudier la précipitation compétitive des CaPs en système ouvert et d’analyser les propriétés physico-chimiques des échantillons synthétisés dans ces conditions au regard de ce modèle.

1.2 Étude thermodynamique de la précipitation des CaPs en système ouvert

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l’objet d’un article dans la revue *CrystEngComm* accessible à l’adresse <https://doi.org/10.1039/D1CE00482D> [87]. La présente section propose une version en français adaptée de cette publication. Pour faciliter la lecture, elle rassemble les résultats rapportés dans cet article et dans la section *Supplementary Information* attenante et est allégée des éléments déjà mentionnés en début de chapitre.

1.2.1 Introduction

Les CaPs sont des matériaux employés ou étudiés dans divers domaines (médecine, géosciences, paléosciences, chimie, etc.) en raison de leur biocompatibilité et de leurs propriétés physico-chimiques (mécaniques, de surface, etc.). Comme discuté dans le rapport bibliographique du Chapitre 1, ils présentent des rapports Ca/P variés et certains peuvent être synthétisés par précipitation dans des conditions douces, *i.e.* dans l’eau et à température modérée (section 1.1.1). Parmi eux, on trouve l’HAp, l’ACP, l’OCP ainsi que le DCPD et le DCPA qui ont des rapports Ca/P compris entre 1,67 et 1,00 (TABLEAU 1.1). L’HAp est en particulier un matériau

d'intérêt majeur autant en raison de son implication dans la constitution des os et des dents que pour sa capacité à accommoder des défauts extrinsèques et lacunes (substitution cationique ou anionique) permettant de moduler ses propriétés (section 1.1.2). La grande versatilité de la composition de ce matériau en fait un bon candidat pour diverses applications dans le domaine médical (traitements dentaires [88, 89], ostéointégration [90], etc.), environnemental (assainissement des eaux usées et des sols contaminés par des métaux lourds [91, 92], etc.) et en sciences des matériaux (catalyse hétérogène [9, 93–95], etc.). Particulièrement, en catalyse hétérogène, il apparaît que la stœchiométrie de l'HAp a une influence importante sur ses propriétés acido-basiques [96–98]. La compréhension des mécanismes de formation des CaPs est ainsi nécessaire pour pouvoir développer des synthèses hautement sélectives en termes de composition de phases, d'incorporation de défauts et de propriétés texturales (morphologie, surface spécifique, etc.).

L'HAp est largement préparée par précipitation dans l'eau en système ouvert. Par exemple, dans le domaine de la biominéralisation, des techniques de diffusion de NH_3 ou OH^- ont été employées comme protocoles biomimétiques ou géomimétiques originaux [99–101] tandis que l'HAp synthétique est largement préparée par le simple ajout au goutte à goutte d'une solution de calcium dans un réacteur contenant des espèces phosphatées (ou *vice versa*). Ainsi, il apparaît que l'étude thermodynamique de la dissolution des CaPs en système fermé (isothermes de solubilité, FIGURE 1.4), souvent mentionnée pour justifier la formation du DCPA et de l'HAp respectivement en milieu acide et neutre/basique, n'est pas suffisante pour rendre compte de leur précipitation en système ouvert.

Le présent travail a pour but d'étudier l'influence de la thermodynamique sur la précipitation compétitive des CaPs. Dans le but de tenter de décorrélérer les aspects thermodynamiques et cinétiques, les synthèses au goutte à goutte en solution aqueuse à pH stationnaire ont été réalisées avec des températures relativement élevées ($> 37^\circ\text{C}$), des temps longs de réaction ($> 1\text{ h }30$) et des concentrations importantes en ions précurseurs ($> 0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). L'approche théorique et expérimentale de la précipitation dans ces conditions permet de rendre compte de l'influence de nombreux paramètres comme le pH, la température, le rapport des quantités de matière Ca^{2+}/P introduit dans le réacteur à la fin du goutte à goutte et l'ordre d'introduction des ions précurseurs dans le réacteur (noté $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ ou $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$) sur les caractéristiques des matériaux synthétisés « sous contrôle thermodynamique ». En particulier, il est discuté comment la modification de ces paramètres permet de moduler la morphologie de l'HAp sans avoir recours à l'utilisation de solvant organique ou d'additif [102–105]. D'un point de vue industriel, l'identification et la compréhension de tels liens entre les paramètres expérimentaux et les propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés est particulièrement recherchée [106–108].

L'intérêt de ce Chapitre 1 réside dans l'étude détaillée des aspects thermodynamiques de la précipitation des CaPs. Les aspects cinétiques seront quant à eux traités dans le Chapitre 2. Les matériaux synthétisés et discutés dans ce chapitre ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopies Raman et de fluorescence des rayons X (XRF), microscopie électronique à balayage (MEB) et physisorption de N_2 .

1.2.2 Matériels et méthodes

1.2.2.1 Synthèse des CaPs en réacteur ouvert

Les CaPs sont préparés par précipitation à l'aide d'un réacteur de synthèse automatisé (Optimax 1001 synthesis workstation, Mettler Toledo) qui permet le contrôle de nombreux paramètres comme le pH, la température et la vitesse d'ajout de la solution à introduire dans le réacteur (FIGURE 1.5). Les solutions de cations calcium et d'anions phosphate sont préparées en dissolvant 12,81 g du sel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, pureté $> 99,0\%$, $[\text{Ca}^{2+}]_0 = 0,22\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et 3,74 g du sel $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Acros Organics, pureté $> 99,9\%$, $[\text{P}]_0 = 0,13\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) dans 250 mL

d'eau ultra-pure. Deux voies de synthèse $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ et $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ sont envisagées en fonction de l'ordre d'introduction des solutions de cations calcium et d'anions phosphate dans le réacteur. Elles sont toutes les deux menées à $80\text{ }^\circ\text{C}$ (sauf exception) et avec un pH maintenu constant à 9,0, 6,5 et 4,2 lors du goutte à goutte. La procédure typique est détaillée ci-dessous pour une synthèse $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ à $80\text{ }^\circ\text{C}$ et pH 9,0.

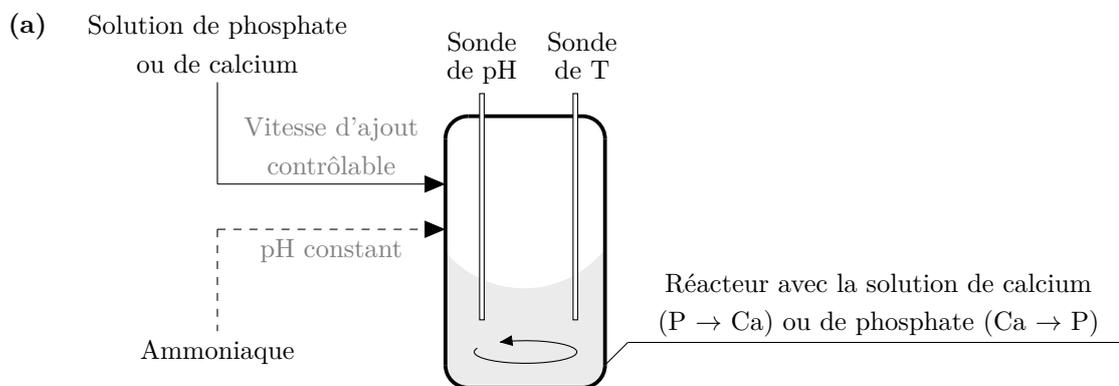


FIGURE 1.5 – Schéma (a) et photographie (b) du réacteur de synthèse automatisé utilisé pour la synthèse des CaPs.

Un volume de 200 mL de la solution de calcium est ajusté à pH 10 à température ambiante par l'ajout d'ammoniaque concentrée (Sigma Aldrich, 28 %) avant d'être introduit dans le réacteur puis maintenu sous une atmosphère inerte de N_2 . Cette solution basifiée est ensuite progressivement chauffée à $80\text{ }^\circ\text{C}$ ($5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sous agitation magnétique ($400\text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$). Comme la température a une influence sur la position des équilibres acido-basiques, le pH de la solution de calcium basifiée par NH_3 diminue avec l'augmentation de la température, jusqu'à 8,5 à $80\text{ }^\circ\text{C}$ (zone 1, FIGURE 1.6). Le pH est donc automatiquement réajusté à 9,0 par l'ajout asservi d'ammoniaque concentrée (zone 2, FIGURE 1.6). En fonction du rapport des quantités de matière finales introduites Ca^{2+}/P choisi, de 1,67 ou 1,50, un volume approprié de la solution d'anions phosphate, préalablement dégazée par bullage de N_2 pendant 15 minutes et ajustée à pH 10 par l'ajout d'ammoniaque concentrée, est introduit au goutte à goutte dans le réacteur avec une vitesse prédéfinie de $2,2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ via une seringue automatisée. Durant cette étape d'ajout, le pH est maintenu constant à $\text{pH } 9,0 \pm 0,2$ par l'ajout automatisé d'ammoniaque concentrée (zone 3, FIGURE 1.6). Il est à noter que le pH est généralement plus facile à maintenir constant pendant cette étape pour la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ que pour la voie inverse $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ en raison du pouvoir tampon plus important de la solution d'anions phosphate par rapport à celle de calcium (FIGURE 1.7).

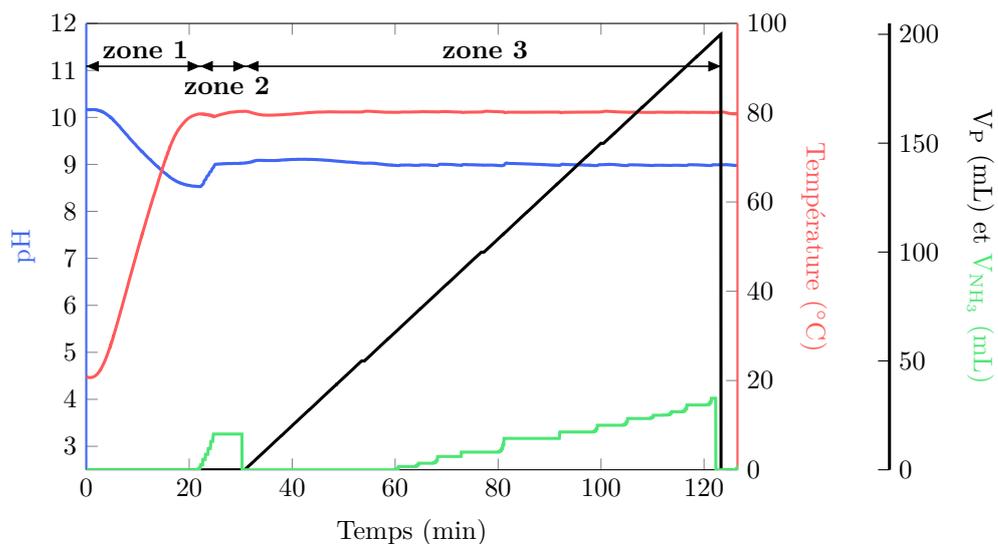


FIGURE 1.6 – Profil de pH lors d'une synthèse à pH 9,0 et 80 °C et suivant la voie de synthèse P → Ca (échantillon 1, TABLEAU 1.6). Les différentes zones correspondent à (1) l'étape de montée en température de la solution de calcium dans le réacteur, (2) l'étape d'ajustement du pH à 9,0 par introduction d'une solution d'ammoniaque concentrée et (3) l'étape d'ajout de la solution d'anions phosphate dans le réacteur à une vitesse de 2,2 mL·min⁻¹ avec maintien du pH à 9,0.

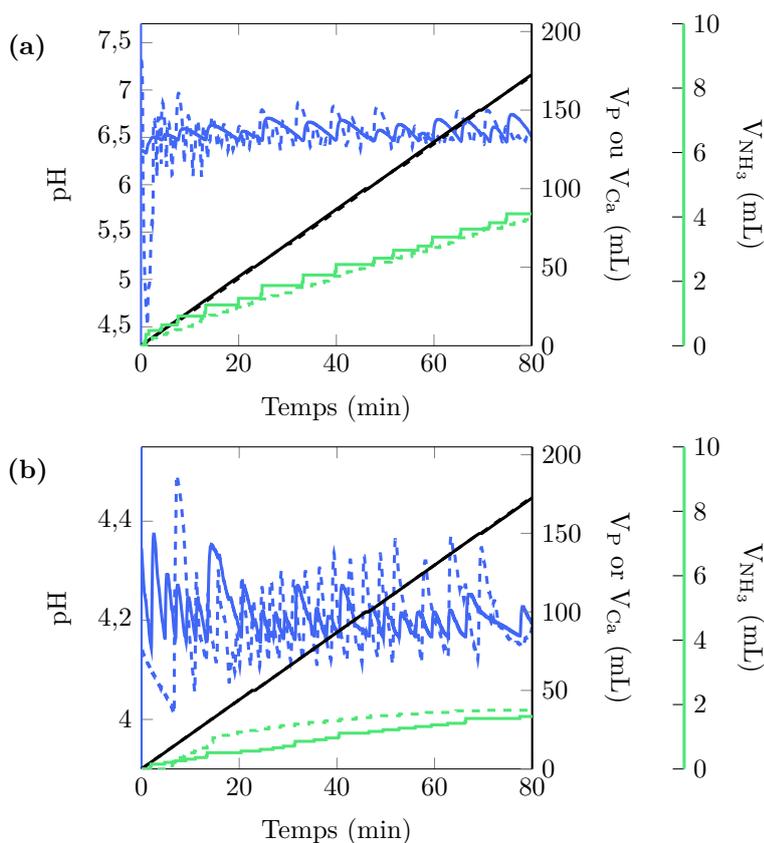


FIGURE 1.7 – Profils de pH pour des synthèses réalisées à pH 6,5 (a) et 4,2 (b) et 80 °C suivant les voies Ca → P (traits pleins) et P → Ca (traits pointillés) durant l'étape d'ajout.

Dans certains cas, une fois l'addition terminée, une étape de maturation de 2 h ou 15 h à 80 °C et pH constant est ajoutée. La température du milieu réactionnel est finalement ramenée à 20 °C en quelques minutes par le réacteur de synthèse automatisé. Dans la plupart des cas, les précipités blancs ainsi formés sont récupérés par centrifugation (8500 tours·min⁻¹) et lavés 3 fois à l'eau distillée pour retirer les molécules d'ammoniac ainsi que les ions ammonium et nitrate. La pâte humide ainsi obtenue est ensuite placée sur un verre de montre et laissée à sécher à température ambiante pendant 12 h environ avant d'être finement broyée dans un mortier en agate. Dans le cas des échantillons préparés à pH 4,2 et discutés en section 1.2.4.2, les précipités sont récupérés par filtration Büchner et lavés rapidement à l'eau distillée pour éviter des changements de phases possiblement induits par les lavages.

1.2.2.2 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes sur poudre ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE équipé d'un tube à rayons X en cuivre (source des rayons X, $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$ et $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha_2} = 1,54439 \text{ \AA}$) et d'un détecteur LynxEye. Les diffractogrammes ont été acquis par pas de 0,02° dans la région des 2θ 8–90° pour la diffraction aux hauts angles. Pour la diffraction aux bas angles, une lame a été ajoutée à l'appareil de mesure pour limiter la saturation du détecteur par réception directe du faisceau de rayons X incident et les diffractogrammes sont acquis par pas de 0,02° dans la région des 2θ 1–6°. L'indexation des raies de diffraction pour les CaPs (HAp, OCP, DCPD et DCPA) dans la zone des 2θ 0–22° qui est la plus discriminante est indiquée dans le TABLEAU 1.3.

TABLEAU 1.3 – Indexation de quelques raies de diffraction des CaPs extraite de la base de données *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) : HAp (fiche 00–009–0432), OCP (fiche 00–026–1056), DCPD (fiche 00–009–0077) et DCPA (fiche 00–009–0080).

HAp			OCP			DCPD			DCPA		
2θ (°)	(h k l)	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	(h k l)	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	(h k l)	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	(h k l)	d_{hkl} (Å)
10.82	(1 0 0)	8,17	4.72	(0 1 0)	18,7	11.68	(0 2 0)	7,57	13.12	(0 1 0)	6,74
			9.44	(0 2 0)	9,36						
			9.77	(1 1 0)	9,05						
			14.51	(1 -2 0)	6,1						
			16.04	(-1 0 1)	5,52						
16.84	(1 0 1)	5,26	16.35	(0 2 1)	5,42	17.98	(-1 1 1)	4,93	16.31	(1 0 0)	5,43
			17.00	(1 -1 1)	5,21						
			17.37	(-1 1 1)	5,10						
			18.41	(1 -3 0)	4,82						
18.78	(1 1 0)	4,72	18.84	(0 -3 1)	4,71	20.93	(0 2 1)	4,24	17.76	(0 -1 1)	4,99
			18.99	(0 4 0)	4,67						
			19.65	(0 3 1)	4,51						
			19.75	(-1 2 1)	4,49						
			20.67	(1 3 1)	4,29						
21.82	(2 0 0)	4,07	21.60	(2 3 0)	4,11	20.26	(-1 0 1)	4,38	20.79	(1 -2 0)	4,27

1.2.2.3 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman sur poudre ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Kaiser Optical équipé d'un détecteur *charge coupled device* (CCD) et d'un laser de longueur d'onde $\lambda = 785$ nm (paramètres d'acquisition : P = 12 ou 25 mW, résolution = 4 cm^{-1} , temps d'accumulation par scan = 30 s, 30 scans par spectre). Pour les échantillons faiblement cristallisés, une puissance de 25 mW au lieu de 12 mW a été utilisée pour améliorer le rapport signal sur bruit, sans observation notable de leur dégradation. L'attribution des bandes vibrationnelles Raman pour

TABLEAU 1.4 – Attribution des bandes Raman associées aux modes de vibration des groupes phosphates et hydrogénophosphate dans les CaPs [109–112]. Pour l'HAp, deux contributions à 1011 et 879 cm^{-1} sont susceptibles d'être observées si celle-ci présente des défauts du type HPO_4^{2-} .

	HAp	ACP	OCP	DCPD	DCPA
$\nu_3(\text{PO}_4)$ et $\nu_3(\text{HPO}_4)$ modes d'élongation				1132	1131
		1118	1112 HPO_4^{2-}	1119	
					1094
	1077		1079	1079	
	1064			1061	
	1057		1052 PO_4^{3-}		
	1048	1050	1048 PO_4^{3-}		
	1041				
$\nu_1(\text{PO}_4)$ et $\nu_1(\text{HPO}_4)$ modes d'élongation	1034		1036 PO_4^{3-}		
	1029		1027 PO_4^{3-}		
	1011 HPO_4^{2-}		1011 HPO_4^{2-}		
			1005 HPO_4^{2-}	986	988
	964–961		966 PO_4^{3-} 959 PO_4^{3-}		
		951			
[P—OH] modes d'élongation dans HPO_4^{2-}	920		916		
	879		874	878	900
$\nu_4(\text{PO}_4)$ et $\nu_4(\text{HPO}_4)$ modes de déformation	614		619 PO_4^{3-}		
	607		609 PO_4^{3-}		
	591	594	591 PO_4^{3-}	588	588
	580		577		574
			556 HPO_4^{2-}		563
			523 HPO_4^{2-}	525	
$\nu_2(\text{PO}_4)$ et $\nu_2(\text{HPO}_4)$ modes de déformation	448	451	451 PO_4^{3-}		
	433		427 PO_4^{3-}		
		419			420
			409 HPO_4^{2-}	411	
			353 HPO_4^{2-}	381	394

les CaPs (HAp, ACP, OCP, DCPD et DCPA) dans la région énergétique 1150–350 cm^{-1} est indiquée dans le TABLEAU 1.4.

1.2.2.4 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage avec canon à émission de champ a été utilisée pour observer la morphologie des matériaux synthétisés. Des images à haute résolution ont été obtenues avec un microscope Hitachi SU-70. Les poudres ont été fixées sur un support en alumine à l'aide d'un ruban adhésif en carbone et ont été observées à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires sans aucun enrobage métallique. L'emploi d'une faible tension d'accélération de 1 kV a été choisi afin de prévenir les effets de charge des CaPs isolants et la distance de travail était comprise entre environ 10 et 15 nm.

1.2.2.5 Physisorption de N_2

Les mesures de physisorption de N_2 ont été réalisées sur un instrument BELSORB-max (BEL Japan) à 77 K après. Les échantillons analysés ont été préalablement traités sous vide à 140 °C pendant environ 12 h et leur surface spécifique (SSA) a été estimée par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) dans le domaine $0,05 < P_{\text{N}_2}/P_{\text{N}_2, \text{sat}} < 0,30$ avec P_{N_2} la pression partielle d'adsorbat à l'équilibre et $P_{\text{N}_2, \text{sat}}$ la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à 77 K.

1.2.2.6 Spectroscopie de fluorescence des rayons X

Les rapports globaux Ca/P des poudres synthétisées ont été déterminés *via* un protocole quantitatif de XRF. Afin d'éviter les effets de matrice et de taille de grain, tous les échantillons ont d'abord été fondus en perles qui ont ensuite été analysées par un fluorimètre à rayons X Epsilon 3xl (Panalytical) équipé d'un tube à rayons X en argent opérant sous atmosphère d'hélium, suivant deux conditions : 12 kV–15 μA pendant 120 s pour l'analyse du calcium et 10 kV–30 μA pendant 120 s pour celle du phosphore. Les perles sont préparées en mélangeant

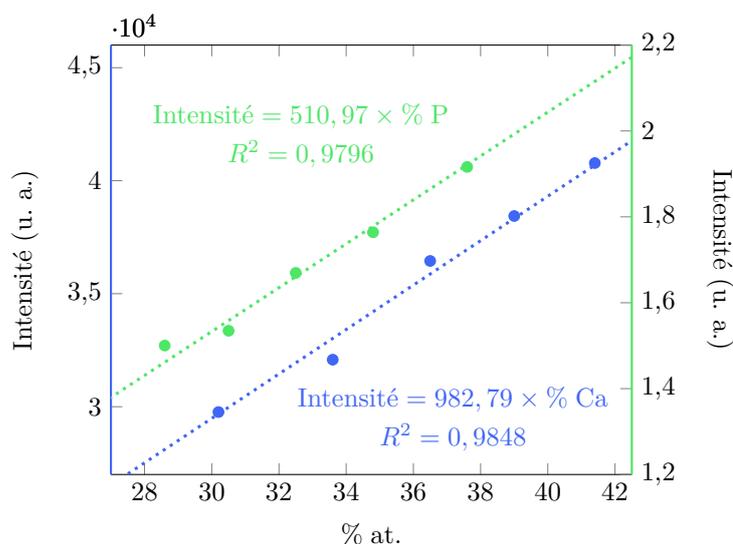


FIGURE 1.8 – Droites d'étalonnage pour la quantification par XRF du calcium et du phosphore dans les échantillons synthétisés (lignes pointillées), obtenues *via* l'analyse de mélanges mécaniques de compositions connues (points).

environ 0,114 g d'échantillon, 1,231 g d'un agent fondant ($\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) permettant d'abaisser

la température de fusion des CaPs et 0,019 g d'un agent anti-mouillant (LiBr) dans un creuset en platine. L'ensemble est chauffé à 1050 °C pendant 25 min dans un four à fusion (LeNeo fluxer, Claisse). Des courbes de calibration ont été préalablement réalisées à partir de perles issues de mélanges mécaniques des précurseurs $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ utilisés pour la synthèse des matériaux (FIGURE 1.8). Leurs proportions relatives dans les mélanges mécaniques ont été choisies de sorte à préparer des échantillons de référence avec des rapports Ca/P encadrant ceux des CaPs synthétisés (TABLEAU 1.1).

1.2.3 Modèle thermodynamique adapté au réacteur de synthèse automatisé

Comme indiqué dans la section 1.2.2.1, les échantillons discutés dans ce chapitre ont été obtenus à l'aide d'un réacteur de synthèse automatisé permettant de différencier deux voies de synthèse, $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ et $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$. Durant l'étape d'ajout, ces deux voies impliquent des effets d'ion commun et des déplacements d'équilibres successifs différents dont la thermodynamique est rapportée dans ce chapitre. Ce système expérimental à l'avantage majeur de permettre de conduire la précipitation des CaPs à pH constant durant l'étape d'ajout, ce qui n'est pas possible avec les techniques par diffusion de NH_3 ou OH^- qui impliquent un gradient de pH hors équilibre [99,101]. Une méthodologie basée sur des concepts de chimie des solutions aqueuses est proposée afin d'aider à la compréhension de la précipitation compétitive des CaPs en système ouvert (synthèse au goutte à goutte) et à l'identification des paramètres de synthèse ayant une influence prépondérante sur les caractéristiques des matériaux synthétisés.

1.2.3.1 Différenciation thermodynamique entre les voies $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ et $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$: l'effet d'ion commun

L'impact de l'ordre d'introduction des ions précurseurs dans le réacteur sur les processus de précipitation et les propriétés structurales des produits obtenus sous contrôle thermodynamique est analysé. Pour cela, la méthodologie mise en place propose de prédire le CaP le plus stable au début de l'étape d'ajout (FIGURE 1.9).

Un précipité se forme spontanément en solution aqueuse à la température T si la solution considérée est suffisamment riche en ions précurseurs pour satisfaire le critère impliquant le rapport de sursaturation $S \geq 1$ que l'on peut également écrire $Q > K_s$ (force motrice thermodynamique) avec Q le quotient de réaction de précipitation caractéristique de la solution considérée et K_s le produit de solubilité de la phase susceptible de se former à T. Ainsi, au début de l'étape d'ajout pour la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$, la concentration minimale en calcium $[\text{Ca}^{2+}]_{min}$, à introduire pour précipiter l'HAp dans le réacteur contenant la solution d'anions phosphate à la concentration $[\text{PO}_4^{3-}]_r$, doit vérifier l'équation :

$$Q = a(\text{Ca}^{2+})_{min}^5 a(\text{PO}_4^{3-})_r^3 a(\text{OH}^-)_r = \gamma_{2\pm}^5 \gamma_{3\pm}^3 \gamma_{\pm} \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{min}^5 [\text{PO}_4^{3-}]_r^3 [\text{OH}^-]_r}{(c^\circ)^9} = K_s^{\text{HAp}} \quad (1.4)$$

avec γ_{\pm} , $\gamma_{2\pm}$ et $\gamma_{3\pm}$ les coefficients d'activité associés respectivement aux espèces OH^- , Ca^{2+} et PO_4^{3-} et calculés *via* l'équation de Davies qui dérive de la théorie de Debye-Hückel, $[\text{OH}^-]_r$ la concentration initiale en ions hydroxyde dans le réacteur et c° la concentration standard de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'HAp précipite spontanément dans ces conditions si la concentration en calcium introduite dans le réacteur est au minimum de :

$$[\text{Ca}^{2+}]_{min} = \frac{1}{\gamma_{2\pm}} \left(\frac{K_s^{\text{HAp}} (c^\circ)^9}{\gamma_{3\pm}^3 [\text{PO}_4^{3-}]_r^3 \gamma_{\pm} [\text{OH}^-]_r} \right)^{\frac{1}{5}} \quad (1.5)$$

Les paramètres $[\text{OH}^-]_r$, $[\text{PO}_4^{3-}]_r$, γ_{\pm} , $\gamma_{2\pm}$ et $\gamma_{3\pm}$ dépendent du pH de la solution dans le réacteur. L'équation (1.5) et la FIGURE 1.9a rendent compte du fait que moins la solution d'anions phosphate est basique, plus la concentration minimum en calcium à introduire dans cette dernière pour précipiter l'HAp est élevée.

De la même façon, pour l'autre voie de synthèse $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$, la concentration minimale en espèces phosphatées $[\text{P}]_{\min} = [\text{H}_3\text{PO}_4]_{\min} + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\min} + [\text{HPO}_4^{2-}]_{\min} + [\text{PO}_4^{3-}]_{\min}$, à introduire pour précipiter l'HAp dans le réacteur contenant la solution de calcium à la concentration $[\text{Ca}^{2+}]_r$, doit vérifier l'équation :

$$Q = a(\text{Ca}^{2+})_r^5 a(\text{PO}_4^{3-})_{\min}^3 a(\text{OH}^-)_r = \gamma_{2\pm}^5 \gamma_{3\pm}^3 \gamma_{\pm} \frac{[\text{Ca}^{2+}]_r^5 [\text{PO}_4^{3-}]_{\min}^3 [\text{OH}^-]_r}{(c^o)^9} = K_s^{\text{HAp}} \quad (1.6)$$

Par conséquent, l'HAp précipite spontanément suivant cette voie de synthèse si la concentration en espèces phosphatées introduite dans le réacteur est au minimum de :

$$[\text{P}]_{\min} = \frac{1}{n\gamma_{3\pm}} \left(\frac{K_s^{\text{HAp}} (c^o)^9}{\gamma_{2\pm}^5 [\text{Ca}^{2+}]_r^5 \gamma_{\pm}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.7)$$

avec $n = [\text{PO}_4^{3-}]/[\text{P}]$ la fraction molaire en ions phosphate. La même approche a été appliquée pour prédire les conditions minimales de précipitation des autres CaPs. La dépendance en pH des concentrations $[\text{P}]_{\min}$ et $[\text{Ca}^{2+}]_{\min}$ a été tracée en FIGURE 1.9 pour une température de réaction de 80 °C à partir des données thermodynamiques (produits de solubilité et constantes d'acidité) extrapolées à cette température (TABLEAU 1.5). On peut remarquer que les courbes

TABLEAU 1.5 – Équilibres de solubilité et acide-base utilisés dans la modélisation de la précipitation compétitive des CaPs ainsi que leur produit de solubilité ou constante d'acidité associé à 37 et 80 °C.

Équilibre de dissolution ^a	K_s^{CaP} (37 °C)	K_s^{CaP} (80 °C)
$\text{HAp}_{(s)} \rightleftharpoons 5 \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + 3 \text{PO}_{4(aq)}^{3-} + \text{OH}_{(aq)}^-$	$10^{-58.6}$	$10^{-59.6}$
$\text{ACP}_{(s)} \rightleftharpoons 3 \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{PO}_{4(aq)}^{3-}$	$10^{-29.5}$	$10^{-31.0}$
$\text{OCP}_{(s)} \rightleftharpoons 4 \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + 3 \text{PO}_{4(aq)}^{3-} + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$10^{-48.7}$	$10^{-49.5} - 10^{-52.5}$
$\text{DCPD}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + \text{HPO}_{4(aq)}^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$10^{-6.56}$	$10^{-7.00}$
$\text{DCPA}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + \text{HPO}_{4(aq)}^{2-}$	$10^{-7.03}$	$10^{-7.40}$
Équilibre acide-base ^b	K_a (37 °C)	K_a (80 °C)
$\text{H}_3\text{PO}_{4(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_{4(aq)}^{2-} + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$	$K_{a3} = 10^{-2.20}$	$10^{-2.37}$
$\text{H}_2\text{PO}_{4(aq)}^{2-} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HPO}_{4(aq)}^{2-} + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$	$K_{a2} = 10^{-7.17}$	$10^{-7.09}$
$\text{HPO}_{4(aq)}^{2-} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{PO}_{4(aq)}^{3-} + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$	$K_{a1} = 10^{-12.3}$	$10^{-11.9}$
$2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{OH}_{(aq)}^- + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$	$K_e = 10^{-13.6}$	$10^{-12.6}$

^a Les produits de solubilité des CaPs ont été extraits et/ou extrapolés de la littérature [80–83]. Il est important de noter que pour l'ACP, le produit de solubilité considéré dans ce chapitre est celui associé à la phase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ayant une structure proche [79].

^b Les constantes d'acidité à 80 °C impliquant les espèces phosphatées ont été extrapolées à partir des données d'enthalpie standard de réaction de l'étude de Rard et Wolery [113] en appliquant l'approximation d'Ellingham.

ont une allure similaire à celle des isothermes de solubilité de la FIGURE 1.4, bien qu'elles

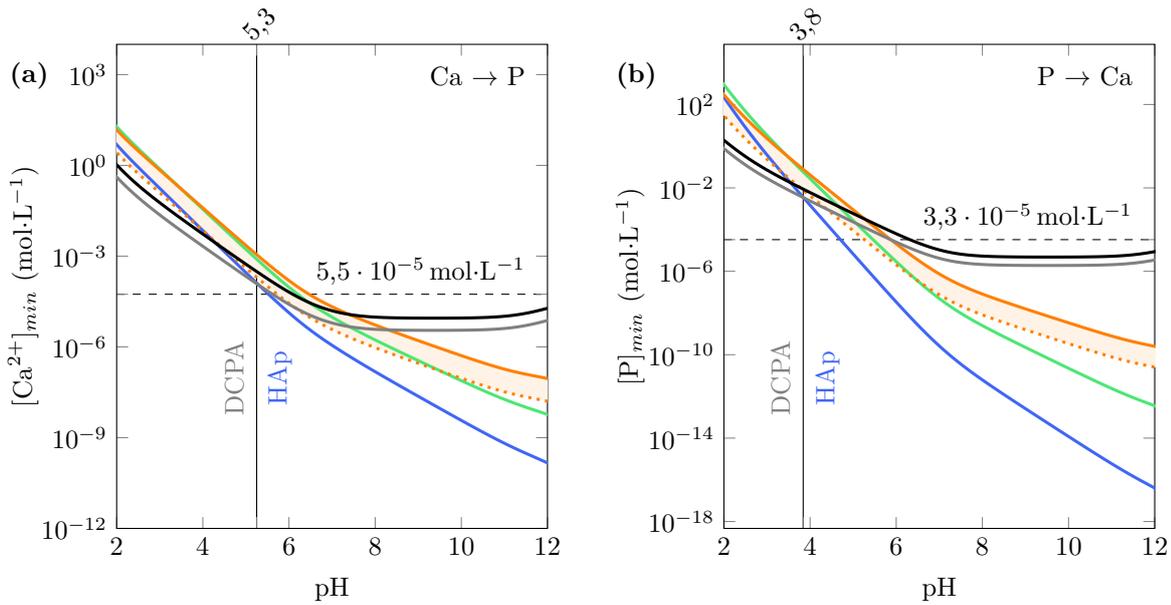


FIGURE 1.9 – Courbes thermodynamiques indiquant la concentration minimale en précurseur à introduire initialement dans le réacteur pour les voies de synthèse $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ (a) et $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ (b) pour faire précipiter les CaPs à 80 °C : HAp (bleu), ACP (vert), OCP (orange), DCPD (noir), DCPA (gris). Paramètres de modélisation (section 1.2.2.1) : $[\text{P}]_r = 0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (équation 1.5) et $[\text{Ca}^{2+}]_r = 0,22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (équation 1.7). Pour l'OCP, une zone est indiquée pour tenir compte de l'incertitude relativement importante sur son produit de solubilité extrapolé à 80 °C (TABLEAU 1.5). Les concentrations spécifiées $[\text{Ca}^{2+}] = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{P}] = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ correspondent approximativement à celles dans le réacteur après qu'une goutte de la solution de calcium ($\text{Ca} \rightarrow$) ou d'anions phosphate ($\text{P} \rightarrow \text{Ca}$) y ait été ajoutée.

n'aient pas la même signification. Dans des conditions données, le CaP le plus stable est celui qui requiert la plus faible concentration en précurseurs pour précipiter spontanément. Ainsi, c'est l'HAp, constituée de groupements phosphate, qui est prédite comme le produit thermodynamique au début des deux voies de synthèse $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ (FIGURE 1.9a) et $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ (FIGURE 1.9b) réalisées en milieux basiques, neutres et légèrement acides. Lorsque l'étape d'ajout a lieu dans des conditions plus acides, c'est le DCPA, constitué de groupements hydrogénophosphate, qui est prédit comme le CaP le plus stable en début de synthèse à 80 °C. Il est intéressant de noter que cette modélisation prévoit une différenciation thermodynamique au début des synthèses $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ et $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ que l'on peut observer par un décalage de la frontière de stabilité DCPA/HAp de 1,5 unités de pH entre les deux voies ($\text{Ca} \rightarrow \text{P}$: pH 5,3 et $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$: pH 3,8). Une telle influence de l'ordre d'introduction des précurseurs en conditions acides n'a jamais été rapportée dans la littérature, à notre connaissance.

1.2.3.2 Influence de la température

L'influence de la température sur la précipitation compétitive des CaPs dans l'eau a été étudiée en comparant les fonctions $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{min}} = f(\text{pH})$ et $[\text{P}]_{\text{min}} = f(\text{pH})$ calculées à 37 (FIGURE 1.10) et 80 °C (FIGURE 1.9). Sachant que le DCPA et l'HAp restent les CaPs les plus stables au début des synthèses à 37 °C, seules leurs fonctions sont tracées en FIGURE 1.10. Une baisse de la température de 80 à 37 °C entraîne une légère augmentation des produits de solubilité des CaPs (TABLEAU 1.5). Cela se traduit par la nécessité d'introduire des concentrations en précurseur

légèrement supérieures pour faire précipiter spontanément le DCPA et l'HAp lorsque la température du milieu diminue (équations (1.5) et (1.7), FIGURE 1.10). En accord avec les conclusions de Vereecke et Lemaître, l'emploi d'une température de réaction élevée est thermodynamiquement favorable à la stabilité du DCPA sur une plus large gamme de pH [77]. La frontière de stabilité DCPA/HAp est en effet décalée vers des conditions moins acides d'environ 0,5 unité de pH pour les deux voies de synthèse lorsque la température du milieu diminue (FIGURE 1.10).

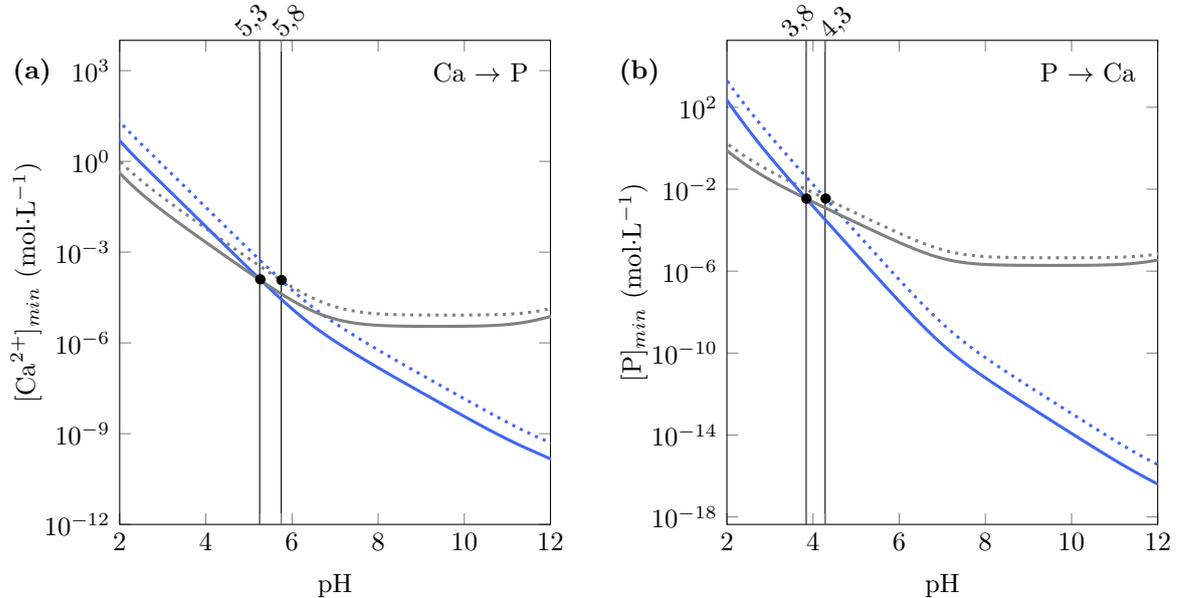


FIGURE 1.10 – Influence de la température sur la concentration minimale en précurseur à introduire dans le réacteur pour précipiter les produits thermodynamiques HAp (bleu) et DCPA (gris) au début des voies de synthèse $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ (a) et $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ (b) à 80 (traits pleins) et 37 °C (traits pointillés). La position des frontières de stabilité DCPA/HAp aux deux températures est indiquée par des lignes verticales et des points noirs.

1.2.3.3 Déplacements d'équilibre successifs : influence du rapport Ca^{2+}/P

À pH fixé, la précipitation des CaPs dans des solutions riches en anions phosphate ($\text{Ca} \rightarrow \text{P}$) ou en calcium ($\text{P} \rightarrow \text{Ca}$) peut être confrontée à des différences de stabilité avant la fin de l'ajout (section 1.2.3.1). En particulier, l'HAp est thermodynamiquement plus stable sur une plus large gamme de pH quand elle est précipitée dans une solution riche en cations calcium (FIGURE 1.9b) plutôt qu'en anions phosphate (FIGURE 1.9a). Cette prédiction est en accord avec son rapport Ca/P élevé intrinsèque qui en fait le matériau le plus riche en calcium parmi les CaPs (TABLEAU 1.1). Durant l'étape d'ajout, les concentrations $[\text{Ca}^{2+}]_r$ ($\text{P} \rightarrow \text{Ca}$) et $[\text{P}]_r$ ($\text{Ca} \rightarrow \text{P}$) dans le réacteur diminuent en raison de la précipitation des CaPs et de la dilution du milieu réactionnel. En prenant en compte ces effets, il est possible, à partir des équations (1.5) et (1.7), de déterminer l'évolution des courbes $[\text{Ca}^{2+}]_{\min} = f(\text{pH})$ et $[\text{P}]_{\min} = f(\text{pH})$ en fonction de l'avancée de l'étape d'ajout pour les deux voies de synthèse et donc l'évolution de la frontière de stabilité DCPA/HAp au cours du processus de précipitation en système ouvert (FIGURE 1.11). On observe que le pH associé à cette frontière est modifié au cours de l'étape d'ajout pour les deux voies de synthèse. Pour la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ à 80 °C, partant d'un pH de 5,3 (FIGURE 1.9a), le pH de cette frontière diminue avec l'avancée de l'étape d'ajout et la diminution de la concentration $[\text{P}]_r$ (courbe en pointillés en FIGURE 1.11). Une évolution opposée du pH

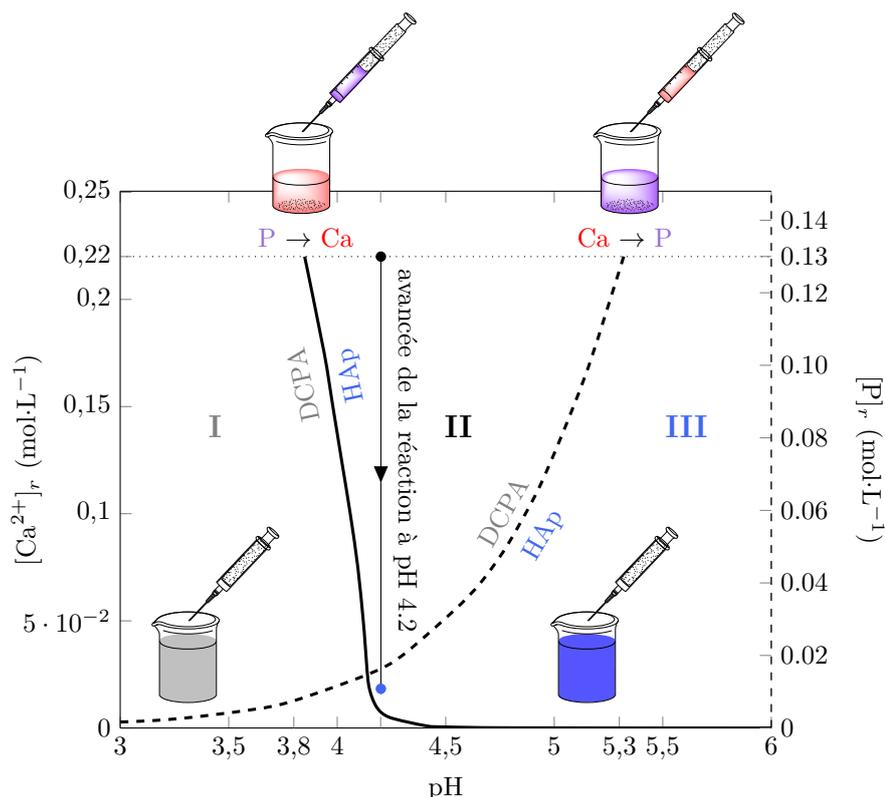


FIGURE 1.11 – Évolution de la frontière de stabilité durant l'étape d'ajout pour les voies de synthèse $P \rightarrow Ca$ (trait plein) et $Ca \rightarrow P$ (trait pointillé) à 80 °C. Les régions I et III correspondent respectivement aux zones de stabilité du DCPA et de l'HAp quelle que soit la voie de synthèse utilisée. La région II est une région de différenciation thermodynamique entre les voies $Ca \rightarrow P$ et $P \rightarrow Ca$ pour lesquelles le DCPA et l'HAp sont, respectivement, les CaPs les plus stables au début de l'étape d'ajout. La quatrième région que l'on peut observer est thermodynamiquement inaccessible dans les conditions opératoires mises en place dans ce chapitre. Les points noir et bleu indiquent respectivement le début et la fin de l'étape d'addition pour les synthèses réalisées à pH 4,2 constant (flèche verticale) et supposées sous contrôle thermodynamique. Il est important de noter qu'à la fin de l'étape d'ajout à pH 4,2, les concentrations $[Ca^{2+}]_r$ et $[P]_r$ sont différentes de 0 en raison de la solubilité non négligeable de l'HAp dans ces conditions. La ligne horizontale en pointillés indique les concentrations de départ dans le réacteur (section 1.2.2.1).

est observée pour la voie inverse $P \rightarrow Ca$ avec la diminution de la concentration $[Ca^{2+}]_r$ (courbe en trait plein en FIGURE 1.11). Les régions I et III de la FIGURE 1.11 définissent les conditions expérimentales pour lesquelles, l'ordre d'introduction des ions précurseurs n'a pas d'influence sur la nature du produit thermodynamique, *i.e.* le DCPA (région I) ou l'HAp (région III). Au contraire, une différenciation thermodynamique est observée en région II où l'HAp est prédite comme le CaP le plus stable au début de la voie $P \rightarrow Ca$ (côté droit de la frontière en trait plein, FIGURE 1.11) et le DCPA au début de la voie $Ca \rightarrow P$ (côté gauche de la frontière en pointillés, FIGURE 1.11). Cette différenciation est observée entre pH 3,8 et 5,3 au début de la réaction et diminue progressivement avec l'avancée de l'étape d'ajout jusqu'à disparaître (pH 4,1) à la fin de cette dernière, quand le rapport final des quantités de matière Ca^{2+}/P choisi est atteint. Quand la précipitation est réalisée dans la région II, la nature des produits thermodynamiques est susceptible d'évoluer avec une transition DCPA \rightarrow HAp (hydrolyse, région II \rightarrow III) pour la

voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ et la transition inverse $\text{HAp} \rightarrow \text{DCPA}$ (déshydratation, région II \rightarrow I) pour la voie inverse $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$.

Sur la base du modèle proposé dans ce chapitre, pour des synthèses sous contrôle thermodynamique, les phases OCP et DCPD ne sont jamais attendues quels que soient le pH, la température ou l'ordre d'introduction des ions précurseurs choisis. La formation de ces matériaux métastables dans l'eau ne peut donc résulter que de synthèses sous contrôle cinétique, comme détaillé dans le Chapitre 2, ou nécessitant des conditions opératoires très différentes de celles utilisées dans le cadre de cette thèse. Par exemple, sachant que le pouvoir dissociant des solvants affecte grandement la solubilité des solides ioniques comme le DCPD [114], l'utilisation de solutions hydroalcooliques ou organiques pourrait être envisagée comme des milieux réactionnels alternatifs permettant de rendre l'OCP et/ou le DCPD stables en solution. Le manque de données thermodynamiques concernant les équilibres de solubilité des CaPs dans de tels milieux apparaît cependant comme une limite à l'application du modèle proposé.

1.2.4 Validation expérimentale du modèle de précipitation compétitive

Les CaPs considérés dans ce chapitre sont listés dans le TABLEAU 1.6. Ils ont été synthétisés

TABLEAU 1.6 – Conditions expérimentales appliquées lors de la synthèse des CaPs d'après le protocole présenté en section 1.2.2.1, phase(s) identifiée(s) par DRX et spectroscopie Raman, rapport Ca/P déterminé par XRF et SSA des échantillons référencés de 1 à 13. Toutes les expériences ont été menées avec une vitesse d'ajout de $2,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Réf.	pH	Voie	Rapport final Ca^{2+}/P	Mat. (h)	Phase(s)	Ca/P	SSA ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
1	9.0	$\text{P} \rightarrow \text{Ca}$	1,67	2	HAp	1,72	39
2			–	HAp	1,71	38	
3		$\text{Ca} \rightarrow \text{P}$	1,67	–	HAp	1,66	102
4 (37 °C)			1,67	2	HAp	1,65	195
5	6.5	$\text{P} \rightarrow \text{Ca}$	1,67	–	HAp	1,63	15
6 (37 °C)			1,67	–	HAp	1,52	122
7		$\text{Ca} \rightarrow \text{P}$	1,67	–	HAp	1,53	44
8			1,50	–	HAp	1,53	43
9	4.2	$\text{P} \rightarrow \text{Ca}$	1,67	2 (pH 7,0)	HAp	1,57	53
10			1,67	2	HAp/OCP	1,44	45
11		1,67	–	HAp/OCP	1,43	55	
12		$\text{Ca} \rightarrow \text{P}$	1,67	2	DCPA	1,04	< 2
13			1,67	15	HAp/DCPA	–	–

à pH constant et pour des conditions favorisant un contrôle thermodynamique de la précipitation afin d'évaluer la fiabilité du modèle décrit dans la section 1.2.2.1 précédente. Sur la base de ce modèle, trois conditions de pH ont été envisagées. À pH 9,0 et 6,5, l'HAp est prédite comme le produit thermodynamique quelle que soit la voie de synthèse (région III, FIGURE 1.11). À pH 4,2, une différenciation thermodynamique est anticipée avec la précipitation respective de l'HAp et du DCPA au début des synthèses $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ et $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ (région II, FIGURE 1.11). Pour promouvoir un contrôle thermodynamique, les synthèses sont menées à une relativement haute température de 80 °C et sur une longue période temporelle (vitesse d'addition lente de $2,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ soit environ 1 h 30 d'addition et éventuellement une étape de maturation). Sachant que les résultats de cette étude pourraient avoir un impact dans le domaine de la biominéralisation, deux synthèses ont

été menées à température physiologique de 37 °C. L'influence du rapport final des quantités de matière Ca^{2+}/P introduites à la fin de l'étape d'ajout a été étudiée à pH 6,5 pour la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ car la précipitation dans ces conditions est susceptible de conduire à une HAp déficiente en calcium [55].

1.2.4.1 Échantillons synthétisés à pH 9,0 et 6,5 sous contrôle thermodynamique (région III, Figure 1.11)

Précipitation de l'HAp. En accord avec le modèle prédictif, tous les échantillons synthétisés à pH 9,0 et 6,5 (échantillons 1–8, TABLEAU 1.6) présentent des diffractogrammes qui correspondent parfaitement à la phase d'HAp (FIGURE 1.12a, b). Cependant, la cristallinité des échantillons apparaît étonnamment impactée par l'ordre d'introduction des ions précurseurs. La largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies de diffraction permet d'apprécier la plus faible cristallinité des HAp préparées suivant la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ en comparaison de celles préparées suivant la voie inverse (FIGURE 1.12a, b, échantillon 7 *vs* 5 et 3 *vs* 2). Cette baisse de cristallinité peut, entre autres, s'expliquer par une diminution de la taille des cristallites, comme semblent l'indiquer les changements importants de SSA. En effet, en inversant l'ordre d'introduction des ions précurseurs dans le réacteur, la SSA augmente de 38 (échantillon 2) à $102 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (échantillon 3) pour les HAp préparées à pH 9,0 et de 15 (échantillon 5) à $44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (échantillon 7) pour celles synthétisées à pH 6,5 (TABLEAU 1.6). De la même façon, la plus grande FWHM des raies de diffraction observée pour les échantillons 4 et 6 obtenus à température physiologique, par rapport à celle des échantillons préparés à 80 °C, est attribuée à des particules d'HAp plus faiblement cristallisées (FIGURE 1.12a, b). En conséquence, il apparaît qu'une augmentation de la température de 37 à 80 °C entraîne une diminution de la SSA des matériaux de 195 à $102 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour ceux formés à pH 9,0 suivant la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ (échantillon 4 *vs* 3) et de 122 à $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour ceux précipités à pH 6,5 suivant la voie $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ (échantillon 6 *vs* 5). Ainsi pour un même temps de réaction, l'emploi d'une température élevée favorise un contrôle thermodynamique de la précipitation, ce qui tend à amener le système à son état le plus stable plus rapidement, *i.e.* avec des particules plus cristallisées dans le cas de la formation de l'HAp [115].

Stœchiométrie de l'HAp. Les HAp préparées à pH 9,0 et 6,5 présentent des rapports Ca/P allant de 1,72 à 1,52 (échantillons 1–8, TABLEAU 1.6). Le pH ainsi que l'ordre d'introduction des ions précurseurs ont une influence sur ce paramètre avec en particulier, la formation d'HAp déficientes en calcium ($\text{Ca}/\text{P} < 1,67$). La formule $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, présentée dans la section 1.1.2, permet de rendre compte de la sous-stœchiométrie de tels matériaux [31]. La présence de défauts HPO_4^{2-} dans la structure apatitique est responsable des bandes Raman observées à 879, 920 et 1011 cm^{-1} et attribuées aux modes d'élongation $[\text{P}-\text{OH}]$ et $\nu_1(\text{HPO}_4)$ (TABLEAU 1.4). Ces contributions sont présentes sur les spectres Raman des échantillons 5–8 formés à pH 6,5 (FIGURE 1.12d). Comme attendu, la diminution du rapport Ca/P est corrélée à une augmentation de l'intensité de ces bandes permettant ainsi de démontrer la formation d'HAp plus ou moins déficientes en calcium dans ces conditions. À l'opposé, en suivant le même raisonnement, on montre que de tels défauts sont incorporés de façon très limitée dans les HAp précipitées à pH 9,0 (échantillons 1–4, TABLEAU 1.6, FIGURE 1.12c). De façon plus surprenante, la voie de synthèse $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ à pH 6,5 (échantillon 5, Ca/P 1,63) semble bien moins favorable à l'incorporation de défauts hydrogénophosphate dans l'HAp que la voie inverse menée au même pH (échantillon 7, Ca/P 1,53). Cela suggère des différences de chemin réactionnel. La rationalisation de l'incorporation de ces défauts en fonction des paramètres de synthèse (pH et ordre d'introduction) sera discutée dans le Chapitre 2. Compte tenu de la sous-stœchiométrie observée pour les échantillons synthétisés à pH 6,5, l'influence du rapport des quantités de matière Ca^{2+}/P introduit dans le réacteur à l'issue de la synthèse a été évaluée en le faisant varier

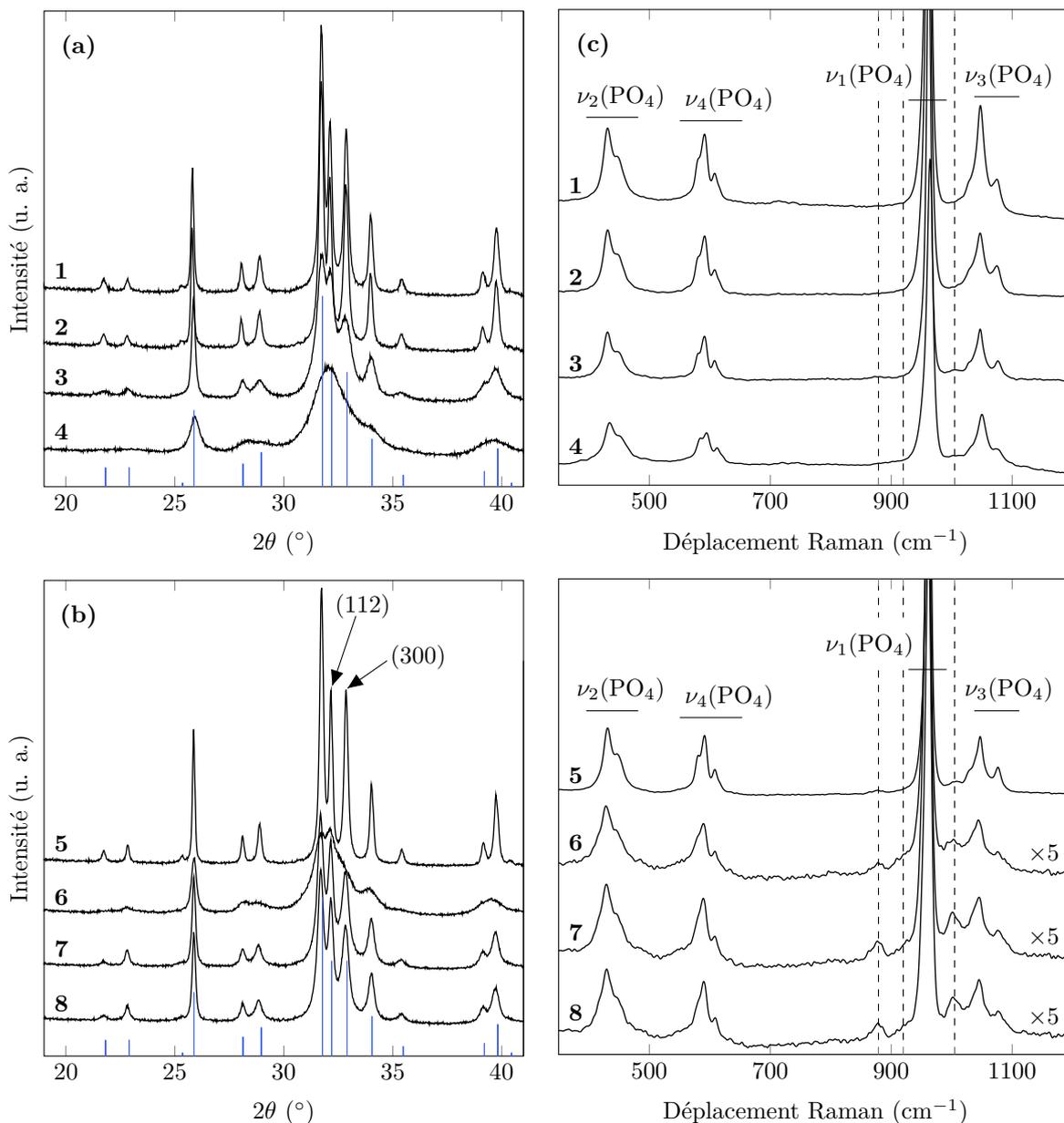


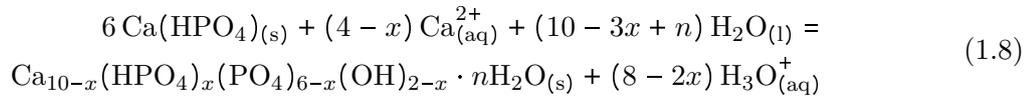
FIGURE 1.12 – Caractérisations structurales des échantillons 1-8 préparés à pH 9,0 et 6,5. Diffractogrammes des HAp 1, 2, 3 et 4 précipitées à pH 9,0 (a) et 5, 6, 7 et 8 précipités à pH 6,5 (b). La position des raies de diffraction attendue pour l’HAp est indiquée par des traits verticaux bleus (fiche ICDD 00-009-0432). Spectres Raman des échantillons 1, 2, 3 et 4 synthétisés à pH 9,0 (c) et 5, 6, 7 et 8 synthétisés à pH 6,5 (d). En (c) et (d), la position des bandes Raman à 879, 920 et 1011 cm^{-1} , caractéristiques des groupements hydrogénophosphate (TABLEAU 1.4), est indiquée par des traits verticaux en pointillés.

de 1,67 (échantillon 7) à 1,50 (échantillon 8). Ni les diffractogrammes, ni les spectres Raman et la quantification par XRF ne montrent de modification de structure notable entre les deux échantillons d’HAp 7 et 8 (FIGURE 1.12b, d et TABLEAU 1.6). Cela indique que la modification de ce paramètre sur la gamme 1,67–1,50 ne permet pas de moduler la stœchiométrie de l’HAp dans les conditions de synthèse utilisées, contrairement au pH et à l’ordre d’introduction des ions

précurseurs. L'intensité relative des raies de diffraction à 32,20 (112) et 32,90 ° pour l'échantillon 7 (Ca → P, pH 6,5) est différente de celle observée pour l'échantillon 5 préparé suivant la voie P → Ca à pH 6,5 (FIGURE 1.12b). L'implication de microstructures bien distinctes entre ces échantillons pourrait conduire à des orientations préférentielles des cristallites lors de la préparation des supports d'échantillon pour la DRX qui expliqueraient ces observations [116]. L'existence d'orientations cristallines préférentielles différentes entre les échantillons 7 et 5 pourraient également entraîner de telles variations de l'intensité relative de leurs raies de diffraction. La plus grande SSA de l'échantillon 7 par rapport à l'échantillon 5 suggère également des différences de morphologie entre eux, comme discuté dans la section 1.2.5.

1.2.4.2 Échantillons synthétisés à pH 4,2 (région II, Figure 1.11)

Le modèle développé dans ce chapitre prédit une différenciation thermodynamique DCPA/HAp à pH 4,2 (région II, FIGURE 1.11). On s'attend donc dans ce cas à obtenir des phases différentes en fonction de l'ordre d'introduction des ions précurseurs dans le réacteur. Pour valider cette prédiction, les échantillons 11 et 12 ont été synthétisés à pH 4,2 suivant les voies P → Ca et Ca → P, respectivement (TABLEAU 1.6). Les phases constituants ces échantillons sont effectivement différentes, comme en atteste la comparaison de leurs diffractogrammes et de leurs spectres Raman (FIGURE 1.13). Ce résultat démontre l'influence prépondérante de l'effet d'ion commun de différents types intervenant durant l'étape d'ajout de la voie Ca → P (type phosphate) et de la voie P → Ca (type calcium). En accord avec les prédictions thermodynamiques en début de synthèse (FIGURE 1.11), la voie Ca → P menée à pH 4,2 a conduit au DCPA, comme en atteste le diffractogramme de l'échantillon 12 ainsi que la présence de contributions à 903 et 988 cm⁻¹ sur son spectre Raman (modes d'élongation [P—OH] et $\nu_1(\text{HPO}_4)$ respectivement, TABLEAU 1.4, FIGURE 1.13a, c) et le rapport Ca/P de 1,04 obtenu par XRF (TABLEAU 1.6). Dans de telles conditions, le DCPA est prédit comme le produit thermodynamique pendant une grande partie de l'étape d'ajout (FIGURE 1.11) en raison de l'effet d'ion commun de type phosphate favorisant la stabilité de ce matériau ayant le plus petit rapport Ca/P des CaPs. À la fin de cette étape d'ajout, quand l'effet d'ion commun passe du type phosphate au type calcium (rapport des quantités de matière finales introduites Ca²⁺/P de 1,67 pour l'échantillon 12 supérieur au rapport Ca/P de 1,00 du DCPA), c'est l'HAp qui devient le produit thermodynamique (point bleu, FIGURE 1.11). Cependant, aucune trace d'HAp n'est expérimentalement observée dans l'échantillon 12 en raison de la cinétique très lente de la transition DCPA → HAp en milieu acide [19] (mécanisme par dissolution/reprécipitation), selon l'équation bilan :



Une telle conclusion est confortée par la synthèse de l'échantillon 13 réalisée à pH 4,2 suivant la voie Ca → P avec un temps de maturation de 15 h au lieu de 2 h pour l'échantillon 12 (TABLEAU 1.6). L'échantillon 13 est constitué d'un mélange des phases DCPA et HAp en accord avec le fait que les 15 h de maturation permettent au système d'approcher son état d'équilibre par hydrolyse du DCPA en HAp (FIGURE 1.13a). La seule présence du DCPA dans l'échantillon 12 indique que les particules de DCPA formées sous contrôle thermodynamique au début de l'étape d'ajout sont préservées de façon métastable pendant au moins 2 heures de maturation. Ceci indique que le contrôle thermodynamique de la précipitation n'est pas vérifié à la fin de la synthèse de cet échantillon. En inversant l'ordre d'introduction des ions précurseurs à pH 4,2 (P → Ca), l'HAp est prédite comme le produit thermodynamique pendant tout la durée de l'étape d'ajout (FIGURE 1.11). Le diffractogramme de l'échantillon 11 ne présente aucune trace de DCPA mais des raies de diffraction principalement associées à l'HAp (FIGURE 1.13b).

Il présente également des raies de diffraction à $9,44$ et $9,77^\circ$ qui ne sont pas indexées pour l'HAp (TABLEAU 1.3). Bien qu'ayant des structures proches, comme discuté en section 1.1.1, ces deux

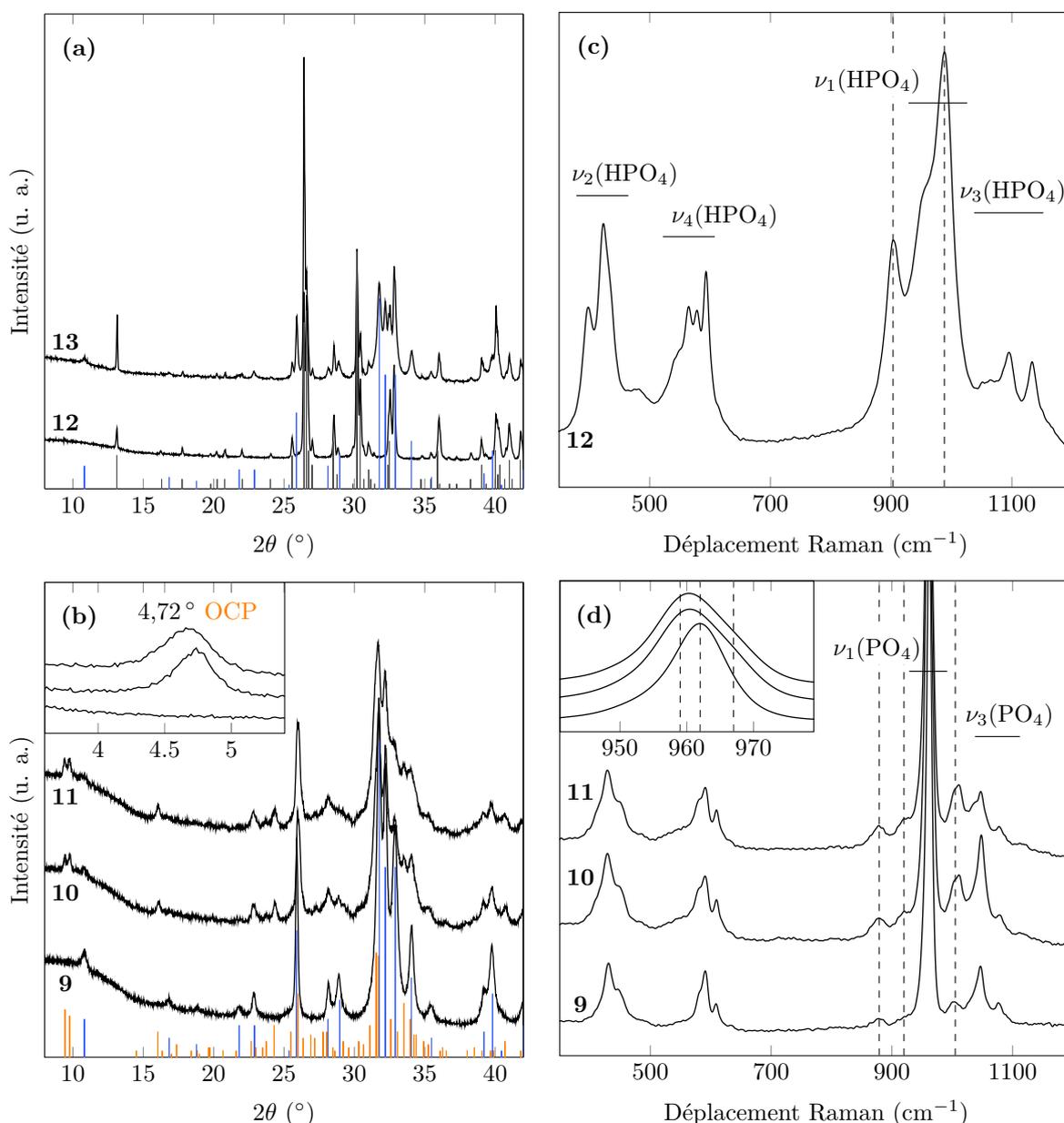


FIGURE 1.13 – Caractérisations structurales des échantillons 9–13 préparés à pH 4,2. Diffractogrammes des échantillons 12 et 13 précipités *via* la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ (a) et 9, 10 et 11 précipités *via* la voie inverse $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ (b). La position des raies de diffraction attendue pour le DCPA (fiche ICDD 00–009–0080), l'HAp (fiche ICDD 00–009–0432) et l'OCP (fiche ICDD 00–026–1056) est indiquée par des traits verticaux, respectivement gris, bleus et orange. Spectres Raman de l'échantillon 12 synthétisé *via* la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ (c) et 9, 10 et 11 précipités *via* la voie $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ (d), avec un grossissement supplémentaire dans la région 940 – 980 cm^{-1} dans l'encart (d). La position des bandes Raman à 903 et 988 cm^{-1} (modes d'élongation $[\text{P}-\text{OH}]$ et $\nu_1(\text{HPO}_4)$ du DCPA, (c)), 879 , 920 et 1011 cm^{-1} (groupements hydrogénophosphate dans l'HAp et l'OCP, d) et 959 et 966 cm^{-1} (modes $\nu_1(\text{PO}_4)$ de l'OCP, (d)) est indiquée par des traits verticaux en pointillés (TABLEAU 1.4).

raies de diffraction sont respectivement caractéristiques des plans (020) et (110) de l'OCP, alors que celle à $10,8^\circ$ correspond aux plans (100) de la structure de l'HAp (FIGURE 1.13b, TABLEAU 1.3). La présence de l'OCP dans l'échantillon 11 est aussi confirmée par spectroscopie Raman *via* l'observation du dédoublement de la bande $\nu_1(\text{PO}_4)$ caractéristique de ce CaP (FIGURE 1.13d, TABLEAU 1.4). Ainsi, comparé au spectre Raman de l'échantillon 9 qui est composé de la seule phase HAp déficiente en calcium, l'échantillon 11 présente une bande Raman $\nu_1(\text{PO}_4)$ avec un maximum légèrement décalé vers les plus hauts déplacements Raman et un épaulement vers 966 cm^{-1} caractéristique de l'OCP en mélange avec l'HAp [117]. En lien avec une telle composition, cet échantillon possède un rapport Ca/P de 1,43 (TABLEAU 1.6) qui est compris entre ceux de l'OCP (1,33) et de l'HAp déficiente ou non en calcium (1,50–1,67). Si la précipitation thermodynamiquement préférentielle de l'HAp est conforme à la prédiction du modèle thermodynamique à pH 4,2 suivant le voie $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ (FIGURE 1.11), ce n'est pas le cas pour la précipitation de l'OCP qui est souvent décrite comme pouvant être obtenue dans des conditions de pH et de température proches des conditions physiologiques comme discuté en section 1.1.1.

Les résultats présentés ci-dessus montrent l'influence prépondérante de l'ordre d'introduction des ions précurseurs sur la nature des phases précipitées à pH 4,2. Les différences observées entre les voies $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ et $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ peuvent être interprétées au regard du modèle thermodynamique développé dans ce chapitre en dépit de l'exception que constitue la formation de l'OCP qui sera discutée dans la section suivante 1.2.5 et dans le Chapitre 2. De plus, ce modèle apparaît plus approprié pour décrire la précipitation compétitive des CaPs en système ouvert et sous contrôle thermodynamique que l'approche basée sur les isothermes de solubilité.

1.2.5 Modulations structurales de l'HAp : vers les limites de l'approche thermodynamique

Les conditions de synthèse relativement douces employées dans ce chapitre ont permis de synthétiser l'HAp avec différentes tailles de particules et des SSA allant de 15 à $195\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (TABLEAU 1.6). Ceci est d'un intérêt tout particulier pour son application en catalyse hétérogène (Chapitres 3–5). De plus, l'analyse de ces échantillons d'HAp par MEB a permis de mettre en avant deux morphologies bien distinctes associées à des cristallites ayant une forme en bâtonnet hexagonal ou en plaquette/ruban (FIGURE 1.14). Des images TEM complémentaires sont présentées dans la section 2.3.4.2 du Chapitre 2. Sachant que l'HAp cristallise dans un système hexagonal (section 1.1.1), la morphologie en bâtonnet avec une section hexagonale, observée pour les échantillons préparés suivant la voie $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ à pH 9,0 (échantillon 2) et pH 6,5 (échantillon 5), était attendue, avec néanmoins une influence notable du pH sur la taille de particules et leur SSA (TABLEAU 1.6). À pH 6,5, la voie $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ conduit à la formation de cristallites en forme de bâtonnet (échantillon 5, FIGURE 1.14) alors que la voie inverse $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ conduit à des plaquettes d'HAp (échantillon 7, FIGURE 1.14). L'ordre d'introduction des ions précurseurs dans le réacteur apparaît ainsi comme un paramètre clef dans le contrôle des propriétés texturales de l'HAp. La morphologie en plaquettes de l'échantillon 7 obtenue dans des conditions légèrement acides a déjà été observée dans des études de la littérature utilisant (i) des additifs organiques qui modifient la spéciation des ions précurseurs en solution ainsi que les processus de croissance [118, 119], (ii) des procédés électrochimiques [120] ou (iii) biomimétiques [121]. En cohérence avec les caractéristiques des HAp biologiques ou biomimétiques, l'HAp avec une morphologie en plaquettes obtenue dans cette étude se trouve être déficiente en calcium avec un rapport Ca/P de 1,53 (échantillons 7 et 8, TABLEAU 1.6) et une incorporation significative de défauts HPO_4^{2-} identifiés par spectroscopie Raman (FIGURE 1.12d). Les échantillons 7, 8, 9 et 10 (morphologie en plaquettes, FIGURES 1.14 et 1.15) présentent des SSA comparables à celles mesurées pour les cristallites en forme de bâtonnets des échantillons 1 et 2 préparés à pH 9,0

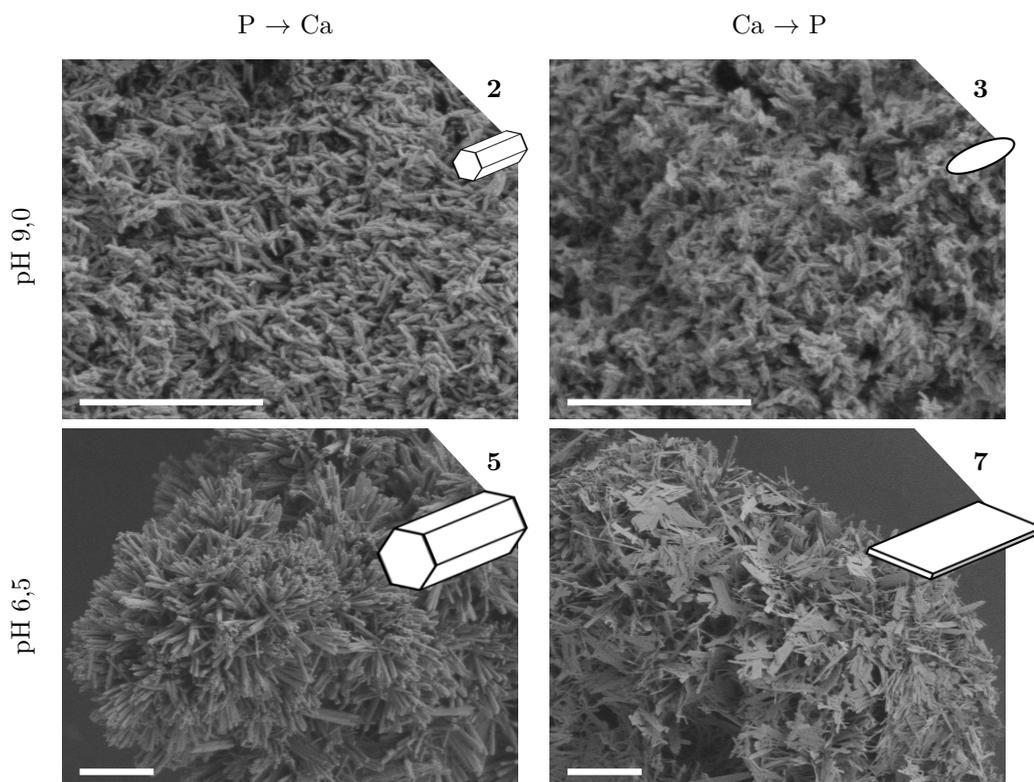
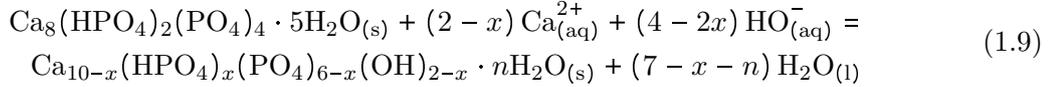


FIGURE 1.14 – Influence des voies de synthèse $P \rightarrow Ca$ et $Ca \rightarrow P$ sur la morphologie des cristallites d'HAp préparées à pH 9,0 (échantillons 2 et 3) et 6,5 (échantillons 5 et 8) et observées par MEB. Barres d'échelle : 2 μm .

($43\text{--}55\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ vs $38\text{--}39\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, TABLEAU 1.6). L'origine de telles variations de la morphologie et de la taille des particules lors de la précipitation des CaPs résulte probablement de différents chemins réactionnels reliés à leur cinétique de nucléation/croissance/transition de phase, comme discuté dans le Chapitre 2. Il demeure néanmoins possible d'influer sur des processus thermodynamiques pour moduler les propriétés texturales de l'HAp en ajoutant par exemple une étape de maturation après celle d'ajout (section 1.2.2.1). Ainsi, en raison du mode de synthèse au goutte à goutte, les particules qui nucléaient durant l'étape d'ajout ne séjournent pas dans le réacteur pendant une même durée, ce qui entraîne une distribution hétérogène de la taille des cristallites. La mise en place d'une étape de maturation devrait donc favoriser le processus de mûrissement d'Oswald, qui rend compte de la modification d'un système hétérogène au cours du temps, *i.e.* la dissolution des plus petites cristallites et la croissance des plus grosses par redéposition des espèces dissoutes [122]. À pH 9,0, la mise en place ou non d'une étape de maturation de 2 h, à la fin de la voie de synthèse $P \rightarrow Ca$ (échantillon 1 vs 2), n'entraîne pas de changement significatif de la taille moyenne des particules. Cela est confirmé par les SSA similaires des échantillons 1 et 2 (TABLEAU 1.6). Ce résultat est cohérent avec le fait que le mûrissement d'Oswald est défavorisé en milieu alcalin où l'HAp est très peu soluble. À l'opposé, l'ajout d'une telle étape de maturation à la fin du protocole de synthèse à pH 4,2 suivant la voie $P \rightarrow Ca$ a montré une augmentation substantielle de la taille des cristallites et une diminution de la SSA de l'échantillon 10 (HAp et OCP, $45\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) préparé avec maturation par rapport à l'échantillon 11 (HAp et OCP, $55\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) préparé sans maturation (TABLEAU 1.6). Une telle évolution peut être attribuée, à nouveau, à la solubilité plus importante de l'HAp et de l'OCP en milieu acide qu'en milieu basique (FIGURE 1.4).

Sur la base de ces résultats, une synthèse à pH 4,2 a été menée suivant la voie $P \rightarrow Ca$ avec une étape de maturation de 2 h à un pH neutre différent de celui de l'étape d'ajout (échantillon 9, TABLEAU 1.6). Un tel pH de maturation devrait défavoriser le mûrissement d'Oswald mais favoriser l'hydrolyse de l'OCP en HAp selon l'équation bilan :



La mise en place de ce protocole a ainsi permis de préparer une HAp pure déficiente en calcium (FIGURE 1.13b, d) pour laquelle la SSA de $55 m^2 \cdot g^{-1}$ et la morphologie en plaquettes sont néanmoins caractéristiques des échantillons 10 et 11 obtenus dans les mêmes conditions avec maturation à pH 4,2 ou sans maturation (mélanges HAP/OCP, TABLEAU 1.6 et FIGURE 1.15). Ce résultat conforte l'hypothèse que la transition $OCP \rightarrow HAp$ suivant l'équation 1.9 se produise à l'état solide, *i.e.* sans phénomène de dissolution/reprécipitation (section 1.1.1).

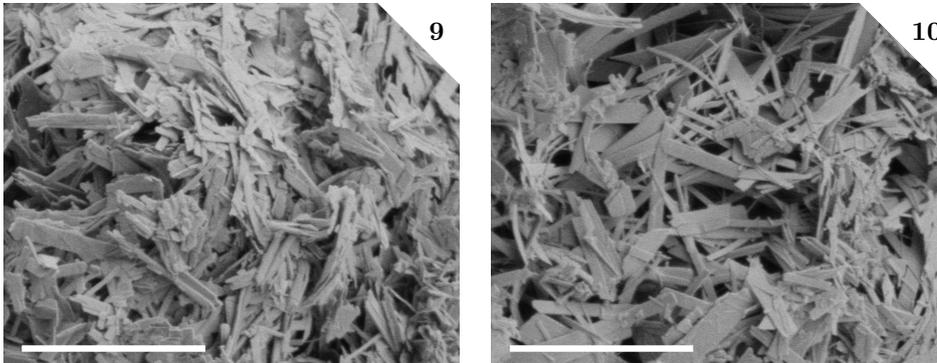


FIGURE 1.15 – Préservation de la morphologie des cristallites d'OCP durant leur hydrolyse en HAp observée par MEB *via* les images des échantillons 9 (phase HAp pure) et 10 (phase OCP partiellement hydrolysée en HAp) présentant une morphologie en plaquette et obtenus par la voie $P \rightarrow Ca$ à pH 4,2 et mûré respectivement à pH 7,0 et 4,2. Barres d'échelle : 2 μm .

Les synthèses décrites dans ce chapitre ont permis de moduler (i) la morphologie de l'HAp et (ii) l'incorporation de défauts hydrogénophosphate dans sa structure. De façon surprenante, bien que très peu mentionné dans la littérature qui souligne surtout l'influence du pH sur la précipitation des CaPs comme discuté en section 1.1.1, l'ordre d'introduction des ions précurseurs dans le réacteur apparaît comme un paramètre prépondérant dans le contrôle de (i) et (ii). Cependant, il est à noter que la compréhension complète des mécanismes de précipitation de ces matériaux ne peut pas être atteinte par une approche exclusivement thermodynamique. Le modèle thermodynamique développé dans ce chapitre permet en effet de décrire l'état d'équilibre final du système de synthèse pour des conditions initiales données, mais en aucun cas de décrire le chemin réactionnel qui y conduit. Néanmoins, ce sont bien ces chemins qui influencent la morphologie finale et l'incorporation de défauts dans l'HAp. De plus, cette étude souligne que la formation des produits thermodynamiques, le DCPA et l'HAp, implique des intermédiaires réactionnels comme l'OCP, identifiés pour certaines synthèses menées dans des conditions ne permettant pas un contrôle thermodynamique complet (échantillons 10 et 11, TABLEAU 1.6).

1.2.6 Conclusion

Dans ce premier chapitre, les enjeux concernant la synthèse de l'HAp ont été étudiés *via* le développement d'un modèle purement thermodynamique basé sur la chimie des solutions. En

particulier, il apparaît que l'HAp est susceptible de précipiter en solution aqueuse de façon compétitive avec d'autres CaPs. Cette précipitation compétitive a été sondée en prenant en compte différents paramètres de synthèse comme le pH et la température du milieu réactionnel afin d'identifier ceux favorables à la stabilité de l'HAp. L'identification des CaPs les plus stables en fonction des conditions de pH, basée sur l'exploitation des isothermes de solubilité de la littérature, est notamment revisitée afin de pouvoir tenir compte d'un autre paramètre de synthèse en système ouvert : l'ordre d'introduction des ions précurseurs. Ce paramètre est à l'origine d'une différenciation thermodynamique entre les voies $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ et $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ pour des valeurs de pH comprises entre 3,8 et 5,3 à 80 °C. Elle est liée à l'effet d'ion commun et a été identifiée pour la première fois à notre connaissance dans cette étude. L'existence de cette différenciation thermodynamique prédite par le modèle thermodynamique a été validée expérimentalement.

La modulation des paramètres de pH et d'ordre d'introduction des solutions d'ions précurseurs permet également de moduler les caractéristiques physico-chimiques de l'HAp préparée *via* des conditions opératoires favorisant un contrôle thermodynamique de sa précipitation :

- À pH 9,0 et 80 °C, des HAp proches de la stœchiométrie ont été obtenues suivant les deux voies de synthèse $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ (Ca/P 1,71) et $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ (Ca/P 1,66).
- À pH 6,5 et 80 °C, des HAp sous-stœchiométriques ont été obtenues suivant les deux voies de synthèse $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ (Ca/P 1,63) et $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ (Ca/P 1,53).
- À pH 4,2 et 80 °C, un mélange HAp/OCP a été obtenu suivant la voie $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ (Ca/P 1,44) et un mélange HAp/DCPA a été obtenu suivant la voie inverse $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$.
- À pH 9,0 et 6,5 et 80 °C, l'emploi de la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ a permis d'obtenir l'HAp avec une SSA plus élevée qu'avec la voie $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$.
- À pH 9,0 et 6,5, l'emploi d'une température de précipitation de 37 °C a permis d'obtenir l'HAp avec une SSA plus élevée qu'à 80 °C.
- Suivant la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ à 80 °C, l'HAp a été obtenue sous la forme d'aiguilles à pH 9,0 et de plaquettes à pH 6,5.

Dans son ensemble, l'investigation et la compréhension thermodynamique de l'influence de l'ordre d'introduction des ions précurseurs, du pH et de la température pourraient être mises à profit pour aider les chercheurs à sélectionner soigneusement leur protocole de synthèse de l'HAp avec une SSA, une morphologie et un taux en défauts adaptés à l'application envisagée en science des matériaux. La méthodologie mise en place dans cette étude pourrait également être appliquée à d'autres matériaux d'intérêt comme les carbonates de magnésium, les silicates de magnésium, etc. Les résultats expérimentaux obtenus dans ce chapitre font néanmoins apparaître les limites d'une approche purement thermodynamique pour apprécier la précipitation des CaPs. En effet, cette approche ne permet pas de rendre compte de (i) la formation de l'OCP et (ii) la formation de l'HAp avec des morphologies en bâtonnets ou en plaquettes et une défec-tuosité variable. Ces résultats sont supposés être liés à des aspects cinétiques de la précipitation. Ces aspects sont discutés dans le chapitre suivant sur la base d'une approche complémentaire cinétique/thermodynamique de la synthèse des CaPs.

Précipitation de l'HAp : vers le contrôle de sa structure et de sa réactivité

À la suite de l'approche thermodynamique développée dans le Chapitre 1, ce second chapitre propose d'établir les mécanismes de précipitation de l'HAp pour le système de synthèse ouvert utilisé dans ce travail de thèse afin de comprendre comment moduler ses caractéristiques physico-chimiques. Un court état de l'art sur les mécanismes de formation de l'HAp, la modulation expérimentale de ses propriétés structurales et l'influence de ces dernières sur l'activité de ce matériau en phase liquide ou gazeuse est présenté. Le corpus d'échantillons d'HAp décrit dans le Chapitre 1 a été enrichi par de nouvelles synthèses susceptibles de favoriser un contrôle cinétique. L'ensemble de ces synthèses a conduit à des HAp avec une grande variété de morphologies, de SSA et de taux de défauts. Dans un contexte d'application en catalyse hétérogène, les propriétés de surface de quelques échantillons sélectionnés sont également sondées en vue de comprendre leur réactivité de surface.

2.1 Rapport bibliographique

2.1.1 Mécanismes de précipitation de l'HAp

Comme introduit dans le rapport bibliographique du Chapitre 1, l'HAp est supposée se former *via* d'autres CaPs comme l'OCP ou l'ACP (section 1.1.1). La littérature s'accorde généralement à citer l'OCP comme intermédiaire de l'HAp dans des conditions de pH proches des conditions physiologiques et de l'ACP dans des conditions plus basiques, avec néanmoins certains désaccords.

Milieu acide à légèrement basique. À 26 °C et dans une gamme de pH comprise entre 6,7 et 8,4, Feenstra et de Bruyn ont étudié la précipitation des CaPs *via* des expériences de « relaxation » impliquant l'établissement d'une sursaturation par injection simultanée de deux solutions dans un réacteur, l'une de cations calcium et l'autre d'anions phosphate (rapport des quantités injectées Ca^{2+}/P de 1,67 environ), suivi de sa relaxation à pH constant maintenu par un titrateur automatique *via* l'ajout d'une solution basique [123]. Le temps de relaxation est défini, d'après les auteurs, comme celui laissé au système pour atteindre son état d'équilibre à pH fixé. Fondamentalement, il est important de noter l'importance de maintenir un pH constant pour sonder les mécanismes de formation des CaPs (notion cinétique) afin de prévenir des changements de stabilité (notion thermodynamique), notamment entre l'HAp et le DCPA si le milieu s'acidifie (Chapitre 1). L'influence d'une relaxation en milieu modérément acide (pH 6,7) et basique (pH

8,4) a été étudiée. Le volume de la solution basique ajouté dans le réacteur et rapporté en fonction du temps de réaction permet d'identifier la formation successive de différentes phases au cours de la relaxation du système (FIGURE 2.1). Au regard des 3 régions A, B et C observées en FIGURE 2.1, est ainsi proposé indirectement un mécanisme de formation de l'HAp (région C), dans cette gamme de pH 6,7–8,4, faisant intervenir l'OCP (région B) et l'ACP (région A) : $ACP \rightarrow OCP \rightarrow HAp$. La formation intermédiaire de la phase OCP est identifiée à pH 6,7 par des analyses DRX et IR *ex situ*. L'implication de l'intermédiaire OCP dans la formation de l'HAp, dans des conditions proches, est largement soutenue dans la littérature qui mentionne souvent une transformation à l'état solide lors de la transition de phase $OCP \rightarrow HAp$ [39–42].

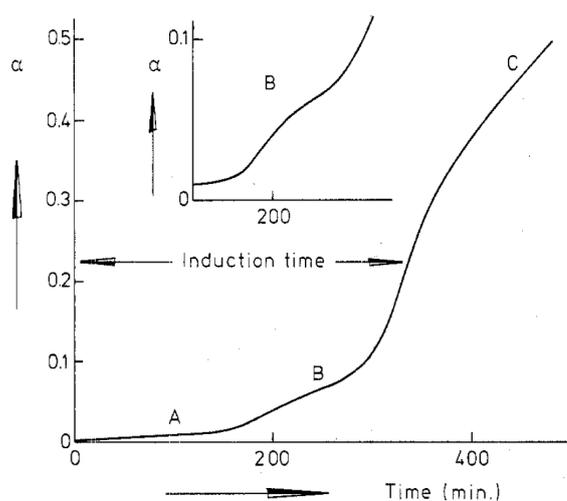


FIGURE 2.1 – Tracé du paramètre α (rapport du volume de la solution basique ajoutée pour maintenir le pH à 8,4 sur le volume final ajouté pour atteindre l'équilibre à ce pH) en fonction du temps de relaxation du réacteur à 26 °C et contenant initialement, avant précipitation, des ions calcium et des espèces phosphatées aux concentrations $[Ca^{2+}]_0 = 1,40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[P]_0 = 0,847 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (rapport Ca^{2+}/P de 1,65) [123]. Trois régions A, B et C peuvent être distinguées.

Milieu basique. Meyer et Weatherall ont étudié la précipitation des phosphates de calcium sur la gamme de pH 9,25–12,80 à 25 °C *via* des expériences de relaxation comme décrites dans le paragraphe précédent ($[Ca^{2+}]_0 = 6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[P]_0 = 4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, rapport Ca^{2+}/P de 1,50) [124]. Ce travail rapporte la formation de l'HAp dans ces conditions *via* une phase amorphe caractérisée comme étant l'ACP. Ils précisent que "*in the pH range studied, OCP is no longer a probable intermediate phase and that other mechanisms indeed are involved when ACP converts to HAp*". Cependant, dans des études plus récentes, l'implication de la phase OCP est également mentionnée à de tels pH [38, 125]. Ainsi, Liu *et al.* observent la formation initiale, à 35 °C, d'un précipité de rapport Ca/P d'environ 1,45 évoluant progressivement vers l'ACP (Ca/P 1,50) puis l'HAp (prélèvements réguliers analysés *ex situ*) [38]. Selon ces auteurs et en l'absence de caractérisation autre que l'analyse chimique, le rapport inférieur à 1,50 serait dû à la formation initiale de l'OCP (Ca/P 1,33). Dans ces conditions, ces auteurs proposent un mécanisme de formation de l'HAp selon : $OCP \rightarrow ACP \rightarrow HAp$. Il est important de noter qu'un rapport Ca/P inférieur à 1,50 est également attendu pour la phase amorphe $Ca_{3-x/2}(HPO_4)_x(PO_4)_{2-x} \cdot nH_2O$ ayant une composition intermédiaire entre celles de l'ACP et de l'ACHP (TABLEAU 1.1), comme discuté en section 1.1.1. En qualifiant cette phase intermédiaire d'ACP, contenant des groupements phosphate, l'hypothèse d'un mécanisme de formation $ACP \rightarrow HAp$ semble également envisageable, sans formation intermédiaire de l'OCP. Dans une étude de Montes-Hernandez et Renard, basée

uniquement sur le suivi *in situ* de la formation des CaPs par spectroscopie Raman, il est proposé un mécanisme de formation de l’HAp selon les transitions de phase $ACP \rightarrow OCP \rightarrow HAp$ [125]. Il est à noter que la différenciation des phases OCP et HAp déficiente en calcium par spectroscopie Raman, en particulier en mode *in situ* (rapport signal sur bruit généralement plus faible qu’en analyse *ex situ* sur poudre), n’est pas évidente en raison de la similarité de leur structure et donc de leur spectre Raman (TABLEAU 1.4).

Si les mécanismes de précipitation des CaPs ont été sondés expérimentalement dans différentes études, comme présenté dans cette section, peu d’entre elles proposent une approche théorique permettant d’apprécier la cinétique de nucléation compétitive des CaPs. Une telle approche est le plus souvent basée sur les modèles de nucléation homogène et hétérogène. Le modèle de nucléation homogène, le plus simple des deux, est décrit ci-dessous et son application aux CaPs dans la section 2.1.2.2.

2.1.2 Modèle de nucléation homogène

2.1.2.1 Théorie

Le modèle de nucléation homogène permet d’étudier l’apparition de germes au sein d’une solution devenue instable, *i.e.* sursaturée, par assemblage d’espèces dissoutes. Il se différencie de celui de nucléation hétérogène qui a lieu sur les parois du réacteur ou à la surface d’autres corps étrangers (cristaux, poussières, bulles, etc.). Du point de vue thermodynamique, la nucléation homogène d’un germe se fait de façon spontanée si la variation d’enthalpie libre ΔG impliquée est négative. Cette dernière fait intervenir deux termes ΔG_v et ΔG_s respectivement associés à la différence d’enthalpie libre impliquant la création d’un nouveau volume et d’une nouvelle surface [126] :

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = - \left(\frac{V}{V_m} \right) k_B T \ln S + \gamma_{SL} S_g \quad (2.1)$$

L’équation (2.1) fait intervenir le volume du germe V , son volume moléculaire V_m , la constante de Boltzmann k_B , la température T , l’index de sursaturation S , la surface du germe S_g et la tension de surface γ_{SL} entre le germe et le liquide dans lequel il se forme. Pour la nucléation d’un germe sphérique de rayon r , on a ainsi :

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = - \left(\frac{4\pi r^3}{3V_m} \right) k_B T \ln S + 4\pi \gamma_{SL} r^2 \quad (2.2)$$

Si le terme ΔG_s est toujours positif en raison de l’aspect thermodynamiquement défavorable de la création d’une surface, le terme ΔG_v peut être soit positif ($S < 1$), soit négatif ($S > 1$). On retrouve ici le critère de nucléation spontanée $S > 1$ utilisé dans le Chapitre 1 en section 1.2.3.1. En effet, si $S \leq 1$, ΔG est toujours positif et la formation d’une nouvelle phase n’est jamais spontanée (FIGURE 2.2). En revanche, si $S > 1$, la fonction $\Delta G = f(r)$ présente un maximum ΔG_{max} pour un rayon critique r^* (FIGURE 2.2). Ce maximum n’est autre que l’énergie d’activation du processus de nucléation homogène : lorsque des germes atteignent une taille critique r^* , leur croissance devient alors stabilisante pour le système et conduit à des nucléi stables pouvant évoluer vers des particules macroscopiques [126]. Le rayon r^* peut être déterminé pour $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$:

$$- \left(\frac{(r^*)^2}{V_m} \right) k_B T \ln S + 2\gamma_{SL} r^* = 0 \quad (2.3)$$

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL} V_m}{k_B T \ln S} \quad (2.4)$$

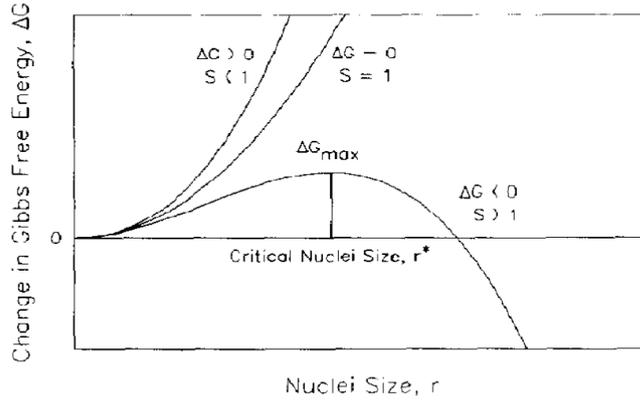


FIGURE 2.2 – Dépendance de la variation d'enthalpie libre ΔG en fonction du rayon r du germe pour différents rapports de sursaturation S calculée sur la base du modèle de nucléation homogène [126].

En combinant les équations (2.2) et (2.4), on peut déterminer l'expression de l'énergie d'activation de nucléation homogène indépendamment du rayon critique :

$$\Delta G_{max} = -\frac{32\pi\gamma_{SL}^3 V_m^2}{3k_B^2 T^2 (\ln S)^2} + \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 V_m^2}{k_B^2 T^2 (\ln S)^2} = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 V_m^2}{3k_B^2 T^2 (\ln S)^2} \quad (2.5)$$

Il apparaît d'après l'équation (2.5) que la nucléation est cinétiquement favorisée pour des solutions riches en espèces dissoutes (S élevé), à température élevée et conduisant à des germes ayant une faible tension de surface avec le solvant de la solution. De façon générale, le rapport de sursaturation S est défini à partir de la force motrice de la précipitation $\Delta\mu$ correspondant à la différence entre le potentiel chimique des espèces constituant la substance à cristalliser, dans la solution saturée μ_{eq}^L et dans la solution considérée μ^L :

$$\Delta\mu = \mu^L - \mu_{eq}^L = RT \ln S \quad (2.6)$$

Par définition du potentiel chimique et pour un corps dissocié (solide ionique et non moléculaire) $A_m B_n \rightleftharpoons m A^{z_A} + n B^{z_B}$ (constante d'équilibre associée K_s) on a :

$$\mu^L - \mu_{eq}^L = RT \ln \left(\frac{a(A)^m a(B)^n}{a(A)_{eq}^m a(B)_{eq}^n} \right) \quad (2.7)$$

On en déduit ainsi que :

$$S = \frac{a(A)^m a(B)^n}{a(A)_{eq}^m a(B)_{eq}^n} = \frac{a(A)^m a(B)^n}{K_s} \quad (2.8)$$

Parfois, le rapport de sursaturation est défini selon :

$$S^* = \left(\frac{a(A)^m a(B)^n}{K_s} \right)^{\frac{1}{m+n}} \quad (2.9)$$

qui présente l'avantage de ne pas dépendre de la définition du K_s . En effet, pour l'HAp par exemple, on trouve dans la littérature des valeurs de K_s définies pour le motif $Ca_5(PO_4)_3OH$ ($K_s = 10^{-58.6}$ à 37°C, TABLEAU 1.2) ou pour le motif $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ($10^{-117.4}$ à 37°C) qui conduisent à des valeurs de S différentes mais de S^* identiques. Avec cette autre définition, l'équation (2.5) s'écrit :

$$\Delta G_{max} = \frac{f\gamma_{SL}^3 V_m^2}{k_B^2 T^2 (m+n)^2 (\ln S^*)^2} \quad (2.10)$$

avec f , un facteur de forme, valant $\frac{16\pi}{3}$ pour des germes sphériques. À partir de cette énergie d'activation, exprimée suivant les équations (2.5) ou (2.10), il est possible de calculer la vitesse de nucléation J exprimée en $\text{nuclei}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ selon l'équation :

$$J = J_0 e^{\frac{-\Delta G_{max}}{k_B T}} \quad (2.11)$$

avec J_0 une vitesse caractéristique.

Ce modèle de nucléation homogène est adapté à la modélisation de la nucléation dans un milieu limpide, *i.e.* au début de l'étape d'ajout dans notre cas. Une fois que des cristaux se forment dans le réacteur, on peut supposer qu'un modèle de nucléation hétérogène serait plus approprié pour rendre compte de la nucléation au cours de cette étape. Dans ce chapitre, on se limitera à l'étude de la nucléation des CaPs seulement au début de l'étape d'ajout, supposée homogène.

2.1.2.2 Application aux CaPs

Le modèle de nucléation homogène décrit ci-dessus a été appliqué aux CaPs dans quelques études de la littérature. Boistelle et Lopez-Valero ont identifié expérimentalement à 37 °C la nature du/des CaPs supposé(s) se former initialement lors du mélange d'une solution de calcium avec une solution d'anions phosphate ($[\text{Ca}^{2+}]_0 = 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{P}]_0 = 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ initialement dans le mélange, soit un rapport des quantités Ca^{2+}/P de 1,00) [127]. Aucun contrôle du pH n'est mis en place après mélange et, comme discuté en section 2.1.1, les auteurs précisent que "*as soon as precipitation occurs, the pH decreases very rapidly*". Ce choix expérimental questionne la validité de la nature des produits cinétiques identifiés par DRX *ex situ* en fonction du pH initial du mélange. La phase DCPD est ainsi identifiée comme celle nucléant en première pour des pH initiaux inférieurs à 6,5 et les phases OCP et ACP pour des pH supérieurs à 6,5. Le modèle de nucléation homogène est appliqué aux phases DCPD, OCP et HAp pour expliquer ces observations avec la mise en place d'une approche probabiliste pour la détermination du paramètre J_0 de l'équation (2.11). Ce modèle permet de conclure que les vitesses J_{DCPD} et J_{HAp} , calculables suivant l'équation (2.11), vérifient les inégalités $J_{\text{DCPD}} > J_{\text{HAp}}$ pour un pH initial de 6,5 et $J_{\text{DCPD}} < J_{\text{HAp}}$ pour un pH initial de 10. Les auteurs ne discutent cependant pas de l'implication des intermédiaires ACP et OCP dans le mécanisme de formation de l'HAp, et largement décrits dans la littérature (section 2.1.1). Dans une étude de 2005, Lu et Lang utilisent ce même modèle, adapté par Boistelle et Lopez-Valero [127], pour analyser théoriquement la nucléation des phases DCPD, OCP et HAp dans des conditions physiologiques, *i.e.* à 37 °C pour des fluides corporels simulés (SBF) [128]. Cette étude rapporte que "*OCP precipitation is kinetically favorable in SBF*" et que "*high pH environment is favorable for HAp nucleation and the HAp nucleation rate approaches the nucleation rates of OCP when the pH value approaches 10*". L'implication de la phase ACP mentionnée comme potentiel précurseur de l'HAp pour des pH élevés de précipitation n'est, à nouveau, pas envisagée.

Afin de corrélérer les observations expérimentales décrites dans le Chapitre 1 et dans la section 2.1.1, l'application du modèle de nucléation homogène à l'ensemble des CaPs a été réalisée dans ce chapitre, avec la prise en compte, en particulier, de l'ACP.

2.1.3 Paramètres de synthèse et caractéristiques structurales de l'HAp

À notre connaissance, l'influence du pH de précipitation sur les propriétés de l'HAp, pour des conditions proches de celles utilisées dans cette thèse (section 1.2.2.1), a été peu étudiée et les données rapportées à ce jour ont principalement été recueillies en milieu basique. Correia *et al.* montrent que la précipitation de l'HAp suivant la voie $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ (addition au goutte à

goutte, pas de vitesse d'ajout spécifiée) à pH 8–10 constant (ammoniaque) et 50–75 °C, suivi d'une étape de maturation de 4–6 jours dans les mêmes conditions de pH et de température, conduit à des particules d'HAp avec une morphologie en bâtonnets et des rapports Ca/P compris entre 1,63 et 1,66 [37]. Dhang *et al.* rapportent également la formation de cristaux d'HAp avec "a compact rice grain morphology" via une étape d'ajout $P \rightarrow Ca$ (vitesse d'ajout de $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à pH 11 constant (ammoniaque) et 37 °C suivie d'une étape de maturation d'une nuit [129]. Des morphologies comparables ont été rapportées par Kramer *et al.* dans une étude sur l'influence de la vitesse d'ajout sur la précipitation de l'HAp [52]. En particulier, pour des conditions proches de celles mises en place dans le Chapitre 1 (voie $P \rightarrow Ca$, vitesse d'ajout de $2,33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 75 °C, pH 11–12 (ammoniaque, pH ajusté avant l'ajout seulement), maturation de 3 h), des aiguilles ou bâtonnets d'HAp sont obtenus. Les conditions de synthèse utilisées dans ces publications [37, 52, 129] sont relativement proches de celles employées lors de la synthèse de l'échantillon 2, présentant une morphologie en bâtonnets (FIGURE 1.14) et un rapport Ca/P de 1,71 (TABLEAU 1.6). Pour des conditions de pH plus acides, on peut tout de même citer l'étude de Vallet-Regí *et al.* qui mentionne l'influence du pH de précipitation pour un protocole de synthèse impliquant l'ajout au goutte à goutte d'une solution de calcium et d'une solution d'anions phosphate en parallèle dans un réacteur (vitesse d'ajout de $22 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour les deux solutions), sans contrôle du pH au cours des étapes d'ajout et de maturation [55]. Pour un pH initial de 7,4 ou 10 des solutions d'ions précurseurs, les auteurs discutent l'obtention de la phase HAp avec des rapports Ca/P respectivement de 1,52 et 1,61 environ, pour un temps d'agitation des précipités dans le réacteur de 1 h. Cette déficience en calcium de l'HAp avec l'emploi d'un pH d'autant plus acide est en accord avec les résultats observés pour les échantillons 1 (Ca/P 1,71) et 5 (Ca/P 1,63) préparés suivant la voie $Ca \rightarrow P$ et entre les échantillons 3 (Ca/P 1,66) et 7 (Ca/P 1,53) préparés suivant la voie $P \rightarrow Ca$ (TABLEAU 1.6). Peu d'études rapportent actuellement l'influence de l'ordre d'introduction des ions précurseurs sur les propriétés de l'HAp. En milieu basique, Torrent-Burgues et Rodriguez-Clemente montrent que la voie $P \rightarrow Ca$ (vitesse d'ajout de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à pH 9 constant (potasse), 85 °C et sans maturation additionnelle, conduit à une HAp stoechiométrique (Ca/P 1,67) alors que la voie inverse $Ca \rightarrow P$ dans les mêmes conditions conduit à une HAp déficiente en calcium (Ca/P 1,53) [43]. L'évolution de la stoechiométrie de l'HAp observée dans le Chapitre 1 entre les échantillons 2 ($P \rightarrow Ca$, Ca/P 1,71) et 3 ($Ca \rightarrow P$, Ca/P 1,66) synthétisés dans des conditions proches (TABLEAU 1.6) est en accord avec les observations de Torrent-Burgues et Rodriguez-Clemente [43], à savoir une déficience en calcium de l'HAp favorisée par la voie $Ca \rightarrow P$. Ce résultat n'est pas discuté par les auteurs. Cunniffe *et al.* rapportent quant à eux que la voie $Ca \rightarrow P$ conduit à des cristallites d'HAp plus petites que celles obtenues par la voie $P \rightarrow Ca$ à pH 8–12,5 [130]. Cette observation est également cohérente avec la plus grande taille de particule observée en FIGURE 1.14 pour l'échantillon 2 ($P \rightarrow Ca$, pH 9,0) par rapport à l'échantillon 3 ($Ca \rightarrow P$, pH 9,0). Finalement, l'ensemble de ces résultats montre que de nombreux protocoles de synthèse sont déjà mentionnés dans la littérature mais qu'ils souffrent cependant d'un manque de compréhension de l'influence des paramètres choisis sur les caractéristiques structurales et texturales des HAp formées.

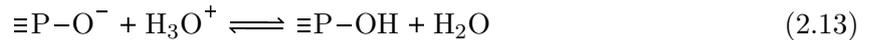
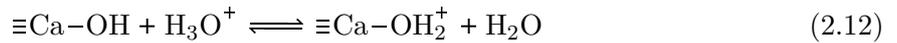
La composition de la surface de l'HAp semble également être intimement liée aux conditions de sa précipitation. En particulier, une distinction est souvent faite dans la littérature entre la composition surfacique des HAp stoechiométriques, souvent préparées en milieu basique, et celle des HAp déficientes en calcium souvent qualifiées « d'hydroxyapatites nanocristallines » dans la communauté des biomatériaux [131–133] et préparées généralement dans des conditions de pH plus acides, proches des conditions physiologiques. Les HAp nanocristallines présentent des caractéristiques très semblables à celles de l'échantillon 6 précipité à 37 °C et pH 6,5 (TABLEAU 1.6), *i.e.* une faible cristallinité (FIGURE 1.12b) et un faible rapport Ca/P de 1,52 proche de 1,50 [133]. Dans le cas des HAp nanocristallines, de nombreuses études s'accordent à mentionner

la présence d'une couche « amorphe » riche en molécules d'eau à leur surface dite « couche hydratée » [131, 132, 134]. La composition de cette couche non-apatitique, d'une épaisseur de quelques nm [132, 134], n'a pas encore été clairement établie, bien que décrite comme constituée essentiellement de cations Ca^{2+} , d'anions HPO_4^{2-} et d'eau, donc sans anion OH^- . Jäger *et al.* proposent une composition pour cette couche hydratée proche de celle de l'OCP $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, riche en groupements HPO_4^{2-} et en eau [132].

2.1.4 Relations structure/activité de l'HAp

2.1.4.1 Activité en solution aqueuse : acido-basicité de surface

L'HAp introduite en solution aqueuse est susceptible de se dissoudre mais également de subir des réactions acido-basiques entre certaines de ces terminaisons à caractère basique et acide au sens de Brønsted, *i.e.* les groupements hydroxyde, phosphate, hydrogénophosphate et l'eau. Ces réactions acido-basiques de surface entraînent un chargement de la surface de l'HAp, généralement positivement en solution aqueuse acide et négativement en solution aqueuse basique. Pour rendre compte de ces observations, il a été proposé que la surface de l'HAp implique deux types d'équilibre avec l'eau :



dont les pK_a ont été estimés à environ 9,7 et 6,7 pour les équilibres (2.12) et (2.13), respectivement, en supposant des concentrations surfaciques en site $\equiv\text{Ca}-\text{OH}_2^+$ et $\equiv\text{P}-\text{OH}$ identiques [135]. Ainsi, en milieu basique, la surface de l'HAp présente majoritairement des terminaisons $\equiv\text{Ca}-\text{OH}$ et $\equiv\text{P}-\text{O}^-$ et en milieu acide des terminaisons protonées $\equiv\text{Ca}-\text{OH}_2^+$ et $\equiv\text{P}-\text{OH}$. Plusieurs techniques expérimentales peuvent être utilisées pour déterminer les caractéristiques acido-basiques d'une suspension d'HAp dans l'eau tels que des titrages potentiométriques (pH-métriques) basés sur la méthode de Parks et de Bruyn [136] ou des mesures de mobilité électrophorétique souvent exprimée en potentiel zêta. Deux grandeurs issues de ces techniques sont discutées dans la littérature, le point de charge nul (*point of zero charge* PZC) et le point iso-électrique (PIE) :

- le PZC d'un matériau correspond à la valeur de pH pour laquelle sa surface est globalement neutre en l'absence d'adsorption spécifique d'espèces autres que celles issues de l'eau, soit pour l'HAp $[\equiv\text{Ca}-\text{OH}_2^+]_s = [\equiv\text{P}-\text{O}^-]_s$ (mesuré par titrage potentiométrique) [137].
- le PIE d'un matériau correspond à la valeur de pH pour laquelle sa surface est globalement neutre en présence d'adsorption spécifique d'ions et de molécules diverses (mesuré par électrophorèse laser Doppler). La mesure du PIE en l'absence d'adsorption spécifique d'espèces autres que celles issues de l'eau conduit à $\text{PIE} = \text{PZC}$ [137].

Le PZC de l'HAp stœchiométrique a été déterminé proche de 8,3–8,5 [138], en cohérence avec les pK_a indiqués ci-dessus. Pour une HAp déficiente en calcium, Jiang *et al.* ont déterminé un PZC de 5,5, inférieur à celui de l'HAp stœchiométrique [139]. Ce résultat peut être interprété comme une augmentation de l'acidité de l'HAp avec la diminution de son rapport Ca/P. On peut expliquer cette différence en supposant que l'incorporation de groupement HPO_4^{2-} à la surface de l'HAp conduit à une diminution du nombre de terminaisons $\equiv\text{Ca}-\text{OH}$ et $\equiv\text{Ca}-\text{OH}_2^+$ relativement aux terminaisons $\equiv\text{P}-\text{O}^-$ et $\equiv\text{P}-\text{OH}$ de l'HAp déficiente en calcium par rapport à l'HAp stœchiométrique. Ceci semble tout à fait envisageable au regard de la formule $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de ce matériau déficient en calcium et de l'hypothèse de la couche hydratée (section 2.1.3). Concernant le PIE des HAp synthétiques, la littérature rapporte des valeurs sur une très large gamme de pH allant de 3 à 8,1 [140]. Cette disparité peut

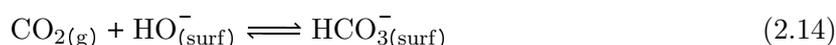
provenir des nombreux facteurs expérimentaux pouvant influencer le PIE d’un matériau donné qui est, par définition, dépendant des phénomènes d’adsorption spécifique :

- la mesure du PIE de l’HAp dans une solution contenant un excès de cations calcium conduit à une adsorption spécifique de ces derniers à la surface de l’HAp entraînant une augmentation de la charge de surface et donc du PIE [141–143].
- la mesure du PIE de l’HAp dans une solution contenant un excès d’anions phosphatés conduit à une adsorption spécifique de ces derniers à la surface de l’HAp entraînant une diminution de la charge de surface et du PIE [141–143].
- la mesure du PIE de l’HAp est affectée par le temps d’équilibration du matériau dans la solution avec, généralement, l’augmentation du PIE [142, 144].
- la mesure du potentiel zêta de l’HAp est affectée par le rapport masse du matériau/volume de solution utilisé. Plus ce rapport est petit et plus la charge de surface et le PIE ont tendance à être élevés [141, 145].
- la mesure du PIE de l’HAp est affectée, dans une moindre mesure, par la nature et la concentration du sel de fond utilisé pour fixer la force ionique de la solution [143]. En particulier, la structure de l’HAp étant sensible aux substitutions cationique et anionique (Chapitre 3), des réactions d’échange surfacique (exemple : $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ [141]), peuvent être à l’origine de modifications de la charge de surface.

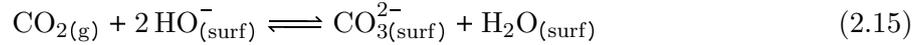
Bien que le PIE de l’HAp permette de sonder la charge de surface d’un échantillon dans des conditions données (pH, temps d’équilibration, masse du matériau/volume de solution, sources extérieure d’ions, etc.), la comparaison d’échantillons ayant des structures différentes demeure compliquée à appréhender. Ainsi, Barroug *et al.* mentionnent l’influence notable de la taille des particules sur le PIE d’HAp synthétiques déficientes en calcium [146]. Le PIE semble, d’après ces auteurs, augmenter avec la diminution de la taille des particules d’HAp (PIE allant de 7,2 à 3,8 pour des SSA allant de 5 à $123 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

2.1.4.2 Activité en phase gazeuse : catalyse acido-basique

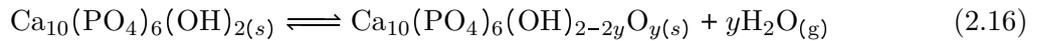
En phase gazeuse, l’activité est souvent sondée sur des matériaux dont la surface a été nettoyée par traitement thermique contrairement à ce qui est généralement fait pour l’étude de l’activité en phase liquide. La température et le gaz de traitement peuvent ainsi entraîner des modifications structurales et/ou d’état de surface à prendre en compte en fonction de la stabilité des matériaux. Si la diminution du rapport Ca/P de l’HAp semble s’accompagner d’une diminution de la basicité de Brønsted en solution aqueuse, cette tendance est également observée en phase gazeuse. Ainsi, il a été montré que la variation du rapport Ca/P de l’HAp synthétique entre 1,58 et 1,67 était corrélée à une densité surfacique en sites basiques au sens de Lewis, déterminée par désorption programmée en température de CO_2 (CO_2 -TPD), de respectivement 0,1 et $0,7 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ environ [147]. Il est important de noter que l’incorporation éventuelle de carbonates lors de la synthèse des échantillons synthétisés par Tsuchida *et al.* [147], se décomposant en CO_2 dès 650°C lors de la CO_2 -TPD menée jusqu’à 1050°C [148], n’est pas discutée alors qu’elle pourrait conduire à une surestimation de la densité surfacique en sites basiques. L’identification de la nature des sites basiques, au sens de Lewis, sondés par adsorption de CO_2 à température ambiante a été proposée par Diallo-Garcia *et al.* qui mentionnent essentiellement l’implication d’une chimisorption de cette molécule sonde sur les hydroxydes de surface (terminaisons $\equiv\text{Ca}-\text{OH}$) [149], conduisant à la formation d’hydrogénéocarbonates de type A de surface selon :



et de carbonates de type A de surface selon :



L'emploi de l'acétylène, comme molécule sonde acide de Brønsted, a également été utilisé pour caractériser la basicité de Brønsted plus forte des terminaisons $\equiv\text{Ca}-\text{OH}$ par rapport aux terminaisons $\equiv\text{P}-\text{O}^-$ [149], en accord avec les pKa des équilibres (2.12) et (2.13) en solution aqueuse (section 2.1.4.1). En raison de la localisation des groupements hydroxyde dans les canaux de la structure apatitique (FIGURE 1.2), la basicité des sites $\equiv\text{Ca}-\text{OH}$ peut être exacerbée à haute température par la formation d'une phase oxyhydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-y}\text{O}_y$ [150, 151] selon l'équilibre :



L'HAp ainsi activée peut présenter des terminaisons $\equiv\text{Ca}-\text{O}^-$ supposément très réactives. Traitée thermiquement sous flux, on peut penser que l'équilibre (2.16) peut être déplacé vers la formation de l'oxyhydroxyapatite.

Cette basicité de Brønsted permet à l'HAp d'activer de nombreuses réactions de condensation en phase gazeuse comme celle de Guerbet (FIGURE 2.3). Cette réaction est particulièrement étudiée dans le domaine de la catalyse biosourcée avec pour objectif de valoriser des molécules issues de la biomasse, comme l'éthanol. Fondamentalement, il est intéressant de noter les fortes différences d'activité catalytique de l'HAp pour cette réaction de conversion de l'éthanol en *n*-butanol en fonction de son rapport Ca/P. Ainsi, si pour l'HAp stœchiométrique la littérature s'accorde à mentionner une bonne sélectivité en *n*-butanol vers 350 °C, la déficience en calcium de ce matériau entraîne quant à elle, dans des conditions catalytiques similaires, une diminution brutale de cette sélectivité, avec la formation majoritaire de l'éthène comme sous-produit [98]. En lien avec la réactivité en catalyse homogène, les réactions de déshydratation et d'éthérisation de l'éthanol, respectivement en éthène et en éthoxyéthane, sont attendues dans des conditions acides permettant d'activer la nucléofugacité de la fonction alcool (compétition élimination/substitution nucléophile pour la formation de l'éthène/éthoxyéthane) alors que son oxydation en éthanal nécessite une base pour déprotoner la fonction alcool. Ainsi, au vu de la diminution de la basicité de l'HAp avec celle de son rapport Ca/P ou, autrement dit, avec l'augmentation de l'incorporation en défauts HPO_4^{2-} , il n'est pas incohérent d'observer une baisse de la sélectivité en *n*-butanol avec celle de ce rapport Ca/P [152]. La formation des sous-produits comme l'éthène et l'éthoxyéthane dans le cas des HAp déficientes en calcium indique respectivement une augmentation et une diminution de la réactivité acide et basique qui ne sont pas, à ce jour, complètement clarifiées. Finalement, bien que non établi dans la littérature, cela reviendrait à dire qu'il existe un lien entre le rapport Ca/P de l'HAp (paramètre essentiellement massique) et la présence de défauts acide de Brønsted à sa surface, comme les groupements HPO_4^{2-} .

Dans un objectif d'utiliser l'HAp comme catalyseur hétérogène (Chapitre 5), une attention toute particulière doit-être portée au contrôle de sa structure et tout particulièrement à sa défectuosité qui impacte vraisemblablement la nature de ses terminaisons de surface. En complément de l'étude thermodynamique du Chapitre 1, le Chapitre 2 propose ainsi une approche cinétique de la précipitation de l'HAp. Ce chapitre a pour objectif de comprendre comment la modulation de la structure de l'HAp est possible en système de synthèse ouvert afin d'identifier les paramètres clefs permettant de modifier simplement, entre autres, le rapport Ca/P de ce matériau.

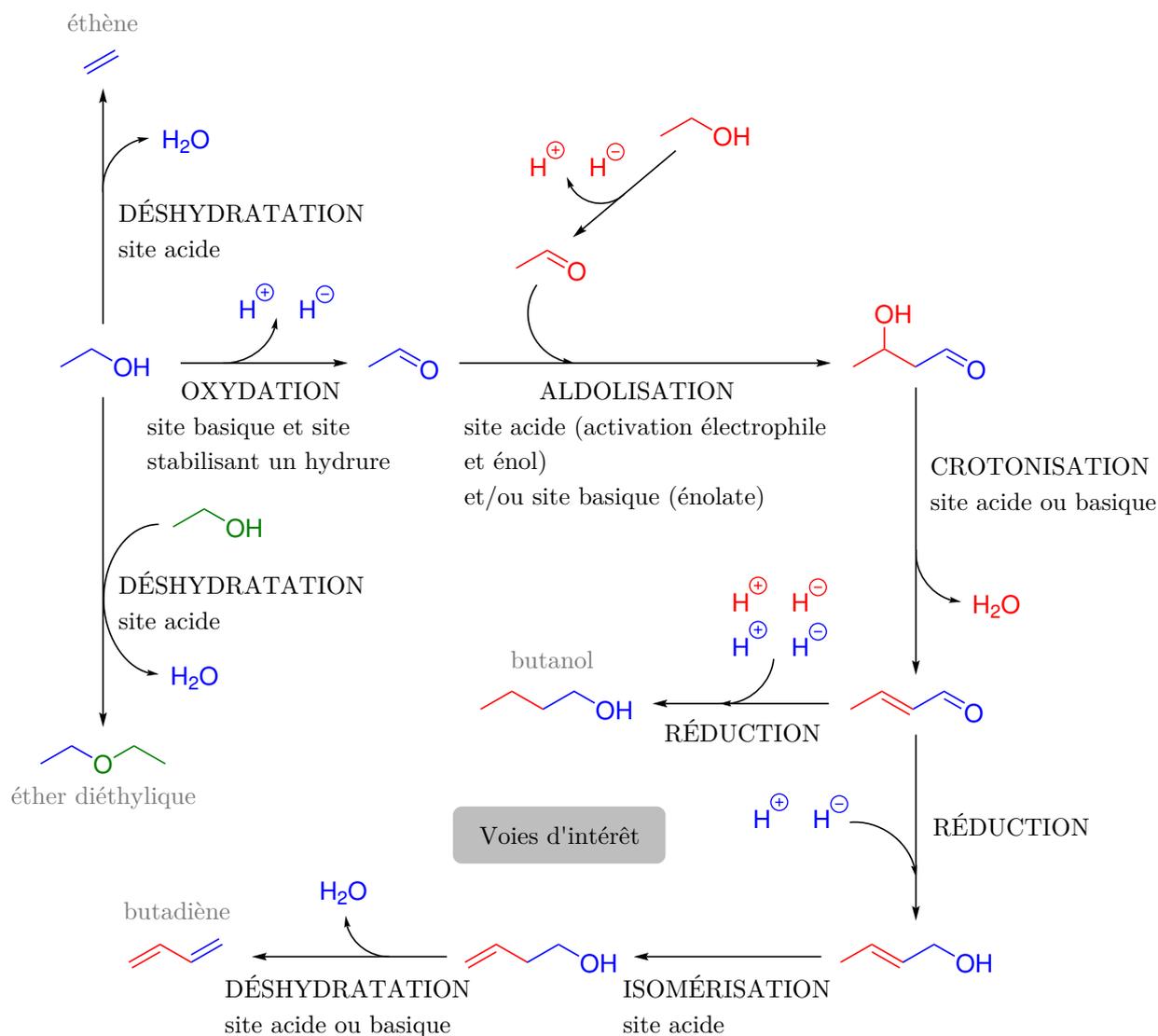


FIGURE 2.3 – Réaction de Guerbet à partir de l'éthanol conduisant au *n*-butanol et principales voies compétitives. Il est important de noter qu'en l'absence de réactivité basique de Brønsted, les voies d'intérêt conduisant au *n*-butanol et au butadiène sont inopérantes.

2.2 Approche cinétique de la synthèse des CaPs

Les résultats de ce Chapitre 2 ont été, pour la plupart, valorisés dans le journal *Inorganic Chemistry*. La publication associée est accessible *via* le lien <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03884>. Cette dernière a été retranscrite en français et adaptée au format de la thèse.

2.2.1 Introduction

Utilisés en chirurgie dentaire, comme additif alimentaire et dans la fabrication des engrais, les CaPs sont des matériaux versatiles [153]. En particulier, l'utilisation de l'HAp en catalyse hétérogène [98, 154–156] a suscité un regain d'intérêt pour le développement de synthèses innovantes permettant d'ajuster ses propriétés acido-basiques de surface *via* la modulation de sa compo-

tion [94, 157]. Allant de synthèses par voie sèche jusqu'à humide, les protocoles décrits dans la littérature permettent d'accéder à l'HAp ou à des mélanges multiphasiques de CaPs ayant des morphologies, des rapports Ca/P ainsi que des propriétés de surface variées [158–160]. Parmi les synthèses par voie humide, l'approche largement employée par précipitation des ions calcium et des espèces phosphatées dans l'eau apparaît comme une méthode vertueuse et simple à mettre en œuvre [94, 161]. Comme discuté dans le Chapitre 1 en section 1.2, cette voie de synthèse par précipitation peut conduire à la formation de différents CaPs dont l'HAp (TABLEAU 1.1). De plus, en raison de sa structure cristalline flexible, l'HAp non-stœchiométrique peut être obtenue facilement avec l'incorporation de lacunes et de groupements hydrogénophosphate et carbonate ($\text{Ca}_{10-x-B}(\text{CO}_3)_B(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-B}(\text{CO}_3)_A(\text{OH})_{2-x-B-2A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, section 1.1.2), conduisant à un large domaine de compositions possibles caractérisées par des rapports Ca/P pouvant aller de 1,50 à 1,90 environ [18, 63]. Si l'HAp biologique est décrite comme étant une HAp déficiente en calcium (Ca/P < 1,67) [162] avec l'incorporation des deux types de défauts HPO_4^{2-} et CO_3^{2-} , l'HAp synthétique peut être préparée avec des rapports Ca/P et des défauts beaucoup plus variés [163]. En catalyse hétérogène, de nombreuses études ont rapporté l'importance du paramètre structural Ca/P sur les performances catalytiques de l'HAp avec une diminution de la réactivité basique de surface avec celle du rapport Ca/P (section 2.1.4.2) [96–98]. Cette modulation de la balance acido-basique associée à la capacité de l'HAp à subir des substitutions (métaux alcalins, alcalino-terreux, de transitions, lanthanides, etc. [92, 164–167]) explique le grand intérêt porté actuellement à ce système en tant que catalyseur bifonctionnel (Chapitre 5). La synthèse contrôlée de l'HAp permettant l'optimisation de sa stœchiométrie et de ses propriétés texturales (morphologie et SSA) apparaît ainsi essentielle dans ce domaine d'application. Alors que l'emploi de processus électrochimiques ou hydrothermaux énergivores permettent d'obtenir l'HAp avec des morphologies variées [120, 168], le design de sa synthèse hautement sélective, en termes de phase cristalline, de morphologie et d'incorporation de défauts, par simple précipitation dans l'eau en l'absence d'additif organique [103, 104], est encore un défi inhérent à une compréhension partielle de l'influence des paramètres de synthèse dans ces conditions.

Dans le Chapitre 1, un modèle thermodynamique adapté à la synthèse au goutte à goutte a permis, dans un premier temps, d'identifier les produits thermodynamiques parmi les CaPs (DCPA ou HAp) en fonction notamment du pH du milieu réactionnel et de l'ordre d'introduction des ions précurseurs dans le réacteur (section 1.2). En particulier, l'importance de la voie de synthèse ($\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ vs $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$) a été mise en évidence par l'identification d'une région de différenciation thermodynamique entre pH 3,8 et 5,3 en début de synthèse. Malgré les précautions prises dans le choix des paramètres de synthèse afin de favoriser un contrôle thermodynamique de la précipitation (température relativement élevées > 37 °C et des temps longs de réaction > 1 h 30, notamment), dans certains cas, cette approche thermodynamique s'est cependant révélée insuffisante pour expliquer les différences de morphologie obtenues pour l'HAp, le taux variable en défauts HPO_4^{2-} incorporés dans le réseau apatitique ou la présence de l'OCP dans certains échantillons.

Ce second chapitre fournit des informations supplémentaires pour la compréhension des chemins réactionnels de précipitation des CaPs basées sur le développement d'une approche cinétique complémentaire au Chapitre 1. En particulier, afin d'identifier les intermédiaires réactionnels conduisant à la formation des produits les plus stables (DCPA ou HAp), deux séries d'expériences ont été réalisées : (i) le suivi de la précipitation des CaPs sous contrôle thermodynamique par spectroscopie Raman *in situ* et (ii) des synthèses additionnelles à celles du Chapitre 1 réalisées dans des conditions favorables à un contrôle cinétique, *i.e.* avec des temps de réaction courts < 5 min (vitesse d'ajout des ions précurseurs rapide et absence de maturation des précipités). Les échantillons préparés dans ces conditions ont été caractérisés par DRX, physisorption de N_2 et XRF et leurs défauts ont été identifiés et semi-quantifiés par spectroscopies Raman

et IR. Ces résultats expérimentaux, associés à l’application du modèle de nucléation homogène aux CaPs (section 2.1.2), apportent de nouveaux éléments visant à mieux comprendre les mécanismes de précipitation de l’HAp dans l’eau à température modérée (37–80 °C). Ces mécanismes impliquent des processus de nucléation, de croissance et de transformation à l’état solide et leur connaissance permet finalement d’identifier les paramètres de synthèse ayant une influence prépondérante sur les propriétés physico-chimiques de l’HAp précipitée en système ouvert.

2.2.2 Matériels et méthodes

2.2.2.1 Synthèse des matériaux

Les nouveaux échantillons discutés dans ce second chapitre ont été préparés en suivant une procédure identique à celle utilisée dans le Chapitre 1 en section 1.2.2.1 avec la possibilité de contrôler le pH (9,0 et 6,5), l’ordre d’ajout (Ca → P et P → Ca), la température (37 et 80 °C) et la vitesse d’ajout de la solution de l’un des précurseurs (2,2 et 50 mL·min⁻¹) lors de la précipitation. Les différences notables concernent :

- une vitesse d’ajout de 50 mL·min⁻¹ au lieu de 2,2 mL·min⁻¹ qui est responsable d’une diminution notable du temps de réaction (< 5 min) ;
- la récupération et le lavage immédiat et rapide des précipités par filtration sur Büchner après l’étape d’ajout (traitement d’environ 5 min) plutôt que par centrifugation (traitement d’environ 1 h 30) afin d’éviter la transformation des phases métastables formées sous contrôle cinétique.

Il est important de noter que l’utilisation d’une vitesse d’ajout élevée de 50 mL·min⁻¹ rend le maintien du pH et de la température plus délicat par le réacteur automatisé par rapport à une vitesse d’ajout de 2,2 mL·min⁻¹. Ainsi, en FIGURE 2.4, on peut remarquer un contrôle du pH à $6,5 \pm 0,2$ et de la température à 80 ± 1 °C pour la voie de synthèse Ca → P à 2,2 mL·min⁻¹ et un contrôle du pH à $6,5 \pm 0,9$ et de la température à 74 ± 7 °C pour la voie de synthèse Ca → P à 50 mL·min⁻¹. Le protocole aurait pu être amélioré en utilisant une solution d’ammoniaque moins concentrée et en chauffant le contenu de la fiole de prélèvement à une température proche de celle du réacteur. Compte tenu de l’impact limité de la température sur la nature des produits thermodynamiques précipités (section 1.2.3.2) et des intermédiaires réactionnels en fonction du pH (discuté dans la section 2.2.3 de ce chapitre), il a été considéré que la moindre précision avec laquelle le pH et la température sont régulés par l’emploi d’une vitesse d’ajout élevée n’empêchait pas une identification fiable de la nature des intermédiaires cinétiques. Ces données soulignent cependant que l’utilisation d’un réacteur automatisé est de la plus haute importance pour de telles synthèses, et que l’absence d’un contrôle des paramètres opératoires peut être à l’origine d’une préparation peu reproductible des CaPs.

2.2.2.2 Diffraction des rayons X

S’agissant de la mise en œuvre de cette technique, le lecteur pourra se référer au descriptif détaillé de la section 1.2.2.2 du Chapitre 1.

2.2.2.3 Spectroscopie Raman

S’agissant de la mise en œuvre de la spectroscopie Raman en conditions *ex situ*, le lecteur pourra se référer à la section 1.2.2.2 du Chapitre 1. La spectroscopie Raman *in situ* a en outre été mise en place pour suivre la précipitation des CaPs pour deux synthèses, à pH 9,0 et 6,5 à 80 °C et suivant la voie de synthèse Ca → P avec une vitesse d’ajout de 2,2 mL·min⁻¹. Ces suivis ont été réalisés à l’aide du même spectromètre que celui utilisé pour l’analyse des poudres *ex situ*

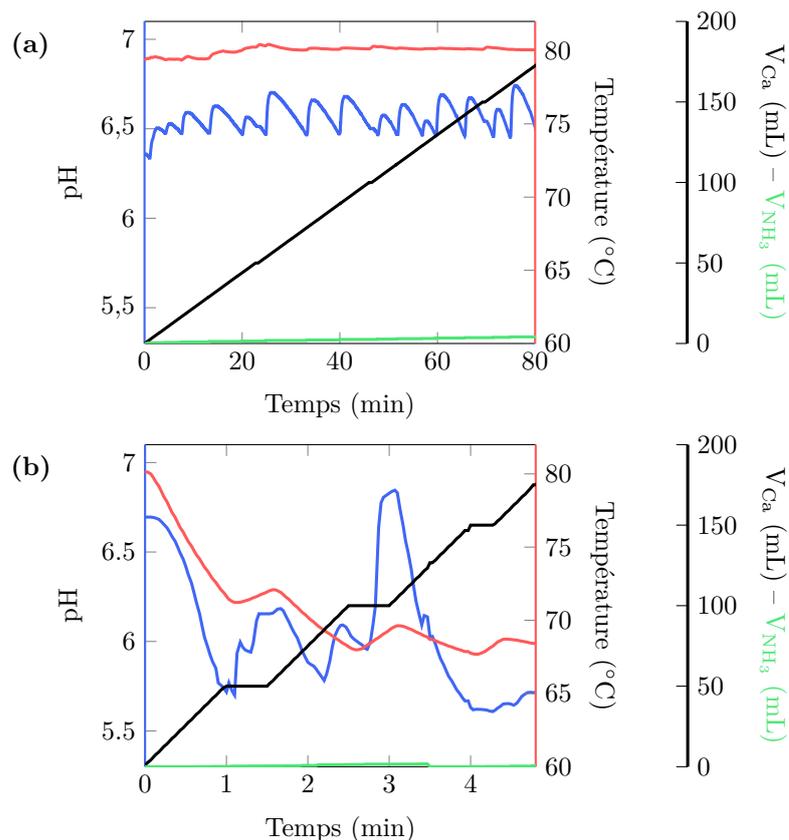


FIGURE 2.4 – Contrôle du pH à 6,5 et de la température à 80 °C par le réacteur de synthèse automatisé pour une vitesse d'ajout lente de 2,2 mL·min⁻¹ (a) et rapide de 50 mL·min⁻¹ (b) lors de synthèse Ca → P.

avec l'ajout d'une sonde constituée d'une fibre optique et équipée d'une lentille optique en saphir. Cette sonde a été adaptée au réacteur de synthèse de sorte à ce que la lentille soit immergée dans la solution contenue dans le réacteur (FIGURE 1.5). Durant l'acquisition des spectres Raman, le dispositif a été maintenu dans l'obscurité la plus totale. Les paramètres d'acquisition ont été optimisés de sorte à avoir un bon compromis entre la qualité des spectres et le temps entre la prise de deux spectres ($P = 380 \text{ mW}$, résolution = 4 cm^{-1} , temps d'accumulation par scan = 30 s, 10 scans par spectre).

2.2.2.4 Spectroscopie IR

Les spectres IR par réflexion diffuse à transformée de Fourier (DRIFT) ont été acquis à l'aide d'un spectromètre TENSOR II (Bruker) équipé d'un détecteur en tellurure de mercure-cadmium (MCT). Pour l'analyse, quelques dizaines de milligrammes d'un échantillon de poudre ont été placés dans un creuset lui-même placé dans une cellule chauffante haute température (Thermo Spectra-tech) et équipée de fenêtres en ZnSe transparentes aux rayonnements IR. Afin d'éliminer les contributions des carbonates de surface (associés en partie à la chimisorption du CO₂ sur des sites basiques de l'HAp [149]), et ainsi pouvoir sonder uniquement ceux localisés dans le cœur des particules, les spectres ont été enregistrés à 150 °C sous flux de N₂ (50 mL·mn⁻¹) après un traitement thermique *in situ* à 450 °C sous un même flux pendant environ 1 h.

2.2.2.5 Physisorption de N₂

Pour la mise en œuvre de cette technique, le lecteur pourra se référer à la section 1.2.2.5 du Chapitre 1.

2.2.2.6 Spectroscopie de fluorescence des rayons X

Le rapport Ca/P des échantillons a été déterminé en appliquant la procédure développée dans le Chapitre 1 à la section 1.2.2.6.

2.2.3 Modèle de nucléation homogène appliqué aux CaPs

Afin d'accéder à une compréhension détaillée des chemins réactionnels de précipitation des CaPs, un modèle cinétique basé sur celui de nucléation homogène détaillé en section 2.1.2.1 a été développé. Ce modèle permet d'accéder aux vitesses de nucléation de différents CaPs afin d'identifier les précurseurs des produits thermodynamiques (DCPA ou HAp, Chapitre 1) en fonction des conditions de synthèse en système ouvert (pH, température, ordre d'introduction des ions précurseurs). Dans une solution sursaturée, le processus de précipitation est initié par l'apparition de germes instables qui peuvent évoluer vers des nucléi stables s'ils arrivent à franchir une barrière d'énergie ΔG_{max} (J) leur permettant d'atteindre une taille critique r^* (section 2.1.2.1). À cet égard, la vitesse de nucléation homogène J (germe·m⁻³·s⁻¹) peut être exprimée selon l'équation (2.11). Étant donné que le terme ΔG_{max} y apparaît dans une fonction exponentielle tandis que le terme J_0 y apparaît dans une fonction polynomiale de degré 0, il est supposé, en première approximation, que la comparaison du paramètre ΔG_{max} pour les différents CaPs est suffisante pour comparer leurs vitesses de nucléation. Pour l'HAp stœchiométrique, ΔG_{max}^{HAp} correspond à l'énergie minimale requise pour qu'un germe atteigne une taille critique au-delà de laquelle le nucléi correspondant va croître pour former un cristal (Ca₅(PO₄)₃OH)_N avec $N \gg 1$. Sur la base de ce modèle, cette barrière énergétique peut s'écrire selon l'équation :

$$\Delta G_{max}^{HAp} = \frac{f\gamma_{SL}^3 V_m^2}{k_B^2 T^2 (5 + 3 + 1)^2 (\ln S_{HAp}^*)^2} \quad (2.17)$$

L'équation 2.17 fait intervenir un facteur de forme f valant $\frac{16\pi}{3}$ pour des nuclei sphériques, le volume moléculaire V_m (m³) de l'HAp nucléant et déterminé à partir des paramètres cristallographiques, la tension de surface HAp/eau γ_{SL} (J·m⁻³) et le rapport de sursaturation S_{HAp}^* . Pour un solide ionique comme l'HAp, ce rapport de sursaturation est défini à un instant t hors équilibre selon l'équation 2.9 que l'on peut exprimer pour l'HAp selon :

$$S_{HAp}^* = \left(\frac{a(\text{Ca}^{2+})_t^5 a(\text{PO}_4^{3-})_t^3 a(\text{OH}^-)_t}{K_s^{HAp}} \right)^{\frac{1}{5+3+1}} \quad (2.18)$$

Ce rapport fait intervenir le paramètre d'activité $a(i)_t = \gamma(i)_t \frac{c(i)_t}{c^o}$ de l'espèce i au temps t calculé à partir des concentrations $c(i)_t$ et c^o (1 mol·L⁻¹), et du coefficient d'activité $\gamma(i)_t$ déterminé à partir de l'équation de Davies dérivant de la théorie de Debye-Hückel. K_s^{HAp} est le produit de solubilité à la température T considérée. Le paramètre S_{HAp}^* dépend du pH du milieu réactionnel en raison des propriétés basiques des ions PO₄³⁻ et OH⁻ constitutifs de l'HAp (FIGURE 2.5). En appliquant le même modèle aux autres CaPs, on observe également une dépendance du rapport de sursaturation S^* par rapport au pH. De plus, sachant que le produit de solubilité K_s des CaPs est dépendant de la température, le rapport de sursaturation l'est aussi.

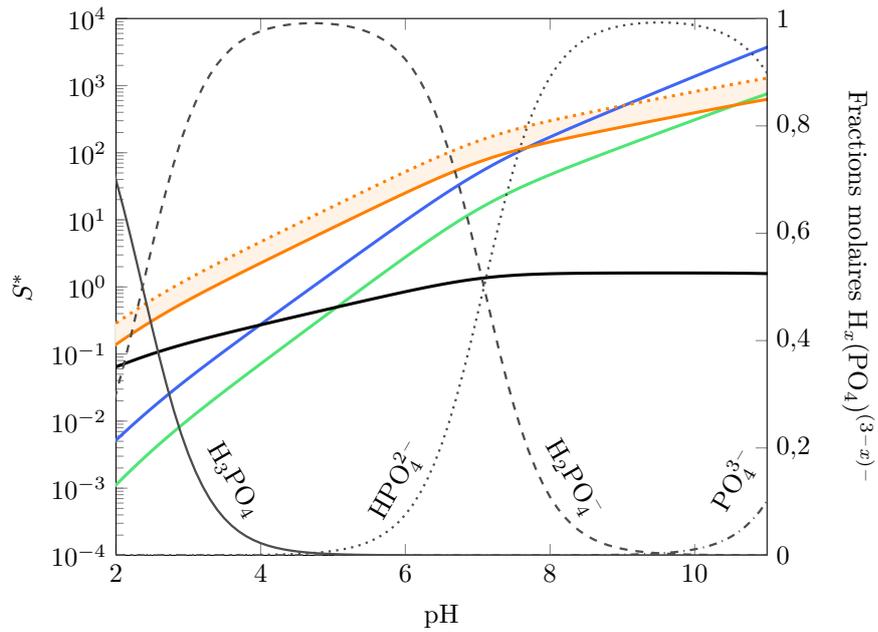


FIGURE 2.5 – Évolution du rapport de sursaturation en fonction du pH de la solution dans le réacteur à 80 °C, contenant initialement la solution de calcium ($[Ca^{2+}]_0 = 0,22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), et dans lequel une première goutte de la solution de phosphate ($[P]_0 = 0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) est ajoutée pour faire précipiter les différents CaPs suivant la voie $P \rightarrow Ca$: HAp (bleu), ACP (vert), OCP (orange) et DCPD (noir). Pour l’OCP, une zone large est tracée en raison de l’incertitude sur la valeur de son produit de solubilité à 80 °C (TABLEAU 1.5). Il est intéressant de noter qu’en dessous de pH 3–4, aucune nucléation n’est attendue lorsque la première goutte est ajoutée car la condition $S^* > 1$ n’est pas vérifiée. La spéciation des espèces phosphatées est également indiquée en gris.

Sur la base de données extraites de la littérature (TABLEAU 2.1), la différence entre les vitesses de nucléation homogène des phases HAp, ACP, OCP et DCPD dans l’eau peut être appréciée par comparaison des barrières d’énergie ΔG_{max} . Ces dernières sont tracées en fonction du pH du milieu réactionnel au tout début de l’étape d’ajout pour les voies $Ca \rightarrow P$ et $P \rightarrow Ca$ à 80 °C (FIGURE 2.6) et 37 °C (FIGURE 2.7). Ceci est effectué en considérant le rapport de sursaturation S^* après qu’une goutte de la solution de l’un des ions précurseurs a été ajoutée dans le réacteur contenant la solution de l’autre ion précurseur. On remarque que l’effet de la température sur la gamme 37–80 °C étudiée est faible au regard des chemins réactionnels de précipitation établis à 80 °C (FIGURE 2.6) qui se trouvent être les mêmes qu’à 37 °C (FIGURE 2.7). Comme supposé ci-dessus, le CaP qui se forme le premier dans le réacteur est celui présentant la plus faible barrière ΔG_{max} . On peut ainsi observer sur la FIGURE 2.6A que la précipitation de la phase HAp n’est jamais cinétiquement favorisée. Ce résultat semble indiquer que ce composé se forme, *in fine*, via la précipitation intermédiaire d’un ou de plusieurs CaP(s). Dans un milieu acide jusqu’à neutre–légèrement basique, la formation de l’OCP ($Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$) s’avère être cinétiquement favorisée au début des deux voies de synthèse alors qu’en milieu plus alcalin, l’ACP ($Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$) devient le CaP dont la précipitation est la plus rapide (FIGURE 2.6A). Ce résultat est d’un intérêt tout particulier car il fournit un indice supplémentaire au fait que l’OCP est le précurseur de l’HAp dans des conditions physiologiques (pH 7,4 et 37 °C, FIGURE 2.7), comme mentionné dans de nombreuses études du domaine de la biominéralisation (section 1.1.1, Chapitre 1). La formation cinétiquement favorisée de l’OCP par rapport à l’ACP dans des

TABLEAU 2.1 – Paramètres V_m et γ_{SL} utilisés pour la modélisation de la nucléation homogène des CaPs (HAp, ACP, OCP et DCPD). Pour l'ACP, le volume moléculaire V_m a été approximé à partir de la taille des clusters de Posner (sphères de 9,5 Å de diamètre) [27]. Les tensions de surface de l'HAp, de l'OCP et du DCPD avec l'eau ont été extraites de la littérature [169, 170], tandis que celle de l'ACP a été approximée à celle du β -Ca₃(PO₄)₂ [171], du fait de sa composition proche.

Nucléi	V_m (m ³)	γ_{SL} (J·m ⁻³)	K_s (80 °C)
HAP : Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	$2,63 \times 10^{-28}$	0,010 [*]	10 ^{-59,6}
ACP : Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,40 \times 10^{-28}$	0,004 [*]	10 ⁻³¹
OCP : Ca ₄ (HPO ₄)(PO ₄) ₂ · $\frac{5}{2}$ H ₂ O	$3,11 \times 10^{-28}$	0,004 [*]	10 ^{-49,5} –10 ^{-52,5}
DCPD : Ca(HPO ₄) · 2H ₂ O	$1,27 \times 10^{-28}$	0,001 [*]	10 ^{-7,00}
DCPA : Ca(HPO ₄)	$3,90 \times 10^{-28}$	– ^a	10 ^{-7,40}

* Incertitudes importantes sur ces grandeurs.

^a Le manque de données quantitatives pour la tension de surface DCPA/eau ne permet pas de l'inclure dans l'étude cinétique, cependant l'absence d'eau dans sa structure cristalline, contrairement au DCPD, suggère que $\gamma_{SL}^{DCPA} > \gamma_{SL}^{DCPD}$ et donc que $\Delta G_{max}^{DCPA} > \Delta G_{max}^{DCPD}$.

conditions plutôt acides est liée à la plus grande stabilité de l'espèce dissoute HPO₄²⁻ par rapport à PO₄³⁻ dans ces conditions (FIGURE 2.5). En effet, l'OCP, contrairement à l'ACP, contient de tels groupements HPO₄²⁻. Les FIGURES 2.6A et 2.7 indiquent également un changement de la nature des produits cinétiques (frontière OCP/ACP) autour de pH 8,1–8,8 et 7,0–7,4, respectivement au début des synthèses Ca → P (FIGURE 2.6Aa, FIGURE 2.7a) et P → Ca (FIGURE 2.6Ab, FIGURE 2.7b). En particulier, la FIGURE 2.6A indique que la nucléation de l'ACP est cinétiquement favorable devant celle de l'OCP sur une plus grande gamme de pH suivant la voie P → Ca plutôt que suivant la voie Ca → P. Une telle différence est attribuée, entre autres, au plus grand rapport Ca/P propre à l'ACP (1,50) par rapport à celui de l'OCP (1,33), favorisant ainsi davantage sa nucléation dans des solutions riches en calcium.

En fonction de la nature des précurseurs de calcium et de phosphate utilisés lors de la synthèse, les contre-ions introduits dans le réacteur pourraient avoir une influence sur les chemins réactionnels de précipitation. Par exemple, si ces derniers peuvent conduire à la formation de complexes stables (anion citrate, anion éthylènediaminetétraacétique (EDTA⁴⁻), etc.), le modèle proposé devrait être adapté pour prendre en compte les équilibres de complexation qui auraient un impact sur la spéciation des ions Ca²⁺ et PO₄³⁻ en solution et sur la croissance des nucléi par des réactions de complexation à leur surface. À l'opposé, si ces contre-ions tels que NH₄⁺, NO₃⁻, Cl⁻, etc. ne peuvent pas conduire à des complexes stables avec le calcium et/ou les espèces phosphatées en solution, leur influence serait restreinte à la modification de la force ionique de la solution et ainsi, à celle des coefficients d'activité $\gamma(i)_t$ des espèces ioniques dissoutes. Pour des milieux réactionnels présentant des forces ioniques proches, une influence limitée de la nature de ces contre-ions est attendue sur les chemins réactionnels de précipitation des CaPs. Dans la plupart des cas, y compris dans cette thèse, l'HAp est précipitée à partir des précurseurs comme H₃PO₄, NH₄H₂PO₄, Ca(NO₃)₂·4H₂O, Ca(OH)₂ ou CaCl₂ qui libèrent dans le milieu réactionnel des contre-ions plutôt inertes vis-à-vis du calcium et des espèces phosphatées dissoutes dans l'eau et à la surface des nucléi formés. Par conséquent, la présence de tels contre-ions en solution ne devrait pas influencer significativement les chemins réactionnels de précipitation des CaPs présentés dans ce chapitre.

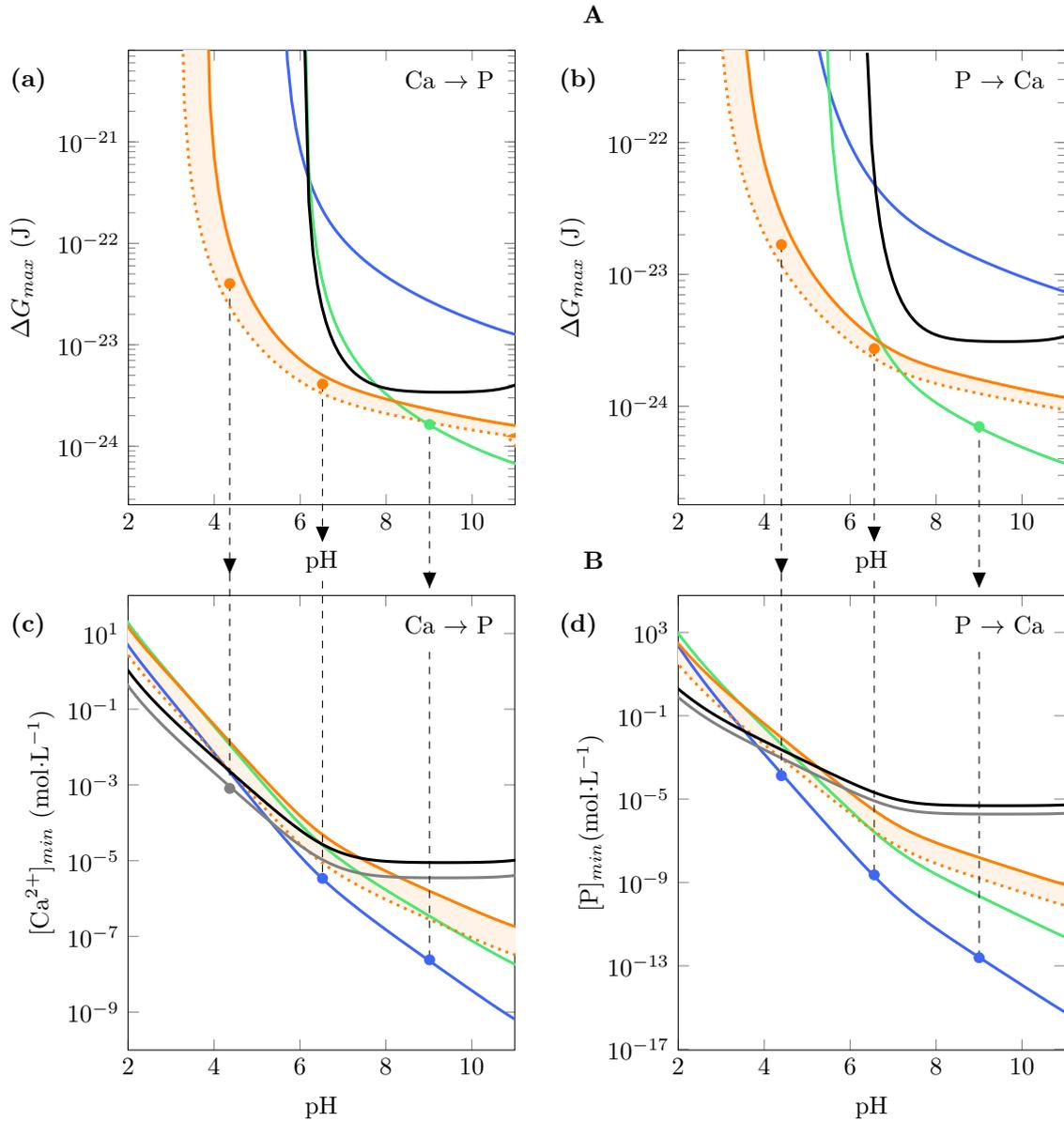


FIGURE 2.6 – Du contrôle cinétique (A) au contrôle thermodynamique (B, Chapitre 1) de la synthèse des CaPs, prédit au début de l'étape d'ajout pour les voies $Ca \rightarrow P$ (a et c) et $P \rightarrow Ca$ (b et d) à 80 °C. Les flèches et les lignes verticales représentent les chemins réactionnels de précipitation des CaPs à pH 4,2, 6,5 et 9,0. CaPs : HAp (bleu), ACP (vert), OCP (orange), DCPD (noir) et DCPA (gris). A : Barrière d'énergie de nucléation homogène ΔG_{max} calculée en fonction du pH à 80 °C et en début de synthèse, *i.e.* lorsqu'une goutte de la solution de calcium est introduite dans le réacteur contenant celle d'anions phosphate (a, $Ca \rightarrow P$, $[P]_0 = 0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ou inversement (b, $P \rightarrow Ca$, $[Ca^{2+}]_0 = 0,22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) pour précipiter les différents CaPs. Pour l'OCP, une région est représentée pour rendre compte de l'incertitude sur la valeur de son produit de solubilité à 80 °C (TABLEAU 2.1). Il est intéressant de noter qu'en dessous de pH 3–4, aucune nucléation n'est attendue lors de l'introduction de la première goutte car la condition de précipitation spontanée $S^* > 1$ n'est vérifiée pour aucun des CaPs (FIGURE 2.5). B : Courbes thermodynamiques de la FIGURE 1.9 du Chapitre 1 indiquant la concentration minimale en précurseur à introduire initialement dans le réacteur pour faire précipiter les CaPs à 80 °C.

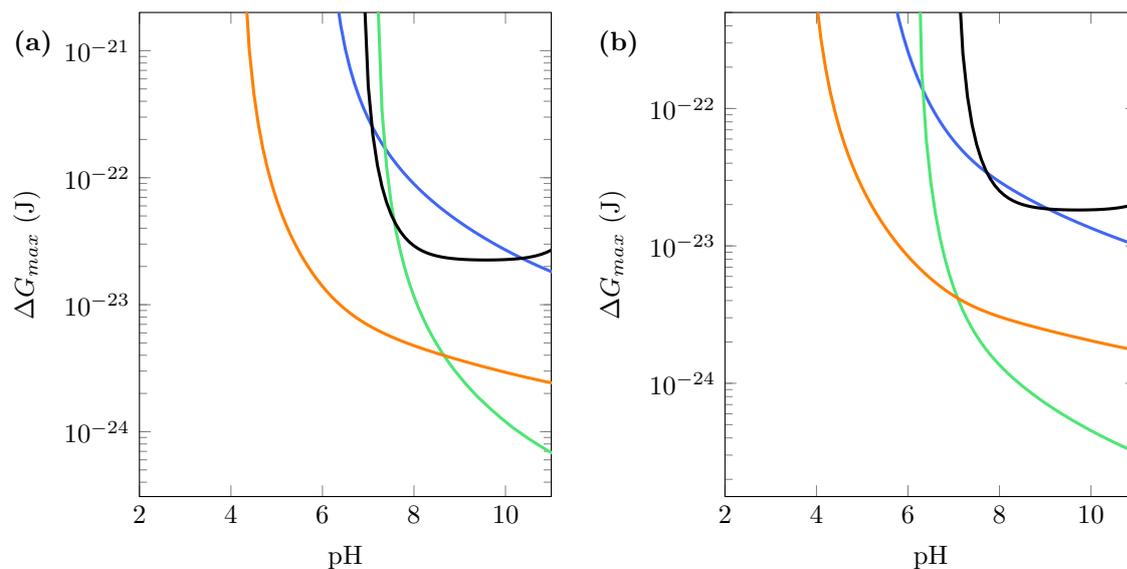


FIGURE 2.7 – Barrière d’énergie de nucléation homogène ΔG_{max} calculée en fonction du pH à 37°C et en début de synthèse, *i.e.* lorsqu’une goutte de la solution de calcium est introduite dans le réacteur contenant celle de phosphate (a, $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$, $[\text{P}]_0 = 0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ou inversement (b, $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$, $[\text{Ca}^{2+}]_0 = 0,22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) pour précipiter les différents CaPs : HAp (bleu), ACP (vert), OCP (orange) et DCPD (noir). Il est intéressant de noter qu’en dessous de pH 3–4, aucune nucléation n’est attendue lors de l’introduction de la première goutte car la condition de précipitation spontanée $S^* > 1$ n’est vérifiée pour aucun des CaPs (FIGURE 2.5).

2.2.4 Identification expérimentale des intermédiaires réactionnels de l’HAp

2.2.4.1 Spectroscopie Raman *in situ*

Les CaPs synthétisés et discutés dans les Chapitre 1 et 2 ont été synthétisés à l’aide d’un réacteur automatisé (FIGURE 1.5) permettant de différencier deux voies de synthèse $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ et $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ (sections 1.2.2.1 et 2.2.2.1). Afin de vérifier expérimentalement la formation de l’OCP et de l’ACP au début des synthèses, comme prédit par le modèle de nucléation homogène (section 2.2.3), la précipitation au cours de l’étape d’ajout a été suivie par spectroscopie Raman *in situ* (section 2.2.2.3). La nature des particules formées transitoirement en fonction du temps de réaction (vitesse d’ajout lente de $2,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a été sondée pour la voie de synthèse $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ à 80°C et à pH 6,5 ou 9,0 (FIGURE 2.6Aa, synthèses équivalentes à celles ayant conduit aux échantillons 3 et 7 du TABLEAU 1.6, respectivement). Tout d’abord, on peut observer sur les FIGURE 2.8 et FIGURE 2.9 au temps initial (0 min, avant le début de l’ajout), des bandes Raman associées aux anions H_2PO_4^- (879 et 1077 cm^{-1}) et HPO_4^{2-} (985 cm^{-1}) dissous dans l’eau. Les intensités relatives de ces deux groupes de contributions à pH 6,5 par rapport à pH 9,0 sont en accord avec la spéciation des espèces phosphatées attendue dans la solution initialement dans le réacteur ($[\text{P}]_0 = 0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), *i.e.* une concentration plus importante en ions H_2PO_4^- à pH 6,5 qu’à pH 9,0 (FIGURE 2.5). Alors que l’intensité des contributions associées aux espèces $\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$ en solution diminue progressivement au cours de l’introduction de la solution de calcium, deux nouvelles contributions apparaissent : la première à 1050 cm^{-1} due à l’introduction progressive d’ions nitrate dans le réacteur (précurseur de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, section 1.2.2.1) et la seconde, dans la région énergétique $946\text{--}966 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique des groupements phosphate au sein des particules qui ont précipité (FIGURE 2.8, TABLEAU 1.4).

À pH 6,5 (FIGURE 2.9a), les deux contributions caractéristiques de l’OCP à 959 et 966 cm^{-1}

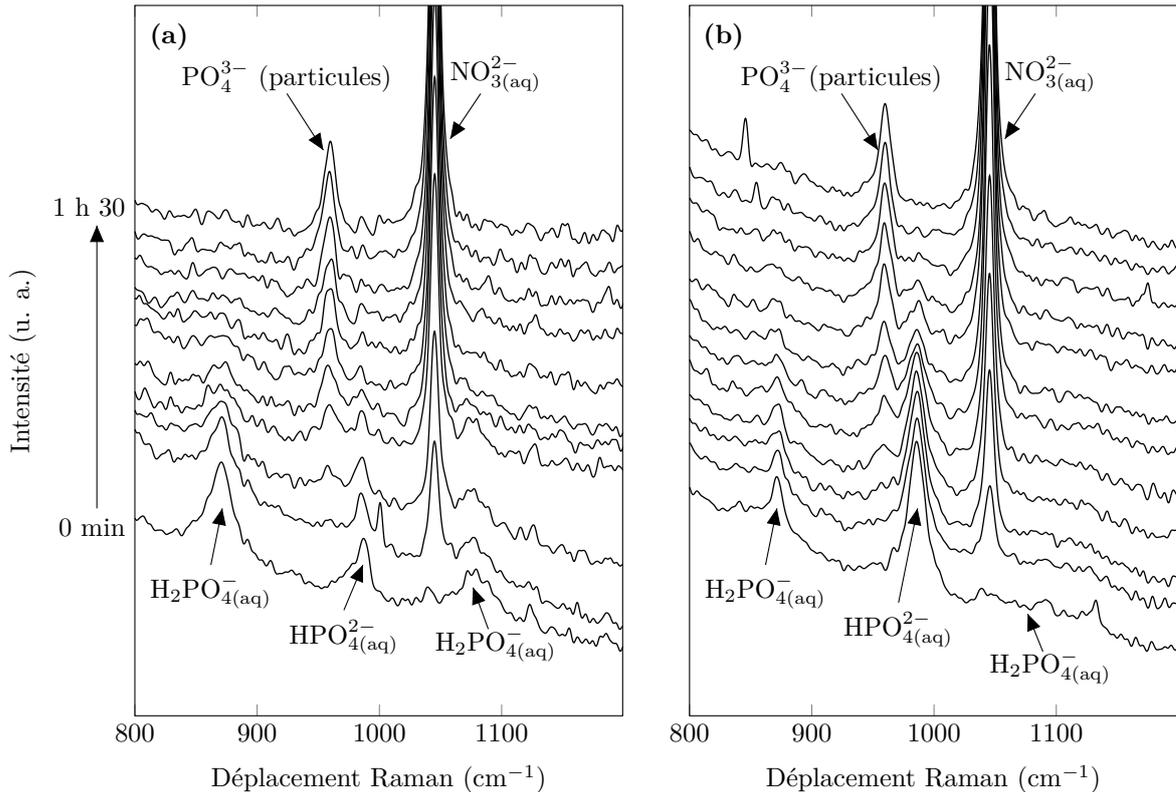


FIGURE 2.8 – Suivi *in situ* de la précipitation des CaPs par spectroscopie Raman lors de l'étape d'ajout des synthèses réalisées à pH 6,5 (a) et 9,0 (b) suivant la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ à 80°C avec une vitesse d'addition de $2,2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le spectre au temps 0 min est celui enregistré dans le milieu réactionnel contenant initialement la solution d'espèces phosphatées à la concentration initiale $[\text{P}]_0 = 0,13\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH 6,5 (a) et 9,0 (b). Les bandes d'absorption associées aux ions dissous en solution et aux groupements phosphate dans les particules sont indiquées par des flèches.

(TABLEAU 1.4) apparaissent dès les 10 premières minutes d'ajout de la solution de calcium. À partir de 20 min d'ajout, l'épaule à 966 cm^{-1} disparaît et le maximum de la contribution principale se décale progressivement vers 960 cm^{-1} au cours du temps. Une telle évolution indique que la phase OCP est progressivement transformée en HAp [117]. Ces résultats de spectroscopie Raman *in situ* indiquent que la formation de la phase HAp, thermodynamiquement la plus stable dans ces conditions, s'opérerait *via* une phase OCP. La transformation $\text{OCP} \rightarrow \text{HAp}$ sera discutée en détails dans la section 2.2.5. L'évolution des contributions Raman observée en FIGURE 2.9a, pour une synthèse réalisée à pH 6,5 suivant la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$, est en accord avec le chemin réactionnel de précipitation proposé en FIGURE 2.6A. À pH 9,0 (FIGURE 2.9b), les spectres Raman collectés durant la précipitation ne sont pas aussi concluants que ceux enregistrés à pH 6,5. Durant les 20 premières minutes de la réaction, ni l'ACP ni l'OCP, précurseurs de l'HAp, peuvent être clairement identifiés car la contribution Raman caractéristique de l'HAp vers 960 cm^{-1} apparaît dès les premières 15 min d'ajout (avant 15 min, il y a trop peu de particules pour qu'un signal soit identifiable). Il est cependant important de noter que l'ACP a déjà été observé par spectroscopie Raman *in situ* comme précurseur de l'HAp en milieu alcalin par Stammier *et al.* au cours d'une synthèse réalisée à 20°C et pH 9,2 suivant la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ avec une vitesse d'ajout de $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ [110]. La difficulté à observer la formation transitoire de l'ACP dans notre cas peut être attribuée, entre autres, à une concentration trop faible en particules d'ACP formées en début de synthèse en raison de la cinétique très rapide de la trans-

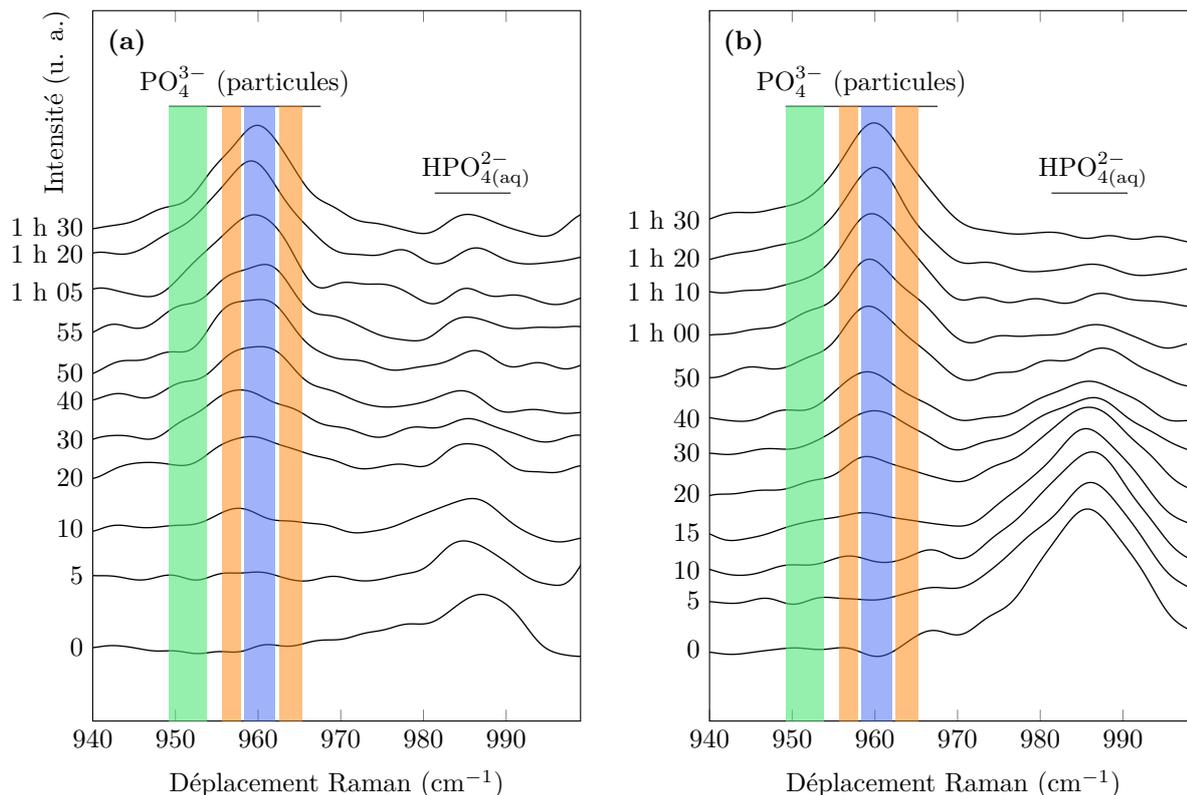


FIGURE 2.9 – Grossissement de la FIGURE 2.8 dans la région des contributions Raman des groupements phosphate dans les CaPs (TABLEAU 1.4) précipités à pH 6,5 (a) et 9,0 (b). Des régions énergétiques colorées, associées aux mode de vibration $\nu_1(\text{PO}_4)$ de l'HAp (bleu), l'ACP (vert) et l'OCP (orange), ont été rajoutées pour faciliter la lecture des spectres Raman.

formation ACP \rightarrow HAp à 80 °C. Afin de surmonter cette difficulté expérimentale qui ne permet pas d'identifier précisément les chemins réactionnels de précipitation conduisant à l'HAp dans ces conditions opératoires, de nouvelles synthèses ont été réalisées dans des conditions favorisant plutôt un contrôle cinétique de la précipitation. Le suivi de ces synthèses par spectroscopie Raman *in situ* aurait pu être intéressant mais n'a pas été réalisé dans le cadre de cette thèse.

2.2.4.2 Synthèses sous contrôle cinétique

Dans le Chapitre 1, des synthèses sous contrôle thermodynamique à pH 9,0 et 6,5 ont permis d'isoler l'HAp (échantillons 2–8, TABLEAU 2.2), alors que le DCPA a été obtenu suivant la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ à pH 4,2 (échantillon 12, TABLEAU 2.2). De nouvelles synthèses ont été réalisées à ces trois pH pour des conditions censées favoriser un contrôle cinétique de la précipitation, afin d'isoler les phases métastables formées avant les produits thermodynamiques (échantillons A–G, TABLEAU 2.2).

TABLEAU 2.2 – Description des conditions expérimentales mises en place pour contrôler thermodynamiquement ou cinétiquement la synthèse des CaPs, phase(s) identifiée(s) par DRX et spectroscopie Raman, rapport Ca/P déterminé par XRF et SSA des échantillons 2–8 et 12 (TABLEAU 1.6) et de A et G.

Réf.	pH	Voie	Température (°C)	Rapport final Ca^{2+}/P	Vitesse d'ajout (mL·min ⁻¹)	Phase(s)	Ca/P	SSA (m ² ·g ⁻¹)
Synthèses dont les paramètres favorisent un contrôle thermodynamique (Chapitre 1)								
2		P → Ca	80	1,67	2,2	HAp	1,71	38
3	9,0	Ca → P	80	1,67	2,2	HAp	1,66	102
4 ^a		Ca → P	37	1,67	2,2	HAp	1,65	195
5		P → Ca	80	1,67	2,2	HAp	1,63	15
6	6,5	Ca → P	37	1,67	2,2	HAp	1,52	122
7		Ca → P	80	1,67	2,2	HAp	1,53	44
8		Ca → P	80	1,50	2,2	HAp	1,53	43
12	4,2	Ca → P	80	1,67	2,2	DCPA	1,04	< 2
Synthèses dont les paramètres favorisent un contrôle cinétique								
A	9,0	P → Ca	37	1,67	50	HAp	1,59	165
B		Ca → P	37	1,67	50	ACP/HAp	1,52	78
C		P → Ca	80	1,67	50	HAp	1,61	54
D	6,5	Ca → P	37	1,67	2,2	OCP/HAp	1,37	63
E		Ca → P	80	1,67	50	OCP	1,34	37
F	4,2	P → Ca	80	1,67	50	OCP/HAp	1,42	75
G		Ca → P	80	1,67	50	OCP/DCPD(A)	1,31	33

^a À la fin de l'étape d'ajout, l'échantillon a subi une étape de maturation pendant 2 h au pH et à la température de précipitation.

La vitesse d'ajout apparaît comme un paramètre clef pour favoriser la formation des CaPs thermodynamiques (vitesse d'ajout lente) ou cinétiques (vitesse d'ajout rapide). Pour les échantillons A–G, les concentrations initiales importantes en ions précurseurs ($[P]_0 = 0,13 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[Ca^{2+}]_0 = 0,22 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$) ainsi que le rapport final des quantités de matière introduites Ca^{2+}/P fixé à 1,67 ont été choisis en adéquation avec ceux utilisés pour la synthèse des échantillons 1–13 du Chapitre 1, afin de pouvoir comparer les résultats issus de ces deux séries d'échantillons. Dans ces conditions favorisant un contrôle cinétique, des CaPs de natures très différentes sont obtenus en fonction du pH du milieu réactionnel, de la température et/ou de la voie de synthèse (échantillons A–G *vs* 1–8 et 12, TABLEAU 2.2).

Dans des conditions basiques à pH 9,0 et 37 °C, un matériau cristallin est obtenu suivant la voie $P \rightarrow Ca$ et les raies de diffraction détectées sur son diffractogramme correspondent à celles de l'HAp (échantillon A, FIGURE 2.10a). L'absence de l'OCP est confirmée par son diffractogramme aux bas angles (aucune raie de diffraction vers 4,72°, FIGURE 2.11a) et par son spectre Raman (FIGURE 2.12a). Le TABLEAU 2.2 montre qu'une diminution de la température de 80

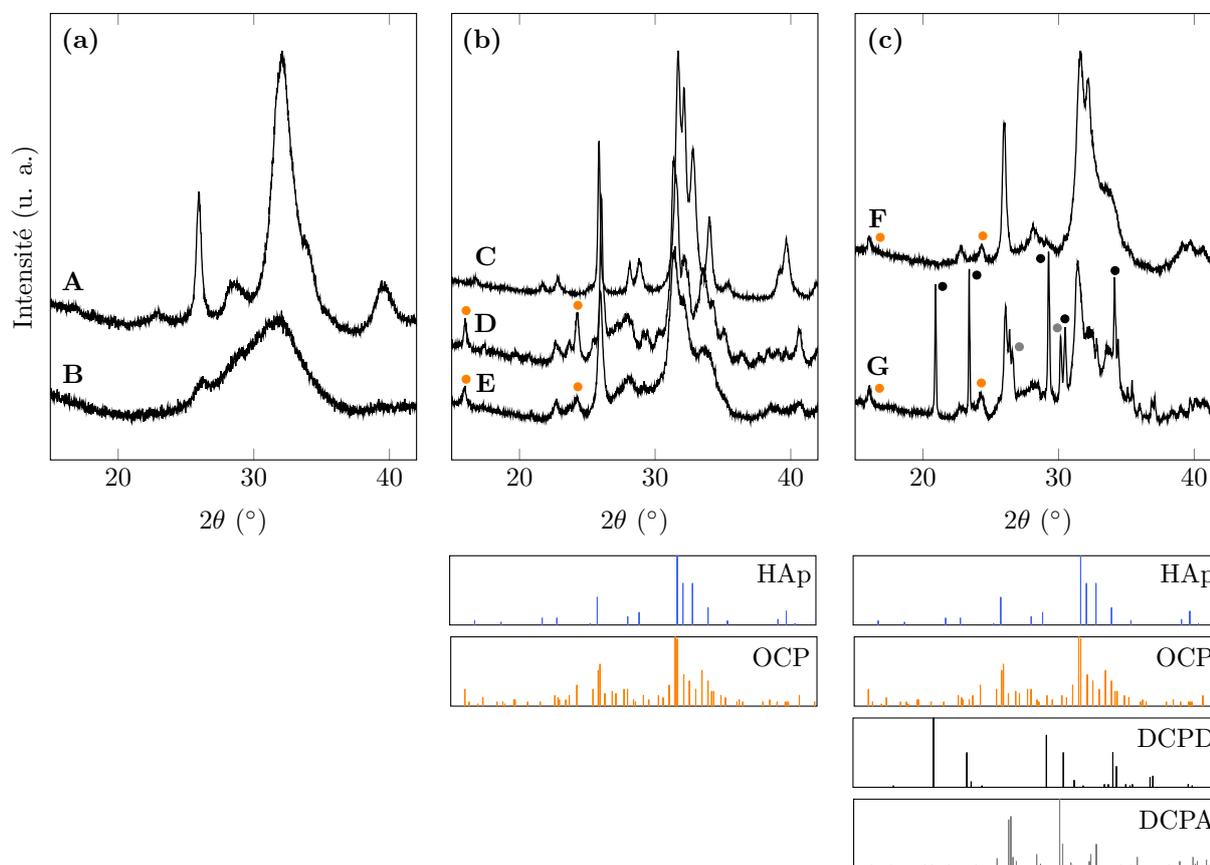


FIGURE 2.10 – Diffractogrammes des rayons X des échantillons A et B précipités à pH 9,0 (a), C–E à pH 6,5 (b) et F et G à pH 4,2 (c). La position des raies de diffraction est indiquée par des barres verticales colorées : HAp (bleu, fiche ICDD 00–009–0432), OCP (orange, fiche ICDD 00–026–1056), DCPD (noir, fiche ICDD 00–009–0077) et DCPA (gris, fiche ICDD 00–009–0080). Les points colorés indiquent la position de certaines raies de diffraction discriminantes pour aider l'identification des phase OCP (orange), DCPD (noir) et DCPA (gris). À pH 9,0 (a), 6,5 (b) et 4,2 (c), les phases HAp/ACP, HAp/OCP et HAp/OCP/DCPD(A) sont respectivement obtenues.

(échantillon 2) à 37 °C (échantillon A) accompagnée d'une augmentation de la vitesse d'ajout de

2,2 (échantillon 2) à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (échantillon A) ne permet pas d'isoler l'ACP pourtant prédit comme le précurseur de l'HAp dans ces conditions d'après le modèle de nucléation homogène (2.2.3). Alors que la spectroscopie Raman *in situ* n'a pas permis de mettre en évidence la

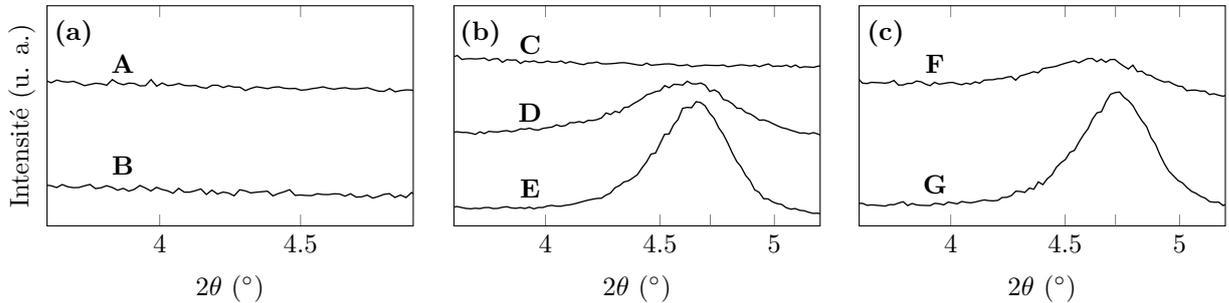


FIGURE 2.11 – Diffractogrammes des rayons X à bas angles associés aux échantillons A et B préparés à pH 9,0 (a), C–E à pH 6,5 (b) et F et G à pH 4,2 (c). La raie de diffraction à environ $4,7^\circ$ est caractéristique des plans (010) de l'OCP (TABLEAU 1.3).

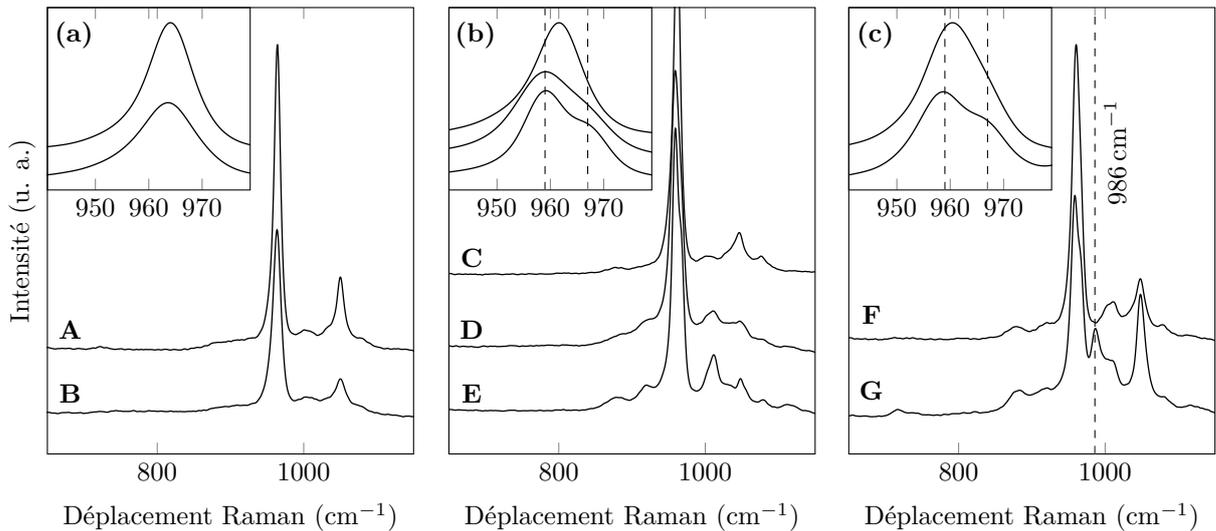


FIGURE 2.12 – Spectres Raman des échantillons A et B préparés à pH 9,0 (a), C–E à pH 6,5 (b) et F et G à pH 4,2 (c) et grossissements correspondants dans la région $940\text{--}980 \text{ cm}^{-1}$. Les modes vibrationnels $\nu_1(\text{PO}_4)$ caractéristiques de l'OCP à 959 et 966 cm^{-1} sont indiqués par des lignes en pointillés tout comme celui $\nu_1(\text{HPO}_4)$ du DCPD à 986 cm^{-1} (TABLEAU 1.4).

formation intermédiaire de cette phase amorphe ACP (FIGURE 2.9b) pour une synthèse à pH 9,0, 80°C et suivant la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ (échantillon 3, section 2.2.4.1), la synthèse sous contrôle cinétique correspondante (échantillon B : pH 9,0, 37°C , voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$, $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, TABLEAU 2.2), a conduit à l'obtention d'un matériau amorphe ne présentant pas d'ordre à longue distance (FIGURE 2.10a). Le rapport Ca/P de 1,52 déterminé pour cet échantillon B est en accord avec celui de la phase ACP qui est décrite comme étant essentiellement composée de clusters $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ [27, 172]. Le spectre Raman associé à l'échantillon B est relativement comparable à celui de l'échantillon A (FIGURE 2.12a), contrairement à leur diffractogramme respectif (FIGURE 2.11a), avec tout de même une FWHM plus importante des bandes Raman pour l'échantillon B. La présence de contributions à $870\text{--}920$ et $1000\text{--}1015 \text{ cm}^{-1}$, associée au décalage de la bande Raman $\nu_1(\text{PO}_4)$ attendue à environ 950 cm^{-1} pour l'ACP (TABLEAU 1.4) vers de plus hauts

nombres d'onde (964 cm^{-1}) sur le spectre Raman de l'échantillon B (FIGURE 2.12a), pourrait être associée à un début de transformation ACP \rightarrow HAp (déficiente en calcium). Un tel résultat est en effet attendu au regard du chemin réactionnel de précipitation ACP \rightarrow HAp prédit à pH 9,0 par le modèle cinétique décrit précédemment (section 2.2.3). Par ailleurs, compte-tenu que l'HAp est le CaP le plus stable à ce pH (FIGURE 2.6B), l'identification de ce matériau dans l'échantillon A et essentiellement de l'ACP dans l'échantillon B indique que cette transformation ACP \rightarrow HAP est cinétiquement favorisée suivant la voie P \rightarrow Ca.

À pH 6,5 et 80°C , l'augmentation de la vitesse d'ajout de la solution d'anions phosphate au cours de la voie P \rightarrow Ca n'a pas d'impact sur la nature du CaP isolé après traitement (échantillons 5 et C, TABLEAU 2.2). Comme observé en DRX (FIGURE 2.10b) et par spectroscopie Raman avec la présence de la bande $\nu_1(\text{PO}_4)$ à 962 cm^{-1} (FIGURE 2.12b), l'échantillon C est constitué de la seule phase HAp. Ce résultat suggère que le contrôle cinétique de la précipitation est difficile à atteindre suivant la voie P \rightarrow Ca en modifiant uniquement la vitesse d'ajout de la solution de phosphate à pH 6,5 et à 80°C . On peut cependant noter que les processus de nucléation, croissance et transformation de phase des particules précipitées sont modifiés, comme illustré par l'augmentation de la surface spécifique de 15 à $54\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ et la diminution du rapport Ca/P de 1,63 à 1,61 pour les échantillons 5 et C, respectivement. Au contraire, à la fin de l'étape d'ajout à pH 6,5 suivant la voie inverse Ca \rightarrow P à 37 ou 80°C avec une vitesse d'ajout de la solution de calcium de $2,2$ ou $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour l'obtention respective des échantillons D ou E, les rapports Ca/P de 1,37 ou 1,34 pour ces derniers indiquent la présence de la phase OCP avec ou sans autres CaPs. La présence de l'OCP dans les échantillons D et E est confirmée par DRX à hauts et à bas angles (FIGURE 2.10b et FIGURE 2.11b) et par la présence des contributions $\nu_1(\text{PO}_4)$ à 959 et 966 cm^{-1} sur leur spectre Raman (FIGURE 2.12b). Le fait que la résolution de ces deux contributions Raman soit moins bonne pour l'échantillon D par rapport à l'échantillon E et que son rapport Ca/P de 1,37 soit légèrement supérieur à celui obtenu pour l'échantillon E de 1,34, suggère la présence de traces d'HAp dans l'échantillon D. Pour résumer, à pH 6,5 et suivant la voie Ca \rightarrow P :

- l'HAp pure a seulement été obtenue pour la synthèse sous contrôle thermodynamique de l'échantillon 7 (80°C et $2,2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$);
- des traces d'HAp mélangées à l'OCP ont été identifiées dans l'échantillon D (37°C et $2,2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$);
- l'OCP pure a été identifiée dans l'échantillon E (80°C et $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

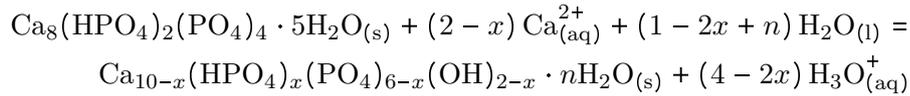
Ces résultats permettent de conclure que le contrôle cinétique de la précipitation des CaPs est plus facilement atteint par une augmentation de la vitesse d'ajout de la solution de calcium (dans la gamme $2,2$ – $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) plutôt qu'en diminuant la température (dans la gamme 37 – 80°C). De plus, en comparant les échantillons C (voie P \rightarrow Ca, pH 6,5, 80°C , $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$: HAp pure) et D (voie Ca \rightarrow P, pH 6,5, 80°C , $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$: OCP/HAp), on remarque que la transformation OCP \rightarrow HAp semble cinétiquement favorisée suivant la route P \rightarrow Ca et il apparaît ainsi à nouveau que l'ordre d'ajout des ions précurseurs soit un paramètre clef à ne pas négliger dans la synthèse des CaPs.

Dans un milieu plus acide à pH 4,2, la phase OCP est formée avec d'autres CaPs suivant les deux voies de synthèse (échantillons F et G, TABLEAU 2.2). La DRX aux hauts angles montre la présence d'OCP, de DCPD et de DCPA dans l'échantillon G qui a été précipité suivant la voie Ca \rightarrow P (FIGURE 2.10c). Les phases DCPD et DCPA présentent une contribution caractéristique en spectroscopie Raman à environ 986 cm^{-1} (FIGURE 2.12c), attribuée à leur mode de vibration $\nu_1(\text{HPO}_4)$. Le rapport Ca/P de cet échantillon G de 1,31 est également encadré par celui de l'OCP de 1,33 et celui des dicalciums de phosphate DCPD(A) de 1,00. Pour la voie inverse P \rightarrow Ca (échantillon F), le rapport Ca/P de 1,42 est en accord avec l'identification des phases OCP et HAp par DRX (FIGURE 2.10c) et par spectroscopie Raman, avec un déplacement du

maximum de la bande Raman $\nu_1(\text{PO}_4)$ à 961 cm^{-1} (FIGURE 2.12c). L'absence de contribution à 986 cm^{-1} pour l'échantillon F indique que le DCPD et le DCPA n'ont pas été formés au cours de cette synthèse. Il est intéressant de rappeler que le DCPA et l'HAp sont les phases prédites comme les plus stables au début des synthèses à pH 4,2 suivant les voies $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ et $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$, respectivement (FIGURE 2.6B). La présence additionnelle de la phase OCP dans les échantillons F et G provient du contrôle cinétique, au moins partiel, de leur précipitation car cette phase a été identifiée comme la plus favorisée cinétiquement dans ces conditions de synthèse (FIGURE 2.6A). La présence du DCPD dans le cas seulement de la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ (échantillon G) suggère également son implication en tant qu'autre intermédiaire réactionnel du DCPA, comme discuté dans la section suivante.

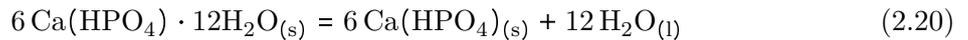
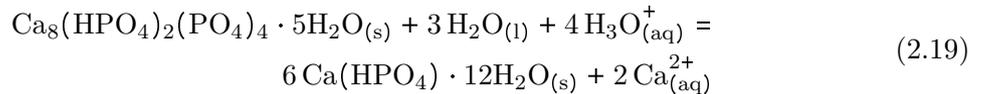
2.2.5 Contrôle cinétique *versus* contrôle thermodynamique

L'observation expérimentale de l'OCP dans la plupart des synthèses réalisées à pH 6,5 et 4,2 (échantillons D–G, TABLEAU 2.2), ainsi que par spectroscopie Raman *in situ* au début de la synthèse $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ à pH 6,5 (section 2.2.4.1), est en accord avec les prédictions du modèle cinétique de nucléation homogène dans ce domaine de pH (FIGURE 2.6 et FIGURE 2.7). En particulier, le chemin réactionnel de précipitation $\text{OCP} \rightarrow \text{HAp}$ implique un processus d'hydrolyse décrit par l'équation de réaction (1.9) du Chapitre 1, avec $x \leq 2$, rappelée ci-après par soucis de clarté :

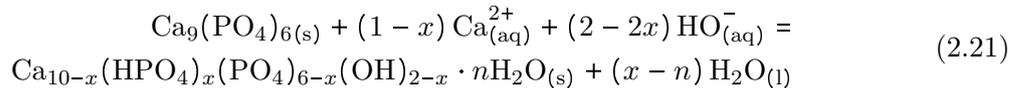


L'observation d'une hydrolyse complète (échantillon C), partielle (échantillon D, F et G) ou retardée (échantillon E) de l'OCP est associée à une influence notable des paramètres de synthèse sur la cinétique de ce processus, comme discuté ci-dessous.

À pH 4,2 et suivant la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$, l'obtention d'un second intermédiaire, le DCPD, dans l'échantillon G peut s'expliquer sur la base du chemin réactionnel de précipitation prédit, $\text{OCP} \rightarrow \text{DCPD} \rightarrow \text{DCPA}$ (FIGURE 2.6a, c), impliquant les équations :



En milieu alcalin, le modèle cinétique prédit la nucléation plus rapide de l'ACP par rapport aux autres CaPs tandis que le modèle thermodynamique indique la formation préférentielle de l'HAp dans ces conditions (FIGURE 2.6). La transformation de l'ACP en HAp implique un autre processus d'hydrolyse que celui de l'OCP décrit par l'équation suivante, avec $x \leq 1$:



En accord avec ces prédictions, l'ACP a été identifié dans l'échantillon B préparé sous contrôle cinétique ($\text{Ca} \rightarrow \text{P}$, pH 9,0, 37°C , vitesse d'ajout de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), tandis que l'HAp a été formée lors de la synthèse de l'échantillon 3 préparé sous contrôle thermodynamique ($\text{Ca} \rightarrow \text{P}$, pH 9,0, 80°C , vitesse d'ajout de $2,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), ce qui valide le chemin réactionnel de précipitation $\text{ACP} \rightarrow \text{HAp}$ à pH 9,0 pour la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$. Pour la voie inverse $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$, la phase ACP n'a jamais pu être observée dans nos conditions pourtant censées favoriser un contrôle cinétique et seule l'HAp a été identifiée dans l'échantillon A. Comme mentionné précédemment pour un milieu acide, il est plus difficile de contrôler cinétiquement la précipitation pour la voie $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ par rapport à la

voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ (section 2.2.4.2). Une telle influence de l’ordre d’introduction des ions précurseurs dans le réacteur est attribuable à l’effet d’ion commun. Les équations (1.9) et (2.21) montrent en effet que les transformations de l’OCP et de l’ACP en HAp devraient être favorisées dans des solutions contenant un excès d’ions calcium à pH constant, *i.e.* au début de la voie $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ dans notre cas [173, 174]. Au contraire, un excès d’ions phosphate en solution (voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$) ne devrait pas influencer la cinétique de ces réactions d’hydrolyse, rendant ainsi l’identification des intermédiaires réactionnels de l’HAp beaucoup plus aisée.

La détermination des différents chemins réactionnels de précipitation des CaPs permet de mettre en avant l’importance du pH comme paramètre clef permettant de contrôler le rapport de sursaturation, donné par l’équation (2.18). L’identification de ces chemins est un premier pas vers l’explication des différences structurales et texturales observées pour les HAp synthétisées dans le Chapitre 1 en fonction du pH de précipitation et des voies de synthèse $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ et $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ employés.

2.2.6 Impact des chemins réactionnels de précipitation sur les caractéristiques de l’HAp

Les sections précédentes de ce chapitre ont permis de décrire les différents chemins réactionnels de précipitation conduisant à la formation de l’HAp. Pour discuter l’influence de ces derniers sur les propriétés texturales et la composition des HAp synthétisées, et afin d’éviter tout biais relatif à la composition multiphasique de la plupart des échantillons synthétisés dans des conditions favorisant un contrôle cinétique, cette section se focalise sur les échantillons d’HAp préparés sous contrôle thermodynamique (échantillons 2–8, TABLEAU 2.2).

2.2.6.1 Influence de l’effet d’ion commun sur la morphologie de l’HAp

Une très large variété de morphologies pour l’HAp a été rapportée dans la littérature pour des synthèses proches de celles mises en place dans les Chapitres 1 et 2 (section 2.1.3). À notre connaissance, une appréciation de l’influence des paramètres de synthèse sur les propriétés texturales des HAp n’est pratiquement jamais proposée, excepté pour celle de la vitesse d’ajout [52]. Comme discuté dans le Chapitre 1 en section 1.2.5, les synthèses réalisées sous contrôle thermodynamique à pH 9,0 et 6,5 ont conduit à la formation de l’HAp présentant diverses morphologies, rappelées en FIGURE 2.13 (plaquettes, bâtonnets à section hexagonale ou aiguilles), et SSA allant de 195 à 15 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (TABLEAU 2.2). En particulier, il a été relevé que l’ordre d’ajout des ions précurseurs dans le réacteur est un paramètre clef pour le contrôle des propriétés texturales de l’HAp (échantillon 2 *vs* 3 obtenus à pH 9,0 et échantillon 5 *vs* 8 obtenus à pH 6,5, FIGURE 2.13). Au vu des éléments apportés dans ce second chapitre, cette observation surprenante suggère une influence notable de l’effet d’ion commun sur la cinétique d’hydrolyse de l’ACP ou de l’OCP en HAp (section 1.2.5). Autrement dit, la nature de la solution initialement dans le réacteur, riche en ions calcium ($\text{P} \rightarrow \text{Ca}$) ou phosphate ($\text{Ca} \rightarrow \text{P}$), dans laquelle se forment les premiers nucléi peut être déterminante pour la morphologie des particules d’HAp isolées à la fin de l’étape d’ajout. D’après la littérature, l’hydrolyse de l’OCP en HAp ne semble pas faire intervenir un processus de dissolution–reprécipitation mais plutôt une transformation dite « *in situ* » [39, 40, 74], « solide–solide » [175, 176], « topotactique » [42, 177, 178], ou « à l’état solide » [23, 40], ce qui s’accorde avec la proximité structurale de ces deux phases (FIGURE 1.3). Suivant la voie $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ à pH 6,5 (échantillon 5), lorsque les nucléi d’OCP sont formés au début de l’étape d’ajout, leur croissance sous la forme de cristallites avec une morphologie en plaquette, tel qu’attendu du fait du système cristallin monoclinique de l’OCP, est limitée en raison de leur hydrolyse solide–solide rapide en HAp en présence d’un excès d’ions calcium, selon l’équation (1.9). Ainsi, dans ces conditions, les particules d’HAp croissent sous la forme de bâtonnets hexagonaux, en raison

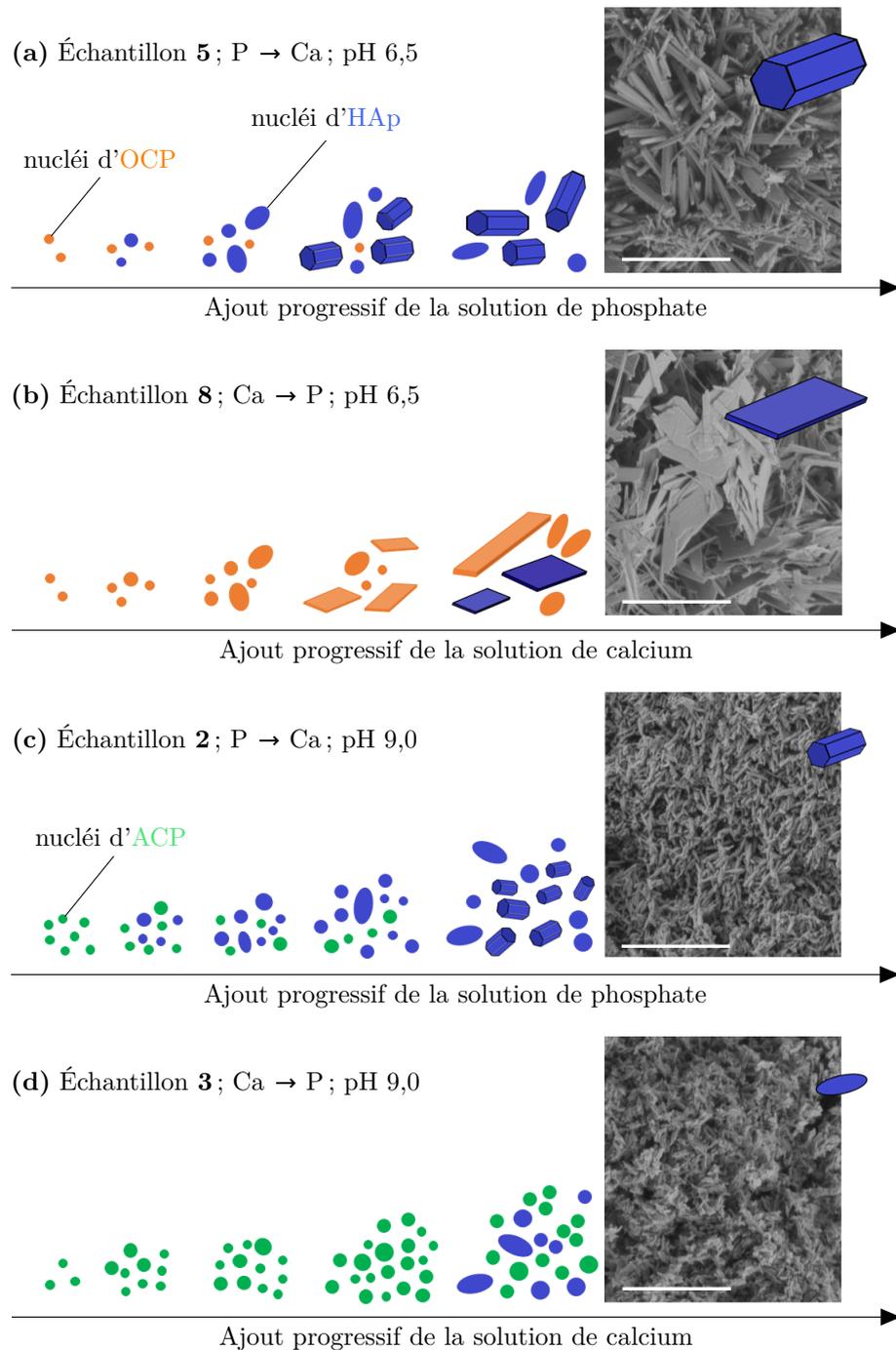


FIGURE 2.13 – Représentations schématiques de la précipitation de l'HAp, par processus de nucléation, croissance et transformation solide–solide, à l'origine des morphologies observées pour les échantillon 5 (a) et 8 (b) préparés à pH 6,5 suivant les voies, respectivement, P → Ca et Ca → P et pour les échantillons 2 (c) et 3 (d) préparés à pH 9,0 suivant les voies, respectivement, P → Ca et Ca → P. Les images MEB sont celles de la FIGURE 1.14 du Chapitre 1. Barres d'échelle : 2 μm .

du système cristallin hexagonal de ce matériau (FIGURE 2.13a). En inversant l'ordre d'ajout à pH 6,5, *i.e.* en introduisant les ions calcium dans le réacteur contenant la solution d'ions phos-

phate (échantillon 8), l'hydrolyse des nucléi d'OCP devrait être cinétiquement limitée dans le réacteur initialement riche en ions phosphate et pauvre en ions calcium. Ainsi, l'hydrolyse de l'OCP dans ces conditions est retardée et a lieu pour des particules qui ont eu suffisamment de temps pour croître sous la forme de plaquettes. En accord avec l'étude de Terpstra et Ben-nema [179], l'observation de nanoparticules d'HAp avec une morphologie en plaquettes allongées pour l'échantillon 8 (Ca \rightarrow P), qui est plutôt inattendue au vu du système cristallin hexagonal de l'HAp, devrait résulter d'une transformation solide-solide OCP \rightarrow HAp avec conservation de la morphologie en plaquettes de l'OCP (FIGURE 2.13b). Pour les synthèses réalisées à pH 9,0, des raisonnements similaires, en considérant l'ACP comme intermédiaire de l'HAp (section 2.2.4), permettent de rendre compte de petits bâtonnets hexagonaux formés suivant la voie P \rightarrow Ca (échantillon 2, FIGURE 2.13c) et l'obtention d'aiguilles d'HAp de forme peu définie pour la voie inverse Ca \rightarrow P (échantillon 3, FIGURE 2.13d).

La longueur plus importante des bâtonnets obtenus suivant la voie P \rightarrow Ca à pH 6,5 par rapport à ceux obtenus à pH 9,0 (échantillon 5 *vs* 2, FIGURE 2.13a, c) s'explique par une compétition entre les processus de nucléation et de croissance. La FIGURE 2.5 montre en effet que le rapport de sursaturation S^* augmente lorsque le pH de synthèse augmente quels que soient les CaPs. Ceci implique inévitablement une vitesse de nucléation plus élevée (section 2.1.2.1) pour les synthèses réalisées à pH 9,0 que pour celles réalisées à pH 6,5, ce qui conduit, comme observé en FIGURE 2.13, à la précipitation de cristallites de plus petite taille pour l'échantillon 2 (pH 9,0) que pour l'échantillon 5 (pH 6,5).

Ces différences de morphologie et de taille des particules pour la phase HAp précipitée s'accompagne de différences de SSA, indiquées dans le TABLEAU 2.2, allant de 15 à 38 m²·g⁻¹ pour les bâtonnets (échantillons 5 et 2), d'environ 43 m²·g⁻¹ pour les plaquettes (échantillons 7 et 8) et de 102 m²·g⁻¹ pour les aiguilles (échantillon 3). Ces liens entre paramètres de synthèse et propriétés texturales permettent d'expliquer de nombreux résultats de la littérature comme discuté dans la section 2.1.3. Ceci renforce la robustesse du modèle proposé qui confronte les aspects cinétique et thermodynamique de la synthèse de l'HAp. La préparation de l'HAp avec une grande SSA est d'un intérêt tout particulier pour son application en catalyse hétérogène ou comme agent de dépollution. Toutefois, il ne peut être exclu que pour certaines réactions catalytiques, une organisation bien structurées de la surface soit davantage bénéfique qu'une SSA élevée. En accord avec les résultats des synthèses de l'HAp sous contrôle thermodynamique, il apparaît que la préparation de l'HAp avec une grande SSA est favorisée par :

- l'emploi d'un pH basique favorisant la nucléation (échantillon 3 *vs* 7, TABLEAU 2.2) ;
- l'emploi de la voie Ca \rightarrow P (échantillon 3 *vs* 2) ;
- l'emploi d'une faible température de précipitation (échantillon 4 *vs* 3 et échantillon 6 *vs* 5).

Sur la base des chemins réactionnels de précipitation proposés en section 2.2.3 (FIGURE 2.6), ces conditions apparaissent en faveur de la formation de l'HAp *via* l'hydrolyse lente de l'ACP durant l'étape d'ajout.

2.2.6.2 Modulation de la stœchiométrie de l'HAp : incorporation de défauts cristallins

Défaut hydrogénophosphate. Comme discuté dans le Chapitre 1 en section 1.1.2, la structure apatitique est connue pour être relativement flexible ce qui lui permet d'accommoder des défauts tels que des impuretés ou des lacunes. En particulier, l'incorporation de groupements HPO₄²⁻ conduit à la formation d'un matériau Ca_{10-x}(HPO₄)_x(PO₄)_{6-x}(OH)_{2-x} · nH₂O (0 < x ≤ 1 et 1,50 < Ca/P < 1,67) caractérisé par une déficience en calcium ou sous-stœchiométrie, quantifiable par XRF *via* la détermination du rapport Ca/P. À l'exception de

l'échantillon 2, dont le rapport Ca/P est supérieur à 1,67, tous les autres échantillons d'HAp se trouvent être plus ou moins déficitaires en calcium (échantillons 3–8, TABLEAU 2.2, Ca/P < 1,67). Comme attendu, cette déficience en calcium est associée à la présence de défauts HPO_4^{2-} identifiés par spectroscopie Raman avec des contributions caractéristiques à 879, 920 et 1011 cm^{-1} attribuées aux modes d'élongation $[\text{P}-\text{OH}]$ et $\nu_1(\text{HPO}_4)$ (FIGURE 2.14a, TABLEAU 1.4). La

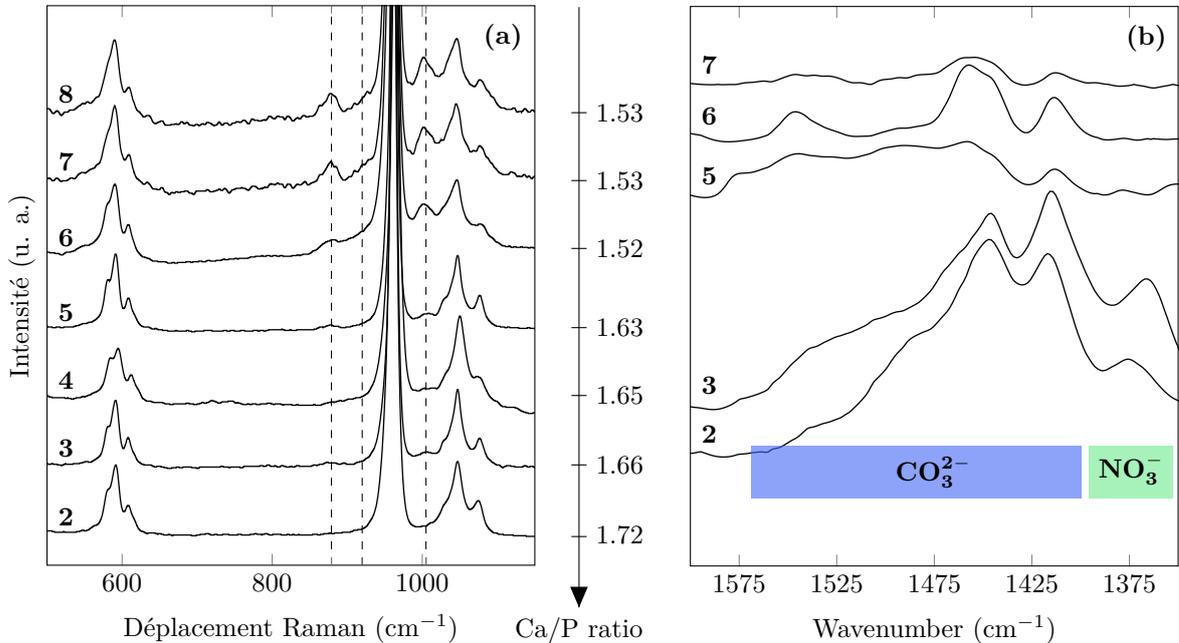


FIGURE 2.14 – Spectres Raman des échantillons d'HAp 2–8 du Chapitre 1 (TABLEAU 2.2), normalisés par rapport à la contribution $\nu_1(\text{PO}_4)$ à environ 962 cm^{-1} et leur rapport Ca/P déterminé par XRF (a). La position des bandes Raman d'intérêt à 879, 920 et 1011 cm^{-1} , attribuées aux modes d'élongation $[\text{P}-\text{OH}]$ et $\nu_1(\text{HPO}_4)$ des groupements HPO_4^{2-} (TABLEAU 1.4), est indiquée par des lignes verticales en pointillés. Spectres IR des échantillons d'HAp 2 et 3 préparés à pH 9,0 et 5–7 à pH 6,5, acquis à $150\text{ }^\circ\text{C}$ après un prétraitement thermique *in situ* à $450\text{ }^\circ\text{C}$ sous flux de N_2 et normalisés par rapport aux bandes de combinaisons des groupements phosphate vers 2050 cm^{-1} . La gamme des nombres d'onde associée aux carbonates et aux nitrates est indiquée, respectivement, par des domaines en bleu et vert.

FIGURE 2.14a montre en particulier que l'intensité des contributions dues à ces défauts augmente avec la diminution du rapport Ca/P de l'HAp. Cette observation indique que l'emploi d'un pH de précipitation acide (échantillons 5–8) est plus favorable à l'incorporation de groupements HPO_4^{2-} qu'un pH basique (échantillons 2–4). Cette tendance peut s'expliquer par les chemins réactionnels de précipitation proposés en FIGURE 2.6 et FIGURE 2.13. Pour des synthèses menées à pH 9,0, les particules d'HAp sont formées *via* la transformation solide–solide de l'ACP [180, 181] dont les clusters constitutifs $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ ne contiennent aucun groupement HPO_4^{2-} . À l'inverse, pour des synthèses menées à pH 6,5, l'HAp est formée par l'hydrolyse d'un intermédiaire OCP $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ présentant de tels groupements HPO_4^{2-} dans sa structure cristalline. L'hydrolyse incomplète de l'OCP, d'après l'équation (1.9) pour $x > 0$, pourrait être responsable de l'incorporation de tels défauts dans la structure apatitique, qui se retrouveraient ainsi piégés en son sein. Les différences de taux d'incorporation en HPO_4^{2-} dans les HAp issues de la formation intermédiaire de l'OCP, en fonction de la voie de synthèse à pH 6,5 et $80\text{ }^\circ\text{C}$ (échantillons 5 et 7), peuvent également être interprétées au regard des chemins réactionnels de précipitation. Ainsi, l'introduction d'un plus grand nombre de défauts HPO_4^{2-} dans

les HAp précipitées suivant la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ par rapport à celles formées suivant la voie inverse $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ est attribuable à la différence de cinétique d'hydrolyse de l'OCP en HAp (échantillon 7 *vs* 5, FIGURE 2.14a). Étant donné que la vitesse d'hydrolyse augmente avec la présence d'un excès de calcium en solution (section 2.2.6.1), la voie $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ conduit à un état d'hydrolyse de l'OCP plus avancé à la fin de l'étape d'ajout que pour la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ pour une même durée de cette étape (vitesse d'ajout et rapport final des quantités de matière introduites Ca^{2+}/P identiques). Dans l'ensemble, l'incorporation de ces défauts hydrogénophosphate dans la structure apatitique (FIGURE 2.14a) est favorisée par :

- l'emploi d'un pH acide favorisant la nucléation de l'OCP (échantillon 5 *vs* 2 et échantillon 7 *vs* 4) ;
- l'emploi de la voie $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ (échantillon 7 *vs* 5 et échantillon 3 *vs* 2) ;
- l'emploi d'une faible température de précipitation (échantillon 6 *vs* 5).

Sur la base des chemins réactionnels de précipitation proposés en section 2.2.3 (FIGURE 2.6), toutes ces conditions apparaissent favoriser la formation d'une HAp déficiente en calcium *via* l'hydrolyse lente de l'OCP durant l'étape d'ajout.

Défauts carbonate et nitrate. Les échantillons d'HAp 2 et 3 (pH 9,0) ainsi que 5–7 (pH 6,5) ont été caractérisés par spectroscopie IR pour étudier l'influence des paramètres de synthèse sur l'incorporation de carbonates (CO_3^{2-}) dans leur structure cristalline. Comme discuté dans le Chapitre 1 en section 1.1.2.2, ces derniers peuvent être localisés en position de substitution des groupements phosphate (carbonates de type B) et/ou des groupement hydroxyde (carbonates de type A). De tels défauts extrinsèques conduisent à la formation de matériaux complexes $\text{Ca}_{10-x-B}(\text{CO}_3)_B(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-B}(\text{CO}_3)_A(\text{OH})_{2-x-B-2A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $1,50 < \text{Ca}/\text{P} < 1,90$. Généralement, la sur-stœchiométrie identifiée pour l'échantillon 2 (Ca/P de 1,71 supérieur à 1,67) est associée à la présence de carbonates de type B dans sa structure, comme souvent observée lors de la synthèse de l'HAp par précipitation en solution aqueuse (section 1.1.2.2). La quantité de carbonates incorporés dans les HAp apparaît être bien plus importante dans les échantillons préparés à pH 9,0 que 6,5 (FIGURE 2.14b). Cette observation s'explique par l'introduction de dioxyde de carbone atmosphérique dans le réacteur, *via* essentiellement la solution d'ammoniaque utilisée pour maintenir le pH du milieu réactionnel constant, et dont la solubilité est favorisée en milieu alcalin en raison de la formation des espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} . Ainsi, on retrouve plus de carbonates piégés dans la structure apatitique dans les échantillons 2 et 3 que 5–7 car le maintien du pH à 9,0 durant l'étape d'ajout nécessite l'introduction d'un volume de solution d'ammoniaque, chargée en espèces carbonatées, plus important qu'à pH 6,5 (FIGURE 1.6 *vs* FIGURE 1.7a). L'incorporation éventuelle de nitrates dans les HAp, rarement rapportée dans la littérature [182,183], semble également être observée pour les échantillons 2 et 3 préparés dans des conditions basiques (FIGURE 2.14b). L'absence de données quant à leur localisation dans les HAp empêche d'apprécier l'influence de ces défauts NO_3^- sur le rapport Ca/P des HAp. Des analyses complémentaires de résonance paramagnétique nucléaire (RMN) du ^{13}C et de ^{15}N associées à des synthèses de l'HAp avec différents précurseurs de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CaCl_2) pourraient permettre de discuter les positions préférentielles occupées par ces défauts et de revisiter l'attribution des bandes d'absorption IR pour les carbonates et les nitrates de type A et B dans les HAp précipitées. En effet, comme mentionné par Elliott *"the concept that the CO_3^{2-} [and NO_3^-] ions were in two well-defined environments in precipitated [HAp] from aqueous systems was early recognised to be an over-simplification because of the multiple bands sometimes seen in the region of synthetic [HAp] (FIGURE 2.14b) and because of inconsistencies in the relative intensities of the IR bands in the spectra of synthetic [HAp] and the polarised spectrum of enamel"* [63]. Ces résultats complémentaires pourraient permettre d'identifier l'influence des conditions de synthèse dans l'eau sur l'incorporation préférentielle des

défauts de type A ou B et de proposer différents mécanismes d'introduction en lien avec les chemins réactionnels de précipitation identifiés dans ce chapitre.

2.2.7 Conclusion

L'approche cinétique décrite dans ce Chapitre 2 et celle thermodynamique développée dans le Chapitre 1 ont été confrontées pour étudier la précipitation compétitive des CaPs. Cela a permis l'identification des chemins réactionnels de l'HAp synthétisée en système ouvert (synthèse au goutte à goutte). Ces chemins réactionnels ont été prédits *via* le modèle de nucléation homogène et validés expérimentalement par l'emploi de la spectroscopie Raman *in situ* et le développement de synthèses sous contrôle cinétique qui ont permis d'isoler les CaPs métastables, intermédiaires de l'HAp. La formation des intermédiaires cinétiques ACP et OCP s'avère être fortement impactée par les conditions de précipitation (pH, température du milieu réactionnel et ordre d'introduction des ions précurseurs dans le réacteur). En accord avec ces chemins réactionnels de précipitation, il a été possible de rendre compte de l'incorporation des défauts hydrogénophosphate et, dans une moindre mesure, carbonate dans la structure apatitique ainsi que des propriétés structurales (morphologie et SSA) des HAp synthétisées. Sur cette base, ce travail permet également d'expliquer de nombreux résultats de la littérature (section 2.1.3). Les principaux résultats issus de cette étude sont listés ci-après :

- À pH stationnaire, suivant le protocole de synthèse employé dans ce travail de thèse, l'HAp est formée *via* la phase OCP à pH 6,5 et *via* la phase ACP à pH 9,0.
- La formation de cristallites d'HAp avec une morphologie en plaquettes allongées ne peut se produire que si ces cristallites sont issues de nucléi d'OCP qui ont eu suffisamment de temps pour croître avant d'être hydrolysés en HAp.
- L'incorporation de défauts HPO_4^{2-} dans la structure apatitique est favorisée si l'HAp est formée *via* la phase OCP, plutôt qu'ACP. L'OCP présente en effet intrinsèquement de tels groupements dans sa structure cristalline.

Finalement, les résultats du Chapitre 2 peuvent servir comme base pour les chercheurs afin d'identifier les paramètres de synthèse pertinents à sélectionner pour précipiter l'HAp ayant une SSA, une morphologie et des défauts adéquats selon l'application ciblée en science des matériaux.

2.3 Corpus d'HAp pour une application en catalyse hétérogène

Dans l'objectif d'utiliser l'HAp en catalyse hétérogène et d'évaluer l'influence de ces caractéristiques texturales et structurales sur sa réactivité de surface, trois conditions de synthèse parmi celles mises en place dans le TABLEAU 2.2 ont été choisies pour la synthèse des supports d'HAp :

- pH 9,0, voie Ca \rightarrow P, 80 °C (échantillon 2 : petits bâtonnets, rapport Ca/P de 1,71 et SSA de $38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);
- pH 9,0, voie P \rightarrow Ca, 80 °C (échantillon 3 : petites aiguilles, rapport Ca/P de 1,66 et SSA de $102 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);
- pH 6,5, voie Ca \rightarrow P, 80 °C (échantillon 7 : plaquettes allongées, rapport Ca/P de 1,53 et SSA de $44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);

Un nouveau corpus d'échantillons recentré autour des ces trois conditions a été préparé. Il vise à vérifier l'incidence d'une montée en échelle de production, de l'ajout d'une étape de maturation et du traitement thermique post-synthèse sur les propriétés texturales des HAp et leur stabilité thermique.

2.3.1 Matériels et méthodes

2.3.1.1 Synthèses en réacteur de 1 L

Les synthèses ayant conduit aux échantillons 1–8 et A–G (TABLEAU 2.2) ont toutes été réalisées dans un réacteur de 500 mL adapté au mélange de 200 mL de la solution de calcium ($[Ca^{2+}]_0 = 0,22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), de 200 mL de la solution de phosphate ($[P]_0 = 0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et d’un certain volume de la solution d’ammoniaque concentrée d’environ 40 mL pour un maintien du pH à 9,0 (FIGURE 1.6) et d’environ 4 mL pour un maintien du pH à 6,5 (FIGURE 1.7a), comme présenté en section 1.2.2.1 du Chapitre 1. Ce réacteur permet, en fonction du pH de précipitation notamment, d’obtenir après traitement entre 3 et 4 g d’HAp. Dans un objectif de venir déposer du cobalt à la surface de ce CaP et d’effectuer une étude paramétrique de ce dépôt (Chapitre 3), le protocole de synthèse des échantillons 2, 3 et 7 a été adapté à un réacteur plus volumineux de 1 L permettant de précipiter plus de matière, pour des concentrations initiales $[Ca^{2+}]_0 = 0,22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[P]_0 = 0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ identiques et des volumes introduits doublés de 400 mL pour les solutions de calcium et d’anions phosphate. Les échantillons préparés en réacteur de 1 L, notés 2*, 3* et 7* ont ainsi été synthétisés suivant les paramètres rassemblés dans le TABLEAU 2.3. La vitesse d’ajout a été multipliée par deux lors du passage du réacteur de 500 mL à celui de 1 L afin de conserver une durée de l’étape d’ajout d’environ 1 h 30. Une étape de maturation de 2 h a également été ajoutée afin de se rapprocher des conditions de préparation de l’HAp généralement mentionnées dans la littérature à des fins d’application en catalyse hétérogène. Environ 8 g d’échantillon peuvent être obtenus dans ces conditions.

TABLEAU 2.3 – Description des conditions expérimentales mises en place pour la synthèse des supports 2*, 3* et 7* en réacteur de volume $V_r = 1 \text{ L}$ en adaptant le protocole de la section 1.2.2.1 du Chapitre 1 ayant conduit aux échantillons 2, 3 et 7 en réacteur de 500 mL (TABLEAU 2.2), leur rapport Ca/P déterminé par XRF et leur SSA. Les échantillons 2-mat, 3-mat et 7-mat ont été préparés dans les mêmes conditions que les échantillons 2, 3 et 7 en ajoutant une étape de maturation de 2 h. L’échantillon 2-mat correspond à l’échantillon 1 du TABLEAU 1.6.

Réf.	pH	Voie	T (°C)	V_r (L)	Vitesse d’ajout ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	Maturation (h)	Ca/P	SSA ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
2			80	0,5	2,2	–	1,71	38
2-mat	9,0	P → Ca	80	0,5	2,2	2	1,72	39
2*			80	1,0	4,4	2	1,75	38
3			80	0,5	2,2	–	1,66	102
3-mat	9,0	Ca → P	80	0,5	2,2	2	1,66	99
3*			80	1,0	4,4	2	1,68	91
7			80	0,5	2,2	–	1,53	44
7-mat	6,5	Ca → P	80	0,5	2,2	2	1,53	43
7*			80	1,0	4,4	2	1,57	37

2.3.1.2 Traitement thermique

Le traitement thermique des supports d’HAp en lit traversé a été réalisé à 500 °C sous flux d’Ar à l’aide d’un four de laboratoire Eraly contrôlé en température *via* un programmeur eurotherm 2048 (Schneider Electric). Une masse choisie de l’échantillon à traiter a été placée dans un réacteur en quartz, placé dans un four et connecté à une bouteille d’Ar. Le flux d’Ar

a été maintenu à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant le traitement qui consiste en (i) une étape de montée en température jusqu'à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), (ii) un plateau de température d'1 h 30 à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ puis (iii) un retour à température ambiante.

2.3.1.3 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

Les analyses de surface par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Omicron Argus, équipé d'une source de rayonnement monochromatique en aluminium (K_α , $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) et d'un faisceau d'électrons d'une puissance de 280 W . L'émission de photoélectrons provenant des échantillons a été analysée avec un angle de décollage de 45° dans des conditions d'ultravide ($\leq 10^{-9}$ – 10^{-10} mbar). Les spectres ont été enregistrés avec une énergie de passage de 100 eV pour ceux de survol et une énergie de passage de 20 eV pour ceux des régions énergétiques C 1s, O 1s, N 1s, Ca 2p, P 2p. Les énergies de liaison ont été calibrées par rapport à l'énergie de liaison du C 1s à $284,8 \text{ eV}$ (liaison C—C) et les intensités des pics élémentaires ont été corrigées par des facteurs de Scofield. Les surfaces des pics ont été déterminées après soustraction d'une ligne de base linéaire. Les spectres ont été traités en utilisant le logiciel CasaXPS (version 2.3.15).

2.3.1.4 Microscopie électronique en transmission

L'observation des échantillons par microscopie électronique en transmission (MET) a été réalisée sur des particules intactes ou sur des coupes ultrafines de ces dernières. Ces coupes ont été préparées suivant la procédure décrite ci-après. Quelques milligrammes de poudre ont été intégrés dans une résine. La polymérisation de la résine est réalisée à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48 h , puis les blocs polymérisés ont été découpés en tranches à l'aide d'un couteau diamanté (environ 70 nm d'épaisseur). Les particules ou tranches découpées par ultramicrotomie ont été déposées sur des grilles de cuivre recouvertes d'une membrane en carbone. Les images MET ont été enregistrées sur un microscope électronique JEOL-JEM2100Plus fonctionnant à 200 keV (canon LaB_6). Les distances interréticulaires d_{hkl} ont été mesurées à l'aide du logiciel Digital Micrograph Software (Gatan).

2.3.1.5 Mesure du potentiel zêta

La détermination de la charge de surface des particules en solution a été réalisée à l'aide d'un appareil de mesure de potentiel zêta Litesizer 500 (Anton Paar). Les suspensions à analyser ont été introduites dans une cuvette Omega (référence 225288) de sorte que les deux électrodes en or de cette dernière soient immergées. Les particules sont mises en mouvement par l'application d'une tension maximale de 200 V entre ces électrodes. Le potentiel zêta (ζ) a été déterminé indirectement par la mesure de la vitesse des particules dite « mobilité électrophorétique » par effet Doppler (approximation Smoluchowski). Il est important de noter que le signe du potentiel zêta est lié au sens de déplacement des particules entre les électrodes, lui-même lié à leur charge de surface. Les données ont été traitées par le logiciel Kalliope (version 2.10.6, Anton Paar).

Pour déterminer l'évolution du potentiel ζ en fonction du pH des suspensions d'HAp du corpus, le protocole mis en place vise à reproduire au mieux les conditions de dépôt du cobalt présentées dans le Chapitre 3. 200 mg d'échantillon d'HAp, préalablement séchée à l'étuve à $120 \text{ }^\circ\text{C}$, ont été introduits dans 20 mL d'eau ultrapure contenant un sel NH_4NO_3 à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La suspension a été laissée s'équilibrer pendant 2 h dans des conditions ambiantes. Le pH de la solution a été mesuré à la fin de cette étape d'équilibration et un petit volume de la suspension a été introduit dans la cuvette Omega pour être analysé. Pour mesurer le potentiel ζ à pH basique, des volumes d'une solution d'ammoniaque à $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ont été ajoutés à la suspension

restante. À chaque ajout, la suspension a été laissée s’équilibrer pendant 30 min avant d’être analysée. Pour mesurer le potentiel ζ à pH acide, la même procédure a été utilisée avec des ajouts d’une solution d’acide nitrique à $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.3.1.6 Spectroscopie d’émission optique à plasma à couplage inductif

Les solutions aqueuses ont été analysées par spectroscopie d’émission optique à plasma à couplage inductif (ICP–OES) à l’aide d’un spectromètre 5100 ICP–OES (Agilent Technologies). Les solutions ont été préalablement filtrées à l’aide de seringues filtrantes (porosité $0,22 \mu\text{m}$) puis diluées par un facteur 10 à l’aide d’une solution d’acide nitrique (2 % massique). Elles ont ensuite été envoyées dans un nébuliseur pour être transformées en aérosols qui ont été envoyés vers un plasma d’Ar pour être atomisés et ionisés. Les ions ainsi formés émettent des rayonnements à des énergies caractéristiques en se désexcitant, permettant d’identifier la nature des atomes présents dans la solution échantillon. En se basant sur des courbes de calibration réalisées à partir de solutions de référence de concentrations en élément chimique connues, il a été possible d’effectuer une analyse quantitative élémentaire. La limite de détection d’un élément est approximativement de 1 ppm (parties par millions en masse).

2.3.1.7 Test catalytique au 2-méthylbut-3-yn-2-ol

Protocole. Le test de conversion catalytique du 2-méthylbut-3-yn-2-ol (MBOH) a été mis en œuvre en phase gazeuse à pression atmosphérique. Les réactifs et produits de la réaction ont été analysés à l’aide d’un micro-chromatographe en phase gazeuse ($\mu\text{-GC 990}$ Agilent) équipé d’une colonne CP WAX 52CB (Polyéthylèneglycol). 20,0 mg d’échantillon ont été introduits dans un réacteur en quartz qui a ensuite été connecté au montage catalytique. Les échantillons ont été traités *in situ* à 500°C ($3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, palier de 2 h) sous flux de He ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Après traitement thermique, le réacteur a été refroidi à 140°C sous flux de He tandis que et le flux de MBOH a été analysé en parallèle. Ce dernier a été créé en faisant barboter de l’He ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) dans du MBOH liquide thermostaté à 20°C (Sigma Aldrich, pureté 98%, traces d’eau). Après stabilisation de la teneur en MBOH, le flux de MBOH, contenant des traces d’eau, a été amené vers le réacteur à 140°C et le flux de sortie a été analysé toutes les 2 min. Le taux de conversion en MBOH τ_{MBOH} (%) a été calculé selon l’équation :

$$\tau_{\text{MBOH}} = 100 \times \frac{C_{e, \text{MBOH}} - C_{s, \text{MBOH}}}{C_{e, \text{MBOH}}} \quad (2.22)$$

avec $C_{e, \text{MBOH}}$ et $C_{s, \text{MBOH}}$, les concentrations en MBOH respectivement dans le flux d’entrée et de sortie du réacteur. La sélectivité vers la voie basique S_b (%), *i.e.* le pourcentage de molécules de MBOH converties par le catalyseur en propanone et en acétylène (FIGURE 2.15), a été déterminée suivant l’équation :

$$S_b = 100 \times \frac{C_{s, \text{acétylène}} - C_{e, \text{acétylène}}}{(C_{s, \text{acétylène}} - C_{e, \text{acétylène}}) + (C_{s, \text{MBOH}} - C_{e, \text{MBOH}})} \quad (2.23)$$

avec $C_{e, i}$ et $C_{s, i}$ les concentrations en i , respectivement dans le flux d’entrée et de sortie du réacteur.

Réactivité basique. La réactivité acido-basique d’un matériau peut être évaluée par le test de conversion du MBOH (FIGURE 2.15). En particulier, les HAp semblent très généralement présenter une réactivité seulement basique, liée à la présence des groupements hydroxyde [64]. Il est important de préciser la différence entre la basicité (notion thermodynamique) et la réactivité basique (reliée à la vitesse de la réaction catalytique modèle) d’un matériau [184]. En effet, si la basicité d’un matériau donné est souvent mesurée par adsorption de molécules sondes

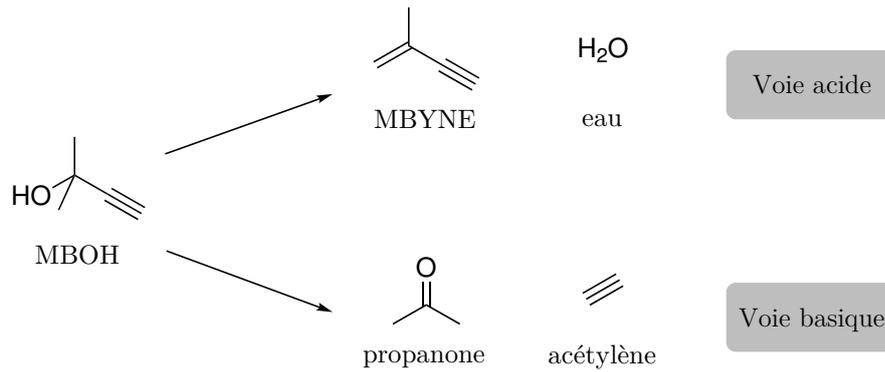


FIGURE 2.15 – Réaction modèle de conversion du MBOH permettant de sonder les propriétés acido-basiques des matériaux en phase gazeuse.

permettant d'identifier la force et la densité des sites basiques, elle n'est pas nécessairement corrélée à sa réactivité basique. Dans le cas de la réaction modèle de conversion du MBOH, le mécanisme proposé pour la voie basique est reporté en FIGURE 2.16. Il fait intervenir comme site actif une paire acide/base notée AB. La première étape correspond à la déprotonation du MBOH par un site basique de Brønsted de la surface et on peut cinétiquement supposer qu'elle est en pré-équilibre rapide, *i.e.* qu'à tout instant l'équilibre acido-basique de constante d'équilibre K_1 est vérifié. La seconde étape correspond à la désorption des produits de la réaction et est supposée irréversible en raison de l'énergie d'activation importante requise pour adsorber l'acétone et l'acétylène en l'intermédiaire alcoolate, soit $k_2 \gg k_{-2}$. La vitesse globale du processus de conversion v_{MBOH} quantifie la réactivité basique du catalyseur.

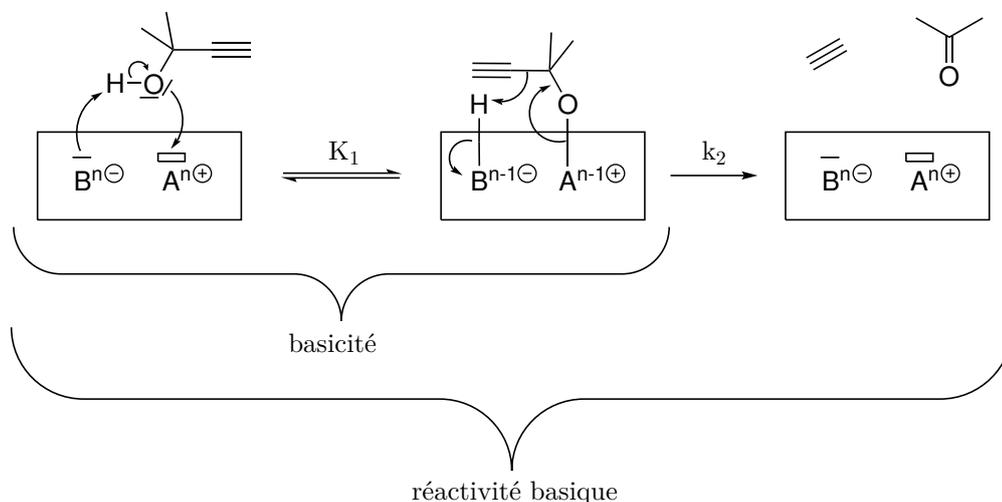


FIGURE 2.16 – Mécanisme de conversion du MBOH sur un matériau basique adapté d'après la littérature [184, 185].

Dans les approximations avancées ci-dessus et en supposant que la concentration en sites actifs au cours du temps vérifie $[AB] \approx [AB]_0$ avec $[AB]_0$ la concentration associée à la surface nue, la vitesse de conversion du MBOH peut s'exprimer selon :

$$v_{\text{MBOH}} = K_1 k_2 [AB]_0 [\text{MBOH}]_e \quad (2.24)$$

avec $[\text{MBOH}]_e$ la concentration en MBOH en entrée du réacteur. Pour des matériaux analysés dans les mêmes conditions de concentration en MBOH, la conversion est d'autant plus élevée

que la surface présente une concentration en sites AB élevée, une basicité thermodynamique importante associée à K_1 et une capacité à désorber rapidement les produits de la réaction associée à k_2 . On voit ainsi qu'entre deux matériaux, il peut ne pas y avoir de corrélation entre leur basicité et leur réactivité basique puisque cette dernière dépend aussi des paramètres $[AB]_0$ et k_2 . La nature du centre acide A de la paire AB peut avoir une influence importante dans la conversion du MBOH puisqu'il intervient dans les deux étapes du mécanisme (FIGURE 2.16). On peut proposer qu'un catalyseur est d'autant plus actif pour la réaction de conversion du MBOH qu'il présente un centre basique au sens de Brønsted B fort et un centre acide au sens de Lewis A faible.

2.3.2 Comparaisons des HAp précipitées en réacteur de 0,5/1 L

Les échantillons 2*, 3* et 7* ont été analysés par des techniques semblables à celles utilisées pour caractériser les échantillons correspondants préparés en réacteur de 500 mL avec et sans étape de maturation de 2 h (TABLEAU 2.3). Concernant leur stœchiométrie, l'analyse par XRF des poudres, suivant le protocole discuté à la section 1.2.2.6, rend compte d'une augmentation faible, au maximum de +3%, entre les rapports Ca/P des échantillons précipités en réacteur de 1 L et ceux précipités en réacteur de 500 mL. Comme pour les échantillons homologues préparés

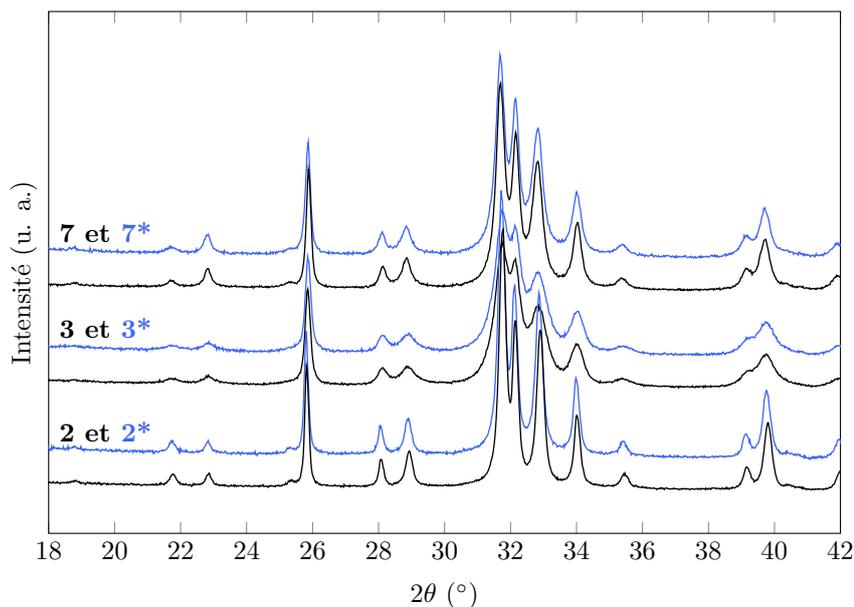


FIGURE 2.17 – Diffractogrammes des rayons X des échantillons synthétisés en réacteur de 500 mL (noir) et de 1 L (bleu) suivant les voies P → Ca à pH 9,0 (2 et 2*), Ca → P à pH 9,0 (3 et 3*) et Ca → P à pH 6,5 (7 et 7*).

dans le réacteur de 500 mL, les échantillons d'HAp 2*, 3* et 7* apparaissent respectivement sur-stœchiométrique, stœchiométrique et sous-stœchiométrique. De la même façon, leurs SSA suivent les tendances observées pour les échantillons correspondants préparés en réacteur de 500 mL avec ou sans étape de maturation. Ainsi, les échantillons 2* et 7* conservent une SSA proche de $37\text{--}38\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ tandis que l'échantillon 3* présente une SSA de $91\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ supérieure à celle de 2* et 7*. On peut toutefois noter que l'adaptation du protocole de synthèse au réacteur de 1 L conduit globalement à une légère baisse des SSA de l'HAp par rapport à celles des échantillons 2-mat, 3-mat et 7-mat (TABLEAU 2.3). Les diffractogrammes obtenus sont très similaires entre les matériaux préparés dans le réacteur de 500 mL et de 1 L, que ce soit en termes de FWHM ou d'intensité relative des raies de diffraction (FIGURE 2.17). Comme discuté

dans la section 1.2.4.1 du Chapitre 1, ceci indique une conservation de leurs propriétés texturales et en particulier de la morphologie des cristallites, en bâtonnets pour 2*, en aiguilles pour 3* et en plaquettes allongées pour 7* (FIGURE 2.18). Ces résultats illustrent l'intérêt d'utiliser le réacteur de synthèse automatisé pour la précipitation reproductible de matériaux inorganiques.

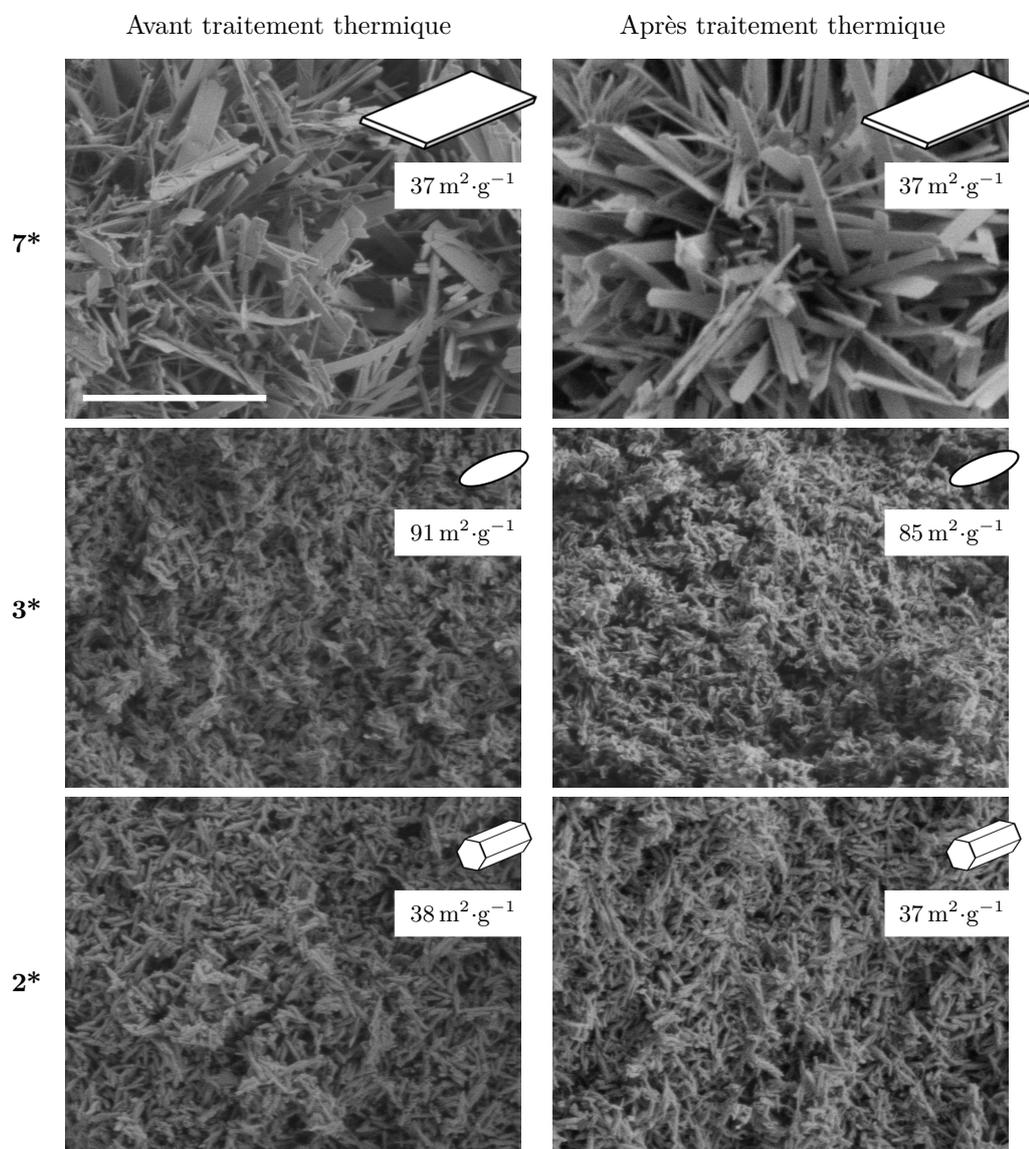


FIGURE 2.18 – Préservation de la morphologie et de la SSA des cristallites d'HAp des échantillons 2*, 3* et 7* après traitement thermique à 500 °C. Barre d'échelle : 2 μm . Toutes les images MEB sont à la même échelle.

2.3.3 Stabilité thermique des supports d'HAp à 500 °C

L'utilisation des supports d'HAp, modifiés au cobalt (Chapitre 3), en catalyse hétérogène en phase gazeuse à une température maximale de 500 °C (Chapitre 5) nécessite leur traitement thermique (section 2.3.1.2) en amont des tests catalytiques afin de vérifier leur stabilité à cette température. En particulier, afin de sonder une éventuelle influence des propriétés texturales

des échantillons 2*, 3* et 7* sur leur activité catalytique, leur stabilité morphologique a été vérifiée par MEB et physisorption de N_2 (sections 1.2.2.4 et 2.2.2.5). La morphologie en forme de plaquettes allongées, caractéristique de la voie $Ca \rightarrow P$ menée à pH 6,5, est conservée pour l'échantillon 7* après traitement thermique à 500 °C et la taille des cristallites apparaît préservée au vu du maintien de la SSA de $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (FIGURE 2.18). L'épaisseur de ces plaquettes est estimée à 5 nm environ à partir de la SSA de l'échantillon 7* et de la densité de l'HAp d'environ 3. Des résultats similaires sont observés pour l'échantillon 2* préparé à pH 9,0 suivant la voie $P \rightarrow Ca$ (FIGURE 2.18). Les aiguilles constituant l'échantillon 3* sont également morphologiquement stables à 500 °C. On remarque malgré tout pour cet échantillon une légère diminution de la SSA, qui ne s'accompagne pas d'un affinement de la FWHM de ses raies de diffraction (frittage avec densification) mais plutôt d'un léger élargissement de cette dernière (frittage sans densification avec création de défauts ?) visible en FIGURE 2.19. Aucun changement de structure cristalline n'est observé après traitement thermique à 500 °C, l'HAp sur-stœchiométrique étant stable jusqu'à environ 1050 °C et l'HAp déficiente en calcium jusqu'à 750 °C [178]. Toutefois, on ne peut pas exclure que sous l'effet de la température, le processus de déshydratation au sein des canaux d'hydroxydes ne soit initié suivant l'équation de réaction (2.16). La formation d'une solution solide d'oxyhydroxyapatite avec des défauts O^{2-} et des lacunes en hydroxyde pourrait éventuellement être responsable de l'élargissement des raies de diffraction qui apparaît de prime abord paradoxal sous l'effet d'un phénomène de frittage.

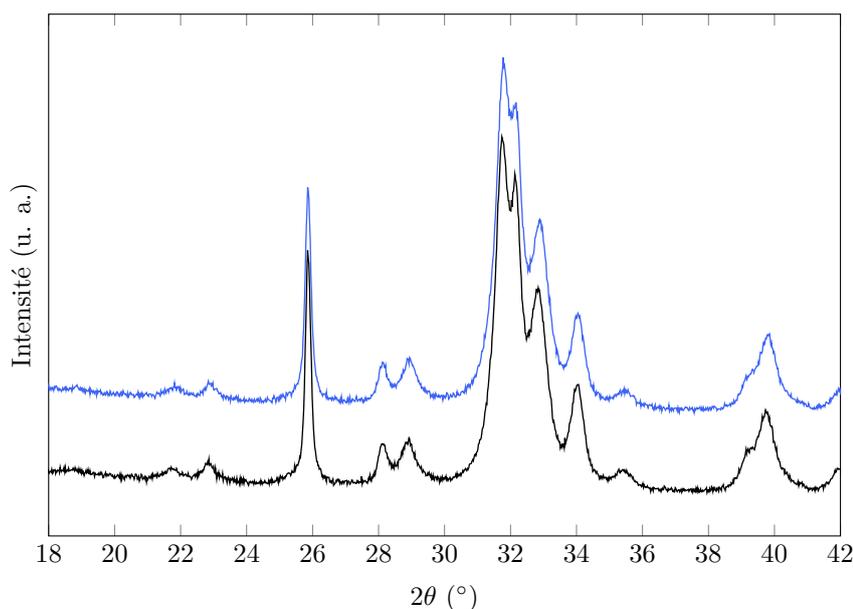


FIGURE 2.19 – Influence du traitement thermique à 500 °C sur les caractéristiques cristallographiques de l'échantillon 3*, préparé à pH 9,0 suivant la voie $Ca \rightarrow P$, analysée par DRX. Avant traitement thermique : diffractogramme noir. Après traitement thermique : diffractogramme bleu.

2.3.4 Étude de la surface des supports d'HAp

2.3.4.1 Analyse par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X : surfaces déficientes en calcium

Comme évoqué en section 2.1.3, la composition de surface de l'HAp déterminée par XPS est systématiquement décrite comme pouvant dévier de celle de cœur. Dans le cas des HAp

biomimétiques synthétisées dans des conditions proches des conditions physiologiques (37 °C et pH 7,4), est mentionnée l'existence d'une possible couche surfacique amorphe riche en eau, en cations calcium et en groupements HPO_4^{2-} . Les particules d'HAp stœchiométrique semblent quant à elles présenter une surface organisée éventuellement défectueuse [186]. Afin d'interpréter l'activité acido-basique des échantillons synthétisés en réacteur de 1 L (TABLEAU 2.3), étudiée dans la section 2.3.4.4, l'XPS a été utilisée pour déterminer la composition de surface des supports 2*, 3* et 7*, séchés à température ambiante, sur environ 5–10 nm. Tous les rapports Ca/P de surface des cristallites d'HAp sont inférieurs à ceux déterminés par XRF, caractéristiques plutôt de leur cœur (FIGURE 2.20). Ce résultat suggère la formation de surfaces déficientes en

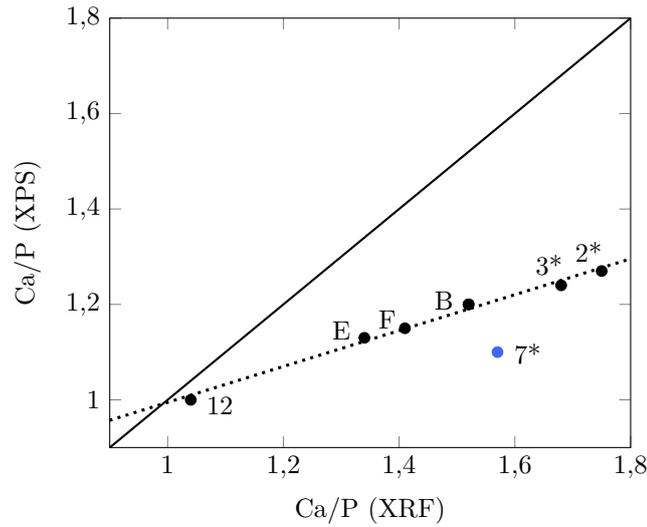


FIGURE 2.20 – Comparaison des rapports Ca/P obtenus par XRF et XPS pour les échantillons 12 (DCPA), E et F (OCP principalement), B (ACP principalement) et 7*, 3* et 2* (HAp) dont les conditions de synthèse sont rassemblées dans les TABLEAUX 2.2 et 2.3. La droite en trait plein correspond aux cas pour lesquels la composition de surface est équivalente à celle du cœur des particules tandis que la droite en pointillées correspondant au modèle de régression linéaire appliqué aux CaPs, excepté l'échantillon 7* qui présente un comportement différent. Les incertitudes sur les rapports Ca/P obtenus par XRF et XPS gagneraient à être déterminées afin de confirmer la significativité des tendances observées.

calcium ayant une composition éventuellement plus défectueuse (riche en groupements HPO_4^{2-}) que le cœur. Une telle déficience surfacique en calcium est également détectée pour d'autres CaPs, parmi ceux synthétisés dans les conditions rassemblées dans les TABLEAUX 2.2 et 2.3. On remarque une évolution linéaire du rapport Ca/P (XPS) en fonction de celui déterminé par XRF sur la gamme des rapports Ca/P (XRF) allant de 1,04 (échantillon 12, DCPA) à 1,75 (échantillon 2*, HAp sur-stœchiométrique), pour tous les CaPs analysés excepté l'échantillon 7* (HAp sous-stœchiométrique). Cette évolution linéaire est en accord avec l'étude de Lu *et al.* qui rapporte également, pour différents CaPs, des rapports Ca/P surfaciques inférieurs à ceux de cœur [187]. Cet écart est attribué par Chusuei *et al.* à une influence du temps d'irradiation de l'échantillon lors de l'analyse par XPS qui aurait tendance à progressivement faire diminuer le rapport Ca/P (XPS) par arrachement préférentielle des cations calcium sous rayonnement X [188]. Une telle évolution temporelle n'a pas été observée dans nos conditions d'analyse (section 2.3.1.3) pour l'échantillon B dont le rapport Ca/P (XPS) est resté égal à 1,20 après 1 h d'irradiation. Par ailleurs, des expériences de spectroscopie de diffusion d'ions (ISS) ont démontré qu'il existe un gradient de concentration en calcium orienté de l'extrême surface vers le cœur

d'une HAp préparée en milieu basique suivant la voie $P \rightarrow Ca$ à 100 °C (synthèse proche de celle de l'échantillon 2*), et séchée à l'étuve à 100 °C sous air [189]. Le rapport Ca/P en surface (XPS) inférieur à celui du cœur (XRF) est donc vraisemblablement lié à une déficience en calcium plus importante pour la surface que pour le cœur plutôt qu'à un biais de l'analyse XPS.

Si cette déficience en calcium apparente de la surface des CaPs n'est pas complètement claire, il est intéressant de noter la déviation significative observée pour l'échantillon 7* par rapport à l'évolution linéaire obtenue pour les autres CaPs en FIGURE 2.20. Cet échantillon 7* d'HAp déficiente en calcium, de rapport Ca/P (XRF) 1,57, présente un rapport Ca/P (XPS) de 1,1 (contre 1,21 attendu d'après la droite modèle) qui se rapproche de celui mesuré pour la phase OCP (échantillon E : 1,13). Ce résultat semble indiquer la présence d'une couche superficielle de composition non apatitique, proche de l'OCP, à la surface de l'échantillon 7* préparé à pH 6,5 suivant la voie $Ca \rightarrow P$. Une telle composition superficielle n'est pas aberrante au regard du chemin réactionnel de précipitation $OCP \rightarrow HAp$ identifié précédemment dans ces conditions (section 2.2.4). On peut ainsi supposer que l'hydrolyse de l'OCP en HAp est beaucoup plus avancée au cœur des cristallites plutôt qu'à leur surface qui reste en contact direct avec la solution à pH 6,5 riche en eau et en anions $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} . Autrement dit, l'hydrolyse s'effectuerait donc plutôt du cœur vers la surface des particules. Sur la base de ces résultats, il est proposé l'hypothèse selon laquelle la composition de surface des échantillons d'HAp, déficiente en calcium par rapport au cœur des cristallites, est dépendante de la nature du précurseur cinétique de l'HAp, *i.e.* :

- À pH 9,0, l'HAp est formée en partie *via* l'hydrolyse intraparticulaire de la phase ACP ou AHP $Ca_{9-x/2}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x} \cdot nH_2O$ suivant l'équation (1.1). Cette hydrolyse conduirait à la formation d'une surface que l'on qualifiera d'« ACP-like », riche en groupements PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} et OH^- de composition $Ca_{9-x/2}(PO_4)_{6-x-y}(HPO_4)_{x+y}(OH)_y \cdot (n-y)H_2O$.
- À pH 6,5, l'HAp est formée *via* l'hydrolyse de la phase OCP ce qui conduirait à la formation d'une surface que l'on qualifiera d'« OCP-like », riche en groupements HPO_4^{2-} et en eau, de composition $Ca_{8-x/2}(PO_4)_{4-x}(HPO_4)_{2+x} \cdot nH_2O$.

2.3.4.2 Analyse par microscopie électronique en transmission : vers la modélisation de la surface

La MET a été utilisée dans l'objectif d'identifier, dans un premier temps, les faces principalement exposées à la surfaces des échantillons 7* et 3* présentant une morphologie relativement bien définie en plaquettes et en bâtonnets, respectivement (FIGURE 2.18). Le dépôt des plaquettes d'HAp sur les grilles de MET permet une indexation relativement directe de leurs plans exposés en raison de leur positionnement préférentiel « à plat » sur les grilles de MET. La mesure des distances interréticulaires d_{hkl} de 3,4 et 4,7 Å en FIGURE 2.21, respectivement associées à l'espacement des plans (002) et (110), décalés de 90°, permet d'identifier les plans (100) ou (010) (équivalents en système hexagonal) comme ceux principalement exposés en surface des cristallites de l'échantillon 7* (TABLEAU 1.3). Cette indexation est en accord avec l'étude de Viswanath and Ravishankar [190]. On observe également que le mécanisme de formation des cristallites d'HAp est favorable à leur croissance suivant l'axe cristallographique c conduisant à des plaquettes allongées dans la direction [001]. Délimitée par des traits orange en FIGURE 2.21a, il est par ailleurs possible d'observer à la surface de la plaquette d'HAp une couche d'épaisseur nanométrique variable qui contraste avec le reste de la cristallite. Cette couche de quelques nm, observée sur d'autres cristallites de l'échantillon 7* (FIGURE 2.22), pourrait correspondre à la couche hydratée suggérée à la suite des mesures XPS (section 2.3.4.1).

Dans le cas des cristallites en forme de bâtonnets à section hexagonale, on observe par MET une croissance préférentielle de ces dernières suivant l'axe cristallographique c comme

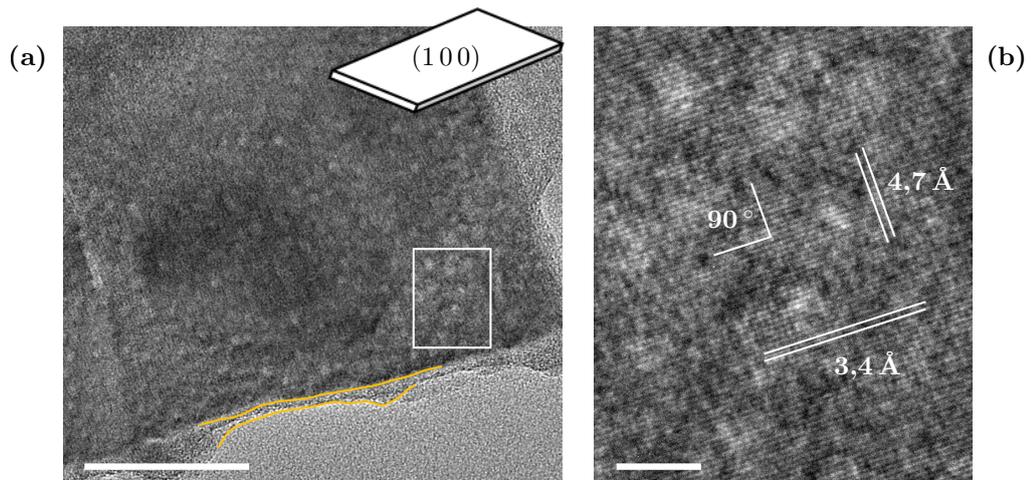


FIGURE 2.21 – Images par MET d'une plaquette d'HAp de l'échantillon 7* traitée thermiquement à 500 °C (a) et grossissement associé de la région encadrée en blanc avec indication des distances interréticulaires (b). Barres d'échelle : 50 nm (a) et 5 nm (b).

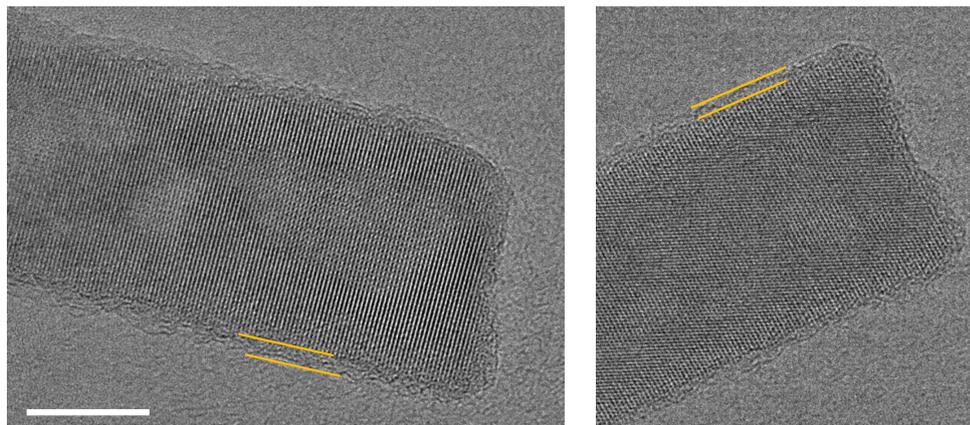


FIGURE 2.22 – Images par MEB de plaquettes d'HAp, de l'échantillon 7* non traité thermiquement, allongées suivant l'axe cristallographique c et présentant une couche de surface non cristallisée. Barre d'échelle : 10 nm.

souvent mentionné dans la littérature pour cette morphologie relativement commune (FIGURE 2.23a). La coupe par ultramicrotomie des particules de l'échantillon 2* permet d'observer leur section hexagonale et d'identifier les plans (100), caractérisés par une distance interréticulaire de 8,4 Å (FIGURE 2.23b, TABLEAU 1.3), comme étant ceux principalement exposés en surface. Ces plans (100) sont les mêmes que pour les plaquettes de l'échantillon 7* préparées à pH 6,5 (FIGURE 2.22). Aucune couche amorphe ne semble être observée à la surface des cristallites de l'échantillon 2* préparé à pH 9,0, ce qui souligne l'importance du pH, et donc du chemin réactionnel de précipitation de l'HAp, sur la formation d'une couche hydratée qui semblerait être liée à la formation intermédiaire de l'OCP et non de l'ACP.

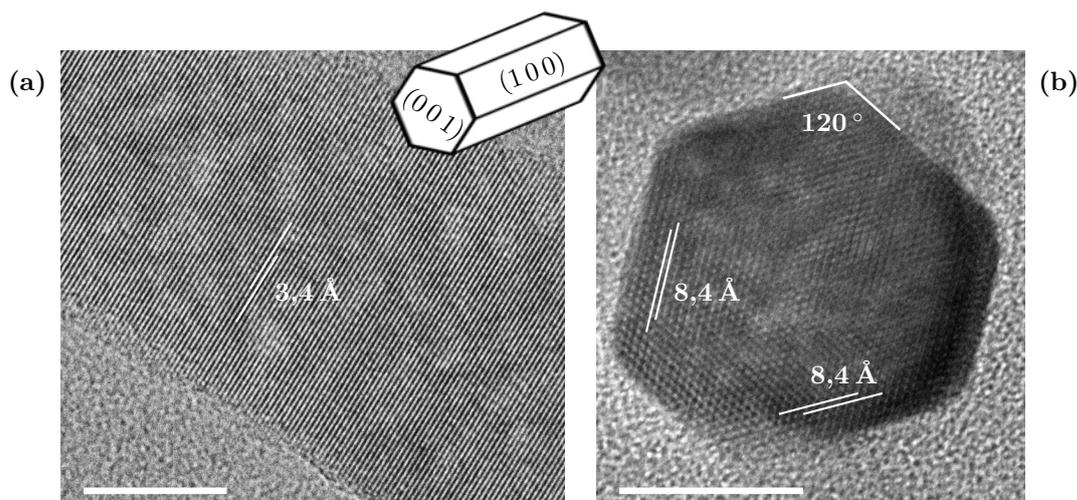


FIGURE 2.23 – Images par MET d'un bâtonnet d'HAp de l'échantillon 2* traitée thermiquement à 500 °C (a). Image par MET d'une section hexagonale d'une particule de ce même échantillon obtenue par ultramicrotomie (b). Barres d'échelle : 10 nm (a) et 20 nm (b).

2.3.4.3 Activité en solution aqueuse : charge de surface

Les propriétés acido-basiques des supports 2* et 7*, présentant une SSA proche, ont été sondées par mesure du potentiel zêta en fonction du pH. Les conditions d'analyse mentionnées en section 2.3.1.5 sont choisies pour être représentatives de celles appliquées lors du dépôt du cobalt en solution aqueuse dans le Chapitre 3, *i.e.* :

- un temps d'équilibration avant mesure de 2 h ;
- un rapport masse d'échantillon/volume de solution de $0,01 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$;
- un sel NH_4NO_3 libérant des anions nitrate et des cations ammonium à la concentration de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, qui sont respectivement la base et l'acide conjugués des espèces HNO_3 et NH_3 utilisés pour faire varier le pH.

On observe en FIGURE 2.24a que la charge de surface des HAp 2* et 7* diminue lorsque le pH de la solution augmente. L'allure de la fonction $\zeta = f(\text{pH})$ est en accord avec le modèle de surface présenté en section 2.1.4.1 décrivant la présence de deux types de sites acido-basiques $\equiv\text{Ca}-\text{OH}_2^+/\equiv\text{Ca}-\text{OH}$ et $\equiv\text{P}-\text{OH}/\equiv\text{P}-\text{O}^-$ à la surface de l'HAp. Dans ces conditions d'analyse, le PIE des échantillons 2* et 7* est respectivement de 6,6 et 8,0. Ces valeurs sont difficiles à comparer au vu de la composition de surface extrêmement différente entre l'échantillon 2* préparé à pH 9 (hypothèse : $\text{Ca}_{9-x/2}(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{HPO}_4)_{x+y}(\text{OH})_y \cdot (n-y)\text{H}_2\text{O}$) et 7* préparé à pH 6,5 et présentant, au regard des analyses XPS et MET (sections 2.3.4.1 et 2.3.4.2) très probablement une couche superficielle amorphe dérivant de l'OCP (hypothèse : $\text{Ca}_{8-x/2}(\text{PO}_4)_{4-x}(\text{HPO}_4)_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$). En particulier, même si le PIE de l'échantillon 7* est supérieur à celui de l'échantillon 2*, il est nécessaire de rester prudent avant de conclure quant à la basicité plus importante de l'échantillon 7* par rapport à 2*, qui semble surprenante à première vue compte tenu des rapports Ca/P déterminés par XRF et XPS (FIGURE 2.20). En effet, le PIE est sensible à l'adsorption spécifique d'ions à la surface de la particule car la mesure du potentiel ζ se base sur la différence de potentiel entre la couche diffuse et le plan de cisaillement entre la couche diffuse et la couche dense. Dans les conditions de mesure, cette adsorption spécifique peut impliquer essentiellement des ions calcium et phosphate libérés en solution par dissolution partielle des HAp. Durant les 2 h d'équilibration des échantillons, mises en place avant les mesures de potentiel ζ , l'évolution du pH des solutions aqueuses a été suivie temporellement

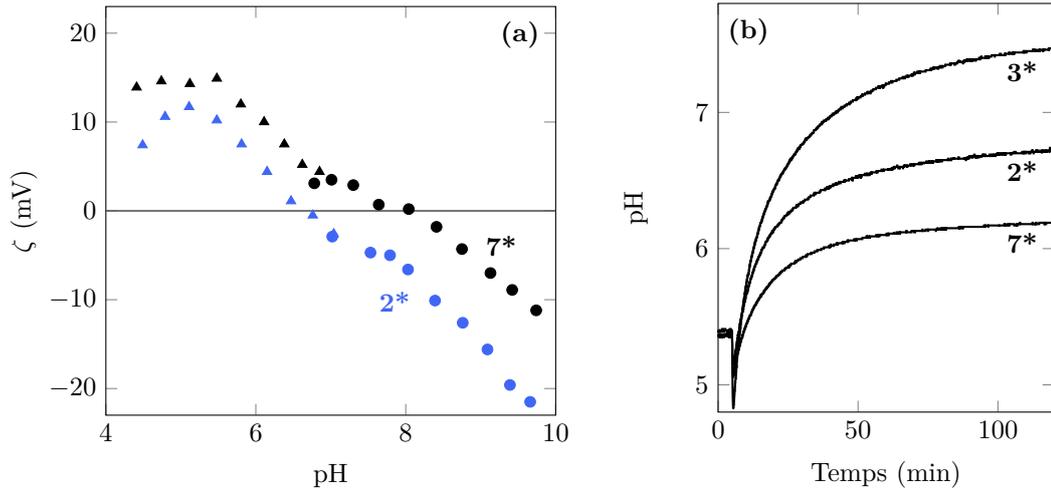


FIGURE 2.24 – Évolution du potentiel zeta d'une suspension de l'échantillon 2* (bleu) et 7* (noir) en fonction du pH (\blacktriangle : acidification ; \bullet : basification) de la solution (a). Suivi temporel du pH lors de l'équilibration des HAps 2*, 3* et 7* avant les mesures du potentiel zêta (b).

(FIGURE 2.24b) et les concentrations finales en cations calcium et en anions phosphate ont été déterminées par ICP (section 2.3.1.6). Après cette étape d'équilibration, les échantillons 7* et 2* ont respectivement libéré des concentrations en calcium de $2,50 \cdot 10^{-4}$ et $1,00 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹ et en espèces phosphatées de $2,05 \cdot 10^{-4}$ et $1,15 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹, soit des rapports Ca/P en solution de 1,22 et 0,87 (TABLEAU 2.4). La dissolution plus importante de l'échantillon 7* par rapport

TABLEAU 2.4 – Comparaison des rapports Ca/P des HAps 2* et 7* obtenus par XRF et XPS avec ceux des filtrats déterminés par ICP (équilibration pendant 2 h dans l'eau ultrapure).

Réf.	Ca/P (XRF)	Ca/P (XPS)	$[\text{Ca}^{2+}]_{2\text{h}}$ (mol·L ⁻¹)	$[\text{P}]_{2\text{h}}$ (mol·L ⁻¹)	Ca/P (ICP)
2*	1,75	1,27	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	0,87
7*	1,57	1,10	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$2,05 \cdot 10^{-4}$	1,22

à 2* peut être attribuée à sa plus grande déféctuosité, et donc à sa plus faible stabilité, comme discuté dans le Chapitre 1 en section 1.1.3.2. Ces rapports diffèrent de ceux de cœur/surface des cristallites d'HAps de 1,57/1,10 pour l'échantillon 7* et de 1,75/1,27 pour l'échantillon 2* indiquant un état de dissolution incongruente de ces HAps, *i.e.* un état hors équilibre avec implication d'un mécanisme de dissolution cinétiquement favorable à la libération préférentielle des ions calcium (rapport Ca/P en solution supérieur à celui de l'échantillon) ou phosphate (rapport Ca/P en solution inférieur à celui de l'échantillon) [191]. Au vu du rapport Ca/P en solution supérieur à 1 pour l'échantillon 7* (excès de calcium) et inférieur à 1 pour l'échantillon 2* (excès d'espèces phosphatées), on peut respectivement penser à l'implication d'une adsorption spécifique plutôt de cations calcium à la surface des cristallites de l'échantillon 7* et plutôt d'anions phosphatés à la surface de l'échantillon 2*. Cela conduit à un PIE plus faible pour les bâtonnets sur-stœchiométriques de 2* que pour les plaquettes sous-stœchiométriques de 7* (FIGURE 2.24a). Pour comparer la force acido-basique de ces échantillons, le paramètre PIE ne semble donc pas pertinent dans ce cas de figure. On peut pour cela s'intéresser plutôt à l'évolution du pH lors de l'étape d'équilibration de 2 h (FIGURE 2.24b). Au cours de cette étape, on remarque

que la solution aqueuse initialement à pH 5,4 environ, en raison de la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique, se basifie progressivement après introduction des échantillons d’HAp en raison de :

- la dissolution progressive de l’HAp libérant des espèces basiques comme PO_4^{3-} et OH^- mais aussi HPO_4^{2-} notamment dans le cas de l’échantillon 7* déficient en calcium (le pH augmente d’autant plus que les ions libérés sont nombreux et leur basicité forte) ;
- la réactivité de surface avec les terminaisons $\equiv\text{Ca}-\text{OH}_2^+/\equiv\text{Ca}-\text{OH}$ et $\equiv\text{P}-\text{OH}/\equiv\text{P}-\text{O}^-$ selon les équations (2.12) et (2.13) (le pH augmente d’autant plus que les terminaisons basiques sont nombreuses et leur basicité forte).

Après 2 h d’équilibration, les plaquettes de l’échantillon 7* conduisent le pH de la solution à 6,2 contre 6,7 pour les bâtonnets de l’échantillon 2*. Si le pH final était contrôlé principalement par la dissolution, au regard des concentrations plus importantes en cations calcium et en espèces phosphatées libérées en solution pour l’échantillon 7* par rapport à l’échantillon 2*, on s’attendrait éventuellement plutôt à une basification plus importante de la solution d’équilibration avec l’échantillon le plus soluble, *i.e.* l’échantillon 7*. Sachant qu’une tendance inverse est observée, on peut en conclure que l’échantillon 7* préparé à pH 6,5 présente des terminaisons de surface moins basiques que celles de l’échantillon 2* préparé à pH 9,0 et de SSA proche, autrement dit, plutôt du type $\equiv\text{Ca}-\text{OH}_2^+/\equiv\text{P}-\text{OH}$ que $\equiv\text{Ca}-\text{OH}/\equiv\text{P}-\text{O}^-$. Ce résultat est en accord avec la composition de surface $\text{Ca}_{8-x/2}(\text{PO}_4)_{4-x}(\text{HPO}_4)_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ proposée pour l’échantillon 7* et $\text{Ca}_{9-x/2}(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{HPO}_4)_{x+y}(\text{OH})_y \cdot (n-y)\text{H}_2\text{O}$ pour les échantillons 2* et 3*. La basification plus importante observée pour l’échantillon 3* (pH final 7,50, $91 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) par rapport à 2* (pH final 6,7, $38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) peut quant à elle s’expliquer, entre autres, par le plus grand nombre de sites basiques introduit en solution, pour un même rapport masse d’échantillon/volume de solution, pour l’échantillon 3* présentant une plus grande SSA. Ces résultats suggèrent une basicité en solution aqueuse croissante des échantillons d’HAp suivant l’ordre $2^* > 7^*$.

2.3.4.4 Activité en phase gazeuse : test de conversion du 2-méthylbut-3-yn-2-ol

En phase gazeuse, l’activité acido-basique des échantillons d’HAp préparés en réacteur de 1 L a été mesurée suivant la réaction modèle de conversion du MBOH à 140 °C. La nature des produits issus de sa conversion, activée par un catalyseur, est dépendante des propriétés acido-basiques de ce dernier. Si un matériau « basique » est favorable à la conversion du MBOH en propanone et en acétylène, un matériau « acide » est quant à lui plutôt en faveur de sa déshydratation en 3-méthyl-3-butèn-1-yne (MBYNE), comme indiqué en FIGURE 2.15 [192].

En comparant la conversion en MBOH τ_{MBOH} et la sélectivité vers la voie basique S_b initiale et après 1, 2 et 3 h de réaction, on remarque que l’échantillon 7* ($37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ne présente aucune activité catalytique à 140 °C vis-à-vis du MBOH, qu’elle soit basique ou acide (FIGURE 2.25). Pour les échantillons 2* ($38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et 3* ($85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), on observe en revanche une activité basique importante dans les conditions de mesure mises en place (section 2.3.1.7) avec une sélectivité S_b de 100 % et des conversions τ_{MBOH} initiales de 60 et 72 %, respectivement. Cette différence d’activité catalytique notable entre l’échantillon 7* (surface proposée $\text{Ca}_{8-x/2}(\text{PO}_4)_{4-x}(\text{HPO}_4)_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) et les échantillons 2* et 3* (surface proposée $\text{Ca}_{9-x/2}(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{HPO}_4)_{x+y}(\text{OH})_y \cdot (n-y)\text{H}_2\text{O}$) peut s’expliquer en supposant que l’activité basique provient des groupements OH^- , probablement activés en groupements O^{2-} (centre basique B, section 2.3.1.7) durant le prétraitement thermique à 500 °C et stables sous flux anhydre à 140 °C, plutôt que des groupements PO_4^{3-} (section 2.1.4.2). Ceci n’est pas incohérent au vu de du $\text{pKa}(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-})$ inférieur au $\text{pKa}(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-)$ en solution aqueuse, faisant des groupements OH^- de surface des sites basiques plus forts que les groupements PO_4^{3-} . L’absence de tels groupements OH^- dans la couche de surface amorphe de l’échantillon 7* pourrait ainsi expliquer l’absence de conversion basique du

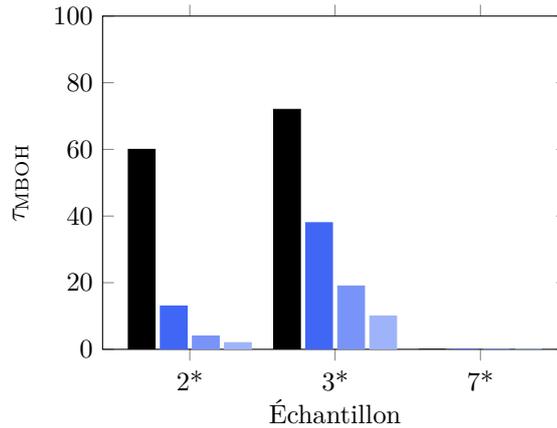


FIGURE 2.25 – Taux de conversion en MBOH τ_{MBOH} à 140°C initial (noir), après 1 h (bleu foncé), 2 h (bleu) et 3 h de réaction (bleu clair) pour les échantillons 2*, 3* et 7* (sélectivité S_b de 100 % pour la voie basique lorsque $\tau_{\text{MBOH}} \neq 0\%$). Paramètres de mesure : masse de catalyseur (20,0 mg), débit volumique ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

MBOH. Concernant l'absence d'activité acide pour les trois HAp, le proton des groupements HPO_4^{2-} de surface ne semble pas suffisamment acide pour activer la conversion du MBOH en MBOYNE, notamment pour l'échantillon 7* qui est le plus déficient en calcium.

Pour les échantillons 2* et 3*, on observe une désactivation du catalyseur (FIGURE 2.25). Cette désactivation est plus rapide pour l'échantillon 2* qui semble ainsi présenter des sites actifs plus forts que ceux de 3*. Cette désactivation peut être due à la neutralisation progressive suivant l'équation de réaction (2.16) des sites très basiques O^{2-} en sites moins basiques OH^- par l'eau progressivement introduite dans le réacteur lors de la mise en réaction (présence d'eau dans la solution de MBOH commerciale, section 2.25). Pour un temps de réaction donné, l'HAp 3*, ayant la plus grande SSA des trois échantillons du corpus, présente la plus grande activité basique vis-à-vis du MBOH à 140°C (FIGURE 2.25), pour une même masse de catalyseur introduite dans le réacteur. Cependant, la conversion initiale de l'HAp 3* ($85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est seulement 20 % plus élevée que celle de l'HAp 2* ($38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) pour une SSA 130 % plus élevée. Ceci suggère une force ou une concentration des sites actifs pour la réaction de conversion du MBOH plus élevée pour l'échantillon 2* que 3*. En phase gazeuse, l'ordre de basicité semble ainsi croître suivant l'ordre $2^* > 3^* \gg 7^*$, *i.e.* suivant l'ordre des rapports Ca/P décroissants déterminés par XPS/XRF $1,27/1,75 > 1,24/1,68 > 1,10/1,57$. Ainsi, plus l'HAp est déficiente en calcium, moins elle semble basique en raison éventuellement de son appauvrissement en terminaisons $\equiv\text{Ca}-\text{OH}$ ou $\equiv\text{Ca}-\text{O}^-$ (site actif AB, section 2.3.1.7).

2.3.5 Conclusion

La mise en place de liens paramètres de synthèse/structure de l'HAp a permis de construire un corpus d'échantillons variés en termes de propriétés surfaciques. Les différentes analyses surfaciques menées sur les supports 2*, 3* et 7* ont permis de proposer des compositions de surface pour ces HAp avec :

- À pH 9,0, la formation d'une surface apatitique issue de l'hydrolyse partielle du précurseur ACP de l'HAp ($\text{Ca}_{9-x/2}(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{HPO}_4)_{x+y}(\text{OH})_y \cdot (n-y)\text{H}_2\text{O}$).
- À pH 6,5, la formation d'une surface non-apatitique issue de l'hydrolyse peu avancée du précurseur OCP de l'HAp ($\text{Ca}_{8-x/2}(\text{PO}_4)_{4-x}(\text{HPO}_4)_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

En particulier, les échantillons d'HAp issus de synthèses en milieu basique présentent une activité basique importante vis-à-vis du MBOH, attribuée à leurs groupements hydroxyde de surface pouvant éventuellement être activés thermiquement *via* la formation d'une phase oxyhydroxyapatite. L'échantillon précipité en milieu plus acide, plus proche des conditions physiologiques, semble présenter, quant à lui, une couche de surface amorphe de composition non apatitique se rapprochant de celle de l'OCP. Cette couche surfacique, ne présentant pas de groupement hydroxyde mais des molécules d'eau, semble limiter, dans une très large mesure, l'activité basique de cette HAp. La présence de groupements HPO_4^{2-} dans cette couche hydratée ne semble en revanche pas particulièrement augmenter les propriétés acides de cette HAp déficiente en calcium vis-à-vis du MBOH, peut-être en raison de leur faible acidité de Brønsted. Ces résultats confirment l'intérêt d'utiliser ces différents échantillons d'HAp en catalyse hétérogène, notamment bifonctionnelle, pour établir des relations structure/activité.

2.4 Conclusion

Les Chapitres 1 et 2 ont été consacrés à l'étude détaillée de la précipitation compétitive des CaPs suivant :

- une approche thermodynamique adaptée à la prédiction du CaP le plus stable dans des conditions données (pH, température et rapport des quantités de matière introduites Ca^{2+}/P),
- une approche cinétique adaptée à la prédiction du CaP le plus rapide à précipiter dans des conditions données.

Les modèles théoriques de précipitation validés expérimentalement permettent d'expliquer la formation possible de l'HAp avec différentes propriétés structurales et texturales. Ces différences s'avèrent intéressantes en catalyse hétérogène car elle confèrent à l'HAp des propriétés acido-basiques variées. En particulier, un lien entre les rapports Ca/P des HAp déterminés par XPS et XRF et leur basicité mesurée par le test de conversion au MBOH a pu être établi. Plus ces rapports Ca/P sont élevés et plus l'HAp semble être basique. Plus généralement, l'établissement de liens paramètres de synthèse/structure de l'HAp est précieuse pour choisir judicieusement les paramètres de synthèse à mettre en œuvre en fonction de l'application souhaitée. D'autres échantillons d'HAp avec des rapports Ca/P de surface différents de ceux mesurés par XPS pour les supports 2*, 3* et 7* pourraient être intéressants à préparer afin de confirmer ces possibles liens entre la stœchiométrie de la surface de l'HAp et sa réactivité basique pour la réaction de conversion du MBOH.

Modification de l'HAp par dépôt surfacique du cobalt en excès de solution

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le dépôt de cobalt à la surface de supports d'HAp, sélectionnés pour leurs propriétés structurales et texturales variées, afin de leur conférer des propriétés redox nécessaires en catalyse d'oxydoréduction. Le dépôt du cobalt à la surface des échantillons du corpus présenté dans le Chapitre 2 a été réalisé en solution aqueuse et suivant différentes conditions opératoires afin de moduler le taux de cobalt déposé et son environnement en surface de l'HAp. En vue de l'application des échantillons d'HAp modifiée au cobalt en catalyse hétérogène (Chapitre 5), leurs propriétés de surface ont été analysées. Un court état de l'art sur les conditions opératoires de dépôt de cations métalliques à la surface de l'HAp et l'impact de ces conditions sur leur environnement en surface des cristallites en fonction des mécanismes de dépôt impliqués est proposé afin d'aider à la discussion des résultats.

3.1 Rapport bibliographique

3.1.1 Substitution cationique surfacique par des métaux de transition : applications

Comme présenté en section 1.1.2 du Chapitre 1, la structure apatitique est suffisamment flexible pour accommoder de nombreux défauts tels que des carbonates, des hydrogénophosphates ou des lacunes. Ces défauts CO_3^{2-} et HPO_4^{2-} sont incorporés à cœur par substitution anionique au sein de la structure cristalline de l'HAp lors de sa précipitation. Des substitutions cationiques des ions calcium de la surface de l'HAp sont également possibles et sont exploitées pour répondre à des problématiques environnementales et en catalyse hétérogène.

3.1.1.1 L'HAp comme matériau dépolluant des eaux usées

D'un point de vue environnemental, la possibilité de substituer les cations calcium de l'HAp par d'autres cations monovalents (Na^+ [193], Cs^+ [194], etc.), divalents (Co^{2+} [195], Cu^{2+} [196], Pb^{2+} [197, 198], Cd^{2+} [197, 198], etc.) ou encore trivalents (Fe^{3+} [199], Eu^{3+} [200], etc.) est une propriété intéressante pour piéger des cations indésirables en solution. En particulier, les éléments-traces métalliques (ETM), massivement rejetés par l'homme dans l'eau, l'air, et les sols sont d'importants contaminants des écosystèmes et ils sont non dégradables. Si certains ETM sont nécessaires en faibles concentrations pour certains processus biologiques vitaux comme le fer, le cuivre ou le zinc, d'autres comme le plomb et le mercure ne présentent aucune utilité

biologique connue mais sont considérés comme cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR). Il est donc important de les retirer des eaux générées anthropiquement et rejetées dans l'environnement. Si des procédés de phytoremédiation sont développés pour dépolluer les sols chargés en eaux riches en ETM [201], des systèmes basés sur l'HAp le sont également [92, 202]. Les capacités de captation des EMT par l'HAp dépendent de nombreux paramètres comme :

- la nature de l'EMT considéré [203–206] ;
- les caractéristiques structurales de l'HAp comme sa SSA, sa cristallinité et sa stœchiométrie [204, 205, 207] ;
- les caractéristiques de l'eau usée (pH [206, 208], température [209], présence d'additifs organiques [210], etc.).

3.1.1.2 L'HAp comme catalyseur bifonctionnel

Du point de vue de l'activité catalytique, la possibilité de modifier l'HAp par des métaux, en particulier de transition, est d'un intérêt fondamental pour la modulation de sa réactivité. L'incorporation surfacique de cations métalliques beaucoup plus oxydants que les cations calcium de l'HAp permet en effet de lui conférer des propriétés oxydantes en plus de ses propriétés acido-basiques intrinsèques. Cela permet ainsi de faire de ce matériau un catalyseur bifonctionnel. Les exemples d'application en catalyse hétérogène mentionnés ci-dessous ne sont pas exhaustifs, mais ont été choisis sur la base des descriptions documentées des sites actifs de l'HAp modifiée par un métal de transition dans ces travaux.

3.1.1.3 Phase liquide

La littérature décrit l'influence de la modification de l'HAp par des métaux pour, entre autres, l'oxydation sélective des alcools par le dioxygène dite « aérobie » avec une analyse de l'influence des conditions de dépôt. Opre *et al.* se sont intéressés à l'oxydation de la fonction alcool primaire ou secondaire de différents réactifs, catalysée par l'HAp modifiée au ruthénium Ru^{3+} (Ru-HAp), suivant le schéma de synthèse décrit en FIGURE 3.1 [211, 212]. Le dépôt des cations Ru^{3+} a été

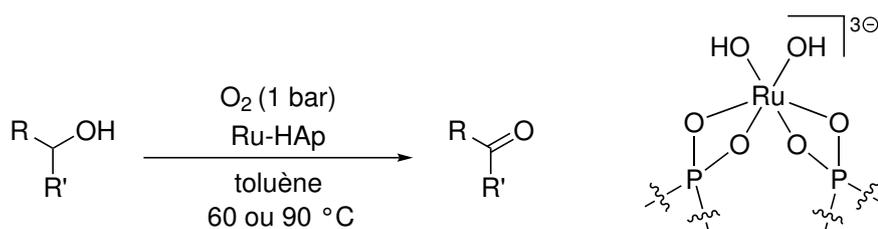


FIGURE 3.1 – Schéma de synthèse de l'oxydation aérobie sélective des alcools catalysée par l'HAp modifiée au ruthénium [211]. R et R' : H, alkyle, allyle, aryle. Le site actif proposé par Opre *et al.* est également indiqué [212].

réalisé dans l'eau (pH < 5) sur une HAp stœchiométrique. Il a conduit à une substitution des cations calcium de sa surface et, dans une moindre mesure, de son cœur suivant un mécanisme de dissolution/reprécipitation. Les auteurs mentionnent l'influence positive d'un temps de dépôt court de 10 min par rapport à 24 h sur l'activité catalytique de l'HAp modifiée au ruthénium. Ces auteurs suggèrent l'existence de sites différents en fonction du temps de dépôt avec l'implication d'une restructuration de la surface d'autant plus importante que l'HAp est laissée longtemps en contact avec la solution de dépôt acide. En accord avec l'étude de Yamaguchi *et al.* [213], le

site actif proposé par Opre *et al.* correspond à une terminaison $\equiv(\text{PO}_4)_2\text{-Ru}(\text{OH})_2^{3-}$ (FIGURE 3.1), autrement dit, un atome de ruthénium (III) probablement en position d'échange d'un site Ca(II) proche d'un groupement hydroxyde d'un canal apatitique (FIGURE 1.2). Le deuxième groupement hydroxyde indiqué par les auteurs vient contrebalancer la charge supérieure des cations du ruthénium Ru^{3+} par rapport à celle du calcium Ca^{2+} . Le dépôt du ruthénium par complexation à la surface de l'HAp n'est pas envisagé par les auteurs.

Pour la même réaction d'oxydation aérobie sélective des alcools, Mori *et al.* ont étudié l'activité d'une HAp stœchiométrique et d'une HAp déficiente en calcium modifiées au palladium (Pd-HAp) [164, 214]. En déposant les cations Pd^{2+} (précurseur $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$) en surface de ces HAp dans un solvant organique (acétone), les auteurs sont parvenus à immobiliser le palladium par complexation surfacique sur les sites phosphate avec un environnement bien distinct entre l'HAp stœchiométrique et l'HAp déficiente en calcium (FIGURE 3.2). Contrairement au mécanisme de substitution cationique observé dans l'eau dans le cas du ruthénium [211], le mécanisme de complexation semble favorisé par l'emploi d'un solvant organique et conduit au dépôt du palladium à proximité des groupements phosphate et non hydroxyde. Si l'HAp stœchiométrique modifiée par le palladium (II) se révèle active pour l'oxydation des alcools benzyliques, ce n'est pas le cas de celle déficiente en calcium dont les sites $\equiv(\text{PO}_4)_2\text{-Pd}^{2-}$ (FIGURE 3.2) sont inactifs. Les auteurs observent dans le cas de l'HAp stœchiométrique un temps d'induction du

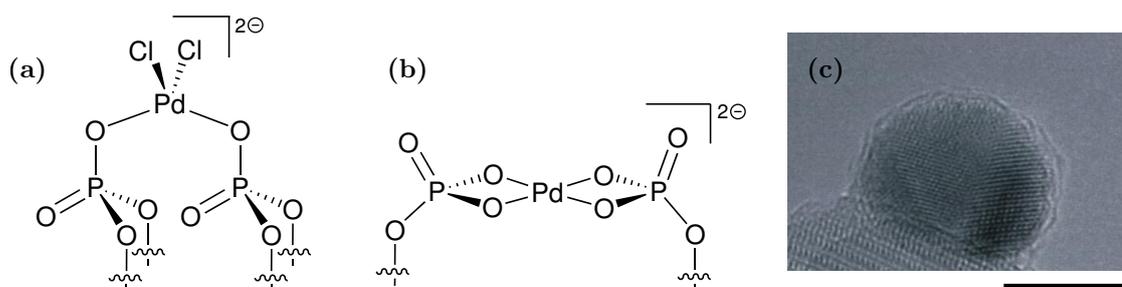


FIGURE 3.2 – Environnement du palladium complexé en surface de l'HAp stœchiométrique $\equiv(\text{PO}_4)_2\text{-PdCl}_2^{2-}$ (a) et déficiente en calcium $\equiv(\text{PO}_4)_2\text{-Pd}^{2-}$ (b) déterminé par spectroscopie XANES–EXAFS et proposé par Mori *et al.* [214]. Nanoparticule de palladium métallique formée lors de la mise en contact de l'HAp stœchiométrique modifiée au palladium (0,1 g) avec l'alcool cinnamique (1 mmol) dans le trifluorotoluène (5 mL) en présence de dioxygène (1 bar) à 90 °C pendant 1 h (c). Barre d'échelle : 5 nm.

matériau durant lequel l'activité du catalyseur, initialement nulle, croît. Ce résultat suggère que les sites du palladium (II) $\equiv(\text{PO}_4)_2\text{-PdCl}_2^{2-}$ (FIGURE 3.2), initialement présents, sont inactifs pour la réaction d'oxydation aérobie des alcools mais instables au contact d'une solution alcoolique en présence de dioxygène (1 bar). Cette instabilité du palladium complexé se traduit par la réduction *in situ* des sites Pd^{2+} en sites Pd^0 qui s'agrègent en nanoparticules de palladium (0). Ces nanoparticules sont actives pour la réaction d'oxydation sélective des alcools (FIGURE 3.2). L'absence d'activité pour les sites du palladium (II) n'est pas discutée par les auteurs. Pour des particules de ruthénium (0), Gao *et al.* indiquent quant à eux que les "hydroxyapatite supported highly dispersed ruthenium nanoparticles can selectively catalyze the aerobic oxidation of HMF (hydroxyméthylfurfural) to FDCA (acide 2,5 furandicarboxylique) in water with no need of extra base additives under mild conditions." [215]. Ce résultat rend compte de l'importance des propriétés basiques propres à l'HAp qui est capable d'activer de nombreux composés acides.

À la lumière de ces résultats, on peut proposer une interprétation de l'activité catalytique redox de l'HAp modifiée par un métal de transition. En comparant la nature des sites $\equiv(\text{PO}_4)_2\text{-Ru}(\text{OH})_2^{3-}$ (actifs) et $\equiv(\text{PO}_4)_2\text{-PdCl}_2^{2-}$ (inactifs) pour l'HAp stœchiométrique mo-

difiée par des cations métalliques, on peut avancer pour la réaction d'oxydation aérobie des alcools (et éventuellement plus généralement pour les réactions d'oxydation), l'importance pour la phase active de présenter un site fortement basique à proximité d'un site redox facilement réductible, *i.e.* un groupement hydroxyde et non phosphate à proximité d'un cation métallique. Ceci correspond à un cation métallique en position d'échange d'un site Ca(II). Les terminaisons hydroxyde de l'HAp ont d'ailleurs été identifiées comme celles basiques pour la réaction de conversion du MBOH discutée en section 2.3.4.4.

3.1.1.4 Phase gazeuse

En phase gazeuse, l'HAp modifiée par des métaux de transition a également été rapportée comme étant une phase active pour différentes réactions d'oxydoréduction comme l'oxydation sélective du méthanol [216, 217], l'oxydation des composés organiques volatils (VOC) [218, 219] ou encore la réaction de déshydrogénation oxydante (DO) des alcanes légers (FIGURE 3.3) [4–7] faisant l'objet du Chapitre 5. On retrouve dans la littérature des conditions de dépôt des cations

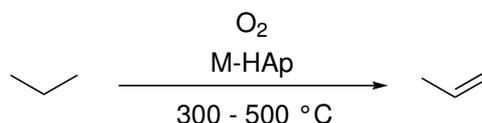


FIGURE 3.3 – Schéma de synthèse du propène par oxydation sélective du propane catalysée par une HAp modifiée par un métal M.

métalliques souvent proches (eau comme solvant ; temps de dépôt ≤ 24 h ; température de dépôt ≤ 100 °C ; pH acide) [4–7]. Ces conditions semblent généralement conduire à la substitution des cations calcium à la surface de l'HAp mais aussi éventuellement dans son cœur, sans justification avancée la plupart du temps. Pour la réaction de DO de l'éthane, El Kabouss *et al.* ont étudié l'influence de la quantité de cobalt déposé sur une HAp par échange en excès de solution [5] ou par imprégnation [220]. Le dépôt de cobalt en excès de solution sur une HAp stœchiométrique de SSA $51 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, à pH acide (non spécifié) et à température ambiante pendant 24 h procède, selon les auteurs, selon un mécanisme d'échange sur la base de l'analyse chimique des filtrats et sans considérer la dissolution éventuelle du support dans ces conditions. Le processus de dissolution/reprécipitation n'est pas envisagé pour rendre compte du dépôt de cobalt. Le pourcentage massique maximal de cobalt échangeable serait de 1,35 % au delà d'un pourcentage cible de cobalt introduit dans la solution de dépôt d'environ 3–4 %. Cette limite correspondrait à une concentration surfacique de $2,7 \text{ Co} \cdot \text{nm}^{-2}$, non spécifiée dans l'étude. Par imprégnation sur cette même HAp stœchiométrique de $51 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à 100 °C pendant 1 h, El Kabouss *et al.* mentionnent le dépôt de cobalt sous différentes formes en fonction du pourcentage massique ciblé [220]. À la différence du protocole de dépôt en excès de solution, celui d'imprégnation n'implique pas d'étape de lavage de l'HAp après dépôt. Ainsi, si le cobalt n'a pas complètement été échangé à la surface de l'HAp, il doit précipiter lors de l'étape d'évaporation du solvant sous la forme d'hydroxyde(s) et/ou d'oxyde(s). Suivant ces conditions de dépôt, les auteurs proposent la spéciation illustrée en FIGURE 3.4 en fonction du pourcentage massique en cobalt déposé pour les échantillons traités thermiquement à 550 °C. Les auteurs mentionnent comme sites actifs pour la réaction de DO de l'éthane les paires redox/basique $\text{Co}^{\text{II}}-\text{O}$ ou $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}$ et indiquent que "increasing the cobalt content [via impregnation] is detrimental to catalytic performance because (i) the basicity is lower and (ii) Co_xO_x clusters and Co_3O_4 nanocrystals are less active than isolated Co^{2+} ". Ils justifient la diminution de la basicité des échantillons imprégnés avec l'augmentation du pourcentage massique en cobalt par la formation de sites $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ dont l'atome d'oxygène serait moins basique que celui des sites $\text{Co}-\text{O}-\text{Ca}$.

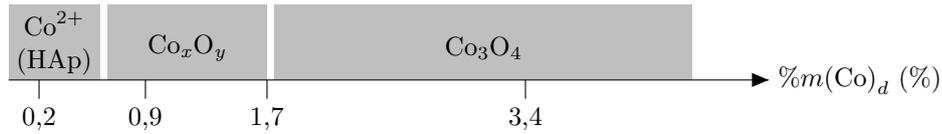


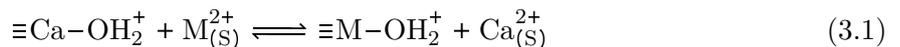
FIGURE 3.4 – Spéciation du cobalt en fonction de l'augmentation du pourcentage massique de cobalt déposé sur une HAp stœchiométrique de $51 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ par imprégnation. Cette figure est adaptée d'après l'étude de El Kabouss *et al.* [220].

À notre connaissance, aucun dépôt de cobalt dans des conditions aqueuses basiques ou organiques, pour une application en DO des alcanes légers, n'a été rapporté dans la littérature tout comme l'influence des paramètres de dépôt sur les performances catalytiques de l'HAp en catalyse d'oxydoréduction. On peut tout de même mentionner l'étude de Akri *et al.* sur le dépôt de nickel en excès de solution sur une HAp stœchiométrique modifiée au cérium (Ce-HAp) pour la réaction de reformage à sec du méthane [95]. Le dépôt est réalisé par "*strong electrostatic adsorption (SEA)*" à température ambiante par introduction d'une Ce-HAp dans une solution de nickel (50 mL) ajustée à pH 10 par ajout d'ammoniaque. La suspension est maintenue dans ce milieu pendant 3 h avant d'être filtrée et lavée rapidement à l'eau distillée. Les auteurs ne mentionnent ni si leurs solutions de nickel à pH 10 contiennent des particules d'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ avant l'introduction de la Ce-HAp ni à quoi se réfère le dépôt par SEA. Avec l'augmentation du pourcentage massique en nickel déposé, allant de 0,5 à 8,5 %, les auteurs mentionnent après traitement thermique à 500°C , l'apparition progressive de clusters puis de nanoparticules d'oxyde de nickel NiO en plus des atomes isolés ("*single atom*"). Après réduction sous H_2 des échantillons les moins enrichis en nickel, les auteurs indiquent qu'ils conservent une fraction d'atomes isolés considérés comme les sites actifs de la réaction de reformage à sec du méthane. Le processus d'échange n'est pas envisagé pour rendre compte de la stabilité thermique de ces sites isolés. Il n'est pas non plus justifié si ces clusters et nanoparticules se forment lors du dépôt (en raison du déplacement de la frontière de précipitation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vers des pH moins basiques avec l'augmentation de la concentration en nickel de la solution ajustée à pH 10) ou lors du traitement thermique à 500°C . Ces conditions de dépôt en milieu basique mériteraient d'être étudiées plus en détails afin de mieux comprendre quels paramètres permettraient de moduler les propriétés de l'HAp modifiée par un métal.

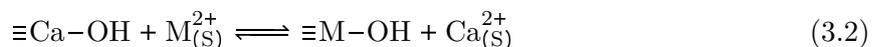
3.1.2 Mécanismes de dépôt

3.1.2.1 Échange surfacique–complexation–SEA–dissolution/reprécipitation

Cette partie propose un résumé des mécanismes de dépôt mentionnés dans la littérature mais dont l'analyse préliminaire en fonction des conditions de pH est propre à ce travail. Comme introduit dans la section 3.1.1.2, le dépôt de cations métalliques à la surface de l'HAp peut impliquer différents mécanismes qui semblent être plus ou moins favorisés en fonction des conditions de dépôt (pH, solvant, etc.). L'HAp de stœchiométrie initiale $(\text{Ca}/\text{P})_i$ peut ainsi capter des espèces cationiques divalentes dissoutes dans un solvant S par échange suivant l'équilibre :



ou :



en fonction de l'état de surface de l'HAp. Ce processus d'échange cationique, similaire à celui utilisé pour l'adoucissement des eaux par des résines échangeuses d'ions, conduit à une conservation du rapport $(\text{Ca} + \text{M})/\text{P}$ du matériau après dépôt, *i.e.* $(\text{Ca} + \text{M})/\text{P} = (\text{Ca}/\text{P})_i$. Le mécanisme

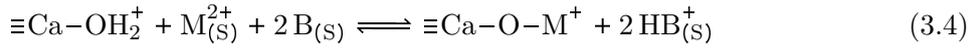
d'échange peut impliquer (i) le départ du groupement H_2O ou HO^- en interaction avec le cation calcium, (ii) l'échange $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{M}^{2+}$ puis (iii) le retour du groupement H_2O ou HO^- . L'eau étant un meilleur nucléofuge que HO^- , on peut penser que le processus d'échange est cinétiquement favorisé sur les terminaisons $\equiv\text{Ca}-\text{OH}_2^+$, autrement dit, en milieu acide (équilibre (3.1)).

Certaines rares études mentionnent, sans justification avancée, une complexation des cations métalliques à la surface de l'HAp. Par exemple, Campisi *et al.* mentionnent la possibilité pour les ions Cu^{2+} de se complexer en milieu aqueux acide (pH non spécifié) à la surface de l'HAp sur ses terminaisons hydroxyde, carbonate et, dans une moindre mesure, phosphate [221]. Les auteurs ne mentionnent pas l'influence du pH sur l'état de surface de l'HAp et ne justifient pas l'absence d'un mécanisme d'échange pouvant se produire dans leurs conditions de dépôt (pH acide, temps de dépôt de 1 h).

Les cations M^{n+} peuvent se complexer à la surface de l'HAp sur les sites phosphate (ou carbonate) selon l'équilibre :

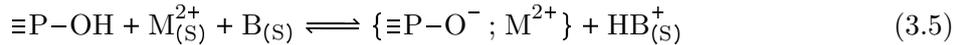


avec B une base. Pour une telle complexation sur les terminaisons phosphate, on peut noter que le dépôt entraîne une augmentation apparente du rapport $(\text{Ca} + \text{M})/\text{P}$ de l'HAp avec $(\text{Ca} + \text{M})/\text{P} > (\text{Ca}/\text{P})_i$. Le complexe ainsi formé est aussi appelé complexe de sphère interne. Les cations métalliques peuvent aussi se complexer sur les sites hydroxyde de l'HAp selon :



La complexation sur les sites $\equiv\text{Ca}-\text{OH}_2^+$, suivant l'équilibre (3.4), semble cependant peu probable dans l'eau en raison de la faible acidité des groupements HO^- de la surface apatitique et ne sera par conséquent pas considérée dans notre étude. On peut noter que plus la base B employée est forte, plus la complexation de surface est censée être thermodynamiquement favorisée.

La SEA (section 3.1.1.4) concerne l'interaction électrostatique entre un complexe chargé positivement, noté de façon simplifiée M^{2+} , et les terminaisons de surface chargées négativement, comme par exemple celles $\equiv\text{P}-\text{O}^-$ de l'HAp, selon l'équilibre :



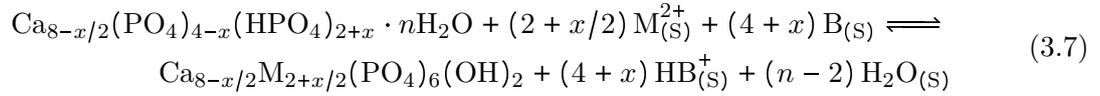
Ce processus entraîne une augmentation apparente du rapport $(\text{Ca} + \text{M})/\text{P}$ de l'HAp avec $(\text{Ca} + \text{M})/\text{P} > (\text{Ca}/\text{P})_i$, comme pour la complexation suivant l'équation (3.3). Le complexe ainsi en interaction avec la surface est aussi appelé complexe de sphère externe. À la différence de la complexation qui implique la formation d'une liaison iono-covalente entre le métal et une terminaison base de Lewis de la surface, la SEA implique une interaction purement ionique. La SEA est décrite dans la littérature dans le cas de la silice et de l'alumine [222–224]. Il semble cependant difficile de la différencier de la complexation d'un point de vue expérimental. Jiao *et al.* indiquent dans leur étude que "*the hypothesis behind the SEA approach to catalyst preparation is that monolayer adsorption of metal complexes via strong electrostatic adsorption can lead to small metal particles when the complexes are reduced*" [222]. Le dépôt de cobalt suivant ce mécanisme sur l'HAp pourrait avoir un intérêt en catalyse hétérogène [225].

Dans le cas d'une surface stœchiométrique, un mécanisme de dissolution/reprécipitation pourrait rendre de compte du dépôt de cations métalliques divalents sur l'HAp suivant l'équilibre :



Dans le cas d'une surface non stœchiométrique métastable, comme celle hydratée proposée dans le Chapitre 2 $\text{Ca}_{8-x/2}(\text{PO}_4)_{4-x}(\text{HPO}_4)_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [226], on peut proposer que ce mécanisme de

dissolution/reprécipitation pourrait entraîner une restructuration de la surface suivant l'équilibre :



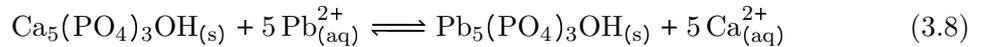
Dans le cas de l'équilibre (3.6), comme pour l'échange cationique surfacique, le rapport $(\text{Ca} + \text{M})/\text{P}$ de l'HAp n'est pas modifié (substitution cationique). À l'opposé, un mécanisme de dissolution/reprécipitation avec restructuration d'une surface déficiente en calcium suivant l'équilibre (3.7) entraînerait une augmentation de ce dernier avec $(\text{Ca} + \text{M})/\text{P} > (\text{Ca}/\text{P})_i$ comme pour le mécanisme de complexation/SEA. Contrairement aux mécanismes d'échange et de complexation/SEA, impliquant uniquement la surface de l'HAp, celui de dissolution/reprécipitation peut modifier le cœur de l'HAp.

L'une des difficultés pour appréhender la prépondérance d'un mécanisme devant les autres dans des conditions données de pH, de solvant et de température vient en partie du manque de données quantitatives sur ces équilibres. Une compétition entre un contrôle thermodynamique et cinétique du dépôt pourrait également intervenir si le processus le plus rapide n'est pas celui conduisant au système le plus stable. En ce sens, le temps de dépôt pourrait être un paramètre intéressant à moduler. Le pH est également très probablement un paramètre clef dans le contrôle des mécanismes de dépôt au regard de son influence sur l'état de surface de l'HAp en solution. En milieu basique, les terminaisons de surface de l'HAp sont en effet davantage déprotonnées, donc plus basiques et nucléophiles qu'en milieu acide (section 2.3.4.3). Cela pourrait favoriser les mécanismes de complexation et/ou de SEA devant ceux d'échange et de dissolution/reprécipitation.

3.1.2.2 Influence des paramètres de synthèse sur les mécanismes prépondérants de dépôt

La littérature rapporte quelques études mécanistiques permettant d'appréhender l'implication prépondérante d'un mécanisme devant un autre en fonction des conditions de dépôt :

- L'emploi de certains cations comme Pb^{2+} implique une substitution des cations calcium par un mécanisme prépondérant de dissolution/reprécipitation [227]. Ceci s'explique par le produit de solubilité K_s^{PbHAp} de la phase $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (PbHAp, hydroxypyromorphite) inférieur à celui de l'HAp calcique K_s^{CaHAp} à une température donnée dans l'eau [228]. Ainsi, pour le processus :



cela implique une constante d'équilibre $K^o = K_s^{\text{CaHAp}}/K_s^{\text{PbHAp}} = \left(\frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}}\right)^5 \gg 1$ favorable thermodynamiquement à la formation de la phase PbHAp. Dans le cas de cations métalliques ne pouvant conduire à une phase $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ suffisamment stable comme Co^{2+} ou Ni^{2+} , leur dépôt est thermodynamiquement limité. En comparant le rayon ionique et l'électronégativité du cation calcium Ca^{2+} avec ceux d'autres cations divalents, ils est possible d'expliquer leur capacité de dépôt plus ou moins favorisée, excepté pour le plomb Pb^{2+} qui implique une interaction principalement covalente avec les oxygènes voisins dans la structure apatitique et non ionique comme c'est généralement le cas [229].

- Comme mentionné par Lee *et al.*, "the mechanism of Zn [mais aussi plus généralement pour l'ensemble des métaux de transition] interaction with HAp varies depending on the

pH and conditions of reaction" [230]. Ainsi, pour le dépôt du zinc sur l’HAp, les auteurs mentionnent une influence du pH et de la concentration en cations Zn^{2+} sur leur captation par l’HAp. Plus cette concentration est élevée, plus des processus de précipitation de phases autres que l’HAp, comme $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ à pH 5,0 et $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ à pH 9,0, par dissolution/reprécipitation sont susceptibles d’être impliqués et d’entrer en compétition avec les mécanismes d’échange et de complexation/SEA de surface. En milieu aqueux modérément acide (dépôt sans ajustement du pH généralement), la littérature s’accorde globalement pour mentionner le mécanisme de substitution cationique (échange ou dissolution/reprécipitation) à la surface de l’HAp selon l’équation (3.1) ou (3.2) comme prépondérant sans pour autant fournir de justification pour discriminer le mécanisme d’échange de celui de dissolution/reprécipitation.

- En employant des conditions de dépôt en milieux organique, Mori *et al.* ont réussi à déposer des cations palladium Pd^{2+} à la surface de l’HAp par complexation, sans implication d’un mécanisme d’échange cationique [214]. Cet échange a par contre été observé par Masuyama *et al.* dans l’eau [231]. Ces résultats suggèrent une importance de l’eau comme solvant dans le mécanisme d’échange $Pd^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$. Ceci renforce l’hypothèse proposée en section 3.1.2.1 sur l’importance des terminaisons $\equiv Ca-OH_2^+$ labiles dans le mécanisme d’échange. Ces dernières ne peuvent en effet se former que dans un solvant protique comme l’eau.
- À 200 °C dans l’octadécène ($T_{eb} = 315$ °C), Chen *et al.* ont réussi à déposer différents cations métalliques dont le fer (III) sur une HAp stœchiométrique [232]. Suivant cette procédure à haute température en milieu organique, les auteurs mentionnent la formation d’une solution solide Fe-HAp suivant un mécanisme impliquant un échange cationique surfacique suivi d’une diffusion intraparticulaire des cations métalliques au cœur de l’HAp. De telles températures de dépôt ne sont pas atteignables dans l’eau à pression atmosphérique ($T_{eb} = 100$ °C). Par conséquent, ce paramètre ne sera pas étudié dans ce chapitre et les mécanismes de dépôt seront étudiés seulement pour des procédures à température ambiante.

La détermination précise du mécanisme prépondérant de dépôt à la surface de l’HAp en fonction des conditions mises en place (métal de transition, concentration, pH, solvant, température, temps de dépôt etc.) est importante pour pouvoir décrire l’environnement des cations déposés afin d’établir des relations structure/activité en catalyse d’oxydoréduction. Le Chapitre 3 est basé sur le dépôt de cobalt sur les supports d’HAp 2* (petits bâtonnets, Ca/P = 1,75 et SSA de $38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 3* (petites aiguilles, Ca/P = 1,68 et SSA de $91 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et 7* (plaquettes allongées, Ca/P = 1,57 et SSA de $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) discutés dans le Chapitre 2 en section 2.3. L’influence des conditions de dépôt sont analysée afin de mieux comprendre les mécanismes de dépôt des métaux de transition sur l’HAp tout en essayant de déposer le cobalt de différentes façons, dans un objectif d’application en catalyse hétérogène (Chapitre 5).

3.2 Matériels et méthodes

3.2.1 Modification des supports d’HAp par le cobalt

La modification des échantillons d’HAp 2*, 3* et 7* a été réalisée en excès de solution en faisant varier différents paramètres comme le pH, la concentration en cobalt de la solution de dépôt et le temps de dépôt. La procédure générale a été la suivante : 100 mL d’eau ultrapure, éventuellement basifiée par NH_3 ($[NH_3]_0 + [NH_4^+]_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), a été laissée s’équilibrer avec l’atmosphère à température ambiante jusqu’à ce que le pH de la solution soit stable sur une échelle de quelques minutes. En l’absence de basification préalable, le pH de l’eau ultrapure

est acide à la fin de cette étape en raison de la dissolution de dioxyde de carbone de l'atmosphère (pH 5,4 environ). 1,00 g d'HAp, préalablement séchée à 120 °C à l'étuve, a ensuite été introduit dans l'eau et la suspension a été laissée sous agitation (800 tours·min⁻¹) pendant 2 h durant lesquelles l'évolution du pH de la solution a été enregistrée (FIGURE 3.5a). Après cette

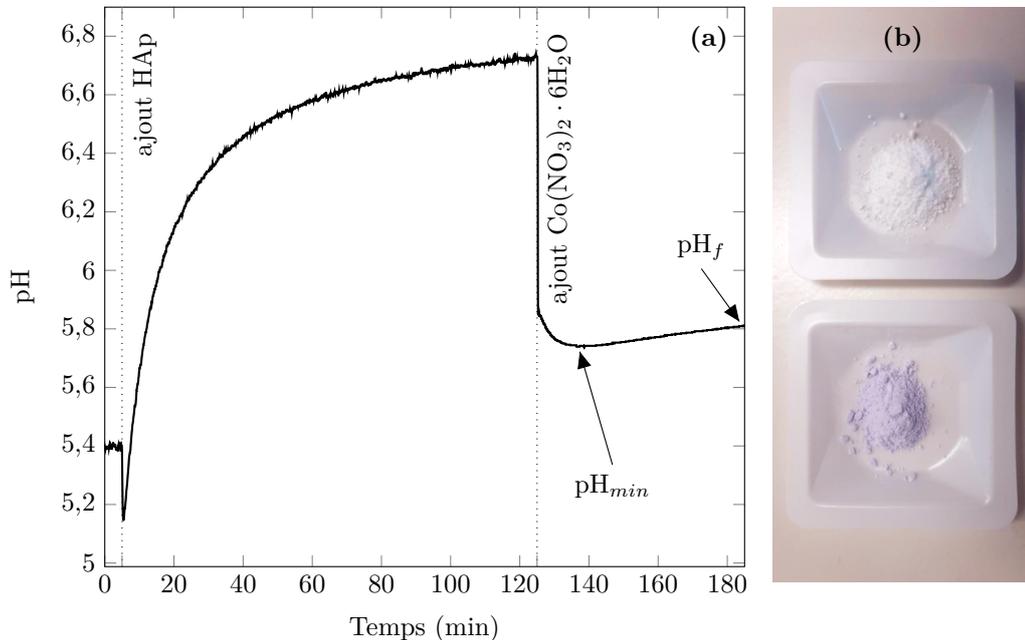


FIGURE 3.5 – Profil de pH caractéristique du protocole de dépôt du cobalt (1,00 g d'échantillon d'HAp 2*, $m_{sel} = 0,200$ g et $t = 1$ h), sans basification préalable de la solution de dépôt (a). Changement de couleur d'une HAp avant (blanc) et après (mauve-rose) dépôt de cobalt en excès de solution (b).

étape d'équilibration de la surface de l'HAp, une masse m_{sel} du sel $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, pureté ≥ 98 %) a été introduite dans la suspension et le mélange a été maintenu sous agitation pendant un temps t (généralement 1 h). L'HAp initialement blanche prend une couleur rose-mauve après dépôt du cobalt (FIGURE 3.5b). La poudre a été récupérée par centrifugation (8500 tours·min⁻¹) et lavée 3 fois à l'acétone (solvant très peu dissociant) pour retirer l'excédent d'ions cobalt, les ions nitrate et éventuellement les ions ammonium et l'ammoniac tout en limitant au maximum la dissolution de la surface des cristallites. La pâte humide ainsi obtenue a ensuite été placée sur un verre de montre et séchée à température ambiante pendant 12 h environ avant d'être finement broyée dans un mortier en agate. L'ensemble des conditions opératoires qui ont été mises en place sont rassemblées dans le TABLEAU 3.1.

3.2.2 Spectroscopie de fluorescence des rayons X

Les analyses chimiques des échantillons d'HAp modifiée au cobalt ont été réalisées suivant la procédure décrite dans le Chapitre 1 à la section 1.2.2.6 en ajoutant une calibration pour la détermination du cobalt. Pour cela, des perles issues de mélanges mécaniques des matériaux $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et Co_3O_4 ont été utilisées.

3.2.3 Spectrométrie à plasma à couplage inductif

Les analyses ICP ont été réalisées en suivant le protocole décrit en section 2.3.1.6 du Chapitre 2, en rajoutant une calibration pour l'analyse du cobalt.

TABLEAU 3.1 – Description des paramètres opératoires employés pour le dépôt du cobalt sur les échantillons d’HAp 2*, 3* et 7*, synthétisés en réacteur de 1 L, avec m_{sel} la masse de sel de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ introduite, $\%m(\text{Co})_c$ le pourcentage massique cible de cobalt que l’on cherche à déposer sur 1,00 g d’HAp et t le temps de dépôt.

Réf.	Support d’HAp (Ca/P)	SSA ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Ajout base	m_{sel} (mg)	$\%m(\text{Co})_c$ (%)	t (h)
2*(4)–b			oui	200	4,00	1
2*(0,80)–b			oui	40,0	0,80	1
2*(4)			–	200,0	4,00	1
2*(1)	2* (1,75)	38	–	50,0	1,00	1
2*(0,5)–24h			–	25,0	0,50	24
2*(0,5)			–	25,0	0,50	1
2*(0,5)–10min			–	25,0	0,50	10 min
2*(0,25)			–	12,5	0,25	1
3*(4)			–	200,0	4,00	1
3*(1)	3* (1,68)	91	–	50,0	1,00	1
3*(0,5)			–	25,0	0,50	1
7*(4)–b	7* (1,57)	37	oui	200,0	4,00	1
7*(4)			–	200,0	4,00	1

3.2.4 Résonance magnétique nucléaire

Les expériences de RMN ont été réalisées par Yannick Millot (LRS). Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre AVANCEIII (Bruker) opérant à 11,4 T. Les fréquences de Larmor du proton et du phosphore sont de 500,49 et 202,47 MHz, respectivement. Les déplacements chimiques δ ont été référencés par rapport à l’acide phosphorique H_3PO_4 (85 % dans D_2O , Sigma Aldrich) pour le ^{31}P et par rapport au tétraméthylsilane (TMS, Sigma Aldrich) pour le ^1H . Une sonde 4 mm et une vitesse de rotation à l’angle magique (MAS) de 14 kHz ont été utilisées pour l’acquisition des spectres. Pour les expériences du ^1H , afin d’éliminer le signal provenant de la sonde, la séquence EASY a été appliquée [233]. Les paramètres d’enregistrement utilisés ont été les suivants : impulsion $\pi/2$ de 3 μs ; temps de répétition de 5 s ; nombre d’accumulation de 8. Pour les expériences du ^{31}P en polarisation directe découplées proton, les paramètres d’enregistrement utilisés ont été les suivants : impulsion de 2 μs ; temps de répétition de 400 s ; nombre d’accumulation de 8. La puissance de découplage était de 83 kHz.

Les expériences d’écho du ^{31}P (P1 – τ – P2), ont été enregistrées avec une sonde 7 mm sans rotation à l’angle magique (MAS). Les paramètres d’enregistrement utilisés ont été les suivants : impulsions P1 et P2 de 2 et 4 μs , respectivement ; temps de répétition de 0,5 s ; nombre d’accumulation de 4096 ; délai τ de 20 μs . Le spectre complet a été obtenu à partir de la somme de 11 expériences d’écho avec un offset qui a varié de 700 à –300 kHz.

3.2.5 Spectroscopie UV–Vis

Les spectres ultraviolet–visible (UV–Vis) en réflectance diffuse ont été enregistrés sur les poudres d’HAp modifiée ou non au cobalt à l’aide d’un spectrophotomètre Cary 5000 (Agilent Technologies). Le spectre de fond ou *background* a été réalisé à l’aide de polytétrafluoroéthylène (Sigma Aldrich) réfléchissant grandement les rayonnements UV–Vis. Les spectres ont été

enregistrés avec les paramètres suivants : région sondée 200–800 nm ; vitesse d’enregistrement $600 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$; pas 1 nm.

3.2.6 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

La quantification élémentaire de la surface des échantillons a été réalisée suivant la procédure décrite dans le Chapitre 2 à la section 2.3.1.3 en ajoutant l’acquisition d’un spectre dans la région énergétique Co 2p. Une ligne de base du type Shirley a été appliquée pour la quantification du cobalt.

3.2.7 Calculs thermodynamiques par DFT

Les calculs thermodynamiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés par Dalil Brouri (LRS). Une structure optimisée du cœur de l’HAp a été construite en se basant sur sa structure hexagonale de groupe d’espace $P6_3/m$ (*Crystallographic Information File* (CIF) 4317043 de la base de données *Crystallography Open Database* (COD) [165]). Dans cette structure $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ de 44 atomes, les groupements hydroxyde des canaux ont arbitrairement été orientés suivant la même direction "up" (FIGURES 1.2) pour abaisser la complexité du système et gagner en temps de calcul. Cette structure a été optimisée par DFT en utilisant le programme VASP (*Vienna ab initio simulation package*, version 5.4.1) par optimisation de géométrie en relaxant les positions atomiques et les paramètres de maille.

La modélisation des surfaces associées aux plans (100) principalement exposés à la surface des supports 2*, 3* et 7* a consisté à construire des feuillets selon un certain plan de coupe à partir de la structure optimisée du cœur de l’HAp. Ces feuillets comportent exactement une unité structurale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ afin de garantir la neutralité électrique. Deux feuillets avec des terminaisons différentes ont ainsi été identifiés. Ces derniers ont été symétrisés en prenant en compte toutes les possibilités de répartition des atomes de calcium, d’oxygène et d’hydrogène à la surface.

La substitution des atomes de calcium par les atomes de cobalt a été étudiée sur une super maille contenant la superposition de trois feuillets fixes (\sim cœur des cristallites), de deux feuillets relaxés par DFT (\sim (sub)surface des cristallites) et d’un vide de 15 Å pour éviter des interactions indésirables entre mailles. Les atomes de calcium exposés à la surface du feuillet superficiel ont été successivement remplacés par des atomes de cobalt.

3.2.8 NO-TPD

L’adsorption/désorption de NO a été réalisée dans un objectif de quantifier les sites à la surface de l’HAp modifiée au cobalt.

3.2.8.1 Protocole

Les expériences de désorption de NO en température programmée (NO-TPD) ont été réalisées dans un réacteur en quartz en forme de U (15 mm de diamètre interne). Une masse m d’échantillon précisément pesée (\sim 300 mg) y a été maintenue sur un bouchon de laine de quartz. Lors du prétraitement et de la désorption, la température du réacteur a été contrôlée par un régulateur de température (Eurotherm 2408) utilisant un thermocouple de type K. Les mélanges gazeux ont été amenés jusqu’au réacteur *via* des bouteilles de gaz indépendantes (Air Liquide) au moyen de régulateurs de débit massique (Brooks 5850TR). Avant adsorption de NO, l’échantillon a été traité thermiquement *in situ* à 500 °C ($3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, palier de 2 h à 500 °C) sous He ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Après ce traitement, l’échantillon a été exposé à un mélange NO/He (\sim 387 ppmv(NO) (parties par million en volume), $230 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à température ambiante pendant 2 h. Ce dernier

paramètre a été fixé pour s'assurer que le système puisse atteindre son état d'équilibre sous flux. La concentration en NO en sortie du réacteur a été mesurée par spectroscopie IR à l'aide d'un détecteur FTIR (MKS2030, MKS Instruments). Après cette étape d'adsorption à température ambiante, l'échantillon a été exposé à un flux d'He ($230 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) pendant environ 1 h afin d'éliminer les molécules de NO physisorbées à la surface des matériaux. À la fin de cette étape, le réacteur a ensuite été progressivement chauffé jusqu'à $550 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, toujours sous flux d'He ($230 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), et la concentration en NO désorbé en fonction de la température du réacteur a été enregistrée. Pour déterminer la quantité de NO désorbé par unité de surface d'échantillon analysée $[\text{NO}]_d$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$), l'équation suivante a été utilisée :

$$[\text{NO}]_d = \text{ppmv}(\text{NO}) \times 10^{-6} \frac{V_g}{V_m m \text{SSA}} = \frac{10^{-6} \times V(\text{NO})}{V_m m \text{SSA}} \quad (3.9)$$

avec $\text{ppmv}(\text{NO}) = \frac{V(\text{NO})}{V_g}$ la concentration en NO à la sortie du réacteur ($\text{ppmv}(\text{NO}) = \frac{1 \mu\text{L de NO}}{1 \text{ L de gaz}}$), $V_g = 1 \text{ L}$ le volume de gaz considéré et V_m le volume molaire des gaz supposés parfaits et pris dans les conditions normales de température et de pression par rapport à la calibration des débitmètres ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$), m la masse de catalyseur et SSA sa surface spécifique.

3.2.8.2 Étude théorique de la chimisorption de NO sous flux comme sonde de la concentration surfacique en sites d'adsorption

Lors de l'étape d'adsorption par chimisorption de NO sur un site * de l'HAp de concentration $[\ast]_{tot}$, l'équilibre suivant s'établit :



La constante d'équilibre associée s'écrit :

$$K^o = \frac{p^o[\text{NO}^\ast]_{eq}}{p(\text{NO})_{eq}[\ast]_{eq}} \quad (3.11)$$

Elle fait intervenir la pression partielle en NO à l'équilibre $p(\text{NO})_{eq}$, la pression standard $p^o = 1 \text{ bar}$ ainsi que les concentrations surfaciques en sites vacants $[\ast]_{eq}$ et occupés par du NO $[\text{NO}^\ast]_{eq}$ à l'équilibre.

Sous flux, la pression partielle en NO est fixée à $p(\text{NO})_{flux}$. Pour que l'adsorption ait lieu, l'inégalité $K^o > Q = \frac{p^o[\text{NO}^\ast]}{p(\text{NO})_{flux}[\ast]}$ doit être vérifiée soit :

$$p(\text{NO})_{flux} > p(\text{NO})_{eq} \frac{[\text{NO}^\ast]_{flux}[\ast]_{eq}}{[\text{NO}^\ast]_{eq}[\ast]_{flux}} \quad (3.12)$$

Les termes $[\ast]_{flux}$ et $[\text{NO}^\ast]_{flux}$ correspondent respectivement à la concentration surfacique en sites vacants et occupés par du NO à un instant quelconque sous flux. La condition (3.12) est vérifiée expérimentalement au début de l'étape d'adsorption quand la concentration $[\text{NO}^\ast]_{flux}$ est nulle puisque $p(\text{NO})_{flux} > 0 \text{ bar}$. L'équilibre (3.10) est ainsi déplacé dans le sens direct durant l'étape d'adsorption sous flux à température ambiante jusqu'à ce que l'égalité $K^o = Q$ soit vérifiée soit :

$$p(\text{NO})_{flux} = \frac{[\text{NO}^\ast]_{eq, flux} p^o}{K^o [\ast]_{eq, flux}} \quad (3.13)$$

avec $[\ast]_{eq, flux}$ et $[\text{NO}^\ast]_{eq, flux}$ les concentrations surfaciques respectivement en sites vacants et occupés par du NO à l'équilibre sous flux. Autrement dit, à l'équilibre d'adsorption sous flux, on a :

$$[\text{NO}^\ast]_{eq, flux} = \frac{p(\text{NO})_{flux} K^o}{p^o} [\ast]_{eq, flux} \quad (3.14)$$

Par conservation de la quantité de matière on a également $[*]_{tot} = [\text{NO}^*]_{eq, flux} + [*]_{eq, flux}$, soit :

$$[\text{NO}^*]_{eq, flux} = \frac{p(\text{NO})_{flux} K^o}{p^o} ([*]_{tot} - [\text{NO}^*]_{eq, flux}) \quad (3.15)$$

Sous flux et à une température donnée, la concentration en sites occupés par du NO est proportionnelle à celle des sites vacants de l'HAp suivant :

$$[\text{NO}^*]_{eq, flux} = \frac{p(\text{NO})_{flux} K^o}{p^o + p(\text{NO})_{flux} K^o} [*]_{tot} \quad (3.16)$$

On retrouve une équation du type isotherme de Langmuir. Pour saturer la surface, il faudrait que le coefficient de proportionnalité de l'équation (3.16) tende vers 1 soit $p(\text{NO})_{flux} K^o \gg p^o$. En pratique, il est compliqué d'utiliser une pression partielle $p(\text{NO})_{flux}$ élevée pour saturer la surface et ainsi quantifier directement la concentration $[*]_{tot}$ d'un échantillon de concentration inconnue à partir de celle en NO désorbé $[\text{NO}]_d = [\text{NO}^*]_{eq, flux}$. En revanche, l'utilisation d'échantillons de concentrations connues et variées $[*]_{tot}$ permet de déterminer expérimentalement le coefficient de proportionnalité de l'équation (3.16). Ce dernier peut ensuite être utilisé pour quantifier la concentration en un site d'adsorption * pour des échantillons inconnus.

À la fin de l'étape de désorption de 1 h des molécules faiblement adsorbées par physisorption (section 3.2.8.1), la concentration en NO à la sortie du réacteur tend vers 0 ppmv. Pour un flux ne présentant plus de NO, on a $p(\text{NO})_{flux} = 0$ bar soit $K^o < Q$. L'équilibre d'adsorption (3.10) est donc censé être thermodynamiquement déplacé dans le sens de la désorption durant cette étape à température ambiante. Pour pouvoir considérer que $[\text{NO}]_d = [\text{NO}^*]_{eq, flux}$ et pouvoir évaluer l'influence de la température sur la désorption du NO, il faut que la cinétique de désorption du NO chimisorbé soit lente devant le temps de l'expérience. Le système adsorbé étant probablement plus stable que le système adsorbant, on peut supposer que des énergies d'activation importantes sont impliquées dans la désorption du NO en fonction des sites d'adsorption considérés. De plus, il a été vérifié expérimentalement qu'une durée d'au moins 15 h était nécessaire pour désorber complètement le NO de la surface de l'HAp à température ambiante sous flux d'He. Ce temps étant long devant celui de 1 h de purge à température ambiante, on peut considérer cette condition cinétique vérifiée.

3.2.9 Adsorption/désorption de NO suivis par spectroscopie FTIR

Les expériences de FTIR *in situ* ont été réalisées par Josefine Schnee (LRS). L'adsorption de NO et sa désorption en température sur les HAp modifiées ou non par le cobalt ont été sondées par spectroscopie IR. Les spectres IR ont été obtenus à partir de pastilles autosupportées (15–20 mg) placées dans une cellule en quartz équipée de fenêtres en CaF_2 transparentes aux rayonnements IR. La cellule peut être maintenue sous vide ou sous atmosphère contrôlée afin de pouvoir réaliser des expériences d'adsorption/désorption *in situ*. Les conditions d'analyse ont été choisies afin de se rapprocher dans la mesure du possible de celles des expériences de NO-TPD (section 3.2.8.1). En conditions statiques, une pression partielle élevée d'environ 10 Torr en NO, supérieure à celle utilisée lors des expériences de NO-TPD (section 3.2.8.1), a cependant été nécessaire pour suffisamment déplacer les équilibres d'adsorption dans le sens direct (3.10) et ainsi observer un signal IR de bonne qualité.

Avant adsorption de NO sur un échantillon d'HAp, la pastille a été préalablement traitée thermiquement à 500 °C ($3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, palier de 2 h à 500 °C) sous flux d'Ar ($45\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Après ce traitement, l'échantillon a été placé sous vide dynamique pour éviter l'adsorption de molécules d'eau. Lors du retour de la pastille à température ambiante, le NO a été introduit dans la cellule contenant l'échantillon (10 Torr, statique). La pression de NO a été choisie pour

que le signal du NO adsorbé soit de bonne qualité. L’échantillon a été laissé en contact avec l’atmosphère de NO pendant 2 h. Durant ces 2 h d’adsorption, des spectres IR ont été enregistrés à l’aide d’un spectromètre FTIR Vector 22 (Bruker) équipé d’un détecteur MCT (résolution = 2 cm^{-1} ; 128 scans par spectre). Après cette étape, l’échantillon a été de nouveau placé sous vide dynamique, toujours à température ambiante. Pour éviter de désorber progressivement le NO de la surface de l’échantillon par déplacement de l’équilibre (3.10) dans le sens indirect en l’absence de NO, les traitements thermiques successifs à 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 et 600 °C, appliqués à l’échantillon pour mimer les expériences de NO-TPD, ont été réalisés avec un temps de traitement court. Ainsi, à chaque température de traitement, la pastille a été transférée dans un four pendant 15 min avant d’être réintroduite sur le trajet optique du spectromètre afin qu’un spectre IR soit finalement enregistré après retour de l’échantillon à température ambiante.

3.3 Dépôt du cobalt sur l’HAp : étude paramétrique

Il est possible d’approximer les capacités de dépôt de l’HAp à partir de données quantitatives de la littérature. Par exemple, Bell et Mika ont déterminé expérimentalement (Méthode de dilution isotopique) pour l’HAp des concentrations surfaciques en calcium $[\text{Ca}]_s$ allant de 2 à $5\text{ Ca}\cdot\text{nm}^{-2}$ [234]. Cette gamme de concentrations est en accord avec la valeur de $2,9\text{ Ca}\cdot\text{nm}^{-2}$ proposée théoriquement par Marchat à partir de la structure cristalline de l’HAp stœchiométrique [209]. À partir de cette concentration surfacique moyenne d’environ $3,0\text{--}3,5\text{ Ca}\cdot\text{nm}^{-2}$ et en considérant, en première approximation, que le seul mécanisme de dépôt impliqué est celui d’échange, il peut être envisagé de déposer, au maximum, une masse de cobalt d’environ 11–13 mg sur 1,00 g des échantillons 2* et 7* ayant une SSA similaire ($\%m(\text{Co})_{max} = 1,1\text{--}1,3\%$) et 27–31 mg sur 1,00 g de l’échantillon 3* ayant une SSA plus élevée ($\%m(\text{Co})_{max} = 2,7\text{--}3,1\%$). Ces masses correspondent respectivement à l’introduction de 53–63 et 132–154 mg de sel $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 100 mL d’eau ultrapure, éventuellement basifiée (section 3.2.1). L’influence de la masse de sel de cobalt introduite dans la solution de dépôt a ainsi été étudiée sur la gamme $m = 12,5\text{--}400\text{ mg}$ en fonction des conditions de pH et du temps t de dépôt (TABLEAU 3.1). Dans le cas du mécanisme de complexation ou de SEA, les capacités de dépôt peuvent varier en fonction des terminaisons impliquées, *i.e.* les groupements phosphate, hydroxyde et éventuellement carbonate. Ces capacités sont plus difficiles à évaluer que dans le cas d’un échange. Pour une complexation ou une SEA uniquement sur les terminaisons phosphate, on peut tout de même envisager des limites de dépôt approximativement égales ou légèrement plus faibles que celles estimées ci-dessus pour un échange sur les HAp 2*, 3* et 7*. En effet, la concentration surfacique en anions phosphate est d’environ $2,0\text{--}3,0\text{ P}\cdot\text{nm}^{-2}$ d’après la littérature [209, 234].

3.3.1 Synthèse en milieu modérément acide ($5,7 < \text{pH} < 7,1$)

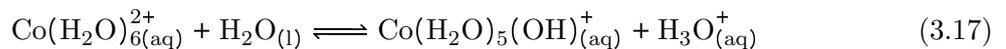
Les échantillons d’HAp modifiée au cobalt par dépôt en excès de solution ont été analysés par XRF suivant le protocole décrit en section 3.2.2. Pour les dépôts sans basification préalable, on observe un pourcentage massique en cobalt déposé ($\%m(\text{Co})_d$) systématiquement inférieur à celui ciblé (TABLEAU 3.2), avec $\%m(\text{Co})_c > \%m(\text{Co})_d$. Pour l’échantillon d’HAp 2*, un temps de dépôt de 24 h (échantillon 2*(0,5)–24h, $\%m(\text{Co})_d = 0,40\%$) permet d’augmenter très légèrement la quantité de cobalt déposée par rapport à un temps de 1 h ou 10 min (échantillons 2*(0,5) et 2*(0,5)–10min, $\%m(\text{Co})_d = 0,37\%$). Ce résultat semble indiquer que l’état d’équilibre de dépôt n’est pas tout à fait atteint après 1 h dans nos conditions. L’échantillon 3*, présentant la plus grande SSA, est capable de capter davantage de cobalt que les échantillons 2* et 7* pour une même masse d’HAp introduite (échantillon 3*(4) *vs* échantillons 2*(4) et 7*(4)). Pour un support donné, on peut remarquer que l’évolution de la quantité de cobalt déposé par rapport à

TABLEAU 3.2 – Composition des échantillons d’HAp modifiée au cobalt sans basification préalable (TABLEAU 3.1). Les paramètres pH_{\min} et pH_f , extraits des profils de pH de dépôt (FIGURE 3.5), sont également indiqués.

Réf.	$\%m(\text{Co})_c$ (%)	$\%m(\text{Co})_d$ (%)	$(\text{Ca}/\text{P})_{\text{support}}$	$(\text{Ca}/\text{P})_d$	$\frac{\text{Ca}+\text{Co}}{\text{P}}$	pH_{\min}	pH_f
2*(4)	4,00	0,78		1,72	1,75	5,74	5,83
2*(1)	1,00	0,53		1,74	1,76	5,95	5,97
2*(0,5)–24h	0,50	0,40	1,75	1,76	1,78	6,17	6,30
2*(0,5)	0,50	0,37		1,76	1,77	6,22	6,23
2*(0,5)–10min	0,50	0,37		1,76	1,77	6,19	6,19
2*(0,25)	0,25	0,22		1,76	1,77	6,34	6,35
3*(4)	4,00	1,67		1,63	1,68	6,46	6,55
3*(1)	1,00	0,88	1,68	1,66	1,69	6,78	6,80
3*(0,5)	0,50	0,48		1,68	1,70	7,03	7,08
7*(4)	4,00	0,86	1,57	1,56	1,58	5,63	5,68

la quantité ciblée ($\%m(\text{Co})_d = f(\%m(\text{Co})_c)$) semble présenter un comportement asymptotique lorsque $\%m(\text{Co})_c \rightarrow +\infty$ (FIGURE 3.6). L’asymptote pour les échantillons 2* et 3* modifiés au cobalt pourrait correspondre aux pourcentages massiques maximum en cobalt de 1,1–1,2% et 2,7–3,1% respectivement, pouvant être déposés en supposant un mécanisme d’échange cationique (section 3.3). En augmentant le temps t et la masse m_{sel} , il est ainsi possible de déposer davantage de cobalt à la surface de l’HAp en laissant plus de temps au système pour atteindre son état d’équilibre tout en favorisant thermodynamiquement l’adsorption (principe de Le Chatelier). Des expériences complémentaires de dépôt avec un temps t long et des masses m_{sel} variées pourraient être envisagées pour valider plus précisément la limite de dépôt des échantillons d’HAp et leur concentration surfacique en calcium.

Concernant le pH de dépôt, on observe une diminution du pH_{\min} avec l’augmentation de la masse m_{sel} de sel de cobalt introduite. Ceci s’explique par l’acidification provoquée par l’introduction de cations Co^{2+} en solution suivant l’équilibre acido-basique :



de constante d’équilibre $K^o = 10^{-9,82}$ à 25 °C [235]. Le rapport $(\text{Ca}/\text{P})_{\text{support}}$ des supports d’HAp n’est pas significativement modifiée par le dépôt de cobalt (TABLEAU 3.2), ce qui est cohérent avec une modification uniquement superficielle des cristallites dans nos conditions. On peut tout de même noter une faible diminution du rapport après dépôt de cobalt ($(\text{Ca}/\text{P})_{\text{dépôt}} \leq (\text{Ca}/\text{P})_{\text{support}}$), notamment pour les échantillons 2*(4) et 3*(4) préparés avec le pourcentage massique cible en cobalt le plus élevé. Cette perte apparente de calcium peut s’expliquer par l’implication d’un mécanisme de substitution cationique et/ou d’une dissolution incongruente du support favorisant le départ en solution des ions calcium plutôt que phosphate. On peut également observer que le rapport $(\text{Ca}+\text{Co})/\text{P}$ est légèrement supérieur ou égal à celui $(\text{Ca}/\text{P})_{\text{support}}$ pour l’ensemble des échantillons (TABLEAU 3.2). Ceci peut être attribué à l’implication d’un autre mécanisme de dépôt du cobalt que l’échange comme la complexation ou d’une dissolution incongruente favorisant la libération des ions phosphate plutôt que calcium en solution. Les rapports Ca/P en solution, déterminés après 2 h d’équilibration pour les échantillons 2* et 7* et discutés en section 2.3.4.3, sont inférieurs à ceux des supports (TABLEAU 2.4). Ceci semble ainsi indiquer l’implication d’une dissolution incongruente pour rendre compte de l’inégalité

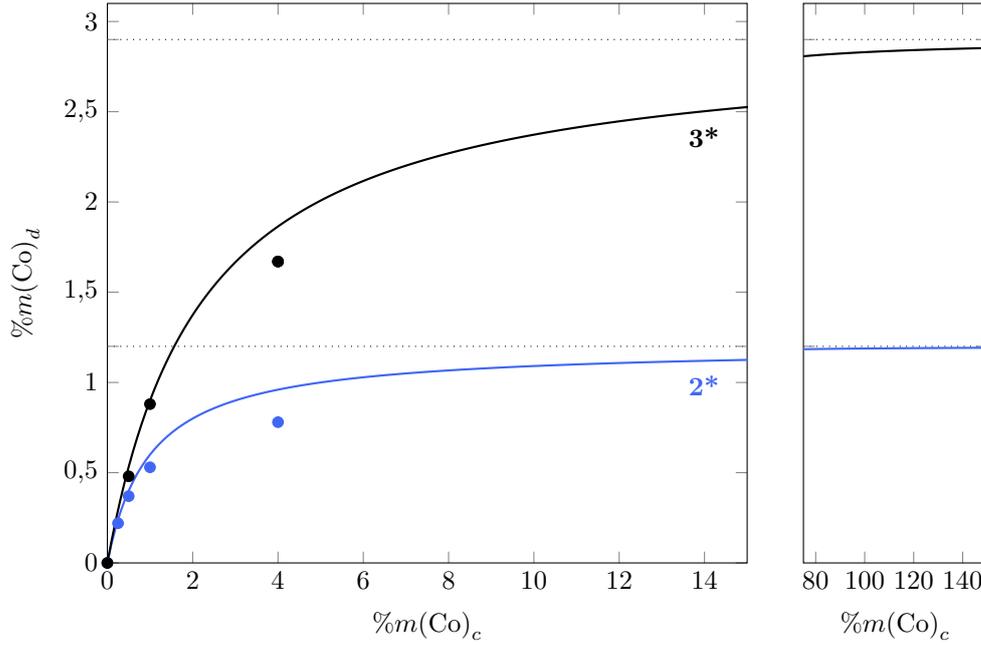
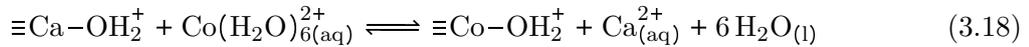


FIGURE 3.6 – Évolution du pourcentage massique en cobalt déposé $\%m(\text{Co})_d$ en 1 h en fonction de celui ciblé $\%m(\text{Co})_c$, sans basification préalable de la solution de dépôt. Les lignes en pointillés indiquent les pourcentages massiques en cobalt maximums pouvant être déposés *via* un mécanisme d'échange cationique pour les échantillons 2* ($\%m(\text{Co})_{max} \approx 1,2$) et 3* ($\%m(\text{Co})_{max} \approx 2,9$). La différence légère entre les courbes modèles (isothermes de Langmuir) et les points expérimentaux est attribuée à un temps de dépôt t de 1 h insuffisant pour permettre au système d'atteindre son état d'équilibre d'adsorption dans les conditions mises en place. Des mesures complémentaires avec un temps de dépôt t plus long pourraient permettre d'évaluer plus précisément les capacités de dépôt des supports 2* et 3*.

$(\text{Ca}+\text{Co})/\text{P} \geq (\text{Ca}/\text{P})_{support}$, plutôt qu'une complexation/SEA des cations Co^{2+} lors des dépôts en milieu modérément acide.

L'analyse des matériaux par XRF suggère au final que les conditions de dépôt en milieu modérément acide entraînent une modification de l'HAp principalement par échange cationique des ions Ca^{2+} par ceux du cobalt Co^{2+} selon la réaction :



Il n'est cependant pas possible à ce stade d'exclure l'implication d'un mécanisme de dissolution/reprécipitation. Il apparaît également que les paramètres de dépôt m_{sel} et, dans une moindre mesure t , permettent de moduler le pourcentage massique de cobalt déposé en surface des échantillons 2*, 3* et 7*. En effet, si un temps de dépôt long permet au système de tendre vers son état d'équilibre, l'introduction d'une masse de sel de cobalt élevée permet de favoriser thermodynamiquement et cinétiquement son dépôt en surface.

3.3.2 Synthèse en milieu modérément basique ($7,4 > \text{pH} > 8,4$)

Il a été montré au paragraphe précédent qu'en milieu modérément acide–neutre, le pourcentage massique de cobalt déposé sur les échantillons 2*, 3* et 7* est systématiquement inférieur à ceux estimés pour un échange total des cations calcium de surface par ceux du cobalt (1,1–1,3 % pour les HAp 2* et 7* et de 2,7–3,1 % pour l'HAp 3*, TABLEAU 3.2). Pour optimiser le dépôt,

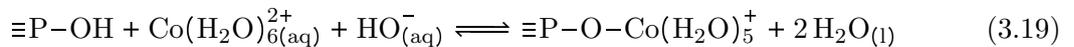
sans avoir à augmenter le temps t ni augmenter la masse m_{sel} , il est possible de faire varier le pH de la solution de dépôt. Au regard de l'étude de la charge de surface menée dans la section 2.3.4.3 du Chapitre 2, il a été montré en FIGURE 2.24a qu'un pH basique était favorable à la formation en solution d'une surface négativement chargée de l'HAp, en raison de la présence majoritaire de terminaisons $\equiv\text{Ca}-\text{OH}$ neutres et $\equiv\text{P}-\text{O}^-$ chargées négativement. Cette charge de surface négative peut être envisagée comme une force motrice cinétique pour la captation de cations métalliques *via* des interactions électrostatiques attractives. C'est dans cette optique d'optimisation que des dépôts de cobalt ont été effectués dans des solutions aqueuses initialement basifiées par de l'ammoniaque (échantillons 2*(4)-b, 2*(0,8)-b et 7*(4)-b, TABLEAU 3.1). Le pH de basification est limité par celui de début de précipitation de l'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$ que l'on ne souhaite pas former. Pour une masse m_{sel} de 200 mg et 40,0 mg ($\%m(\text{Co})_c = 4,00$ et 0,80 %), le pH de début de précipitation de cet hydroxyde se trouve respectivement à 8,0 et 8,3. La présence d'ammoniaque et des particules d'HAp entraîne cependant la formation de complexes aminés et la captation de certains cations qui déplacent légèrement ces frontières de précipitation vers des valeurs de pH plus basiques que celles estimées. Les conditions mises en place avec basification ont été sélectionnées afin d'éviter la précipitation de $\text{Co}(\text{OH})_2$. Les analyses chimiques des HAp modifiées en milieu basique indiquent une influence positive de l'introduction d'ammoniaque sur le pourcentage massique de cobalt déposé en surface des HAp 2* et 7* (échantillon 2*(4)-b *vs* 2*(4) et échantillon 7*(4)-b *vs* 7*(4), TABLEAU 3.3). Cette

TABLEAU 3.3 – Composition des échantillons d'HAp modifiée au cobalt avec basification préalable de la solution de dépôt (TABLEAU 3.1). Les échantillons 2*(4) et 7*(*) du TABLEAU 3.2 sont indiqués pour faciliter la lecture. Les paramètres pH_{min} et pH_f , extraits des profils de pH de dépôt (FIGURE 3.5), sont également indiqués.

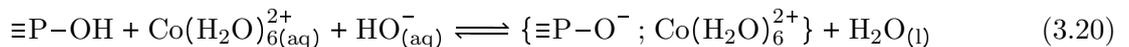
Réf.	$\%m(\text{Co})_c$ (%)	$\%m(\text{Co})_d$ (%)	$(\text{Ca}/\text{P})_{support}$	$(\text{Ca}/\text{P})_d$	$\frac{\text{Ca}+\text{Co}}{\text{P}}$	pH_{min}	pH_f
2*(4)-b	4,00	1,13		1,76	1,79	7,17	7,86
2*(0,8)-b	0,80	0,80	1,75	–	–	8,20	8,38
2*(4)	4,00	0,78		1,72	1,75	5,76	5,83
7*(4)-b	4,00	1,20		1,57	1,61	6,97	7,37
7*(4)	4,00	0,86	1,57	1,56	1,58	5,63	5,68

basification permet d'augmenter les capacités de dépôt pour les HAp 2* et 7* en conservant un temps de dépôt de 1 h et l'introduction d'une masse m_{sel} de 200 mg. Ce résultat suggère l'implication d'autres mécanismes de dépôt que l'échange dans ces conditions et notamment la complexation et/ou la SEA qui semblent être favorisées en milieu basique d'après la discussion en section 3.1.2.1.

Le rapport $(\text{Ca}+\text{Co})/\text{P}$ des échantillons préparés en milieu modérément basique est significativement supérieur à ceux des supports $(\text{Ca}/\text{P})_{support}$ et à ceux $(\text{Ca}+\text{Co})/\text{P}$ des échantillons modifiés en milieu modérément acide (section 3.3.1). Ceci suggère à nouveau l'implication supplémentaire d'un mécanisme de dépôt différent de celui d'échange dans ces conditions avec ajout d'une base. En particulier, l'augmentation importante du rapport $(\text{Ca}+\text{Co})/\text{P}$ entre les échantillons 2*(4)-b (1,79) et 2*(4) (1,75) et les échantillons 7*(4)-b (1,61) et 7*(4) (1,58) suggère un mécanisme de dépôt additionnel par complexation ou SEA suivant les réactions :



ou :



3.3.3 Identification des mécanismes de dépôt en surface de l'HAp

Afin de préciser les mécanismes de dépôt impliqués en fonction des conditions de pH, différentes méthodes ont été envisagées telles que des suivis *in situ*, des analyses chimiques des solutions de dépôt ainsi que des caractérisations spectroscopiques des HAp modifiés au cobalt après séchage à température ambiante.

3.3.3.1 Évolution du pH lors du dépôt

Lors de la modification de l'HAp par le cobalt, le pH de la solution de dépôt a été mesuré. On distingue deux types de profils de pH en fonction de la mise en place ou non d'une basification préalable de la solution de dépôt (FIGURE 3.7). Le premier profil de pH, pour les dépôts sans basification, présente 3 régions distinctes après ajout du sel de cobalt dont :

- (i) une acidification brutale de pH 6,71 à 5,87 pour l'échantillon 2*(4) et de 6,75 à 6,43 pour l'échantillon 2*(0,25) ;
- (ii) une acidification lente de pH 5,87 à pH_{min} 5,74 pour 2*(4) et de pH 6,43 à pH_{min} 6,34 pour 2*(0,5) ;
- (iii) une basification lente jusqu'à pH_f (FIGURE 3.7a).

Le second profil de pH, pour les dépôts avec basification préalable, présente uniquement deux régions distinctes (i) et (iii) comme illustré en FIGURE 3.7b.

La région (i) d'acidification brutale lors de l'introduction du sel de cobalt est due à établissement de l'équilibre acido-basique (3.17), quasiment instantané, libérant des ions oxonium dans la solution de dépôt. Pour les échantillons sans basification préalable 2*(4) et 2*(0,25),

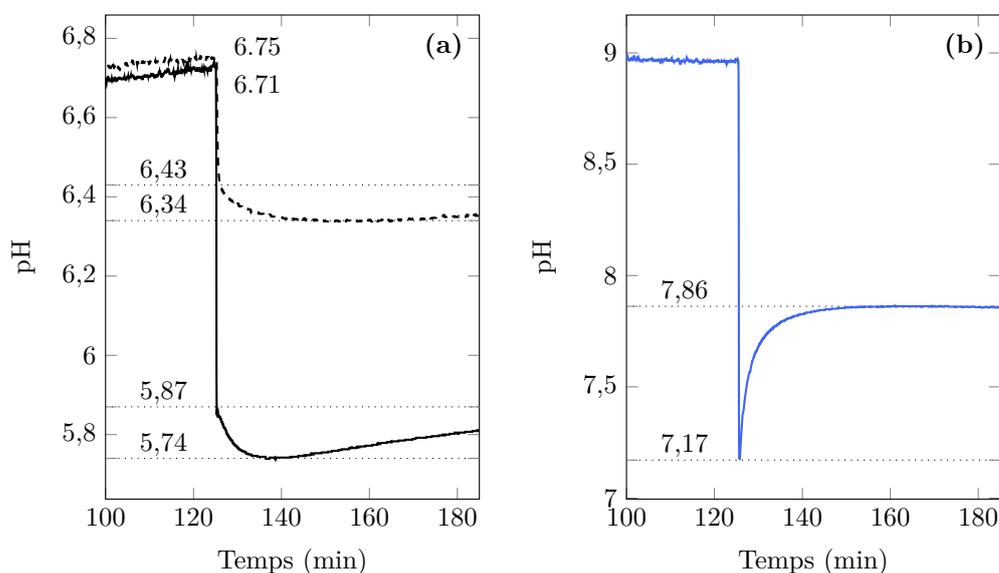
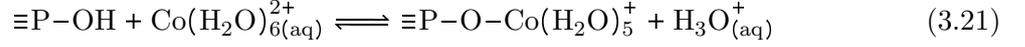


FIGURE 3.7 – Profils de pH des échantillons 2*(4) en trait plein et 2*(0,25) en trait pointillé préparés par dépôt de cobalt sur l'HAp 2* sans basification préalable de la solution de dépôt (a). Profils de pH de l'échantillon 2*(4)-b préparé par dépôt de cobalt sur l'HAp 2* avec basification préalable de la solution de dépôt (b). On peut noter que l'état d'équilibre de dépôt en milieu modérément acide n'est pas tout à fait atteint après 1 h, comme indiqué en section 3.3.1.

l'introduction respectivement de 200 mg et 12,5 mg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 100 mL d'eau (concentration en cobalt associée de $6,87 \cdot 10^{-3}$ et $0,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) à un pH initial d'environ

6,7 (FIGURE 3.7a) devrait entraîner une diminution de pH jusqu'à 5,95 et 6,44 à 25 °C respectivement. Ces valeurs correspondent approximativement aux pH observés en FIGURE 3.7a à la fin de l'acidification brutale (i). La région (ii) d'acidification plus lente, au regard des mécanismes de dépôt mentionnés en section 3.1.2.1, peut s'expliquer par une complexation ou une SEA des cations cobalt dissous sur les sites basiques de l'HAp $\equiv\text{P}-\text{OH}$, majoritaires devant les sites déprotonés $\equiv\text{P}-\text{O}^-$ pour des pH < 6,7 (FIGURE 3.8), suivant l'équilibre :



ou :



Cette hypothèse est supportée par l'absence d'une telle région (ii) lors des dépôts avec basification préalable à des pH > 6,7 (FIGURES 3.7b et 3.8). En effet en milieu basique, la complexation

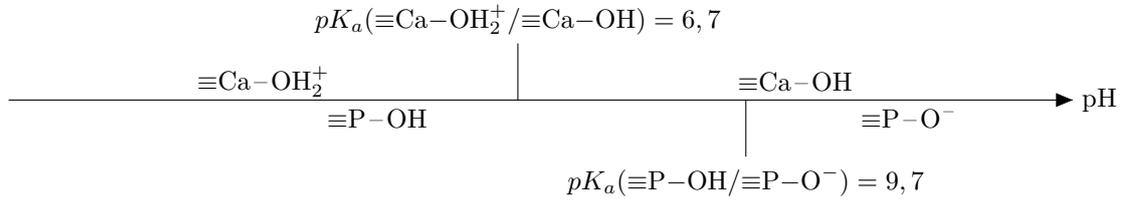
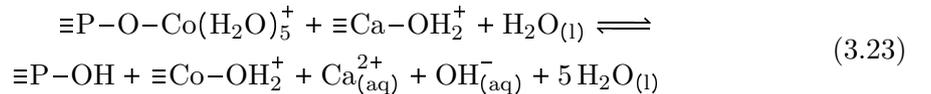


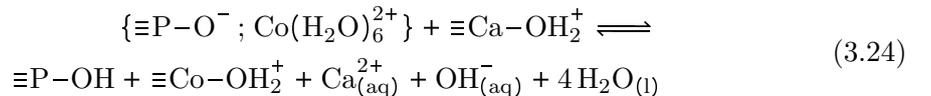
FIGURE 3.8 – Diagramme de prédominance des terminaisons de surface de l'HAp d'après le modèle de Wu *et al.* présenté dans la Chapitre 2 (section 2.1.4.1) [135].

ou la SEA peuvent se faire sans acidification si elles impliquent les sites $\equiv\text{P}-\text{O}^-$ majoritaires à pH > 9,7 devant les sites $\equiv\text{P}-\text{OH}$ selon les équilibres (3.19) ou (3.5). L'absence d'acidification peut donc être une indication supplémentaire de la complexation préférentielle des cations Co^{2+} sur les sites $\equiv\text{P}-\text{O}^-$ plutôt que $\equiv\text{Ca}-\text{OH}$, majoritaires dans les conditions de pH mises en œuvre. D'un point de vue cinétique, la nucléophilie plus importante des terminaisons $\equiv\text{P}-\text{O}^-$, chargées négativement par rapport à celles $\equiv\text{Ca}-\text{OH}$ neutres, permet de rendre compte de ce résultat. En supposant que plus un composé est nucléophile, plus il est également une base de Lewis forte, ce résultat peut également s'expliquer thermodynamiquement, en l'absence de données quantitatives. La dernière région (iii) de basification, observée sur tous les profils de pH, peut correspondre à des processus plus lents que les réactions acido-basiques et de complexation supposées être impliquées dans les régions (i) et (ii). Ils peuvent éventuellement correspondre à :

- un échange cationique pour les dépôts sans basification préalable *via* un site complexé ou en SEA selon l'équilibre :



ou :



- une dissolution partielle de l'HAp en raison de l'acidification brutale (i) induite par l'ajout du sel de cobalt qui déplace l'équilibre de dissolution de l'HAp établi après les 2 h d'équilibration ;

- une protonation de la surface de l’HAp suivant les équilibres (2.13) et, dans une moindre mesure, (2.12) en raison de l’acidification brutale (i) qui déplace les équilibres acido-basiques surfaciques établis après les 2 h d’équilibration.

Si le suivi du pH lors de la modification de l’HAp par le cobalt permet d’émettre des hypothèses concernant l’implication de certains mécanismes, ces derniers ne permettent pas de subodorer l’état de surface de l’HAp atteint *in fine* en fonction des conditions de dépôt en raison de l’implication vraisemblable de différents processus acido-basiques, de complexation, de dissolution, etc. se produisant en parallèle.

3.3.3.2 Étude par conservation de la matière : analyse des filtrats

Comme discuté en section 3.1.2.1, les mécanismes de dépôt en solution aqueuse impliquent la libération/captation de différentes espèces en solution. Le suivi du pH décrit dans la section précédente a permis d’observer la libération/captation des ions oxonium lors des dépôts du cobalt avec et sans basification préalable de la solution de dépôt. En analysant la composition des filtrats obtenus après t (TABLEAU 3.1) par ICP (section 3.2.3), il est possible d’identifier les mécanismes de dépôt prépondérants en faisant une étude par conservation de la matière.

Pour décorréler la concentration en cations calcium libérés en solution par dissolution de l’HAp ($[Ca]_{diss}$) de celle des cations calcium libérés par des mécanismes de substitution cationique (échange et/ou dissolution reprécipitation) avec les cations cobalt ($[Ca]_{sub}$), la concentration en espèces phosphatées après un temps t de dépôt ($[P]_t$) a été utilisée. On suppose que leur libération dans la solution de dépôt est uniquement due à la dissolution des HAp 2*, 3* et 7*, *i.e.* $[P]_t = [P]_{diss}$. On peut noter en ce sens une augmentation attendue de la concentration $[P]_t$ avec la diminution du pH_f pour les supports d’HAp 2* et 7* (FIGURE 3.9), comme discuté en section 1.1.3.1 du Chapitre 1. Le support d’HAp stœchiométrique 3* libère significativement

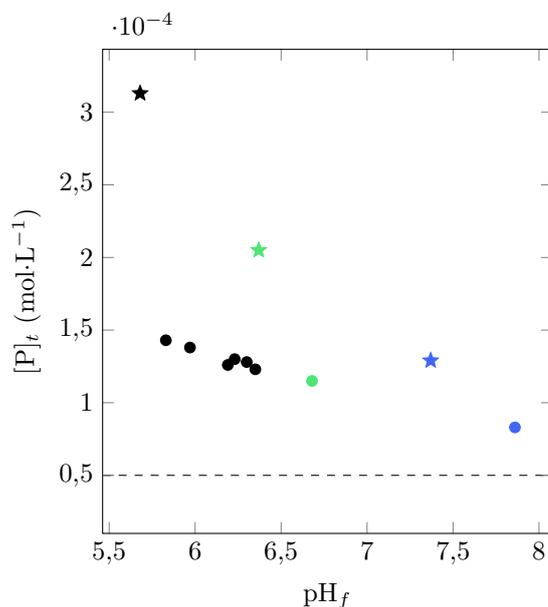


FIGURE 3.9 – Concentration en espèces phosphatées $[P]_{tot}$ libérées en solution lors des dépôts sur les HAp 2* (●) et 7* (★) dont les conditions sont rassemblées dans le TABLEAU 3.1 avec en noir les expériences sans basification préalable, en bleu celles avec basification préalable et en vert les expériences réalisées sans ajout de sel de cobalt (blancs). La ligne en pointillés indique la limite approximative de détection du phosphore par ICP–OES.

moins d'anions phosphate que les deux autres HAp. Le seuil de détection par ICP-OES d'environ 1 ppm ne permet ainsi pas de déterminer précisément $[P]_t$ pour les filtrats des échantillons 3*(0,5-4) que l'on supposera être proche de la limite de détection, soit $[P]_t \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En prenant en compte l'aspect incongruent de la dissolution des HAp du corpus pendant les 2 h d'équilibration (section 2.3.4.3), il est possible de déterminer la concentration $[Ca]_{diss}$ selon l'équation :

$$[Ca]_{diss} = D_i[P]_t \quad (3.25)$$

avec D_i le paramètre de dissolution incongruente correspondant au rapport Ca/P (ICP) des espèces en solution à un pH_f donné. Dans la gamme de pH_f comprise entre 5,5 et 8,5, on supposera ce paramètre constant. Pour les échantillons 2* et 7*, les inégalités respectivement $(Ca/P)_{support} = 1,75 > D_i = 0,87$ et $(Ca/P)_{support} = 1,57 > D_i = 1,22$ rendent compte de l'implication de l'incongruence de la dissolution dans l'augmentation du rapport $(Ca + Co)/P$ de certaines HAp après dépôt (section 3.3.1). La concentration en calcium $[Ca]_{sub}$ peut finalement être déterminée à partir de la concentration totale $[Ca]_t$ obtenue par ICP selon :

$$[Ca]_{sub} = [Ca]_t - [Ca]_{diss} = [Ca]_t - D_i[P]_t \quad (3.26)$$

La concentration en cobalt captée par les HAp $[Co]_{capt}$ est déterminée selon :

$$[Co]_{capt} = [Co]_0 - [Co]_t \quad (3.27)$$

avec $[Co]_0$ et $[Co]_t$ les concentrations en cobalt dans la solution de dépôt à l'instant initial et à t respectivement.

La concentration $[Ca]_{sub}$ estimée d'après l'équation (3.26) a ainsi été tracée en FIGURE 3.10a en fonction du pH_f pour les différents dépôts mis en place dans cette étude. Le fait que la concentration en calcium $[Ca]_{sub}$ soit systématiquement positive suggère qu'une substitution des cations calcium par ceux du cobalt est toujours intervenue lors de la modification des HAp 2*, 3* et 7* (FIGURE 3.10a). On peut tout de même noter que pour l'échantillon 2*(0,8)-b cette concentration est pratiquement nulle. Plus précisément, la FIGURE 3.10b montre que la concentration en cations cobalt captés par l'HAp est identique à celle en cations calcium libérés par substitution ($[Co]_{capt} = [Ca]_{sub}$) pour les échantillons préparés sans basification préalable. Ce résultat indique (i) que la totalité du cobalt déposé dans ces conditions se trouve en position de substitution du calcium et (ii) qu'il est également en accord avec les rapports $(Co + Ca)/P$ obtenus et pratiquement constants (section 3.3.1). Pour les échantillons issus de 2* et 3*, le mécanisme de substitution cationique principalement impliqué semble être celui d'échange plutôt que de dissolution/reprécipitation en l'absence de modification des diffractogrammes des HAp avant/après dépôt (FIGURE 3.11). Pour le support 7*, la présence d'une couche amorphe à sa surface permet néanmoins d'envisager un mécanisme de substitution cationique par dissolution/reprécipitation sans restructuration surfacique selon l'équation (3.6).

Pour les échantillons préparés en milieu basique, une tendance différente est observée. La concentration $[Ca]_{sub}$ est en effet inférieure à celle $[Co]_{capt}$ (symboles bleus, FIGURE 3.10b). Ce résultat suggère l'implication de mécanismes de dépôt supplémentaires à ceux de substitution cationique identifiés pour les dépôt en milieu modérément acide. On peut ainsi proposer un dépôt du cobalt par échange et complexation/SEA. En particulier, on observe une concentration en calcium libéré par échange supérieure dans le cas de l'échantillon 2*(4)-b par rapport à l'échantillon 2*(0,8)-b (FIGURE 3.10b). La proportion en cobalt complexé ou en SEA par rapport au cobalt échangé semble donc plus importante pour l'échantillon 2*(0,8)-b (pH_f 8,38) que 2*(4)-b (pH_f 7,86) (FIGURE 3.10b). Des conditions de dépôt d'autant plus basiques semblent ainsi être favorables aux processus de complexation ou de SEA. À ce stade, on peut aussi suggérer qu'une précipitation compétitive de l'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$ ne peut être complètement exclue

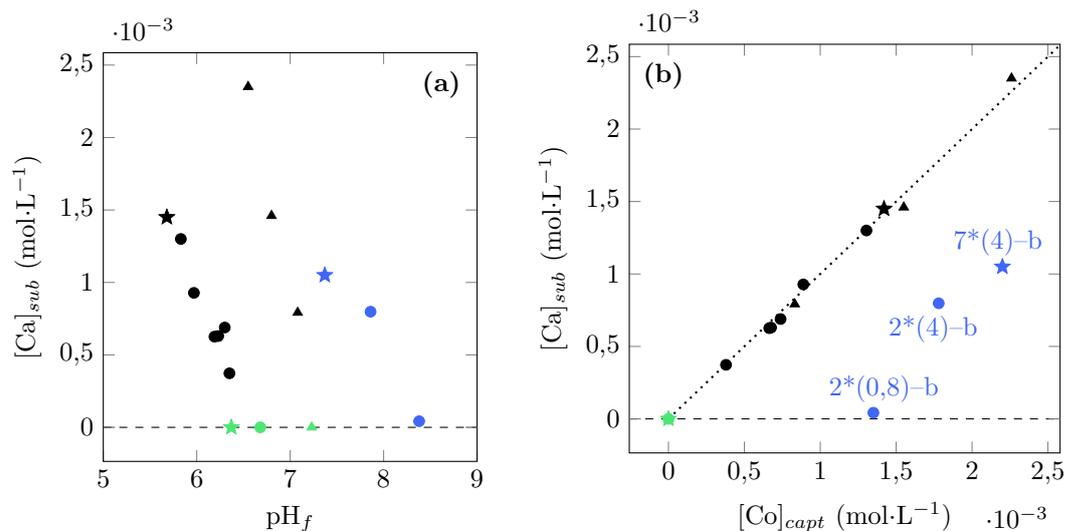


FIGURE 3.10 – Évolution de la concentration en cations calcium libérés par substitution cationique $[Ca]_{sub}$ en fonction du pH_f pour les dépôt de cobalt sur les HAp 2* (●), 3* (▲) et 7* (★) dont les conditions sont rassemblées dans le TABLEAU 3.1 avec en noir les expériences sans basification préalable, en bleu celles avec basification préalable et en vert les blancs sans ajout de sel de cobalt (a). Évolution de la concentration en cations calcium libérés par substitution cationique $[Ca]_{sub}$ en fonction de celle en cations cobalt capturés $[Co]_{capt}$ par les HAp 2*, 3* et 7* (b).

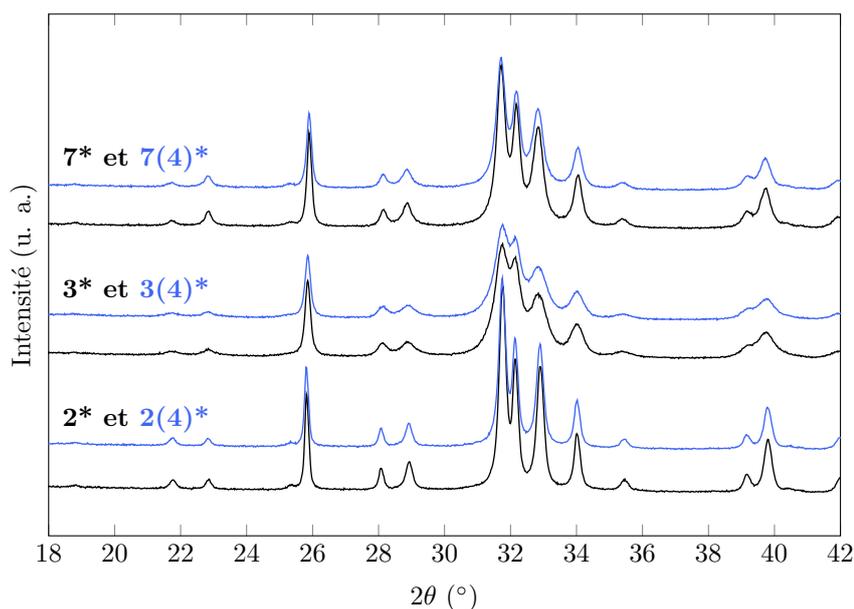


FIGURE 3.11 – Comparaison des diffractogrammes des échantillons 2*(4), 3*(4) et 7*(4) préparés dans les conditions les plus acides et séchés à température ambiante avec leur support correspondant 2*, 3* et 7* (TABLEAU 3.2).

pour l'échantillon 2*(0,8)-b en raison du pH_f de 8,38 légèrement supérieur à celui de la frontière de précipitation de 8,3 estimée dans la section 3.3.2. Comme discuté ci-après, l'absence de bande Raman caractéristique de cet hydroxyde permet cependant d'exclure sa formation lors de

la procédure de dépôt de l'échantillon 2*(0,8)-b. Pour l'échantillon 7*(4)-b, on peut proposer un dépôt par dissolution-reprécipitation avec une probable restructuration de sa surface suivant l'équation (3.7). Cette hypothèse est avancée au regard de la très faible concentration en cobalt détectée à la surface de cet échantillon par rapport au pourcentage massique déposé comme discuté ci-après.

Globalement, ces mécanismes additionnels permettent de rendre compte de l'augmentation des rapports (Ca+ Co)/P des HAp après dépôt en milieu basique (TABLEAU 3.3) par rapport au dépôt en milieu acide (TABLEAU 3.2). La complexation/SEA de cations métalliques à la surface de l'HAp en solution aqueuse, sans précipitation compétitive d'autres phases comme des hydroxydes, est ici pour la première fois, à notre connaissance, justifiée dans cette étude. Pour une application en catalyse la possibilité de moduler le site de dépôt du cobalt à la surface de l'HAp est d'un intérêt tout particulier pour mettre en place des relations structure/activité en catalyse d'oxydoréduction. Un bilan schématisé des mécanismes de dépôt proposé sur les supports d'HAp 2*, 3* et 7* du corpus est présenté en FIGURE 3.12.

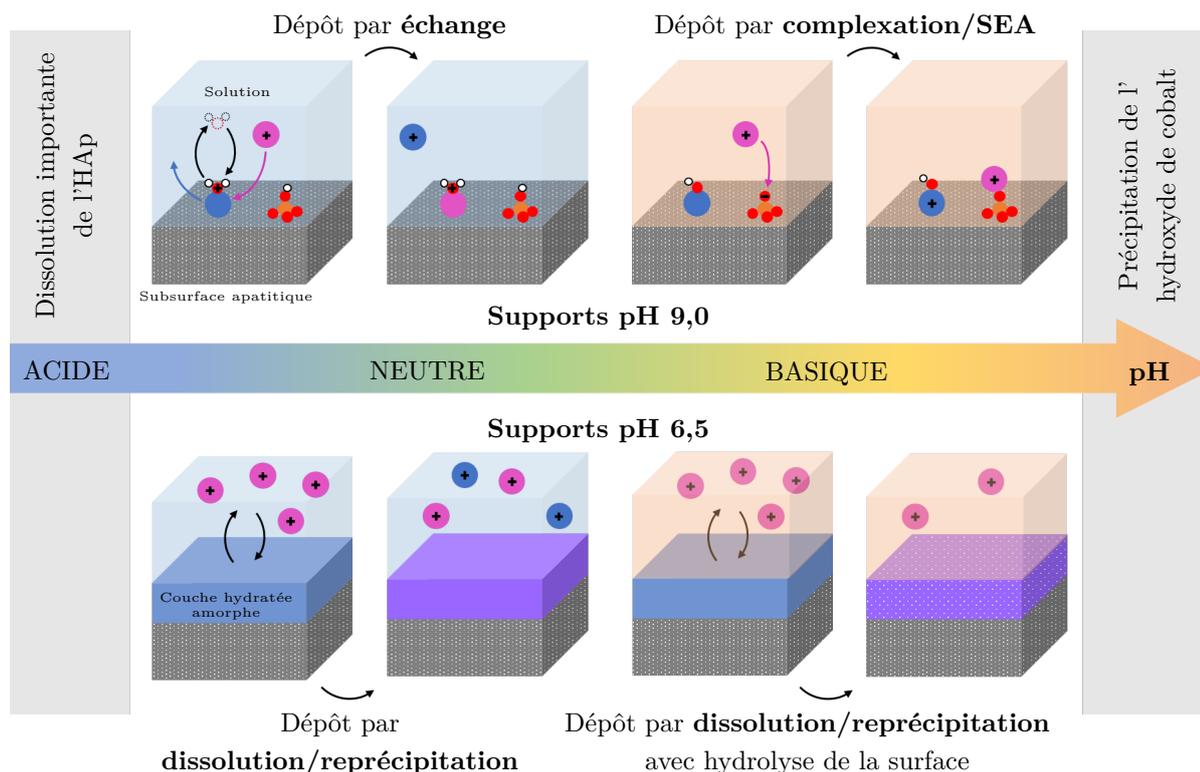


FIGURE 3.12 – Bilan des mécanismes de dépôt du cobalt sur des supports d'HAp en fonction du pH de la solution de dépôt. Les supports 2* et 3* préparés à pH 9,0 sont supposés avoir une surface apatitique organisée légèrement déficiente en calcium de composition proposée $\text{Ca}_{9-x/2}(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{HPO}_4)_{x+y}(\text{OH})_y \cdot (n-y)\text{H}_2\text{O}$. En milieu acide cette surface est chargée positivement en raison de la prédominance des terminaisons $\equiv\text{Ca}-\text{OH}_2^+$ et $\equiv\text{P}-\text{OH}$. En milieu basique elle est chargée négativement en raison de la prédominance des terminaisons $\equiv\text{Ca}-\text{OH}$ et $\equiv\text{P}-\text{O}^-$. Ces différences de charge de surface favorisent un dépôt des cations cobalt par échange en milieu acide et par complexation/SEA en milieu basique. Le support 7* préparé à pH 6,5 est supposé avoir une surface non apatitique amorphe riche en eau de composition proposée $\text{Ca}_{8-x/2}(\text{PO}_4)_{4-x}(\text{HPO}_4)_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (proche d'un gel en solution?). Cette couche est constituée de groupements H_2O et HPO_4^{2-} (plus labiles que les groupements OH^- et PO_4^{3-}) pouvant favoriser un dépôt du cobalt par dissolution/reprécipitation. On peut aussi envisager que les cations cobalt puissent diffuser au sein de la couche hydratée par échanges cationiques successifs de la surface vers la subsurface apatitique. En milieu basique, cette couche amorphe métastable pourrait en outre commencer à s'hydrolyser pour former une surface proche de celle des supports préparés à pH 9,0.

3.3.3.3 Étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Afin de vérifier expérimentalement la présence d'environnements distincts du cobalt après dépôt à la surface de l'HAp selon différents mécanismes, les échantillons issus de l'HAp 2* et séchés à température ambiante ont été analysés par RMN du ^{31}P et du ^1H suivant le protocole détaillé en section 3.2.4. Les spectres de RMN sont rassemblés sur la FIGURE 3.13. Sur les spectres RMN du ^{31}P , on observe une contribution vers 3 ppm sur la gamme de déplacements chimiques δ allant de 10 à -2 ppm (FIGURE 3.13a). Elle est associée à la présence de phosphore dans les groupements phosphate des HAp [186]. Sur les spectres RMN du ^1H , on observe deux contributions vers 0 ppm et 5 ppm associées respectivement aux protons des groupements hy-

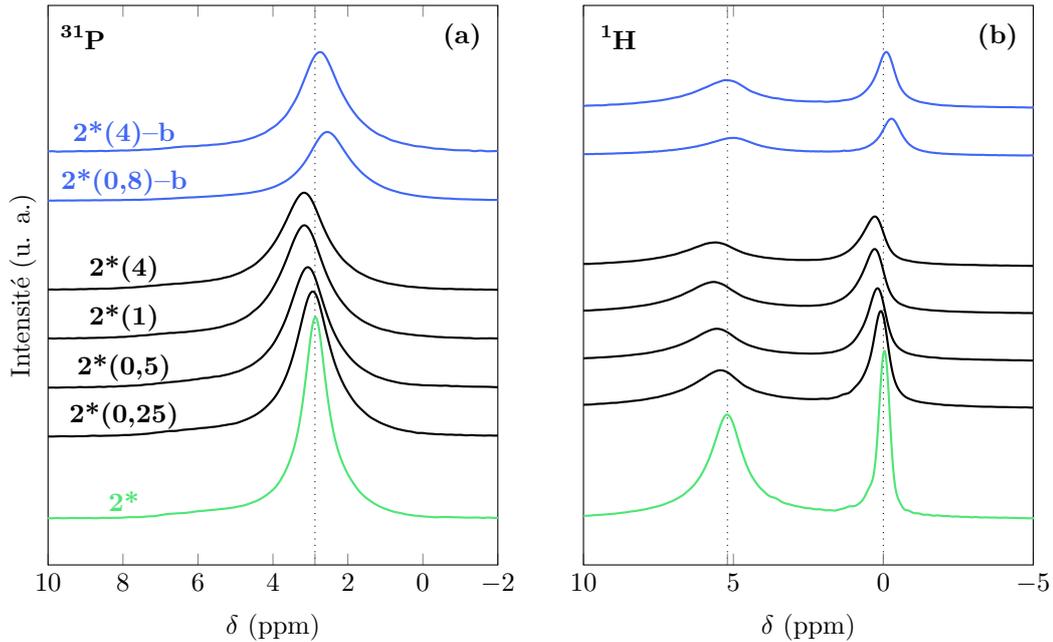


FIGURE 3.13 – Spectres de RMN du ^{31}P (a) et du ^1H (b) des échantillons d'HAp au cobalt préparés par dépôt sur le support 2^* (vert) sans (noir) et avec (bleu) basification préalable. Les spectres ont été normalisés par rapport à la masse d'échantillon analysée afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux.

droxyde et aux protons de l'eau adsorbée à la surface de l'échantillon (FIGURE 3.13b) [186]. Le dépôt de cobalt à la surface de l'HAp 2^* sans basification préalable a conduit, d'après l'analyse chimique des filtrats, à proposer un mécanisme de dépôt par échange surfacique dans ces conditions (section 3.3.3.2). En RMN du ^{31}P , on observe pour ces échantillons échangés $2^*(4-0,25)$ (i) un décalage progressif de la contribution à environ 3 ppm vers de plus grands déplacements chimiques, (ii) une diminution de son aire et (iii) une augmentation de sa FWHM avec l'augmentation du pourcentage massique en cobalt déposé (FIGURE 3.13a). Ces évolutions sont également observées sur les spectres RMN du ^1H (FIGURE 3.13b). L'évolution (i) est opposée pour les échantillons préparés avec basification préalable. Ceci suggère un environnement différent du cobalt pour les échantillons préparés avec et sans basification. Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse respectivement d'un échange et d'une complexation/SEA en fonction des conditions de pH, comme indiqué en section 3.3.3.2.

Ces évolutions sont dues aux propriétés paramagnétiques du cobalt (II) (d^7). Ainsi, Canesson *et al.* mentionnent dans le cas d'aluminophosphates modifiés au cobalt CoAPOs que pour des "paramagnetic materials for which NMR lines are shifted and broadened" des expériences d'écho peuvent être intéressantes à mener [236]. De telles expériences peuvent permettre d'observer le "NMR-invisible phosphorus" responsable de la diminution de l'aire de la contribution vers 3 ppm (ii) observée pour les expériences de RMN du ^{31}P en polarisation directe découplées proton (FIGURE 3.13a) [237, 238]. Les spectres RMN du ^{31}P obtenus par expériences d'écho pour les échantillons 2^* , $2^*(4)$, $2^*(0,5)$ et $2^*(0,8)$ -b sont rassemblés sur la FIGURE 3.14. On observe sur tous ces spectres la contribution fine vers 3 ppm également observée en FIGURE 3.13a. Sur les spectres des échantillons avec cobalt, on observe également une contribution large entre 4000 et -2000 ppm environ. Les deux contributions observées en RMN du ^{31}P peuvent être attribuées de la façon suivante :

- la contribution vers 3 ppm est faiblement impactée (décalage en déplacement chimique,

élargissement de la FWHM et diminution de l'aire) par la présence de cobalt et est due aux atomes de ^{31}P des groupements phosphate éloignés des atomes de cobalt paramagnétiques, *i.e.* ceux à cœur et en subsurface.

- la contribution entre 4000 et -2000 ppm est absente du spectre du support 2* et apparaît très large et décalée en déplacement chimique en présence de cobalt. Elle ne semble pas impactée par le mécanisme de dépôt car son allure est relativement proche pour les échantillons 2*(4) et 2*(0,8)-b (FIGURE 3.14). Elle est attribuée aux atomes de ^{31}P se trouvant à proximité des atomes de cobalt paramagnétiques, *i.e.* ceux présents en surface.

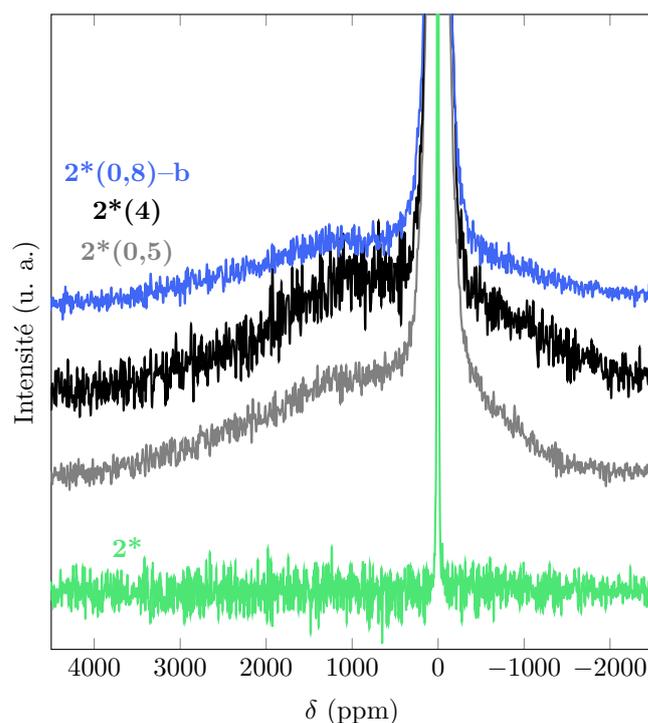


FIGURE 3.14 – Spectres de RMN du ^{31}P des échantillons 2* sans cobalt et 2*(0,5), 2*(4) et 2*(0,8)-b avec cobalt obtenus par expériences d'écho (section 3.2.4). Les intensités/aires relatives entre les échantillons ne sont pas comparables.

3.3.3.4 Étude par spectroscopie électronique

La spectroscopie UV-Vis a été utilisée pour sonder les niveaux électroniques du cobalt déposé sur les HAp (section 3.2.5) afin de déterminer notamment la nature de sa sphère de coordination en fonction de son environnement. Les échantillons d'HAp sans cobalt sont blancs et n'absorbent par conséquent que très peu la lumière visible contrairement à ceux modifiés au cobalt qui sont mauves-rosés après séchage à température ambiante (FIGURE 3.15). Pour l'HAp 3*, on observe ainsi uniquement une faible absorption UV vers 300 nm, région énergétique caractéristique d'un transfert de charge ligand-métal entre un atome d'oxygène et un cation calcium voisin de l'HAp. Sur les spectres UV-Vis des HAp 2*, 3* et 7* modifiées au cobalt, l'apparition de bandes d'absorption dans la région 450-650 nm à 480, 528, 565 et 620 nm rend compte de leur couleur mauve-rosée (FIGURE 3.16). Un massif d'absorption relativement similaire entre 500 et 650 nm est observé dans les spinelles CoAl_2O_4 (bandes à 547, 584 et 624 nm [239]) ou dans les aluminophosphates modifiés au cobalt CoAPOs (bandes à 540, 580 et 626 nm [240]). Dans ces

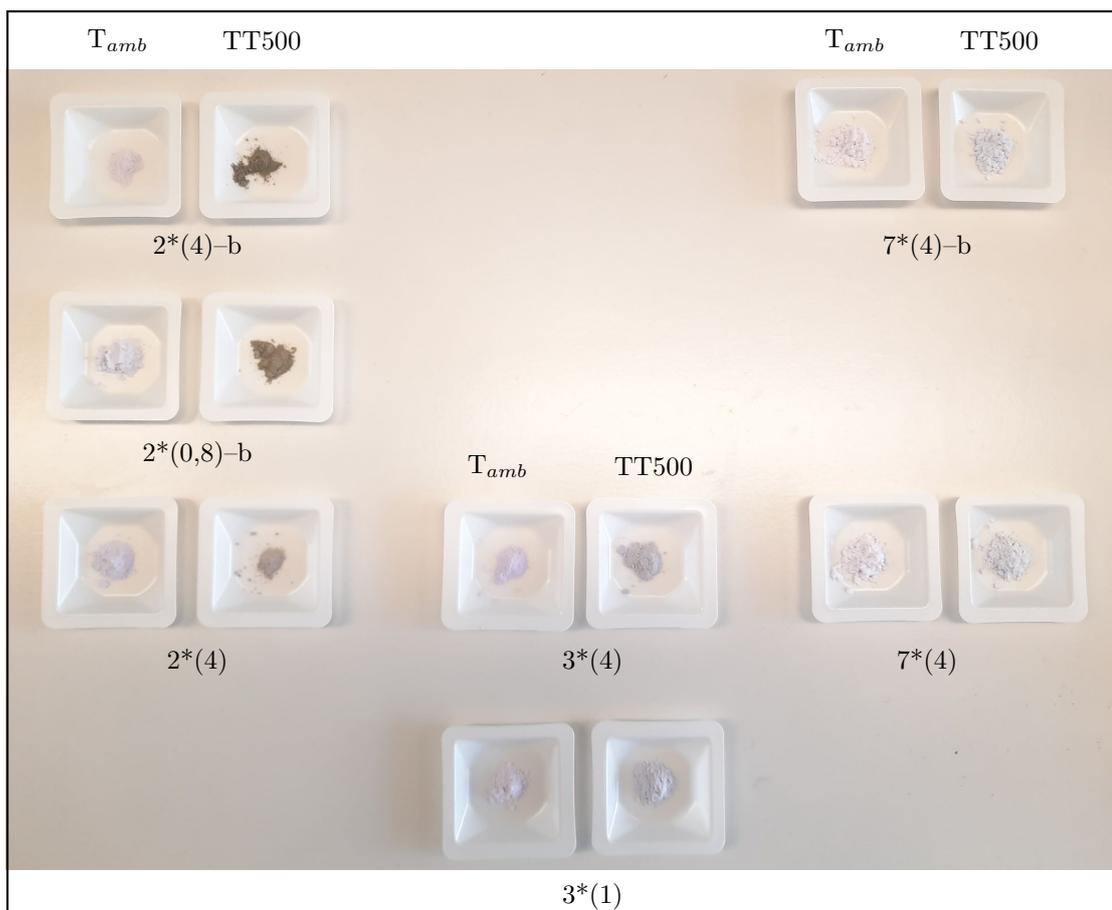


FIGURE 3.15 – Échantillons d'HAp modifiée au cobalt $2^*(4)$ -b, $2^*(0,8)$ -b et $2^*(4)$ préparés à partir de l'HAp 2^* stœchiométrique, $3^*(4)$ et $3^*(1)$ préparés à partir de l'HAp 3^* sur-stœchiométrique ainsi que $7^*(4)$ -b et $7^*(4)$ préparés à partir de l'HAp 7^* déficiente en calcium avant (T_{amb}) et après traitement thermique à 500 °C (TT500).

matériaux, les cations Co^{2+} se trouvent dans un environnement tétraédrique. L'absence de la bande d'absorption vers 480 nm sur les spectres UV-Vis des composés CoAl_2O_4 et CoAPOs , qui est présente sur ceux des HAp modifiées au cobalt, explique leur couleur bleue et non mauve-rosée. En revanche, on retrouve cette bande d'absorption à 480 nm dans le spectre UV-Vis de l'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$ de couleur rose dans lequel les cations Co^{2+} se trouvent dans un environnement octaédrique [241, 242]. En première approximation, on peut ainsi proposer que le cobalt est déposé sur tous les échantillons d'HAp par échange sur deux sites distincts qui pourraient correspondre aux sites Ca(I) (octaèdre déformé, FIGURE 3.17, TABLEAU 3.4) et Ca(II) (tétraèdre déformé, FIGURE 3.17, TABLEAU 3.4).

Pour les échantillons préparés avec basification préalable, et tout particulièrement pour l'échantillon $2^*(4)$ -b, on observe la présence d'une bande d'absorption supplémentaire de faible intensité dans le proche UV à 380 nm environ (FIGURE 3.16a). Cette bande peut être attribuée à des cations cobalt Co^{3+} captés par l'HAp *via* complexation/SEA sur ses terminaisons phosphate (mécanismes de dépôt supplémentaires à celui d'échange identifié pour l'échantillon $2^*(4)$ -b). En effet, l'apparition d'une telle bande d'absorption vers $300\text{--}400\text{ nm}$ a déjà été observée par Kraushaar-Czarnetzki *et al.* lors de l'oxydation des cations Co^{2+} d'un composé CoAPO en Co^{3+} [240]. Ces auteurs l'attribuent à un transfert de charge ligand-métal

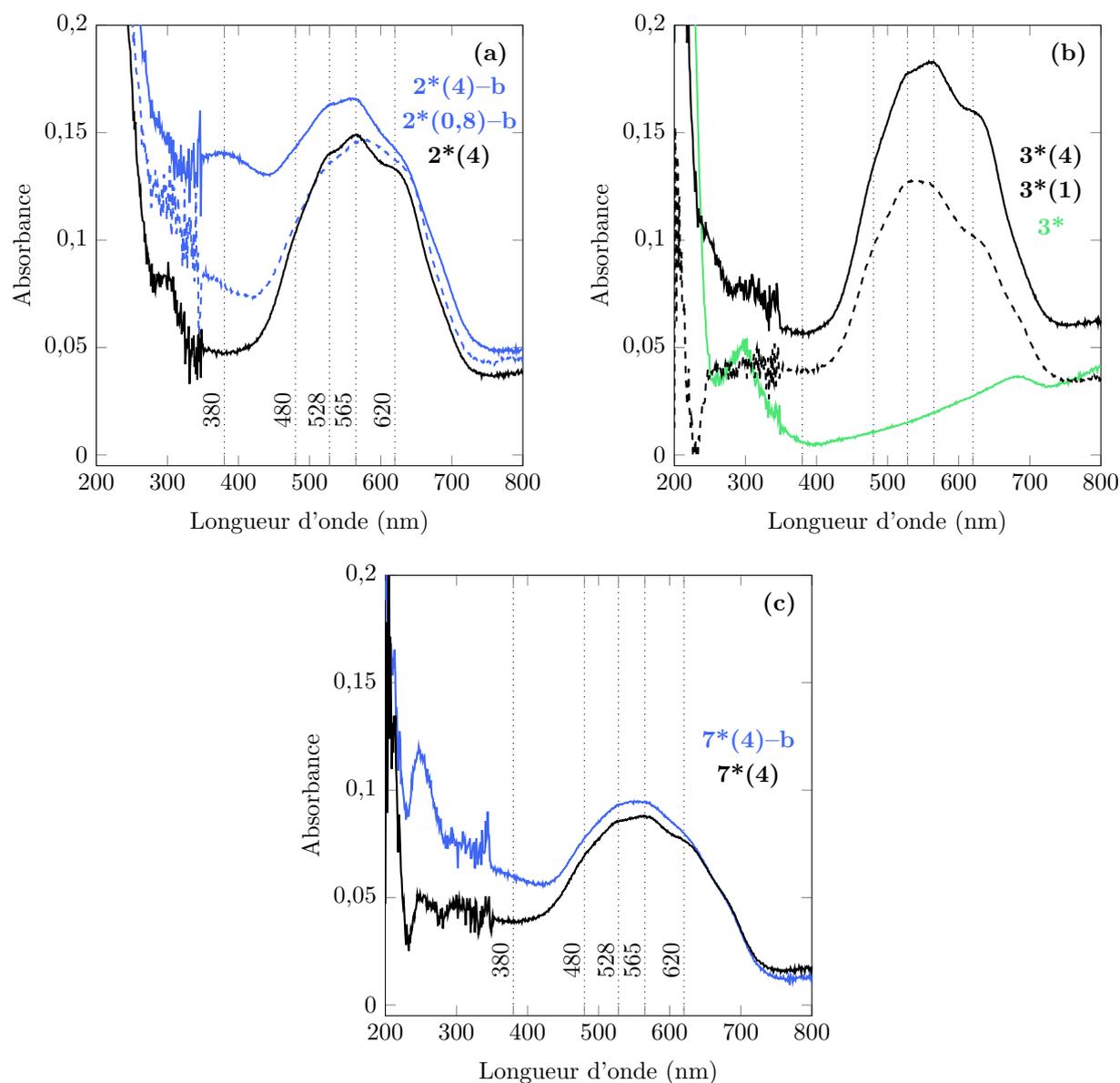
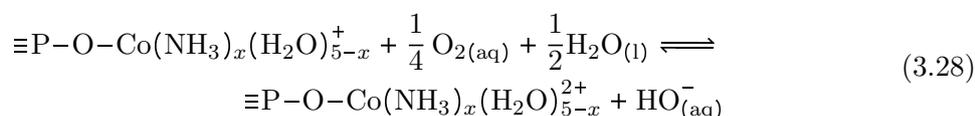


FIGURE 3.16 – Spectres UV-Vis des échantillons d'HAp modifiée au cobalt séchés à température ambiante (FIGURE 3.15). Échantillons $2^*(4)\text{-b}$ (trait plein bleu), $2^*(0,8)\text{-b}$ (trait pointillé bleu) et $2^*(4)$ (noir) préparés à partir de l'HAp sur-stœchiométrique 2^* avec ou sans basification préalable (a), $3^*(4)$ (trait plein noir) et $3^*(1)$ (trait pointillé noir) préparés à partir de l'HAp stœchiométrique 3^* (vert) (b) et $7^*(4)\text{-b}$ (bleu) et $7^*(4)$ (noir) préparés à partir de l'HAp déficiente en calcium 7^* (c).

(LMCT). Il ne peut ainsi être exclu que, dans le cas d'un dépôt avec basification préalable par l'ammoniaque, les cations Co^{2+} initialement complexés à la surface de l'HAp sous la forme $\equiv\text{P-O-Co}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}^+$ s'oxydent en cations Co^{3+} au contact du dioxygène de l'air dissous suivant l'équilibre :



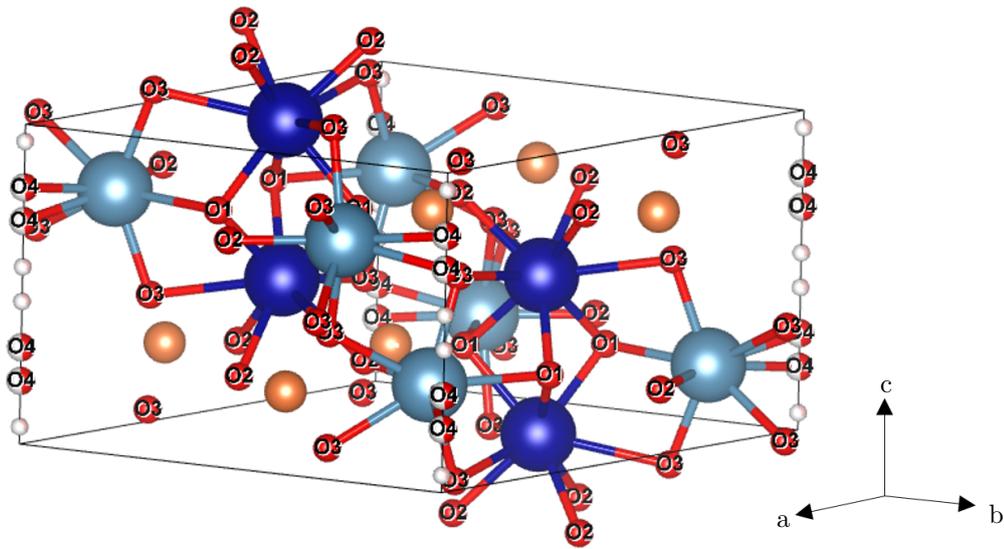


FIGURE 3.17 – Structure cristalline de l'HAp : calcium Ca(I) (bleu foncé), calcium Ca(II) (bleu clair), oxygène (rouge), phosphore (orange), hydrogène (blanc). Les oxygènes sont numérotés de 1 à 4 pour faciliter l'appréciation des distances Ca—O rassemblées dans le TABLEAU 3.4.

TABLEAU 3.4 – Distances Ca—O dans la structure apatitique. La numérotation des atomes d'oxygène correspond à celle de la FIGURE 3.17. Les atomes d'oxygène les plus proches voisins des sites Ca(I) et Ca(II) sont indiqués en gras.

Calcium	Oxygène	Distance (Å)
Ca(I)	O₁ (×3)	2,4060
	O₂ (×3)	2,4557
	O ₃ (×3)	2,8017
Ca(II)	O ₁	2,6917
	O₂	2,3622
	O ₃ (×2)	2,5167
	O₃ (×2)	2,3455
	O₄ (OH⁻)	2,3816

Ainsi oxydé, on peut alors proposer que le cobalt complexé ou en SEA sur l'HAp est plus difficilement échangeable avec les cations calcium de la surface pour des raisons de différence de charge. Cette hypothèse est cohérente avec le fait que le complexe $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ est plus stable que le complexe $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ en milieu ammoniacal aérobie [243].

On peut également remarquer en FIGURE 3.15 que les échantillons issus de l'HAp 7* sont moins colorés que ceux issues des HAp 2* et 3*. En particulier, en comparant les spectres UV-Vis par réflectance diffuse (spectroscopie sensible à la surface des matériaux) des échantillons 2*(4) (FIGURES 3.16a, spectre noir) et 7*(4) (FIGURES 3.16c, spectre noir), ayant une SSA et un pourcentage massique de cobalt déposé proches, on peut noter une absorbance moins importante de l'échantillon 7*(4). Cette observation pourrait indiquer une concentration surfacique en cobalt moins importante pour l'échantillon 7*(4) par rapport à l'échantillon 2*(4), avec une

implication éventuelle de la couche hydratée de l'HAp 7* dans l'incorporation du cobalt non uniquement en extrême surface de cette HAp mais légèrement à cœur ou en subsurface par dissolution/reprécipitation (section 2.3.4.2).

3.3.4 Modélisation préliminaire de la surface échangée au cobalt

Compte tenu de la complexité de l'HAp et des éléments qui indiquent que la structure de sa surface pourraient ne pas être facilement déduite de la structure de son cœur (composition de la couche superficielle analysée par XPS déficiente en calcium par rapport à la composition de cœur, existence de terminaisons $\equiv\text{P}-\text{OH}$ acides mises en évidence par spectroscopie IR [149] et de RMN [186], et exposition de groupements hydroxyde basiques terminaux), la structure de sa surface pose question. La modélisation pourrait aider à construire un modèle de surface qui prenne en compte ces différents faits expérimentaux. Dans le cadre de cette thèse, seuls des résultats préliminaires de DFT sont présentés. Ils visent à évaluer si un site calcium serait thermodynamiquement préférentiellement échangé par le cobalt.

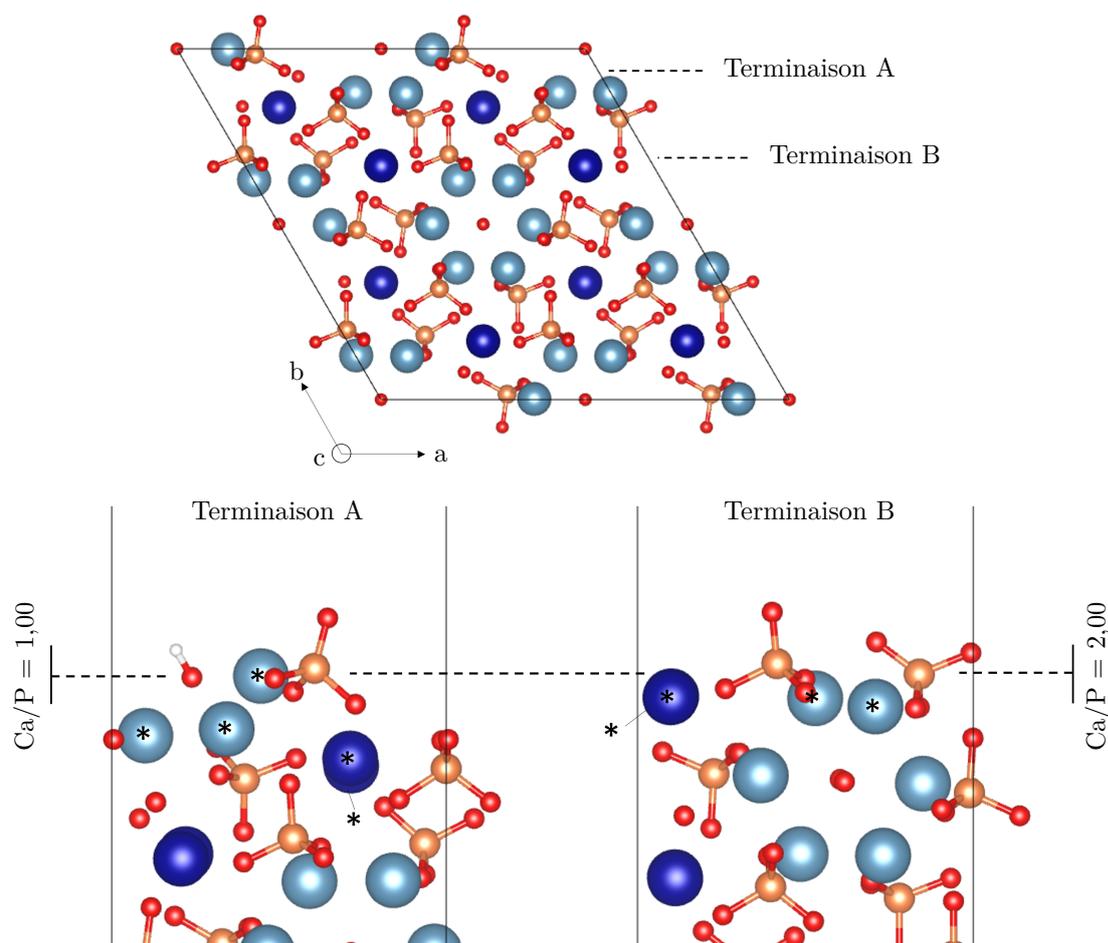


FIGURE 3.18 – Représentation des terminaisons possibles pour l'HAp suivant la face (100). Les terminaisons A et B relaxées par DFT en surface sont également représentées. Les astérisques * indiquent les atomes de calcium supposés accessibles en surface, *i.e.* $n(\text{Ca})_A = 5$ et $n(\text{Ca})_B = 4$. Code couleur : calcium Ca(I) (bleu foncé), calcium Ca(II) (bleu clair), oxygène (rouge), phosphore (orange), hydrogène (blanc).

Pour le mécanisme d'échange sur les supports 2* et 3*, deux sites de substitution peuvent être envisagés (Ca(I) et Ca(II), section 1.1.1, FIGURE 1.2). En catalyse, l'environnement du cobalt est important à prendre en compte (section 3.1.1.2) et la modélisation de la surface après échange a donc été étudiée par DFT suivant la méthodologie décrite dans la section 3.2.7. En particulier, un atome de cobalt en site Ca(II) proche d'un groupement hydroxyde basique pourrait être plus intéressant d'un point de vue catalytique qu'un atome de cobalt en site Ca(I) (FIGURE 3.17, section 3.1.1.2).

Différentes surfaces (100) sans défauts HPO_4^{2-} et CO_3^{2-} ont été construites afin d'identifier la terminaison de surface la plus probable thermodynamiquement, sans prendre en compte l'effet d'un solvant. Deux terminaisons, notées A et B, ont ainsi été modélisées (FIGURE 3.18). La terminaison A, qui contrairement à la terminaison B expose des sites basiques OH^- , s'avère être la plus stable ($\Delta E = -0,55 \text{ eV}$). Pourtant, la plupart des modèles DFT considèrent uniquement la terminaison B. On peut aussi remarquer que la terminaison B est associée à un rapport Ca/P d'extrême surface de 2,00, non conforme au déficit en calcium observé par XPS alors que la terminaison A présente un rapport d'extrême surface de 1,00 (FIGURE 3.18) qui pourrait rendre compte, en partie, de ces résultats (section 2.3.4.1). Ces terminaisons A et B ont été identifiées expérimentalement par Ospina *et al.* par TEM sur une cristallite d'HAp de rapport Ca/P = 1,66 préparée par précipitation à pH 11 et 37 °C (maturation de 2 h) [244]. On peut estimer la concentration surfacique en calcium $[\text{Ca}]_s$ associée à la terminaison A de $7,71 \text{ Ca}\cdot\text{nm}^{-2}$ selon l'équation :

$$[\text{Ca}]_s = \frac{n(\text{Ca})_{\text{maille}}}{S(100)_{\text{maille}}} = \frac{n(\text{Ca})_{\text{maille}}}{ac} \quad (3.29)$$

où $S(100)_{\text{maille}}$ correspond à la surface des plans (100) d'une maille d'HAp présentant $n(\text{Ca})_{\text{maille}}$ atomes de calcium exposés en surface (FIGURE 3.18). De la même façon, l'équation (3.29) permet de déterminer une concentration surfacique en calcium de $6,17 \text{ Ca}\cdot\text{nm}^{-2}$ pour la terminaison B. Ces valeurs de $7,71 \text{ Ca}\cdot\text{nm}^{-2}$ (terminaison A) et $6,17 \text{ Ca}\cdot\text{nm}^{-2}$ (terminaison B) sont significativement supérieures à la gamme de concentrations allant de 2 à $5 \text{ Ca}\cdot\text{nm}^{-2}$ rapportée dans la littérature [234]. Cette différence pourrait être attribuée à des terminaisons plus complexes que celles modélisées dans ce travail (présence de défauts HPO_4^{2-} , de lacunes en calcium, etc.). Le modèle de surface n'est ainsi pas complètement satisfaisant pour rendre compte de la surface réelle mais permet, en première approximation, d'explorer les sites de substitution privilégiés.

Pour les deux terminaisons considérées (FIGURE 3.18), la substitution d'un premier atome de cobalt a été considéré. Cela correspond à une concentration surfacique en cobalt de $1,54 \text{ Co}\cdot\text{nm}^{-2}$. Pour les terminaisons A et B, l'incorporation du cobalt est thermodynamiquement favorisée en site Ca(I) et Ca(II) respectivement (FIGURE 3.19). Pourtant, seule la terminaison A expose des sites OH^- en extrême surface et ce modèle semble indiquer que, pour de faibles teneurs surfaciques en cobalt échangé, la création de paires redox/basique est thermodynamiquement défavorable. Au delà de cette concentration surfacique de $1,54 \text{ Co}\cdot\text{nm}^{-2}$, la substitution d'autres cations calcium par le cobalt sur la terminaison A devient favorable pour des concentrations surfaciques vérifiant $1,54 \text{ Co}\cdot\text{nm}^{-2} < [\text{Co}]_s \leq 6,17 \text{ Co}\cdot\text{nm}^{-2}$ (FIGURE 3.19). L'absence de groupement hydroxyde en terminaison B ne permet pas l'existence de telles paires redox/basique exposées en surface. On peut donc envisager que l'augmentation de la concentration surfacique en cobalt d'une HAp sans défaut pourrait être favorable à son activité catalytique. Cependant, au delà de $3,08 \text{ Co}\cdot\text{nm}^{-2}$ en terminaison A, le cobalt s'échange préférentiellement en site Ca(II) autour du même groupement hydroxyde exposé en surface (FIGURE 3.19) ce qui pourrait constituer une nouvelle limitation quant au nombre de paires redox/basique exposées en surface.

La modélisation de la surface de l'HAp par DFT permet d'appréhender les scénarios d'échange les plus probables sous certaines approximations. En particulier, la prise en compte de l'eau

comme solvant pourrait permettre d'apprécier l'influence éventuelle de la charge de surface sur les sites préférentiels d'échange. Le modèle de surface de l'HAp pourrait également être affiné en prenant en compte la présence de défauts HPO_4^{2-} et de lacunes en calcium afin de pouvoir relier la concentration surfacique en calcium de ce modèle à celle observée expérimentalement.

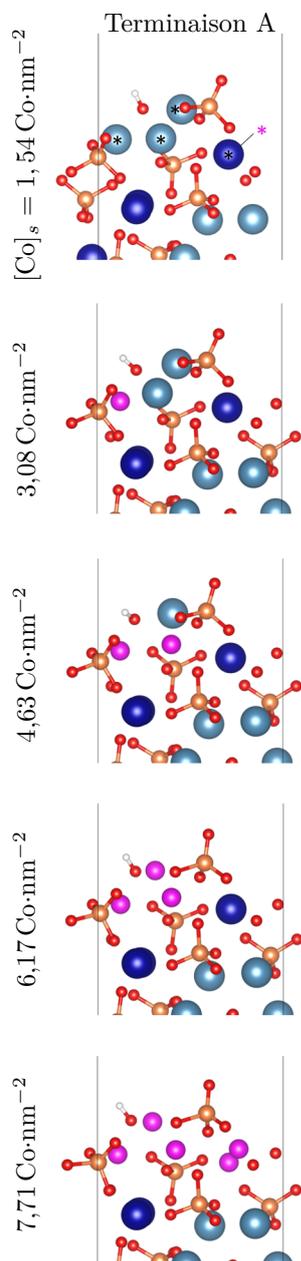


FIGURE 3.19 – Terminaisons de surface A et B les plus stables calculées par DFT en substituant progressivement les atomes de calcium accessibles * de la surface de l'HAp par des atomes de cobalt (rose).

3.4 Stabilité thermique de l'HAp modifiée au cobalt

Les échantillons d'HAp modifiée au cobalt (TABLEAU 3.1) ont été traités thermiquement à 500 °C suivant le protocole présenté en section 2.3.1.2 du Chapitre 2. On observe une modification des poudres qui passent d'une couleur mauve-rosée à une couleur bleutée/violacée dans le cas des échantillons préparés *via* les HAp 3* et 7* et d'une couleur mauve-rosée à une couleur marron dans le cas des échantillons préparés *via* l'HAp 2* avec basification préalable (FIGURE 3.15). Ces changements sont également observés en spectroscopie UV-Vis avec, en particulier pour l'échantillon 2*(4)-b, une différence très importante de son spectre UV-Vis avant/après traitement thermique (FIGURES 3.16a et 3.20). En particulier, on n'observe plus

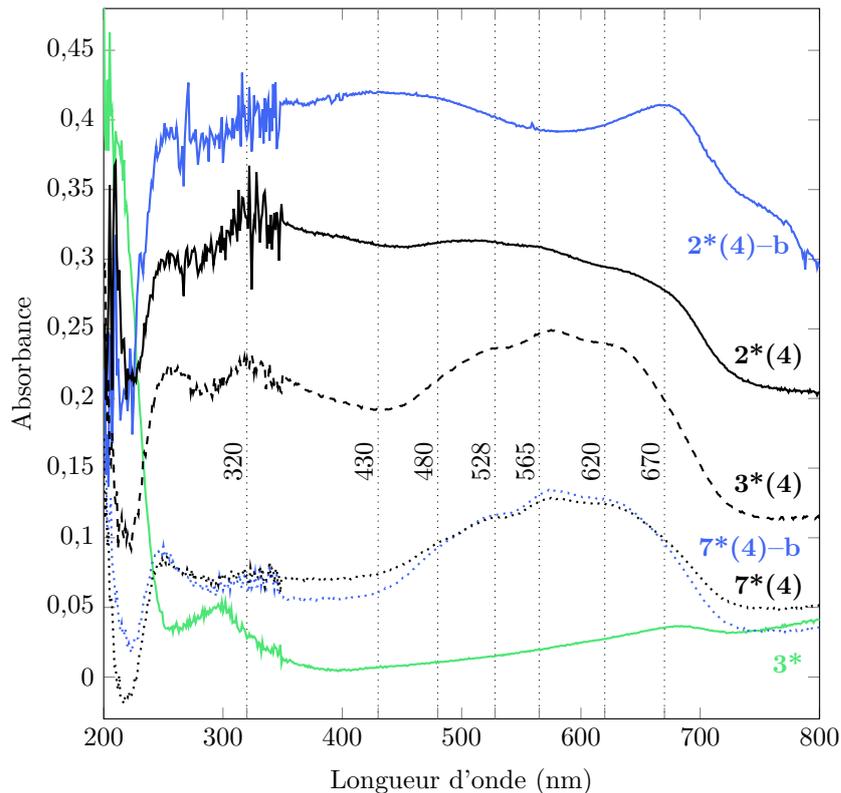


FIGURE 3.20 – Spectres UV-Vis de quelques échantillons d'HAp modifiée au cobalt traités thermiquement à 500 °C (FIGURE 3.15).

pour cet échantillon les bandes d'absorption à 480, 528, 565 et 620 nm après traitement thermique, suggérant une modification importante de la sphère de coordination du cobalt avec le traitement thermique (FIGURE 3.20). La couleur violacée des HAp 3*(4) et 7*(4) modifiées au cobalt peut être attribuée, entre autres, à une augmentation après traitement thermique de l'intensité relative de l'absorption dans la région 620–700 nm par rapport à celle à 450–520 nm. Les modifications des propriétés d'absorption de la lumière induite par le traitement à 500 °C restent difficiles à appréhender. Elles pourraient provenir d'une modification de la sphère de coordination des cations cobalt par :

- une déshydratation de la surface ;
- la formation de nouvelles phases thermiquement activée ;
- l'oxydation du cobalt (II) en cobalt (III) stabilisé dans la structure apatitique.

En particulier, les bandes d'absorption vers 430 et 670 nm (transitions d-d) ainsi qu'à 320 nm

(LMCT) qui apparaissent après traitement thermique sur les spectres des échantillons 3*(4), 2*(4) et 2*(4)-b, sont décrites dans la littérature comme associées à la présence de cations Co^{3+} [240,245]. L’apparition de tels cations peut provenir de la formation de particules d’oxyde de cobalt Co_3O_4 , de clusters $\text{Co}_x\text{O}_y\text{H}_z$ ou de sites isolés Co^{3+} dans la structure apatitique [220].

La SSA des échantillons d’HAp modifiée au cobalt est similaire à celle des HAp utilisées pour les dépôts (section 2.3.3), *i.e.* $37\text{--}38\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour ceux préparés à partir de 2* et 7* avant et après traitement thermique, $91\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour ceux préparés à partir de 3* et séchés à température ambiante et $85\text{--}88\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ après traitement à $500\text{ }^\circ\text{C}$. Ce résultat semble plutôt indiquer un impact négligeable d’un mûrissement d’Oswald par dissolution/reprécipitation pouvant intervenir lors de la procédure de dépôt à température ambiante.

Par DRX, aucune nouvelle phase cristalline n’est détectée après traitement thermique, comme observé et discuté en section 2.3.3 du Chapitre 2 pour les supports 2*, 3* et 7*. La DRX n’étant pas particulièrement sensible à la présence de petites cristallites en faible proportion dans un mélange multiphasique, la spectroscopie Raman a été utilisée pour confirmer l’absence de nouvelles phases formées en température (section 1.2.2.3) et tout particulièrement pour les échantillons issus de 2* qui présentent les évolutions de couleur les plus notables après traitement à $500\text{ }^\circ\text{C}$ (FIGURE 3.15). Pour les échantillons 2*(4)-b, 2*(0,8)-b et 2*(4), on observe les bandes Raman $\nu_{1-4}(\text{PO}_4)$ caractéristiques de l’HAp 2* (FIGURE 3.21, TABLEAU 1.4). Après séchage à tem-

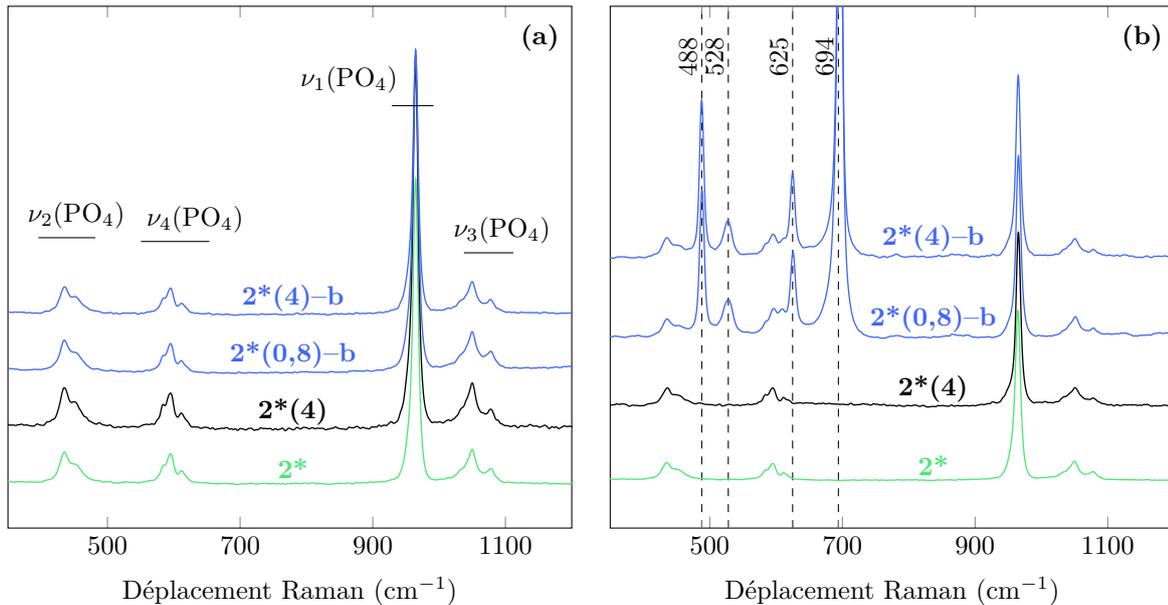


FIGURE 3.21 – Spectres Raman des échantillons 2*(4)-b, 2*(0,8)-b et 2*(4) préparés avec ou sans basification préalable de la solution de dépôt à partir de l’HAp 2* après séchage à température ambiante (a) et après traitement thermique à $500\text{ }^\circ\text{C}$ (b).

pérature ambiante, les spectres Raman de ces échantillons sont similaires à celui du support d’HAp 2* sans cobalt (FIGURE 3.21a), indiquant l’absence de précipitation de phases telles que $\text{Co}(\text{OH})_2$ lors des dépôts (section 3.3.2). Ceci est également le cas pour l’échantillon 2*(4) préparé sans basification préalable après traitement à $500\text{ }^\circ\text{C}$ (FIGURE 3.21b). Le traitement thermique appliqué aux échantillons 2*(4)-b et 2*(0,8)-b entraîne quant à lui l’apparition de bandes Raman additionnelles à $488, 528, 625$ et 694 cm^{-1} , caractéristiques de la phase Co_3O_4 constituée de cations Co^{2+} et Co^{3+} [246]. La présence de cations Co^{3+} dans cet échantillon

est en accord avec les résultats de spectroscopie UV-Vis discutés ci-dessus. La formation de ces particules semble être due à la basification préalable plutôt qu'à un effet de la quantité de cobalt déposé (échantillon 2*(4) *vs* échantillon 2*(0,8)-b, TABLEAUX 3.2 et 3.3). La formation de cet oxyde pourrait être liée au dépôt de cobalt (II) et (III) par complexation/SEA sur les terminaisons phosphate de l'HAp lorsqu'une basification préalable est mise en place dans le cas du support stœchiométrique 2*. L'absence de telles particules dans l'échantillon 2*(4), présentant néanmoins des signatures UV-Vis caractéristiques de la présence de cations Co^{3+} , semble indiquer la présence de ces cations Co^{3+} stabilisés dans la structure apatitique et liée à une oxydation thermiquement activée de certains sites échangés Co^{2+} .

La formation des particules de Co_3O_4 a été observée par MET (section 2.3.1.4) dans le cas de l'échantillon 2*(4)-b traité thermiquement à 500 °C (FIGURE 3.22). Après séchage à température

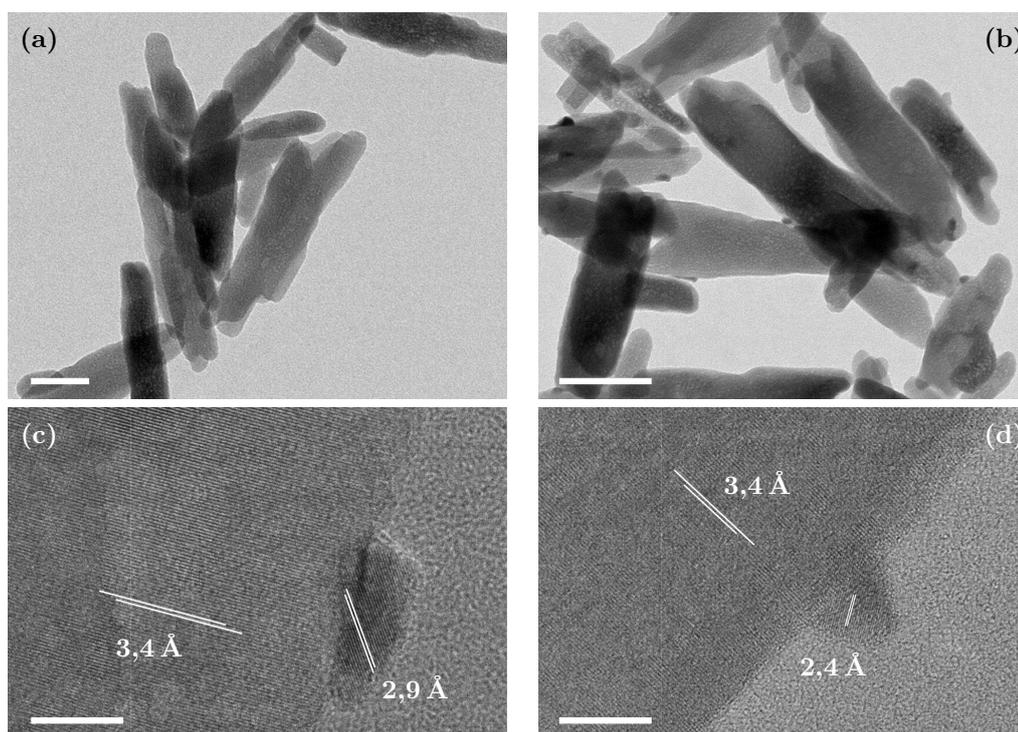


FIGURE 3.22 – Images MET de l'échantillon 2*(4)-b après séchage à température ambiante (a) et après traitement thermique à 500 °C (b). Barres d'échelle (a) et (b) : 50 nm. Grossissements sur deux nanoparticules d'oxyde de cobalt à la surface de l'HAp 2*(4)-b traitée à 500 °C (c) et (d). Barres d'échelle (c) et (d) : 10 nm.

ambiante, cet échantillon est composé de cristallites de forme homogène en bâtonnets (FIGURE 2.23) et aucune particule d'oxyde ou d'hydroxyde de cobalt n'est visible (FIGURE 3.22a), en accord avec les résultats de spectroscopie Raman. Cette observation confirme l'absence d'un mécanisme de précipitation des cations Co^{2+} lors des dépôts avec basification préalable sous la forme d'hydroxydes ou d'oxydes. Les nanoparticules d'oxyde de cobalt d'une dizaine de nanomètres apparaissent à l'issue du traitement thermique à 500 °C pour l'échantillon 2*(4)-b (FIGURE 3.22b). Une analyse haute résolution permet d'identifier les distances interréticulaires de 2,9 et 2,4 Å sur ces particules, caractéristiques respectivement des plans (220) et (311) de la phase Co_3O_4 (FIGURE 3.22c et d), d'après la fiche ICDD 00-042-1467. Ces nanoparticules, formées à partir des échantillons issus de la modification de l'HAp 2* avec basification préalable de la solution de dépôt, pourraient présenter une réactivité en catalyse d'oxydoréduction pour

la réaction d'oxydation du CO ou encore le procédé de Fischer-Tropsch après une étape de réduction [247]. Le protocole permettant d'obtenir ces nanoparticules pourrait être optimisé afin d'en réduire la taille pour maximiser, entre autres, le rapport surface/volume ayant un intérêt d'un point de vue catalytique. Il pourrait constituer une voie de synthèse des oxydes métalliques supportés sur l'HAp alternative à celle d'impregnation largement employée.

La spectroscopie de RMN du ^{31}P des échantillons après traitement à $500\text{ }^\circ\text{C}$ permet également d'appréhender la stabilité thermique des HAp au cobalt issues du support 2^* . Avant ce traitement, des évolutions des spectres RMN du ^{31}P (décalage en déplacement chimique, largeur à mi-hauteur, aire) en fonction du taux en cobalt déposé et du mécanisme de dépôt ont été observées (section 3.3.3.3). Ces évolutions ont été attribuées à l'influence des atomes de cobalt (II) paramagnétiques sur la RMN de ceux du phosphore ^{31}P en surface. Après traitement thermique, on observe que les contributions vers 3 ppm des échantillons au cobalt se décalent en direction de celle du support sans cobalt, que leurs aires augmentent et que leurs FWHM diminuent (FIGURE 3.23a). Pour la contribution large entre -2000 et 4000 ppm, on observe une diminution de son

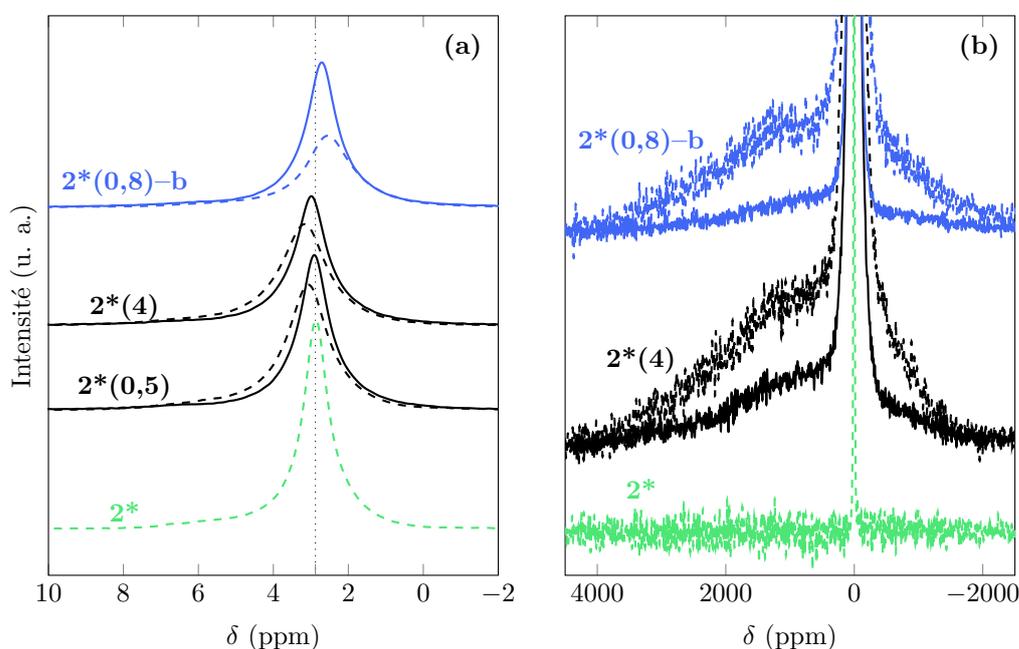


FIGURE 3.23 – Spectres de RMN du ^{31}P des échantillons d'HAp au cobalt préparés par dépôt sur le support 2^* (vert) après (trait plein) et avant (trait pointillé) traitement à $500\text{ }^\circ\text{C}$ (a). Spectres de RMN du ^{31}P des échantillons $2^*(4)$ et $2^*(0,8)\text{-b}$ après (trait plein) et avant (trait pointillé) traitement à $500\text{ }^\circ\text{C}$, obtenus par expériences d'écho (section 3.2.4). Les intensités/aires relatives entre les échantillons ne sont pas comparables (b).

aire après traitement à $500\text{ }^\circ\text{C}$ (FIGURE 3.23b). Cette contribution a été associée à des atomes de ^{31}P de surface à proximité d'atomes de cobalt paramagnétiques (section 3.3.3.3). L'influence du traitement à $500\text{ }^\circ\text{C}$ sur cette contribution est cohérente avec une perte partielle des propriétés paramagnétiques du cobalt. Dans le cas de l'échantillon $2^*(0,8)\text{-b}$, cette perte des propriétés paramagnétiques du cobalt après traitement thermique peut être attribuée à la formation de particules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 à $500\text{ }^\circ\text{C}$ révélées par spectroscopie Raman (FIGURE 3.21) et MET (FIGURE 3.22). En effet, la formation de ces particules implique l'oxydation de certains atomes de cobalt (II) en atomes de cobalt (III) (d^6) qui sont diamagnétiques à bas spin. Dans le cas des échantillons échangés $2^*(4)$ et $2^*(0,5)$, ces observations sont cohérentes avec celles

faites par spectroscopie UV-Vis, *i.e.* que des cations Co^{3+} seraient formés par oxydation thermiquement activée de certains sites échangés Co^{2+} éventuellement stabilisés dans la structure apatitique ou sous la forme de clusters $\text{Co}_x\text{O}_y\text{H}_z$. Canesson *et al.* observent des tendances similaires par expériences d'écho du ^{31}P pour un traitement thermique à 550°C sous air appliqué à des matériaux CoAPOs [236]. Ces auteurs font l'hypothèse que ces tendances peuvent être "attributed to the oxidation of a small fraction of Co(II) species from the framework".

3.5 Étude de la surface de l'HAp modifiée au cobalt

Le dépôt de cobalt en excès de solution sur les HAp 2*, 3* et 7* a permis d'obtenir des échantillons variés avec des atomes de cobalt en position d'échange du calcium et/ou sous forme de nanoparticules d'oxyde Co_3O_4 . Afin d'appréhender leur réactivité de surface et de conforter les hypothèses mécanistiques de dépôt du cobalt émises dans la section 3.3.3, la surface des échantillons traités thermiquement à 500°C a été caractérisée.

3.5.1 Analyse par XPS : influence de la stœchiométrie de l'HAp

Par XPS, on observe l'apparition d'une contribution entre 775 et 815 eV caractéristique de l'élément cobalt (2p) après dépôt de cobalt sur les HAp et traitement à 500°C (FIGURE 3.24). Cette contribution est absente des spectres de survol des échantillons 2*, 3* et 7* (section 3.2.6, FIGURE 3.24). Ceci indique un dépôt de cet élément en surface des supports d'HAp.

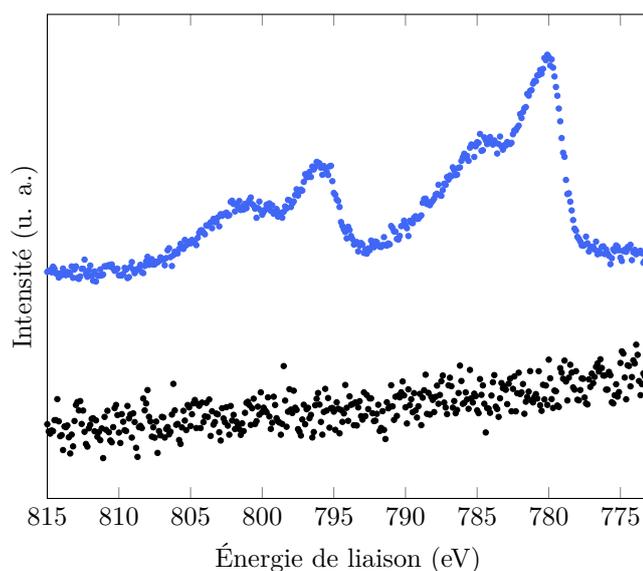


FIGURE 3.24 – Spectres XPS dans la région du cobalt $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ des échantillons 3* sans cobalt (noir) et 3*(4) avec cobalt (bleu) après traitement à 500°C .

L'évolution du rapport $\text{Co}/(\text{Ca}+\text{Co})$ en fonction du pourcentage massique en cobalt déposé ($\%m(\text{Co})_d$) pour les différents échantillons traités à 500°C montre deux évolutions linéaires pour les échantillons issus des HAp 2* et 3* sans basification préalable (FIGURE 3.25a) suggérant un même mécanisme de dépôt pour ces deux séries d'échantillons. En supposant que ce mécanisme est celui d'échange surfacique, comme suggéré précédemment en section 3.3.3, on peut calculer la concentration surfacique en cobalt $[\text{Co}]_s$ ($\text{Co}\cdot\text{nm}^{-2}$) selon la relation :

$$[\text{Co}]_s = \frac{\%m(\text{Co})_d}{\text{SSA}} \frac{\mathcal{N}_a}{M(\text{Co})} \quad (3.30)$$

avec \mathcal{N}_a le nombre d'Avogadro (mol^{-1}) et $M(\text{Co})$ la masse molaire du cobalt ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le rapport $\text{Co}/(\text{Ca}+\text{Co})$ pour les échantillons issus des HAp 2* et 3* sans basification préalable évolue ainsi linéairement en fonction de $[\text{Co}]_s$ (FIGURE 3.25b). Ceci conforte l'implication d'un

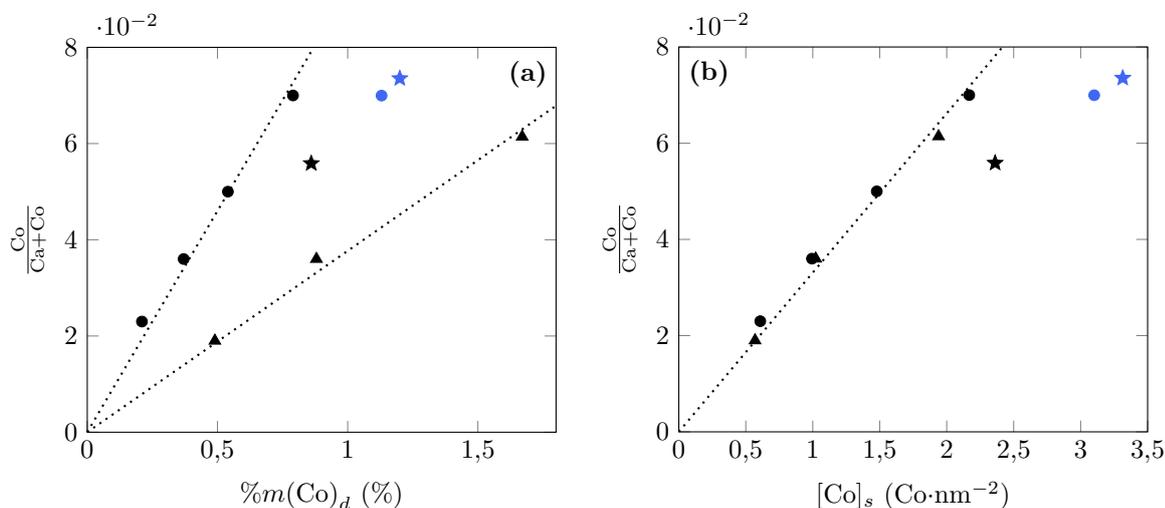


FIGURE 3.25 – Évolution du rapport $\text{Co}/(\text{Ca}+\text{Co})$ en fonction du pourcentage massique en cobalt déposé ($\%m(\text{Co})_d$) sur les échantillons d'HAp 2* (●, avec (bleu) ou sans (noir) basification préalable), 3* (▲) et 7* (★, avec (bleu) ou sans (noir) basification préalable) traitées à 500 °C (a). Évolution du rapport $\text{Co}/(\text{Ca}+\text{Co})$ en fonction de la concentration surfacique en cobalt $[\text{Co}]_s$ calculée en supposant que tout le cobalt est déposé en extrême surface (b). Les lignes en pointillés sont les droites modèles associées aux échantillons dont le mécanisme de dépôt semble être un échange surfacique d'après les résultats de la section 3.3.3.2.

mécanisme commun d'échange surfacique pour ces deux supports dans ces conditions de dépôt (FIGURE 3.12). L'échantillon 2*(4)-b préparé avec basification préalable, traité à 500 °C et présentant des nanoparticules d'oxyde de cobalt, montre un comportement différent des autres échantillons issus de 2* (FIGURES 3.25a et b), *i.e.* un rapport $\text{Co}/(\text{Ca}+\text{Co})$ plus faible que celui attendu par un mécanisme d'échange pour un pourcentage massique de cobalt déposé donné (voir droites modèles en FIGURE 3.25a). Ce rapport $\text{Co}/(\text{Ca}+\text{Co})$ plus faible que celui provenant d'un échange peut être attribué à la présence des nanoparticules d'oxyde (FIGURE 3.22b, c, d) dont le signal XPS du cobalt de cœur des nanoparticules est plus atténué par rapport à celui des atomes de cobalt de surface. Un comportement différent du mécanisme d'échange surfacique est également observé dans le cas des échantillons 7*(4) et 7*(4)-b traités thermiquement mais ne présentant pas de particule de Co_3O_4 à leur surface. Le rapport $\text{Co}/(\text{Ca} + \text{Co})$ mesuré par XPS en surface de ces échantillons apparaît en effet étonnamment faible pour un pourcentage massique en cobalt donné par comparaison avec les échantillons échangés issus de 2* et présentant une SSA comparable. Dans ce cas, cet écart ne peut cependant pas être attribué à présence de particules d'oxyde de cobalt comme pour l'échantillon 2*(4)-b. Il est en revanche cohérent avec la couleur des échantillons issus du support 7* moins prononcée que celle des autres HAp au cobalt pour des pourcentages massiques en cobalt déposé proche (échantillon 2*(4) *vs* échantillon 7*(4), section 3.3.3.4, FIGURE 3.15). Ce résultat semble indiquer dans le cas de l'HAp 7* un mécanisme de substitution différent de celui d'échange surfacique, comme suggéré par l'analyse des filtrats (section 3.3.3.2). La surface particulière de cette HAp déficiente en calcium ($\text{Ca}_{8-x/2}(\text{PO}_4)_{4-x}(\text{HPO}_4)_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) est constituée de groupements H_2O et HPO_4^{2-} meilleurs nucléofuges que les groupements OH^- et PO_4^{3-} des HAp 2* et 3*

$(\text{Ca}_{9-x/2}(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{HPO}_4)_{x+y}(\text{OH})_y \cdot (n-y)\text{H}_2\text{O})$. Une telle labilité, mentionnée dans le cas des apatites biomimétiques [248], pourrait favoriser un mécanisme de substitution par dissolution/reprécipitation qui entraînerait le dépôt du cobalt pas uniquement en surface de l’HAp mais légèrement à cœur/subsurface et expliquerait ainsi les tendances observées en XPS pour les échantillons issus de 7*.

3.5.2 Adsorption/désorption de NO : vers la quantification de la concentration surfacique de cobalt accessible

Si l’XPS permet de sonder la surface des matériaux, cette spectroscopie est tout de même limitée dans l’analyse de leur terminaisons de surface en raison d’une épaisseur d’analyse non négligeable pouvant aller jusqu’à 10 nm. Il est important de noter tout de même que plus un photoélectron est émis profondément dans le matériau analysé, plus il a de chance d’être ralenti par collision inélastique. Si c’est le cas, sa valeur en énergie cinétique ne reflétera pas la nature de l’atome absorbeur et son environnement. Cette épaisseur d’analyse est élevée devant celle des plaquettes d’environ 5 nm (section 2.3.3). Afin de confirmer les hypothèses et tendances observées dans la section précédente, des expériences de NO-TPD (section 3.2.8) ont été réalisées pour sonder et quantifier le cobalt déposé en extrême surface des échantillons d’HAp modifiée par ce métal.

3.5.2.1 Profils de NO-TPD

Après adsorption du NO à température ambiante sur les échantillons d’HAp modifiée au cobalt, sa désorption en température programmée jusqu’à 550 °C révèle 3 sites d’adsorption distincts. Pour les échantillons issus des HAp 2* et 3*, ces sites sont caractérisés par des températures de désorption de T_{amb} –150, 150–425 et 375–550 °C (FIGURE 3.26). Ces contributions sont également visibles, bien que de plus faibles intensités, sur les supports sans cobalt 2* et 3* à des températures plus élevées pour les deux dernières. Sur la base de mesures préliminaires de NO-TPD réalisées au LRS sur des zéolithes modifiées au cobalt, la contribution à basse température T_{amb} –150 °C peut être attribuée à une adsorption du NO sur les sites acide de Lewis de la surface des échantillons, *i.e.* les cations $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ et, dans une bien moindre mesure, Ca^{2+} (FIGURE 3.26a). Les deux contributions à haute température, peuvent correspondre à une adsorption du NO sur les sites basiques de l’HAp comme ses groupements hydroxyde OH^- , éventuellement activés thermiquement en O^{2-} .

Pour les échantillons 7*, 7*(4)–b et 7*(4), on observe un comportement très différent vis-à-vis de l’adsorption et de la désorption du NO, *i.e.* une très faible quantité de NO désorbé à basse température ainsi qu’une absence de NO désorbé à haute température (FIGURE 3.26c). Ces données suggèrent respectivement une très faible concentration en cobalt en extrême surface des échantillons 7*(4)–b et 7*(4), comme discuté dans la section 3.5.1, ainsi que l’absence éventuelle de site basique OH^- ou O^{2-} à leur surface. Cette dernière hypothèse est en accord avec la composition de surface $\text{Ca}_{8-x/2}(\text{PO}_4)_{4-x}(\text{HPO}_4)_{2+x}$ proposée pour le support 7* préparé à pH 6,5 et traité à 500 °C. La concentration surfacique en cobalt des échantillons préparés à partir du support 7* semble donc beaucoup plus faible par rapport à celle des échantillons préparés à partir du support 2* de SSA proche, malgré des pourcentages massiques ($\%(\text{Co})_d$) comparables (TABLEAU 3.2). Ce résultat conforte l’hypothèse de l’existence d’une couche hydratée à la surface du support 7*, absente du support 2*, qui favoriserait un dépôt du cobalt en subsurface par un mécanisme différent de celui d’échange. La différence de morphologie entre les supports 7* (plaquettes allongées) et 2* (petits bâtonnets) ne semble pas être à l’origine des différences de mécanismes de dépôt se produisant sur ces supports. Ceci semble plutôt être dû à l’existence ou non d’une couche superficielle non apatitique dérivant du précurseur OCP.

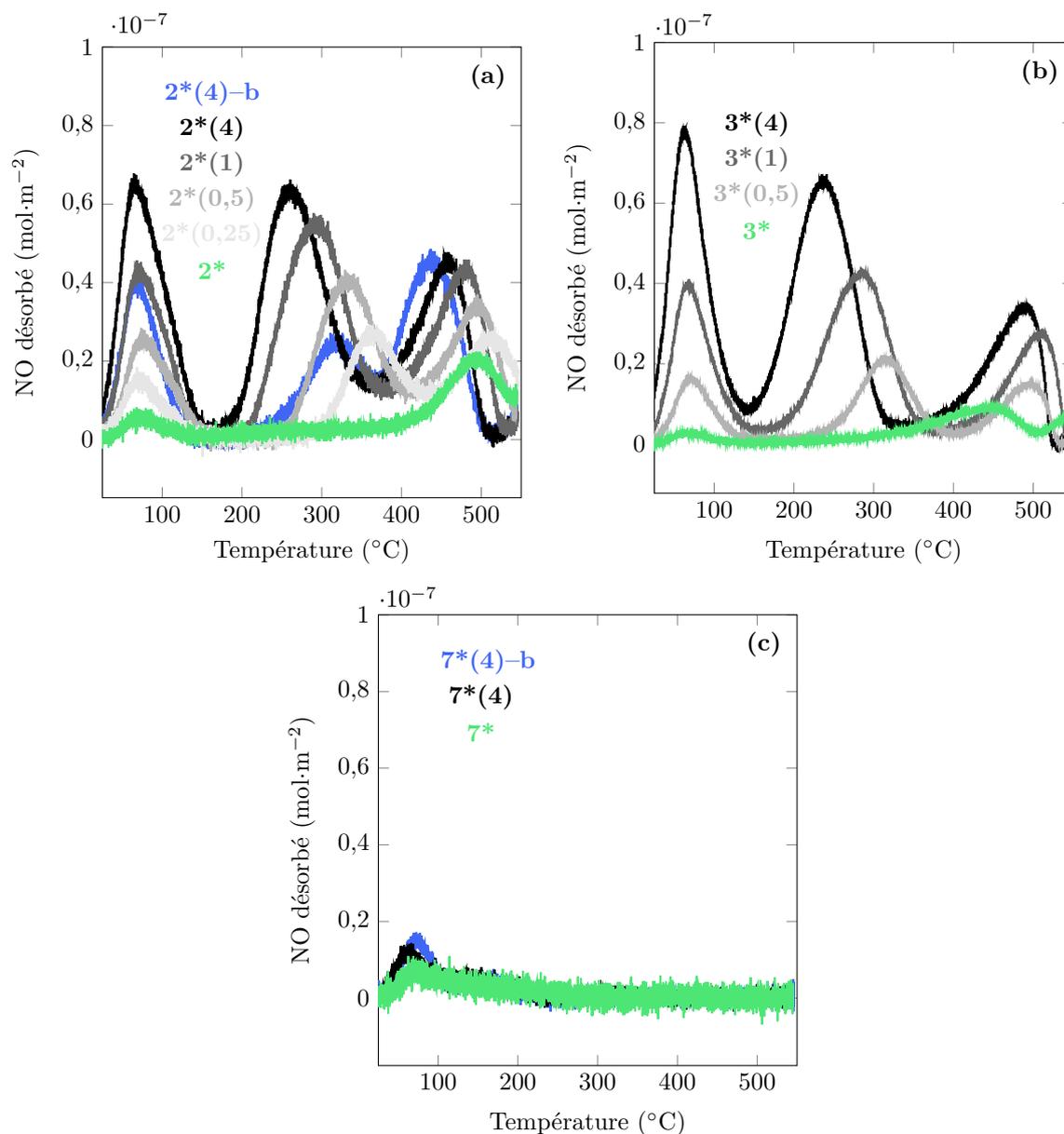


FIGURE 3.26 – Profils de désorption de NO en température programmée pour les échantillons issus des HAp 2* (a), 3* (b) et 7*(c). La grandeur rapportée en ordonnée correspond à la quantité de NO désorbée à une certaine température par unité de surface d'échantillon analysé et a été calculée suivant l'équation (3.9).

Pour l'échantillon $2^*(4)\text{-b}$ présentant une fraction de son cobalt sous la forme de nanoparticules d'oxyde Co_3O_4 , on peut observer une contribution à basse température relativement faible au regard du pourcentage massique de cobalt déposé sur cet échantillon ($\%m(\text{Co})_r = 1,13\%$) par rapport à l'échantillon $2^*(4)$ ($\%m(\text{Co})_r = 0,78\%$). Ce résultat semble cohérent avec la présence de cations cobalt inaccessibles pour la chimisorption de NO car au cœur des particules de Co_3O_4 .

Sur la base de ces profils, l'évolution de la quantité de NO désorbé à basse température $T_{\text{amb}}\text{-}150^{\circ}\text{C}$ peut être utilisée pour tracer une courbe de dosage du cobalt par NO-TPD en supposant que le cobalt déposé par échange est complètement disponible en surface pour l'adsorption de

NO pour les échantillons issus des HAp 2* et 3* modifiés en milieu modérément acide (FIGURE 3.27). Cette méthode de dosage est en effet possible dans nos conditions d'adsorption/désorption

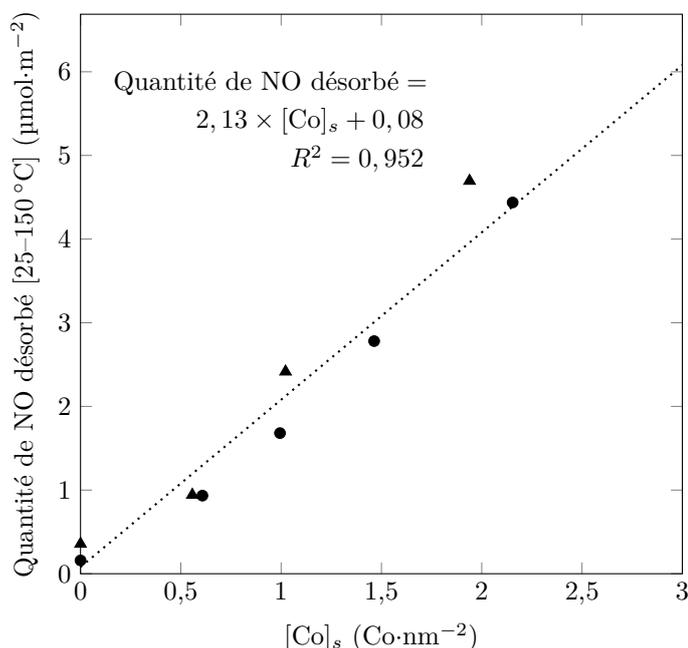


FIGURE 3.27 – Courbe d'étalonnage par NO-TPD obtenu à partir des échantillons d'HAp au cobalt issus de 2* (●) et 3* (▲). La ligne en pointillés est la droite modèle obtenue par régression linéaire.

d'après la discussion de la section 3.2.8.2. On peut observer sur cette figure que cette quantité de NO désorbé à basse température varie linéairement avec $[Co]_s$ et le modèle de régression linéaire appliqué aux points expérimentaux conduit à un coefficient de corrélation R^2 de 0,954. Pour affiner cette courbe de calibration, il pourrait être envisagé de préparer des échantillons supplémentaires avec d'autres teneurs en cobalt. Par rapport à la droite modèle, on peut remarquer que la répartition des points issus des échantillons 2*(0,25–2,00) et des échantillons 3*(0,50–2,00) n'est pas aléatoire. Cette observation peut être interprétée comme une influence des propriétés acido-basiques de surface, très légèrement différentes entre les supports 2* et 3* préparés à pH 9,0, sur la constante d'équilibre K^o d'adsorption de NO sur les sites acides de Lewis de ces HAp. En utilisant cette droite d'étalonnage pour les échantillons 2*(4)-b, 7*(4)-b et 7*(4), on estime respectivement des concentrations $[Co]_s$ de 1,05, 0,38 et 0,39 $Co \cdot nm^{-2}$. Les propriétés acido-basiques différentes du support 7* par rapport aux supports 2* et 3* peuvent néanmoins être à l'origine d'une incertitude importante sur les concentrations $[Co]_s$ des échantillons 7*(4)-b et 7*(4) déterminées de cette façon.

3.5.2.2 Désorption du NO suivi par spectroscopie IR : identification des sites d'adsorption

Afin de valider la possibilité de doser le cobalt présent en extrême surface des échantillons d'HAp (FIGURE 3.27) et de confirmer l'attribution des différentes contributions observées sur les profils de NO-TPD (FIGURE 3.26a, b), une analyse IR de l'adsorption et de la désorption thermiquement activée de NO sur les échantillons 3* et 3*(4) a été réalisée (section 3.2.9). Les expériences ont été réalisées sur les échantillons 3* et 3*(4) ayant une SSA élevée pour favoriser l'adsorption de NO d'après l'équilibre (3.10).

Le NO est une molécule sonde à la fois acide et base de Lewis au niveau de son atome d'azote (FIGURE 3.28) qui peut par conséquent s'adsorber sur des sites acides de Lewis mais aussi bases de Lewis. L'adsorption de NO sur l'échantillon 3* d'HAp entraîne l'apparition progressive de

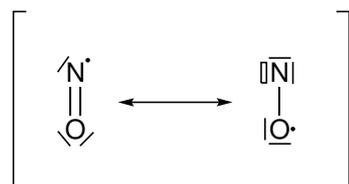


FIGURE 3.28 – Formes de résonance ou mésomères possibles pour la molécule de NO.

bandes d'absorption dans les régions allant de 1800 à 2000 cm^{-1} et de 1200 à 1600 cm^{-1} (FIGURE 3.29a). La région 1800–2000 cm^{-1} est attribuée à un mode d'élongation du NO chimisorbé sur un cation calcium de la surface. La région 1200–1600 cm^{-1} présentant de nombreuses bandes d'absorption, correspond à des modes d'élongation du NO chimisorbé sur des oxygènes basiques de la surface pouvant entraîner la formation d'espèces NO_x^{y-} telles que NO_2^{2-} [249]. Cette propriété de captation des NO_x par certains oxydes basiques comme BaO est, par ailleurs, utilisée environnementalement pour les piéger [250, 251]. L'HAp thermiquement activée en oxyhydroxyapatite à 500 °C présente des propriétés de captation des NO_x assez modérées cependant. Le NO interagit également avec la surface de l'HAp 3*(4) modifiée au cobalt. Au cours de l'adsorption, la contribution associée aux espèces NO_x^{y-} apparaît progressivement dans la région 1200–1600 cm^{-1} (FIGURE 3.29c), comme observée pour le support 3* (FIGURE 3.29a). L'adsorption du NO sur les sites acides de Lewis de la surface entraîne quant à elle la formation d'un massif d'absorption dans la région 1800–2000 cm^{-1} . Ce massif est plus complexe que celui observé dans le cas du support sans cobalt 3* en raison de la présence de sites acides de Lewis distincts, les cations Ca^{2+} et les cations Co^{2+} et éventuellement Co^{3+} . Le massif d'absorption correspond ainsi à une combinaison de modes de vibration des terminaisons Ca—NO (1900–1910 cm^{-1}), Co—NO (1900–1910 cm^{-1}) et Co(—NO)₂ (symétrique : 1780–1790 cm^{-1} ; antisymétrique : 1855–1865 cm^{-1}) [252–254]. Après 2 h d'adsorption, on peut remarquer que l'aire du massif d'absorption dans la région 1800–2000 cm^{-1} est plus importante dans le cas de l'échantillon 3*(4) que 3* (FIGURE 3.29a, c). Ce résultat souligne l'interaction thermodynamiquement plus favorisée entre le NO et les cations cobalt qu'entre le NO et les cations calcium.

Après traitements thermiques successifs sous vide de T_{amb} à 500 ou 600 °C, on observe pour les deux échantillons les tendances suivantes :

- Pour des températures de traitement inférieures ou égales à 150 °C, les contributions associées à l'interaction du NO sur les sites acides de Lewis dans la région 1800–2000 cm^{-1} disparaissent (FIGURE 3.29b, d) alors que celles associées à l'interaction du NO sur les sites basiques au sens de Lewis dans la région 1200–1600 cm^{-1} évoluent peu.
- Pour des températures de traitement supérieures à 150 °C, les contributions dans la région 1200–1600 cm^{-1} disparaissent progressivement avec l'élévation de la température.
- Pour l'échantillon 3* sans cobalt, la désorption du NO est totale après un traitement jusqu'à 600 °C (FIGURE 3.29b) contre 500 °C pour l'échantillon 3*(4) modifié au cobalt (FIGURE 3.29d).

Les deux premières observations semblent indiquer une interaction plus forte entre le NO et les oxygènes basiques de la surface par rapport à l'interaction entre le NO et les cations acides de la surface. Au regard des profils de NO-TPD (FIGURE 3.26b), on peut ainsi proposer que la contribution à basses températures T_{amb} –150 °C correspond au NO désorbé essentiellement des sites Co—NO et Co(—NO)₂ et que les contributions à hautes températures 150–425 et

375–550 °C correspondent à la désorption du NO en interaction avec les sites basiques de l'HAp (NO_x^{y-}).

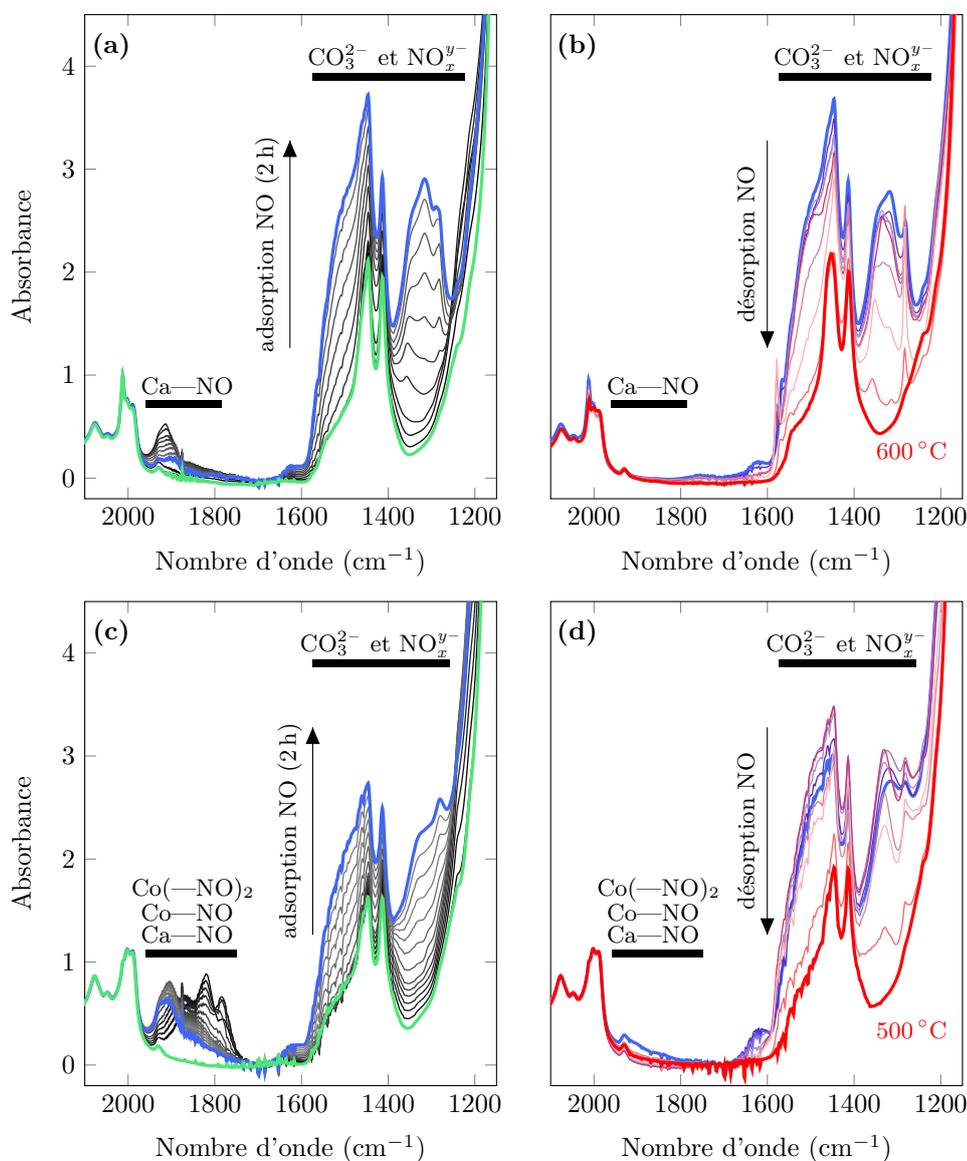


FIGURE 3.29 – Suivi IR de l'adsorption de NO (10 Torr) à température ambiante sur les échantillons 3* sans cobalt (a) et 3*(4) modifié au cobalt (c). Les spectres verts/bleus sont ceux avant/après les 2 h d'adsorption. Suivi IR de la désorption de NO des échantillons 3* (b) et 3*(4) (d) en fonction de la température, de T_{amb} (bleu) à 500 ou 600 °C (rouge).

Le NO apparaît ainsi comme une sonde de l'acidité et de la basicité de la surface des (hydr)oxydes métalliques. L'étude par FTIR permet de valider l'approche quantitative développée par NO-TPD pour doser la concentration surfacique en sites acides de Lewis (section 3.5.2.1). La complexité du massif d'absorption associé à la chimisorption du NO sur les sites basiques dans la région 1200–1600 cm^{-1} rend cependant plus difficile la quantification d'un site d'adsorption basique de nature donnée, les groupements oxydes et hydroxydes pourraient éventuellement être tous les deux impliqués.

3.5.3 Activité en phase gazeuse : test de conversion du 2-méthylbut-3-yn-2-ol

Pour la réaction de conversion du MBOH suivant les voies basique et acide indiquées en FIGURE 2.15, l'incorporation de cobalt par dépôt en excès de solution ne modifie pas la sélectivité des supports 2*, 3* et 7* mais légèrement leur activité catalytique basique. Ceci n'est pas surprenant au vu de l'implication de ces derniers en tant qu'acides de Lewis dans le mécanisme de conversion du MBOH (centre A, section 2.3.4.4). Ainsi, comme discuté en section 2.3.4.4 du Chapitre 2, les échantillons d'HAp modifiée au cobalt issus de 2* et 3* présentent une sélectivité vers la voie basique S_b de 100 % (FIGURE 3.30a, b). Le dépôt de cobalt par échange surfacique a un effet bénéfique sur la conversion du MBOH, pour des pourcentages massiques de cobalt déposés ($\%m(\text{Co})_d$) plutôt faibles. Ce résultat suggère :

- soit une influence bénéfique des propriétés acide de Lewis des cations cobalt déposés à la surface de l'HAp pouvant éventuellement mieux stabiliser la base conjuguée du MBOH formée intermédiairement au cours du mécanisme que les cations calcium (augmentation du paramètre K_1 dans l'équation (2.24)) ;
- soit une influence bénéfique des cations cobalt sur l'activation à 500 °C des groupements hydroxydes (augmentation du paramètre $[AB]_0$ dans l'équation (2.24)).
- soit une influence bénéfique des cations cobalt déposés à la surface de l'HAp pouvant éventuellement favoriser davantage la désorption de l'intermédiaire alcoolate que les cations calcium (augmentation du paramètre k_2 dans l'équation (2.24)). Cette dernière hypothèse semble cependant peu probable au vu des résultats de NO-TPD montrant une interaction acide/base de Lewis plus forte entre le cobalt et le NO qu'entre le calcium et le NO.

Au delà d'un certain pourcentage massique en cobalt déposé, l'activité de l'HAp au cobalt diminue. Ceci pourrait indiquer que le cobalt a un effet néfaste sur la désorption de l'acétone et de l'acétylène (diminution du paramètre k_2 dans l'équation (2.24)). Pour la modification de l'HAp par le cobalt, deux effets antagonistes semblent finalement intervenir dans la conversion du MBOH par ces matériaux, l'un bénéfique prépondérant pour de faibles teneurs en cobalt et l'autre néfaste prépondérant pour des teneurs élevées. L'activité basique plus élevée des échantillons issus de l'HAp 3* ($88 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) que des échantillons issus de l'HAp 2* ($37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) s'explique en raison de la différence de SSA de ces supports, comme discuté dans la section 2.3.4.4 du Chapitre 2. Des expériences complémentaires en diminuant le temps de passage pourraient être intéressantes à mener sur les échantillons 3*(0,5–4) présentant des conversions en MBOH très élevées dans les conditions d'analyse mises en place dans ce travail (problèmes de limitations diffusionnelles). Ces expériences permettraient de comparer plus précisément l'activité basique des échantillons déposés issus des HAp 2* et 3*.

Pour l'échantillon 2*(0,8)–b préparé avec basification préalable de la solution de dépôt, on peut noter une activité basique supérieure à celle de l'échantillon 2*(4) présentant un pourcentage massique en cobalt déposé $\%m(\text{Co})_d$ proche (TABLEAU 3.3). Cette augmentation de la basicité pourrait provenir de :

- l'influence bénéfique des nanoparticules d'oxyde Co_3O_4 à la surface des particules d'HAp de l'échantillon 2*(0,8)–b ;
- l'influence bénéfique du dépôt en milieu basique avec une restructuration importante de la surface déficiente en cations (augmentation du paramètre $[AB]_0$ dans l'équation (2.24)).

Les échantillons 7*(4) et 7*(4)–b issus de l'HAp 7*, inactive pour la conversion du MBOH à 140 °C, présentent une très légère activité basique initiale dans les conditions d'analyse. Ces activités demeurent tout de même négligeables devant celles observées pour les échantillons issus

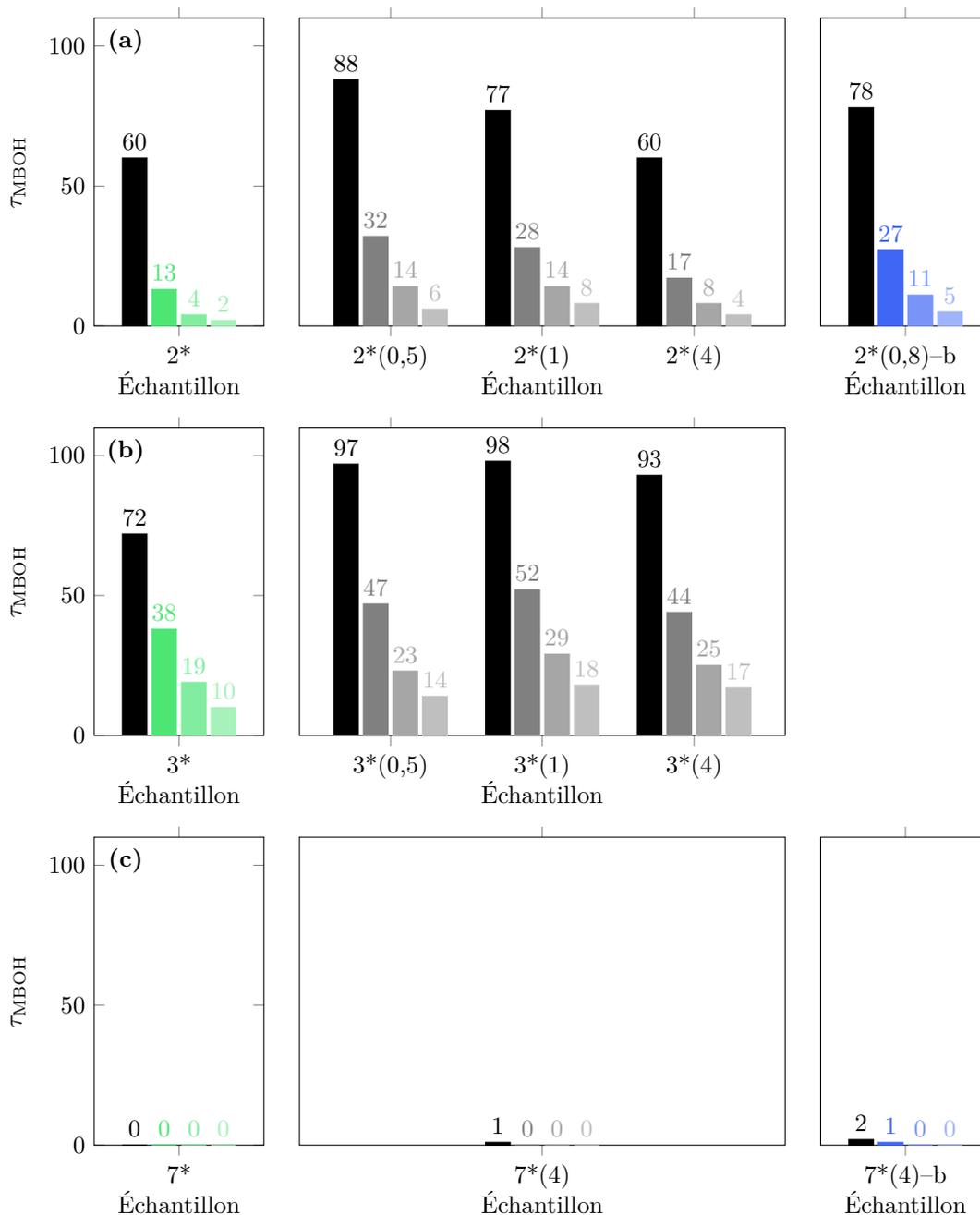
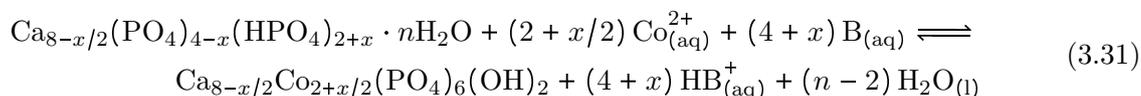


FIGURE 3.30 – Taux de conversion en MBOH τ_{MBOH} à 140 °C initial (noir), après 1 h (couleur foncée), 2 h (couleur normale) et 3 h de réaction (couleur claire) pour les échantillons modifiés au cobalt issus des supports 2*, 3* et 7* (sélectivité S_b de 100 % pour la voie basique lorsque $\tau_{\text{MBOH}} \neq 0\%$). Paramètres de mesure : masse de catalyseur (20,0 mg), débit volumique ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). La procédure de dépôt modifie très peu la SSA des échantillons d'HAp au cobalt qui reste proche de celles des supports.

des supports 2* et 3*. Les dépôts par dissolution/reprécipitation, selon par exemple :



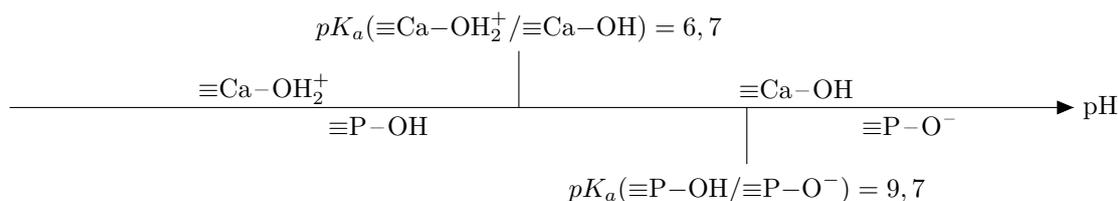
ne permettent pas d’enrichir significativement la surface de l’HAp 7* en groupements hydroxyde, même pour l’échantillon 7*(4)–b préparé en milieu modérément basique. Pour favoriser davantage la réactivité basique de ce support, on pourrait envisager de favoriser l’équilibre de dépôt (3.31) dans le sens direct *via* notamment l’emploi d’une base forte comme la soude. L’emploi d’une température élevée de dépôt pourrait également permettre d’accélérer le processus. Ces conditions n’ont pas été testées dans le cadre de cette thèse.

3.6 Conclusion

La synthèse de la phase d’HAp modifiée au cobalt a été étudiée par dépôt en excès de solution. Certains paramètres de synthèse (quantité de cobalt introduit en solution, temps de dépôt et pH de dépôt) ont été modulés afin (i) de modifier l’environnement des cations cobalt déposés et (ii) d’identifier les mécanismes de dépôt de ces derniers à la surface des HAp 2* (petits bâtonnets, Ca/P 1,75 et SSA $38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 3* (petites aiguilles, Ca/P 1,68 et SSA $91 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et 7* (plaquettes allongées, Ca/P 1,57 et SSA $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Les résultats principaux suivants ont été obtenus :

- L’augmentation du pourcentage massique de cobalt cible à déposer sur l’HAp permet d’augmenter le pourcentage massique déposé (XRF). Le pourcentage déposé est toujours inférieur à celui ciblé pour des raisons cinétique et thermodynamique.
- L’augmentation du temps de dépôt permet d’augmenter très modérément le pourcentage massique déposé en laissant plus de temps au système pour atteindre son état d’équilibre de dépôt (XRF). Une heure de dépôt permet de déposer la majorité des atomes de cobalt pouvant thermodynamiquement s’échanger à la surface de l’HAp.
- La concentration surfacique en cobalt déposé par échange à la surface des supports d’HAp 2* et 3* va de $0,56$ à $2,15 \text{ Co} \cdot \text{nm}^{-2}$.
- Un pH modérément acide favorise un mécanisme d’échange sur les supports 2* et 3* ayant une composition de surface apatitique proposée $\text{Ca}_{9-x/2}(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{HPO}_4)_{x+y}(\text{OH})_y \cdot (n-y)\text{H}_2\text{O}$ (ICP). Un mécanisme de dissolution/reprécipitation sans restructuration de la surface est quant à lui observé pour le support 7* ayant une composition de surface non apatitique proposée $\text{Ca}_{8-x/2}(\text{PO}_4)_{4-x}(\text{HPO}_4)_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ICP).
- Un pH modérément basique entraîne l’implication supplémentaire d’un mécanisme de complexation ou de SEA sur les supports 2* et 3* et de dissolution/reprécipitation avec restructuration de la surface pour le support 7* (ICP).
- Les espèces du cobalt complexées ou en SEA à la surface de l’HAp sont moins stables thermiquement que celles échangées (spectroscopie Raman et TEM).
- La basification de la solution de dépôt par de l’ammoniaque pourrait éventuellement favoriser l’oxydation des cations Co^{2+} en cations Co^{3+} par le dioxygène dissous (spectroscopie UV-Vis).

Pour expliquer ces résultats, l’influence de l’état de surface a été prise en compte. En particulier, comme discuté dans le Chapitre 2, la surface des HAp 2*, 3* et 7* est composée de terminaisons appartenant à deux couples acido-basiques dont le diagramme de prédominance en fonction du pH de la solution de dépôt à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ est rappelé ci-dessous :



En milieu modérément acide ($\text{pH} < 6,7$), la surface de l'HAp est principalement composée de terminaisons $\equiv\text{Ca}-\text{OH}_2^+$ et $\equiv\text{P}-\text{OH}$ qui sont respectivement plus labiles et moins nucléophiles et basiques que leurs bases conjuguées respectives. Ces propriétés des terminaisons de l'HAp en milieu acide permettent ainsi d'expliquer que les mécanismes de substitution cationique (échange et dissolution/reprécipitation) soient favorables devant ceux de complexation et de SEA. En milieu plus basique, les terminaisons $\equiv\text{Ca}-\text{OH}_2^+$ et $\equiv\text{P}-\text{OH}$ ont tendance à se déprotoner et les groupements superficiels de l'HAp se retrouvent être beaucoup moins labiles mais beaucoup plus nucléophiles et basiques. Un tel milieu est ainsi plus propice au dépôt du cobalt par complexation ou par SEA que par échange ou par dissolution/reprécipitation.

La terminaison de surface de l'HAp sans défaut HPO_4^{2-} et CO_3^- échangée au cobalt a été étudiée par DFT. Deux terminaisons ont été indentifiées dont seule la plus stable expose des groupements HO^- en surface. Il a été montré pour cette terminaison riche en hydroxydes, qu'une substitution préférentielle des sites Ca(I) est thermodynamiquement attendue pour des concentrations surfaciques en cobalt allant jusqu'à $1,54 \text{ Co}\cdot\text{nm}^{-2}$ suivie d'une substitution des sites Ca(II) pour concentrations surfaciques comprises entre $1,54 \text{ Co}\cdot\text{nm}^{-2}$ et $6,17 \text{ Co}\cdot\text{nm}^{-2}$. La concentration surfacique des échantillons d'HAp échangés au cobalt n'excédant pas $3,08 \text{ Co}\cdot\text{nm}^{-2}$, on peut penser d'après la modélisation DFT que seulement un des trois atomes de calcium Ca(II) formant des triangles autour des groupements hydroxyde puisse être occupé par un atome de cobalt.

La spectroscopie de RMN a permis de mettre en avant deux environnements du cobalt distincts associés à des atomes de cobalt en position d'échange ou complexé/en SEA à la surface de l'HAp, en fonction des conditions de pH. Ces résultats permettent de conforter les résultats mécanistiques autour du dépôt et montre l'intérêt de la sensibilité de la spectroscopie de RMN pour la détection de sites de dépôt distincts lors de la préparation d'un catalyseur à base de cobalt paramagnétique. Après traitement thermique à 500°C , les sites de cobalt en substitution du calcium sont stables contrairement aux sites complexés ou en SEA. Ces derniers sont mobiles à hautes températures et s'agrègent pour former des nanoparticules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 . Ces différents environnements du cobalt sont intéressants à étudier en catalyse hétérogène d'oxydoréduction pour établir des relations structure/activité pour l'HAp au cobalt (Chapitre 5).

En vue d'une telle application en catalyse hétérogène, la surface des échantillons d'HAp au cobalt a été étudiée quantitativement par XPS et NO-TPD. Pour les échantillons issus des supports 2* et 3*, préparés sans basification préalable, ces deux techniques ont permis de confirmer la présence de cobalt à la surface des supports d'HAp. La synthèse d'échantillons échangés avec des teneurs variées en cobalt a quant à elle permis d'établir une courbe de dosage permettant de déterminer la concentration en cobalt surfacique par NO-TPD. En particulier, cette méthode de dosage par NO-TPD est pour la première fois discutée et validée pour la quantification de sites acide de Lewis et pourrait probablement être adaptée à l'étude d'autres matériaux et métaux. La spectroscopie IR *in situ* couplée à l'adsorption/désorption de NO a permis, en parallèle, de mettre en avant l'aptitude de la NO-TPD à quantifier des sites acides mais aussi bases de Lewis. Cette technique, utilisée pour doser le cobalt à la surface des échantillons d'HAp précipités en présence de cobalt (Chapitre 4), présente plus largement un intérêt dans le domaine de la catalyse hétérogène où la quantification des sites actifs des phases actives est souvent difficile.

Précipitation de l’HAp modifiée au cobalt

Ce chapitre s’intéresse à l’étude de la précipitation de l’HAp substituée au cobalt comme voie de synthèse alternative à celle de dépôt détaillée dans le Chapitre 3. En particulier, si le cobalt a pu être déposé principalement en surface des HAps 2*, 3* et 7* par dépôt en excès de solution, le procédé de précipitation discuté dans ce chapitre permet également de l’incorporer à cœur. La précipitation de l’HAp modifiée au cobalt est discutée sur la base d’un court rapport bibliographique présentant les conditions de synthèse discutées dans la littérature et leur impact sur les caractéristiques structurales et texturales de ce matériau. Un intérêt particulier est porté sur le site de substitution préférentiel du cobalt au sein de la structure apatitique. Comme pour les échantillons du Chapitre 3, les propriétés physico-chimiques des matériaux du Chapitre 4 sont étudiées en s’intéressant tout particulièrement à celles de surface.

4.1 Rapport bibliographique

4.1.1 Précipitation de l’HAp modifiée par le cobalt : influence des paramètres de synthèse

Quelques travaux ont été rapportés concernant la précipitation de l’HAp modifiée au cobalt. Veselinović *et al.* ont étudié par exemple l’influence de conditions hydrothermales (2 MPa et 200 °C) sur l’incorporation du cobalt dans la structure apatitique pour des structures cibles $\text{Co}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dans une gamme de x allant de 0,05 à 2,0 [255]. Ce paramètre x est proportionnel au taux de substitution en cobalt $\frac{\text{Co}}{\text{Ca}+\text{Co}}$ et sera donc par la suite appelé « taux en cobalt » :

$$x = 10 \times \frac{\text{Co}}{\text{Ca} + \text{Co}} \quad (4.1)$$

Les différentes suspensions ont été préparées dans des conditions ambiantes par ajout d’une solution de calcium et d’une solution de cobalt dans une troisième solution d’anions phosphate basifiée par de l’ammoniaque. Elles ont ensuite été traitées dans les conditions hydrothermales décrites ci-dessus pendant 8 h. Suivant cette procédure, les auteurs mentionnent différents résultats clefs :

- La concentration maximale de cobalt pouvant être incorporée correspond à une valeur de x d’environ 1,15–1,17.
- Les paramètres de maille c et $a = b$ diminuent avec l’augmentation du taux en cobalt x en accord avec le rayon ionique plus faible du cobalt Co^{2+} (76 pm) par rapport à celui du calcium Ca^{2+} (99 pm).
- La taille moyenne des cristallites diminue avec le taux en cobalt x .

- L’augmentation du taux en cobalt x entraîne la formation de cristallites dont la croissance est de moins en moins favorisée suivant l’axe cristallographique c .

D’autre part, Robertson a rapporté des observations relativement proches pour l’HAp au cobalt précipitée en réacteur ouvert à 85 °C et $\text{pH} > 9$ *via* l’ajout au goutte à goutte d’une solution de calcium et de cobalt dans un réacteur contenant une solution d’anions phosphate (voie $\text{Ca} + \text{Co} \rightarrow \text{P}$) suivi d’une étape de maturation de 2 h [256]. Des tendances similaires ont également été mentionnées plus récemment par Kramer *et al.* pour une précipitation suivant la voie $\text{Co} + \text{P} \rightarrow \text{Ca}$ à 75 °C en milieu basique [195].

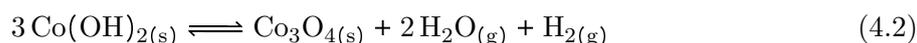
4.1.2 Environnement préférentiel des cations divalents au sein de la structure apatitique

Si le cobalt est mentionné comme étant généralement inséré dans la structure apatitique en substitution du calcium, il peut être intéressant de comparer l’occupation des sites Ca(I) et Ca(II) (section 1.1.1, FIGURE 1.2). Dans la structure apatitique, le site Ca(I) présente un environnement octaédrique déformé avec des distances $\text{Ca(I)}\text{--O}$ inférieures à 2,5 Å (distance moyenne 2,43 Å, TABLEAU 3.4). Le site Ca(II) présente quant à lui un environnement tétraédrique déformé avec des distances $\text{Ca(II)}\text{--O}$ inférieures à 2,4 Å (distance moyenne 2,36 Å, TABLEAU 3.4). Les groupements hydroxyde de la structure apatitique se trouvent uniquement dans la sphère de coordination des sites Ca(II) . Par spectroscopie UV–Vis, Robertson indique que « la faible taille des domaines de cohérence ne permet pas de mener à bien une l’analyse structurale fine permettant de statuer précisément sur la position du cobalt dans la maille ainsi que la nature et la symétrie de son environnement » [256]. Par affinements de structure par la méthode de Rietveld, Veselinović *et al.* rapporte une occupation préférentielle des sites Ca(II) formant des triangles autour des colonnes d’hydroxydes (FIGURE 1.2) [255]. La stabilisation plus importante en site Ca(II) des cations divalents de plus petit rayon ionique que celui du calcium a également été prédite dans le cas du manganèse [257], du magnésium [258] et d’autres métaux [259] par des études de modélisation basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces résultats expérimentaux et théoriques semblent pouvoir être attribués à la plus petite taille de la sphère de coordination du site Ca(II) par rapport à celle du site Ca(I) (TABLEAU 3.4), permettant ainsi de mieux stabiliser des cations de petites tailles et à la flexibilité qu’offrent les canaux apatitiques.

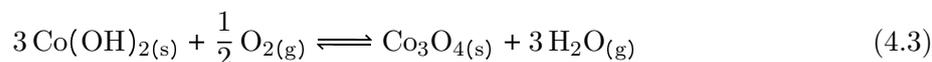
4.1.3 Stabilité thermique des composés du cobalt

En plus de son environnement, le degré d’oxydation du cobalt peut également avoir une influence sur ses propriétés oxydantes. Le cobalt est généralement présent dans les solides ioniques aux degrés d’oxydation +II et/ou +III. Si le sel de nitrate de cobalt (II) ($\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a été utilisé pour l’incorporation du cobalt dans l’HAp, la stabilité de son degré d’oxydation +II à température élevée et sous flux neutre ou oxydant peut être questionnée.

Il a été montré en 1980 que la décomposition thermique sous vide de différents précurseurs du cobalt (II) comme Co(OH)_2 est initiée par la formation de cobalt (III) [260] suivant l’équilibre :



Cette oxydation est accompagnée de la réduction des protons des groupements hydroxyde. Une telle réaction est décrite dans le cas de l’hydroxyde de fer (II) sous le nom de « réaction de Schikorr » [261] mais semble thermodynamiquement moins favorisée dans le cas de l’hydroxyde de cobalt. Sous air, *i.e.* en présence de dioxygène, la formation de l’oxyde de cobalt Co_3O_4 selon l’équilibre :

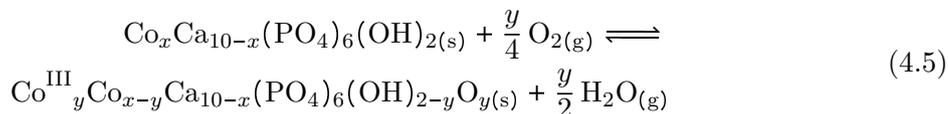


est thermodynamiquement plus favorable que sous vide car le dioxygène est un meilleur oxydant que les protons de la structure de l'hydroxyde de cobalt. Cette décomposition est décrite dans la littérature comme intervenant dès 165 °C [262]. La formation thermiquement activée de cation Co^{3+} a également été montrée par Iton *et al.* ainsi que par Kraushaar-Czarnetzki *et al.* dans le cas des aluminophosphates au cobalt (II) (CoAPOS) traités à 550 °C sous air [240, 263]. Les auteurs décrivent, sur la base de mesures par spectroscopies UV-Vis et de résonance paramagnétique électronique (RPE), l'oxydation de certains cations Co^{2+} en cations Co^{3+} stabilisés dans la structure aluminophosphatée. Dans le cas des HAp au cobalt, Renaudin *et al.* mentionnent la possibilité de former une solution solide d'oxyhydroxyapatite au cobalt (III) ($\text{Co}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$) par traitement thermique d'une HAp au cobalt (II) ($\text{Co}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) [264]. Robertson décrit quant à lui la formation d'oxyde de cobalt Co_3O_4 dès 500 °C par traitement thermique d'HAp au cobalt dans un four tubulaire sous air se traduisant par un noircissement des poudres initialement bleutées [256].

Dans notre cas, les prétraitements thermiques sont réalisés sous atmosphère anaérobie d'argon (section 2.3.1.2) qui pourrait limiter l'oxydation du cobalt et son expulsion potentielle de la structure apatitique. La présence de groupements hydroxyde et hydrogénophosphate possédant des protons réductibles permet cependant d'envisager une oxydation intraparticulaire du même type que celle décrite par l'équation (4.2) :



Avant la réaction catalytique de DO, discutée dans le Chapitre 5, les échantillons d'HAp au cobalt sont prétraités en présence de dioxygène, réactif du processus d'oxydation des alcanes légers. Ce prétraitement pourrait favoriser l'oxydation du cobalt et son éventuelle expulsion potentielle de la structure apatitique. Une réaction du même type que celle décrite par l'équation (4.3) pourrait également être envisagée avec la formation d'une solution solide d'oxyhydroxyapatite au cobalt (III) suivant :



4.2 Matériels et méthodes

4.2.1 Synthèse des matériaux

La précipitation de l'HAp au cobalt a été réalisée suivant un protocole proche de ceux discutés dans les Chapitres 1 et 2 (sections 1.2.2.1 et 2.2.2.1). Deux voies de synthèse ont été envisagées en fonction de l'ordre d'introduction des ions précurseurs dans le réacteur ($\text{Ca} + \text{Co} \rightarrow \text{P}$ et $\text{P} \rightarrow \text{Ca} + \text{Co}$). Les solutions de calcium et de cobalt ont été préparées par dissolution des sels $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de sorte à conserver un rapport $(\text{Ca} + \text{Co})/\text{P}$ de 1,67 et une concentration initiale en cations $[\text{Ca}^{2+}]_0 + [\text{Co}^{2+}]_0 = 0,22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (200 mL). La solution d'anions phosphate a été choisie identique à celle utilisée dans le Chapitre 1 pour la synthèse des HAp ($[\text{P}]_0 = 0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 mL). Les paramètres de synthèse comme le pH et la concentration en cobalt initiale utilisés pour la synthèse des CaPs au cobalt sont rassemblés dans le TABLEAU 4.1. Les synthèses ont été réalisées dans un réacteur de 500 mL, à 80 °C avec une vitesse d'ajout de $2,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et la mise en place d'une étape de maturation de 2 h, sauf indication contraire. Les échantillons synthétisés sont référencés en fonction du pH et de la voie de synthèse utilisée d'après le TABLEAU 1.6 du Chapitre 1 et du taux en cobalt cible indiqué entre parenthèses.

TABLEAU 4.1 – Description des paramètres opératoires employés pour la précipitation des CaPs au cobalt en réacteur de 500 mL avec $[\text{Ca}^{2+}]_0$ et $[\text{Co}^{2+}]_0$ les concentrations en calcium et en cobalt dans la solution Ca + Co.

Réf.	pH	Voie de synthèse	$[\text{Ca}^{2+}]_0$ (mol·L ⁻¹)	$[\text{Co}^{2+}]_0$ (mol·L ⁻¹)
2(1,00)	9,0	P → Ca + Co	0,195	0,022
3(0,20)			0,213	0,004
3(0,50)			0,206	0,011
3(0,75)			0,202	0,017
3(1,00)		Ca + Co → P	0,195	0,022
3(1,27)			0,189	0,027
3(1,50)			0,184	0,033
3(2,00)			0,172	0,044
5(1,00)	6,5	P → Ca + Co	0,195	0,022
5(1,00)-c ^a			0,195	0,022
7(1,00)		Ca + Co → P	0,195	0,022
7(1,00)-c ^a			0,195	0,022
CoP			Co → P	–

^a Les échantillons ont été précipités dans des conditions favorisant un contrôle cinétique (-c) comme discuté dans le Chapitre 2 en section 2.2.4.2, *i.e.* avec une vitesse d’ajout rapide de 50 mL·min⁻¹ et en l’absence d’une étape de maturation de 2h.

4.2.2 Calculs thermodynamiques de chimie des solutions assistés par ordinateur

Les calculs thermodynamiques relatifs aux solutions aqueuses complexes contenant des espèces phosphatées, des cations calcium et cobalt, de l’ammoniaque, etc. ont été réalisés à l’aide du logiciel Phreeqc (v3, USGS). Ce logiciel permet, à partir de la composition d’un système initial, de converger vers un état d’équilibre en considérant différentes réactions acido-basiques, de complexation et d’oxydoréduction dont les constantes d’équilibre sont issues de la base de données minteq.v4. Dans notre cas, la spéciation du cobalt dans la solution Co + Ca utilisée pour la voie de synthèse P → Ca + Co à pH 6,5 et 9,0 a été déterminée en fonction du pH à 25 °C. Les concentrations utilisées sont celles ayant permis de synthétiser les échantillons 3(1,00) et 7(1,00), *i.e.* $[\text{Ca}^{2+}]_0 = 0,195 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,022 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (TABLEAU 4.1). Les concentrations en NH₃ utilisées dans le logiciel Phreeqc sont celles ayant permis d’amener la solution Ca + Co à pH 10 ou 6,5, soit environ 0,5 ou 0,005 mol·L⁻¹ pour la synthèse respective des échantillons 3(1,00) et 7(1,00). Les calculs ont été menés en supposant l’absence de dioxygène dissous en accord avec la mise en place d’une atmosphère de N₂ lors des synthèses. Le logiciel permet de fixer le pH d’équilibre en faisant des ajouts numériques d’acide ou de base, sans dilution.

4.2.3 Calculs thermodynamiques par DFT

Comme pour le Chapitre 3 (section 3.2.7), les calculs DFT du Chapitre 4 ont été réalisés par Dalil Brouri (LRS). Une structure optimisée du cœur de l’HAp a été construite en se basant sur sa structure hexagonale de groupe d’espace P6₃/m (*Crystallographic Information File* (CIF)

4317043 de la base de données *Crystallography Open Database* (COD) [165]). Cette structure correspond à une super maille $\text{Ca}_{40}(\text{PO}_4)_{24}(\text{OH})_8$ ($a \times b \times c = 2 \times 1 \times 2$) dans laquelle les groupements hydroxydes des canaux ont arbitrairement été orientés suivant la même direction "up" (FIGURES 1.2) pour abaisser la complexité du système et gagner en temps de calcul. La substitution des 40 atomes de calcium par des atomes de cobalt a été étudiée sur la super maille optimisée par DFT *via* la relaxation de sa géométrie et de ses paramètres de maille.

Les calculs DFT ont été réalisés grâce au programme VASP (*Vienna ab initio simulation package*, version 5.4.1) en utilisant les fonctionnelles de PBE pour les potentiels atomiques dans l’approximation du gradient conjugué et des conditions aux limites périodiques [265]. L’énergie de coupure pour les ondes planes a été fixée à 400 eV et une limite de convergence des boucles électroniques a été fixée à 10^{-5} eV. L’échantillonnage dans l’espace réciproque centré sur le point Γ a été effectué de manière automatique. Les configurations initiales et optimisées après calcul ont été visualisées en utilisant le programme VESTA (*Visualization for electronic and structure analysis*).

4.2.4 Spectroscopie IR

Les spectres par DRIFT des échantillons d’HAp précipitée en présence de cobalt ont été enregistrés à différentes températures suivant le protocole décrit dans la section 2.2.2.4 du Chapitre 2.

4.3 Précipitation de l’HAp au cobalt dans l’eau

4.3.1 Identification des CaPs au cobalt

Les échantillons précipités dans des conditions favorisant un contrôle thermodynamique ont été dans un premier temps analysés par DRX afin d’identifier leur nature en fonction des paramètres de synthèse employés (TABLEAU 4.1). Ces paramètres ont été choisis pour être proches de ceux mis en place pour la synthèse des HAp 2, 3, 5 et 7 du Chapitre 1 (TABLEAU 1.6), avec une étape de maturation additionnelle, afin de favoriser la formation de l’HAp au cobalt. Pour les échantillons préparés à pH 9,0, on récupère à la fin de l’étape de maturation des précipités de couleur différente en fonction de la voie de synthèse employée $\text{P} \rightarrow \text{Ca} + \text{Co}$ (marron) ou $\text{Ca} + \text{Co} \rightarrow \text{P}$ (rose) (FIGURE 4.1). Ces observations indiquent un environnement du cobalt différent en fonction de l’ordre d’introduction des ions précurseurs dans le réacteur. Les diffractogrammes des échantillons 2(1,00) et 3(0,20–2,00) présentent cependant uniquement les raies de diffraction caractéristiques de la phase d’HAp (FIGURES 4.2a et c). Ils ne permettent donc pas de rendre compte de cette différence de couleur par la présence d’une autre phase cristalline au cobalt que l’HAp modifiée. Pour les échantillons synthétisés suivant la voie $\text{Ca} + \text{Co} \rightarrow \text{P}$, on peut néanmoins remarquer une influence de la quantité de cobalt cible sur la position de la raie de diffraction vers $25,90^\circ$, caractéristique des plans (002) de l’HAp (FIGURE 4.2d). Ce décalage à plus grands angles, non observé dans le cas des dépôts du Chapitre 3 (FIGURE 3.11), indique la formation d’une solution solide $\text{Co}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ de couleur rose avec incorporation du cobalt dans toute la structure cristalline de l’HAp et non seulement en surface. Ce décalage croissant avec la quantité de cobalt cible indique une contraction de la maille suivant l’axe cristallographique c qui peut s’expliquer par le rayon ionique plus faible du cation Co^{2+} (78 pm) par rapport à celui du cation Ca^{2+} (99 pm). Le décalage de cette raie de diffraction n’est en revanche pas observé dans le cas de l’échantillon 2(1,00), ce qui suggère que le cobalt n’ait pas ou peu été incorporé dans la structure apatitique mais aurait plutôt précipité sous une autre forme de couleur marron, éventuellement amorphe ou nanométrique et donc difficile à observer par DRX (FIGURE 4.2b).

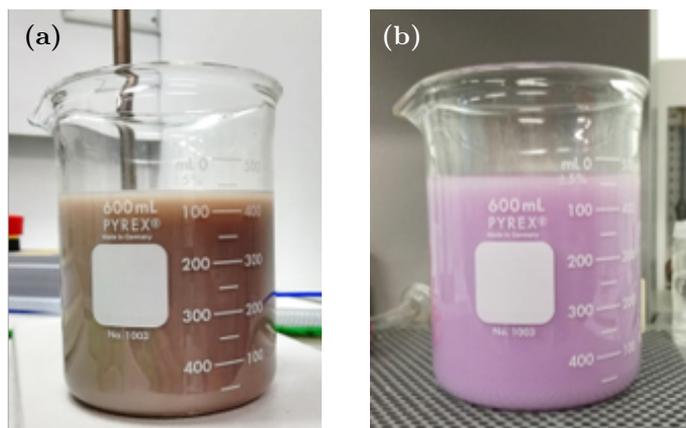


FIGURE 4.1 – Contenu du réacteur à la fin de l'étape de maturation lors de la synthèse des échantillons 2(1,00) préparé suivant la voie $P \rightarrow Ca + Co$ à pH 9,0 (a) et 3(1,00) suivant la voie inverse au même pH (b). Le contenu élémentaire des deux réacteurs est le même mais la différence de couleur indique des différences de composition pouvant s'expliquer par le fait que l'un de ces systèmes est à l'équilibre et l'autre non.

Pour les échantillons 5(1,00) et 7(1,00) préparés à pH 6,5, la phase d'HAp au cobalt est formée suivant les deux voies de synthèse comme en atteste leur diffractogramme avec le décalage à plus hauts angles de la raie de diffraction (002) (FIGURE 4.3a, b). La comparaison de la position de cette raie de diffraction entre l'échantillon 3(1,00) préparé à pH 9,0 ($26,025^\circ$) et l'échantillon 7(1,00) préparé à pH 6,5 ($26,145^\circ$) suivant la même voie de synthèse, suggère qu'une quantité plus importante de cobalt a été incorporée à pH 6,5, en accord avec la composition chimique de ces échantillons discutée dans la section suivante (TABLEAU 4.2). Ceci suggère une influence des paramètres de synthèse sur le mécanisme de précipitation de l'HAp au cobalt. En l'absence de calcium, l'ajout de la solution de cobalt dans le réacteur contenant celle d'anions phosphate a conduit à la formation d'un phosphate de cobalt d'ammonium ($CoPO_4NH_4 \cdot H_2O$, FIGURE 4.3a).

4.3.2 Spéciation du contenu de la solution dans le réacteur avant l'étape d'ajout

Afin d'apprécier les observations colorimétriques et de DRX discutées ci-dessus, la spéciation de la solution $Ca + Co$ initialement contenue dans le réacteur a été réalisée à l'aide du logiciel Phreeqc suivant la procédure discutée en section 4.2.2. Pour la voie $P \rightarrow Ca + Co$ à pH 9,0, le réacteur contenant initialement la solution $Ca + Co$ ajustée à pH 10 par ajout d'ammoniaque à $25^\circ C$ contient principalement du cobalt sous la forme d'un précipité $Co(OH)_2$ avant la montée en température et l'étape d'ajout de la solution d'anions phosphate (FIGURE 4.4). Ceci est vérifié expérimentalement lors de la préparation de la solution $Ca + Co$ à pH 10 pour laquelle l'apparition d'un précipité vert évoluant vers le rose-marron est observée lors de sa basification. L'incorporation probablement négligeable du cobalt dans la structure de l'HAp dans ces conditions de pH basique peut être attribuée à :

- la très faible concentration en cobalt dissous dans le réacteur, limitant cinétiquement son incorporation dans l'HAp ;
- la plus grande stabilité de l'HAp stœchiométrique par rapport à l'HAp défectueuse au cobalt, limitant le déplacement de l'équilibre de dissolution de $Co(OH)_2$ au profit de la formation de l'HAp au cobalt lors de l'ajout de la solution d'anions phosphate.

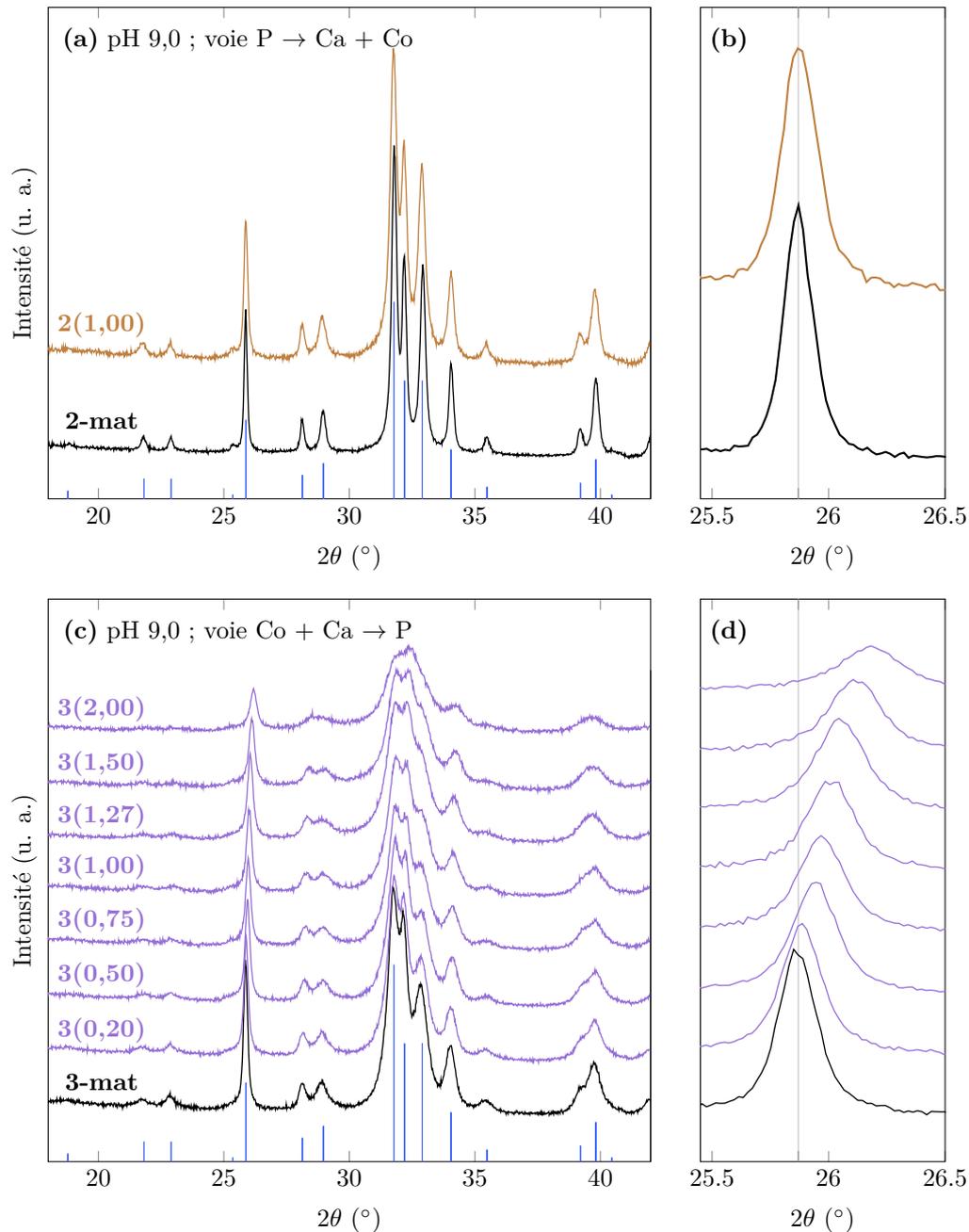


FIGURE 4.2 – Diffractogrammes des HAp sans cobalt 2-mat (TABLEAU 2.3) et avec cobalt 2(1,00) préparées suivant la voie $P \rightarrow Ca (+ Co)$ à pH 9,0 dans la région des 2θ 18–42° (a) et grossissement sur la raie de diffraction (002) vers 25,9° (b). Diffractogrammes des HAp sans cobalt 3-mat (TABLEAU 2.3) et avec cobalt 3(0,20–2,00) préparées suivant la voie $(Co +) Ca \rightarrow P$ à pH 9,0 dans la région des 2θ 18–42° (c) et grossissement sur la raie de diffraction (002) vers 25,9° (d). En bleu sont indiquées la position et l’intensité relative des raies de diffraction attendues pour l’HAp (fiche ICDD 00–009–0432).

Suivant la voie $Ca + Co \rightarrow P$ à pH 9,0, le cobalt est introduit dans le réacteur sous forme dissoute Co^{2+} lors de l’ajout de la solution $Ca + Co$ (pH < 6 non ajusté par ajout additionnel de base/acide, FIGURE 4.4) dans le réacteur contenant la solution d’anions phosphate initialement

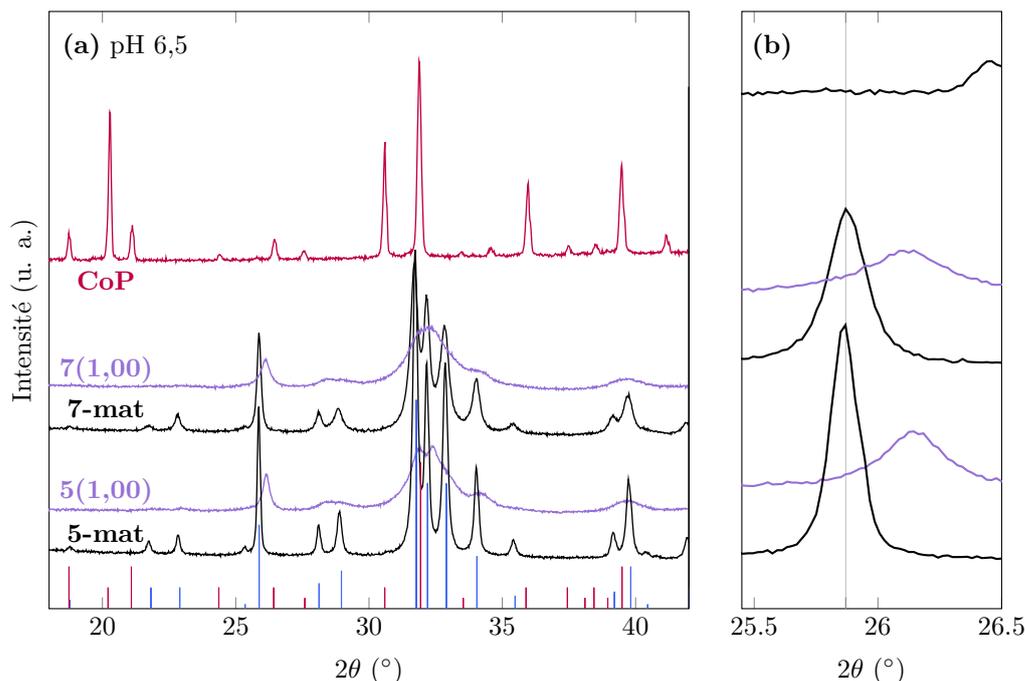


FIGURE 4.3 – Diffractogrammes des échantillons d'HAp sans cobalt 5-mat et avec cobalt 5(1,00) préparés à pH 6,5 suivant la voie $P \rightarrow Ca (+ Co)$ ainsi que des échantillons 7-mat, 7(1,00) et CoP préparés au même pH suivant la voie inverse $(Co +) Ca \rightarrow P$ et $Co \rightarrow P$ (a). Grossissement sur la position de la raie de diffraction (002) de l'HAp vers vers $25,9^\circ$ (d). En bleu et violet sont indiquées respectivement la position et l'intensité relative des raies de diffraction attendues pour l'HAp (fiche ICDD 00–009-0432) et $CoPO_4NH_4 \cdot H_2O$ (CoP, fiche ICDD 00–021–0793).

ajustée à pH 10. La possibilité de former la solution solide $Co_xCa_{10-x}(PO_4)_6(OH)_2$ dans ces conditions semble indiquer une vitesse de nucléation plus importante de cette dernière par rapport à celle de nucléation de l'hydroxyde de cobalt. Ainsi, il apparaît que la synthèse de l'HAp au cobalt métastable est possible en milieu basique suivant la voie $Ca + Co \rightarrow P$ permettant un contrôle cinétique de sa précipitation.

À pH 6,5 selon la voie $P \rightarrow Ca + Co$, la précipitation de $Co(OH)_2$ ne se produit plus dans les conditions de concentration mises en place (FIGURE 4.4). La phase $Co_xCa_{10-x}(PO_4)_6(OH)_2$ peut ainsi être synthétisée suivant les deux voies de synthèse $Co + Ca \rightarrow P$ et $P \rightarrow Ca + Co$ en milieu acide.

4.3.3 Caractérisations structurales des CaPs au cobalt

Afin d'évaluer l'influence des paramètres de synthèse sur l'incorporation du cobalt dans l'HAp, les échantillons précipités et discutés dans ce chapitre ont été analysés par XRF suivant le protocole de la section 3.2.2 (TABLEAU 4.2). À pH 9,0 (échantillons 3(0,20–2,00), TABLEAU 4.1), on observe une augmentation du cobalt incorporé avec l'augmentation de la concentration $[Co^{2+}]_0$ ou, autrement dit, du taux en cobalt ciblé x_c . Ce résultat est en accord avec l'observation du décalage à plus hauts angles de la raie de diffraction (002) avec le taux en cobalt réel x_r en FIGURE 4.2d. Ce décalage rend compte d'une contraction linéaire de la maille cristalline suivant l'axe cristallographique c avec l'incorporation du cobalt (FIGURE 4.5a). Les paramètres de maille $a = b$ sont également impactés par l'incorporation du cobalt suivant un ordre de grandeur cohérent avec les observations de Robertson [256]. Il apparaît que seulement environ

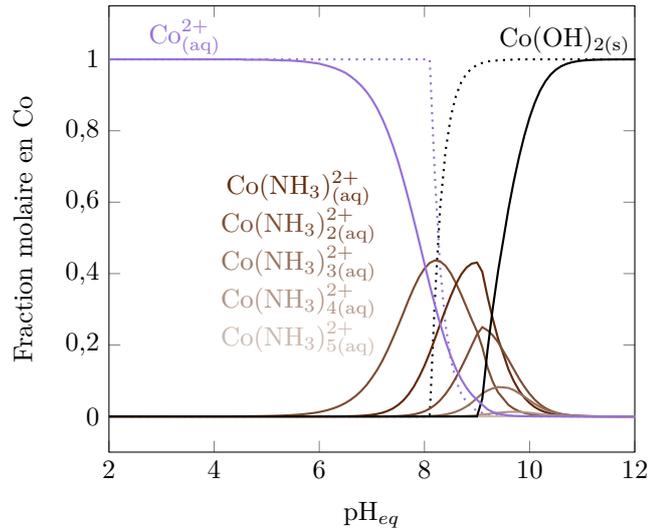


FIGURE 4.4 – Spéciation du cobalt dans les solutions Ca + Co utilisées pour la synthèse des échantillons 3(1,00) et 7(1,00) à 25 °C avant la montée en température et l'étape d'ajout. Pour l'échantillon 3(1,00) préparé à pH 9,0, les paramètres du système initial indiqués dans Phreeqc sont : $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,022 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Ca}^{2+}]_0 = 0,195 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-]_0 = 0,434 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{NH}_3]_0 = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (traits pleins). Pour l'échantillon 7(1,00) préparé à pH 6,5, les paramètres du système initial indiqués dans Phreeqc sont : $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,022 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Ca}^{2+}]_0 = 0,195 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-]_0 = 0,434 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{NH}_3]_0 = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (traits pointillés). Il est intéressant de noter que la présence d'ammoniaque en plus grande concentration permet de déplacer la frontière de précipitation vers des pH plus basiques.

80 % du cobalt dissous en solution est incorporé dans l'HAp à pH 9,0 (FIGURE 4.5b). Ceci peut être attribué à la formation compétitive de complexes aminés du cobalt $\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ en solution (filtrat de couleur marron après centrifugation). À l'inverse à pH 6,5, le filtrat après l'étape de maturation apparaît incolore à l'œil, ce qui indique une incorporation plus complète du cobalt à ce pH. Ceci est confirmé par les taux en cobalt x_c proches de x_r des échantillons 5(1,00) et 7(1,00) (TABLEAU 4.2, FIGURE 4.5b). Ces observations indiquent une influence négative de l'ammoniaque, utilisée pour basifier le milieu réactionnel, pour la formation de la solution solide d'HAp au cobalt. Ceci peut une nouvelle fois être attribué à la formation de complexes $\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ lors de l'introduction de la solution Co + Ca dans le réacteur contenant celle des ions phosphate, rendant une partie du cobalt dissous indisponible pour la précipitation (influence sur le paramètre de sursaturation de l'HAp au cobalt). L'emploi d'une base de Brønsted ne pouvant entraîner la formation de complexes du cobalt en solution, comme la soude ou la potasse, pourrait très probablement permettre d'optimiser l'incorporation du cobalt dans la structure apatitique en milieu basique avec le risque, tout de même, d'incorporer leurs contre cations Na^+ et K^+ , en plus du cobalt.

Concernant la stœchiométrie des matériaux, on observe pour l'échantillon 2(1,00) un rapport apparent $(\text{Co} + \text{Ca})/\text{P}$ de 1,78 significativement supérieure à celui de 1,72 pour l'HAp de référence 2-mat obtenue suivant la voie de synthèse $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ à pH 9,0 (TABLEAU 2.3). Ceci s'explique par la précipitation compétitive d'hydroxyde(s) et/ou d'oxyde(s) de cobalt dans ces conditions, comme suggéré dans les sections précédentes 4.3.1 et 4.3.2, et qui empêcherait la formation de la solution solide $\text{Co}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. La présence de tels (hydr)oxydes de cobalt, non identifiables par DRX (FIGURE 4.2a), a été confirmée par spectroscopie Raman (section 1.2.2.3). Le spectre Raman de l'échantillon 2(1,00) présente ainsi, en plus des contributions $\nu_{1-4}(\text{PO}_4)$

TABLEAU 4.2 – Phase(s) identifiée(s) par DRX et spectroscopie Raman, rapport (Ca + Co)/P déterminé par XRF et SSA des échantillons séchés à température ambiante dont les conditions de synthèse sont rassemblées dans le TABLEAU 4.1. Le paramètre x_r déterminé par XRF correspond au taux en cobalt incorporé dans l'HAp supposée stœchiométrique et x_c correspond au taux en cobalt cible, *i.e.* prévu à partir des concentrations en calcium et en cobalt choisies à partir de l'équation (4.1) (TABLEAU 4.1).

Réf.	pH	Phase	$\frac{\text{Ca+Co}}{\text{P}}$	x_c	x_r	SSA ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
2(1,00)		HAp + Co(OH) ₂ + CoOOH + Co ₃ O ₄	1,78	1,00	–	45
3(0,20)		HAp	1,66	0,20	0,16	105
3(0,50)		HAp	1,67	0,50	0,36	117
3(0,75)	9,0	HAp	1,67	0,75	0,61	125
3(1,00)		HAp	1,67	1,00	0,77	129
3(1,27)		HAp	1,69	1,27	1,03	142
3(1,50)		HAp	1,69	1,50	1,19	114
3(2,00)		HAp	1,71	2,00	1,59	176
5(1,00)		HAp	1,65	1,00	0,96	244
5(1,00)–c ^a		ACP	1,51	–	–	113
7(1,00)	6,5	HAp	1,63	1,00	0,94	145
7(1,00)–c ^a		ACP	1,50	–	–	123
CoP		CoPO ₄ NH ₄ ·H ₂ O	–	–	–	6

^a Les échantillons ont été précipités dans des conditions favorisant un contrôle cinétique (–c) comme discuté dans le Chapitre 2 en section 2.2.4.2, *i.e.* avec une vitesse d'ajout rapide de 50 mL·min⁻¹ et l'absence d'étape de maturation de 2 h.

caractéristiques de l'HAp (TABLEAU 1.4), des bandes additionnelles à 485, 502, 526, 620, 642 et 689 cm⁻¹ (FIGURE 4.6a). Celles à 485, 620 et 689 cm⁻¹ sont caractéristiques de l'oxyde de cobalt Co₃O₄ tandis que celles à 502 et 642 cm⁻¹ ainsi qu'à 526 cm⁻¹ sont respectivement associées à l'oxyhydroxyde CoO(OH) et à l'hydroxyde Co(OH)₂ [266]. La précipitation de composés du cobalt (III), comme Co₃O₄ et CoO(OH), implique l'oxydation des cations Co²⁺, probablement lors de l'ajustement du pH de la solution Ca + Co réalisé par ajout d'ammoniaque sous air avant la montée en température jusqu'à 80 °C sous N₂. Les complexes du cobalt Co(NH₃)_n²⁺ présents à ce pH d'après la FIGURE 4.4 peuvent en effet s'oxyder spontanément en Co(NH₃)_n³⁺ avec le dioxygène dissous [243]. Pour les HAp au cobalt préparées en milieu basique suivant la voie Ca + Co → P, le rapport Ca/P de l'HAp 3-mat sans cobalt de 1,66 (TABLEAU 2.3) est sensiblement conservé avec un rapport (Ca + Co)/P allant de 1,66 à 1,71 (TABLEAU 4.2). Ceci suggère un mécanisme de précipitation de l'HAp non modifié dans ces conditions par l'ajout de cobalt (FIGURE 2.13), *i.e.* ACP au cobalt → HAp au cobalt. À pH 6,5, le rapport (Ca + Co)/P des HAp de référence sans cobalt, 5-mat (1,63) et 7-mat (1,53), est quant à lui bien plus impacté par l'introduction de cobalt. Ceci est tout particulièrement vrai pour la voie de synthèse Ca + Co → P ayant conduit à l'échantillon 7(1,00) de rapport 1,63. Cette augmentation du rapport (Ca + Co)/P de l'échantillon 7-mat par rapport à celui de l'échantillon 7(1,00) est cohérente avec la diminution de l'intensité des bandes Raman caractéristiques des groupements HPO₄²⁻ (879, 920 et 1011 cm⁻¹, TABLEAU 1.4) avec l'incorporation de cobalt dans l'HAp (FIGURE 4.6b). En milieu acide, il semblerait que le mécanisme de précipitation OCP → HAp, identifié dans le Chapitre 2, soit modifié par la présence de cobalt.

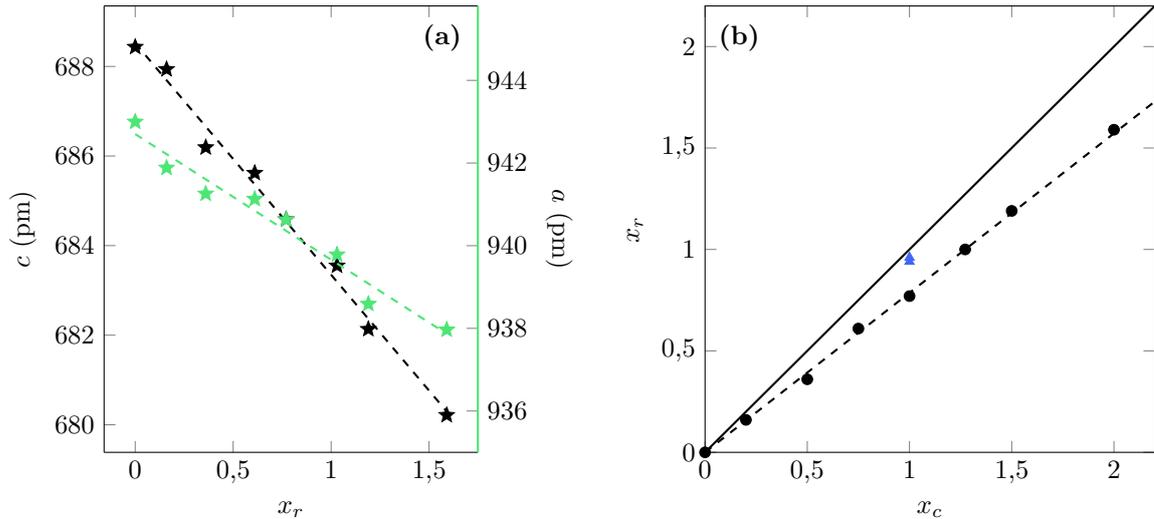


FIGURE 4.5 – Évolution des paramètres de maille c (★) et $a = b$ (★) en fonction du taux en cobalt x_r calculée à partir de la position 2θ des raies de diffraction respectivement (002) et (210) pour les échantillons d’HAp au cobalt 3(0,20–2,00) préparés à pH 9,0 (a). Évolution du taux en cobalt réel x_r déterminé par XRF en fonction du taux cible x_c d’après les concentrations en cobalt et en calcium utilisées pour préparer les échantillons d’HAp au cobalt $\text{Co}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ à pH 9,0 (●) et 6,5 (▲) (b). La pente de la droite modèle en pointillés en (b), obtenue par régression linéaire sur les échantillons préparés à pH 9,0, vaut 0,79.

4.3.4 Morphologie et influence du cobalt sur les mécanismes de précipitation de l’HAp

Afin de confirmer l’influence de l’ajout de cobalt sur les mécanismes de précipitation de l’HAp à pH 9,0 et 6,5, les échantillons 3(1,00), 5(1,00) et 7(1,00) ont été imagés par MEB afin de comparer leur morphologie à celle des échantillons sans cobalt de référence 3, 5 et 7 (section 1.2.2.4, FIGURE 4.7). Pour la voie $\text{Co} + \text{Ca} \rightarrow \text{P}$ en milieu basique, comme suggéré ci-dessus, l’ajout de cobalt ne semble pas modifier le chemin réactionnel de précipitation au vu de la conservation de la morphologie caractéristique en aiguilles pour l’échantillon 3(1,00) (FIGURE 4.7). On observe néanmoins une légère augmentation de la SSA des HAp au cobalt 3(0,20–2,00) par rapport à celle de référence (3–mat, $102 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, TABLEAU 2.3) avec l’augmentation du taux en cobalt x_r (TABLEAU 4.2). Ceci semble indiquer une diminution de la taille des particules avec l’augmentation de la quantité de cobalt incorporée dans la structure apatitique. Ce résultat est en accord avec la diminution de la cristallinité de l’HAp au cobalt avec l’augmentation du taux x_r observée par DRX (FIGURE 4.2a). Ces résultats semblent indiquer une inhibition de la croissance des particules d’HAp en présence de cobalt en solution, comme suggéré précédemment par Robertson [256].

En milieu acide, la morphologie de l’HAp est significativement impactée par l’ajout de cobalt. Ainsi, suivant la voie $\text{P} \rightarrow \text{Ca} (+ \text{Co})$, les longs bâtonnets de l’HAp de référence 5 obtenus à pH 6,5 ne sont plus formés lors de la synthèse réalisée en présence de cobalt (échantillon 5(1,00), FIGURE 4.7). L’échantillon 5(1,00) est en effet constitué de petites particules ayant une morphologie peu définie et une SSA de $244 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bien supérieure à celle caractéristique de l’échantillon 5 ($15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, TABLEAU 2.3). Ces observations sont cohérentes avec la baisse importante de cristallinité observée par DRX due à l’ajout de cobalt (FIGURES 4.3a). Pour la voie inverse $(\text{Co} +) \text{Ca} \rightarrow \text{P}$, les plaquettes constituant l’échantillon 7 ne sont plus obtenues lorsque la synthèse est effectuée en présence de cobalt (matériau mésoporeux 7(1,00), FIGURE

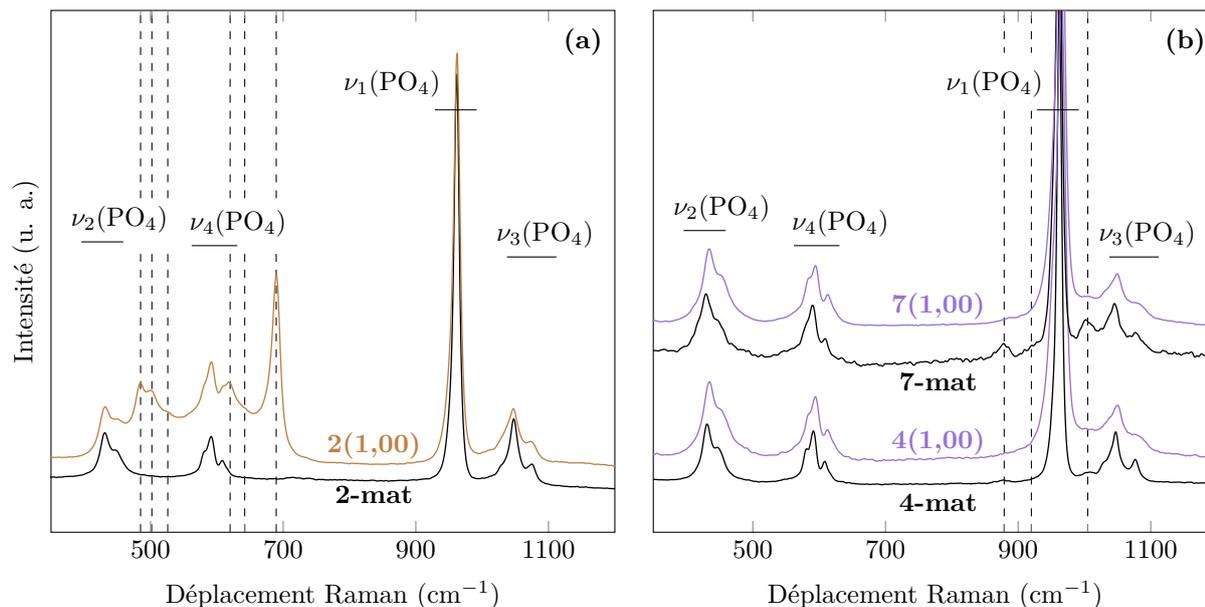


FIGURE 4.6 – Spectres Raman des échantillons 2(1,00) et 2-mat séchés à température ambiante et préparés suivant la voie P → Ca (+ Co) à pH 9,0 (a). Les traits en pointillés verticaux en (a) indiquent la position des bandes Raman additionnelles pour l'échantillon 2(1,00). Spectres Raman des échantillons 5(1,00) et 4-mat séchés à température ambiante et préparés suivant la voie P → Ca (+ Co) à pH 6,5 et des échantillons 7(1,00) et 7-mat préparés suivant la voie inverse (Co +) Ca → P à pH 6,5 (b). La position des bandes Raman à 879, 920 et 1011 cm⁻¹, caractéristiques des groupements HPO₄²⁻ (TABLEAU 1.4), est indiquée par des traits verticaux en pointillés en (b). Tous les spectres ont été normalisés par rapport à la contribution $\nu_1(\text{PO}_4)$.

4.7). Cette mésoporosité est confirmée par l'observation d'une isotherme de physisorption de N₂ de type IVa [267] présentant un hystérèse (FIGURE 4.8). La taille de pores moyenne déterminée pour cet échantillon 7(1,00) est d'environ 10 nm. Cette morphologie est assez inhabituelle pour l'HAp. L'isotherme de l'échantillon 5(1,00) est quant à elle du type IIb, *i.e.* correspondant à des agrégats de grains non poreux, en accord avec le cliché de MEB (FIGURE 4.7). Les modifications significatives des propriétés structurales et texturales observées lors de la précipitation de l'HAp en présence de cobalt à pH 6,5 pourraient s'expliquer par une modification du chemin réactionnel de précipitation avec la formation d'un intermédiaire de l'HAp différent de l'OCP.

Afin d'essayer d'identifier cet intermédiaire, la méthodologie développée dans le Chapitre 2 a été mise en place avec la synthèse des échantillons 5(1,00)-c et 7(1,00)-c réalisée avec une vitesse d'ajout rapide de 50 mL·min⁻¹ (TABLEAU 4.1). Les diffractogrammes de ces échantillons montrent la formation de matériaux ne présentant pas d'ordre à longue distance (FIGURE 4.9). Aucune raie de diffraction caractéristique de l'OCP n'est observée pour l'échantillon 7(1,00)-c contrairement à ce qui avait été observé pour l'échantillon E sans cobalt, préparé à pH 6,5 suivant la voie Ca → P (TABLEAU 2.2). Les rapports (Ca + Co)/P de 1,51 et 1,50 obtenus respectivement pour les échantillons 5(1,00)-c et 7(1,00)-c semblent indiquer la formation d'un intermédiaire cinétique proche de l'ACP modifié au cobalt (Co_xCa_{3-x}(PO₄)₂·nH₂O). L'ajout de cobalt semble ainsi défavoriser la formation de l'OCP dont la structure ne pourrait éventuellement pas stabiliser de cations Co²⁺. La morphologie en « pétales » observée pour l'échantillon 7(1,00) pourrait ainsi s'expliquer par la formation d'un intermédiaire du type Co_xCa_{3-x}(PO₄)₂·nH₂O proche du phosphate de cobalt Co₃(PO₄)₂ (système cristallin monoclinique [268]). Initialement formé dans une solution riche en phosphate (voie Co + Ca → P), cet intermédiaire métastable pourrait

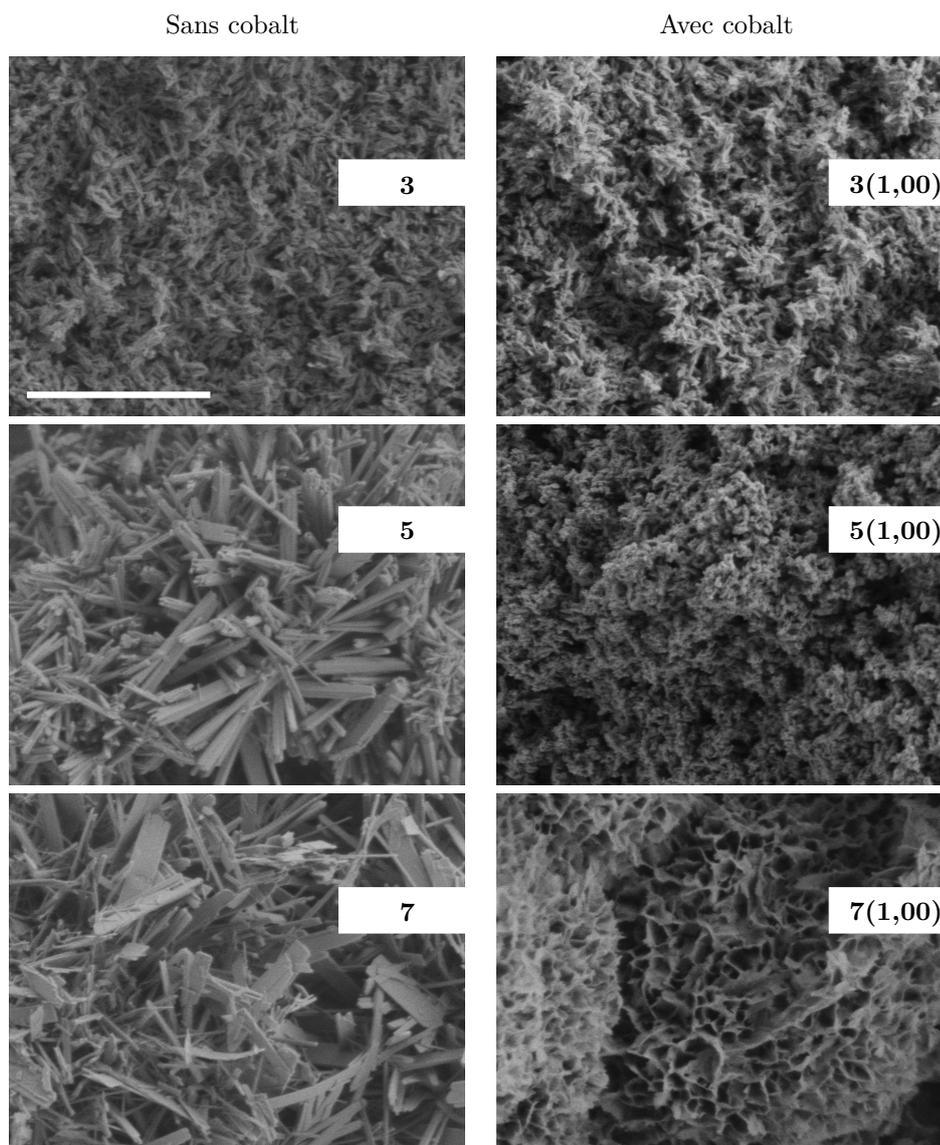


FIGURE 4.7 – Influence de la présence de cobalt sur la morphologie de l'échantillon d'HAp au cobalt 3(1,00) préparé à pH 9,0 ainsi que sur celle des échantillons 5(1,00) et 7(1,00) préparés à pH 6,5 par rapport à celle des HAp sans cobalt de référence 3, 5 et 7 (FIGURE 1.14). Barre d'échelle : 2 μm . Toutes les images MEB sont à la même échelle.

croître sous la forme de pétales en raison des propriétés de symétrie de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, avant d'être hydrolysé en HAp à la fin de l'étape d'ajout. Une telle morphologie en pétales a été observée par Vamsi Krishna *et al.* dans le cadre de la précipitation de la phase $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ à 80 °C en milieu acide [269]. Le passage par un intermédiaire $\text{Co}_x\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, qui ne présente pas de groupement HPO_4^{2-} dans sa structure, permet également d'expliquer les rapports $(\text{Ca} + \text{Co})/\text{P}$ plus élevés des échantillons avec cobalt 5(1,00) et 7(1,00) par rapport à ceux sans cobalt 5 et 7.

En conclusion, il apparaît qu'en présence de cobalt, dans les conditions mises en place dans ce chapitre, la phase d'HAp au cobalt se forme par hydrolyse de l'ACP au cobalt à pH 9,0 et pH 6,5.

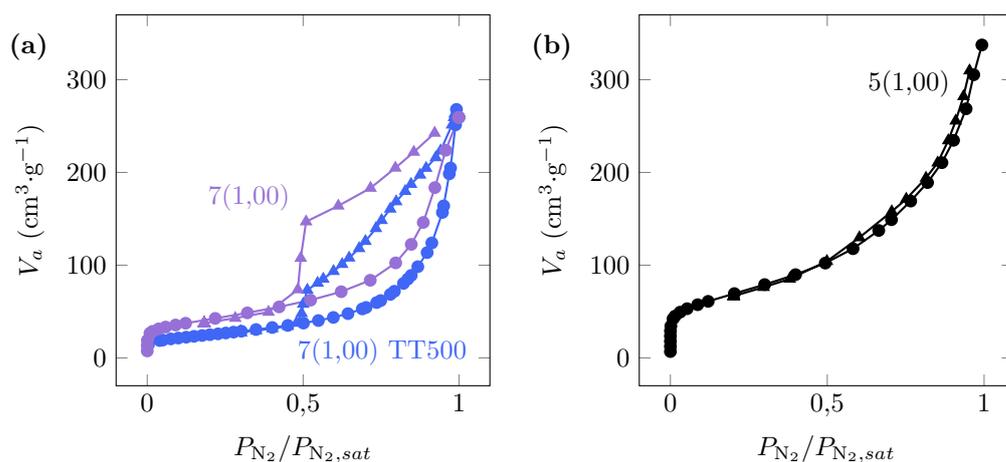


FIGURE 4.8 – Isothermes d’adsorption (●) et de désorption (▲) de N_2 sur les échantillons 7(1,00) (a) et 5(1,00) (b) préparés à pH 6,5 et séchés à température ambiante ou à 500 °C (TT500). Le paramètre V_a correspond au volume de N_2 adsorbé par unité de masse d’échantillon adsorbant pris dans les conditions normales de pression et de température.

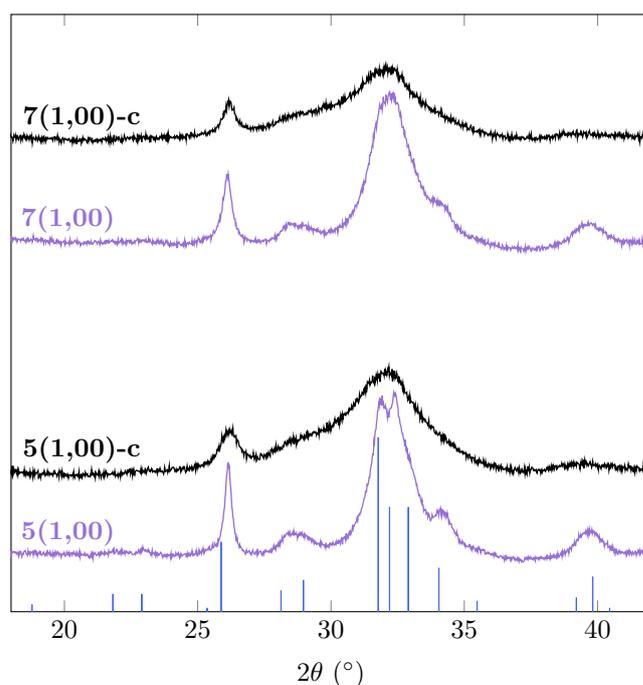


FIGURE 4.9 – Diffractogrammes des échantillons 5(1,00)-c et 7(1,00)-c préparés à pH 6,5 avec une vitesse d’ajout rapide de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, supposée favoriser un contrôle cinétique de la précipitation, ainsi que des échantillons 5(1,00) et 7(1,00) préparés dans les mêmes conditions avec une vitesse d’ajout lente de $2,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, supposée favoriser un contrôle thermodynamique. En bleu sont indiquées respectivement la position et l’intensité relative des raies de diffraction attendues pour l’HAp (fiche ICDD 00-009-0432).

4.3.5 Site de substitution préférentiel : apport de la modélisation

L’incorporation du cobalt dans la structure apatitique en site Ca(I) et/ou Ca(II) a été étudiée par DFT afin d’identifier (i) le site de substitution le plus stable et (ii) l’influence du taux en

cobalt x sur la distribution du cobalt au sein de la maille cristalline (section 4.2.3). Une super maille $\text{Ca}_{40}(\text{PO}_4)_{24}(\text{OH})_8$ ($a \times b \times c = 2 \times 1 \times 2$) été utilisée afin de répondre aux problématiques (i) et (ii). Pour un taux x de 0,25 (1 atome de cobalt pour 39 atomes de calcium, équation (4.1)), le système le plus stable, représenté en FIGURE 4.10, correspond à la substitution d’un des atomes de calcium Ca(II) de la super maille par un atome de cobalt. Les sites Ca(II) stabilisent ainsi mieux l’atome de cobalt que les sites Ca(I) pour des faibles taux en cobalt. La substitution en sites Ca(I) conduit systématiquement à un système moins stable d’au moins +0,32 eV (écart minimal 0,32 eV pour une substitution de l’atome Ca(I)5 par un atome de cobalt, FIGURE 4.10). Cet écart est significatif pour conclure à l’incorporation thermodynamiquement favorisée du cobalt en site Ca(II), comme suggéré pour d’autres métaux (section 4.1.2). Le cobalt en site Ca(II) implique une sphère de coordination plus contractée que celle observée pour le calcium avec notamment une distance Co—O₄ de 1,98 Å plus courte que celle correspondante Ca(II)—O₄ de 2,3816 Å (TABLEAU 4.3). La plus courte liaison métal—oxygène dans le cas du cobalt indique un rapprochement de ce dernier des canaux d’hydroxydes.

À partir de la super maille d’HAp substituée par un atome de cobalt, on peut progressivement augmenter le taux en cobalt x . On remarque ainsi que sur la gamme des x allant de 0,50 à 1,00, la substitution du calcium par le cobalt continue d’être favorisée en site Ca(II) le long d’un même canal d’hydroxydes (FIGURE 4.10, FIGURE 4.11). Les sites Ca(II)21, Ca(II)33 et Ca(II)32 de la FIGURE 4.10 sont ainsi progressivement substitués par des atomes de cobalt pour des taux x respectivement de 0,50, 0,75 et 1,00. Cette organisation la plus stable du cobalt le long d’un canal d’hydroxydes n’a pas été rapportée à notre connaissance dans la littérature. En augmentant le taux x en cobalt jusqu’à 1,50, *i.e.* la limite maximale obtenue

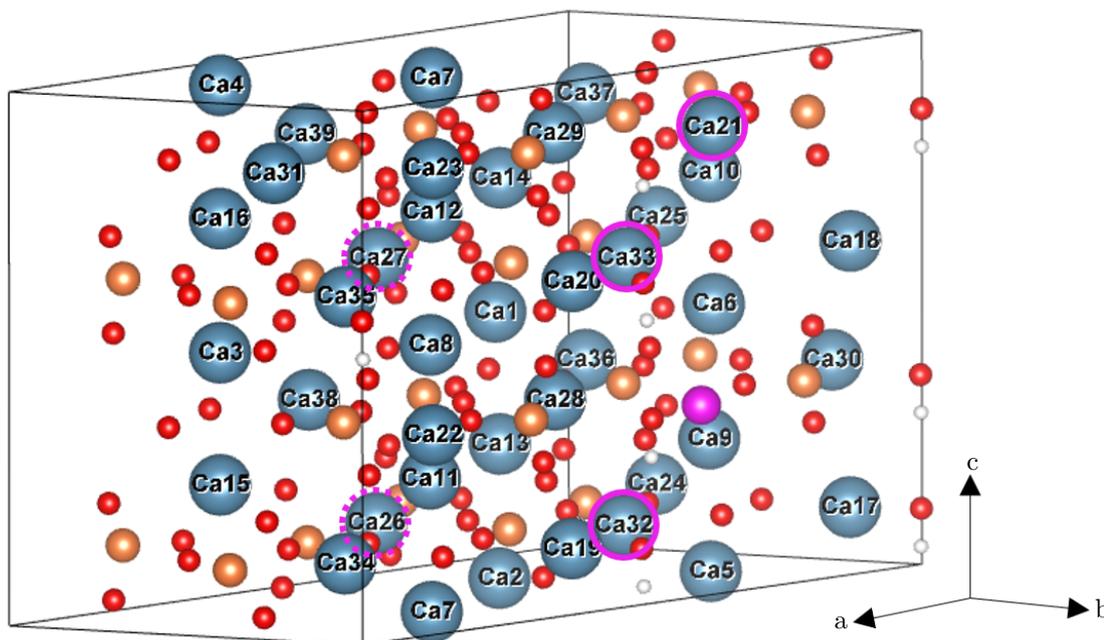


FIGURE 4.10 – Super maille $a \times b \times c = 2 \times 1 \times 2$ la plus stable pour un taux x en cobalt de 0,25 (1 atome de cobalt pour 39 atomes de calcium). Code couleur : calcium (bleu), cobalt (rose), phosphore (orange), oxygène (rouge) et hydrogène (blanc). Les atomes de calcium entourés en traits pleins roses correspondent à ceux préférentiellement substitués pour des taux en cobalt $x = 0,5-1,00$. Les atomes de calcium entourés en traits pontillés roses correspondent à ceux préférentiellement substitués pour des taux en cobalt $x = 1,25-1,50$.

TABLEAU 4.3 – Comparaison des distances Ca—O et Co—O dans la structure apatitique pour une substitution du cobalt en site Ca(II) et un taux en cobalt $x = 0,25$ (FIGURE 4.10). Les atomes d’oxygène les plus proches voisins des sites Ca(II) et Co(II) sont indiqués en gras.

Calcium/Cobalt	Oxygène	Distance (Å)
Ca(II)	O ₁	2,6917
	O₂	2,3622
	O ₃ (×2)	2,5167
	O₃ (×2)	2,3455
	O₄ (OH⁻)	2,3816
Co(II)	O ₁	3,3980
	O₂	2,0093
	O ₃ (×2)	2,2276–2,8333
	O₃ (×2)	2,0490–2,0605
	O₄ (OH⁻)	1,9792

expérimentalement pour l’échantillon 3(2,00), la DFT prévoit une incorporation préférentielle du cobalt en substitution des atomes de calcium Ca(II)**26** et Ca(II)**27** proches d’un autre canal d’hydroxydes (FIGURES 4.10 et 4.12). Ceci semble indiquer que le peuplement de deux atomes de cobalt au sein d’un même triangle d’atomes de calcium est thermodynamiquement défavorable. Au delà d’un taux $x = 1,50$ le cobalt semble commencer à pouvoir être stabilisé en site Ca(I) avec, par exemple pour un taux $x = 1,75$, une incorporation favorisée sur l’un des sites Ca(I)**13** ou Ca(I)**14** appartenant à la même colonne de calcium entourée en pointillés noirs sur la FIGURE 4.12. Ces calculs semblent à nouveau indiquer que l’incorporation de deux atomes de cobalt au sein d’un même triangle est particulièrement défavorable thermodynamiquement. Enfin, pour un taux maximal $x = 2,00$, plusieurs sites de substitution sont énergétiquement équivalents (écarts non significatifs inférieurs à +0,05 eV entre les systèmes), *i.e.* que le 8^e atome de cobalt incorporé dans la super maille peut être stabilisé en sites Ca(II)**38**/Ca(II)**39** entourés en trait plein bleu sur la FIGURE 4.12 ou en sites Ca(I)**2**/Ca(I)**3** appartenant à la même colonne de calcium que les sites Ca(I)**13**/Ca(I)**14**. Dans la suite, nous discuterons des systèmes associés à un taux de substitution x en cobalt allant de 0,00 à 1,50 qui sont les plus représentatifs des taux réels x_r obtenus expérimentalement (TABLEAU 4.2).

Afin de vérifier si la précipitation de l’HAp au cobalt à pH 9,0 suivant la voie $\text{Ca} + \text{Co} \rightarrow \text{P}$ a conduit à une incorporation du cobalt dans les sites les plus stables prévus par la DFT, l’évolution des paramètres de maille de l’HAp estimée par DFT en fonction du taux en cobalt x a été comparée à celle déterminée expérimentalement par DRX (FIGURE 4.5a). L’incorporation de cobalt avec des taux $x_r < 2,00$ entraîne expérimentalement une compression de la maille qui se traduit par une diminution linéaire des paramètres de maille de l’HAp avec x_r (FIGURE 4.5a). Cette tendance est également prédite par la DFT avec des évolutions $a = f(x)$ et $c = f(x)$ tout de même moins linéaires que celles déterminées expérimentalement (FIGURE 4.13). Il pourrait être intéressant d’évaluer l’influence de substitutions en site Ca(I) pour confirmer que la contraction de la maille est caractéristique uniquement d’une incorporation du cobalt en site Ca(II). Pour l’HAp sans cobalt notamment, les différences observées entre les paramètres a et c expérimentaux et calculés par DFT peuvent être attribuées à la présence de défauts non pris en compte dans la super maille. En particulier à pH 9,0, la précipitation de l’HAp entraîne l’incorporation de carbonates dans les conditions décrites en section 4.2.1. Ces défauts pourraient rendre compte

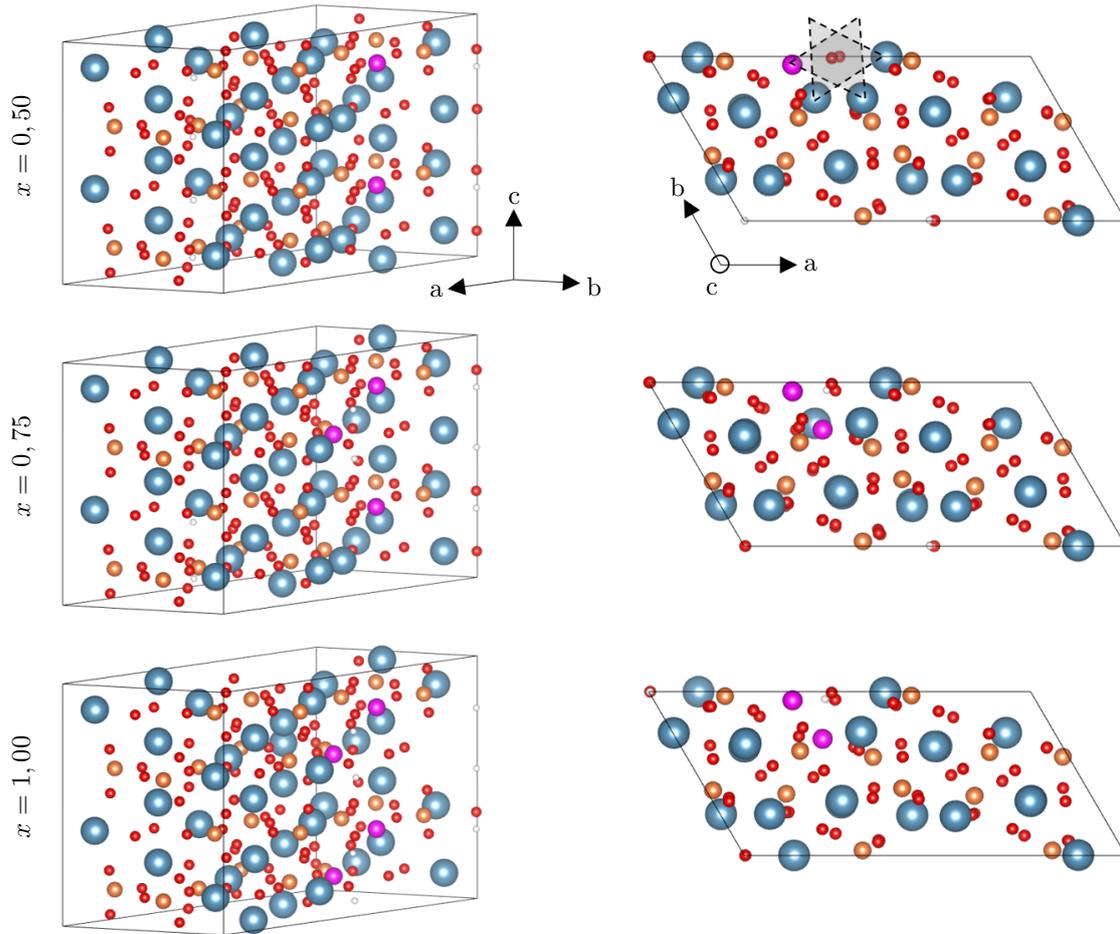


FIGURE 4.11 – Supers mailles $a \times b \times c = 2 \times 1 \times 2$ les plus stables pour différents taux de substitution x en cobalt. Les triangles de calcium/cobalt autour d'un canal d'hydroxydes sont indiqués. Code couleur : calcium (bleu), cobalt (rose), phosphore (orange), oxygène (rouge) et hydrogène (blanc).

des paramètres de maille expérimentaux inférieurs à ceux calculés par DFT. En effet, Zapanta-Legeros a rapporté une diminution linéaire du paramètre de maille a de l'HAp précipitée à 100 °C de 944 Å à 930 Å pour des pourcentages massiques en carbonates, plutôt de type B, allant de 0 à 23 % [270].

Par spectroscopie IR (section 4.2.4), on observe une influence de l'incorporation du cobalt dans la région énergétique 3500–3600 cm^{-1} associée aux modes de vibration impliquant l'élongation des liaisons O—H dans la structure apatitique. Ainsi, en FIGURE 4.14, on peut constater l'apparition d'une contribution vers 3557 cm^{-1} avec l'incorporation de cobalt dont l'intensité et la position semblent respectivement augmenter et se décaler vers les plus bas nombres d'onde avec l'augmentation du taux x_r . La bande d'absorption fine centrée vers 3570 cm^{-1} et visible sur tous les échantillons est, quant à elle, caractéristique de la liaison O—H des groupements hydroxyde de l'HAp entourés de trois atomes de calcium formant un triangle. L'apparition d'une contribution supplémentaire dans le cas des HAp au cobalt pourrait être liée à l'existence d'un mode de vibration de cette même liaison O—H en interaction avec un atome de cobalt incorporé en site Ca(II) et deux atomes de calcium. L'existence de cette bande d'absorption vers 3557 cm^{-1} sur les spectres IR des échantillons 3(0,20–1,00), à plus bas nombre d'onde que la contribution de l'HAp calcique à 3570 cm^{-1} , semble cohérente avec l'électronégativité plus importante du cobalt

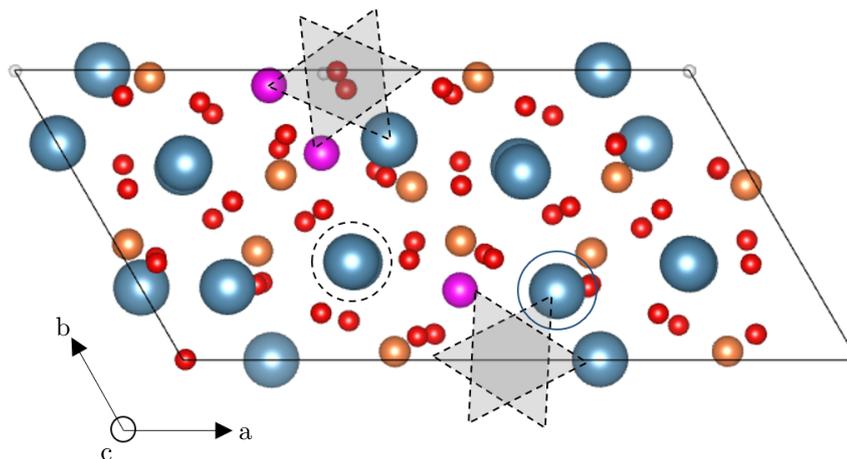


FIGURE 4.12 – Super maille $a \times b \times c = 2 \times 1 \times 2$ la plus stable pour un taux x en cobalt de 1,50 (6 atomes de cobalt pour 34 atomes de calcium, certains se trouvent en dessous des autres et ne sont pas directement visibles). Les triangles de calcium/cobalt autour de canaux d'hydroxydes sont indiqués. Code couleur : calcium (bleu), cobalt (rose), phosphore (orange), oxygène (rouge) et hydrogène (blanc).

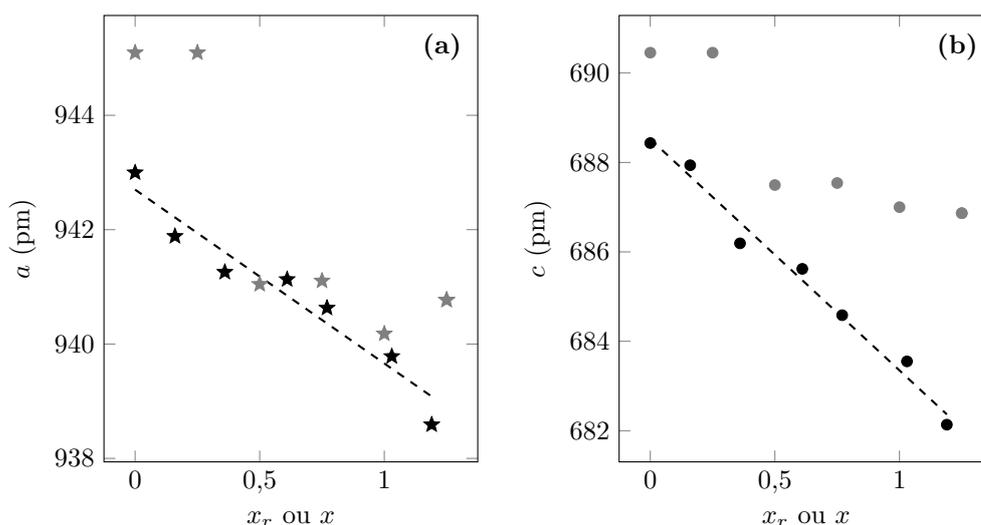


FIGURE 4.13 – Évolution des paramètres de maille $a = b$ (★) (a) et c (●) (b) en fonction du taux en cobalt x_r expérimental (noir) ou x théorique (gris).

(1,88 sur l'échelle de Pauling) que du calcium (1,00 sur l'échelle de Pauling). En effet, le cobalt en site Ca(II) affaiblirait ainsi davantage la liaison O—H du groupement hydroxyde voisin que le calcium en raison de son électronégativité supérieure, se traduisant par une diminution de sa fréquence de vibration. Sur une super maille $a \times b \times c = 2 \times 2 \times 1$ d'HAp substituée au cobalt en site Ca(II) avec $x = 0,25$ ou $0,50$, la DFT permet de calculer la fréquence de vibration des modes symétriques et antisymétriques impliquant des liaisons O—H non perturbés et perturbés par la présence d'atomes de cobalt (TABLEAU 4.4). Pour une substitution en site Ca(II), identifiée comme la plus stable sur la gamme de x allant de 0,25 à 1,50, la DFT prévoit l'apparition de modes de vibration « perturbés » par la présence de cobalt à plus bas nombres d'onde que les modes « non perturbés » des groupements hydroxyde dans l'HAp sans cobalt. En termes d'ordre de grandeur, l'écart énergétique entre ces modes perturbés et non perturbés déterminé par DFT

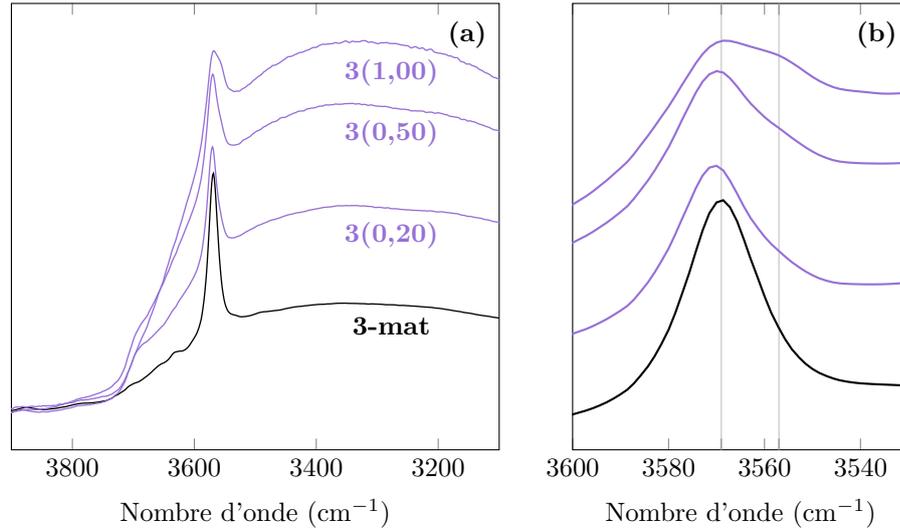


FIGURE 4.14 – Spectres IR des échantillons 3-mat sans cobalt et 3(0,20), 3(0,50) et 3(1,00) avec cobalt préparés à pH 9,0 suivant la voie (Co +) Ca → P et séchés à température ambiante dans la région $3100\text{--}3900\text{ cm}^{-1}$ des modes d'élongation des liaisons O—H (a) et grossissement associé (b).

TABLEAU 4.4 – Nombres d'onde associés aux modes de vibration impliquant les liaisons O—H des groupements hydroxyde « non perturbés » et « perturbés » par la présence de cobalt (taux x) dans une super maille $a \times b \times c = 2 \times 2 \times 1$.

Mode de vibration		$x = 0,25$	$x = 0,50$
O—H « non perturbé »	symétrique	3741 cm^{-1}	3741 cm^{-1}
	antisymétrique	3713 cm^{-1}	3713 cm^{-1}
O—H « perturbé »	symétrique	3702 cm^{-1}	3505 cm^{-1}
	antisymétrique	3683 cm^{-1}	3585 cm^{-1}
O—H « perturbé »	écart (symétrique)	-39 cm^{-1}	-236 cm^{-1}
O—H « perturbé »	écart (antisymétrique)	-30 cm^{-1}	-128 cm^{-1}

est très supérieur à celui observé expérimentalement de -13 cm^{-1} . Yasukawa *et al.* et Terra *et al.* ont rapporté dans le cas d'HAp substitués au cadmium "a strong shift of the internal O—H stretching band" [271, 272]. Pour des taux en cadmium x_r relativement comparables à ceux en cobalt de ce chapitre, Terra *et al.* ont observé un décalage de 3571 cm^{-1} ($x_r = 0,012$) à 3555 cm^{-1} ($x_r = 0,25$). Ce décalage est associé par les auteurs à la formation de "significant covalent bonding between Cd and OH". Il pourrait être intéressant d'évaluer l'influence de substitutions en site Ca(I) pour confirmer que l'apparition de cette bande d'absorption vers 3557 cm^{-1} est bien caractéristique uniquement d'une incorporation du cobalt en site Ca(II). La combinaison des résultats expérimentaux obtenus par DRX et IR et de modélisation par DFT, permettent de conclure à l'incorporation très probablement préférentielle des cations Co^{2+} en substitution de ceux du calcium en site Ca(II) suivant un remplissage le long des canaux d'hydroxydes comme illustré en FIGURE 4.11. La modélisation DFT du cœur de l'HAp au cobalt ne permet cependant pas de complètement envisager l'état de surface des échantillons précipités. Une approche semblable à celle développée dans le Chapitre 3 en section 3.3.4 pourrait être intéressante à

mener pour rendre compte du peuplement préférentiel de certains sites à la surface de l'HAp au cobalt.

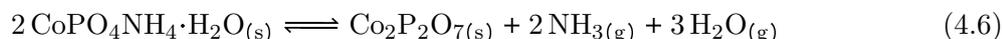
4.4 Stabilité thermique des CaPs au cobalt

Les échantillons listés dans le TABLEAU 4.2 ont été traités à 500 °C sous flux d'argon. Cette température correspond à la température maximale de fonctionnement en catalyse (Chapitre 5). Les changements de phase, identifiés par DRX, et de propriétés structurales sont rassemblés dans le TABLEAU 4.5. Seules les phases constitutives des échantillons 2(1,00) et CoP sont impactées

TABLEAU 4.5 – Phases identifiées par DRX et SSA avant (T_{amb}) et après (TT500) traitement thermique à 500 °C des échantillons du TABLEAU 4.1. Le pourcentage massique en cobalt %m(Co) des différents échantillons est également indiqué.

Réf.	Phase(s) T_{amb}	Phase(s) TT500	%m(Co) (%)	SSA $_{T_{amb}}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	SSA $_{TT500}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)
2(1,00)	HAp + $Co_xO_yH_z$	HAp + Co_3O_4	3,20	45	39
3(0,20)	HAp	HAp	0,95	103	96
3(0,50)	HAp	HAp	2,10	115	104
3(0,75)	HAp	HAp	3,55	125	108
3(1,00)	HAp	HAp	4,45	129	99
3(1,27)	HAp	HAp	5,95	142	94
3(1,50)	HAp	HAp	6,80	114	74
3(2,00)	HAp	HAp	9,10	174	82
5(1,00)	HAp	HAp	5,50	244	171
5(1,00)-c	ACP	ACP	6,35	113	54
7(1,00)	HAp	HAp	5,40	145	89
7(1,00)-c	ACP	ACP	6,00	123	144
CoP	$CoPO_4NH_4 \cdot H_2O$	$Co_2P_2O_7$	40,5	6	–

par le traitement à 500 °C. Dans le cas de l'échantillon 2(1,00), on observe après traitement thermique la présence d'oxyde Co_3O_4 formé par déshydratation et/ou oxydation des composés $Co(OH)_2$ et $CoOOH$ identifiés après séchage à température ambiante. Pour l'échantillon CoP constitué de la phase $CoPO_4NH_4 \cdot H_2O$, on observe la formation de la phase $Co_2P_2O_7$ suivant l'équilibre :



Visuellement, les échantillons d'HAp au cobalt de couleur rosée après séchage à température ambiante, prennent une couleur bleue après traitement thermique (FIGURE 4.15). On peut remarquer une couleur globalement plus prononcée pour les échantillons les plus riches en cobalt avant et après ce traitement. La spectroscopie UV–Vis permet de rendre compte de ce changement de couleur du mauve–rose au bleu, également identifié dans le cas de certains échantillons d'HAp modifiée au cobalt du Chapitre 3 et discuté en section 3.4. La couleur mauve–rosée est due aux bandes d'absorption à 480, 525, 570 et 630 nm, attribuées à la présence de cobalt dans la structure apatitique en site tétraédrique Ca(II) principalement (bandes principales à 525, 570 et 630 nm) et octaédrique Ca(I) (bande à 480 nm), comme proposé dans le Chapitre 3 en section 3.3.3.4. Après traitement thermique à 500 °C, différentes bandes d'absorption apparaissent, notamment à 318 et, dans une moindre mesure, à 685 nm. La bande à 685 nm permet d'expliquer la coloration bleue observée après le traitement thermique. Ces deux bandes, qui semblent être

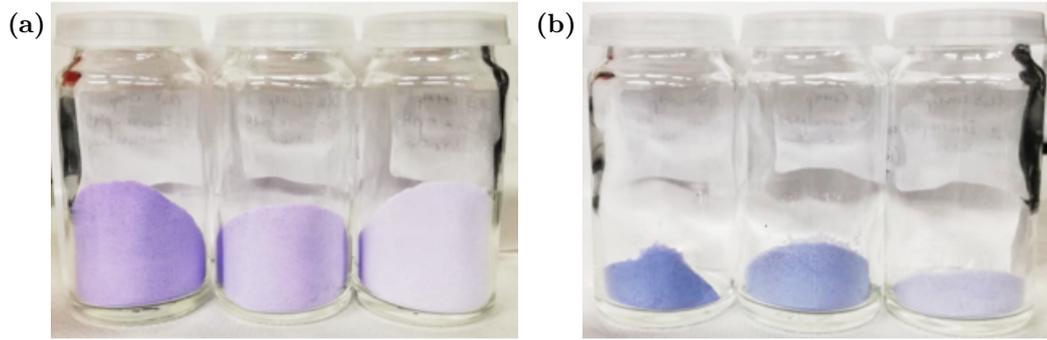


FIGURE 4.15 – Couleur des échantillons, de gauche à droite, 3(1,00), 3(0,50) et 3(0,20) avant (a) et après (b) traitement thermique à 500 °C.

caractéristiques de la présence de cobalt Co^{3+} [240,245], sont notamment visibles sur le spectre de l'échantillon 2(1,00) contenant des particules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 (FIGURE 4.16a). L'absence de contribution Raman appartenant à cet oxyde pour les échantillons d'HAp au cobalt 3(0,20–2,00), 5(1,00) et 7(1,00) après traitement à 500 °C (non montrée) semble indiquer la stabilisation de cations Co^{3+} dans la structure apatitique avec la formation d'une solution solide $\text{Co}^{\text{III}}_y\text{Co}_{x-y}\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-y}\text{O}_y$ (section 4.1.3).

Le spectre UV-Vis de la phase pyrophosphate de cobalt $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (CoP) formée par déshydratation de la phase $\text{CoPO}_4\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 500 °C ne présente pas d'absorption particulière vers 318 et 685 nm (FIGURE 4.16b). Ce résultat est en accord avec la présence de cations Co^{2+} et d'anions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ uniquement dans ce matériau et conforte l'attribution de la bande à 318 nm à la présence de cobalt (III).

Morphologiquement, le traitement à 500 °C entraîne une diminution de la SSA des HAp au cobalt (FIGURE 4.17), comme également observé dans le Chapitre 3 pour les HAp modifiées au cobalt issues du support 3* (section 3.4). Pour les échantillons 3(0,20–2,00) préparés à pH 9,0 suivant la voie $\text{Ca} + \text{Co} \rightarrow \text{P}$, cette diminution est d'autant plus importante que le taux en cobalt x_r est élevé (FIGURE 4.17) et s'accompagne d'une légère augmentation de la FWMH des raies de diffraction et de leur décalage en 2θ avec x_r (FIGURE 4.18). Ces observations par DRX suggèrent une modification de la maille cristalline liée à la formation de défauts thermiquement activés dans la structure apatitique. La formation d'une oxyhydroxyapatite au cobalt $\text{Co}^{\text{III}}_y\text{Co}_{x-y}\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-y}\text{O}_y$, proposée d'après l'analyse des résultats de spectroscopie UV-Vis, pourrait en être à l'origine. La FIGURE 4.18b, c montre respectivement une dilatation de la maille suivant l'axe cristallographique c et une contraction suivant l'axe $a = b$ après traitement thermique des HAp au cobalt. Une évolution similaire est rapportée par Trombes et Montel entre une HAp et une oxyhydroxyapatite calciques [273].

Concernant les échantillons 5(1,00) et 7(1,00) préparés à pH 6,5, on observe des tendances similaires, *i.e.* une diminution de la SSA et un faible élargissement de la FWMH des raies de diffraction après traitement à 500 °C. La porosité de l'échantillon 7(1,00) est conservée après traitement thermique comme en atteste son isotherme de type IVa (FIGURE 4.8).

4.5 Analyse de la surface

4.5.1 Analyse XPS

La surface des échantillons d'HAp précipitée au cobalt et traités à 500 °C a été analysée par XPS suivant la même procédure que celle décrite dans la section 3.5.1 du Chapitre 3. En traçant l'évolution du rapport $\text{Co}/(\text{Ca} + \text{Co})$ mesuré par XPS en fonction du paramètre x_r déterminé

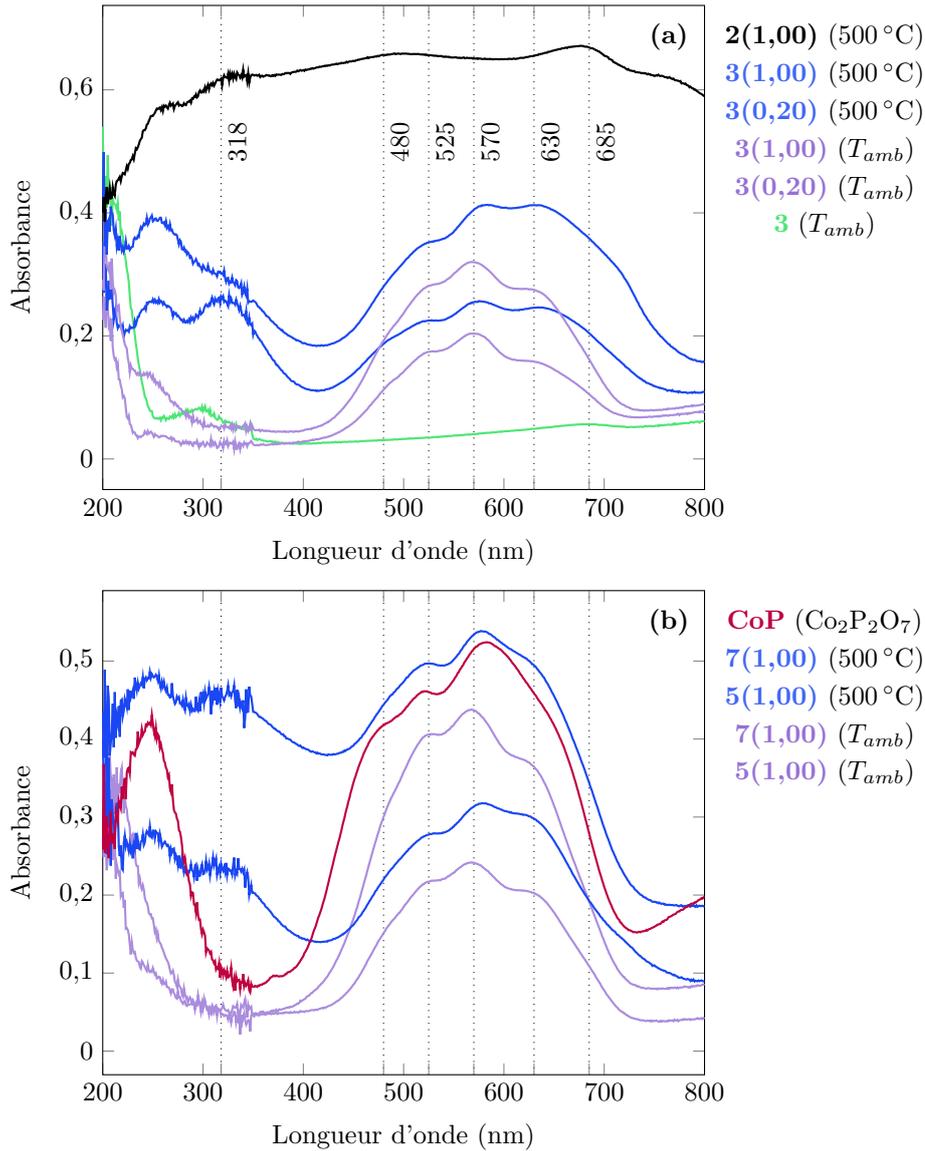


FIGURE 4.16 – Spectres UV–Vis des échantillons préparés à pH 9,0 (a) et 6,5 (b). Les spectres des échantillons d’HAp au cobalt après traitement à température ambiante et 500 °C sont respectivement indiqués en violet et en bleu. Les spectres des échantillons 2(1,00) et CoP sont ceux après traitement à 500 °C.

par XRF pour les échantillons 3(0,2–2,00) préparés à pH 9,0, on observe une évolution linéaire de ce rapport en fonction de x_r avec une pente de 0,092 ($R^2 = 0,9955$, FIGURE 4.19). En particulier, pour une solution solide $\text{Co}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ou $\text{Co}^{\text{III}}_y\text{Co}_{x-y}\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-y}\text{O}_y$ avec :

$$\frac{x}{10} = \frac{\text{Co}}{\text{Ca} + \text{Co}} \quad (4.7)$$

cette pente est proche de celle de 0,1 attendue pour des surfaces ayant une composition semblable à celle du cœur des cristallites d’après l’équation (4.7). L’échantillon 5(1,00), préparé suivant la voie $\text{Co} + \text{Ca} \rightarrow \text{P}$ et de taux en cobalt $x_r = 0,96$, présente un rapport $\text{Co}/(\text{Ca} + \text{Co})$ en accord avec ceux des échantillons 3(0,20–2,00) ayant une morphologie proche (FIGURE 4.7). L’échantillon 7(1,00), préparé suivant la voie inverse $\text{P} \rightarrow \text{Co} + \text{Ca}$ et de taux en cobalt $x_r =$

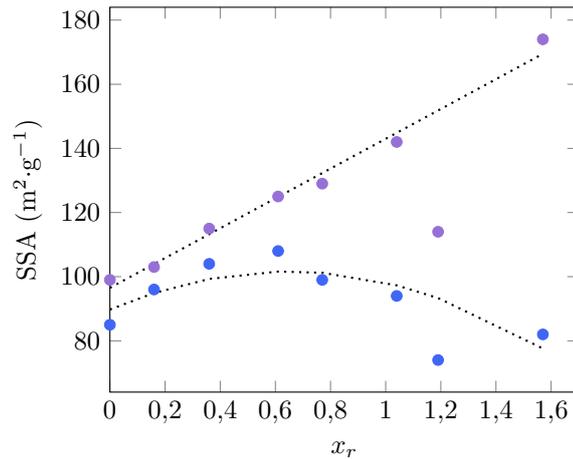


FIGURE 4.17 – SSA des échantillons d’HAp précipités suivant la voie $(\text{Co} +) \text{Ca} \rightarrow \text{P}$ à pH 9,0 avant (violet) et après (bleu) traitement à 500 °C. On peut noter que l’échantillon 3(1,50) ne suit pas tout à fait la même tendance (traits pointillés) que les autres avec des SSA étonnamment basses. Ceci pourrait provenir d’un changement (non identifié) lors de la procédure de précipitation suivant le protocole de la section 4.2.1.

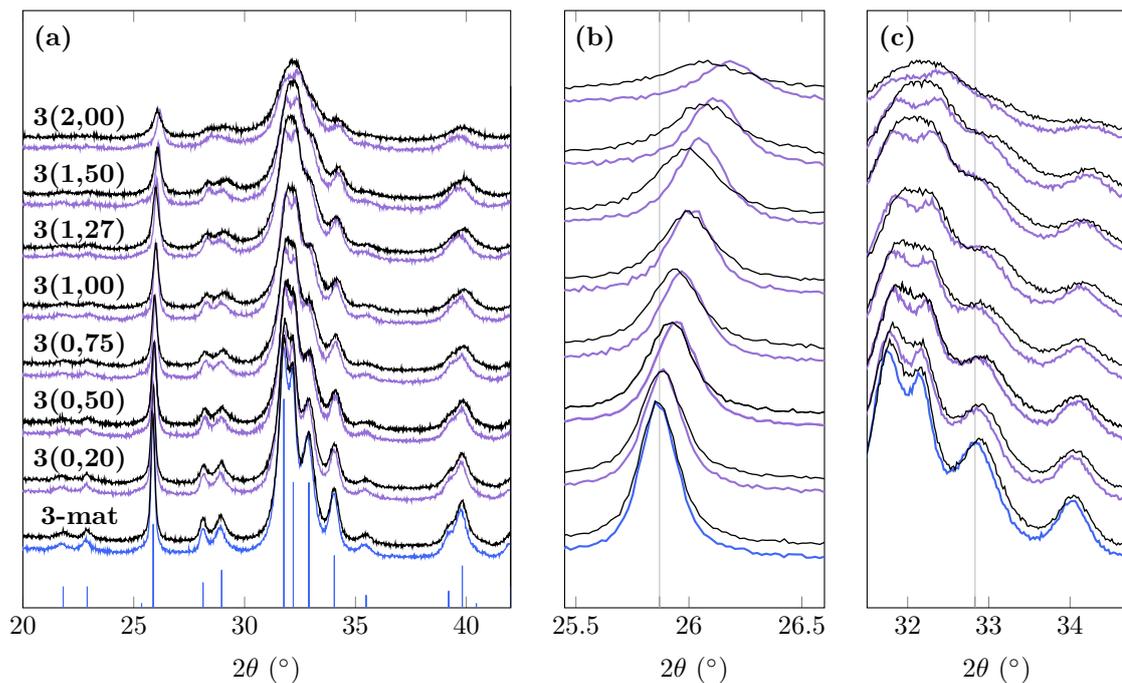


FIGURE 4.18 – Diffractogrammes des échantillons 3-mat et 3(0,20–2,00) préparés suivant la voie $(\text{Co} +) \text{Ca} \rightarrow \text{P}$ à pH 9,0 dans la région des 2θ 18–42° (a) avant (bleu ou violet) et après traitement à 500 °C (noir). Grossissements sur les raies de diffraction (002) vers 25,9° (b) et (300) vers 32,8° (c). En bleu sont indiquées la position et l’intensité relative des raies de diffraction attendues pour l’HAp (fiche ICDD 00–009-0432).

0,94, semble quant à lui présenter une surface légèrement plus enrichie en cobalt. Ces résultats suggèrent une incorporation du cobalt en surface favorisée suivant la voie $\text{P} \rightarrow \text{Ca} + \text{Co}$ à pH 6,5, *i.e.* lorsque la solution d’anions phosphate est versée progressivement dans celle de calcium

et de cobalt.

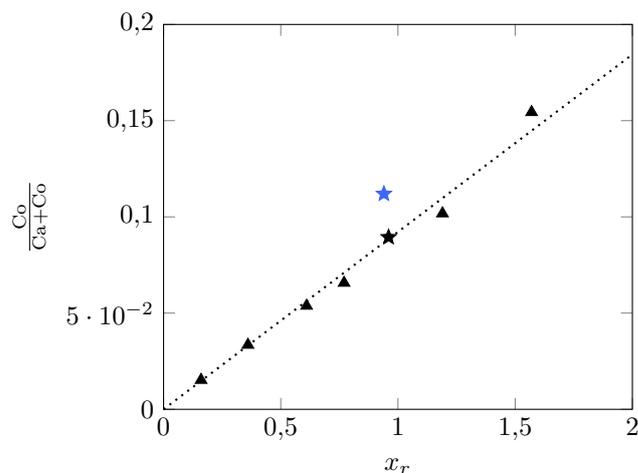


FIGURE 4.19 – Évolution du rapport $Co/(Ca+Co)$ mesuré par XPS en fonction du paramètre x_r pour les échantillons d'HAp au cobalt 3(0,2–2,00) (▲), 5(1,00) (★) et 7(1,00) (★) traités à 500 °C. La ligne en pointillés est la droite modèle associée aux échantillons 3(0,20–2,00) obtenue par régression linéaire de pente 0,092 ($R^2 = 0,9955$).

La spectroscopie XPS est une technique sensible au degré d'oxydation des éléments. Afin de confirmer la présence éventuelle de cations cobalt (III) après traitement à 500 °C, l'analyse XPS de l'échantillon 3(1,00), séché à température ambiante et traité thermiquement *ex situ*, a été réalisée (FIGURE 4.20). Les spectres dans la région du cobalt 2p ont été comparés à celui de l'échantillon 2*(4)–b traité à 500 °C et présentant des particules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 contenant des cations Co^{2+} et Co^{3+} (FIGURE 4.20a). On observe sur le spectre de l'échantillon 2*(4)–b deux contributions, l'une centrée autour de 782 eV, attribuable à l'énergie de liaison des électrons de l'orbitale $2p_{3/2}$ des atomes de cobalt Co^{2+} et Co^{3+} [274, 275], et l'autre centrée autour de 787 eV, correspondant à un satellite dû à des "shake processes" [276]. Ces "shake-up" satellites proviennent d'électrons de cœur émis par effet photoélectrique et ayant perdu une partie de leur énergie cinétique par excitation des électrons de valence des atomes dont ils sont issus. Il demeure néanmoins difficile de distinguer une contribution liée au cobalt (II) et une autre liée au cobalt (III) alors que ces deux espèces du cobalt sont présentes dans l'échantillon 2*(4)–b. On remarque tout de même que la contribution vers 782 eV pour l'échantillon 3(1,00) s'élargit et se décale vers des énergies de liaison plus faibles après traitement à 500 °C, ce qui pourrait être attribué à l'apparition de cations Co^{3+} . La formation thermiquement activée de la solution solide $Co_y^{III}Co_{x-y}Ca_{10-x}(PO_4)_6(OH)_{2-y}O_y$ (section 4.1.3) pourrait rendre compte de cette élargissement et de ce décalage qui restent cependant beaucoup trop limités pour constituer une preuve irréfutable de la présence de cobalt (III). Des expériences complémentaires pourraient être menées pour identifier le degré d'oxydation du cobalt des HAp après traitement à 500 °C.

4.5.2 Dosage du cobalt surfacique par NO-TPD

L'analyse XPS, bien que sensible à la surface des matériaux, sonde tout de même une certaine épaisseur d'échantillon pouvant aller jusqu'à environ 10 nm, *i.e.* correspondant à plus d'une dizaine de mailles pour l'HAp. Afin de s'assurer que l'évolution linéaire du rapport $Co/(Ca + Co)$ en fonction de x_r observée en FIGURE 4.19 pour les échantillons 3(0,20–2,00) et 5(1,00) est imputable à l'extrême surface, des expériences de NO-TPD ont été réalisées suivant le protocole de la section 3.2.8 du Chapitre 3. La courbe de dosage de la concentration en cobalt surfacique

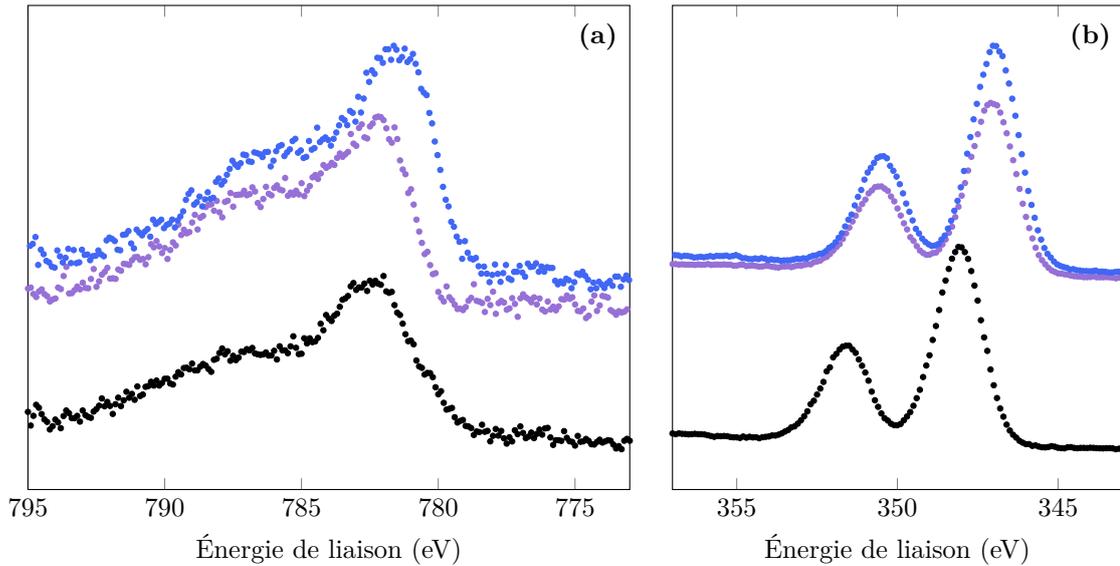


FIGURE 4.20 – Spectres XPS dans la région du cobalt $2p_{3/2}$ (a) et du calcium $2p$ (b) pour l'échantillon 3(1,00) séché à température ambiante (violet) et les échantillons 3(1,00) et $2^*(4)$ -b traités à 500°C (bleu et noir respectivement).

$[\text{Co}]_s$ (FIGURE 3.27) a été utilisée pour déterminer celles des échantillons précipités afin de les comparer aux résultats obtenus par XPS. Les profils de NO-TPD des échantillons d'HAp au cobalt 3(0,20–2,00), 5(1,00) et 7(1,00) sont présentés en FIGURE 4.21. Pour les échantillons 3(0,20–2,00) préparés à pH 9,0, on observe trois contributions comme dans le cas des échantillons $3^*(0,5\text{--}4)$ (FIGURE 3.26b). La première contribution, centrée autour de 80°C (T_{amb} – 150°C), associée à la désorption du NO adsorbé sur les cations cobalt, est d'autant plus intense que le taux en cobalt x_r est élevé. Les deux autres contributions, centrées sur $200\text{--}300^\circ\text{C}$ et $325\text{--}430^\circ\text{C}$, associées à la désorption du NO chimisorbé sur des oxygènes basiques de la surface, diminuent en intensité et se décalent vers de plus basses températures pour des taux x_r croissants. Ce dernier résultat suggère éventuellement des sites basiques de Lewis à la fois moins nombreux et moins forts pour les échantillons les plus riches en cobalt. Toutefois, cette tendance est inverse à celle observée pour les échantillons échangés (FIGURE 3.26) et l'influence du cobalt sur ces contributions demeure difficile à expliquer à ce stade de l'étude.

À partir de la quantité de NO désorbé entre T_{amb} et 150°C et de la droite de calibration établie dans le Chapitre 3 (FIGURE 3.27), il est possible de déterminer la concentration en cobalt surfacique $[\text{Co}]_s$ des échantillons d'HAp précipitée au cobalt (FIGURE 4.22). Pour les échantillons 3(0,20–2,00) et 5(1,00), on observe une évolution asymptotique de la concentration en cobalt surfacique $[\text{Co}]_s$ déterminée par NO-TPD en fonction du taux en cobalt x_r . Au delà de $x_r = 1,00$, on observe ainsi un plateau de concentration vers $[\text{Co}]_s = 3,15 \text{ Co}\cdot\text{nm}^{-2}$. Cette valeur correspond à l'ordre de grandeur de la concentration en calcium surfacique calculée pour l'HAp stœchiométrique en section 3.3 du Chapitre 3. Ce résultat indique que l'extrême surface des échantillons 3(1,50) et 3(2,00) préparés à pH 9,0 a probablement atteint sa capacité de substitution maximale par le cobalt. Ceci peut être attribué à un mécanisme de précipitation faisant intervenir (i) la nucléation de la phase ACP modifiée au cobalt (ii) la formation de l'HAp par hydrolyse de l'ACP et sa croissance avec un taux en cobalt x_r inférieur au taux cible x_c et (iii) l'échange surfacique $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ avec le cobalt non incorporé pendant les étapes (i) et (ii). Pour les précipitations réalisées à pH 6,5, on observe dans le cas de l'échantillon 5(1,00), préparé suivant la voie $\text{P} \rightarrow \text{Ca} + \text{Co}$, une tendance semblable à celle des échantillons 3(0,20–

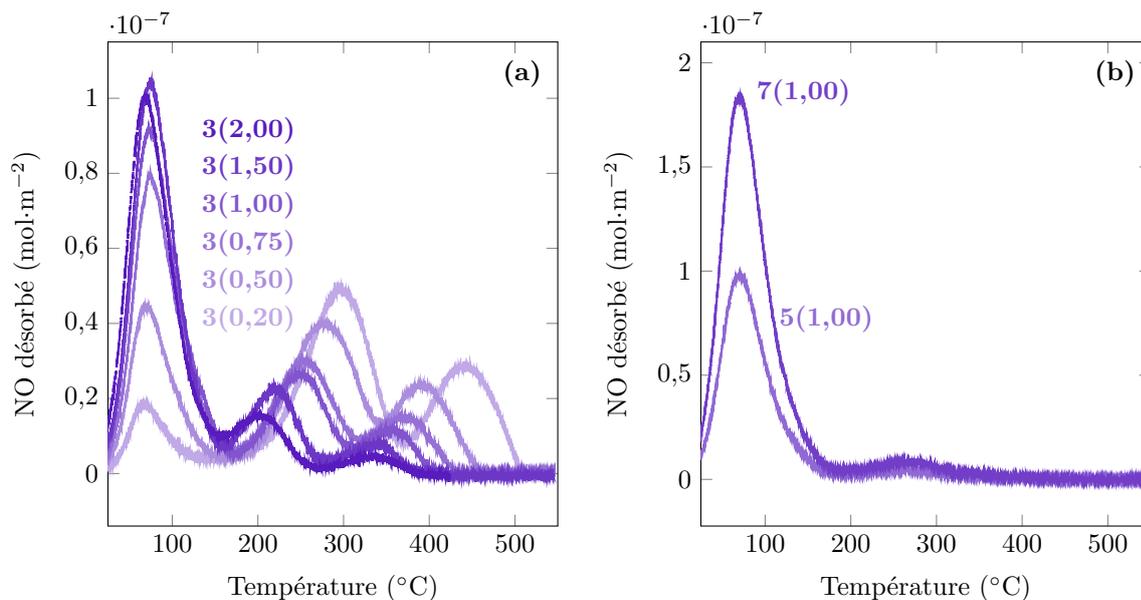


FIGURE 4.21 – Profils de désorption de NO programmée en température pour les échantillons d’HAp au cobalt 3(0,20–2,00) préparés à pH 9,0 (a), et 7(1,00) et 5(1,00) préparés à pH 6,5 (b). La grandeur rapportée en ordonnée correspond à la quantité de NO désorbée à une certaine température par unité de surface d’échantillon analysé.

2,00), comme observé également par XPS (FIGURES 4.22 et 4.19). Pour l’échantillon poreux 7(1,00) préparé suivant la voie inverse $\text{Co} + \text{Ca} \rightarrow \text{P}$, le dosage du cobalt surfacique par NO-TPD conduit à une concentration $[\text{Co}]_s = 5,75 \text{ Co} \cdot \text{nm}^{-2}$ supérieure à la limite de $3,15 \text{ Co} \cdot \text{nm}^{-2}$ observée pour tous les autres échantillons avec $x_r \geq 0,90$. Cette concentration plus élevée à la surface de l’échantillon 7(1,00) par rapport à celle de l’échantillon 5(1,00), ayant un x_r cependant proche, est en accord avec le rapport $\text{Co}/(\text{Ca} + \text{Co})$ mesuré par XPS plus élevé pour l’échantillon 7(1,00) que pour l’échantillon 5(1,00) (FIGURES 4.19). Cette différence pourrait provenir d’une composition de surface significativement différente pour l’échantillon 7(1,00) ou d’un biais du dosage par NO-TPD ou par XPS sur un tel matériau poreux. Les concentrations en cobalt surfacique $[\text{Co}]_s$ déterminées par NO-TPD et XPS (courbe de dosage de la FIGURE 3.25b) sont proches mais on peut néanmoins observer de légères différences (FIGURE 4.22). En particulier, l’XPS prédit une évolution linéaire de la concentration surfacique en cobalt, sans palier vers $3,15 \text{ Co} \cdot \text{nm}^{-2}$ contrairement au dosage par NO-TPD. Ces différences peuvent être attribuées à la sensibilité de la technique de NO-TPD aux atomes de cobalt en extrême surface uniquement, alors l’XPS sonde également les premières couches du matériaux et donc des atomes de cobalt de la subsurface.

4.5.3 Activité en phase gazeuse : test de conversion du 2-méthylbut-3-yn-2-ol

Pour la réaction de conversion du MBOH suivant les voies basique et acide indiquées en FIGURE 2.15, les HAp précipitées au cobalt à pH 9,0 et 6,5 présentent seulement une activité basique, comme observée pour les supports (section 2.3.4.4) et les HAp au cobalt déposées (section 3.5.3).

Pour les échantillons 3(0,20–2,00) synthétisés à pH 9,0, on observe une activité basique maximale pour l’échantillon 3(1,00). Ces échantillons ayant des SSA après traitement à 500 °C différentes (FIGURE 4.17), il est difficile de conclure si l’incorporation de cobalt au sein de l’HAp

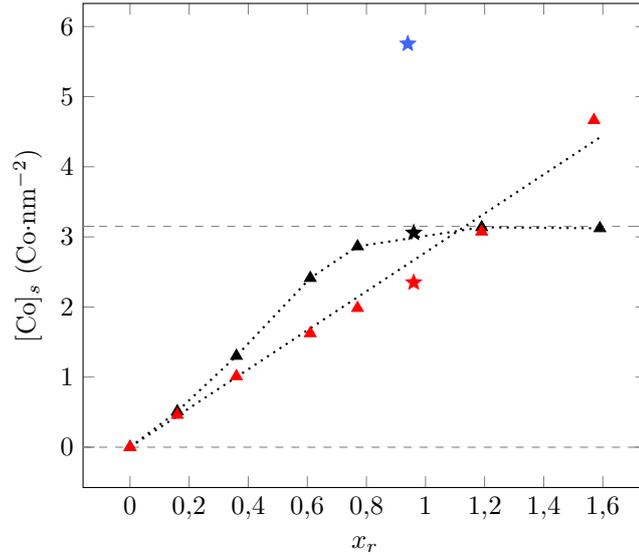


FIGURE 4.22 – Concentration en cobalt $[Co]_s$ exposé en surface des échantillons 3(0,20–2,00) (▲), 5(1,00) (★) et 7(1,00) (★) déterminée par NO-TPD en fonction du taux en cobalt x_r . Les symboles ▲ et ★ correspondent aux concentrations $[Co]_s$ déterminées par XPS d’après la courbe de dosage de la FIGURE 3.25b.

modifie sa réactivité basique. Des expériences réalisées à iso-SSA pourraient être envisagées pour s’affranchir de l’influence de la SSA des échantillons. On peut également déterminer un taux de conversion en MBOH normalisée $\tau_{MBOH,norm}$ par rapport à la surface de l’échantillon de référence 3* suivant :

$$\tau_{MBOH,norm} = \frac{\tau_{MBOH}SSA_{ref}}{SSA} \quad (4.8)$$

D’après ce paramètre normalisé et comme observé pour les échantillons préparés par dépôt de cobalt (section 3.5.3), il semble qu’il y ait une influence bénéfique de l’incorporation de cobalt pour des taux en cobalt x_r faibles. Ce résultat suggère :

- soit une influence bénéfique des propriétés acide de Lewis des cations cobalt déposés à la surface de l’HAp pouvant éventuellement mieux stabiliser la base conjuguée du MBOH formée intermédiairement au cours du mécanisme que les cations calcium (augmentation du paramètre K_1 dans l’équation (2.24)) ;
- soit une influence bénéfique des cations cobalt sur l’activation à 500 °C des groupements hydroxydes (augmentation du paramètre $[AB]_0$ dans l’équation (2.24)).

Au delà de $x_r = 0,60$ environ, l’ajout de cobalt entraîne cependant une diminution progressive de l’activité basique (FIGURE 4.24). Ceci pourrait indiquer que le cobalt a un effet néfaste sur la désorption de l’acétone et de l’acétylène (diminution du paramètre k_2 dans l’équation (2.24)). Les deux effets antagonistes ne sont pas encore complètement bien identifiés.

Les échantillons 5(1,00) et 7(1,00) synthétisés à pH 6,5 présentent quant à eux une activité basique significativement supérieure à celle de l’HAp sans cobalt 7* préparée dans les mêmes conditions de pH. Ce résultat ne semble pas pouvoir s’expliquer sur la base d’une simple comparaison de la SSA de ces échantillons (échantillon 7* : $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; échantillon 7(1,00) : $89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; échantillon 5(1,00) : $171 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Ce gain de basicité avec l’incorporation de cobalt à pH 6,5 va dans le sens d’un chemin réactionnel de précipitation de l’HAp au cobalt n’impliquant pas l’OCP au cobalt, comme suggéré en section 4.3.4. En effet, c’est cet intermédiaire OCP qui a été identifié comme le précurseur de l’échantillon d’HAp 7*, lui conférant une surface du type OCP-

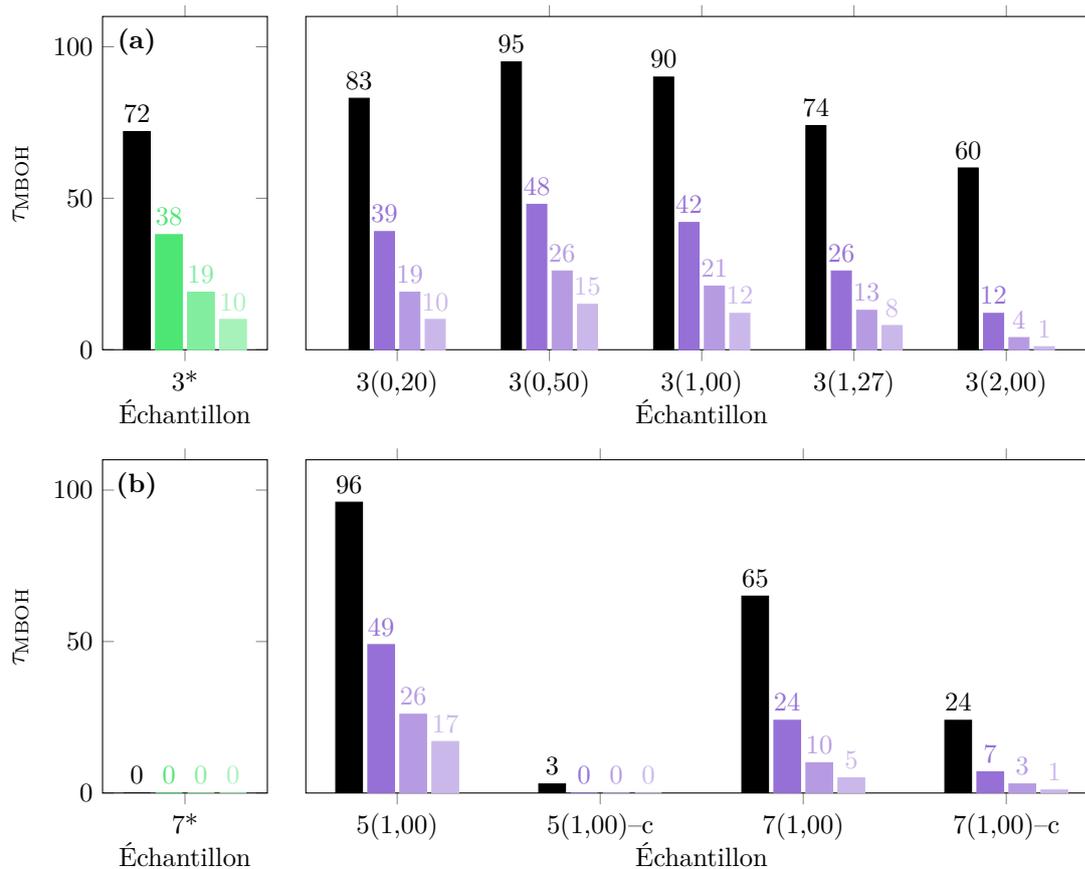


FIGURE 4.23 – Taux de conversion en MBOH τ_{MBOH} à 140 °C initial (noir), après 1 h (vert/violet foncée), 2 h (vert/violet) et 3 h de réaction (vert/violet clair) pour les CaPs précipités au cobalt à pH 9,0 (a) et 6,5 (b) (sélectivité S_b de 100% pour la voie basique lorsque $\tau_{\text{MBOH}} \neq 0\%$). Paramètres de mesure : masse de catalyseur (20,0 mg), débit volumique ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

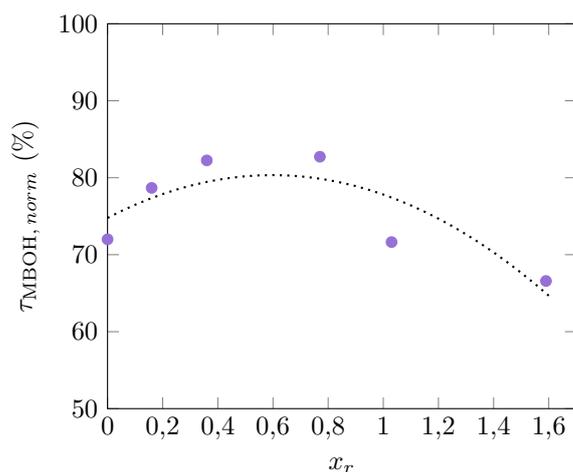


FIGURE 4.24 – Taux de conversion initiale en MBOH normalisé par la surface d'échantillon introduite dans le réacteur suivant l'équation (4.24) pour quelques échantillons d'HAp au cobalt de la série 3(0,20–2,00) précipités à pH 9,0.

like déficiente en calcium et ne présentant pas de groupement hydroxyde basique à sa surface. La basicité des échantillons 5(1,00) et 7(1,00) pourrait donc s'expliquer par une composition de surface du type ACP-like provenant de l'hydrolyse intraparticulaire de la phase ACP au cobalt ou ACHP au cobalt, précurseur de l'HAp au cobalt dans ces conditions.

Les échantillons 7(1,00) et 3(1,27) préparés suivant la même voie $P \rightarrow Ca + Co$ à pH 6,5 et 9,0 présentent un taux en cobalt x_r et une SSA proches (échantillon 7(1,00) : $89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; échantillon 3(1,27) : $94 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La conversion en MBOH plus importante de l'échantillon 3(1,27) par rapport à celle de l'échantillon 7(1,00) peut se traduire par une basicité plus élevée de ce premier. Cette différence de basicité peut également être reliée, comme pour les supports sans cobalt (section 2.3.4.4), à une différence de rapport $(Ca + Co)/P$. Ainsi, l'échantillon 3(1,27) de rapport 1,69 apparaît plus basique que l'échantillon 7(1,00) de rapport 1,63. Ce rapport $(Ca + Co)/P$ semble finalement donner une information sur la déficience de la surface, néfaste pour l'activité basique de l'HAp au cobalt. Plus ce rapport est élevé et plus la surface de l'HAp au cobalt semble riche en groupements hydroxyde basiques.

La comparaison de la basicité des échantillons 5(1,00) et 3(1,27) présentant un taux en cobalt x_r proche est par contre plus difficile à évaluer au regard des SSA différentes de ces échantillons (échantillon 5(1,00) : $171 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; échantillon 3(1,27) : $94 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et du taux de conversion τ_{MBOH} élevé de l'échantillon 5(1,00) pouvant impliquer des limites diffusionnelles. Des expériences à iso-SSA et avec un temps de passage plus élevé que celui mis en place dans cette étude pourraient être envisagées pour pouvoir comparer plus précisément ces échantillons précipités à différents pH.

Concernant les échantillons 4(1,00)-c et 7(1,00)-c préparés dans des conditions favorisant un contrôle cinétique, on observe une activité basique moins importante que celle observée pour les échantillons d'HAp au cobalt 4(1,00) et 7(1,00). Ceci est à nouveau en accord avec l'importance des groupements hydroxyde dans la réactivité basique puisque les échantillons 4(1,00)-c et 7(1,00)-c ont été identifiés comme des ACP au cobalt de composition $\text{Co}_x\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2$ après traitement thermique. La faible activité basique pourrait venir d'un léger début d'hydrolyse de l'ACP au cobalt en HAp au cobalt, comme semble l'indiquer le positionnement des raies larges de diffraction en FIGURE 4.9. La faible cristallinité de ces échantillons pourrait également grandement limiter l'activation thermique des groupements hydroxyde des canaux apatitiques ayant éventuellement commencés à se former par hydrolyse. Des mesures par spectroscopie d'impédance pourraient permettre d'étudier l'influence de l'incorporation de cobalt au sein de la structure apatitique sur les propriétés de conduction protonique de l'HAp. L'influence de la cristallinité de l'HAp sur la conversion du MBOH pourrait être étudiée en synthétisant des échantillons plus ou moins cristallisés par modulation notamment de la température de précipitation, comme montré dans le Chapitre 1 (section 1.2.4.1).

4.6 Conclusion

La synthèse de la phase d'HAp précipitée au cobalt (CoHAp) a été étudiée en réacteur ouvert. Comme pour la synthèse de l'HAp sans cobalt décrite dans les Chapitres 1 et 2, les caractéristiques structurales et texturales des CoHAp sont modulables en fonction des paramètres de précipitation. Les résultats principaux suivants ont été obtenus par modulation du pH, de l'ordre d'introduction des réactifs et du taux en cobalt cible x_c :

- Un pH de 9,0 à 80 °C permet l'obtention de la CoHAp uniquement suivant la voie $Ca + Co \rightarrow P$ car la voie inverse $P \rightarrow Ca + Co$ entraîne la formation d'un mélange des phases HAp, $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH et Co_3O_4 . Ce résultat est attribué à la métastabilité de la phase CoHAp dont la formation est cinétiquement favorisée suivant la voie $Ca + Co \rightarrow P$.

- Un pH de 6,5 à 80 °C permet d'obtenir la phase CoHAp déficiente en cation suivant les deux voies de synthèse $\text{Ca} + \text{Co} \rightarrow \text{P}$ et $\text{P} \rightarrow \text{Ca} + \text{Co}$. À ce pH acide, les hydroxydes et oxydes de cobalt ne sont pas stables et leur précipitation compétitive n'est plus impliquée.
- Par rapport à la précipitation de l'HAp sans cobalt à pH 6,5, les CoHAp correspondantes sont moins déficientes en cations. Ce résultat est attribué au mécanisme de précipitation ACP au cobalt \rightarrow HAp au cobalt ne faisant pas intervenir un intermédiaire OCP au cobalt à ce pH.
- La précipitation de l'HAp en présence de cobalt à pH 6,5 influence grandement sa morphologie contrairement à pH 9,0. En particulier, un matériau mésoporeux est obtenu suivant la voie $\text{Ca} + \text{Co} \rightarrow \text{P}$ à pH 6,5.
- La solution d'ammoniaque utilisée pour basifier le milieu réactionnel défavorise cinétiquement l'incorporation du cobalt dans la structure apatitique par formation de complexes $\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}^{2+}$ pouvant éventuellement s'oxyder en $\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}^{3+}$ en présence de dioxygène dissous.
- L'augmentation du taux en cobalt incorporé dans la structure apatitique x_r à pH 9,0 suivant la voie $\text{Ca} + \text{Co} \rightarrow \text{P}$ entraîne une diminution de la taille des cristallites et de leur cristallinité qui se traduit une augmentation de la SSA après séchage à température ambiante. Cependant, plus ce taux x_r est élevé, plus le pourcentage de perte de SSA après traitement à 500 °C est important.
- Le traitement thermique à 500 °C sous flux d'argon des CoHAp n'entraîne pas l'expulsion du cobalt sous la forme d'oxyde de cobalt Co_3O_4 mais la formation d'une solution solide $\text{Co}_{10-x}^{\text{III}}\text{Co}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-y}\text{O}_y$ est envisagée.

L'étude par DFT de l'incorporation du cobalt au sein de la structure apatitique prévoit une stabilité plus importante dans le cas d'une substitution en site Ca(II) proche d'un groupement hydroxyde par rapport à une substitution en site Ca(I). D'après la DFT, l'incorporation du cobalt en site Ca(II) serait thermodynamiquement favorable le long d'un même canal d'hydroxydes. Cette organisation originale est à notre connaissance rapportée pour la première fois. Cette étude par DFT du cœur de l'HAp au cobalt reste cependant limitée pour rendre compte de la structure de sa surface et sera poursuivie sur la base de la méthodologie mise en place dans le Chapitre 3. Un intérêt particulier a également été porté à l'analyse de la surface des CoHAp précipitées. Une étude quantitative de la concentration surfacique en cobalt exposé en extrême surface des cristallites a été menée par NO-TPD et XPS. La NO-TPD, considérée plus sensible à l'extrême surface que l'XPS, a permis de mettre en évidence un plateau de concentration maximale d'environ $3,15 \text{ Co} \cdot \text{nm}^{-2}$. Ce plateau pourrait correspondre à la surface déficiente en calcium d'une HAp dont tous les atomes de calcium accessibles auraient été substitués par des atomes de cobalt lors de l'étape de maturation des cristallites.

Ces résultats de modélisation et de dosage seront utiles pour pouvoir apprécier l'activité catalytique de ces matériaux en catalyse d'oxydoréduction (Chapitre 5). Ils sont des outils indispensables à l'identification de la composition de surface de matériaux inorganiques.

L'hydroxyapatite au cobalt en catalyse d'oxydoréduction

Ce chapitre traite de l'activité catalytique des échantillons d'HAp au cobalt préparés et caractérisés dans les Chapitres 3 (dépôt) et 4 (précipitation) pour la réaction de DO du propane (FIGURE 3.3). Un rapport bibliographique présentant cette réaction et quelques performances catalytiques intéressantes sur différents matériaux, dont l'HAp, est proposé. Une synthèse des résultats de caractérisation des matériaux et des tests catalytiques est réalisée afin d'établir des relations structure/activité dans un objectif d'identifier les paramètres clés faisant d'un matériau un bon candidat pour la réaction de DO du propane.

5.1 Rapport bibliographique

5.1.1 Contexte industriel

Les alcanes légers comme l'éthane et le propane sont des molécules peu réactives dont la transformation respectivement en éthène et propène est indispensable pour leur valorisation. Le propène en particulier est un composé d'intérêt industriel pour la synthèse de composés essentiels tels que le polypropylène (polymère utilisé dans les industries agroalimentaire et automobile), l'acrylonitrile (monomère de base dans la synthèse de nombreux polymères comme le polyacrylonitrile), le cumène (intermédiaire dans la synthèse du phénol et de l'acétone) ou encore l'acide acrylique (peinture acrylique) [277]. La capacité mondiale de production en propène devrait connaître une croissance considérable au cours des prochaines années, augmentant d'environ $129,80 \text{ Mt}\cdot\text{an}^{-1}$ en 2019 à $191,84 \text{ Mt}\cdot\text{an}^{-1}$ en 2030 [1]. Actuellement, le propène est principalement produit par vapocraquage (SC : *Steam cracking*) et par craquage catalytique (FCC : *Fluid catalytic cracking*) d'hydrocarbures mais des procédés alternatifs doivent être envisagés pour réduire le "*propylene gap*", *i.e.* la différence entre la capacité de production et la demande en propène (FIGURE 5.1). Parmi ces procédés alternatifs, on trouve les procédés de valorisation du propane et, en particulier, *via* sa déshydrogénation.

5.1.2 Déshydrogénations directe et oxydante

Les procédés catalytiques de déshydrogénation directe du propane ou en présence d'un oxydant (O_2 , CO_2 ou NO_2) sont décrits en détails dans la revue de Carter *et al.* [279]. La déshydrogénation directe (DD) du propane selon l'équilibre :



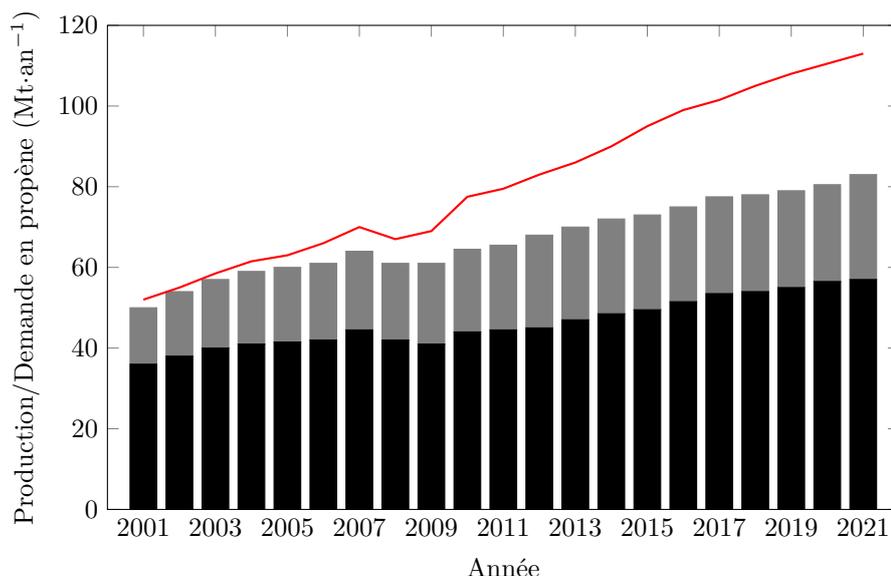


FIGURE 5.1 – Évolution annuelle de la production en propène par SC (noir) et par FCC (gris) comparée à la demande (rouge). Retraccée d'après [278]

est un processus endothermique ($\Delta_r H^o = 124,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298,15 K). Sa constante d'équilibre vaut :

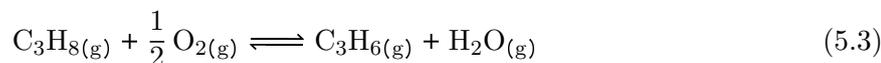
$$K_{DD}^o = \frac{p(\text{C}_3\text{H}_6)_{eq} p(\text{H}_2)_{eq}}{p(\text{C}_3\text{H}_8)_{eq} p^o} = \frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_{eq} x(\text{H}_2)_{eq} P_{eq}}{x(\text{C}_3\text{H}_8)_{eq} p^o} \quad (5.2)$$

Elle fait intervenir les pressions partielles $p(i)_{eq}$, les fractions molaires $x(i)_{eq}$, la pression totale P_{eq} à l'équilibre ainsi que la pression standard $p^o = 1 \text{ bar}$. Au regard des paramètres $\Delta_r H^o$ et K_{DD}^o et en vertu du principe de Le Chatelier, la réaction de DD est thermodynamiquement favorisée pour :

- une température T élevée de fonctionnement ;
- une faible pression P de fonctionnement.

Cette réaction est actuellement la voie alternative de formation du propène la plus utilisée industriellement en parallèle des procédés principaux de SC et de FCC. La faible réactivité du propane nécessite néanmoins l'emploi d'un catalyseur pour favoriser cinétiquement sa conversion en propène. Deux technologies sont actuellement largement employées : Oleflex[®] (UOP Honeywell) et CATOFIN[®] (CB&I Lummus) [3]. La technologie Oleflex est basée sur l'emploi d'un catalyseur métallique Pt-Sn/Al₂O₃, d'une température T de 525–705 °C et d'une pression P de 1–3 bar. Le technologie Catofin est quant à elle tournée sur l'utilisation d'un catalyseur d'oxyde métallique CrO_x/Al₂O₃ à T = 575 °C et P = 0,2–0,5 bar. Les températures T élevées sont dans les deux cas censées favoriser thermodynamiquement la réaction de DD. L'inconvénient majeur de ces procédés est la formation de coke responsable de la désactivation rapide des catalyseurs Pt-Sn/Al₂O₃ et CrO_x/Al₂O₃ au cours de la réaction. Leur régénération par combustion du coke en CO₂ par le dioxygène est ainsi réalisée de façon cyclique pour les deux technologies.

Une autre voie de déshydrogénation consiste à faire réagir le propane avec du dioxygène selon l'équilibre :



Ce processus de DO est exothermique ($\Delta_r H^o = -117,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298,15 K). Sa constante

d'équilibre vaut :

$$K_{\text{DO}}^o = \frac{p(\text{C}_3\text{H}_6)_{eq}p(\text{H}_2\text{O})_{eq}}{p(\text{C}_3\text{H}_8)_{eq}p(\text{O}_2)_{eq}^{1/2}(p^o)^{1/2}} = \frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_{eq}x(\text{H}_2)_{eq}P_{eq}^{1/2}}{x(\text{C}_3\text{H}_8)_{eq}x(\text{O}_2)_{eq}(p^o)^{1/2}} \quad (5.4)$$

la réaction de DO est thermodynamiquement favorisée pour :

- une faible température T de fonctionnement ;
- une faible pression P de fonctionnement.

L'aspect exothermique de cette réaction permet d'envisager des températures T de fonctionnement plus basses que celles employées pour la DD sans toutefois négliger son importance cinétique. Les températures généralement rapportées dans la littérature sont de l'ordre de 450–550 °C [279]. L'utilisation du dioxygène comme réactif dans la réaction de DO permet de limiter la formation de coke sur le catalyseur et donc d'éviter sa désactivation. Le dioxygène peut cependant également entraîner une oxydation ou suroxydation non souhaitées du propane ou du propène en CO ou CO₂, essentiellement. L'enjeu actuel de la réaction de DO est donc de concevoir un catalyseur sélectif uniquement de l'oxydation du propane en propène.

5.1.3 Catalyseurs actuels de DO

Historiquement, les performances des catalyseurs à base de vanadium pour la réaction de DO ont été mises en évidence dès la fin du 20^e siècle. Chaar *et al.* ont ainsi montré en 1988 que les oxydes de vanadium/magnésium VMgO étaient actifs et sélectifs en propène [280]. Depuis, d'autres matériaux au vanadium et à base d'autres métaux ou métalloïdes ont été évalués comme phases actives de la réaction de DO comme les fibres de zircone au vanadium [281], les oxydes de chrome [282] et de bore [283], les clusters de platine métallique [284] ou d'oxyde de cobalt [285], etc. La comparaison des performances de ces matériaux est cependant difficile car les auteurs rapportent des performances pour des températures T et des pressions partielles (concentrations) en propane et en dioxygène différentes. Cette problématique en catalyse est discutée dans l'article de Kozuch et Martin qui proposent de revisiter, entre autres, la grandeur de TOF (*Turn Over Frequency*) [286] décrite, d'après la terminologie UICPA, comme "*commonly called the turnover number, N, and defined, as in enzyme catalysis, as molecules reacting per active site in unit time*" (<https://goldbook.iupac.org/terms/view/T06534>). Ce paramètre n'est en effet comparable que dans des conditions de réaction (température, concentration des réactifs, etc.) similaires, ce qui est que trop peu souvent le cas dans la littérature. Dans le cas des catalyseurs massiques, l'identification et la quantification des sites actifs est également un défi majeur pour évaluer leurs performances.

Concernant les HAPs modifiées par des métaux de transition, plusieurs travaux ont étudié leur emploi pour la réaction de DO des alcanes légers (vanadium [9, 287], chrome [6], fer [7], cobalt [5, 220], etc.). En 2003, Sugiyama *et al.* ont montré l'apport bénéfique du dépôt de cobalt à la surface d'une HAP au strontium pour la réaction de DO du propane [4]. En 2006, Sugiyama *et al.* soulignent également que l'activité catalytique des "*vanadate-substituted calcium hydroxyapatites is evidently greater than that on magnesium pyro-vanadate, which is one of the most active catalysts*" pour la réaction de DO du propane [287]. Sur la base de ce dernier travail, la thèse de Petit (LRS) s'est intéressée à la synthèse de l'HAP substituée au vanadium Ca₁₀(VO₄)_x(PO₄)_{6-x}(OH)₂ avec $x = 0-6$ afin d'évaluer l'influence des paramètres de synthèse sur l'activité catalytique de ce matériau [8]. Pour la solution solide Ca₁₀(VO₄)_x(PO₄)_{6-x}(OH)₂, il est ainsi rapporté que « par rapport aux systèmes VMgO, les catalyseurs d'HAP substituée au vanadium sont plus actifs dans une plage de température inférieure (400–500 °C) », en accord avec la conclusion de Sugiyama *et al.* [287]. L'incorporation de cobalt et/ou de vanadium

dans une HAP $\text{Co}_y\text{Ca}_{10-y}(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_2$ avec $y = 0$ ou 1 (cible) et $x = 0$ ou $5,22$ (réel) apparaît favorable à l'oxydation du propane en propène avec une augmentation de la sélectivité en propène et de la conversion en propane suivant l'ordre $\text{CoCa}_9(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 > \text{CoCa}_9(\text{VO}_4)_{5,22}(\text{PO}_4)_{0,78}(\text{OH})_2 \geq \text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_{5,22}(\text{PO}_4)_{0,78}(\text{OH})_2 \geq \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Ces résultats préliminaires permettent d'envisager de bonnes performances pour les échantillons d'HAP au cobalt préparés dans cette thèse.

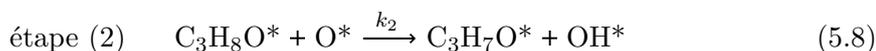
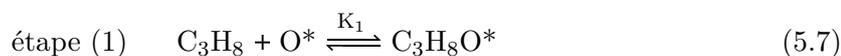
5.1.4 Modes de fonctionnement

La majorité des matériaux décrits ci-dessus sont des oxydes métalliques. Leur activité en catalyse d'oxydation est souvent associée à un mode de fonctionnement du type Mars et van Krevelen (MvK). Dans une étude de 1954, Mars et van Krevelen ont rapporté des mécanismes possibles pour rendre compte de l'oxydation de composés aromatiques et de l'oxydation du dioxyde de soufre SO_2 par le dioxygène catalysées par l'oxyde de vanadium V_2O_5 (noté Cat-O dans la publication d'origine) [288]. Dans le cas de l'oxydation de SO_2 en SO_3 , le mécanisme proposé par les auteurs est le suivant :



L'originalité de ce mode de fonctionnement par rapport à ceux de Langmuir–Hinshelwood (1921) et de Eley–Rideal (1938) est qu'au moins un composant du catalyseur participe à la réaction de formation des produits. Cela implique que des composants de la surface du catalyseur se retrouvent finalement dans les produits de la réaction. Dans le cas de l'oxydation de SO_2 , un atome d'oxygène du catalyseur, et non du dioxygène, participe à l'oxydation de SO_2 . Le dioxygène en phase gazeuse permet de régénérer le catalyseur, dans un second temps.

La vérification expérimentale de l'implication d'atomes du catalyseur peut se faire par des études cinétiques mais aussi par l'emploi de traceurs isotopiques. Pour la réaction de DO des alcanes légers, un tel mode de fonctionnement du type MvK est généralement rapporté. Chen *et al.* ont montré en 1999 que la réaction de DO du propane, *via* le dioxygène $^{18}\text{O}_2$, catalysée par un oxyde de vanadium supporté $\text{V}^{16}\text{O}_x/\text{ZrO}_2$ entraînait la formation de molécules d'eau H_2^{16}O [289]. Ce résultat démontre l'implication des atomes d'oxygène du catalyseur dans le mécanisme d'oxydation du propane suivant un mode de fonctionnement proche de celui rapporté dans le cas de l'oxydation de SO_2 . Le mécanisme de la réaction de DO sur les oxydes de vanadium suggéré par Chen *et al.* pour le propane [289] et par Argyle *et al.* pour l'éthane [290] implique les actes élémentaires suivants :



La somme de ces actes ne rend pas compte de l'équilibre (5.3) de DO du propane dans les articles de Chen *et al.* et Argyle *et al.*. L'espèce O^* est décrite comme un oxygène de réseau ($\text{O}=\text{V}$, $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ ou $\text{V}-\text{O}-\text{Zr}$) lié à un ou deux atomes de vanadium ($+\text{V}$). L'espèce $*$ est décrite

comme une lacune en oxygène proche d'un ou deux atomes de vanadium réduits, respectivement au degré d'oxydation +III ou +IV. Plusieurs hypothèses et approximations sont faites concernant ce mécanisme :

- Les étapes (1) d'adsorption du propane et (4) de formation d'eau par réaction acido-basique sont supposées être en pré-équilibre rapide, *i.e.* qu'à tout instant de la réaction on a $v_1 = v_{-1}$ et $v_4 = v_{-4}$
- Les étapes (2) d'abstraction d'un proton du propane par un oxygène de la surface de VO_x et (5) de régénération de la surface par le dioxygène sont considérées comme irréversibles par ces auteurs (traceurs isotopiques H/D). Dans le cas de l'étape (2), cela peut s'expliquer par la constante de vitesse k_3 de l'étape (3) supposée très élevée et impliquant $k_3 \gg k_{-2}$. Pour l'étape (5), c'est l'énergie d'activation probablement très élevée dans le sens indirect par rapport au sens direct qui permet de faire l'approximation d'un processus irréversible, *i.e.* $k_5 \gg k_{-5}$.
- L'étape (3) est supposée irréversible sans justification par les auteurs. On peut proposer un raisonnement similaire à celui fait pour l'étape (5).
- L'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) est supposée être applicable à l'intermédiaire $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^*$. Cela peut se comprendre puisqu'il est en effet très probablement difficile à former et très réactif.
- L'espèce OH^* est supposée être l'intermédiaire de surface le plus abondant avec $[\text{O}^*]_0 = [\text{O}^*] + [\text{OH}^*]$. Il est à noter que les auteurs mentionnent l'espèce O^* comme un intermédiaire réactionnel alors que c'est le site actif du catalyseur supposé par ces derniers. Ils ne mentionnent en revanche pas les atomes de vanadium comme sites actifs de la réaction.

Sur la base de ces hypothèses, on peut redéterminer la vitesse de formation en propène $v_{\text{C}_3\text{H}_6}$ ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) rapportée par Argyle *et al.* :

$$v_{\text{C}_3\text{H}_6} = v_3 = k_3[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^*] \quad (5.12)$$

L'AEQS appliquée à l'espèce $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^*$ conduit à $v_2 - v_3 = 0$ soit :

$$v_{\text{C}_3\text{H}_6} = v_2 = k_2 \frac{[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}^*][\text{O}^*]}{[\text{O}^*]_0} = k_2 \frac{[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}^*][\text{O}^*]}{[\text{O}^*] + [\text{OH}^*]} \quad (5.13)$$

Le terme $1/[\text{O}^*]_0$ dans l'expression de v_2 correspond à la probabilité de trouver deux sites adsorbés $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}^*$ et O^* à proximité sur la surface du catalyseur [291]. L'hypothèse de pré-équilibre rapide $v_1 = v_{-1}$ pour l'étape (1) conduit à :

$$[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}^*] = K_1[\text{C}_3\text{H}_8][\text{O}^*] \quad (5.14)$$

soit :

$$v_{\text{C}_3\text{H}_6} = K_1 k_2 \frac{[\text{C}_3\text{H}_8][\text{O}^*]^2}{[\text{O}^*]_0} = K_1 k_2 \frac{[\text{C}_3\text{H}_8][\text{O}^*]^2[\text{O}^*]_0}{([\text{O}^*] + [\text{OH}^*])^2} = K_1 k_2 \frac{[\text{C}_3\text{H}_8][\text{O}^*]_0}{(1 + \frac{[\text{OH}^*]}{[\text{O}^*]})^2} \quad (5.15)$$

En l'absence d'eau dans le flux d'entrée, le rapport $\frac{[\text{OH}^*]}{[\text{O}^*]}$ est nul et la vitesse de la réaction de DO peut s'exprimer suivant la loi d'ordre partiel 1 par rapport au propane et 0 par rapport au dioxygène :

$$v_{\text{C}_3\text{H}_6} = K_1 k_2 [\text{C}_3\text{H}_8][\text{O}^*]_0 = k_{app} [\text{C}_3\text{H}_8] \quad (5.16)$$

On peut définir une constante de vitesse apparente $k_{app} = K_1 k_2 [\text{O}^*]_0$. Cette loi (5.16) rend compte du caractère cinétiquement déterminant de l'étape (2) d'abstraction protonique.

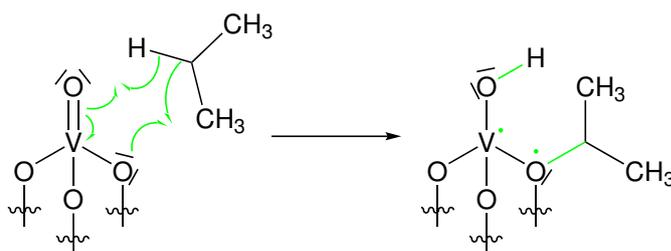


FIGURE 5.2 – Formation de l'intermédiaire $C_3H_7O^*$ au cours de l'étape (2) $C_3H_8O^* + O^* \xrightarrow{k_2} C_3H_7O^* + OH^*$ selon un processus radicalaire. Cette figure est adaptée d'après la littérature [289, 290, 292].

Concernant cette abstraction protonique, certains auteurs comme Chen *et al.* et Argyle *et al.* mentionnent la formation d'une espèce $C_3H_7O^*$ suivant une étape radicalaire (FIGURE 5.2). Par DFT, Cheng *et al.* identifient cette voie radicalaire comme le chemin réactionnel cinétiquement le plus favorable pour la réaction de DO du propane catalysée par un cluster V_4O_{10} [292]. Si l'abstraction d'un des protons du propane se faisait suivant un tel processus radicalaire, cela remettrait en cause le lien entre l'activité catalytique d'un matériau et sa basicité qui est cependant souvent rapportée dans la littérature pour rendre compte des performances d'un catalyseur pour la réaction de DO. On peut néanmoins noter le fait que l'oxygène de l'intermédiaire $C_3H_7O^*$ de la FIGURE 5.2 ne respecte pas la règle de l'octet, ce qui laisse s'interroger sur la validité de cette hypothèse d'un mécanisme radicalaire. Une autre voie envisagée dans la littérature repose sur la basicité de l'atome d'oxygène comme illustrée en FIGURE 5.3 [293]. Elle implique un autre

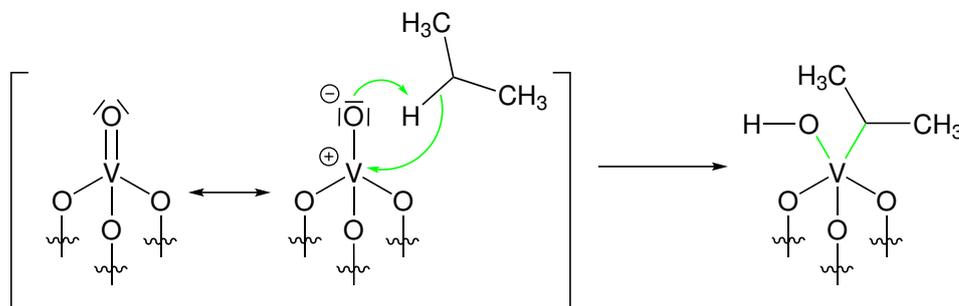


FIGURE 5.3 – Formation d'un intermédiaire $C_3H_7V^*$ au cours de l'étape d'abstraction protonique $C_3H_8O^* + O^* \xrightarrow{k_2} C_3H_7V^* + OH^*$ selon un processus acido-basique. Cette figure est adaptée d'après la littérature [293].

type de site actif que O^* , *i.e.* les cations métalliques M^* , non pris en compte dans le mécanisme décrit ci-dessus pour la réaction de DO catalysée par l'oxyde de vanadium VO_x .

Dans le cas des HAPs modifiées par un métal de transition, les études de la littérature mentionnent plutôt une activité catalytique impliquant la basicité des sites O^* de l'HAP sans s'attarder sur le mécanisme d'oxydation de la réaction de DO sur ce matériau [5–7, 9]. On peut tout de même mentionner l'étude de Petit *et al.* qui rapporte l'activité catalytique d'une HAP modifiée au vanadium $Ca_{10}(VO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_2$ pour l'oxydation du propane en propène en présence de dioxygène [9]. Sur la base de mesures par spectroscopie de RMN 1H , les auteurs rapportent une activité catalytique due à des sites basiques O^* thermiquement activés *via* la formation d'une oxyhydroxyapatite au vanadium $Ca_{10}(VO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-y}O_y$ (section 2.1.4.2). Ils ne mentionnent pas la possibilité de former une intermédiaire $C_3H_7V^*$ *via* un oxygène des groupe-

ments VO_4^{3-} de surface, comme illustrée en FIGURE 5.2, mais invoquent plutôt l'importance de l'acidité de Lewis des atomes de calcium.

En raison de l'organisation des groupements hydroxydes et oxydes en colonnes dans la structure apatitique, l'HAp présente des propriétés de conduction protonique particulières (FIGURE 1.2) [294–296]. Petit *et al.* émettent l'hypothèse que *"the proton conduction process [...] eventually results in the surface exposure of O^* species"* [9]. Cette hypothèse, sondée par spectroscopie d'impédance *in situ* dans cette étude, permet d'envisager une influence des propriétés de cœur de l'HAp modifiée au cobalt pour ses performances catalytiques. Ceci explique le choix des deux stratégies de synthèse présentées dans les Chapitres 3 et 4 avec l'incorporation du cobalt essentiellement en surface par dépôt sur des supports d'HAp (Chapitre 3) ou dans toute la structure apatitique par précipitation (Chapitre 4).

En supplément des propriétés catalytiques basiques nécessaires à l'activation du propane, la réaction redox de DO nécessite une phase active réductible. Dans le cas de l'oxyde VO_x son mode de fonctionnement entraîne la réduction intermédiaire des atomes de vanadium d'un degré d'oxydation initial +V à un degré d'oxydation transitoire +IV ou +III [293, 297]. Fondamentalement, un catalyseur redox est d'autant plus actif que le principe de moindre changement de structure est satisfait [298], *i.e.* qu'un couple oxydant/réducteur est d'autant plus rapide que leur structure est proche. Ces différences de propriétés redox sont rarement discutées dans la littérature qui mentionne davantage l'influence de la nature du métal et/ou de son taux d'incorporation sur la basicité des sites O^* . Ceci peut s'expliquer par le caractère cinétiquement déterminant généralement considéré pour l'étape (2) d'abstraction protonique.

Dans le cas de l'HAp, ces sites basiques sont environnés d'atomes de calcium Ca(II) formant des triangles (FIGURE 1.2). En substituant certains de ces atomes de calcium par des métaux de transition comme le cobalt, Elkabouss *et al.* rapportent *"the decrease in basicity of apatite induced by the replacement of Ca^{2+} by Co^{2+} "* [5]. La réactivité basique déterminée par le test de conversion du MBOH pour les HAp au cobalt dans les Chapitres 3 (section 3.5.3) et 4 (section 4.5.3) ne suit pas la tendance proposée par Elkabouss *et al.* pour de faibles taux en cobalt. En effet, il a été observé un effet bénéfique d'une faible incorporation du cobalt en substitution du calcium pour la réactivité basique de l'HAp.

La sélectivité en catalyse d'oxydoréduction est fortement impactée par l'environnement du site actif. Hongxuan et Zhen indiquent par exemple que *"the catalysts with highly dispersed and isolated active sites can enhance the selectivity to products because they can control the supply of the active oxygen on the catalyst surface and prevent the desired products from further oxidation"* [299]. Ce concept de sites isolés a été introduit par Callahan et Grasselli [300]. Ces auteurs proposent deux hypothèses pour rendre compte des sélectivités observées en catalyse d'oxydoréduction des hydrocarbures :

- *"The oxygen atoms must be distributed on the surface of a selective oxidation catalyst in an arrangement which provides for limitation of the number of active oxygen atoms in the various site grouping. In general it is desired to provide at least enough active oxygen atoms at the isolated site to satisfy the stoichiometric requirement for the oxydation of the hydrocarbon to the desired product or to an isolable intermediate, but less oxygen than is required for complete oxidation to waste products."*
- *"The metal-oxygen bond energy of the active oxygen atoms, at the conditions of reaction, must be in a range where rapid removal (that is hydrocarbon oxidation) and addition (that is regeneration by oxygen) is assured."*

On peut ainsi penser que pour la réaction de DO du propane, plus un catalyseur présentera des cations métalliques réductibles entourés de nombreux atomes d'oxygène basiques, plus il favorisera la formation de CO et CO_2 plutôt que du propène. L'éloignement des groupements basiques et (hydr)oxyde à la surface de l'HAp (terminaison A, FIGURE 3.18) laisse présager de

bonnes sélectivités pour les échantillons d'HAp au cobalt. Avec l'augmentation de la concentration surfacique en cobalt, on peut envisager de substituer progressivement les atomes de calcium des triangles entourant les groupements hydroxydes et d'ainsi progressivement modifier l'énergie de liaison Co—O.

5.2 Matériels et méthodes

5.2.1 Test catalytique déshydrogénation oxydante

Les échantillons des Chapitres 3 et 4 ont été testés comme phases actives de la réaction de DO du propane sur une gamme de températures comprise entre 325 à 500 °C. Les tests ont été réalisés dans un réacteur en quartz en forme de U (10 mm de diamètre interne). Une masse m_{cat} d'échantillon et mélangée avec 600 mg d'alumine inerte pour la réaction de DO y a été maintenue sur un bouchon de laine de quartz. La réaction de DO étant exothermique, la dilution de l'échantillon dans l'alumine a été réalisée pour limiter les points chauds. Lors du prétraitement et lors de la réaction, la température du réacteur a été contrôlée par un régulateur de température (Eurotherm 2408) utilisant un thermocouple de type K. Les gaz ont été amenés jusqu'au réacteur *via* des bouteilles de gaz indépendantes (Air Liquide) au moyen de régulateurs de débit massique (Brooks 5850TR). Avant réaction, l'échantillon dilué dans l'alumine a été traité thermiquement à 500 °C *in situ* ($3\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, palier de 2 h à 500 °C) sous O_2/He ($\%(\text{O}_2) = 2,2\%$, $69,4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Après ce traitement, l'échantillon a été exposé au mélange réactionnel ($\%(\text{O}_2) = 2,1\%$, $\%(\text{C}_3\text{H}_8) = 8,2\%$, $75,6\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, conditions non explosives <https://www.chrysalisscientific.com/pg443-Lower-LEL-Upper-UEL-Explosive-Limits.pdf>) à 400 °C pendant 1 h 30. Des paliers de température ont ensuite été successivement atteints avec une vitesse de $3\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$: 425 (1 h 30) ; 450 (1 h 30) ; 475 (1 h 30) ; 500 (1 h 30) ; 425 (1 h) ; 400 (1 h) ; 375 (1 h) ; 350 (1 h) ; 325 (1 h) ; 400 (environ 5 h). Afin de vérifier l'importance du dioxygène dans l'oxydation du propane en propène, le catalyseur a ensuite été exposé à un flux anaérobie de propane ($\%(\text{C}_3\text{H}_8) = 8,2\%$, $75,6\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à 400 °C pendant environ 1–2 h. L'échantillon a finalement été réexposé au mélange réactionnel ($\%(\text{O}_2) = 2,1\%$, $\%(\text{C}_3\text{H}_8) = 8,2\%$, $75,6\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, conditions non explosives) à 400 °C pendant environ 1 h. Les réactifs et produits en sortie du réacteur ont été analysés par un micro-chromatographe en phase gazeuse ($\mu\text{-GC CP-4900}$, Agilent) équipé de trois colonnes permettant d'analyser différentes molécules : Tamis 5A (H_2 , O_2 , CH_4 et CO), Poraplot Q (CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2O , C_3H_8 et C_3H_6) et CP-Sil 5 (acroléine $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, acétone/propanal $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ et oxyde de propylène $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

Le taux de conversion en propane $\tau_{\text{C}_3\text{H}_8}$ (%) a été calculé selon l'équation :

$$\tau_{\text{C}_3\text{H}_8} = 100 \times \frac{\sum n_{\text{C}_i} \text{C}_{s, \text{C}_i}}{n_{\text{C}_3\text{H}_8} \text{C}_{e, \text{C}_3\text{H}_8}} \quad (5.17)$$

avec $\text{C}_{e, \text{C}_3\text{H}_8}$ et C_{s, C_i} les concentrations respectivement en propane dans le flux d'entrée et en produits carbonés C_i avec n_{C_i} le nombre d'atomes de carbone des composés i en sortie du réacteur. La sélectivité vers la voie DO $\text{S}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ (%), *i.e.* le pourcentage de molécules de C_3H_8 converties par le catalyseur en propène et en eau, a été déterminée suivant l'équation :

$$\text{S}_{\text{C}_3\text{H}_6} = 100 \times \frac{n_{\text{C}_3\text{H}_6} \text{C}_{s, \text{C}_3\text{H}_6}}{\sum n_{\text{C}_i} \text{C}_{s, \text{C}_i}} \quad (5.18)$$

Dans ces conditions, le dioxygène est le réactif limitant et la conversion $\tau_{\text{C}_3\text{H}_8} = 50\%$ correspond à la conversion maximale atteignable pour une sélectivité $\text{S}_{\text{C}_3\text{H}_6} = 100\%$ et en supposant la réaction totale.

5.2.2 Test catalytique déshydrogénation directe

Les conditions mises en place pour la réaction de DO sont trop défavorables à la réaction de DD pour qu'elle intervienne significativement en l'absence de dioxygène. Les conditions de réaction de DD sur l'échantillon 3(2,00) ont été adaptées d'après la publication de Hu *et al.* [225]. 400,0 mg d'échantillon dilués dans 800 mg d'alumine, inerte pour la réaction de DD, ont été traités thermiquement à 550 °C (3 °C·min⁻¹, palier de 2 h à 550 °C) sous He (53,4 mL·min⁻¹) avant d'être exposés au mélange réactionnel (%(C₃H₈) = 3,0 %, 55 mL·min⁻¹) à 550 °C pendant au moins 15 h. Les réactifs et produits en sortie du réacteur ont été analysés de la même façon que lors des tests de DO (section 5.2.1).

Dans ces conditions, le propane est le seul réactif et la conversion $\tau_{C_3H_8} = 100\%$ correspond à la conversion maximale atteignable pour une sélectivité $S_{C_3H_6} = 100\%$ et en supposant la réaction totale.

5.3 Déshydrogénation oxydante

5.3.1 Limitation thermodynamique

À 400 °C, la constante d'équilibre K_{DO}^o de la réaction de DO (5.4) vaut environ 1700 [301]. Cela implique qu'au maximum, la concentration en propène en sortie du réacteur $[C_3H_6]_{s,eq}$ que l'on peut obtenir dans les conditions mises en place (section 5.2.1) vérifie l'équation :

$$K_{DO}^o = \frac{[C_3H_6]_{s,eq}[H_2O]_{s,eq}}{(c^o)^{1/2}[C_3H_8]_{s,eq}[O_2]_{s,eq}^{1/2}} \quad (5.19)$$

En notant C_0 et C_1 les concentrations respectivement en propane et en dioxygène en entrée du réacteur et x_{eq} l'avancement volumique de la réaction de DO, on peut en déduire :

$$[C_3H_6]_{s,eq} = x_{eq} = \frac{K_{DO}^o (c^o)^{1/2} [C_3H_8]_{s,eq} [O_2]_{s,eq}^{1/2}}{[H_2O]_{s,eq}} = \frac{K_{DO}^o (c^o)^{1/2} (C_0 - x_{eq})(C_1 - \frac{1}{2}x_{eq})^{1/2}}{x_{eq}} \quad (5.20)$$

Les concentrations C_0 et C_1 vérifient $\frac{C_0}{C_1} = 4$ environ (section 5.2.1). Ainsi, d'après la définition de la conversion en propane donnée par l'équation (5.17), la conversion en propane maximale pouvant être atteinte $\tau_{C_3H_8,max}$ vaut $\tau_{C_3H_8,max} = x_{eq}/C_0$, *i.e.* correspondant à une sélectivité en propène de 100 %. L'équation (5.20) peut ainsi s'écrire selon :

$$\tau_{C_3H_8,max} = \frac{K_{DO}^o (c^o)^{1/2} (1 - \tau_{C_3H_8,max}) (\frac{C_1}{C_0} - \frac{\tau_{C_3H_8,max}}{2})^{1/2}}{C_0^{1/2} \tau_{C_3H_8,max}} \quad (5.21)$$

La résolution de cette équation à une inconnue conduit à $\tau_{C_3H_8,max} = 50\%$ environ. À 400 °C, les tests catalytiques pour la réaction de DO dans les conditions décrites en section 5.2.1 ne sont pas limités par la thermodynamique car la réaction de DO peut dans ce cas être considérée quantitative.

5.3.2 Performances catalytiques des échantillons d'HAP modifiée par dépôt de cobalt en surface (Chapitre 3)

Les catalyseurs préparés par dépôt de cobalt en excès de solution sur les HAPs 2*, 3* et 7* ont été testés pour la réaction de DO du propane. Les principales caractéristiques de ces échantillons

TABLEAU 5.1 – Échantillons d'HAp au cobalt testés en DO du propane à iso-masse m_{cat} sur une gamme de températures T_{cat} . Les paramètres SSA_{TT500} , $\%m(\text{Co})_d$ et $[\text{Co}]_s$ sont ceux déterminés dans le Chapitre 3 pour les échantillons traités à 500 °C. La concentration $[\text{Co}]_s$ des échantillons 2*(4)-b, 7*(4)- et 7*(4) a été déterminée à partir de la courbe de calibration de la FIGURE 3.27 car ces échantillons ne présentent pas seulement du cobalt exposé en surface.

Réf.	SSA_{TT500} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$\%m(\text{Co})_d$ (%)	$[\text{Co}]_s$ ($\text{Co} \cdot \text{nm}^{-2}$)	m_{cat} (mg)	m_{Co} (mg)	T_{cat} (°C)
2*(4)-b		1,13	1,05		0,23	
2*(0,80)-b		0,80	–		0,16	
2*(4)		0,78	2,15		0,16	
2*(1)	37	0,53	1,46	20,0	0,11	325–500
2*(0,5)-24h		0,40	1,10		0,08	
2*(0,5)		0,37	1,02		0,07	
2*(0,5)-10m		0,37	1,02		0,07	
2*(0,25)		0,22	0,61		0,04	
3*(4)		1,67	1,94		0,33	
3*(1)	88	0,88	1,02	20,0	0,18	325–500
3*(0,5)		0,48	0,56		0,10	
7*(4)-b	38	1,20	0,39	20,0	0,24	325–500
7*(4)		0,86	0,38		0,17	

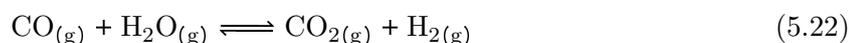
ainsi que les conditions mises en œuvre pour tester leur performance sont rassemblées dans le TABLEAU 5.1.

Des expériences à iso-masse $m_{cat} = 20,0$ mg ont été réalisées pour comparer les différents matériaux. Le profil temporel caractéristique des tests catalytiques réalisés suivant le protocole décrit en section 5.2.1 est rapporté pour l'échantillon 2*(4) en FIGURE 5.4 pour lequel on peut observer :

- la formation du propène mais également de produits plus oxydés comme le CO_2 et le CO en présence de dioxygène dès 325 °C ;
- la formation négligeable du propène à 400 °C en l'absence de dioxygène ;
- la formation d'eau et de dihydrogène en présence de dioxygène dès 325 °C.

La formation négligeable d'environ 50 ppmv de propène à 400 °C en l'absence de dioxygène devant la concentration d'environ 1000 ppmv produite à la même température en présence de dioxygène montre une activité catalytique de l'HAp au cobalt bien plus importante pour la réaction DO que pour la réaction de DD à cette température.

La concentration d'environ 600 ppmv de dihydrogène formé à 400 °C en présence de dioxygène ne peut ainsi pas s'expliquer par l'implication du seul processus de DD. La concentration en eau formée à 400 °C en présence d' O_2 est pratiquement nulle malgré l'implication des réactions de DO et d'oxydation avancée du propène en CO et CO_2 . La concentration en eau est également inférieure à la concentration en propène formée pour des températures de réaction inférieure ou égale à 475 °C, malgré la stoechiométrie 1 : 1 de la réaction de DO. Ces observations suggèrent l'implication d'une réaction de gaz à l'eau :



En l'absence de dioxygène dans le flux réactionnel, cette réaction n'intervient plus ce qui laisse

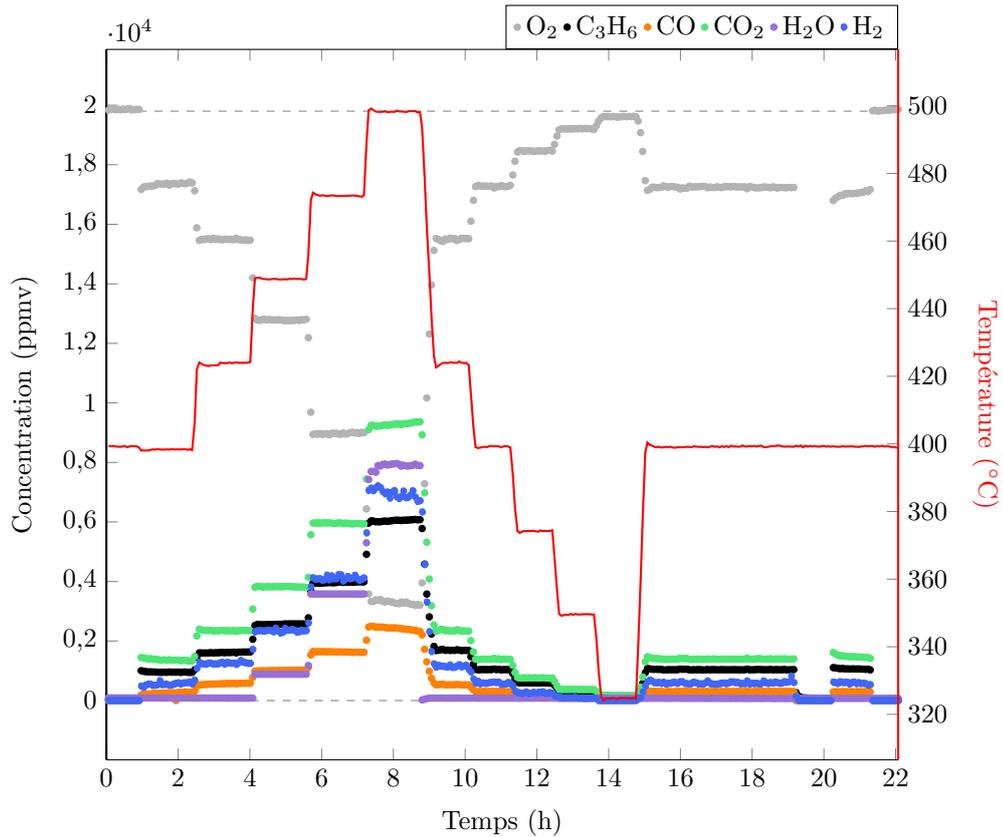
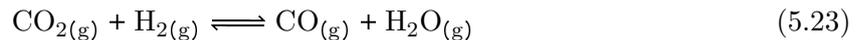


FIGURE 5.4 – Profil temporel de la réaction de DO catalysée par l'échantillon 2*(4) suivant les conditions opératoires décrites dans la section 5.2.1. Le flux réactionnel en entrée du réacteur est constitué de propane (83000 ppmv) et de dioxygène (19800 ppmv) dilués dans l'hélium ($75,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), excepté entre 19 et 20 h environ lorsque dioxygène est supprimé du mélange réactionnel (83000 ppmv de propane, $75,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Les produits de la réaction principalement identifiés en sortie du réacteur sont le propène (C_3H_6), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO_2), l'eau (H_2O) et le dihydrogène (H_2).

suggérer qu'elle est activée par un intermédiaire réactionnel réduit de l'HAp au cobalt formé au cours de la réaction de DO du propane. Cette hypothèse est en accord avec l'étude de Ajay *et al.* qui décrit l'activité d'un catalyseur du type Co-CeO₂, obtenu par précipitation et réduit préalablement en présence de dihydrogène à 400 °C, pour la réaction de gaz à l'eau à 350 °C (5.22) [302]. L'implication de cette réaction de gaz à l'eau a été mise en évidence en réalisant un test catalytique de la réaction de gaz à l'eau inverse sur l'échantillon 3(1,00), selon l'équation de réaction :



En présence de dihydrogène, l'échantillon 3(1,00) est capable de réduire le CO₂ en CO.

L'augmentation de la température de réaction s'accompagne d'une augmentation du taux de conversion en propane $\tau_{\text{C}_3\text{H}_8}$ et d'une baisse de la sélectivité en propène $S_{\text{C}_3\text{H}_6}$ (FIGURE 5.5). Sachant que la réaction de DO est thermodynamiquement favorisée à basse température, l'augmentation de $\tau_{\text{C}_3\text{H}_8}$ avec T_{cat} est attribuée à une influence favorable de la température sur la cinétique de la réaction de DO (loi d'Arrhenius). La diminution de la sélectivité en propène de -8,5 % entre 325 et 500 °C est relativement faible devant celle de -40 % observée par Boucetta *et al.* pour une HAp au chrome [6]. Une élévation de la température semble ainsi favoriser

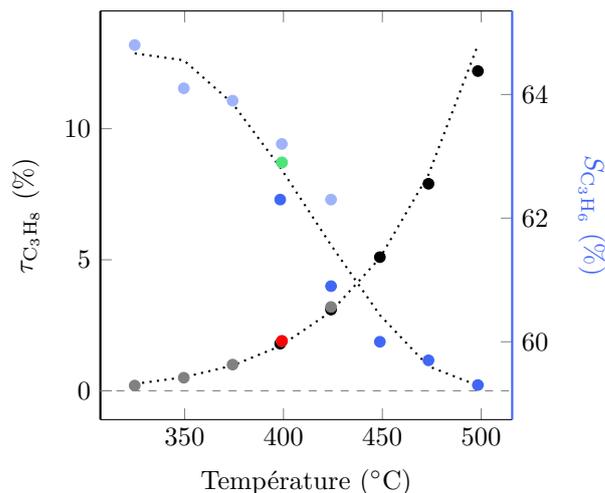


FIGURE 5.5 – Évolution de la conversion en propane $\tau_{C_3H_8}$ et de la sélectivité en propène $S_{C_3H_6}$ en fonction de la température de réaction pour la réaction de DO catalysée par l'échantillon 2*(4). Les symboles en noir/bleu foncé correspondent aux mesures aux paliers de température 400 \rightarrow 500 °C, en gris/bleu clair aux mesures 500 \rightarrow 325 °C et en rouge/vert la mesure après retour à 400 °C (FIGURE 5.4).

cinétiquement ou thermodynamiquement davantage les processus de formation du CO et du CO₂ plutôt que celui de DO du propane.

Les performances des matériaux rassemblés dans le TABLEAU 5.1 ont été comparées à 400 °C après réaction à 500 °C sous flux (FIGURE 5.6). On peut observer :

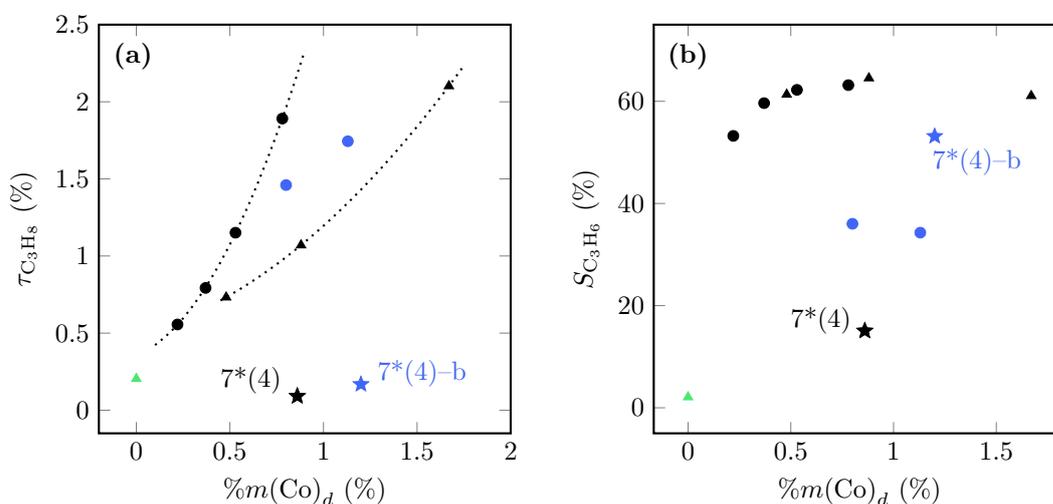


FIGURE 5.6 – Taux de conversion en propane $\tau_{C_3H_8}$ (a) et sélectivité en propène $S_{C_3H_6}$ (b) à 400 °C en fonction du pourcentage massique en cobalt déposé $\%m(Co)_d$ des échantillons d'HAp au cobalt issus des supports 2* (●), 3* (▲) et 7* (★) avec en noir les expériences sans basification préalable, en bleu celles avec basification préalable et en vert l'HAp sans cobalt 2*. En pointillés sont indiquées les droites modèles obtenues par régression linéaire pour les échantillons au cobalt issus de 2* et 3* sans basification préalable.

- une influence bénéfique du dépôt de cobalt sur l'HAp ;

- une augmentation du taux de conversion en propane $\tau_{C_3H_8}$ avec l'augmentation de la teneur en cobalt déposé $\%m(\text{Co})_d$;
- une augmentation modérée de la sélectivité en propène $S_{C_3H_6}$ avec l'augmentation de la teneur en cobalt déposé $\%m(\text{Co})_d$ jusqu'à environ 1% sur les supports 2* et 3* sans basification préalable ;
- une influence bénéfique du dépôt du cobalt sans basification préalable sur le support 2* ;
- une influence bénéfique du dépôt du cobalt avec basification préalable sur le support 7* ;
- pour une teneur en cobalt donné, une activité catalytique croissante suivant l'ordre $7^* \ll 3^* < 2^*$.

Le dépôt de cobalt sans basification préalable sur l'HAp permet de modifier sa réactivité et en particulier d'en faire un catalyseur de DO du propane actif. L'évolution croissante de $\tau_{C_3H_8} = f(\%m(\text{Co})_d)$ rend compte de l'importance des atomes de cobalt dans le mécanisme d'oxydation du propane en propène en présence de dioxygène. Pour une teneur en cobalt donné $\%m(\text{Co})_d$, la conversion plus importante du propane pour les échantillons issus du support 2* ($37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) que des échantillons issus du support 3* ($88 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) pourrait provenir d'une différence de leurs propriétés acido-basiques au sens de Lewis et de Brønsted. Une hypothèse similaire peut être avancée pour expliquer la faible conversion observée pour l'échantillon 7*(4) qui présente une surface différente de celle des échantillons 2*(4) et 3*(1). En effet, l'échantillon 7*(4) a été préparé sans basification préalable à partir de l'HAp 7* de composition surfacique proposée $\text{Ca}_{8-x/2}(\text{PO}_4)_{4-x}(\text{HPO}_4)_{2+x}$ après traitement à 500 °C qui est plus proche de celle de l'OCP que de celle de l'HAp (section 2.3.4). La réaction modèle de conversion du MBOH a montré une réactivité basique particulièrement faible de l'échantillon 7*(4) par rapport à celle des échantillons 2*(4) et 3*(1) (FIGURE 3.30). Cette faible réactivité basique est attribuée à l'absence de groupement HO^- en surface de l'échantillon 7*(4). On observe ainsi un lien entre la basicité des échantillons d'HAp au cobalt pour la réaction de conversion du MBOH et leur activité catalytique pour la réaction de DO du propane. L'HAp au cobalt semble ainsi être d'autant plus active et sélective pour la réaction de DO qu'elle présente des sites réductibles et des sites basiques nombreux et/ou forts à sa surface.

L'échantillon 7*(4)-b préparé par dépôt de cobalt avec basification préalable est environ deux fois plus actif et trois fois plus sélectif que l'échantillon 7*(4) (FIGURE 5.6). Ces observations rendent compte d'un effet bénéfique des conditions de dépôt basiques sur l'activité catalytique des échantillons issus de 7*.

L'échantillon 2*(0,8)-b, préparé avec basification préalable et présentant des nanoparticules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 à la surface des cristallites d'HAp, apparaît quant à lui moins actif et sélectif que l'échantillon 2*(4) ayant un $\%m(\text{Co})_r$ proche. Cette plus faible activité peut être attribuée à la concentration en cobalt exposée en surface $[\text{Co}]_s$ moins importante pour l'échantillon 2*(0,8)-b que pour l'échantillon 2*(4) en raison de l'inaccessibilité d'une partie du cobalt au cœur des nanoparticules d'oxyde de cobalt. La plus faible sélectivité d'environ -50% des échantillons présentant une partie de leur cobalt sous forme d'oxyde par rapport à ceux échangés montre l'importance pour les sites redox/basique $\text{Co}-\text{O}$ d'être plutôt isolés les uns des autres. Une proximité trop importante de ces derniers, comme dans les particules d'oxyde de cobalt, semble favoriser davantage l'activation des processus d'oxydation avancée que de DO du propane comme discuté en section 5.1.4.

5.3.3 Performances catalytiques des échantillons d'HAp précipitée au cobalt (Chapitre 4)

Les catalyseurs d'HAp au cobalt préparés par précipitation à pH 9,0 et 6,5 ont été testés pour la réaction de DO du propane. Les principales caractéristiques de ces échantillons ainsi que

les conditions mises en œuvre pour tester leur performance sont rassemblées dans le TABLEAU 5.2. Des expériences à iso-masse ($m_{cat} = 20,0$ mg) et à iso-conversion ($\tau_{C_3H_8} = 2,5$ % à 400 °C)

TABLEAU 5.2 – Échantillons d'HAp au cobalt testés en DO du propane à iso-masse (m_{cat}) et iso-conversion en propane (2,5 % à 400 °C). Les paramètres SSA_{TT500} , x_r et $[Co]_s$ (dosage par NO-TPD) sont ceux déterminés dans le Chapitre 4 pour les échantillons traités à 500 °C.

Réf.	SSA_{TT500} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	x_r (%)	$[Co]_s$ ($Co \cdot nm^{-2}$)	m_{cat} (mg)	m_{Co} (mg)	m_{cat} iso-conv. (mg)	m_{Co} iso-conv. (mg)
2(1,00)	39	–	–		0,64	–	–
3(2,00)	82	1,59	3,12		1,82	9,6	0,87
3(1,50)	74	1,19	3,14		1,36	8,6	0,57
3(1,27)	94	1,03	–	20,0	1,19	9,2	0,55
3(1,00)	99	0,77	2,86		0,89	8,6	0,38
3(0,75)	108	0,61	2,41		0,71	13,6	0,48
3(0,50)	104	0,36	1,30		0,42	43,9	0,90
3(0,20)	96	0,16	0,51		0,19	108,3	1,02
5(1,00)	171	0,96	3,06		1,10	12,8	0,70
5(1,00)–c	54	–	–		1,27	–	–
7(1,00)	89	0,94	5,75	20,0	1,08	15,9	0,86
7(1,00)–c	144	–	–		1,20	–	–
CoP	–	–	–		8,10	–	–

ont été réalisées pour comparer les différents matériaux du Chapitre 4. Les profils temporels de la réaction de DO catalysée par les échantillons du Chapitre 4 sont semblables à ceux des échantillons du Chapitre 3, comme illustré en FIGURE 5.4.

Pour les expériences réalisées à iso-masse sur les échantillons 3(0,20) et 3(2,00), on observe une augmentation de la conversion en propane avec la température comme pour l'échantillon 2*(4) du Chapitre 3 (FIGURES 5.7a et 5.5). Pour l'échantillon 3(2,00), on observe un comportement asymptotique vers $\tau_{C_3H_8} = 15$ % lorsque T_{cat} approche 500 °C, non observé pour les échantillons 3(0,20) et 2*(4). Ce comportement est caractéristique de la consommation complète du réactif limitant, *i.e.* le dioxygène. Ce dernier impose une conversion maximale $\tau_{C_3H_8, max} = 50$ % pour une sélectivité en propène $S_{C_3H_6} = 100$ % sachant que la réaction peut être considérée quantitative dans ces conditions (sections 5.2.1 et 5.3.1). La valeur inférieure de cette asymptote par rapport à ce maximum $\tau_{C_3H_8} < \tau_{C_3H_8, max}$ s'explique par une consommation du dioxygène *via* les processus d'oxydation avancée en CO et CO₂ en plus de la réaction de DO du propane. Cet écart rend compte d'une sélectivité en propène d'environ 60 % à 500 °C pour l'échantillon 3(2,00), *i.e.* que 60 % des molécules de propane sont converties par cet échantillon suivant la réaction de DO (FIGURE 5.7b).

La sélectivité de l'échantillon précipité 3(0,20), moins actif que l'échantillon échangé 3(2,00), diminue avec la température, comme observé dans le cas de l'échantillon 2*(4) (FIGURES 5.7b et 5.5). L'activité et la sélectivité de l'échantillon 3(0,20) sont pratiquement constants avant/après passage à 500 °C sous flux réactionnel. Une tendance différente est observée pour l'échantillon 3(2,00) dont la sélectivité augmente lors des premiers paliers en température de 400 à 500 °C. La discontinuité observée à 400 °C pour l'échantillon 3(2,00) sur la FIGURE 5.7b est difficile à interpréter. On peut noter que les rapports de concentration $[O_2]_s/[H_2]_s$ en sortie du réacteur sont toujours plus élevés pour l'échantillon 3(0,20) que pour l'échantillon 3(2,00) pour lequel $[O_2]_s/[H_2]_s \ll 1$ pour $T_{cat} \geq 400$ °C (FIGURE 5.8). Le passage en réaction par une atmosphère

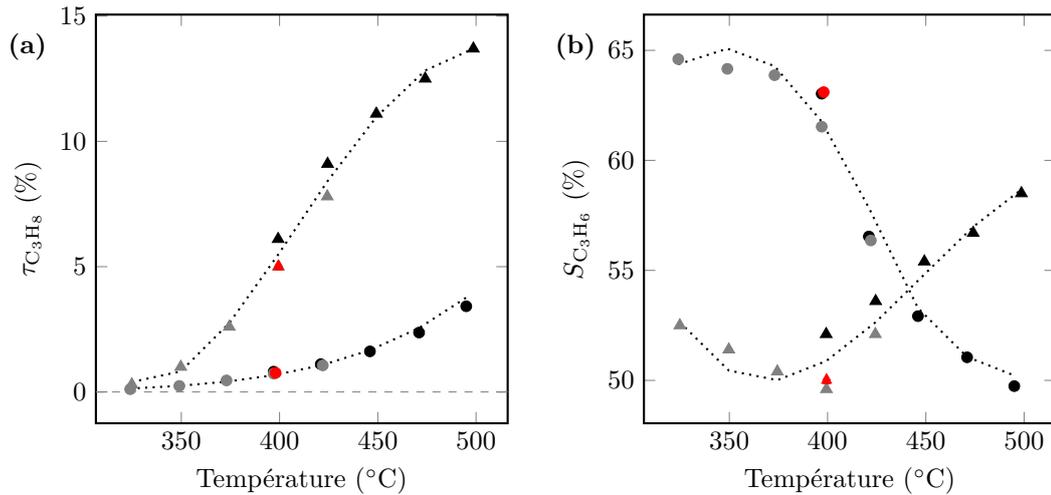


FIGURE 5.7 – Évolution de la conversion en propane $\tau_{C_3H_8}$ (a) et de la sélectivité en propène $S_{C_3H_6}$ (b) en fonction de la température de réaction pour la réaction de DO catalysée par $m_{cat} = 20,0$ mg des échantillons 3(0,20) (●) et 3(2,00) (▲). Les symboles en noir correspondent aux mesures aux paliers de température 400 → 500 °C, en gris aux mesures 500 → 325 °C et en rouge la mesure après retour à 400 °C (FIGURE 5.4).

réductrice dans une partie du réacteur pourrait avoir une influence sur l'état de surface de l'HAp au cobalt prétraitée thermiquement à 500 °C sous atmosphère oxydante *in situ* (section 5.2.1). L'activité et la sélectivité de l'échantillon 3(2,00) diminuent légèrement après passage à 500 °C sous flux réactionnel, indiquant éventuellement une effet néfaste du passage en réaction par une atmosphère réductrice sur l'activité catalytique de la surface de l'HAp au cobalt.

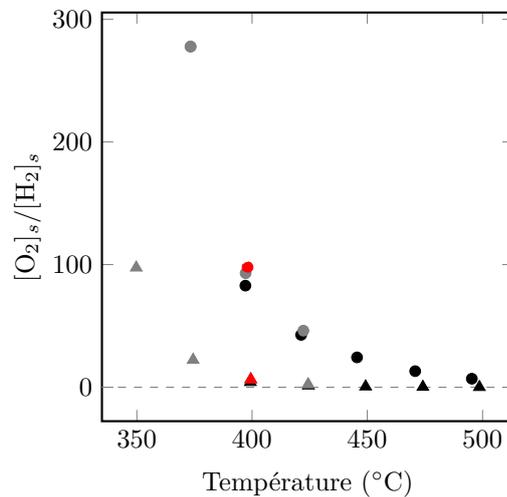


FIGURE 5.8 – Évolution du rapport des concentrations $[O_2]_s/[H_2]_s$ en sortie du réacteur pour les échantillons 3(0,20) (●) et 3(2,00) (▲).

Les performances à iso-masse $m_{cat} = 20,0$ mg et à iso-conversion des matériaux listés dans le TABLEAU 5.2 ont été comparées à 400 °C après passage à 500 °C sous flux réactionnel (FIGURE 5.9). On peut observer pour les échantillons d'HAp au cobalt 3(0,20-2,00), 5(1,00) et 7(1,00) :

- une influence bénéfique de l'incorporation de cobalt dans la structure apatitique sur l'ac-

tivité et la sélectivité ;

- une augmentation du taux de conversion en propane avec l'augmentation de la masse en cobalt introduite dans le réacteur jusqu'à atteindre un plateau de conversion vers $\tau_{C_3H_8} = 5-6\%$ (expériences à iso-masse, FIGURE 5.9a) ou $m_{cat} = 8-9$ mg (expériences à iso-conversion, FIGURE 5.9c) dès l'échantillon 3(1,00) ($x_r = 0,77$) ;
- une diminution de la sélectivité en propène avec l'augmentation de la masse en cobalt introduite dans le réacteur ;
- une influence bénéfique de l'incorporation du cobalt à pH 9,0 (échantillons 3(1,00) et 3(1,27)) plutôt qu'à pH 6,5 (échantillons 5(1,00) et 7(1,00)) sur l'activité de l'HAp au cobalt ;
- peu d'influence bénéfique de la voie $P \rightarrow Ca + Co$ à pH 6,5 (échantillon 5(1,00)) par rapport à la voie inverse $Co + Ca \rightarrow P$ (échantillon 7(1,00)) sur l'activité et la sélectivité de l'HAp au cobalt ;

Comme pour les échantillons préparés dans le cadre du Chapitre 3, l'incorporation du cobalt dans la structure apatitique est essentielle pour conférer des propriétés redox à ce matériau, lui permettant ainsi de catalyser la réaction de DO. Pour les expériences réalisées à iso-masse, l'augmentation de la conversion en propane en fonction de la masse en cobalt introduite dans le réacteur indique une influence de la teneur en cobalt sur l'activité de l'HAp au cobalt (FIGURE 5.9a). Ainsi, le plateau de conversion observé vers $\tau_{C_3H_8} = 5-6\%$ au delà d'un taux en cobalt x_r de 0,77 peut être attribué notamment au plateau de concentration surfacique en cobalt $[Co]_s$ déterminé par NO-TPD (FIGURE 4.22). En accord avec ces observations, on observe un plateau vers $m_{cat} = 8-9$ mg pour les expériences à iso-conversion conversion $\tau_{C_3H_8} = 2,5\%$ à 400 °C (FIGURE 5.9c). Ces résultats indiquent que l'introduction d'un taux en cobalt $x_r > 0,77$ à pH 9,0 suivant la voie $Co + Ca \rightarrow P$ n'est pas utile pour l'activité catalytique si elle ne conduit pas à une augmentation de la concentration surfacique en cobalt. La sélectivité en propène diminue quant à elle avec l'augmentation du taux en cobalt x_r (FIGURE 5.9b, d). Ceci n'était pas le cas pour les échantillons préparés par échange cationique du Chapitre 3 (FIGURE 5.6b). Cette tendance est peut être à rapprocher de la diminution de la basicité de l'HAp pour des teneurs en cobalt élevées (section 4.5.3), qui nuirait à la désorption du propène, facilitant ainsi sa suroxydation.

L'échantillon 7(1,00), précipité à pH 6,5, est moins actif mais aussi sélectif que l'échantillon 3(1,27) de x_r proche et préparé à pH 9,0 suivant la même voie de synthèse $Co + Ca \rightarrow P$ (FIGURES 5.9a, b). Ce résultat suggère une influence des propriétés acido-basiques de ces matériaux sur leur activité. L'échantillon 3(1,27) semble présenter une réactivité basique légèrement plus élevée que celle de l'échantillon 7(1,00) d'après la réaction modèle de conversion du MBOH (section 4.5.3). Cela pourrait ainsi permettre à l'échantillon 3(1,27) de réaliser l'abstraction d'un proton du propane plus facilement que l'échantillon 7(1,00). L'échantillon 7(1,00) est en revanche plus actif et plus sélectif que les HAp déposées 7*(4)-b et 7*(4) (FIGURES 5.9a, b et 5.6). Une amélioration des propriétés catalytiques a également été observée pour le test de conversion du MBOH avec une basicité plus élevée pour l'échantillon 7(1,00) que pour 7*(4)-b et 7*(4) (FIGURES 4.23b). Ces résultats semblent indiquer, à nouveau, l'importance de la basicité dans le mécanisme de DO du propane. La surface de l'échantillon 7(1,00) présente ainsi des sites basiques plus forts ou en plus grand nombre que celle de l'échantillon 7*(4) en accord avec la proposition d'un mécanisme de précipitation de l'HAp au cobalt à pH 6,5 ACP au cobalt \rightarrow HAp au cobalt sans formation intermédiaire de l'OCP (section 4.3.4). Les échantillons d'ACP au cobalt 5(1,00)-c et 7(1,00)-c, préparés dans des conditions favorisant un contrôle cinétique de la précipitation, sont quant à eux bien moins actifs et moins sélectifs que les échantillons associés d'HAp au cobalt 5(1,00) et 7(1,00). Ce résultat indique que la surface de l'ACP au cobalt ne

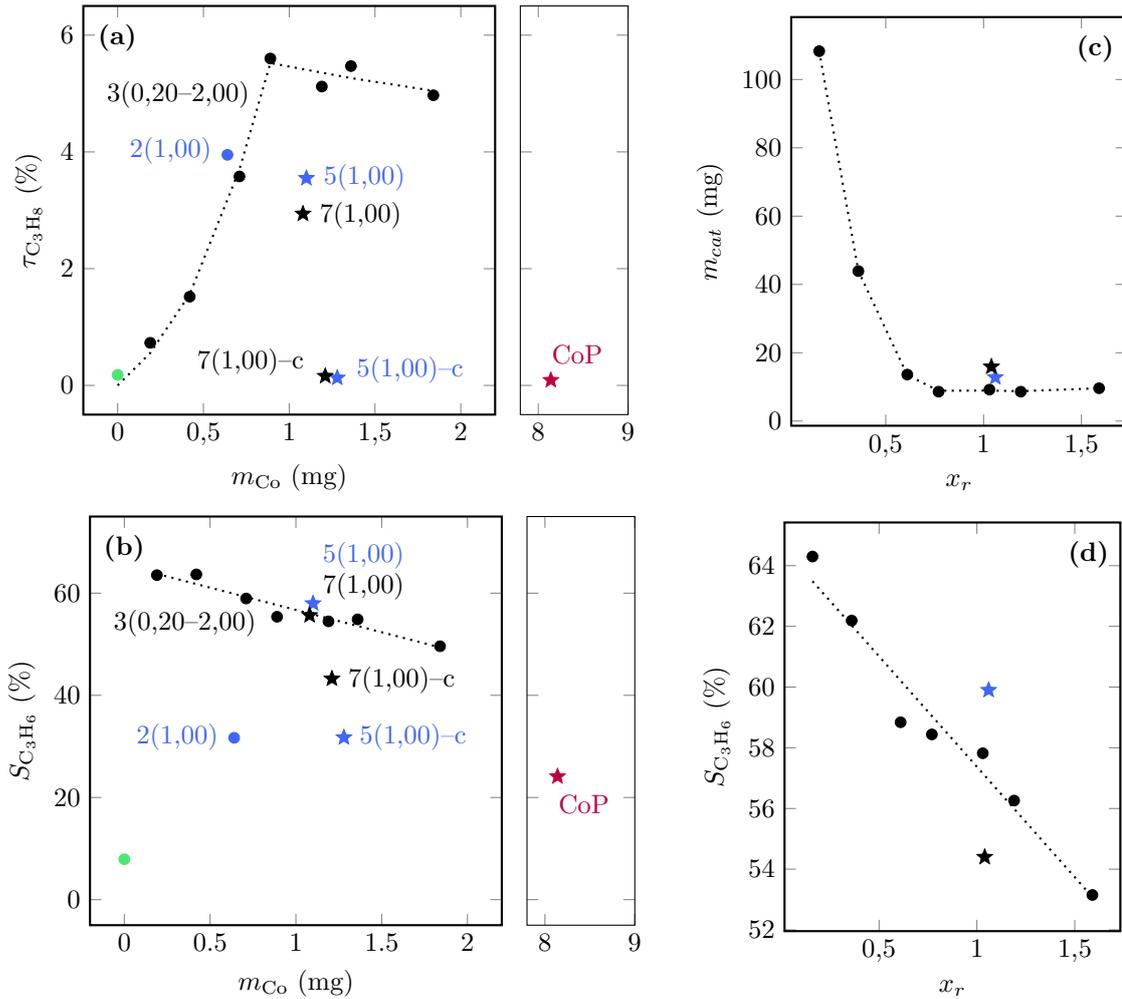


FIGURE 5.9 – Taux de conversion en propane $\tau_{C_3H_8}$ (a) et sélectivité en propène $S_{C_3H_6}$ (b) à 400 °C en fonction de la masse de cobalt m_{Co} introduite dans le réacteur pour les tests à iso-masse $m_{cat} = 20,0$ mg sur les échantillons préparés à pH 9,0 (●) et 6,5 (★) suivant la voie P → Ca + Co (bleu) et Ca + Co → P (noir). Le point vert correspond à l’HAp sans cobalt 3-mat. Les échantillons préparés à pH 6,5 sont indiqués sur la figure. Évolution de la masse de catalyseur m_{cat} introduite dans le réacteur (c) et de la sélectivité en propène $S_{C_3H_6}$ (d) en fonction du taux en cobalt x_r pour la mise en place des tests à iso-conversion en propane de 2,5 % à 400 °C.

présente probablement pas de site suffisamment basique pour réaliser l’abstraction d’un proton du propane (ceci est confirmé par la réaction modèle de conversion du MBOH, FIGURES 4.23b). Ceci conforte à nouveau l’hypothèse de l’importance des groupements hydroxyde, éventuellement activés en anions oxyde, dans le mécanisme de DO, absents des échantillons 5(1,00)-c et 7(1,00)-c d’après leur composition chimique supposée $Co_xCa_{3-x}(PO_4)_2$. Un raisonnement identique peut être fait pour rendre compte des faibles performances catalytiques de l’échantillon CoP de pyrophosphate de cobalt ($Co_2P_2O_7$) par rapport à celles des HAp au cobalt. Ni les groupements PO_4^{3-} , ni les groupements $P_2O_7^{4-}$ ne semblent ainsi suffisamment basiques pour activer le propane outre le fait qu’ils présentent potentiellement des terminaisons $\equiv P-OH$. Bien que la réaction de DO ait lieu en phase gazeuse, ceci n’est pas incohérent au vu du $pKa(HP_2O_7^{3-}/P_2O_7^{4-})$ et du $pKa(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-})$ inférieurs au $pKa(H_2O/OH^-)$ en solution aqueuse, faisant des groupements OH^- de surface des sites basiques plus forts que les groupements PO_4^{3-} .

L'échantillon 2(1,00), issu de la voie $P \rightarrow Ca + Co$ à pH 9,0 et constitué d'un mélange d'HAp et d'oxyde Co_3O_4 , présente une conversion $\tau_{C_3H_8}$ comparable mais une sélectivité $S_{C_3H_6}$ très inférieure à l'échantillon 3(0,75) (FIGURE 5.9a, b). Ce résultat est semblable à celui observé pour les échantillons 2*(0,8)-b et 2*(4)-b du Chapitre 3 (FIGURE 5.6b) et suggère l'importance pour les sites redox/basique Co—O d'être relativement isolés les uns des autres pour préserver une sélectivité élevée, comme discuté en sections 5.1.4 et 5.3.2.

5.3.4 Influence du prétraitement

L'influence de la nature de l'atmosphère de prétraitement à 500 °C sur les performances catalytiques de l'HAp au cobalt a été étudiée pour l'échantillon 3(2,00) qui est le plus riche en cobalt. Trois atmosphères ont été testées : (i) oxydante ($\%O_2 = 2,2\%$, $69,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, section 5.2.1), (ii) neutre ($69,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) et (iii) réductrice ($\%H_2 = 10\%$, $69,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Les traitements oxydant et neutre conduisent à des évolutions des concentrations en produits d'oxydation du propane relativement proches au cours du temps (FIGURE 5.10a). On peut noter tout de même que lors du premier palier à 400 °C, l'HAp au cobalt 3(2,00) prétraitée sous atmosphère oxydante est légèrement plus active (FIGURE 5.10a, c) et légèrement moins sélective (FIGURE 5.10a, d) que lorsque prétraitée sous atmosphère neutre. Ceci laisse supposer une légère influence du dioxygène sur l'état de surface de l'HAp (degré d'oxydation du cobalt?). Le prétraitement réducteur modifie quant à lui plus significativement les propriétés de surface de l'HAp 3(2,00). La conversion en propane pour cet échantillon prétraité sous une atmosphère réductrice est inférieure à celle observée avec un prétraitement oxydant ou neutre (FIGURE 5.10c). Au delà de 15 h de réaction, la conversion en propane se stabilise vers 2,4 % pour un prétraitement réducteur contre 4,9 % pour un prétraitement oxydant ou neutre. La sélectivité en propène est initialement significativement impactée par le prétraitement réducteur qui conduit à une sélectivité initiale de 10 % contre environ 60 % pour un prétraitement neutre ou oxydant (FIGURE 5.10d). L'échantillon 3(2,00) prétraité sous conditions réductrices catalyse initialement davantage l'oxydation avancée du propane en CO_2 que celle de DO (FIGURE 5.10b). La sélectivité en propène se stabilise quant à elle au delà de 15 h de réaction vers 54 % à 400 °C pour un prétraitement réducteur contre 51 % pour un prétraitement oxydant ou neutre (écart non significatif). Le prétraitement réducteur semble modifier irréversiblement la surface de l'HAp au cobalt en la rendant notamment moins active que lorsque prétraitée sous une atmosphère neutre ou oxydante. Ceci pourrait provenir de la réduction initiale des cations Co^{2+} en site Co^0 par le dihydrogène (expériences complémentaires de H_2 -TPD). Ces sites réduits sont probablement instables à la surface de l'HAp dans les conditions de prétraitement réducteur, comme discuté par Mori *et al.* dans le cas du platine en section 3.1.1.2 du Chapitre 3 [164, 214]. Ceci pourrait ainsi conduire à la formation de clusters ou nanoparticules de cobalt métallique à la surface de l'HAp. En réaction, ces clusters catalyseraient initialement principalement l'oxydation du propane en CO_2 , tout en étant progressivement oxydés en clusters Co_3O_4 par le dioxygène. Ces clusters d'oxyde de cobalt seraient plus sélectifs en propène que ceux métalliques et aussi plus sélectifs que les particules d'oxyde de cobalt de l'échantillon 2(1,00) (FIGURE 5.9b). La conversion plus faible du propane observée pour l'échantillon prétraité sous conditions réductrices après 15 h de réaction pourrait être attribuée à une partie du cobalt au sein de clusters inaccessible en surface.

Après traitement oxydant, l'échantillon 3(2,00) change de couleur du bleu au marron (FIGURE 5.11). Ce changement de couleur s'accompagne de l'apparition d'une bande large centrée vers 650 cm^{-1} sur le spectre Raman de cet échantillon (FIGURE 5.11). Ceci indique qu'en présence de dioxygène, l'HAp au cobalt traitée à 500 °C sous Ar n'est pas complètement stable. Cette bande n'a jamais été rapportée à notre connaissance mais pose la question de la nature de la surface

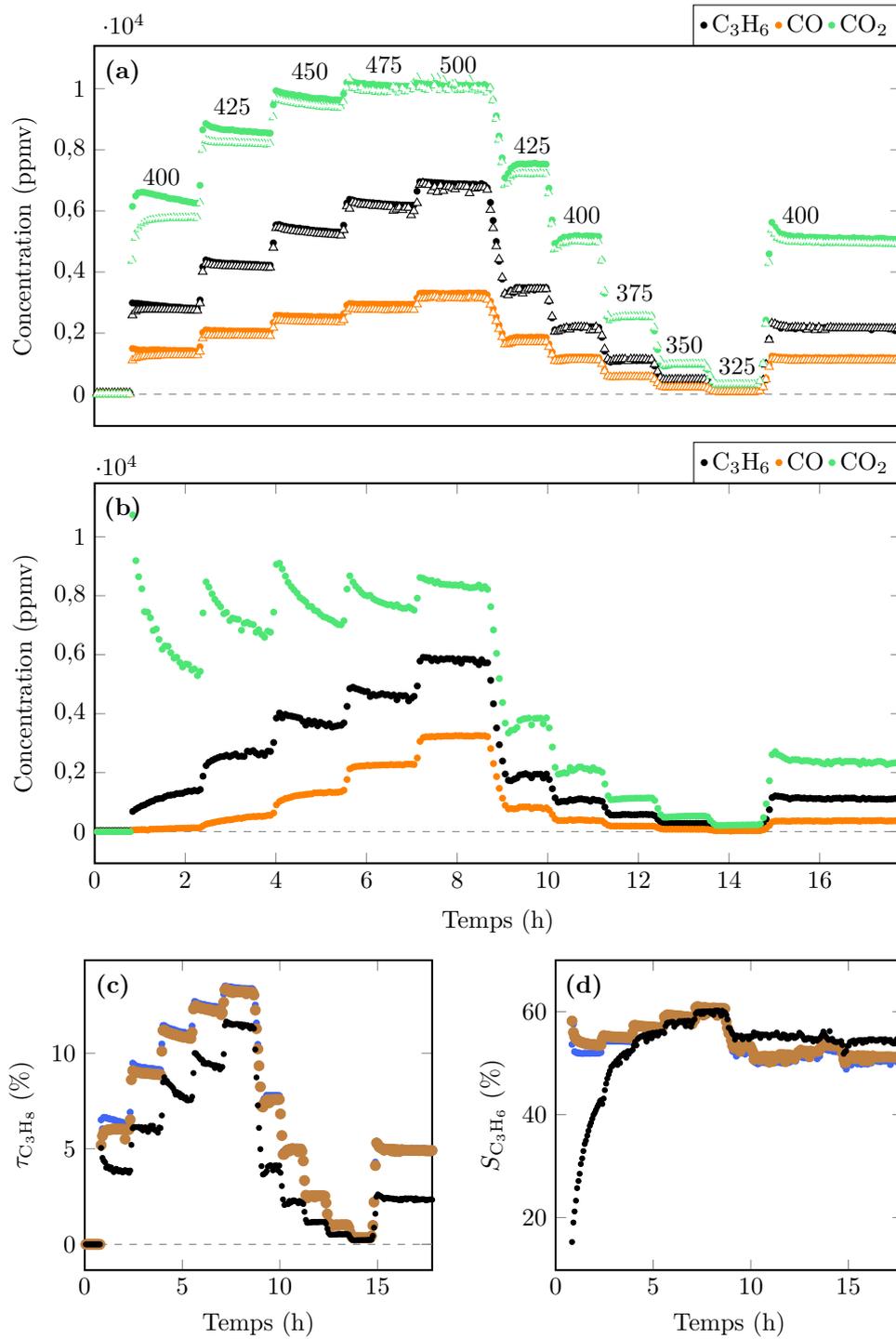


FIGURE 5.10 – Évolution des concentrations en propène (C₃H₆), monoxyde de carbone (CO) et dioxyde de carbone (CO₂) lors des tests catalytiques de DO réalisés sur l'échantillon 3(2,00) prétraité sous atmosphère oxydante (●), neutre (▲) (a) ou réductrice (b). Évolution du taux de conversion en propane $\tau_{C_3H_8}$ (c) et de la sélectivité en propène $S_{C_3H_6}$ (d) au cours des tests catalytiques de DO réalisés sur l'échantillon 3(2,00) prétraité sous atmosphère oxydante (marron), neutre (bleu) ou réductrice (noir).

en conditions de réaction. Elle se trouve cependant dans la région caractéristique des bandes Raman de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 qui présente en particulier une bande Raman intense vers 625 cm^{-1} , observée dans certains de nos échantillons (FIGURE 3.21). Ce résultat interroge sur l'éventualité d'une démixtion en présence de dioxygène, *i.e.* la séparation d'une phase minérale homogène (HAp au cobalt) en plusieurs phases (HAp sans cobalt + $\text{Co}_x\text{O}_y\text{H}_z$?). Le processus semble cependant réversible car, après passage sous flux réactionnel, la couleur des HAp au cobalt est bleu-gris, plutôt proche de la couleur d'origine avant prétraitement oxydant.

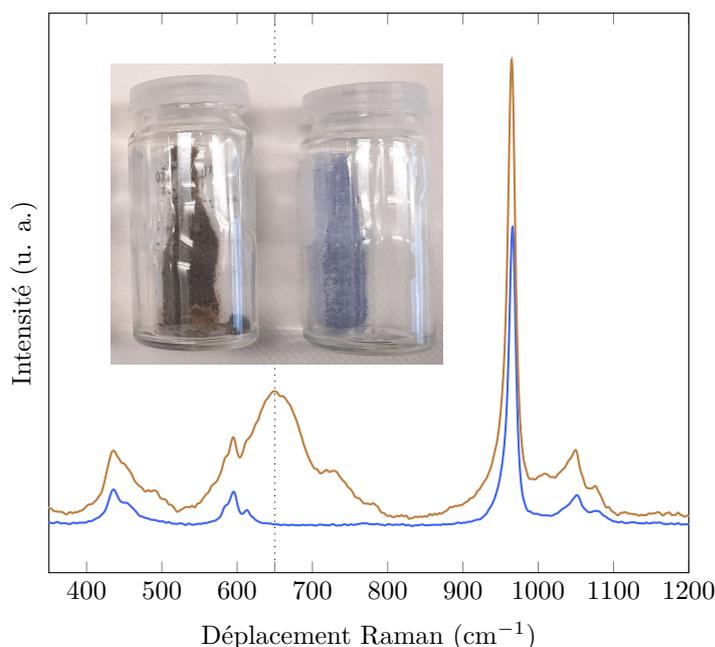


FIGURE 5.11 – Influence du prétraitement oxydant sur la couleur et le spectre Raman de l'échantillon 3(2,00). Code couleur : avant (bleu) et après (marron) prétraitement.

Des analyses *ex situ* des catalyseurs après réaction de DO et des suivis *operando* de cette réaction catalysée par l'HAp au cobalt pourraient être intéressants à mener pour permettre d'identifier plus clairement l'évolution de l'état de surface de ce matériau en fonction des conditions de prétraitement, de température et de rapport $[\text{O}_2]_s/[\text{H}_2]_s$ en sortie du réacteur.

5.4 Mode de fonctionnement de l'HAp au cobalt pour la réaction de deshydrogénation oxydante du propane

5.4.1 Site actif

Sur la base des rapports bibliographiques des Chapitres 3 (section 3.1.1.2) et 5 (section 5.1.4), il semblerait que l'activation des réactions d'oxydation des alcools et des alcanes légers en présence de dioxygène se fasse efficacement sur des matériaux présentant des propriétés redox mais également basiques.

Dans le cas des CaPs au cobalt, les propriétés redox sont conférées par les cations Co^{2+} et éventuellement Co^{3+} , beaucoup plus facilement réductibles que les cations Ca^{2+} . Ainsi, les échantillons au cobalt sont systématiquement plus sélectifs que l'HAp sans cobalt (FIGURES 5.6b et 5.9b). L'incorporation de sites facilement réductibles permet probablement de s'affranchir du

caractère cinétiquement déterminant de la réduction des cations lors de l'oxydation des alcools et des alcanes en présence de dioxygène.

La présence de sites réductibles du cobalt n'est cependant pas suffisante pour conférer une bonne activité et une bonne sélectivité au matériau pour la réaction de DO. En effet les échantillons traités à 500 °C 5(1,00)-c et 7(1,00)-c de composition $\text{Co}_x\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2$ et CoP de composition $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ présentent une activité et une sélectivité bien plus faibles pour la réaction de DO du propane que les HAp au cobalt préparées par dépôt ou par précipitation (FIGURES 5.6 et 5.9). Cette observation suggère une importance de la basicité de la surface, conférée dans le cas des HAp au cobalt par les terminaisons hydroxyde, activées en terminaisons oxyde. Des mesures IR *in situ* suivant le protocole décrit en section 2.2.2.4 ont permis de mettre en évidence l'apparition d'une bande d'absorption vers 3535 cm^{-1} dès 200-300 °C pour l'HAp 3-mat et l'HAp au cobalt 3(0,50) (FIGURE 5.12). Cette bande est attribuée par Ben Osman, dans le

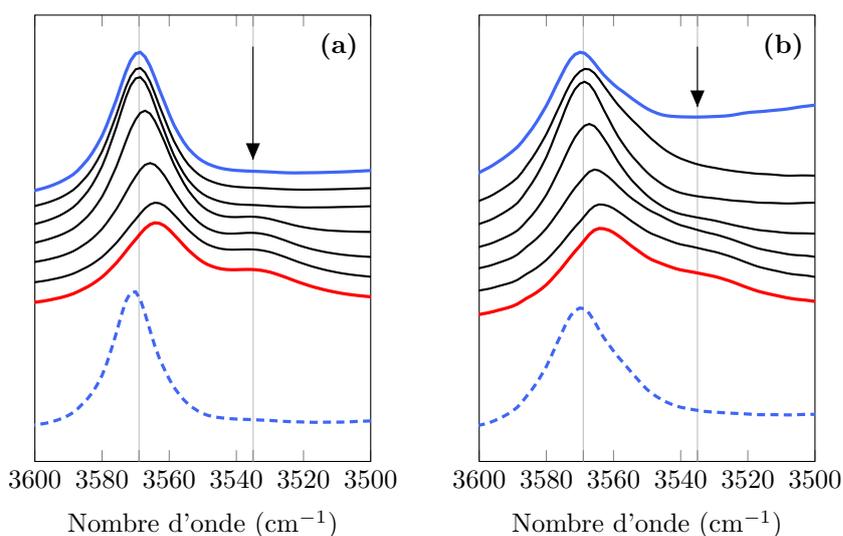


FIGURE 5.12 – Spectres IR des échantillons 3-mat sans cobalt (a) et 3(0,50) avec cobalt (b) préparés à pH 9,0 suivant la voie $(\text{Co} +) \text{Ca} \rightarrow \text{P}$ dans la région $3100\text{--}3900\text{ cm}^{-1}$ des modes d'élongation des liaisons O—H en fonction de la température de traitement thermique *in situ* : T_{amb} (bleu), 50, 100, 200, 300, 400 et 500 °C (rouge). Les spectres en pointillés bleus correspondent à ceux pris à T_{amb} après passage à 500 °C.

cas d'une HAp stœchiométrique, à un mode de vibration de la liaison O—H des groupements hydroxyde interagissant par liaison hydrogène avec un groupement oxyde voisin dans les canaux apatitiques $\{\text{O—H---O}\}$ [303]. Des calculs de DFT sont en cours pour consolider l'attribution de cette bande d'absorption vers 3535 cm^{-1} à ce vibreur $\{\text{O—H---O}\}$. On peut remarquer que l'intensité de cette bande augmente avec la température tandis que l'intensité de celle centrée autour de 3569 cm^{-1} , attribuée au mode de vibration de la liaison O—H des groupements hydroxyde à proximité d'un autre groupement hydroxyde $\{\text{O—H---O—H}\}$, diminue. Ces évolutions semblent en accord avec une déshydratation thermiquement activée de l'HAp suivant la réaction (2.16) entraînant la formation d'une solution solide d'oxyhydroxyapatite. Le processus apparaît réversible, du fait de traces d'eau dans le flux de N_2 , car la bande d'absorption à 3535 cm^{-1} disparaît après retour à température ambiante. La formation de l'oxyhydroxyapatite pourrait éventuellement être étudiée plus en détails par NO-TPD *via* l'observation des contributions à haute température attribuées à une adsorption du NO sur les sites basiques de l'HAp (sections 3.5.2.1 et 3.5.2.2). La diminution de l'aire de ces contributions à haute température avec l'augmentation de taux en cobalt x_r (FIGURE 3.26) pourrait indiquer un effet néfaste de

l'incorporation du cobalt au cœur de l'HAp au cobalt pour son activation en oxyhydroxyapatite.

Pour un matériau facilement réductible, l'étape cinétiquement déterminante est décrite par de nombreux auteurs comme l'acte élémentaire acido-basique entre un site basique de la surface du catalyseur et un proton du propane (section 5.1.4). Les terminaisons PO_4^{3-} et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ des matériaux 5(1,00)-c, 7(1,00)-c et CoP ne semblent ainsi pas suffisamment basiques pour activer efficacement le propane, contrairement aux terminaisons hydroxydes thermiquement activées en oxydes. Cette hypothèse est confortée par les résultats des tests de conversion au MBOH des Chapitres 2, 3 et 4.

Les résultats des tests catalytiques des échantillons des Chapitres 3 et 4 discutés dans les sections 5.3.2 et 5.3.3 permettent dans l'ensemble de proposer comme sites actifs les terminaisons $\equiv\text{Co}-\text{O}^-$ ou $\equiv\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}$ de l'HAp thermiquement activée.

5.4.2 Effet des conditions de concentration en propane et en dioxygène

En catalyse hétérogène, les TOF sont trop souvent comparés sans tenir compte de l'impact des conditions de concentration en réactifs [286]. En effet, pour des réactions intervenant en parallèle comme lors de la réaction de DO impliquant (i) l'oxydation du propane en propène et (ii) l'oxydation avancée du propane en CO et CO_2 , les lois de vitesse de ces processus (i) et (ii) peuvent faire intervenir des ordres partiels différents vis à vis d'un même réactif. Ainsi, de façon schématique, si le processus (ii) fait par exemple intervenir un ordre partiel en dioxygène supérieur à celui du processus (i), alors la sélectivité en propène sera favorisée pour des concentrations faibles en dioxygène plus défavorable à la cinétique du processus (ii) que (i). Afin d'illustrer l'influence des concentrations en réactif sur les performances d'un catalyseur donné, l'échantillon 3(1,00) préparé à pH 9,0 suivant la voie $\text{Co} + \text{Ca} \rightarrow \text{P}$ a été employé comme phase active de la réaction de DO du propane à 400 °C pour $m_{\text{cat}} = 8,6$ mg et un débit volumique Q fixé à 75,6 mL·min⁻¹ (section 5.2.1, TABLEAU 5.2).

L'évolution de la conversion en propane et de la sélectivité en propène en fonction de la concentration en propane est tracée en FIGURE 5.13a. On peut remarquer que l'augmentation de la concentration en propane en entrée du réacteur entraîne une diminution de sa conversion. Autrement dit, plus on apporte de propane au niveau du lit catalytique, moins le catalyseur réussit à le convertir en proportion. Il est important de noter que dans ce cas, plus la concentration en propane augmente plus les concentrations en propène, CO et CO_2 sont élevées malgré une diminution de la conversion. Concernant la sélectivité en propène, on observe une évolution parabolique avec un maximum à 61 % pour une concentration en dioxygène fixée à $8,9 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹. Pour de faibles concentrations en propane notamment, les processus de suroxydation semblent cinétiquement favorisés par rapport à la réaction de DO.

L'évolution de la conversion en propane et de la sélectivité en propène en fonction de la concentration en dioxygène est tracée en FIGURE 5.13b. Pour une concentration en propane fixée à $3,7 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹, l'augmentation de la concentration en dioxygène favorise la conversion du propane (FIGURE 5.13b). Ceci indique qu'au moins l'un des processus (i) ou (ii) fait intervenir la concentration en dioxygène dans sa loi de vitesse (fonction croissante). La sélectivité en propène diminue avec l'augmentation de la concentration en dioxygène. Il apparaît ainsi que le processus (ii) d'oxydation avancée du propane est cinétiquement favorisé par rapport à celui (i) de DO en milieu riche en dioxygène, suggérant éventuellement l'implication d'une loi de vitesse pour le processus (i) indépendante de la concentration en dioxygène, comme discuté dans la section 5.1.4 dans le cas de l'oxyde de vanadium.

Ces résultats mettent en avant l'influence des conditions de concentration sur la conversion et la sélectivité d'une réaction catalysée. Il apparaît ainsi que l'activité et la sélectivité d'un

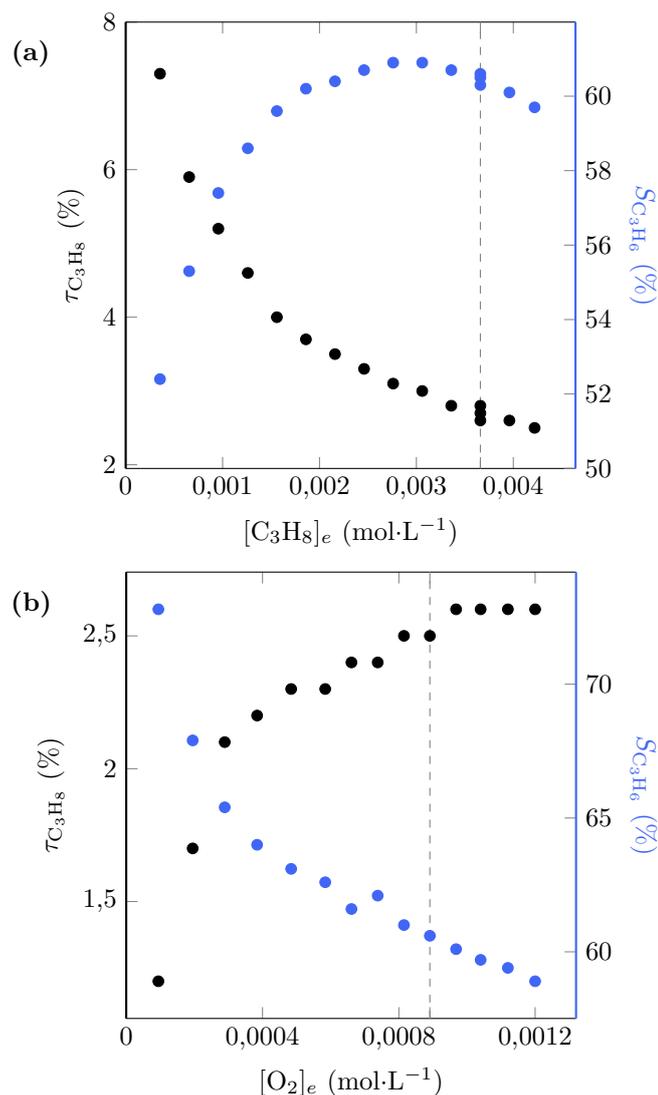


FIGURE 5.13 – Évolution de la conversion en propane $\tau_{C_3H_8}$ et de la sélectivité en propène $S_{C_3H_6}$ en fonction de la concentration en propane $[C_3H_8]_e$ à concentration en dioxygène fixée à $[O_2]_e = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (a) et en fonction de la concentration en dioxygène à concentration en propane fixée à $[C_3H_8]_e = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (b) pour la réaction de DO catalysée à 400 °C par l'échantillon 3(1,00). Les traits en pointillés correspondent aux conditions mises en place pour faire les tests de performance (section 5.2.1).

catalyseur d'oxydoréduction peuvent être optimisées en modulant les conditions de test catalytique. Ceci provient notamment de l'implication de différentes voies d'oxydation en parallèle. Les conditions définies pour les tests de performance des sections 5.3.2 et 5.3.3 pourraient encore être modifiées pour optimiser les performances. La comparaison de différentes phases actives ne peut donc être effectuée que pour des conditions de test comparables en termes de température et de concentration en réactifs.

5.4.3 Fréquence de rotation

Afin de comparer les catalyseurs entre eux et plus particulièrement ceux issus de différents modes de synthèse, il est possible de déterminer une fréquence de rotation (TOF, *turn over frequency*). Cette grandeur se définit comme le nombre de molécules de produits formées N_P durant un temps t de réaction catalysée par N_s sites actifs :

$$\text{TOF} = \frac{N_P}{N_s t} \quad (5.24)$$

Comme discuté précédemment, l'enjeu en catalyse bifonctionnelle est de réussir à définir précisément ce que l'on considère comme site actif. Ainsi, beaucoup d'études en catalyse d'oxydoréduction déterminent les TOF par rapport au nombre total d'atomes métalliques sans prendre en compte les sites basiques ce qui n'est, en toute rigueur, pas correct si l'on considère que tous les atomes métalliques ne participent pas à l'activation de la réaction. Afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature, ce TOF « moyen » a été déterminé pour la réaction de DO du propane activée par les échantillons d'HAp au cobalt à 400 °C, *i.e.* en considérant dans l'équation (5.24) que $N_s = N_{\text{Co}, \text{tot}}$ avec $N_{\text{Co}, \text{tot}}$ le nombre total d'atomes de cobalt du catalyseur. On remarque que pour les échantillons préparés par dépôt, il y a trois gammes de TOF avec des performances catalytiques croissantes suivant l'ordre $7^*(4) < 3^*(0,5-4) < 2^*(0,25-4)$ (FIGURE 5.14). Cet ordre correspond à celui identifié pour la conversion du MBOH des supports 2^* , 3^* et 7^* , associé donc à la réactivité basique des supports (FIGURE 2.25). La basicité de l'HAp semble ainsi être un paramètre clef pour faire de ce matériau un catalyseur performant pour la réaction de DO. Pour les HAp précipitées au cobalt, on remarque de meilleures performances pour les échantillons synthétisés à pH 9,0 (série 3(0,20–2,00)) par rapport à ceux synthétisés à pH 6,5 (échantillons 5(1,00) et 7(1,00)) pour un même pourcentage massique en cobalt. Cette différence est une nouvelle fois en accord avec la réactivité basique de ces matériaux observée par conversion du MBOH (section 4.5.3). Suivant cette définition du TOF, il est possible de comparer les performances catalytiques des HAp au cobalt à 400 °C avec d'autres matériaux (TABLEAU 5.3). Les TOF des HAp au cobalt sont supérieurs à ceux de certains matériaux au vanadium ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, etc.) et au cobalt ($\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$, etc.) (TABLEAU 5.3). Ceci illustre l'intérêt de ce système pour la réaction de DO du propane. En particulier, l'échantillon $3^*(4)$, présentant le TOF le plus élevé des HAp au cobalt d'environ $2,00 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$ (FIGURE 5.14), a une activité catalytique proche des meilleurs systèmes au vanadium ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ et $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, TABLEAU 5.3) décrits dans la revue de Carrero *et al.* [277].

Ce TOF calculé sur la base du nombre d'atomes de cobalt total n'est cependant pas adapté pour comparer la réactivité des échantillons déposés et précipités car ces derniers présentent du cobalt à cœur qui ne participe pas directement à la réaction de DO.

Afin de comparer plus précisément l'activité des échantillons déposés présentant du cobalt uniquement à leur surface à celle de ceux précipités présentant également du cobalt à cœur, un second TOF calculé par rapport au nombre d'atomes de cobalt surfaciques $N_{\text{Co}, \text{surf}}$ est proposé, *i.e.* en considérant dans l'équation (5.24) que $N_s = N_{\text{Co}, \text{surf}}$. On remarque que les TOF des HAp précipitées au cobalt 3(0,20–2,00) suivant la voie $\text{Co} + \text{Ca} \rightarrow \text{P}$ à pH 9,0 se rapprochent de ceux des HAp déposées $3^*(0,50-4)$ issues du support 3^* précipité suivant la même voie de synthèse et le même pH (FIGURE 5.15). On peut noter néanmoins que pour un pourcentage massique de cobalt en surface identique, les échantillons préparés par dépôt sont légèrement plus performants que ceux précipités. Ce résultat peut, une nouvelle fois, s'expliquer au regard des résultats de conversion du MBOH avec des échantillons déposés (section 3.5.3) légèrement plus basiques que ceux précipités (section 4.5.3), pour des concentrations surfaciques en cobalt équivalentes comme entre les échantillons 3(0,20) et $3^*(0,50)$. On peut proposer que la plus faible cristallinité des HAp précipitées au cobalt puisse défavoriser l'activation thermique des groupements hydroxyde

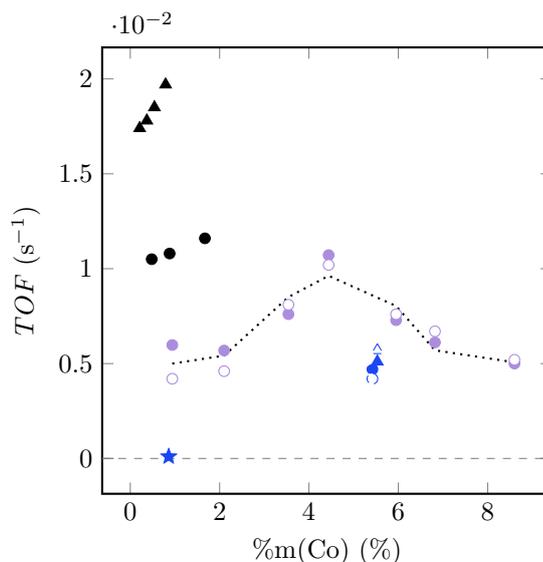


FIGURE 5.14 – TOF des échantillons d'HAPs au cobalt pour la réaction de DO du propane à 400 °C dans les conditions de concentration en propane et en dioxygène décrites en section 5.2.1, calculé en considérant $N_s = N_{Co,tot}$ dans l'équation (5.24). ● : 3(0,20–2,00); ● : 5(1,00); ▲ : 7(1,00); ▲ : 2*(0,25–4); ● : 3*(0,5–4); ★ : 7*(4). Les symboles pleins/vides correspondent aux expériences à iso-masse/iso-conversion.

TABLEAU 5.3 – TOF de différents catalyseurs à base de vanadium et de cobalt pour la réaction de DO du propane à 400 °C, calculé sur le nombre total d'atome métallique vanadium ou cobalt. Les valeurs issues de la revue de Carrero *et al.* [277] représentent une moyenne des données cinétiques rapportées dans de nombreuses études de la littérature. * : TOF estimé à partir des données fournies dans la publication associée. Il est important de noter que la comparaison de ces TOF demeure imparfaite car ils n'ont pas été déterminés dans des conditions de concentration en réactifs identiques.

Catalyseur	TOF (s ⁻¹)	Référence
V ₂ O ₅ /SiO ₂	0,0006	[277]
V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	0,004	[277]
V ₂ O ₅ /ZrO ₂	0,02	[277]
V ₂ O ₅ /TiO ₂	0,02	[277]
CoO _x /MCM-41	0,0007*	[304]
CoO _x /SiO ₂	0,0003*	[304]
CoMOΦ _y (CoMoO ₄)	0,0002*	[305]
3*(4)	0,02	Cette étude

par déshydratation le long des canaux et serait donc éventuellement néfaste pour la réactivité basique nécessaire pour l'activation du propane. Des mesures de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance, comme réalisées par Petit *et al.* [9], pourraient permettre de confirmer cette hypothèse. Des échantillons d'HAp précipitée au cobalt à différentes températures pourraient par exemple être préparés avec des cristallinités variées pour confirmer l'importance de cette propriété de cœur pour l'activité de ce matériau. Si les différentes séries de matériaux pré-

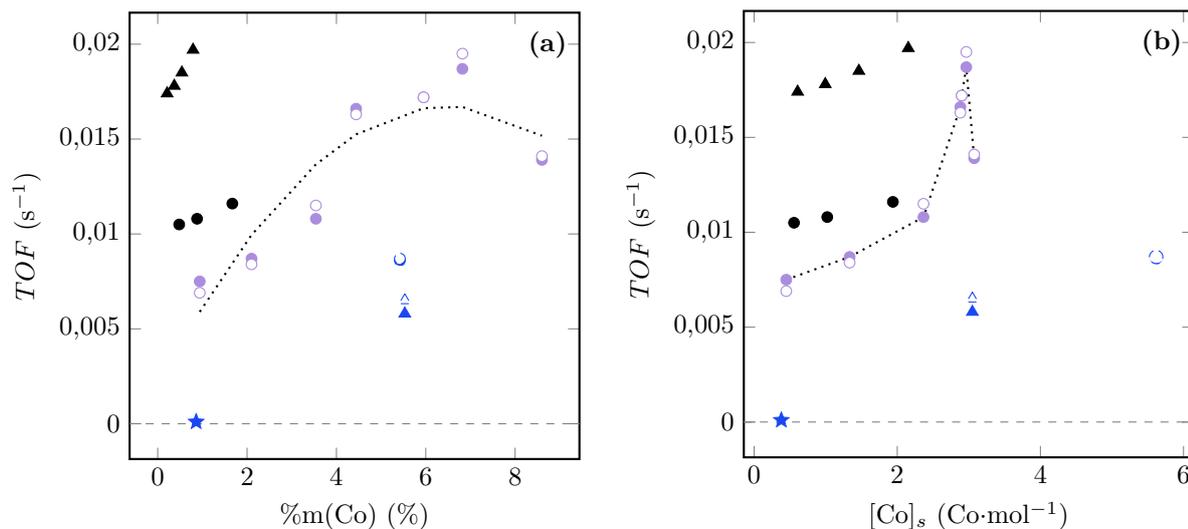


FIGURE 5.15 – TOF des échantillons d'HAp au cobalt pour la réaction de DO du propane à 400 °C dans les conditions de concentration en propane et en dioxygène décrites en section 5.2.1, calculé en considérant $N_s = N_{Co, surf}$ dans l'équation (5.24). Les TOF sont tracés en fonction du pourcentage massique en cobalt $\%m(Co)$ (a) et de la concentration surfacique en cobalt $[Co]_s$ (b) des échantillons. \bullet : 3(0,20–2,00); \circ : 5(1,00); \blacktriangle : 7(1,00); \blacktriangle : 2*(0,25–4); \bullet : 3*(0,5–4); \star : 7*(4). Les symboles pleins/vides correspondent aux expériences à iso-masse/iso-conversion.

sentent des différences de TOF qui semblent relativement cohérentes avec la réactivité basique caractérisée par le test de conversion du MBOH, ce n'est pas le cas au sein d'une même série entre les échantillons présentant plus ou moins de cobalt. Pour les séries 2*(0,25–4) et 3*(0,5–4), il semble que l'augmentation du pourcentage massique total en cobalt déposé à la surface soit favorable à l'activité intrinsèque de chaque atome de cobalt de la surface, quantifiée par le TOF (FIGURE 5.15). Pour la série des échantillons 3(0,20–2,00) précipités à pH 9,0, l'évolution semble parabolique avec une influence de l'incorporation du cobalt jusqu'à un pourcentage massique d'environ 6 % et une concentration surfacique en cobalt d'environ $3,15 \text{ Co}\cdot\text{nm}^{-2}$ au-delà desquels l'augmentation de l'activité intrinsèque de chaque atome de cobalt de la surface semble commencer à diminuer. Ces résultats ne suivent pas les évolutions associées à ces échantillons pour la conversion du MBOH.

Si les sites actifs sont bien les terminaisons $\equiv\text{Co}-\text{O}^-$ ou $\equiv\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}$ de l'HAp thermiquement activées, le TOF calculé pour chaque atome de la surface n'est pas strictement correct. En effet en supposant ces sites actifs pour l'HAp au cobalt, il vient que :

- les atomes de cobalt en site de substitution des atomes de calcium Ca(I) ne participent pas à l'activation du propane car ils ne sont cristallographiquement pas à proximité d'un groupement hydroxyde basique, éventuellement activé en oxyde. L'évolution croissante des TOF en fonction de la concentration surfacique en cobalt (FIGURE 5.15b) pourrait indiquer un peuplement des sites Ca(I) davantage favorisé pour de faibles teneurs en cobalt. Cette hypothèse est confortée par les résultats de DFT du Chapitre 3 qui prévoient une substitution thermodynamiquement favorisée des sites Ca(I) pour des concentrations surfaciques en cobalt inférieures à $1,54 \text{ Co}\cdot\text{nm}^{-2}$ (section 3.3.4).
- les trois possibles atomes de cobalt en site de substitution des atomes de calcium Ca(II) dans un triangle autour d'un groupement hydroxyde ne comptent pas pour trois sites actifs mais seulement un, puisque c'est la paire redox/basique qui semble être importante pour

la réaction de DO. D'après les résultats de DFT du Chapitre 3 (section 3.3.4), ce point semble ne pas être un problème pour la majorité de nos échantillons dont la concentration surfacique en cobalt ne dépasse pas $3,15 \text{ Co}\cdot\text{nm}^{-2}$. Pour les échantillons précipités de la série 3(0,20–2,00), ceci pourrait tout de même expliquer le plateau de conversion en propane (FIGURE 5.9a) ainsi que la diminution du TOF (FIGURE 5.15b) observés pour des concentrations surfaciques en cobalt proches de $3,15 \text{ Co}\cdot\text{nm}^{-2}$.

À partir de la concentration surfacique en cobalt, il serait intéressant d'extraire la fraction de cobalt qui participe réellement à la réaction mais cela est encore difficile à appréhender à ce stade de l'étude.

5.4.4 Étude cinétique

Afin d'essayer d'élucider le mécanisme de formation du propène sur l'HAp modifiée au cobalt, une étude cinétique en réacteur ouvert a été menée sur l'échantillon 3(1,00) préparé à pH 9,0 suivant la voie $\text{Co} + \text{Ca} \rightarrow \text{P}$ à 400°C pour $m_{\text{cat}} = 8,6 \text{ mg}$ (section 5.2.1, TABLEAU 5.2). La connaissance de ce mécanisme pourrait permettre d'optimiser ce type de catalyseur pour la réaction de DO *via* l'identification des propriétés chimiques les plus importantes à lui conférer par la synthèse.

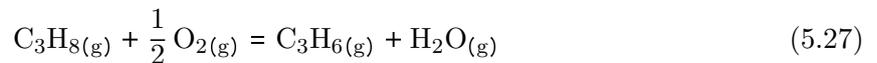
Le réacteur est supposé être « parfaitement agité », *i.e.* que l'on considère que son contenu est uniforme tout le long du lit catalytique. Dans cette approximation, on accède à la vitesse volumique de formation en propène $v_{m, \text{C}_3\text{H}_6}$ ($\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{s})^{-1}$) suivant l'équation :

$$v_{m, \text{C}_3\text{H}_6} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_s - [\text{C}_3\text{H}_6]_e}{\tau} \quad (5.25)$$

avec $[\text{C}_3\text{H}_6]_s$ et $[\text{C}_3\text{H}_6]_e$ les concentrations en propène en entrée et en sortie du réacteur ($\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{s})^{-1}$) et τ le temps de passage (s), *i.e.* le temps nécessaire pour renouveler le volume libre du réacteur V_r en réactifs pour un débit volumique donné Q ($\tau = V_r/Q$). Le volume V_r étant difficile à estimer pour des catalyseurs solides, on peut également définir une vitesse molaire de formation en propène $v_{\text{C}_3\text{H}_6}$ ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) suivant l'équation :

$$v_{\text{C}_3\text{H}_6} = v_{m, \text{C}_3\text{H}_6} V_r = ([\text{C}_3\text{H}_6]_s - [\text{C}_3\text{H}_6]_e)Q \quad (5.26)$$

On cherche à vérifier si la réaction de DO du propane sur l'HAp au cobalt suivant l'équation bilan (5.27) admet un ordre global, autrement dit que $v_{\text{C}_3\text{H}_6} = k[\text{C}_3\text{H}_8]_e^\alpha [\text{O}_2]_e^\beta$ avec $[\text{C}_3\text{H}_8]_e$ et $[\text{O}_2]_e$ les concentrations en propane et en dioxygène en entrée du réacteur.



5.4.4.1 Méthode

Pour un débit volumique Q fixé ($75,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, section 5.2.1), on peut déterminer l'ordre partiel α en fixant le paramètre $[\text{O}_2]_e$ ($\%(\text{O}_2) = 2,1\%$, $8,9\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, section 5.2.1) et en faisant varier le paramètre $[\text{C}_3\text{H}_8]_e$. Cela revient à considérer, pour la série d'expériences dans ces conditions, une loi de vitesse apparente $v_{\text{app}, \text{C}_3\text{H}_6} = k_{\text{app}}[\text{C}_3\text{H}_8]_e^\alpha$ avec $k_{\text{app}} = k[\text{O}_2]_e^\beta$. Le paramètre α peut alors être déterminé en linéarisant cette équation selon :

$$\ln(v_{\text{app}, \text{C}_3\text{H}_6}) = \ln(k_{\text{app}}) + \alpha \ln([\text{C}_3\text{H}_8]_e) \quad (5.28)$$

Si le tracé de la fonction $\ln(v_{\text{app}, \text{C}_3\text{H}_6}) = f(\ln([\text{C}_3\text{H}_8]_e))$ conduit à une droite, alors le paramètre α correspond à la pente de cette dernière. Si ce n'est pas le cas, l'hypothèse d'une loi de vitesse admettant un ordre global n'est pas vérifiée.

La même méthode peut être appliquée en fixant la concentration en propane $[\text{C}_3\text{H}_8]_e$ ($\%(\text{C}_3\text{H}_8) = 8,2\%$, $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, section 5.2.1) et en faisant varier le paramètre $[\text{O}_2]_e$ pour déterminer le paramètre β si la loi de vitesse admet un ordre global.

5.4.4.2 Résultat

Les résultats de l'étude cinétique réalisée sur l'échantillon 3(1,00) sont rassemblés sur la FIGURE 5.16. La forme linéarisée $\ln(v_{app, \text{C}_3\text{H}_6}) = f(\ln([\text{C}_3\text{H}_8]_e))$ n'est pas une droite (FIGURE 5.16b). Ce résultat suggère que la réaction de DO du propane n'admet pas une loi de vitesse générale sous la forme $v_{\text{C}_3\text{H}_6} = k[\text{C}_3\text{H}_8]_e^\alpha [\text{O}_2]_e^\beta$. L'implication de voies parallèles de suroxydation du propène en CO et CO₂ pourraient également complexifier l'interprétation de l'évolution de la vitesse $v_{app, \text{C}_3\text{H}_6}$ en fonction des conditions de concentration mais ne sera pas prise en compte dans cette étude préliminaire.

Certains ordres apparents semblent être cependant identifiables pour certains cas limites de concentrations. Ainsi, on peut remarquer que pour de faibles concentrations en propane ($\leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), la vitesse $v_{app, \text{C}_3\text{H}_6}$ évolue linéairement avec $[\text{C}_3\text{H}_8]_e$ (FIGURE 5.16a). Ceci se traduit par une pente de 1,03 sur la FIGURE 5.16b, *i.e* correspondant à un ordre 1 apparent en propane d'après l'équation (5.28). Pour des concentrations élevées en propane, et plus précisément lorsque $[\text{C}_3\text{H}_8]_e \rightarrow +\infty$, on peut remarquer que la vitesse de formation en propène semble tendre vers une asymptote (FIGURE 5.16a). Elle se traduirait par une pente nulle sur la FIGURE 5.16b, *i.e* correspondant à un ordre 0 apparent en propane d'après l'équation (5.28). Pour le dioxygène, on remarque une influence moins importante de sa concentration que pour le propane dans le domaine de concentration étudiée. En particulier, sur une large gamme de concentrations en dioxygène ($\geq 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), on peut noter une évolution constante de la vitesse de formation en propène en fonction de $[\text{O}_2]_e$ (FIGURE 5.16c). Ceci se traduit par une pente nulle sur la FIGURE 5.16d, *i.e* correspondant à un ordre 0 apparent en dioxygène. Pour des concentrations très faibles en dioxygène ($\leq 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), on peut tout de même noter une influence de cette dernière sur la vitesse $v_{app, \text{C}_3\text{H}_6}$. Ceci pourrait éventuellement être dû à des limitations diffusionnelles n'ayant pas de lien avec l'influence de la concentration en dioxygène dans le mécanisme de formation du propène.

Opre *et al.* ont observé des résultats similaires en phase liquide pour l'oxydation aérobie des alcools catalysée par une HAp au ruthénium discutée dans le Chapitre 3 (section 3.1.1.3) [212]. À concentration en dioxygène fixée, ces auteurs ont montré que la vitesse d'oxydation de l'alcool benzylique suit une loi d'ordre apparent 1 ou 0 en alcool, respectivement pour des concentrations faibles et élevées en alcool. Ils proposent pour cette réaction un mode de fonctionnement du type Mars et van Krevelen (MvK).

Cette étude préliminaire montre que le mécanisme de DO du propane sur une HAp ne conduit pas à une loi de vitesse d'ordre général $\alpha + \beta$. Les ordres apparents observés sur certaines gammes de concentrations en propane et en dioxygène devraient tout de même permettre de discuter le mécanisme catalytique proposé ci-dessous. Dans les conditions utilisées pour les tests catalytiques (section 5.2.1), on peut approximativement considérer que $\alpha = 1$ et $\beta = 0$.

5.4.5 Mécanisme

5.4.5.1 Étude préliminaire des ordres partiels aux conditions limites

D'un point de vue mécanistique, plusieurs modes de fonctionnement peuvent être confrontés. Les processus du type Eley-Rideal et Langmuir-Hinshelwood impliquant l'activation d'un ou de plusieurs réactifs par adsorption à la surface d'un catalyseur (FIGURE 5.17a, b). Le mode de fonctionnement du type Mars et van Krevelen (MvK) propose, en plus, une participation

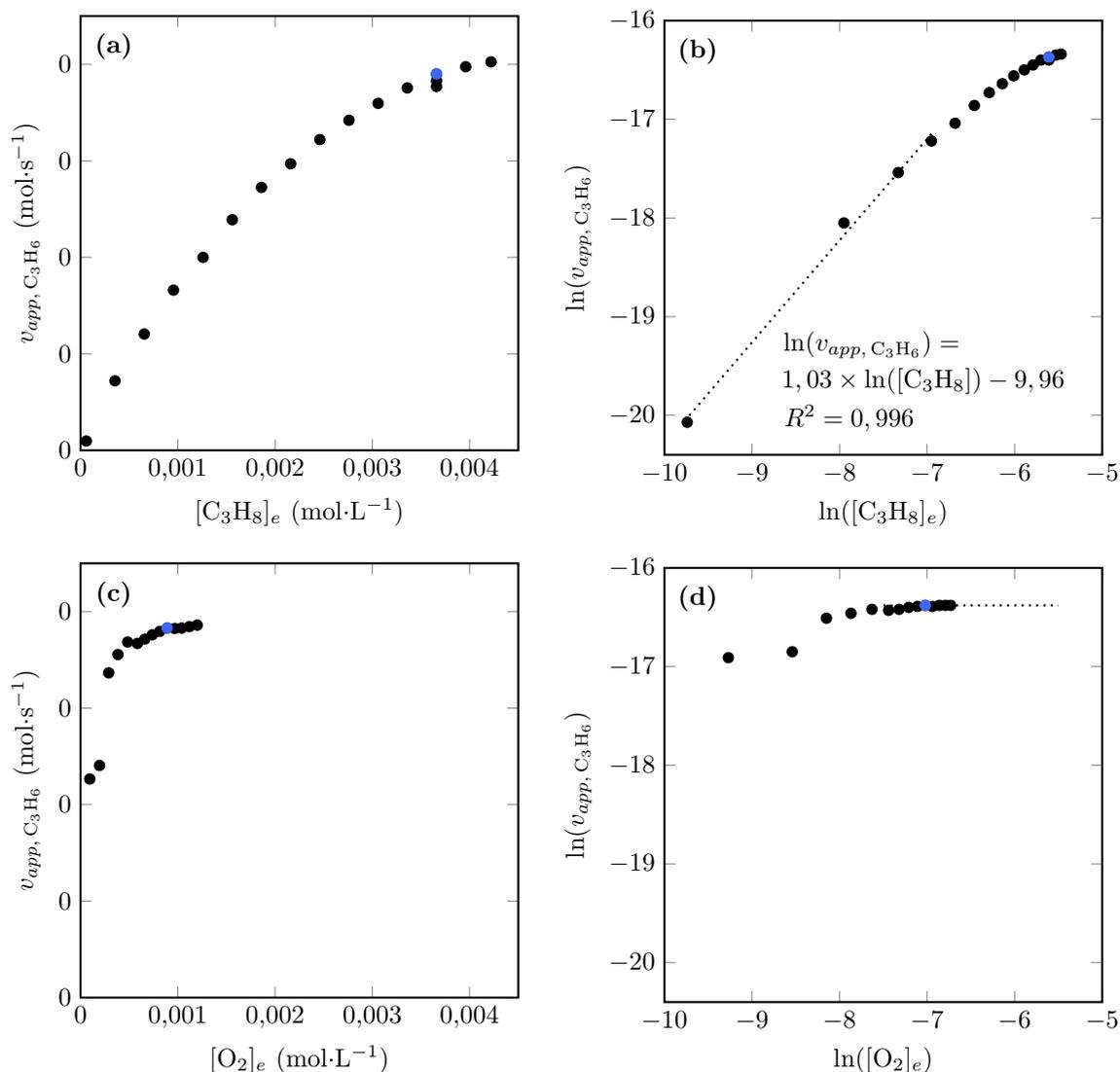
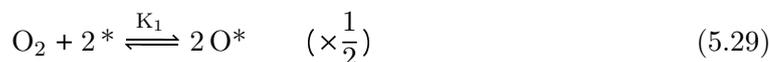


FIGURE 5.16 – Évolution de la vitesse de formation en propène catalysée par l'échantillon 3(1,00) en fonction de la concentration en propane pour une concentration en dioxygène fixée (a) et évolution logarithmique associée (b). Évolution de la vitesse de formation en propène catalysée par l'échantillon 3(1,00) en fonction de la concentration en dioxygène pour une concentration en propane fixée (c) et évolution logarithmique associée (d). Les points en bleu correspondent aux conditions mises en place pour faire les tests de performance (section 5.2.1). Les droites en pointillées sont celles modèles calculées par régression linéaire sur certaines gammes de concentrations.

d'éléments de la surface du catalyseur se retrouvant ainsi dans au moins l'un des produits de la réaction (section 5.1.4, FIGURE 5.17c). En appliquant ces modèles à la réaction de DO, il est possible, au regard des résultats de la section précédente, d'invalider certains modes de fonctionnement.

Modèle du type Eley–Rideal. Pour la réaction de DO du propane, le mécanisme peut s'écrire :



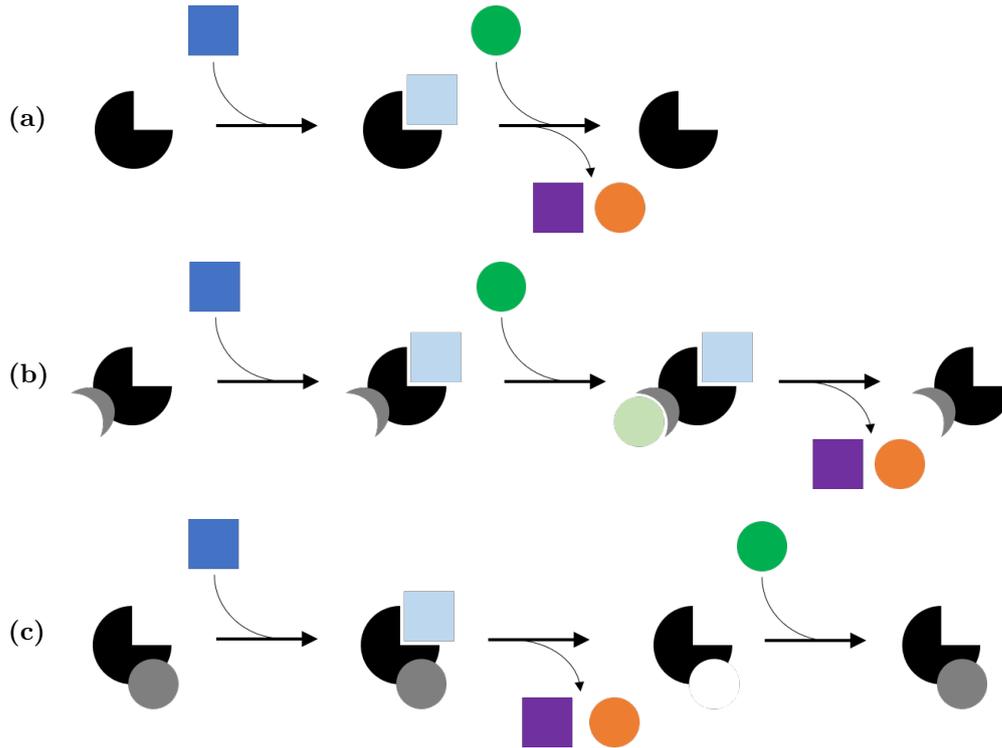


FIGURE 5.17 – Modes de fonctionnement schématisés d'une réaction catalysée suivant les modèles de Eley–Rideal (a), Langmuir–Hinshelwood (b) et MvK (c). En noir et gris est représenté le catalyseur, en bleu et vert les réactifs et en orange et violet les produits de la réaction.

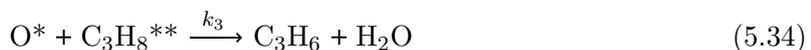
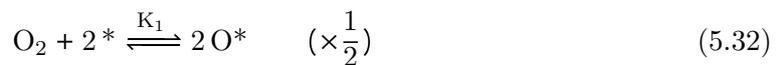


En supposant que l'adsorption dissociative du dioxygène est en pré-équilibre rapide et que la concentration totale en sites actifs *, noté $[\ast]_0$, vérifie $[\ast]_0 = [\ast] + [\text{O}^*]$, la loi de vitesse détaillée s'écrit :

$$v_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{k_2 K_1^{1/2} [\ast]_0 [\text{C}_3\text{H}_8]_e [\text{O}_2]_e^{1/2}}{1 + K_1^{1/2} [\text{O}_2]_e^{1/2}} \quad (5.31)$$

Pour de faibles concentrations en dioxygène, un ordre partiel apparent 1 en propane et un ordre partiel apparent 1/2 en dioxygène sont attendus. Pour des concentrations élevées en dioxygène, un ordre partiel apparent 1 en propane et un ordre partiel apparent 0 en dioxygène sont attendus. À concentration en dioxygène fixée, on devrait toujours observer un ordre partiel apparent en propane de 1. Ces tendances ne sont pas toutes confirmées expérimentalement. Ce mécanisme ne semble ainsi pas correspondre au mode de fonctionnement réel de l'HAp au cobalt pour la réaction de DO.

Modèle du type Langmuir–Hinshelwood. Pour la réaction de DO du propane, le mécanisme s'écrit :



En supposant que les équilibres d'adsorption du dioxygène et du propane sont suffisamment rapides pour pouvoir considérer que $v_1 = v_{-1}$ et $v_2 = v_{-2}$ à chaque instant et que les concentrations totales en sites actifs * et **, notées $[*]_0$ et $[**]_0$, vérifient $[*]_0 = [*] + [O^*]$ et $[**]_0 = [**] + [C_3H_8^{**}]$, la loi de vitesse détaillée s'écrit sous la forme :

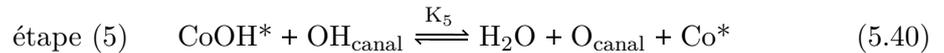
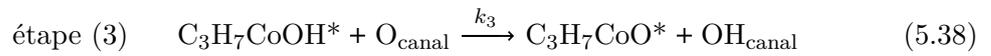
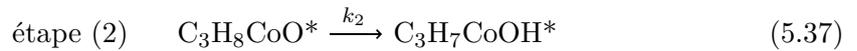
$$v_{C_3H_6} = \frac{k_3 K_2 K_1^{1/2} [*]_0 [**]_0 [C_3H_8]_e [O_2]_e^{1/2}}{(1 + K_2 [C_3H_8]_e)(1 + K_1^{1/2} [O_2]_e^{1/2})} \quad (5.35)$$

À concentration en dioxygène fixée, on devrait observer un ordre partiel apparent en propane de 1 et de 0 pour respectivement de faibles et de fortes concentrations en propane. À concentration en propane fixée, on devrait observer un ordre partiel apparent en dioxygène de 1/2 et de 0 pour, respectivement, de faibles et de fortes concentrations en dioxygène. Cet ordre partiel apparent en dioxygène de 1/2 à basses concentrations en dioxygène n'est pas observé expérimentalement. Ce second mode de fonctionnement ne semble par conséquent pas non plus adapté pour expliquer les résultats cinétiques de la section 5.4.4.2.

Modèle du type MvK. En combinant les informations extraites de la littérature (section 5.1.4) aux résultats des tests catalytiques sur l'HAp au cobalt, on peut envisager un mode de fonctionnement du type MvK. Le mécanisme permet de rendre compte des points suivants :

- La réaction de DO est catalysée par un unique site actif (terminaisons $\equiv Co-O^-$ ou $\equiv Co^{III}-O$) que l'on notera CoO^* .
- La réaction de DO est sensible à la présence de sites redox qui devront être réduits au cours de la réaction.
- La réaction de DO est sensible à la basicité de la surface. L'abstraction d'un proton devra intervenir suivant un processus acido-basique.
- Sur la base de l'étude de Petit *et al.* [9], la réaction de DO sur l'HAp semble faire intervenir des propriétés de conduction impliquant le cœur de ce matériau.

Le mécanisme proposé est décrit sous la forme d'un cycle catalytique en FIGURE 5.18. Il est également réécrit sous une autre forme éventuellement plus facile à traiter analytiquement :



Afin d'établir la loi de vitesse correspondante à ce mécanisme, plusieurs hypothèses peuvent être faites :

- L'étape (1) d'adsorption du propane est supposée être en pré-équilibre rapide, *i.e.* qu'à tout instant elle vérifie $v_1 = v_{-1}$.
- Les étapes (2) et (6) sont supposées irréversibles sur la base des observations expérimentales faites par Chen *et al.* pour le propane [289] et par Argyle *et al.* pour l'éthane [290].
- L'étape (3) est supposée irréversible en considérant que $k_4 \gg k_{-3}$.

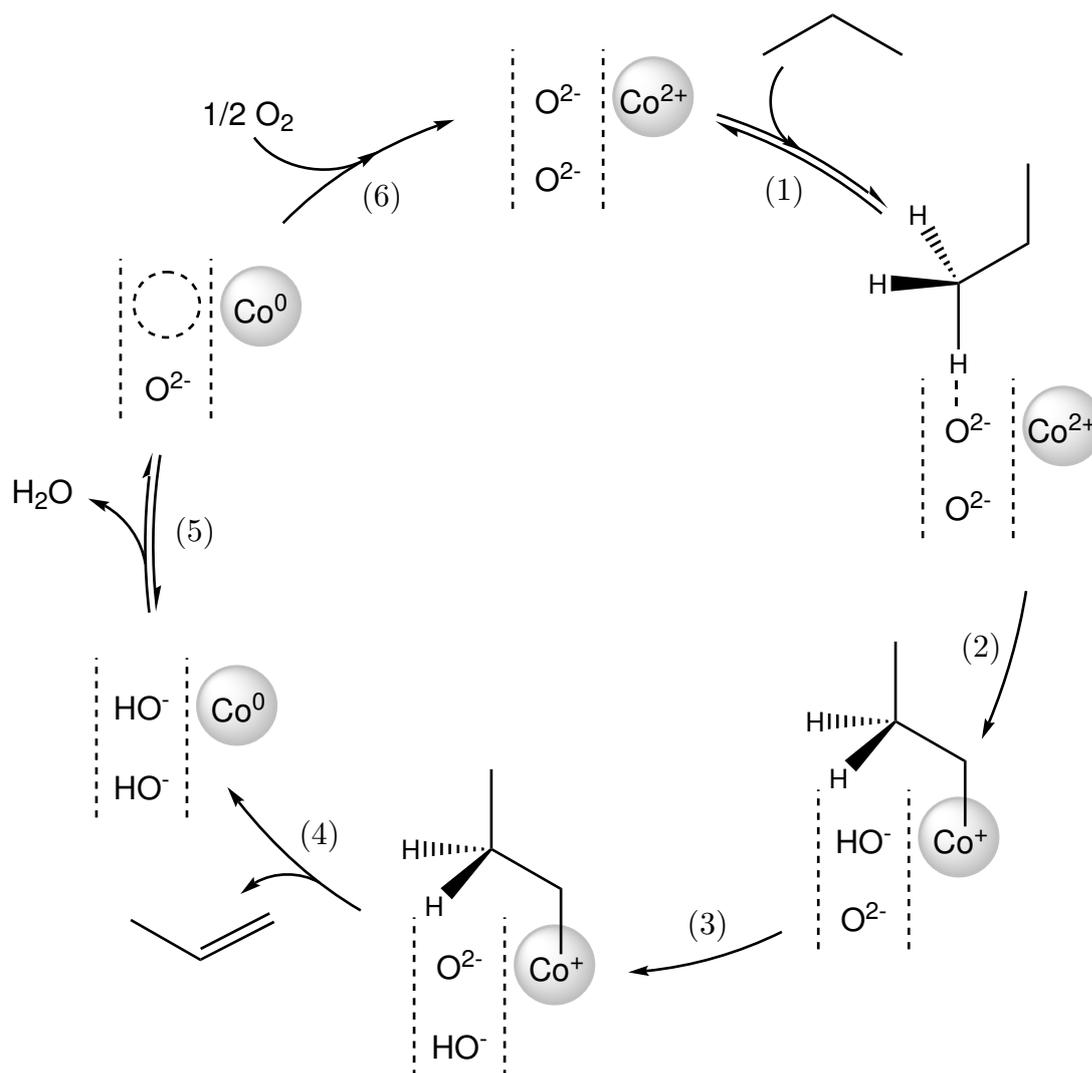


FIGURE 5.18 – Mécanisme du type MvK de la réaction de DO du propane catalysée par l'HAp au cobalt. Le site actif représenté correspond à un atome de cobalt (II) en position de substitution d'un atome de calcium $\text{Ca}(\text{II})$ à proximité d'un canal d'hydroxydes activés thermiquement en oxydes. Un mécanisme semblable pourrait être écrit pour un atome de cobalt (III) en adaptant les charges. L'étape (6) est en réalité probablement plus complexe car l'espèce $1/2 \text{O}_2$ n'existe pas.

- L'AEQS est supposée être applicable aux intermédiaires $\text{C}_3\text{H}_7\text{CoOH}^*$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CoO}^*$, CoOH^* et Co^* .
- L'espèce CoOH^* est supposée être l'intermédiaire de surface le plus abondant soit $[\text{CoO}^*]_0 + [\text{CoOH}^*]_0 = [\text{CoO}^*] + [\text{CoOH}^*]$. En effet, même si les groupements hydroxyde ne participent pas dans l'étape (2) en raison de leur basicité moins importante que les groupements oxyde thermiquement activés, il n'en reste pas moins présents dans le catalyseur, même à 500°C (FIGURE 5.12).

Sur la base de ces hypothèses, on a :

$$v_{\text{C}_3\text{H}_6} = v_4 = k_4[\text{C}_3\text{H}_7\text{CoO}^*] \quad (5.42)$$

L'AEQS appliqué aux intermédiaires $\text{C}_3\text{H}_7\text{CoO}^*$ et $\text{C}_3\text{H}_7\text{CoOH}^*$ conduit respectivement à $v_3 =$

v_4 et $v_2 = v_3$, soit :

$$v_{C_3H_6} = v_2 = k_2[C_3H_8CoO^*] \quad (5.43)$$

L'étape (1) d'adsorption du propane étant supposée en pré-équilibre rapide, la conditions $v_1 = v_{-1}$ implique que la relation suivante soit vérifiée à tout instant :

$$K_1 = \frac{[C_3H_8CoO^*]}{[C_3H_8]_e[CoO^*]} \quad (5.44)$$

La vitesse de formation en propène peut ainsi s'écrire :

$$v_{C_3H_6} = K_1k_2[C_3H_8]_e[CoO^*] \quad (5.45)$$

La concentration en sites actifs $[CoO^*]$ libres vaut $[CoO^*] = [CoO^*]_0 + [CoOH^*]_0 - [CoOH^*]$. L'AEQS appliquée à l'espèce $CoOH^*$ implique que $0 \simeq v_{-5} - v_5 + v_4$, soit :

$$0 \simeq k_{-5}[H_2O]_e[Co^*][O_{canal}] - k_5[OH_{canal}][CoOH^*] + K_1k_2[C_3H_8]_e[CoO^*] \quad (5.46)$$

Il vient que la concentration $[CoOH^*]$ vérifie à tout instant :

$$[CoOH^*] = \frac{K_1k_2[C_3H_8]_e[CoO^*] + k_{-5}[H_2O]_e[Co^*][O_{canal}]}{k_5[OH_{canal}]} \quad (5.47)$$

En l'absence d'eau en entrée du réacteur $[H_2O]_e \simeq 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et :

$$[CoOH^*] = \frac{K_1k_2[C_3H_8]_e[CoO^*]}{k_5[OH_{canal}]} \quad (5.48)$$

On en déduit ainsi que la concentration $[CoO^*]$ vérifie à tout instant :

$$[CoO^*] = [CoO^*]_0 + [CoOH^*]_0 - \frac{K_1k_2[C_3H_8]_e[CoO^*]}{k_5[OH_{canal}]} \quad (5.49)$$

et donc :

$$[CoO^*] = \frac{[CoO^*]_0 + [CoOH^*]_0}{1 + \frac{K_1k_2[C_3H_8]_e}{k_5[OH_{canal}]}} \quad (5.50)$$

En combinant les équations (5.45) et (5.50), on trouve finalement que la loi de vitesse de DO du propane sur l'HAp au cobalt peut s'écrire :

$$v_{C_3H_6} = \frac{K_1k_2[C_3H_8]_e([CoO^*]_0 + [CoOH^*]_0)}{1 + \frac{K_1k_2[C_3H_8]_e}{k_5[OH_{canal}]}} \quad (5.51)$$

L'analyse critique de cette loi de vitesse (5.51) permet de noter que :

- L'augmentation de la concentration en sites actifs $[CoO^*]_0$ entraîne une augmentation de la vitesse de formation en propène.
- La conservation de groupements hydroxyde au cœur de l'HAp est importante pour pouvoir former facilement l'eau au cours de l'étape (5). Il est peu commun de considérer l'importance d'une caractéristique de cœur d'une phase active solide en catalyse hétérogène.
- Pour des concentrations faibles en propane, la loi de vitesse peut s'approximer suivant l'équation :

$$v_{app, C_3H_6} = K_1k_2[C_3H_8]_e([CoO^*]_0 + [CoOH^*]_0) \quad (5.52)$$

Cette loi de vitesse apparente rend compte d'un d'ordre partiel apparent 1 en propane et 0 en dioxygène. Ce résultat semble être en accord avec les résultats préliminaires de l'étude cinétique en section 5.4.4.2. Dans ces conditions de concentration, l'étape cinétiquement déterminante est l'étape (2) d'abstraction protonique.

- Pour des concentrations élevées en propane, la loi de vitesse peut s'approximer suivant l'équation :

$$v_{app, C_3H_6} = k_5[OH_{canal}]([CoO^*]_0 + [CoOH^*]_0) \quad (5.53)$$

Cette loi de vitesse apparente rend compte d'un d'ordre partiel apparent 0 en propane et 0 en dioxygène. Ce résultat est également en accord avec les résultats préliminaires de l'étude cinétique en section 5.4.4.2. Dans ces conditions de concentration, l'étape cinétiquement déterminante est l'étape (5) de déshydratation. Cette limitation cinétique de la réaction de DO catalysée par une HAp modifiée par un métal de transition n'a, à notre connaissance, jamais été envisagée dans la littérature qui mentionne essentiellement l'importance de la basicité d'un catalyseur pour expliquer son activité.

Cette étude cinétique préliminaire permet d'orienter le mode de fonctionnement de l'HAp au cobalt vers un mécanisme du type MvK adapté aux caractéristiques de ce matériau. En effet, les comportements aux limites observés en FIGURE 5.16 pour la vitesse de formation en propène en fonction des concentrations en propane et en dioxygène, ne semblent pas pouvoir être expliqués par des mécanismes du type Eley–Rideal ou Langmuir–Hinshelwood qui prennent en compte une étape d'adsorption du dioxygène pour activer ce dernier. Le mécanisme proposé permet, sous de nombreuses hypothèses non encore vérifiées expérimentalement, de rendre compte de ces comportements limites. Il implique un oxygène actif de la surface entraînant la formation d'une lacune qui est comblée à la fin du cycle catalytique, par le dioxygène (FIGURE 5.18). Bien que ce mécanisme soit encore relativement hypothétique et ne prenne pas en considération une éventuelle étape de suroxydation du propène en CO et/ou CO₂ (effet d'inhibition), la loi de vitesse décrite a le mérite de proposer des pistes quant aux caractéristiques importantes que doit présenter l'HAp modifiée par un métal de transition pour être un bon catalyseur de la réaction de DO du propane. Des mesures *operando* pourraient fournir des résultats complémentaires qui permettraient d'affiner le modèle proposé dans cette section, par exemple, en identifiant par spectroscopie IR certains intermédiaires réactionnels comme C₃H₈CoO* ou C₃H₇CoOH* ou en utilisant des marqueurs isotopiques pour confirmer le mode de fonctionnement du type MvK.

5.4.5.2 Énergies d'activation apparentes

Dans l'hypothèse que le mécanisme proposé ci-dessus est valide, il est possible de déterminer des énergies d'activation apparentes en étudiant l'influence de la température sur la vitesse de formation en propène.

Pour des conditions de concentration faible en propane et en supposant que les différentes constantes de vitesse suivent la loi d'Arrhenius $k_i = \mathcal{A}_i \exp(-E_{a,i}/RT)$, il est possible de déterminer une énergie d'activation apparente $E_{a,app}$ reliée à celle $E_{a,2}$ de l'étape (2). Pour cela, on peut linéariser l'équation (5.52) selon :

$$\ln(v_{app, C_3H_6}) = -\frac{\Delta_r G_1^o(T) + E_{a,2}}{RT} + \ln(\mathcal{A}_2[C_3H_8]_e([CoO^*]_0 + [CoOH^*]_0)) \quad (5.54)$$

$$\ln(v_{app, C_3H_6}) = -\frac{\Delta_r H_1^o + E_{a,2}}{RT} + \frac{\Delta_r S_1^o}{R} + \ln(\mathcal{A}_2[C_3H_8]_e([CoO^*]_0 + [CoOH^*]_0)) \quad (5.55)$$

$$\ln(v_{app, C_3H_6}) = -\frac{\Delta_r H_1^o + E_{a,2}}{RT} + \ln\left(\exp\left(\frac{\Delta_r S_1^o}{R}\right)\mathcal{A}_2[C_3H_8]_e([CoO^*]_0 + [CoOH^*]_0)\right) \quad (5.56)$$

Le tracé de la fonction $\ln(v_{app, C_3H_6}) = f(-1/RT)$ permet de déterminer le paramètre $E_{a,app} = \Delta_r H_1^o + E_{a,2}$ qui correspond à la pente de la droite, en supposant que le paramètre $[CoO^*]_0 + [CoOH^*]_0$ soit indépendant de la température T.

Pour des conditions de concentration élevée en propane, il est possible de déterminer l'énergie d'activation de l'étape (5) de la même façon, en linéarisant l'équation (5.53) selon :

$$\ln(v_{app, C_3H_6}) = -\frac{E_{a,5}}{RT} + \ln(\mathcal{A}_5[\text{OH}_{\text{canaal}}]([\text{CoO}^*]_0 + [\text{CoOH}^*]_0)) \quad (5.57)$$

Le tracé de la fonction $\ln(v_{app, C_3H_6}) = f(-1/RT)$ permet de déterminer le paramètre $E_{a,5}$ qui correspond à la pente de la droite, en supposant que le paramètre $[\text{CoO}^*]_0 + [\text{CoOH}^*]_0$ soit indépendant de la température T.

Expérimentalement, tous les tests de performance catalytique ont été réalisés durant cette thèse dans les conditions décrites en section 5.2.1 et impliquant une concentration en propane $[\text{C}_3\text{H}_8]_e$ d'environ $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ne permettant pas, en toute rigueur, de se rapporter à l'une des conditions décrites ci-dessus d'après la FIGURE 5.16. Afin de pouvoir discuter des résultats, on supposera ci-dessous que la concentration en propane utilisée est suffisamment faible pour pouvoir considérer la loi de vitesse apparente (5.52) valable. Cette approximation étant discutable, des mesures complémentaires devront être réalisées à plus basses concentrations en propane pour confirmer les résultats et hypothèses préliminaires discutés ci-dessous.

Pour l'échantillon 3(1,00), la température a un effet bénéfique pour la réaction de DO du propane puisque son augmentation sur la gamme T 325–500 °C entraîne une augmentation de la vitesse de formation en propène (FIGURE 5.19a). La fonction $\ln(v_{app, C_3H_6}) = f(-1/RT)$ correspond bien à une droite sur cette gamme de température et l'équation (5.19) permet d'identifier les paramètres :

- $E_{a,app} = 94,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- $\ln(\exp(\frac{\Delta_r S_1^0}{R}) \mathcal{A}_2 [\text{C}_3\text{H}_8]_e ([\text{CoO}^*]_0 + [\text{CoOH}^*]_0)) = 0,3424$

On peut définir un facteur pré-exponentiel apparent \mathcal{A}_{app} :

$$\mathcal{A}_{app} = \exp(\frac{\Delta_r S_1^0}{R}) \mathcal{A}_2 ([\text{CoO}^*]_0 + [\text{CoOH}^*]_0) \quad (5.58)$$

valant $392 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas de l'échantillon 3(1,00) et qui ne prend pas en compte la concentration $[\text{C}_3\text{H}_8]_e$ choisie constante dans tous les tests de performance catalytique. Les paramètres $E_{a,app}$ et $\ln(\mathcal{A}_{app})$ ont été déterminés de la même façon pour les différents échantillons d'HAp au cobalt déposés sur les supports préparés à pH 9,0 (TABLEAU 5.1) et précipités à pH 9,0 (TABLEAU 5.2). On observe une évolution linéaire du paramètre $\ln(\mathcal{A}_{app})$ en fonction de la concentration surfacique en cobalt (FIGURE 5.20a). Ce résultat peut en partie s'expliquer par la présence des termes $[\text{CoO}^*]_0 + [\text{CoOH}^*]_0$ (effet du nombre de sites actifs) et $\Delta_r S_1^0$ (effet entropique). Ainsi, plus il y a de cobalt présent à la surface de l'HAp, plus on peut supposer que le paramètre de concentration surfacique en sites actifs $[\text{CoO}^*]_0 + [\text{CoOH}^*]_0$ est élevé. Cependant, on a tout de même l'inégalité $[\text{Co}]_s > [\text{CoO}^*]_0 + [\text{CoOH}^*]_0$ car :

- seuls les atomes de cobalt déposés en site Ca(II) sont supposés être actifs pour la réaction de DO ;
- l'incorporation de deux atomes de cobalt dans un même triangle autour d'un groupement hydroxyde ne participe pas à l'augmentation du paramètre $[\text{CoO}^*]_0 + [\text{CoOH}^*]_0$.

Il est donc difficile de remonter à ce paramètre de concentration en sites actifs malgré le dosage du cobalt par NO-TPD et les résultats de DFT. Le terme d'entropie $\Delta_r S_1^0$ pourrait également être influencé par le cobalt. Puisque que le paramètre $\ln(\mathcal{A}_{app})$ évolue de façon croissante avec la concentration surfacique en cobalt (FIGURE 5.20a), cela pourrait indiquer que la présence de ce métal à la surface de l'HAp favoriserait une augmentation du désordre lors de l'étape (1)

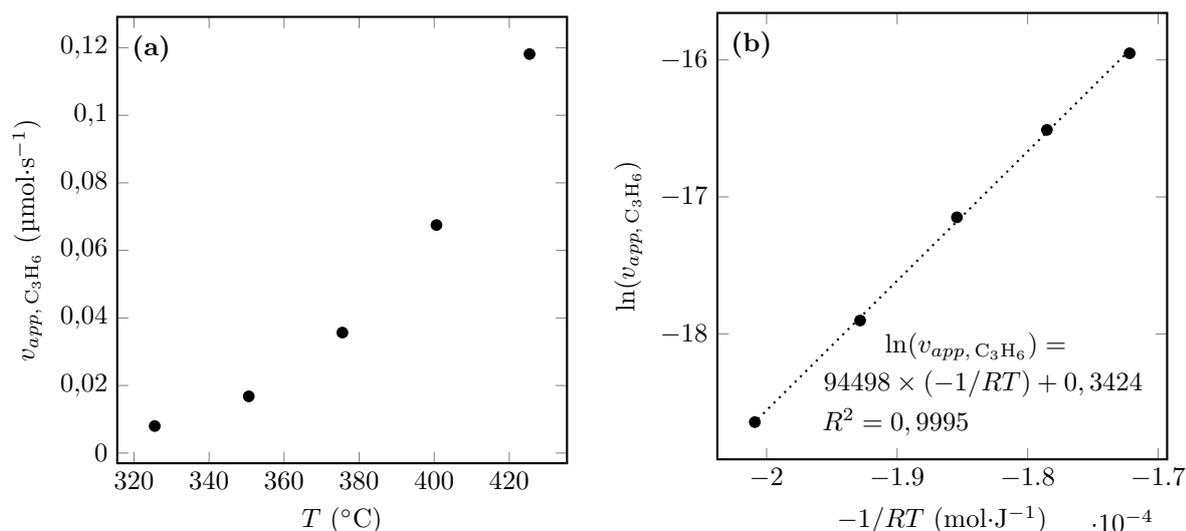


FIGURE 5.19 – Évolution de la vitesse de formation en propène en fonction de la température de réaction pour la réaction de DO catalysée par l'échantillon 3(1,00) dans les conditions d'iso-conversion en propane à 2,5 % à 400 °C (a). Représentation logarithmique associée basée sur l'équation (5.58) (b).

d'adsorption du propane. Globalement l'augmentation du paramètre $\ln(\mathcal{A}_{app})$ avec la concentration en cobalt surfacique $[\text{Co}]_s$ est cinétiquement favorable à la réaction de DO du propane d'après l'équation (5.52).

Une évolution linéaire entre l'énergie d'activation apparente $E_{a,app}$ et la concentration en cobalt surfacique $[\text{Co}]_s$ est également observée en FIGURE 5.20b. Sur la base de l'équation $E_{a,app} = \Delta_r H_1^{\circ} + E_{a,2}$, cette évolution semble indiquer que l'augmentation de la concentration surfacique en cobalt à la surface de l'HAP défavorise l'adsorption thermodynamique du propane et/ou l'abstraction cinétique d'un proton de ce dernier. Globalement l'augmentation du paramètre $E_{a,app}$ avec la concentration en cobalt surfacique $[\text{Co}]_s$ est cinétiquement défavorable à la réaction de DO du propane d'après l'équation (5.52).

5.4.5.3 Effet de compensation

L'incorporation d'autant plus importante de cobalt à la surface de l'HAP entraîne deux effets antagonistes vis à vis des paramètres cinétiques $E_{a,app}$ et $\ln(\mathcal{A}_{app})$. Ce phénomène connu en catalyse hétérogène est appelé « effet de compensation ». Bond *et al.* décrivent ce phénomène comme "a sympathetic linear correlation between the observed parameters of the Arrhenius equation $E_{a,app}$ and $\ln(\mathcal{A}_{app})$ for a series of related reactions or catalysts" $\ln(\mathcal{A}_{app}) = mE_{a,app} + c$ [306]. Son observation est généralement empirique mais son origine fondamentale floue. Dans le cas de l'HAP au cobalt, on observe une telle relation linéaire $\ln(\mathcal{A}_{app}) = f(E_{a,app})$ en FIGURE 5.20C pour des échantillons ayant des concentrations surfaciques en cobalt distinctes. Bond *et al.* suggèrent de se poser la question suivante lorsqu'un tel effet est observé : "When compensation is observed, what parameters of the catalytic system are responsible for the changes in $E_{a,app}$ and $\ln(\mathcal{A}_{app})$?" [306]. L'étude cinétique préliminaire discutée dans ce chapitre gagnerait à être affinée pour essayer de mieux appréhender cet effet de compensation. Par exemple, la prise en compte des voies parallèles d'oxydation avancée du propane en CO et CO₂ dans le mécanisme de formation du propène permettrait de préciser la loi de vitesse (5.51) et d'ainsi mieux modéliser les résultats expérimentaux.

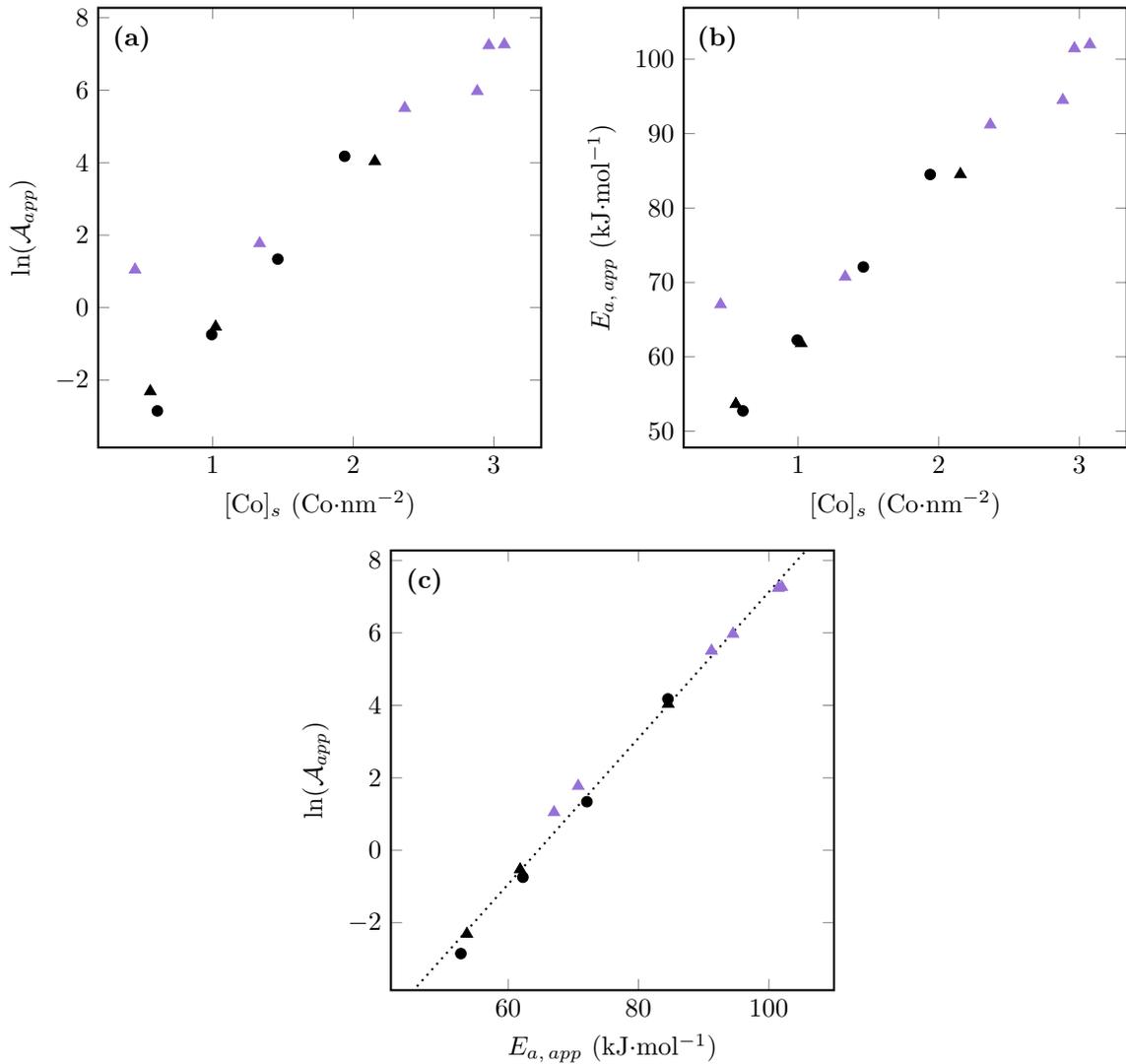


FIGURE 5.20 – Évolution du facteur pré-exponentiel $\ln(\mathcal{A}_{app})$ (a) et de l'énergie d'activation apparente $E_{a,app}$ (b) pour la réaction de DO dans les conditions de mesure décrites à la section 5.2.1 en fonction de la concentration surfacique en cobalt à la surface des HAps au cobalt déposées $2^*(0,25-4)$ (●) et $3^*(0,5-4)$ (▲) ainsi que précipitées $3(0,20-2,00)$ (▲). Évolution de $\ln(\mathcal{A}_{app})$ en fonction de $E_{a,app}$ (c). La ligne en pointillés correspond à la droite modèle obtenue par régression linéaire.

5.5 Déshydrogénation directe

5.5.1 Limitation thermodynamique

À 550°C , la constante d'équilibre K_{DD}^o de la réaction de DD (5.2) vaut environ 0,11 (http://www.rsc.org/suppdata/cy/c2/c2cy20488f/c2cy20488f_2.pdf). Cela implique qu'au maximum, la concentration en propène en sortie du réacteur $[\text{C}_3\text{H}_6]_{s,eq}$ que l'on peut obtenir dans les conditions mises en place (section 5.2.2) vérifie l'équation :

$$K_{\text{DD}}^o = \frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_{s,eq}[\text{H}_2]_{s,eq}}{c^o[\text{C}_3\text{H}_8]_{s,eq}} \quad (5.59)$$

En notant C_0 la concentration en propane en entrée du réacteur et x_{eq} l'avancement volumique de la réaction de DD, il vient que :

$$[C_3H_6]_{s,eq} = x_{eq} = \frac{K_{DD}^o C^o [C_3H_8]_{s,eq}}{[H_2]_{s,eq}} = \frac{K_{DD}^o C^o (C_0 - x_{eq})}{x_{eq}} \quad (5.60)$$

La conversion en propane maximale thermodynamiquement autorisée $\tau_{C_3H_8,max}$ vaut x_{eq}/C_0 pour une sélectivité en propène de 100 %. L'équation (5.61) peut ainsi s'écrire selon :

$$\tau_{C_3H_8,max} = \frac{K_{DD}^o C^o (1 - \tau_{C_3H_8,max})}{C_0 \tau_{C_3H_8,max}} \quad (5.61)$$

La résolution de cette équation à une inconnue conduit à une unique solution ayant un sens physico-chimique $\tau_{C_3H_8,max} = 97\%$. La réaction de DD est donc très légèrement limitée thermodynamiquement à 550 °C.

5.5.2 Performance catalytique de l'HAp au cobalt

Dans les conditions des tests catalytiques de la réaction de DO (section 5.2.1), la formation du propène est dans une très large proportion due à la réaction de DO (section 5.3.2). Afin de vérifier l'intérêt de l'HAp au cobalt pour la réaction de DO, son activité pour la réaction de DD a été étudiée plus en détails dans des conditions plus favorables, *i.e.* en augmentant la température de réaction à 550 °C (section 5.1.2) et la masse de catalyseur à 400,0 mg (section 5.2.2). Dans ces conditions, on observe la formation majoritairement de propène (FIGURE 5.21a). On peut noter la formation minoritaire de produits d'oxydation avancée comme le CO et, dans une moindre mesure, le CO₂ en raison, entre autres, de la présence d'un peu de dioxygène non souhaité dans le flux réactionnel (100 ppmv environ) ou de la participation de certains atomes d'oxygène de la surface. Ceci peut impliquer qu'une partie du propène formé peut provenir de la réaction de DO. La concentration importante en dihydrogène formé au cours du temps indique cependant que le propène formé dans ces conditions presque anaérobies provient majoritairement du processus de DD. Cette concentration $[H_2]_s$ est par ailleurs supérieure à celle en propène $[C_3H_6]_s$ indiquant un état de déshydrogénation plus avancée que celui atteint par formation de propène suivant l'équilibre (5.2). Ceci peut être attribué à la formation de coke à la surface de l'échantillon 3(2,00) au cours de la réaction de DD. Ce coke pourrait en effet être constitué d'hydrocarbures insaturés. La couleur noire du lit catalytique après test est cohérente avec cette hypothèse.

La conversion en propane et la sélectivité en propène ont été tracées au cours du temps en FIGURE 5.21b. La conversion en propane, initialement à environ 2% < $\tau_{C_3H_8,max}$ (limitation cinétique), diminue progressivement au cours de la réaction, en raison de la formation de coke. Ce taux de conversion est inférieur à celui d'environ 5% observé pour la réaction de DO sur 20,0 mg de l'échantillon 3(2,00) (FIGURE 5.9a). La sélectivité $S_{C_3H_6}$ initialement de 100 %, se stabilise vers 80 % au delà de 15 h de réaction. Cette sélectivité, calculée d'après l'équation (5.18) est supérieure à celle d'environ 50–55 % observée pour la réaction de DO sur l'échantillon 3(2,00) dans des conditions de test catalytique différentes (FIGURE 5.9c, d). Calculée de cette façon, cette sélectivité ne prend pas en compte les molécules de propane qui sont converties en hydrocarbures insaturés adsorbés sous forme de coke à la surface de l'échantillon. Ainsi, sachant qu'une régénération de la phase active est réalisée par combustion du coke par le dioxygène après réaction de DD pour les procédés industriels (section 5.1.2), il serait intéressant de calculer une sélectivité globale du processus réaction/régénération pour ne pas artificiellement affirmer que la réaction de DD est plus sélective.

Au final, en comparant les résultats catalytiques de l'échantillon 3(2,00) pour la réaction de DO (FIGURE 5.9) et de DD (FIGURE 5.21), on peut noter que :

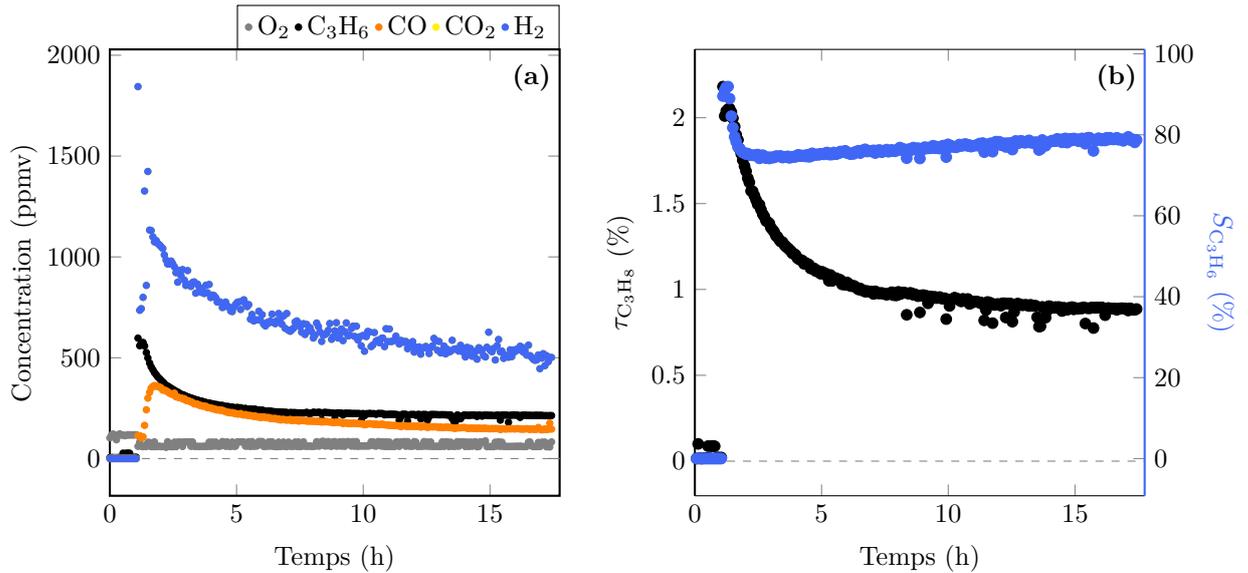


FIGURE 5.21 – Profil temporel de la réaction de DD catalysée par l'échantillon 3(2,00) suivant les conditions opératoires décrites dans la section 5.2.2 (a). Le flux réactionnel en entrée du réacteur est constitué de propane (30000 ppmv) dilué dans l'hélium ($55 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Les produits de la réaction principalement identifiés en sortie du réacteur sont le propène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et le dihydrogène. Taux de conversion en propane $\tau_{C_3H_8}$ et sélectivité en propène $S_{C_3H_6}$ à 550 °C en fonction du temps de réaction de DD catalysée par l'échantillon 3(2,00) (b).

- la réaction de DD est très légèrement limitée thermodynamiquement à 550 °C (section 5.5.1) contrairement à la réaction de DO à 400 °C (section 5.3.1). En raison de l'endothermicité de la réaction de DD, cela implique qu'une température plus élevée de fonctionnement devrait être appliquée pour pouvoir rendre la réaction totale. Au contraire, l'exothermicité de la réaction de DO permet d'envisager une diminution de la température de fonctionnement avec conservation de sa quantitativité. En pratique l'échantillon 3(2,00) n'est cependant pas assez actif et sélectif pour les deux réactions pour atteindre leur limite thermodynamique. Les différences de conversion en propane peuvent donc être attribuées uniquement aux performances des catalyseurs, *i.e.* à un aspect cinétique.
- bien que des concentrations différentes en propane ont été utilisées pour les tests de DD et de DO, la conversion en propane semble plus faible pour la réaction de DD ($\sim 2\%$, $m_{cat} = 400 \text{ mg}$) que pour la réaction de DO ($\sim 5\%$, $m_{cat} = 20 \text{ mg}$), .
- la sélectivité apparente en propène semble plus élevée pour la réaction de DD que pour celle de DO en raison de la suppression des voies d'oxydation avancée du propane en CO et CO₂ en milieu anaérobie. La réaction de DD implique néanmoins le dépôt de coke qui en plus de désactiver le catalyseur en cours de réaction, conduit à la formation de CO et de CO₂ lors de sa régénération par le dioxygène après réaction. Il serait plus intéressant de déterminer des sélectivités globales lorsque des étapes de régénération post-réaction sont réalisées.

L'HAp au cobalt est un matériau actif et sélectif pour les réactions de DD et de DO mais ses performances sont d'un intérêt particulier pour la réaction de DO.

5.6 Conclusion

L'HAp au cobalt est un catalyseur actif et sélectif pour la réaction de DO du propane. Ses performances catalytiques lui sont conférées d'une part par la présence de sites réductibles (Co^{2+} et/ou Co^{3+}) et d'autre part par la présence de sites basiques (O^{2-}). Ces derniers sont formés sous l'action de la température *via* la déshydratation intraparticulaire de l'HAp en oxyhydroxyapatite. La structure cristalline de l'HAp thermiquement activée laisse envisager la possibilité pour cette phase de présenter de tels sites redox et basique à proximité, *i.e.* un cation cobalt en position de substitution d'un cation calcium de type Ca(II). La détermination du TOF des échantillons d'HAp au cobalt calculé par rapport au nombre total d'atome de cobalt a permis de comparer leurs performances à 400 °C avec des systèmes au vanadium et au cobalt décrits dans la littérature. L'échantillon échangé 2*(4) le plus performant ($2 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$) présente des performances comparables à certains des meilleurs systèmes au vanadium et dépassant les performances des systèmes au cobalt déjà rapportés.

Il a été possible de discuter l'influence des paramètres de synthèse sur les performances des HAp au cobalt à partir des différentes séries d'échantillons échangés et précipités dans le cadre des Chapitres 3 et 4. Ainsi, l'ordre de réactivité basique croissant observé entre les échantillons échangés $7^*(4) \ll 3^*(0,5-4) < 2^*(0,25-4)$ (test de conversion du MBOH) est le même que celui observé pour la réactivité redox (réaction de DO du propane). Ceci vient de l'importance de l'étape d'abstraction protonique dans le mécanisme de formation du propène. Ce mécanisme a été identifié suivant une étude cinétique préliminaire ayant permis d'identifier un mode de fonctionnement du type MvK. Les échantillons échangés $3^*(0,50-4)$ semblent légèrement plus performants que les échantillons précipités $3^*(0,20-2,00)$ à concentration surfacique en cobalt comparable. Ceci indique un aspect éventuellement défavorable de l'incorporation de cobalt au sein de la structure apatitique qui pourrait défavoriser la conduction ionique au sein des canaux apatitiques. La faible sélectivité des échantillons présentant des particules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 indique par ailleurs l'importance pour un catalyseur de DO de présenter des sites actifs relativement distants les uns des autres pour éviter de favoriser les processus d'oxydation avancée du propane en CO et CO_2 .

Un effet de compensation a été observé pour les différents échantillons échangés et précipités mais son origine est encore difficile à expliquer à ce stade de l'étude.

En l'absence de dioxygène dans le flux réactionnel, les HAp au cobalt sont également actives pour la réaction de DD du propane mais présentent des performances catalytiques bien moins intéressantes que celles rapportées pour la réaction de DO.

Conclusion générale

En raison de leur stabilité thermique au-delà de 500 °C et de leurs compositions modulables, les hydroxyapatites (HAp) apparaissent comme des matériaux intéressants en catalyse hétérogène. Les HAp calciques ont ainsi été largement étudiées comme matériaux acido-basiques permettant d'activité de nombreuses réactions de condensation. D'une part, la présence de défauts cristallins comme les groupements hydrogénophosphate en substitution des groupements phosphate joue un rôle essentiel dans le contrôle des propriétés acido-basiques de ce matériau. D'autre part, la substitution des cations calcium par d'autres métaux permet de modifier les propriétés redox de l'HAp. Le calcium (II) est en effet un mauvais oxydant/réducteur en raison de sa stabilité importante, ce qui n'est pas le cas d'autres métaux comme le cobalt (II) dont la réduction en cobalt (I ou 0) ou l'oxydation en cobalt (III) est beaucoup plus facile. L'incorporation de tels défauts à caractère redox permet d'exalter les propriétés d'oxydoréduction de l'HAp, lui permettant ainsi d'activer de nombreuses réactions redox. Ces propriétés de substitution sont également intéressantes dans le domaine de la dépollution des eaux usées. Les processus d'échange cationique et anionique à la surface de l'HAp $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{M}^{2+}$ et $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{X}^{y-}$ ou $\text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{XO}_x^{y-}$ sont en particulier proches de ceux impliqués dans les résines échangeuses d'ions largement utilisées pour la captation de cations et d'anions indésirables. Contrairement à l'HAp, ces résines sont difficilement valorisables en catalyse car peu stables thermiquement. Ce travail de thèse a traité des enjeux concernant l'incorporation de défauts redox (cobalt) en surface et au sein de l'HAp dans l'optique d'évaluer la possibilité pour l'HAp d'établir un cycle vertueux de dépollution des eaux usées/recyclage pour la réaction catalytique de déshydrogénation oxydante du propane en propène (DO).

L'HAp modifiée par des métaux de transition, souvent par dépôt à sa surface, a déjà été étudiée comme phase active de la réaction de DO. Cependant, peu de liens structures/activité ont été établis et l'importance des paramètres de synthèse de l'HAp ou de sa modification a été peu étudiée dans le domaine de la catalyse. De nombreux travaux ont en revanche été rapportés dans le domaine de la biominéralisation concernant la précipitation de l'HAp qui n'est autre que la phase minérale principale de nos os et dents. Ces travaux suggèrent que les propriétés structurales et texturales de l'HAp sont influencées par ces précurseurs de précipitation dont le phosphate octocalcique (OCP) ayant une structure cristalline proche de celle de l'HAp. Sur cette base, l'objectif des Chapitres 1 et 2 a été d'étudier les mécanismes de précipitation de l'HAp afin de réussir à comprendre comment moduler ses propriétés lors de sa précipitation (SSA, morphologie et quantité de défauts).

Le Chapitre 1 a fait l'objet de l'étude de la synthèse de l'HAp *via* le développement d'un modèle thermodynamique basé sur la chimie des solutions aqueuses. En particulier, il apparaît que l'HAp est susceptible de précipiter dans l'eau de façon compétitive avec d'autres phosphates de calcium (CaPs). Cette précipitation compétitive a été sondée en prenant en compte différents

paramètres de synthèse comme le pH et la température du milieu réactionnel afin d'identifier ceux favorables à la stabilité de l'HAp. L'identification des CaPs les plus stables en fonction des conditions de pH, basée sur l'exploitation des isothermes de solubilité dans la littérature, est notamment revisitée afin de pouvoir tenir compte d'un autre paramètre de synthèse en système ouvert : l'ordre d'introduction des ions précurseurs dans le réacteur. Ce paramètre est à l'origine d'une différenciation thermodynamique entre les voies $\text{Ca} \rightarrow \text{P}$ et $\text{P} \rightarrow \text{Ca}$ pour des valeurs de pH comprises entre 3,8 et 5,3 à 80 °C. Cette différenciation thermodynamique a été attribuée à l'effet d'ion commun et a été identifiée pour la première fois à notre connaissance dans cette étude. L'existence de cette différenciation prédite par le modèle thermodynamique a été validée expérimentalement. La modulation des paramètres de pH (6,5 et 9,0) et d'ordre d'introduction des solutions d'ions précurseurs permet également de moduler les caractéristiques physico-chimiques de l'HAp préparée via des conditions opératoires favorisant un contrôle thermodynamique de sa précipitation. Globalement, l'investigation et la compréhension thermodynamique de l'influence de l'ordre d'introduction des ions précurseurs, du pH et de la température pourraient être mises à profit pour guider les chercheurs à sélectionner soigneusement leur protocole de synthèse de l'HAp avec une SSA, une morphologie et un taux en défauts adaptés à l'application envisagée en science des matériaux.

Le modèle thermodynamique est cependant limité pour rendre compte des propriétés texturales des HAp synthétisés et le modèle de nucléation homogène a été utilisé dans le Chapitre 2 pour étudier les aspects cinétiques de la précipitation des CaPs. Il s'avère que l'HAp ne précipite pas directement, mais *via* les intermédiaires OCP ou ACP (phosphate de calcium amorphe), selon le pH de précipitation. Par ailleurs, la cinétique de leur transformation par hydrolyse en HAp est également fortement influencée par l'ordre d'ajout des ions précurseurs dans le réacteur. Ainsi, la confrontation des aspects cinétique et thermodynamique de la synthèse a finalement permis de proposer des chemins réactionnels de précipitation de l'HAp en fonction du pH et de l'ordre d'introduction des ions précurseurs, tous deux identifiés comme des paramètres clefs. Ces chemins de précipitation par nucléation/croissance/transformation à l'état solide ont permis de rationaliser la variabilité des propriétés structurales des HAp obtenues selon les conditions opératoires, en termes de composition (rapport Ca/P, nature et quantité des défauts HPO_4^{2-} et carbonates) mais aussi de propriétés texturales (SSA allant de 15 à 195 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et morphologies des particules plutôt sous la forme de bâtonnets à section hexagonale et de plaquettes allongées). Le degré d'avancement de l'hydrolyse, du cœur vers la surface des cristallites, induit par les conditions de synthèse pourrait également être à l'origine de la modulation des propriétés basiques de la surface évaluées par la réaction modèle de conversion du 2-méthylbut-3-yn-2-ol (MBOH). Cette étude a permis de sélectionner trois supports d'HAp pour y déposer du cobalt.

La modification de la surface de l'HAp par des métaux de transition comme le cobalt a déjà été étudiée dans la littérature. Malgré ces travaux, peu d'informations ont été obtenues quant à l'influence des paramètres opératoires de dépôt sur la nature du site de dépôt qui est cependant reconnu pour être essentiel pour la catalyse. Ceci peut s'expliquer notamment par l'étude des propriétés de captation de l'HAp dans le domaine de la dépollution des eaux qui s'intéresse principalement à l'influence des paramètres de dépôt et des propriétés de l'HAp sur l'efficacité du dépôt. Le dépôt de cations à la surface de l'HAp peut se faire suivant différents mécanismes comme l'échange, la complexation, la SEA (*Strong electrostatic adsorption*) ou encore la dissolution/reprécipitation, et la nature du site de dépôt peut être influencée par la prépondérance de l'un de ces mécanismes devant les autres. Le Chapitre 3 a eu pour objectif le dépôt de cobalt en excès de solution sur les supports d'HAp sélectionnés dans le Chapitre 2. Plusieurs paramètres ont été modulés comme la quantité de cobalt introduite dans l'eau, le temps et le pH de dépôt, afin de modifier l'environnement des cations cobalt déposés et d'iden-

tifier les mécanismes de dépôt impliqués à la surface des supports. Les données obtenues ont permis de conclure (i) à une augmentation de la quantité de cobalt déposé avec la quantité introduite en solution (quantité déposée inférieure tout de même à celle introduite en solution pour des raisons thermodynamique et cinétique), (ii) qu'un pH acide-neutre de dépôt favorisait un mécanisme d'échange des ions calcium par les ions cobalt alors qu'un pH légèrement basique favorisait la complexation/SEA des ions cobalt, et (iii) que les espèces du cobalt complexées/en interaction électrostatique étaient moins stables thermiquement que les espèces échangées et conduisaient à la formation de nanoparticules d'oxyde de cobalt. La surface des échantillons d'HAp au cobalt a été étudiée par désorption de NO en température programmée (NO-TPD). La synthèse d'échantillons échangés avec des teneurs variées en cobalt a permis d'établir une courbe de dosage permettant de déterminer la concentration surfacique en cobalt par NO-TPD. En particulier, cette méthode de dosage par NO-TPD est pour la première fois discutée et validée pour la quantification de sites acide de Lewis (Co^{2+} et Co^{3+}) et pourrait probablement être adaptée à l'étude d'autres matériaux et métaux. Selon une étude préliminaire de modélisation moléculaire par DFT de la surface des HAp, la surface la plus stable expose des sites basiques. Les calculs effectués sur cette surface suggèrent que l'échange des ions calcium par ceux du cobalt semble impliquer le peuplement préférentiel des sites Ca(I) à faibles teneurs en cobalt puis des sites Ca(II) à proximité de ces sites basiques.

Le Chapitre 4 a eu pour objectif l'utilisation d'une voie alternative de la synthèse de l'HAp modifiée au cobalt, *i.e.* par précipitation "*one-pot*" en présence de cobalt à 80 °C. Différents paramètres ont été étudiés tels que le pH (6,5 ou 9,0) et l'ordre d'introduction des précurseurs dans le réacteur ($\text{Co} + \text{Ca} \rightarrow \text{P}$ ou $\text{P} \rightarrow \text{Ca} + \text{Co}$). La précipitation à pH 6,5 conduit à la formation d'une HAp au cobalt sous-stœchiométrique quel que soit l'ordre d'introduction des ions précurseurs. À ce pH, la voie de synthèse $\text{Co} + \text{Ca} \rightarrow \text{P}$ conduit à la formation d'une HAp au cobalt présentant une mésoporosité rarement rapportée pour l'HAp. À pH 9,0, seule la voie de synthèse $\text{Co} + \text{Ca} \rightarrow \text{P}$ conduit à l'HAp au cobalt avec des pourcentages massiques en cobalt allant de 0,95 à 9,10 %. L'utilisation de l'ammoniaque comme base pour maintenir le pH constant pendant la précipitation limite l'incorporation d'environ 20 % du cobalt ciblé. La voie $\text{P} \rightarrow \text{Ca} + \text{Co}$ conduit quant à elle à un matériau présentant un mélange des phases HAp, $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH et Co_3O_4 en raison de la solubilité moins importante de l'HAp calcique que celle modifiée par le cobalt. Les matériaux préparés à pH 9,0 suivant la voie $\text{Ca} + \text{Co} \rightarrow \text{P}$ sont moins déficitaires en calcium que ceux préparés à pH 6,5 et présentent ainsi une réactivité basique supérieure à ces derniers révélée par le test de conversion du MBOH. L'utilisation de la méthode de dosage par NO-TPD, mise au point pour les matériaux échangés dans le Chapitre 3, a permis de quantifier les cations cobalt en surface des échantillons d'HAp précipitée au cobalt. Un plateau de concentration surfacique vers $3,15 \text{ Co}\cdot\text{nm}^{-2}$ a ainsi pu être mis en évidence. Ce plateau pourrait correspondre à la surface déficiente en calcium d'une HAp dont tous les atomes de calcium accessibles auraient été substitués par des atomes de cobalt lors de l'étape de maturation des cristallites. La substitution du cobalt à cœur (et en surface) se traduit par un optimum de la réactivité basique qui est une propriété importante pour l'application en catalyse redox. La modélisation moléculaire pourrait aider à identifier l'origine de cet optimum. Les premières études DFT indiquent que le cobalt incorporé à cœur est substitué sur un des trois sites Ca(II) des triangles proches des OH^- de colonne, mais l'identification de la nature des sites préférentiellement substitués en surface devra être poursuivie.

Le Chapitre 5 a été consacré à l'étude des performances catalytiques des échantillons d'HAp au cobalt pour la réaction DO. Ces matériaux actifs pour cette réaction montrent une sélectivité en propène intéressante de l'ordre de 60 % à 400 °C. Une étude cinétique préliminaire suggère que la réaction DO procède suivant un mécanisme du type Mars et van Krevelen impliquant la basicité de certains atomes d'oxygène de la surface apatitique. On peut mentionner que l'activité

d'un matériau semble d'autant meilleure qu'il présente des paires réductible/basique nombreuses, avec une basicité et une réductibilité forte et une faible proximité entre elles. Dans le cas de l'HAp au cobalt, il est proposé que ces paires correspondent à un atome de cobalt en site Ca(II), à proximité d'un anion oxyde issu de l'activation thermique de groupements hydroxyde. En fonction de la concentration des réactifs employée, il est proposé que l'étape de déshydratation de la surface ou celle d'abstraction protonique soit cinétiquement déterminante. La fréquence de rotation (TOF) des échantillons d'HAp au cobalt calculée par rapport au nombre total d'atomes de cobalt montre que les performances catalytiques des échantillons d'HAp au cobalt les plus actifs à 400 °C (HAp présentant des sites isolés Co^{2+} en position de substitution dans la structure apatitique) sont au moins 30 fois supérieures aux performances rapportées antérieurement pour des catalyseurs à base de cobalt pour la réaction de DO. Les échantillons d'HAp au cobalt préparés dans ce travail rivalisent également avec les performances des catalyseurs de référence à base de vanadium. Les particules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 à la surface de l'HAp sont quant à elles bien moins sélectives en propène que les sites isolés Co^{2+} , soulignant ainsi l'importance de l'environnement du cobalt plus favorable en insertion dans la structure apatitique pour la réaction de DO.

Les perspectives de ce travail de thèse de doctorat qui pourraient être envisagées sont les suivantes :

- Afin d'exalter la basicité de l'HAp, il pourrait être intéressant d'enrichir en calcium sa surface riche en groupements HPO_4^{2-} . Pour favoriser l'hydrolyse de la surface apatitique, on peut penser que des conditions de maturation de l'HAp en milieu basique et en présence d'un excès de calcium dissous pourraient permettre d'augmenter le rapport Ca/P de la surface (en évitant la précipitation de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$).
- Afin d'estimer précisément les capacités de dépôt des supports d'HAp, la formation d'une monocouche d'adsorbat par échange cationique pourrait être étudiée suivant le modèle de Langmuir (isotherme). Pour s'affranchir de la dissolution partielle de l'HAp en milieu aqueux acide, l'échange cationique pourrait être envisagé dans des solvants organiques moins dissociants que l'eau, comme l'acétone.
- La modélisation DFT de la surface de l'HAp pourrait être poursuivie pour mieux expliquer les performances des catalyseurs, notamment en fonction de la concentration surfacique en cobalt. Des liens entre la modélisation DFT et les caractéristiques surfaciques des échantillons synthétisés permettraient de confirmer la robustesse d'un modèle théorique.
- L'inclusion des voies d'oxydation avancée du propane en CO et CO_2 dans le mécanisme de DO proposé dans le Chapitre 5 permettrait d'affiner l'évolution de la vitesse de formation en propène en fonction des conditions de réaction (température, concentration des réactifs, etc.).
- Afin de comprendre l'importance de la nature du métal dans la réaction de DO catalysée par l'HAp, des échantillons d'HAp modifiée par d'autres métaux pourraient être testés. L'émergence récente de catalyseurs à base de bore, particulièrement sélectif en propène, laisse également envisager la modification de l'HAp *via* des substitutions anioniques $\text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{BO}_3^{3-}$. En outre, un tampon borax pourrait favorablement être utilisé pour remplacer l'ammoniaque comme base lors de la précipitation des HAp substituées par des métaux. En effet, la formation de complexes aminés entre l'ammoniaque et les cations cobalt a été identifiée comme un facteur limitant l'introduction de ce métal au cœur de l'HAp. L'introduction conjointe d'un métal et du bore pourrait *in fine* conduire à des formulations potentiellement intéressantes en catalyse redox.
- La spectroscopie IR *in situ* couplée à l'adsorption/désorption de NO a permis de mettre en évidence qu'outre les sites acides, la NO-TPD présente également un potentiel promet-

teur pour la quantification des sites basiques au sens de Lewis. Compte tenu, des modes d'adsorption complexe du CO₂ et des limitations que rencontre la CO₂-TPD pour doser les sites basiques de matériaux carbonatés comme les HAp, cette sonde pourrait s'avérer utile. Cette technique présente donc un intérêt certain dans le domaine de la catalyse hétérogène où la quantification des sites actifs des phases actives est souvent particulièrement difficile.

Bibliographie

- [1] “Global propylene capacity and capital expenditure outlook to 2030 - Asia and Middle East to lead globally in terms of propylene capacity additions,” 2020.
- [2] “L’industrie chimique en France | entreprises.gouv.fr.”
- [3] J. J. H. B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, and B. M. Weckhuysen, “Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides,” *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 20, pp. 10613–10653, 2014.
- [4] S. Sugiyama, T. Shono, D. Makino, T. Moriga, and H. Hayashi, “Enhancement of the catalytic activities in propane oxidation and H–D exchangeability of hydroxyl groups by the incorporation with cobalt into strontium hydroxyapatite,” *Journal of Catalysis*, vol. 214, no. 1, pp. 8–14, 2003.
- [5] K. Elkabouss, M. Kacimi, M. Ziyad, S. Ammar, and F. Bozon-Verduraz, “Cobalt-exchanged hydroxyapatite catalysts : Magnetic studies, spectroscopic investigations, performance in 2-butanol and ethane oxidative dehydrogenations,” *Journal of Catalysis*, vol. 226, no. 1, pp. 16–24, 2004.
- [6] C. Boucetta, M. Kacimi, A. Ensuque, J.-Y. Piquemal, F. Bozon-Verduraz, and M. Ziyad, “Oxidative dehydrogenation of propane over chromium-loaded calcium-hydroxyapatite,” *Applied Catalysis A : General*, vol. 356, no. 2, pp. 201–210, 2009.
- [7] M. Khachani, M. Kacimi, A. Ensuque, J.-Y. Piquemal, C. Connan, F. Bozon-Verduraz, and M. Ziyad, “Iron–calcium–hydroxyapatite catalysts : Iron speciation and comparative performances in butan-2-ol conversion and propane oxidative dehydrogenation,” *Applied Catalysis A : General*, vol. 388, no. 1, pp. 113–123, 2010.
- [8] S. Petit, *Influence de l’incorporation du vanadium dans l’hydroxyapatite sur la réaction d’oxydation déshydrogénante du propane*. PhD thesis, 2017.
- [9] S. Petit, C. Thomas, Y. Millot, J.-M. Krafft, C. Laberty-Robert, and G. Costentin, “Activation of C–H bond of propane by strong basic sites generated by bulk proton conduction on V-modified hydroxyapatites for the formation of propene,” *ChemCatChem*, vol. 12, no. 9, pp. 2506–2521, 2020.
- [10] C. Holt, S. Hasnain, and D. Hukins, “Structure of bovine milk calcium phosphate determined by x-ray absorption spectroscopy,” *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, vol. 719, no. 2, pp. 299–303, 1982.
- [11] E. Chapusot, *Les critères qui déterminent le choix d’une pâte dentifrice*. PhD thesis, UHP - Université Henri Poincaré, Dec. 2006.
- [12] N. A. Curry and D. W. Jones, “Crystal structure of brushite, calcium hydrogen orthophosphate dihydrate : A neutron-diffraction investigation,” *J. Chem. Soc. A*, pp. 3725–3729, 1971.

- [13] H. Lundager Madsen and G. Thorvardarson, "Precipitation of calcium phosphate from moderately acid solution," *Journal of Crystal Growth*, vol. 66, no. 2, pp. 369–376, 1984.
- [14] F. Abbona, F. Christensson, M. Angela, and H. Madsen, "Crystal habit and growth conditions of brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$," *Journal of Crystal Growth*, vol. 131, no. 3, pp. 331–346, 1993.
- [15] S. Arifuzzaman and S. Rohani, "Experimental study of brushite precipitation," *Journal of Crystal Growth*, vol. 267, no. 3, pp. 624–634, 2004.
- [16] E. Boanini, F. Silingardi, M. Gazzano, and A. Bigi, "Synthesis and hydrolysis of brushite (dcpd) : The role of ionic substitution," *Crystal Growth & Design*, vol. 21, no. 3, pp. 1689–1697, 2021.
- [17] M. S.-A. Johnsson and G. H. Nancollas, "The role of brushite and octacalcium phosphate in apatite formation," *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, vol. 3, no. 1, pp. 61–82, 1992.
- [18] "Chapter 1 - General chemistry of the calcium orthophosphates," in *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates* (J. Elliott, ed.), vol. 18 of *Studies in Inorganic Chemistry*, pp. 1–62, Elsevier, 1994.
- [19] M. Fulmer and P. Brown, "Hydrolysis of dicalcium phosphate dihydrate to hydroxyapatite," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 9, pp. 197–202, 1998.
- [20] S. Chen, M. Krumova, H. Cölfen, and E. V. Sturm, "Synthesis of fiber-like monetite without organic additives and its transformation to hydroxyapatite," *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 5, pp. 1543–1551, 2019.
- [21] K. Vasylenko, Y. Sakhno, D. Jaisi, and M. Nikolenko, "Determination of the activation energies of phase transition for calcium orthophosphates based on powder X-ray diffraction data," *Crystal Research and Technology*, vol. 57, no. 3, p. 2100215, 2021.
- [22] P.-T. Cheng, "Octacalcium phosphate formation in vitro : Implications for bone formation," *Calcified Tissue International*, vol. 37, pp. 91–94, 1985.
- [23] W. Brown, N. Eidelman, and B. Tomazic, "Octacalcium phosphate as a precursor in biomineral formation," *Advances in Dental Research*, vol. 1, no. 2, pp. 306–313, 1987.
- [24] R. Z. LeGeros, "Preparation of octacalcium phosphate (OCP) : A direct fast method," *Calcified Tissue International*, vol. 37, pp. 194–197, 1985.
- [25] V. Komleva, I. Fadeeva, A. Fomina, L. S. D. Ferrob, and S. Barinov, "Synthesis of octacalcium phosphate by precipitation from solution," *Chemical Technology*, vol. 432, no. 6, p. 178–182, 2010.
- [26] W. Brown, "Octacalcium phosphate and hydroxyapatite : Crystal structure of octacalcium phosphate," *Nature*, vol. 196, p. 1048–1050, 1962.
- [27] F. Betts and A. S. Posner, "An X-ray radial distribution study of amorphous calcium phosphate," *Materials Research Bulletin*, vol. 9, pp. 353–360, 1974.
- [28] C. Combes and C. Rey, "Amorphous calcium phosphates : Synthesis, properties and uses in biomaterials.," *Acta biomaterialia*, vol. 6, no. 9, pp. 3362–3378, 2010.
- [29] A. Lotsari, A. Rajasekharan, M. Halvarsson, and A. M., "Transformation of amorphous calcium phosphate to bone-like apatite," *Nature*, p. 4170, 2018.
- [30] M. Edén, "Structure and formation of amorphous calcium phosphate and its role as surface layer of nanocrystalline apatite : Implications for bone mineralization," *Materialia*, vol. 17, p. 101107, 2021.

- [31] E. Berry, "The structure and composition of some calcium-deficient apatites," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 29, no. 2, pp. 317–327, 1967.
- [32] J. D. Termine and E. D. Eanes, "Comparative chemistry of amorphous and apatitic calcium phosphate preparations," *Calcified Tissue Research*, vol. 10, pp. 171–197, 1972.
- [33] B.-Q. Lu, N. A. Garcia, D. M. Chevrier, P. Zhang, P. Raiteri, J. D. Gale, and D. Gebauer, "Short-range structure of amorphous calcium hydrogen phosphate," *Crystal Growth & Design*, vol. 19, no. 5, pp. 3030–3038, 2019.
- [34] J. L. Meyer and E. D. Eanes, "A thermodynamic analysis of the amorphous to crystalline calcium phosphate transformation," *Calcified Tissue Research*, vol. 25, pp. 59–68, 1978.
- [35] H. Saito, Y. Araki, H. Katsuno, and T. Nakada, "Phase transition of amorphous calcium phosphate to calcium hydrogen phosphate dihydrate in simulated body fluid," *Journal of Crystal Growth*, vol. 553, p. 125937, 2021.
- [36] M. Kay, R. Yonug, and A. Posner, "Crystal structure of hydroxyapatite," *Nature*, vol. 204, pp. 1050–1052, 1964.
- [37] R. Correia, M. Magalhães, P. Marques, and A. Senos, "Wet synthesis and characterization of modified hydroxyapatite powders," *Journal of materials science : materials in medicine*, vol. 7, pp. 501–505, 1996.
- [38] C. Liu, Y. Huang, W. G. Shen, and J. Cui, "Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11," *Biomaterials*, vol. 22, no. 4, pp. 301–306, 2001.
- [39] D. G. A. Nelson and J. D. McLean, "High-resolution electron microscopy of octacalcium phosphate and its hydrolysis products," *Calcified Tissue International*, vol. 36, pp. 219–232, 1984.
- [40] B. Tomazic, M. Tung, T. Gregory, and W. Brown, "Mechanism of hydrolysis of octacalcium phosphate," *Scanning Microscopy*, vol. 3, no. 2, pp. 119–127, 1989.
- [41] R. Xin, Y. Leng, and N. Wang, "In situ TEM examinations of octacalcium phosphate to hydroxyapatite transformation," *Journal of Crystal Growth*, vol. 289, no. 1, pp. 339–344, 2006.
- [42] Y.-H. Tseng, C.-Y. Mou, and J. C. Chan, "Solid-state NMR study of the transformation of octacalcium phosphate to hydroxyapatite : A mechanistic model for central dark line formation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 21, pp. 6909–6918, 2006.
- [43] J. Torrent-Burgues and R. Rodriguez-Clemente, "Hydroxyapatite precipitation in a semi-batch process," *Crystal Research and Technology*, vol. 36, no. 8-10, pp. 1075–1082, 2001.
- [44] Y. Zhang, J. jun Lu, J. Wang, S. Yang, and Y. Chen, "Synthesis of nanorod and needle-like hydroxyapatite crystal and role of pH adjustment," *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, no. 23-24, pp. 4740–4746, 2009.
- [45] N. V. Zhirenkina, M. A. Mashkovtsev, N. V. Obabkov, A. S. Kosykh, S. V. Bujnachev, and A. V. Ponomarev, "The effect of pH of precipitation and the ratio of Ca/P on the properties of hydroxyapatite particles," *AIP Conference Proceedings*, vol. 2174, no. 1, p. 020077, 2019.
- [46] M. V. Nikolenko, K. V. Vasylenko, V. D. Myrhorodska, A. Kostyniuk, and B. Likozar, "Synthesis of calcium orthophosphates by chemical precipitation in aqueous solutions : The effect of the acidity, Ca/P molar ratio, and temperature on the phase composition and solubility of precipitates," vol. 8, no. 9, p. 1009, 2020.
- [47] H. S. Vilela, M. C. Rodrigues, B. M. Fronza, R. B. Trinca, F. M. Vichi, and R. R. Braga, "Effect of temperature and pH on calcium phosphate precipitation," *Crystal Research and Technology*, vol. 56, no. 12, p. 2100094, 2021.

- [48] S. Lazić, S. Zec, N. Miljević, and S. Milonjić, “The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid,” *Thermochimica Acta*, vol. 374, no. 1, pp. 13–22, 2001.
- [49] S. György, Z. Károly, P. Fazekas, P. Németh, E. Bódis, A. Menyhárd, L. Kótai, and S. Klébert, “Effect of the reaction temperature on the morphology of nanosized HAp,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 138, pp. 145–151, 2019.
- [50] J. Gómez-Morales, J. Torrent-Burgués, T. Boix, J. Fraile, and R. Rodríguez-Clemente, “Precipitation of stoichiometric hydroxyapatite by a continuous method,” *Crystal Research and Technology*, vol. 36, no. 1, pp. 15–26, 2001.
- [51] M. Miranda, R. Torrecillas, and A. Fernández, “Reactivity of Ca and P precursors to form hydroxyapatite and its influence on the properties of the obtained powders,” *Ceramics International*, vol. 46, no. 17, pp. 27860–27865, 2020.
- [52] E. R. Kramer, J. Podurgiel, and M. Wei, “Control of hydroxyapatite nanoparticle morphology using wet synthesis techniques : Reactant addition rate effects,” *Materials Letters*, vol. 131, pp. 145–147, 2014.
- [53] S. J. Joris and C. H. Amberg, “Nature of deficiency in nonstoichiometric hydroxyapatites. I. Catalytic activity of calcium and strontium hydroxyapatites,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 75, no. 20, pp. 3167–3171, 1971.
- [54] “Chapter 3 - Hydroxyapatite and nonstoichiometric apatites,” vol. 18 of *Studies in Inorganic Chemistry*, pp. 111–189, Elsevier, 1994.
- [55] M. Vallet-Regí, L. Rodríguez-Lorenzo, and A. Salinas, “Synthesis and characterisation of calcium deficient apatite,” *Solid State Ionics*, vol. 101-103, pp. 1279–1285, 1997. International Symposium on the Reactivity of Solids.
- [56] A. Ebrahimpour, M. Johnsson, C. F. Richardson, and G. H. Nancollas, “The characterization of hydroxyapatite preparations,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 159, no. 1, pp. 158–163, 1993.
- [57] R. Legros, N. Balmain, and G. Bonel, “Age-related changes in mineral of rat and bovine cortical bone,” *Calcified Tissue International*, vol. 41, pp. 137–144, 2001.
- [58] S. Von Euw, Y. Wang, G. Laurent, C. Drouet, F. Babonneau, N. Nassif, and T. Azais, “Bone mineral : New insights into its chemical composition,” *Scientific Reports*, vol. 9, p. 8456, 2019.
- [59] A. Talal, S. K. Hamid, M. Khan, and A. S. Khan, “1 - Structure of biological apatite : Bone and tooth,” in *Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites* (A. S. Khan and A. A. Chaudhry, eds.), Woodhead Publishing Series in Biomaterials, pp. 1–19, Woodhead Publishing, 2020.
- [60] J. Arends, J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, H. Eckert, B. O. Fowler, J. C. Heughebaert, G. H. Nancollas, J. P. Yesinowski, and S. J. Zawacki, “A calcium hydroxyapatite precipitated from an aqueous solution : An international multimethod analysis,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 84, no. 3, pp. 515–532, 1987.
- [61] R. M. Wilson, J. C. Elliott, S. E. P. Dowker, and L. M. Rodriguez-Lorenzo, “Rietveld refinements and spectroscopic studies of the structure of Ca-deficient apatite,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 11, pp. 1317–1327, 2005.
- [62] Y. Wu, M. J. Glimcher, C. C. Rey, and J. L. Ackerman, “A unique protonated phosphate group in bone mineral not present in synthetic calcium phosphates. Identification by phosphorus-31 solid state NMR spectroscopy,” *Journal of molecular biology*, vol. 244, no. 4, pp. 423–435, 1994.

- [63] “Chapter 4 - Mineral, synthetic and biological carbonate apatites,” in *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates* (J. Elliott, ed.), vol. 18 of *Studies in Inorganic Chemistry*, pp. 191–304, Elsevier, 1994.
- [64] M. Ben Osman, J. M. Krafft, Y. Millot, F. Averseng, T. Yoshioka, J. Kubo, and G. Costentin, “Molecular understanding of the bulk composition of crystalline nonstoichiometric hydroxyapatites : Application to the rationalization of structure–reactivity relationships,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2016, no. 17, pp. 2709–2720, 2016.
- [65] M. Vignoles, G. Bonel, D. W. Holcomb, and R. A. Young, “Influence of preparation conditions on the composition of type B carbonated hydroxyapatite and on the localization of the carbonate ions,” *Calcified Tissue International*, vol. 43, no. 1, pp. 33–40, 1988.
- [66] J. Barralet, S. Best, and W. Bonfield, “Carbonate substitution in precipitated hydroxyapatite : An investigation into the effects of reaction temperature and bicarbonate ion concentration,” *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 41, no. 1, pp. 79–86, 1998.
- [67] R. Othman, Z. Mustafa, C. W. Loon, and A. F. M. Noor, “Effect of calcium precursors and pH on the precipitation of carbonated hydroxyapatite,” *Procedia Chemistry*, vol. 19, pp. 539–545, 2016.
- [68] O. V. Frank-Kamenetskaya, “Structure, chemistry and synthesis of carbonate apatites — The main components of dental and bone tissues,” in *Minerals as Advanced Materials I* (S. V. Krivovichev, ed.), (Berlin, Heidelberg), pp. 241–252, Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [69] F. Ren, Y. Ding, and Y. Leng, “Infrared spectroscopic characterization of carbonated apatite : A combined experimental and computational study,” *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 102, no. 2, pp. 496–505, 2014.
- [70] H. Madupalli, B. Pavan, and M. M. Tecklenburg, “Carbonate substitution in the mineral component of bone : Discriminating the structural changes, simultaneously imposed by carbonate in A and B sites of apatite,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 255, pp. 27–35, 2017.
- [71] K. Beshah, C. Rey, M. Glimcher, M. Schimizu, and R. Griffin, “Solid state carbon-13 and proton NMR studies of carbonate-containing calcium phosphates and enamel,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 84, no. 1, pp. 71–81, 1990.
- [72] F. Babonneau, C. Bonhomme, S. Hayakawa, and A. Osaka, “Solid state NMR characterization of nano-crystalline hydroxy-carbonate apatite using ^1H - ^{31}P - ^{13}C triple resonance experiments,” *MRS Proceedings*, vol. 984, pp. 0984–MM06–05, 2006.
- [73] A. Awonusi, M. D. Morris, and M. M. J. Tecklenburg, “Carbonate assignment and calibration in the Raman spectrum of apatite,” *Calcified Tissue International*, vol. 81, pp. 46–52, 2007.
- [74] W. Brown, J. Lehr, and A. Frazier, “Octacalcium phosphate and hydroxyapatite : Crystallographic and chemical relations between octacalcium phosphate and hydroxyapatite,” *Nature*, vol. 196, pp. 1050–1055, 1962.
- [75] L. Wang and G. H. Nancollas, “Calcium orthophosphates : Crystallization and dissolution,” *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 11, pp. 4628–4669, 2008.
- [76] “Chapter 1 - General Chemistry of the Calcium Orthophosphates,” in *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates* (J. C. Elliott, ed.), vol. 18 of *Studies in Inorganic Chemistry*, pp. 1–62, Elsevier, 1994.
- [77] G. Vereecke and J. Lemaître, “Calculation of the solubility diagrams in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – H_3PO_4 – KOH – HNO_3 – CO_2 – H_2O ,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 104, no. 4, pp. 820–832, 1990.

- [78] L. C. Chow, "Solubility of calcium phosphates," *Monographs in oral science*, vol. 18, pp. 94–111, 2001.
- [79] T. M. Gregory, E. C. Moreno, J. M. Patel, and W. E. Brown, "Solubility of β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in the System $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - H_3PO_4 - H_2O at 5, 15, 25, and 37 °C," *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, vol. 78A, no. 6, pp. 667–674, 1974.
- [80] M. S. Tung, N. Eidelman, B. A. Sieck, and W. E. Brown, "Octacalcium phosphate solubility product from 4 to 37 °C," *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 93, pp. 613 – 624, 1988.
- [81] H. McDowell, T. M. Gregory, and W. E. Brown, "Solubility of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - H_3PO_4 - H_2O at 5, 15, 25, and 37 °C," *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, vol. 81A, pp. 273–281, 1977.
- [82] T. M. Gregory, E. C. Moreno, and W. E. Brown, "Solubility of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - H_3PO_4 - H_2O at 5, 15, 25, and 37.5 °C," *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 74A, pp. 461–475, 1970.
- [83] J. R. Sutter, H. McDowell, and W. E. Brown, "Solubility study of calcium hydrogen phosphate. Ion-pair formation," *Inorganic Chemistry*, vol. 10, no. 8, pp. 1638–1643, 1971.
- [84] M. Okazaki, Y. Moriwaki, T. Aoba, Y. Doi, and J. Takahashi, "Solubility behavior of CO_3 apatites in relation to crystallinity," *Caries research*, vol. 15 6, pp. 477–83, 1981.
- [85] J. Hsu, J. L. Fox, W. I. Higuchi, G. L. Powell, M. Otsuka, A. Baig, and R. Z. LeGeros, "Metastable equilibrium solubility behavior of carbonated apatites," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 167, no. 2, pp. 414–423, 1994.
- [86] A. A. Baig, J. L. Fox, R. A. Young, Z. Wang, J. Hsu, W. I. Higuchi, A. Chhetry, H. Zhuang, and M. Otsuka, "Relationships among carbonated apatite solubility, crystallite size, and microstrain parameters," *Calcified Tissue International*, vol. 64, pp. 437–449, 1999.
- [87] C. Reynaud, C. Thomas, S. Casale, S. Nowak, and G. Costentin, "Development of a thermodynamic approach to assist the control of the precipitation of hydroxyapatites and associated calcium phosphates in open systems," *CrystEngComm*, vol. 23, pp. 4857–4870, 2021.
- [88] E. C. Moreno, M. Kresak, and R. T. Zahradnik, "Physicochemical aspects of fluoride-apatite systems relevant to the study of dental caries," *Caries research*, vol. 11 Suppl. 1, pp. 142–71, 1977.
- [89] K. Pajor, L. Pajchel, and J. Kolmas, "Hydroxyapatite and fluorapatite in conservative dentistry and oral implantology—A review," *Materials*, vol. 12, no. 17, p. 2683, 2019.
- [90] M.-M. Germaini, R. Detsch, A. Grünewald, A. Magnaudeix, F. Lalloue, A. R. Boccacini, and E. Champion, "Osteoblast and osteoclast responses to A/B type carbonate-substituted hydroxyapatite ceramics for bone regeneration," *Biomedical Materials*, vol. 12, no. 3, p. 035008, 2017.
- [91] J. Reichert and J. G. P. Binner, "An evaluation of hydroxyapatite-based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions," *Journal of Materials Science*, vol. 31, pp. 1231–1241, 1996.
- [92] M. Ibrahim, M. Labaki, J.-M. Giraudon, and J.-F. Lamonier, "Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control : A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 383, p. 121139, 2020.
- [93] S. M. Sebti, R. Tahir, R. Nazih, A. Saber, and S. Boulaajaj, "Hydroxyapatite as a new solid support for the Knoevenagel reaction in heterogeneous media without solvent," *Applied Catalysis A-general*, vol. 228, pp. 155–159, 2002.

- [94] A. Fihri, C. Len, R. S. Varma, and A. Solhy, "Hydroxyapatite : A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 347, pp. 48–76, 2017.
- [95] M. Akri, S. Zhao, X. Li, K. Zang, A. F. Lee, M. A. Isaacs, W. Xi, Y. Gangarajula, J. Luo, Y. Ren, Y.-T. Cui, L. Li, Y. Su, X. Pan, W. Wen, Y. Pan, K. Wilson, L. Li, B. Qiao, H. Ishii, Y.-F. Liao, A. Wang, X. Wang, and T. Zhang, "Atomically dispersed nickel as coke-resistant active sites for methane dry reforming," *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, p. 5181, 2019.
- [96] Y. Matsumura and J. B. Moffat, "Methanol adsorption and dehydrogenation over stoichiometric and non-stoichiometric hydroxyapatite catalysts," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 92, no. 11, pp. 1981–1984, 1996.
- [97] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, and W. Ueda, "Direct synthesis of *n*-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 25, pp. 8634–8642, 2006.
- [98] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, and W. Ueda, "Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst," *Journal of Catalysis*, vol. 259, no. 2, pp. 183–189, 2008.
- [99] N. Nassif, F. Martineau, O. Syzgantseva, F. Gobeaux, M. Willinger, T. Coradin, S. Casaignon, T. Azaïs, and M. M. Giraud-Guille, "*In Vivo* inspired conditions to synthesize biomimetic hydroxyapatite," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 12, pp. 3653–3663, 2010.
- [100] J. Gómez-Morales, J. M. Delgado-López, M. Iafisco, A. Hernández-Hernández, and M. Prat, "Amino acidic control of calcium phosphate precipitation by using the vapor diffusion method in microdroplets," *Crystal Growth & Design*, vol. 11, no. 11, pp. 4802–4809, 2011.
- [101] T. A. Gebrehiwet, L. Guo, D. T. Fox, H. Huang, Y. Fujita, R. W. Smith, J. R. Henriksen, and G. D. Redden, "Precipitation of calcium carbonate and calcium phosphate under diffusion controlled mixing," *Applied Geochemistry*, vol. 46, pp. 43–56, 2014.
- [102] M. A. Nazeer, E. Yilgor, M. B. Yagci, U. Unal, and I. Yilgor, "Effect of reaction solvent on hydroxyapatite synthesis in sol-gel process," *Royal Society Open Science*, vol. 4, no. 12, p. 171098, 2017.
- [103] M. A. Martins, C. Santos, M. M. Almeida, and M. E. V. Costa, "Hydroxyapatite micro- and nanoparticles : Nucleation and growth mechanisms in the presence of citrate species," *Journal of colloid and interface science*, vol. 318, no. 2, pp. 210–216, 2008.
- [104] H. Yang and Y. Wang, "Morphology control of hydroxyapatite microcrystals : Synergistic effects of citrate and CTAB," *Materials Science and Engineering : C*, vol. 62, pp. 160–165, 2016.
- [105] D. Hentrich, K. Tauer, M. Espanol, M.-P. Ginebra, and A. Taubert, "EDTA and NTA effectively tune the mineralization of calcium phosphate from bulk aqueous solution," *Biomimetics*, vol. 2, no. 4, p. 24, 2017.
- [106] J. W. Evans and L. C. De Jonghe, "Production of Powders," in *The Production and Processing of Inorganic Materials* (J. W. Evans and L. C. De Jonghe, eds.), pp. 355–382, Cham : Springer International Publishing, 2016.
- [107] L. C. A. Segovia, J. I. D. Agudelo, R. J. Glisoni, C. E. Acha, M. M. D. Zan, and I. Rintoul, "A multiparametric model for the industrialization of co-precipitation synthesis of nano-commodities," *Nanotechnology*, vol. 31, no. 18, p. 185604, 2020.

- [108] M. Balonis, X. Ma, and I. Kakoulli, "Phase relations in the calcium carbonate/ammonium phosphate system under aqueous conditions and 25 °C," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 103, no. 6, pp. 3837–3850, 2020.
- [109] K. Blakeslee and R. A. S. Condrate, "Vibrational spectra of hydrothermally prepared hydroxyapatites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 54, pp. 559–563, 1971.
- [110] J. A. Stammeier, B. Purgstaller, D. Hippler, V. Mavromatis, and M. Dietzel, "In-situ Raman spectroscopy of amorphous calcium phosphate to crystalline hydroxyapatite transformation," *MethodsX*, vol. 5, pp. 1241–1250, 2018.
- [111] B. O. Fowler, M. Markovic, and W. E. Brown, "Octacalcium phosphate. 3. Infrared and Raman vibrational spectra," *Chemistry of Materials*, vol. 5, no. 10, pp. 1417–1423, 1993.
- [112] J. Xu, I. S. Butler, and D. F. Gilson, "FT-Raman and high-pressure infrared spectroscopic studies of dicalcium phosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and anhydrous dicalcium phosphate (CaHPO_4)," *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 55, no. 14, pp. 2801–2809, 1999.
- [113] J. A. Rard and T. J. Wolery, "The standard chemical-thermodynamic properties of phosphorus and some of its key compounds and aqueous species : An evaluation of differences between the previous recommendations of NBS/NIST and CODATA," *Journal of Solution Chemistry*, vol. 36, pp. 1585–1599, 2007.
- [114] M. Tung and T. O'Farrell, "The effect of ethanol on the solubility of dicalcium phosphate dihydrate in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 37 °C," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 56, pp. 237–243, 1993.
- [115] L. M. Rodríguez-Lorenzo and M. Vallet-Regí, "Controlled crystallization of calcium phosphate apatites," *Chemistry of Materials*, vol. 12, no. 8, pp. 2460–2465, 2000.
- [116] C. F. Holder and R. E. Schaak, "Tutorial on powder X-ray diffraction for characterizing nanoscale materials," *ACS Nano*, vol. 13, no. 7, pp. 7359–7365, 2019.
- [117] M. Robin, S. Von Euw, G. Renaudin, S. Gomes, J.-M. Krafft, N. Nassif, T. Azaïs, and G. Costentin, "Insights into OCP identification and quantification in the context of apatite biomineralization," *CrystEngComm*, vol. 22, pp. 2728–2742, 2020.
- [118] H. Zhang, K. Zhou, Z. Li, and S. Huang, "Plate-like hydroxyapatite nanoparticles synthesized by the hydrothermal method," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 70, no. 1, pp. 243–248, 2009.
- [119] N. Horiuchi, K. Shibata, H. Saito, Y. Iwabuchi, N. Wada, K. Nozaki, K. Hashimoto, Y. Tanaka, A. Nagai, and K. Yamashita, "Size control synthesis of hydroxyapatite plates and their application in the preparation of highly oriented films," *Crystal Growth & Design*, vol. 18, no. 9, pp. 5038–5044, 2018.
- [120] W. Ye and X.-X. Wang, "Ribbon-like and rod-like hydroxyapatite crystals deposited on titanium surface with electrochemical method," *Materials Letters*, vol. 61, no. 19, pp. 4062–4065, 2007.
- [121] L. C. Palmer, C. J. Newcomb, S. R. Kaltz, E. D. Spoerke, and S. I. Stupp, "Biomimetic systems for hydroxyapatite mineralization inspired by bone and enamel," *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 11, pp. 4754–4783, 2008.
- [122] W. Ostwald, "Studien über die bildung und umwandlung fester körper," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 22U, no. 1, pp. 289–330, 1897.
- [123] T. P. Feenstra and P. L. De Bruyn, "Formation of calcium phosphates in moderately supersaturated solutions," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 83, no. 4, pp. 475–479, 1979.

- [124] J. L. Meyer and C. C. Weatherall, "Amorphous to crystalline calcium phosphate phase transformation at elevated pH," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 89, no. 1, pp. 257–267, 1982.
- [125] G. Montes-Hernandez and F. Renard, "Nucleation of brushite and hydroxyapatite from amorphous calcium phosphate phases revealed by dynamic *In Situ* Raman spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 28, pp. 15302–15311, 2020.
- [126] J. Dirksen and T. Ring, "Fundamentals of crystallization : Kinetic effects on particle size distributions and morphology," *Chemical Engineering Science*, vol. 46, no. 10, pp. 2389–2427, 1991.
- [127] R. Boistelle and I. Lopez-Valero, "Growth units and nucleation : The case of calcium phosphates," *Journal of Crystal Growth*, vol. 102, no. 3, pp. 609–617, 1990.
- [128] X. Lu and Y. Leng, "Theoretical analysis of calcium phosphate precipitation in simulated body fluid," *Biomaterials*, vol. 26, no. 10, pp. 1097–1108, 2005.
- [129] V. Dhand, K. Rhee, and S.-J. Park, "The facile and low temperature synthesis of nanophase hydroxyapatite crystals using wet chemistry," *Materials Science and Engineering : C*, vol. 36, pp. 152–159, 2014.
- [130] G. M. Cunniffe, F. J. O'Brien, S. Partap, T. J. Levingstone, K. T. Stanton, and G. R. Dickson, "The synthesis and characterization of nanophase hydroxyapatite using a novel dispersant-aided precipitation method," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 95A, no. 4, pp. 1142–1149, 2010.
- [131] C. Rey, M. Shimizu, B. M. Collins, and M. J. Glimcher, "Resolution-enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study of the environment of phosphate ions in the early deposits of a solid phase of calcium-phosphate in bone and enamel, and their evolution with age. I : Investigations in the $\nu_4(\text{PO}_4)$ domain," *Calcified Tissue International*, vol. 46, pp. 384–394, 1990.
- [132] C. Jäger, T. Welzel, W. Meyer-Zaika, and M. Epple, "A solid-state NMR investigation of the structure of nanocrystalline hydroxyapatite," *Magnetic Resonance in Chemistry*, vol. 44, no. 6, pp. 573–580, 2006.
- [133] N. Vandecandelaère, C. Rey, and C. Drouet, "Biomimetic apatite-based biomaterials : on the critical impact of synthesis and post-synthesis parameters," *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, vol. 23, pp. 2593–2606, 2012.
- [134] Y. Wang, S. Von Euw, F. M. Fernandes, S. Cassaignon, M. Selmane, G. Laurent, G. Pehau-Arnaudet, C. Coelho, L. Bonhomme-Coury, M.-M. Giraud-Guille, F. Babonneau, T. Azais, and N. Nassif, "Water-mediated structuring of bone apatite," *Nature Materials*, vol. 12, no. 12, pp. 1144–1153, 2013.
- [135] L. Wu, W. Forsling, and P. W. Schindler, "Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution : 1. Surface protonation at fluorapatite—water interfaces," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 147, pp. 178–185, 1991.
- [136] G. A. Parks and P. L. de Bruyn, "The zero point of charge of oxides," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 66, no. 6, pp. 967–973, 1962.
- [137] A. Hutin, "Difference between Isoelectric point (IEP), Point of zero charge (PZC), and Isoionic point (IIP)," Mar. 2022.
- [138] L. Bell, A. Posner, and J. Quirk, "Surface charge characteristics of hydroxyapatite and fluorapatite," *Nature*, vol. 239, pp. 515–517, 1972.
- [139] D. Jiang, G. S. Premachandra, C. Johnston, and S. L. Hem, "Structure and adsorption properties of commercial calcium phosphate adjuvant," *Vaccine*, vol. 23, no. 5, pp. 693–698, 2004.

- [140] C. L. Owens, G. R. Nash, K. Hadler, R. S. Fitzpatrick, C. G. Anderson, and F. Wall, "Apatite enrichment by rare earth elements : A review of the effects of surface properties," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 265, pp. 14–28, 2019.
- [141] S. Leach, "Electrophoresis of synthetic hydroxyapatite," *Archives of Oral Biology*, vol. 3, no. 1, pp. 48–56, 1960.
- [142] P. Somasundaran, "Zeta potential of apatite in aqueous solutions and its change during equilibration," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 27, no. 4, pp. 659–666, 1968.
- [143] P. Somasundaran and Y. H. C. Wang, *Surface Chemical Characteristics and Adsorption Properties of Apatite*, pp. 129–149. Boston, MA : Springer US, 1984.
- [144] P. Ducheyne, C. S. Kim, and S. R. Pollack, "The effect of phase differences on the time-dependent variation of the zeta potential of hydroxyapatite," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 26, no. 2, pp. 147–168, 1992.
- [145] J. Arends, "Zeta potentials of enamel and apatites," *Journal of Dentistry*, vol. 7, no. 3, pp. 246–253, 1979.
- [146] A. Barroug, J. Lemaître, and P. G. Rouxhet, "Influence of crystallite size on the surface properties of calcium-deficient hydroxyapatites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 188, pp. 152–156, 1992.
- [147] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, and W. Ueda, "Influence of preparation factors on Ca/P ratio and surface basicity of hydroxyapatite catalyst," *Journal of the Japan Petroleum Institute*, vol. 52, no. 2, pp. 51–59, 2009.
- [148] H. El Feki, I. Khattech, M. Jemal, and C. Rey, "Decomposition thermique d'hydroxyapatites carbonatées sodées," *Thermochimica Acta*, vol. 237, no. 1, pp. 99–110, 1994.
- [149] S. Diallo-Garcia, M. B. Osman, J.-M. Krafft, S. Casale, C. Thomas, J. Kubo, and G. Contentin, "Identification of surface basic sites and acid–base pairs of hydroxyapatite," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 24, pp. 12744–12757, 2014.
- [150] C.-J. Liao, F.-H. Lin, K.-S. Chen, and J.-S. Sun, "Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere," *Biomaterials*, vol. 20, no. 19, pp. 1807–1813, 1999.
- [151] T. Wang, A. Dorner-Reisel, and E. Müller, "Thermogravimetric and thermokinetic investigation of the dehydroxylation of a hydroxyapatite powder," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 4, pp. 693–698, 2004.
- [152] D. Kiani and J. Baltrusaitis, "Surface chemistry of hydroxyapatite for sustainable n-butanol production from bio-ethanol," *Chem Catalysis*, vol. 1, no. 4, pp. 782–801, 2021.
- [153] K. Schrödter, G. Bettermann, T. Staffel, F. Wahl, T. Klein, and T. Hofmann, *Phosphoric Acid and Phosphates*. John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [154] C. Kibby and W. Hall, "Dehydrogenation of alcohols and hydrogen transfer from alcohols to ketones over hydroxyapatite catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 31, no. 1, pp. 65–73, 1973.
- [155] T. Tsuchida, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, and W. Ueda, "Synthesis of biogasoline from ethanol over hydroxyapatite catalyst," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, no. 5, pp. 1443–1452, 2008.
- [156] N. M. Eagan, M. P. Lanci, and G. W. Huber, "Kinetic modeling of alcohol oligomerization over calcium hydroxyapatite," *ACS Catalysis*, vol. 10, no. 5, pp. 2978–2989, 2020.
- [157] N. Mohd Pu'ad, R. Abdul Haq, H. Mohd Noh, H. Abdullah, M. Idris, and T. Lee, "Synthesis method of hydroxyapatite : A review," *Materials Today : Proceedings*, vol. 29, pp. 233–239, 2020.

- [158] R. Zhu, R. Yu, J. Yao, D. Wang, and J. Ke, "Morphology control of hydroxyapatite through hydrothermal process," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 457, no. 1, pp. 555–559, 2008.
- [159] W. Xia, K. L. Lin, Z. Gou, and H. Engqvist, "Morphology control of hydroxyapatite crystal and its aggregates," in *Hydroxyapatite : Synthesis, properties and applications* (V. S. Gshalaev and A. C. Demirchan, eds.), pp. 243–264, Nova Science, 2012.
- [160] W. He, Y. Fu, and M. Andersson, "Morphological control of calcium phosphate nanostructures using lyotropic liquid crystals," *J. Mater. Chem. B*, vol. 2, no. 21, pp. 3214–3220, 2014.
- [161] S. Pai, S. M. Kini, R. Selvaraj, and A. Pugazhendhi, "A review on the synthesis of hydroxyapatite, its composites and adsorptive removal of pollutants from wastewater," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 38, 2020.
- [162] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, and M. J. Glimcher, "Bone mineral : Update on chemical composition and structure," *Osteoporosis International*, vol. 20, pp. 1013–1021, 2009.
- [163] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, and P. Thomas, "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders," *Biomaterials*, vol. 23, no. 4, pp. 1065–1072, 2002.
- [164] K. Mori, K. Yamaguchi, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, "Controlled synthesis of hydroxyapatite-supported palladium complexes as highly efficient heterogeneous catalysts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 39, pp. 11572–11573, 2002.
- [165] L. I. Ardanova, E. I. Get'man, S. N. Loboda, V. V. Prisedsky, T. V. Tkachenko, V. I. Marchenko, V. P. Antonovich, N. A. Chivireva, K. A. Chebishev, and A. S. Lyashenko, "Isomorphous substitutions of rare earth elements for calcium in synthetic hydroxyapatites," *Inorganic Chemistry*, vol. 49, no. 22, pp. 10687–10693, 2010.
- [166] A. Bigi, E. Boanini, and M. Gazzano, "Ion substitution in biological and synthetic apatites," in *Biom mineralization and Biomaterials* (C. Aparicio and M.-P. Ginebra, eds.), pp. 235–266, Boston : Woodhead Publishing, 2016.
- [167] J. F. Cawthray, A. L. Creagh, C. A. Haynes, and C. Orvig, "Ion exchange in hydroxyapatite with lanthanides," *Inorganic Chemistry*, vol. 54, no. 4, pp. 1440–1445, 2015.
- [168] I. S. Neira, Y. V. Kolen'ko, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, H. S. Gupta, F. Guitián, and M. Yoshimura, "An effective morphology control of hydroxyapatite crystals via hydrothermal synthesis," *Crystal Growth & Design*, vol. 9, no. 1, pp. 466–474, 2009.
- [169] W. Wu and G. H. Nancollas, "Determination of interfacial tension from crystallization and dissolution data : A comparison with other methods," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 79, no. 2, pp. 229–279, 1999.
- [170] G. H. Nancollas and W. Wu, "Biom mineralization mechanisms : A kinetics and interfacial energy approach," *Journal of Crystal Growth*, vol. 211, no. 1, pp. 137–142, 2000.
- [171] R. Tang, W. Wu, M. Haas, and G. H. Nancollas, "Kinetics of dissolution of β -tricalcium phosphate," *Langmuir*, vol. 17, no. 11, pp. 3480–3485, 2001.
- [172] S. J. Gadaleta, E. P. Paschalis, F. Betts, R. Mendelsohn, and A. L. Boskey, "Fourier transform infrared spectroscopy of the solution-mediated conversion of amorphous calcium phosphate to hydroxyapatite : New correlations between X-ray diffraction and infrared data," *Calcified Tissue International*, vol. 58, pp. 9–16, 1996.
- [173] S. Graham and P. W. Brown, "Reactions of octacalcium phosphate to form hydroxyapatite," *Journal of Crystal Growth*, vol. 165, no. 1, pp. 106–115, 1996.

- [174] S. Kim, H.-S. Ryu, H. Shin, H. S. Jung, and K. S. Hong, "In situ observation of hydroxyapatite nanocrystal formation from amorphous calcium phosphate in calcium-rich solutions," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 91, no. 2, pp. 500–506, 2005.
- [175] J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, W. Kibalczyk, and F. A. Andersen, "A contribution to the understanding of the formation of calcium phosphates," *Journal of Crystal Growth*, vol. 94, no. 3, pp. 767–777, 1989.
- [176] Y. Sugiura and M. Horie, "Fabrication of silver-doped apatite powders from silver-substituted octacalcium phosphate powders via solid–solid phase-conversion process," *Ceramics International*, vol. 47, no. 18, pp. 25614–25621, 2021.
- [177] M. Iijima, H. Kamemizu, N. Wakamatsu, T. Goto, Y. Doi, and Y. Moriwaki, "Transition of octacalcium phosphate to hydroxyapatite in solution at pH 7.4 and 37 °C," *Journal of Crystal Growth*, vol. 181, no. 1, pp. 70–78, 1997.
- [178] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, D. Grossin, G. Bertrand, and J. Soulié, "1.11 bioactive calcium phosphate compounds : Physical Chemistry," in *Comprehensive Biomaterials II* (P. Ducheyne, ed.), pp. 244–290, Oxford : Elsevier, 2017.
- [179] R. Terpstra and P. Bennema, "Crystal morphology of octacalcium phosphate : Theory and observation," *Journal of Crystal Growth*, vol. 82, no. 3, pp. 416–426, 1987.
- [180] A. L. Boskey and A. S. Posner, "Conversion of amorphous calcium phosphate to microcrystalline hydroxyapatite. A pH-dependent, solution-mediated, solid-solid conversion," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 77, no. 19, pp. 2313–2317, 1973.
- [181] J. Harries, D. Hukins, C. Holt, and S. Hasnain, "Conversion of amorphous calcium phosphate into hydroxyapatite investigated by EXAFS spectroscopy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 84, no. 4, pp. 563–570, 1987.
- [182] M. Islam, P. Chandra Mishra, and R. Patel, "Physicochemical characterization of hydroxyapatite and its application towards removal of nitrate from water," *Journal of Environmental Management*, vol. 91, no. 9, pp. 1883–1891, 2010.
- [183] M. R. Gafurov, T. Biktagirov, B. V. Yavkin, G. V. Mamin, Y. Y. Filippov, E. Klimashina, V. I. Putlayev, and S. B. Orlinskii, "Nitrogen-containing species in the structure of the synthesized nano-hydroxyapatite," *JETP Letters*, vol. 99, pp. 196–203, 2014.
- [184] C. Chizallet, *Nature et réactivité des sites basiques de l'oxyde de magnésium : rôle des hydroxyles. Approche mixte expérimentale et théorique*. PhD thesis, Université de Paris IV, 2006.
- [185] H. Lauron-Pernot, F. Luck, and J. Popa, "Methylbutynol : A new and simple diagnostic tool for acidic and basic sites of solids," *Applied Catalysis*, vol. 78, no. 2, pp. 213–225, 1991.
- [186] M. Ben Osman, S. Diallo-Garcia, V. Herledan, D. Brouri, T. Yoshioka, J. Kubo, Y. Millot, and G. Costentin, "Discrimination of surface and bulk structure of crystalline hydroxyapatite nanoparticles by NMR," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 40, pp. 23008–23020, 2015.
- [187] H. B. Lu, C. T. Campbell, D. J. Graham, and B. D. Ratner, "Surface characterization of hydroxyapatite and related calcium phosphates by XPS and TOF-SIMS," *Analytical Chemistry*, vol. 72, no. 13, pp. 2886–2894, 2000.
- [188] C. C. Chusuei, D. W. Goodman, M. J. Van Stipdonk, D. R. Justes, and E. A. Schweikert, "Calcium phosphate phase identification using XPS and time-of-flight cluster SIMS," *Analytical Chemistry*, vol. 71, no. 1, pp. 149–153, 1999.

- [189] M. Ben Osman, S. Diallo Garcia, J.-M. Krafft, C. Methivier, J. Blanchard, T. Yoshioka, J. Kubo, and G. Costentin, "Control of calcium accessibility over hydroxyapatite by post-precipitation steps : Influence on the catalytic reactivity toward alcohols," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 27837–27847, 2016.
- [190] B. Viswanath and N. Ravishankar, "Controlled synthesis of plate-shaped hydroxyapatite and implications for the morphology of the apatite phase in bone," *Biomaterials*, vol. 29, no. 36, pp. 4855–4863, 2008.
- [191] H. W. Kaufman and I. Kleinberg, "Studies on the incongruent solubility of hydroxyapatite," *Calcified Tissue International*, vol. 27, pp. 143–151, 1979.
- [192] H. Lauron-Pernot, "Evaluation of surface acido-basic properties of inorganic-based solids by model catalytic alcohol reaction networks," *Catalysis Reviews*, vol. 48, no. 3, pp. 315–361, 2006.
- [193] A. Ezerskyte-Miseviciene, I. Bogdanovičienė, A. Žilinskas, A. Beganskienė, and A. Kareiva, "Synthesis, characterization and investigation of catalytic properties of metal-substituted ($M = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} and Na^{+}) calcium hydroxyapatite," *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 56, pp. 839–848, 2019.
- [194] R. AL-Wafi, A. A. Al-Ghamdi, R. Jafer, A. A. Al-Judaibi, M. A. Al-Ghamdi, I. S. Yahia, O. Albulym, and A. M. El-Naggar, "Rapid synthesis of cesium-doped hydroxyapatite nanorods : Characterisation and microbial activity," *Advances in Applied Ceramics*, vol. 118, no. 6, pp. 340–350, 2019.
- [195] E. Kramer, E. Itzkowitz, and M. Wei, "Synthesis and characterization of cobalt-substituted hydroxyapatite powders," *Ceramics International*, vol. 40, no. 8, Part B, pp. 13471–13480, 2014.
- [196] O. Roskopfová, M. Galamboš, J. Ometáková, M. Čaplovičová, and P. Rajec, "Study of sorption processes of copper on synthetic hydroxyapatite," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 293, pp. 641–647, 2012.
- [197] Y. Takeuchi and H. Arai, "Removal of coexisting Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from water by addition of hydroxyapatite powder," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 23, no. 1, pp. 75–80, 1990.
- [198] A. Yasukawa, T. Yokoyama, K. Kandori, and T. Ishikawa, "Reaction of calcium hydroxyapatite with Cd^{2+} and Pb^{2+} ions," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 299, no. 1, pp. 203–208, 2007.
- [199] K. Carrera, V. Huerta, V. Orozco, J. Matutes, P. Fernández, O. Graeve, and M. Herrera, "Formation of vacancy point-defects in hydroxyapatite nanobelts by selective incorporation of Fe^{3+} ions in Ca(II) sites. A CL and XPS study," *Materials Science and Engineering : B*, vol. 271, p. 115308, 2021.
- [200] N. Ignjatović, L. Mancic, M. Vukovic, Z. Stojanović, M. G. Nikolić, S. D. Škapin, S. Jovanović, L. Veselinović, V. Uskoković, S. Lazić, S. Marković, M. Lazarević, and D. P. Uskoković, "Rare-earth (Gd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, Eu^{3+}) co-doped hydroxyapatite as magnetic, up-conversion and down-conversion materials for multimodal imaging," *Scientific Reports*, vol. 9, p. 16305, 2019.
- [201] S. C. McCutcheon and J. L. Schnoor, *Phytoremediation : transformation and control of contaminants*. Environmental science and technology, Hoboken, N.J : Wiley-Interscience, 2003.
- [202] J. Boisson, A. Ruttens, M. Mench, and J. Vangronsveld, "Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. In-

- fluence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation,” *Environmental Pollution*, vol. 104, no. 2, pp. 225–233, 1999.
- [203] T. Suzuki, T. Hatsushika, and M. Miyake, “Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers. Part 2,” *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 78, no. 12, pp. 3605–3611, 1982.
- [204] C. Stötzel, F. Müller, F. Reinert, F. Niederdraenk, J. Barralet, and U. Gbureck, “Ion adsorption behaviour of hydroxyapatite with different crystallinities,” *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, vol. 74, no. 1, pp. 91–95, 2009.
- [205] A. Ivanets, N. Kitikova, I. Shashkova, M. Roshchina, V. Srivastava, and M. Sillanpää, “Adsorption performance of hydroxyapatite with different crystalline and porous structure towards metal ions in multicomponent solution,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 32, p. 100963, 2019.
- [206] M. Ferri, S. Campisi, and A. Gervasini, “Nickel and cobalt adsorption on hydroxyapatite : A study for the de-metalation of electronic industrial wastewaters,” *Adsorption*, vol. 25, pp. 649–660, 2019.
- [207] Y. Sekine, R. Motokawa, N. Kozai, T. Ohnuki, D. Matsumura, T. Tsuji, R. Kawasaki, and K. Akiyoshi, “Calcium-deficient hydroxyapatite as a potential sorbent for strontium,” *Scientific Reports*, vol. 7, 2017.
- [208] A. Garley, S. E. Hoff, N. Saikia, S. Jamadagni, A. Baig, and H. Heinz, “Adsorption and substitution of metal ions on hydroxyapatite as a function of crystal facet and electrolyte pH,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 27, pp. 16982–16993, 2019.
- [209] D. Marchat, *Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : Étude cinétique et thermodynamique*. PhD thesis, Université de Limoges, 2005.
- [210] I. Smičiklas, S. Dimović, I. Plečáš, and M. Mitrić, “Removal of Co^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite,” *Water Research*, vol. 40, no. 12, pp. 2267–2274, 2006.
- [211] Z. Opre, J.-D. Grunwaldt, M. Maciejewski, D. Ferri, T. Mallat, and A. Baiker, “Promoted Ru–hydroxyapatite : Designed structure for the fast and highly selective oxidation of alcohols with oxygen,” *Journal of Catalysis*, vol. 230, no. 2, pp. 406–419, 2005.
- [212] Z. Opre, J.-D. Grunwaldt, T. Mallat, and A. Baiker, “Selective oxidation of alcohols with oxygen on Ru–Co–hydroxyapatite : A mechanistic study,” *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 242, no. 1, pp. 224–232, 2005.
- [213] K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, “Creation of a monomeric Ru species on the surface of hydroxyapatite as an efficient heterogeneous catalyst for aerobic alcohol oxidation,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 29, pp. 7144–7145, 2000.
- [214] K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, “Hydroxyapatite-supported palladium nanoclusters : A highly active heterogeneous catalyst for selective oxidation of alcohols by use of molecular oxygen,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 34, pp. 10657–10666, 2004.
- [215] T. Gao, Y. Yin, W. Fang, and Q. Cao, “Highly dispersed ruthenium nanoparticles on hydroxyapatite as selective and reusable catalyst for aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid under base-free conditions,” *Molecular Catalysis*, vol. 450, pp. 55–64, 2018.
- [216] A. E.-A. A. Said, M. M. M. A. El-Wahab, and A. M. Alian, “Selective oxidation of methanol to formaldehyde over active molybdenum oxide supported on hydroxyapatite catalysts,” *Catalysis Letters*, vol. 146, no. 1, pp. 82–90, 2016.

- [217] J. Thrane, C. Fallholt Elvebakken, M. Juelsholt, T. Lindahl Christiansen, K. M. Ø. Jensen, L. Pilsgaard Hansen, L. Fahl Lundegaard, U. Vie Mentzel, M. Thorhauge, A. Degn Jensen, and M. Høj, “Highly stable apatite supported molybdenum oxide catalysts for selective oxidation of methanol to formaldehyde : Structure, activity and stability,” *ChemCatChem*, vol. 13, no. 23, pp. 4954–4975, 2021.
- [218] B. Aellach, A. Ezzamarty, J. Leglise, C. Lamonier, and J.-F. Lamonier, “Calcium-deficient and stoichiometric hydroxyapatites promoted by cobalt for the catalytic removal of oxygenated volatile organic compounds,” *Catalysis Letters*, vol. 135, no. 3, pp. 197–206, 2010.
- [219] R. More, N. Lavande, and P. More, “Mn supported on Ce substituted hydroxyapatite for VOC oxidation : Catalytic activity and calcination effect,” *Catalysis Letters*, vol. 150, pp. 419–428, 2020.
- [220] K. El Kabouss, M. Kacimi, M. Ziyad, S. Ammar, A. Ensuque, J.-Y. Piquemal, and F. Bozon-Verduraz, “Cobalt speciation in cobalt oxide-apatite materials : Structure–properties relationship in catalytic oxidative dehydrogenation of ethane and butan-2-ol conversion,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, pp. 2453–2463, 2006.
- [221] S. Campisi, C. Castellano, and A. Gervasini, “Tailoring the structural and morphological properties of hydroxyapatite materials to enhance the capture efficiency towards copper(II) and lead(II) ions,” *New J. Chem.*, vol. 42, pp. 4520–4530, 2018.
- [222] L. Jiao and J. R. Regalbuto, “The synthesis of highly dispersed noble and base metals on silica via strong electrostatic adsorption : I. Amorphous silica,” *Journal of Catalysis*, vol. 260, no. 2, pp. 329–341, 2008.
- [223] K. L. Chee, N. A. Mohd Zabidi, and M. S. Chandra, “Synthesis of cobalt nano particles on silica support using the strong electrostatic adsorption (SEA) method,” in *Diffusion in Solids and Liquids VI*, vol. 312 of *Defect and Diffusion Forum*, pp. 370–375, Trans Tech Publications Ltd, 4 2011.
- [224] J. Blanchard, A. Hervier, G. Costentin, J. Regalbuto, C. Louis, and S. Boujday, “*In-situ* monitoring of transition metal complex adsorption on oxide surfaces during the first stages of supported metal catalyst preparation,” *Catalysis Today*, vol. 235, pp. 245–249, 2014.
- [225] B. Hu, A. B. Getsoian, N. M. Schweitzer, U. Das, H. Kim, J. Niklas, O. Poluektov, L. A. Curtiss, P. C. Stair, J. T. Miller, and A. S. Hock, “Selective propane dehydrogenation with single-site Co^{II} on SiO_2 by a non-redox mechanism,” *Journal of Catalysis*, vol. 322, pp. 24–37, 2015.
- [226] D. Eichert, C. Combes, C. Drouet, and C. Rey, “Formation and evolution of hydrated surface layers of apatites,” in *Bioceramics 17*, vol. 284 of *Key Engineering Materials*, pp. 3–6, Trans Tech Publications Ltd, 1 2005.
- [227] Q. Y. Ma, S. J. Traina, T. J. Logan, and J. A. Ryan, “*In situ* lead immobilization by apatite,” *Environmental Science & Technology*, vol. 27, no. 9, pp. 1803–1810, 1993.
- [228] Y. Zhu, Z. Zhu, X. Zhao, Y. Liang, and Y. H. Huang, “Characterization, dissolution, and solubility of lead hydroxypyromorphite $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ at 25–45 °C,” *Journal of Chemistry*, vol. 2015, pp. 1–10, 2015.
- [229] K. Matsunaga, H. Inamori, and H. Murata, “Theoretical trend of ion exchange ability with divalent cations in hydroxyapatite,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 9, p. 094101, 2008.
- [230] Y. J. Lee, E. J. Elzinga, and R. J. Reeder, “Sorption mechanism of zinc on hydroxyapatite : Systematic uptake studies and EXAFS spectroscopy analysis,” *Environmental Science & Technology*, vol. 39, no. 11, pp. 4042–4048, 2005.

- [231] Y. Masuyama, Y. Nakajima, and J. Okabe, "Environmentally-benign palladium(II)-exchanged hydroxyapatite-catalyzed allylic alkylation of allyl methyl carbonate in water," *Applied Catalysis A : General*, vol. 387, no. 1, pp. 107–112, 2010.
- [232] G. Chen, X. Zheng, C. Wang, J. Hui, X. Sheng, X. Xu, J. Bao, W. Xiu, L. Yuwen, and D. Fan, "A postsynthetic ion exchange method for tunable doping of hydroxyapatite nanocrystals," *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 56537–56542, 2017.
- [233] C. Jaeger and F. Hemmann, "EASY : A simple tool for simultaneously removing background, deadtime and acoustic ringing in quantitative NMR spectroscopy—Part I : Basic principle and applications," *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 57-58, pp. 22–28, 2014.
- [234] L. C. Bell and H. Mika, "The pH dependence of the surface concentrations of calcium and phosphorus on hydroxyapatite in aqueous solution," *Journal of Soil Science*, vol. 30, no. 2, pp. 247–258, 1979.
- [235] G. Giasson and P. H. Tewari, "Hydrolysis of Co(II) at elevated temperatures," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 56, no. 4, pp. 435–440, 1978.
- [236] L. Canesson, Y. Boudeville, and A. Tuel, "Local environment of phosphorus atoms in CoAPO_{4-n} molecular sieves : A ³¹P NMR study," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 119, no. 44, pp. 10754–10762, 1997.
- [237] L. Canesson and A. Tuel, "The first observation of 'NMR-invisible phosphorus' in cobalt-substituted aluminophosphate molecular sieves," *Chem. Commun.*, pp. 241–242, 1997.
- [238] G. Mali, A. Ristić, and V. Kaučič, "³¹P NMR as a tool for studying incorporation of Ni, Co, Fe, and Mn into aluminophosphate zeotypes," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 21, pp. 10711–10716, 2005.
- [239] X. He, F. Wang, H. Liu, L. Niu, and X. Wang, "Synthesis and color properties of the TiO₂@CoAl₂O₄ blue pigments with low cobalt content applied in ceramic glaze," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 101, no. 6, pp. 2578–2588, 2018.
- [240] B. Kraushaar-Czarnetzki, W. G. M. Hoogervorst, R. R. Andréa, C. A. Emeis, and W. H. J. Stork, "Characterisation of Co^{II} and Co^{III} in CoAPO molecular sieves," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 7, no. 6, pp. 891–895, 1991.
- [241] L. Wang, C. Lin, F. Zhang, and J. Jin, "Phase transformation guided single-layer β-Co(OH)₂ nanosheets for pseudocapacitive electrodes," *ACS Nano*, vol. 8, no. 4, pp. 3724–3734, 2014.
- [242] F. Lyu, Y. Bai, Q. Wang, L. Wang, X. Zhang, and Y. Yin, "Phase-controllable synthesis of cobalt hydroxide for electrocatalytic oxygen evolution," *Dalton Trans.*, vol. 46, no. 32, pp. 10545–10548, 2017.
- [243] M. E. Fremy, *Recherches sur le cobalt*, pp. 257–311. Paris : Victor Masson, 1852.
- [244] C. Ospina, J. Terra, A. Ramirez, M. Farina, D. Ellis, and A. Rossi, "Experimental evidence and structural modeling of nonstoichiometric (010) surfaces coexisting in hydroxyapatite nano-crystals," *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, vol. 89, pp. 15–22, 2012.
- [245] Y. Brik, M. Kacimi, M. Ziyad, and F. Bozon-Verduraz, "Titania-supported cobalt and cobalt-phosphorus catalysts : Characterization and performances in ethane oxidative dehydrogenation," *Journal of Catalysis*, vol. 202, no. 1, pp. 118–128, 2001.
- [246] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, and I. V. Vergilov, "The Raman spectra of Co₃O₄," *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 21, no. 7, pp. L199–L201, 1988.

- [247] R. Munirathinam, D. Pham Minh, and A. Nzihou, "Hydroxyapatite as a new support material for cobalt-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 36, pp. 18440–18451, 2020.
- [248] C. Drouet, D. Grossin, C. Combes, S. Sarda, S. Cazalbou, and C. Rey, "Apatites biomimétiques - Des biominéraux aux analogues de synthèse pour le biomédical," *Techniques de l'ingénieur Technologies biomédicales*, vol. TIP597WEB, no. in227, 2018.
- [249] N.-X. Lu, J.-C. Tao, and X. Xu, *NO adsorption and transformation on the BaO surfaces from density functional theory calculations*, pp. 121–134. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [250] P. J. Schmitz and R. J. Baird, "NO and NO₂ adsorption on barium oxide : Model study of the trapping stage of NO_x conversion via lean NO_x traps," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 16, pp. 4172–4180, 2002.
- [251] P. Broqvist, I. Panas, E. Fridell, and H. Persson, "NO_x storage on BaO(100) surface from first principles : A two channel scenario," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 1, pp. 137–145, 2002.
- [252] Y. Li, T. Slager, and J. Armor, "Selective reduction of NO_x by methane on Co-ferrierites : II. Catalyst characterization," *Journal of Catalysis*, vol. 150, no. 2, pp. 388–399, 1994.
- [253] M. C. Campa, S. De Rossi, G. Ferraris, and V. Indovina, "Catalytic activity of Co-ZSM-5 for the abatement of NO_x with methane in the presence of oxygen," *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 8, no. 3, pp. 315–331, 1996.
- [254] E. Gianotti, L. Marchese, G. Martra, and S. Coluccia, "The interaction of NO with Co²⁺/Co³⁺ redox centres in CoAPOs catalysts : FTIR and UV-Vis investigations," *Catalysis Today*, vol. 54, no. 4, pp. 547–552, 1999.
- [255] L. Veselinović, L. Karanović, Z. Stojanović, I. Bračko, S. Marković, N. Ignjatović, and D. Uskoković, "Crystal structure of cobalt-substituted calcium hydroxyapatite nanopowders prepared by hydrothermal processing," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 43, no. 2, pp. 320–327, 2010.
- [256] L. Robertson, *Etude de pigments thermochromes autour du cobalt II*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010.
- [257] H. Liu, X. Cui, X. Lu, X. Liu, L. Zhang, and T.-S. Chan, "Mechanism of Mn incorporation into hydroxyapatite : Insights from SR-XRD, Raman, XAS, and DFT calculation," *Chemical Geology*, vol. 579, p. 120354, 2021.
- [258] 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, "Magnesium incorporation into hydroxyapatite," *Biomaterials*, vol. 32, no. 7, pp. 1826–1837, 2011.
- [259] M. hao Wang, Q. Wang, X. Lu, K. Wang, and F. Ren, "Computer simulation of ions doped hydroxyapatite : A brief review," *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, vol. 32, pp. 978–987, 2017.
- [260] D. Mehandjiev and E. Nikolova-Zhecheva, "Mechanism of the decomposition of cobaltous compounds *in vacuo*," *Thermochimica Acta*, vol. 37, no. 2, pp. 145–154, 1980.
- [261] G. Schikorr, "Über die reaktionen zwischen eisen, seinen hydroxyden und wasser," *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, vol. 35, no. 2, pp. 65–70, 1929.
- [262] Z. P. Xu and H. C. Zeng, "Thermal evolution of cobalt hydroxides : A comparative study of their various structural phase," *J. Mater. Chem.*, vol. 8, pp. 2499–2506, 1998.

- [263] L. Iton, I. Choi, J. Desjardins, and V. Maroni, "Stabilization of Co(III) in aluminophosphate molecular sieve frameworks," *Zeolites*, vol. 9, no. 6, pp. 535–538, 1989.
- [264] G. Renaudin, S. Gomes, and J.-M. Nedelec, "First-row transition metal doping in calcium phosphate bioceramics : A detailed crystallographic study," *Materials*, vol. 10, no. 1, 2017.
- [265] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [266] J. Yang, H. Liu, W. N. Martens, and R. L. Frost, "Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 1, pp. 111–119, 2010.
- [267] L.-M. Sun, F. Meunier, N. Brodu, and M.-H. Manero, "Adsorption aspects théoriques," *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique*, vol. TIP452WEB, no. j2730, 2016.
- [268] J. Anderson, E. Kostiner, M. Miller, and J. Rea, "The crystal structure of cobalt orthophosphate $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 14, no. 4, pp. 372–377, 1975.
- [269] B. Vamsi Krishna, S. Khaja Hussain, and J. S. Yu, "Three-dimensional flower-like nickel doped cobalt phosphate hydrate microarchitectures for asymmetric supercapacitors," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 592, pp. 145–155, 2021.
- [270] R. Zapanta-Legeros, "Effect of carbonate on the lattice parameters of apatite," *Nature*, vol. 206, no. 4982, pp. 403–404, 1965.
- [271] A. Yasukawa, M. Higashijima, K. Kandori, and T. Ishikawa, "Preparation and characterization of cadmium–calcium hydroxyapatite solid solution particles," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 268, no. 1, pp. 111–117, 2005.
- [272] J. Terra, G. B. Gonzalez, A. M. Rossi, J. G. Eon, and D. E. Ellis, "Theoretical and experimental studies of substitution of cadmium into hydroxyapatite," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 47, pp. 15490–15500, 2010.
- [273] J. Trombe and G. Montel, "Some features of the incorporation of oxygen in different oxidation states in the apatitic lattice—I On the existence of calcium and strontium oxyapatites," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 40, no. 1, pp. 15–21, 1978.
- [274] Y. Kolotyркиn, I. Belova, Y. Roginskaya, V. Kozhevnikov, D. Zakhar'in, and Y. Venevtsev, "High-spin configuration of Co(III) in nonstoichiometric Co_3O_4 films. XPS investigations," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 11, no. 1, pp. 29–48, 1984.
- [275] S. C. Petitto and M. A. Langell, "Surface composition and structure of $\text{Co}_3\text{O}_4(110)$ and the effect of impurity segregation," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 22, no. 4, pp. 1690–1696, 2004.
- [276] B. Mayer, S. Uhlenbrock, and M. Neumann, "XPS satellites in transition metal oxides," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 81, no. 1, pp. 63–67, 1996.
- [277] C. A. Carrero, R. Schloegl, I. E. Wachs, and R. Schomaecker, "Critical literature review of the kinetics for the oxidative dehydrogenation of propane over well-defined supported vanadium oxide catalysts," *ACS Catalysis*, vol. 4, no. 10, pp. 3357–3380, 2014.
- [278] J. Bricker, "History and state of the art of ethane/propane dehydrogenation catalysis," Presented at the Board on Chemical Sciences and Technology Workshop on The Changing Landscape of Hydrocarbon Feedstocks for Chemical Production : Implications for Catalysis, Washington, DC, 2016.
- [279] J. H. Carter, T. Bere, J. R. Pitchers, D. G. Hewes, B. D. Vandegehuchte, C. J. Kiely, S. H. Taylor, and G. J. Hutchings, "Direct and oxidative dehydrogenation of propane : From catalyst design to industrial application," *Green Chem.*, vol. 23, pp. 9747–9799, 2021.

- [280] M. Chaar, D. Patel, and H. Kung, "Selective oxidative dehydrogenation of propane over V-Mg-O catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 109, no. 2, pp. 463–467, 1988.
- [281] J. Ternero-Hidalgo, J. Torres-Liñán, M. Guerrero-Pérez, J. Rodríguez-Mirasol, and T. Cordero, "Electrospun vanadium oxide based submicron diameter fiber catalysts. Part I : Preparation procedure and propane ODH application," *Catalysis Today*, vol. 325, pp. 131–143, 2019.
- [282] M. Cherian, M. S. Rao, W.-T. Yang, J.-M. Jehng, A. M. Hirt, and G. Deo, "Oxidative dehydrogenation of propane over $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Cr_2O_3 catalysts : Effects of loading, precursor and surface area," *Applied Catalysis A : General*, vol. 233, no. 1, pp. 21–33, 2002.
- [283] L. O. Mark, R. W. Dorn, W. P. McDermott, T. O. Agbi, N. R. Altvater, J. Jansen, E. A. Lebrón-Rodríguez, M. C. Cendejas, A. J. Rossini, and I. Hermans, "Highly selective carbon-supported boron for oxidative dehydrogenation of propane," *ChemCatChem*, vol. 13, no. 16, pp. 3611–3618, 2021.
- [284] S. Vajda, M. J. Pellin, J. P. Greeley, C. L. Marshall, L. A. Curtiss, G. A. Ballentine, J. W. Elam, S. Catillon-Mucherie, P. C. Redfern, F. Mehmood, and P. Zapol, "Subnanometre platinum clusters as highly active and selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane," *Nature Materials*, vol. 8, no. 3, pp. 213–216, 2009.
- [285] S. Lee, A. Halder, G. A. Ferguson, S. Seifert, R. E. Winans, D. Teschner, R. Schlögl, V. Papaefthimiou, J. P. Greeley, L. A. Curtiss, and S. Vajda, "Subnanometer cobalt oxide clusters as selective low temperature oxidative dehydrogenation catalysts," *Nature Communications*, vol. 10, 2019.
- [286] S. Kozuch and J. M. L. Martin, "Turning over definitions in catalytic cycles," *ACS Catalysis*, vol. 2, no. 12, pp. 2787–2794, 2012.
- [287] S. Sugiyama, T. Osaka, Y. Hirata, and K.-I. Sotowa, "Enhancement of the activity for oxidative dehydrogenation of propane on calcium hydroxyapatite substituted with vanadate," *Applied Catalysis A : General*, vol. 312, pp. 52–58, 2006.
- [288] P. Mars and D. van Krevelen, "Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts," *Chemical Engineering Science*, vol. 3, pp. 41–59, 1954. The Proceedings of the Conference on Oxidation Processes.
- [289] K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A. T. Bell, and E. Iglesia, "Isotopic tracer and kinetic studies of oxidative dehydrogenation pathways on vanadium oxide catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 186, no. 2, pp. 325–333, 1999.
- [290] M. D. Argyle, K. Chen, A. T. Bell, and E. Iglesia, "Ethane oxidative dehydrogenation pathways on vanadium oxide catalysts," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 21, pp. 5421–5427, 2002.
- [291] M. Boudart and G. Djéga-Mariadassou, *La cinétique des réactions en catalyse hétérogène*. 1982.
- [292] M.-J. Cheng, K. Chenoweth, J. Oxgaard, A. van Duin, and W. A. Goddard, "Single-site vanadyl activation, functionalization, and reoxidation reaction mechanism for propane oxidative dehydrogenation on the cubic V_4O_{10} cluster," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 13, pp. 5115–5127, 2007.
- [293] K. Fukudome, N.-o. Ikenaga, T. Miyake, and T. Suzuki, "Oxidative dehydrogenation of propane using lattice oxygen of vanadium oxides on silica," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, pp. 987–998, 2011.
- [294] T. Takahashi, S. Tanase, and O. Yamamoto, "Electrical conductivity of some hydroxyapatites," *Electrochimica Acta*, vol. 23, no. 4, pp. 369–373, 1978.

- [295] K. Yamashita, K. Kitagaki, and T. Umegaki, "Thermal instability and proton conductivity of ceramic hydroxyapatite at high temperatures," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, no. 5, pp. 1191–1197, 1995.
- [296] M. Yashima, N. Kubo, K. Omoto, H. Fujimori, K. Fujii, and K. Ohoyama, "Diffusion path and conduction mechanism of protons in hydroxyapatite," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 10, pp. 5180–5187, 2014.
- [297] X. Rozanska, R. Fortrie, and J. Sauer, "Size-dependent catalytic activity of supported vanadium oxide species : Oxidative dehydrogenation of propane," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 21, pp. 7751–7761, 2014.
- [298] E. Bordes-Richard and J. Védrine, "Catalyse sélective redox," *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique*, vol. TIP452WEB, no. j1215, 2013.
- [299] W. Hongxuan and Z. Zhen, "The role of the catalysts with highly dispersed and isolated active sites in the selective oxidation of light hydrocarbons," *Progress in Natural Science*, vol. 15, no. 12, pp. 1066–1072, 2005.
- [300] J. L. Callahan and R. K. Grasselli, "A selectivity factor in vapor-phase hydrocarbon oxidation catalysis," *AIChE Journal*, vol. 9, no. 6, pp. 755–760, 1963.
- [301] S. Rostom and H. de Lasa, "Propane oxidative dehydrogenation on vanadium-based catalysts under oxygen-free atmospheres," *Catalysts*, vol. 10, no. 4, 2020.
- [302] A. Jha, D.-W. Jeong, Y.-L. Lee, I. W. Nah, and H.-S. Roh, "Enhancing the catalytic performance of cobalt oxide by doping on ceria in the high temperature water–gas shift reaction," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 103023–103029, 2015.
- [303] M. Ben Osman, *Sensibilité de la réaction de conversion de l'éthanol en n-butanol à la structure des hydroxyapatites : Mode de fonctionnement*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.
- [304] H. Zhou, H. Lou, and W. Lu, "Improving the catalytic efficiency of carbon-based active sites by trace oxide promoters for highly productive olefin synthesis," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, pp. 802–806, 2017.
- [305] J. Velasquez, A. Echavarria, A. Faro, and L. A. Palacio, "Propane oxidative dehydrogenation on ZnCoMo and NiCoMo catalysts obtained from ϕ_y and ϕ_x precursors," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 16, pp. 5582–5586, 2013.
- [306] G. C. Bond, M. A. Keane, H. Kral, and J. A. Lercher, "Compensation phenomena in heterogeneous catalysis : General principles and a possible explanation," *Catalysis Reviews*, vol. 42, no. 3, pp. 323–383, 2000.

Abstract :

Hydroxyapatite (HAp) is a bio and eco-compatible material whose attractiveness in heterogeneous catalysis comes from the possibility to modulate its physicochemical properties by synthesis. In particular, its modification by transition metals allows to confer redox properties to make it a bifunctional heterogeneous catalyst. In a context of increasing gap between the supply and the demand of propene, the oxidative dehydrogenation (ODH) reaction of propane is attracting a renewed interest and the low reactivity of propane requires the development of catalysts allowing to activate selectively the C—H bond of propane without overoxidation into CO and CO₂. The aim of this PhD work is thus to study cobalt-modified HAp materials as catalysts for the ODH of propane. Firstly, the influence of thermodynamics and kinetics of calcium phosphate precipitation allowed to establish the reaction pathways to different HAp and to rationalize the influence of synthesis parameters (pH, order of introduction of reagents, etc.) on the structural and textural properties of the supports (defects, stoichiometry, morphology, specific surface). The modification of calcic HAp by cobalt was then considered by deposition on HAp supports and by precipitation. Depending on the pH, the deposition of Co²⁺ cations on the surface of these HAp supports proceeds by cationic exchange (acidic) or complexation/strong electrostatic adsorption (basic). After thermal treatment, these different mechanisms lead to the formation of isolated Co²⁺ species or oxide particles on the HAp surface, respectively. The precipitation of HAp in the presence of cobalt allows the incorporation of Co²⁺ cations within the HAp crystallites. The catalytic performance of the two series (deposition and precipitation) could be compared by cobalt atom present on the surface thanks to the development of a titration method based on the temperature programmed desorption of NO. While cobalt oxide particles lead to the overoxidation of propane, redox isolated Co²⁺ species in the vicinity of a hydroxide anion thermally-activated to a basic oxide anion constitute propene-selective active sites involved in a Mars and van Krevelen mechanism. The conversion of propane to propene expressed as the turnover frequency per surface cobalt atom competes with the best catalysts reported in the literature to date and the most basic catalysts prepared by cation exchange are found to be the most efficient.

Résumé :

L'hydroxyapatite (HAp) est un matériau bio et éco-compatible dont l'attrait en catalyse hétérogène vient de la possibilité de moduler ses propriétés physico-chimiques par la synthèse. En particulier, sa modification par des métaux de transition permet de lui conférer des propriétés redox pour en faire un catalyseur hétérogène bifonctionnel. Dans un contexte d'écart croissant entre l'offre et la demande en propène, la réaction de déshydrogénation oxydante (DO) du propane suscite un regain d'intérêt et la faible réactivité du propane requiert le développement de catalyseurs permettant d'activer sélectivement la liaison C—H du propane sans suroxydation en CO et CO₂. Ce travail de thèse s'intéresse ainsi à l'étude du système d'HAp modifiée au cobalt comme catalyseur de la réaction de DO du propane. L'influence de la thermodynamique et de la cinétique de la précipitation des phosphates de calcium a permis d'établir les chemins réactionnels vers différentes HAp et de rationaliser l'influence des paramètres de synthèse (pH, ordre d'introduction des réactifs, etc.) sur les propriétés structurales et texturales des supports (défauts, stoechiométrie, morphologie, surface spécifique). La modification de l'HAp calcique par le cobalt a ensuite été envisagée par dépôt sur des supports d'HAp et par précipitation. En fonction du pH, le dépôt de cations Co²⁺ à la surface de supports d'HAp procède par échange cationique (acide) ou complexation/adsorption électrostatique forte (basique). Ces différents mécanismes induisent, après traitement thermique, la formation respective d'espèces Co²⁺ isolées ou de particules d'oxyde à la surface de l'HAp. La précipitation de l'HAp en présence de cobalt permet quant à elle d'incorporer des cations Co²⁺ également au sein des cristallites d'HAp. Les performances catalytiques des deux séries d'échantillons (dépôt et précipitation) ont pu être

comparées par atome de cobalt présent en surface grâce au développement d'une méthode de dosage basée sur la désorption en température programmée de NO. Alors que les particules d'oxyde de cobalt conduisent à une suroxydation du propane, les espèces redox Co^{2+} isolées à proximité d'un anion hydroxyde thermiquement activé en anion oxyde basique constituent des sites actifs sélectifs en propène impliqués dans un mécanisme du type Mars et van Krevelen. La conversion du propane en propène exprimée par la fréquence de rotation par atome de cobalt rivalise avec les meilleurs systèmes de la littérature et les catalyseurs les plus basiques préparés par échange cationique s'avèrent être les plus efficaces.