

THESE

Pour l'obtention de grade de Docteur délivré par

Université de Lille – Faculté des Sciences et Technologies

Ecole doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

ET

Université Laval – Faculté des Sciences et de Génie

Département de génie des mines, de la métallurgie et des matériaux

Présentée par

Bertrand HEIDINGER

Synthèse par broyage réactif de perovskites
(La,Sr,Ce)(Mn,Fe,Co)O₃ : Caractérisation et propriétés
catalytiques dans la réaction d'oxydation totale du toluène

Soutenue le 27 novembre 2019 devant le jury d'examen :

Anne GIROIR-FENDLER, Professeure, Université Lyon 1

**Rapporteur &
Présidente du jury**

Leonarda LIOTTA, Directrice de Recherches, CNR Palerme, Italie

Rapporteur

Trong-On DO, Professeur, Université Laval, QC, Canada

Examineur

Cyril THOMAS, Chargé de Recherche, Sorbonne Université, Paris

Examineur

Houshang ALAMDARI, Professeur, Université Laval, QC, Canada

Co-Directeur de thèse

Jean-François LAMONIER, Professeur, Université de Lille

Directeur de thèse

Renaud COUSIN, Professeur, Université Littoral Côte d'Opale

Invité

Sébastien ROYER, Professeur, Université de Lille

Invité

Les travaux présentés ici ont été effectués dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'université Laval, au Québec, et l'université de Lille, en France, sous la direction de Jean-François Lamonier et Houshang Alamdari. En conséquence, je les remercie de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire respectif, ainsi que pour la bienveillance avec laquelle j'ai pu être accompagné lors de ces trois années de doctorat, qu'il s'agisse des nombreuses discussions constructives, des quelques moments de doutes ou moments d'échanges plus détendus. Je souhaite également remercier très sincèrement Sébastien Royer, grâce à qui ce projet a pu voir le jour et qui a toujours été de bon conseil. De la même manière, je souhaite remercier Jean-Marc Giraudon pour avoir pris le temps de se pencher sur mes travaux.

D'autre part, je souhaiterais remercier Nicolas Bion et Mélissandre Richard pour leur implication dans les expériences d'échange isotopique effectuées à l'IC2MP à l'université de Poitiers, ainsi qu'à leur aide dans l'interprétation des données.

Je voudrais également remercier l'ensemble des personnes ayant eu un rôle plus ou moins important au sein de mes travaux, qu'il s'agisse du personnel scientifique, du personnel technique ou du personnel administratif, et ce, que ce soit au sein de l'une ou l'autre université.

Avoir l'occasion d'évoluer au sein des deux laboratoires m'a permis de faire la connaissance d'un nombre important d'étudiants, collègues d'un temps et devenus amis pour une bonne partie d'entre eux.

Enfin, une pensée toute particulière pour ma famille et ma fiancée Cassandra qui m'ont soutenu et surtout supporté, durant cette aventure.

« Ainsi donc, une fois que vous connaîtrez exactement la question, vous saurez ce que signifie la réponse. » Douglas Adams

Sommaire

Sommaire.....	v
Liste des tableaux	ix
Liste des Figures	xi
Liste des Abréviations	xvii
Chapitre 0 : Introduction générale	1
0.1. Contexte général	3
0.2. Réduction des COVs : solutions actuelles	5
0.3. Alternatives aux métaux précieux	7
0.4. Problématique et objectifs de la thèse	7
Chapitre I : Revue de la littérature	13
I.1. Toluène	15
I.1.1. Généralités	15
I.1.2. Oxydation du Toluène	18
I.2. Perovskites.....	20
I.2.1. Généralités : structure et composition	20
I.2.2. Perovskites et catalyse	24
I.2.3. Méthodes de synthèse	26
I.2.3.1. Synthèse à l'état solide (céramique)	28
I.2.3.2. Synthèses « conventionnelles »	28
I.2.3.3. Mécanosynthèse ou broyage réactif	29
Chapitre II : Partie expérimentale : synthèse des matériaux, caractérisation des matériaux et évaluation des performances catalytiques	45
II.1. Synthèse des matériaux	48
II.1.1. Oxydes mixtes LaBO_3 (B : Mn, Fe, Co)	48
II.1.2. Oxydes mixtes substitués $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{CoO}_3$ (A' : Sr, Ce)	49
II.2. Caractérisation des matériaux	50
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	50
II.2.2. Physisorption d'azote	52
II.2.3. Microscopie électronique	54
II.2.4. Réduction en température programmée (H_2 -RTP).....	54
II.2.5. Désorption en température programmée (O_2 -DTP)	55

II.2.6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)	56
II.2.7. Spectrométrie d'émission atomique (ICP-OES)	57
II.2.8. Echange Isotopique de l'oxygène ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$)	57
II.3. Évaluation des performances catalytiques	59
II.3.1. Bâti de catalyse	59
II.3.2. Tests catalytiques	61
Chapitre III : Reactive Grinding Synthesis of LaBO_3 (B: Mn, Fe) Perovskites; Properties for Toluene Total Oxidation	65
III.1. Introduction :	67
III.2. Méthodologie :	67
III.3. Article	68
III.3.1. Introduction	68
III.3.2. Results and discussion	69
III.3.2.1. Physico-Chemical Characterization	69
III.3.2.1.1. Structural Properties Evolution upon Grinding	69
III.3.2.1.2. Textural Properties Evolution upon Grinding	71
III.3.2.1.3. Morphology Evolution upon Grinding	73
III.3.2.1.4. Evolution of Transition Metal Reducibility upon Grinding	75
III.3.2.1.5. Surface Properties of Materials	78
III.3.2.2. Catalytic Performances	81
III.3.2.2.1. Catalysts Activity	81
III.3.2.2.2. Stability Tests	85
III.3.3. Materials and Methods	87
III.3.4. Conclusions	89
III.3.5. Appendix A	90
III.4. Conclusions	96
Chapitre IV : Etude des propriétés catalytiques de perovskites LaCoO_3 , synthétisées par broyage réactif, pour la réaction d'oxydation totale du toluène	99
IV.1. Résumé	101
IV.2. Méthodologie	101
IV.3. Résultats et discussion	102
IV.3.1. Propriétés structurales et texturales	102
IV.3.2. Propriétés chimiques de surface	108
IV.3.3. Propriétés RedOx	111

IV.3.4. Performances catalytiques	119
IV.3.4.1. Etude de la conversion du toluène en fonction de la température	119
IV.3.4.2. Stabilité des catalyseurs et effet de l'eau	123
IV.4. Conclusions	125
Chapitre V : Reactive Grinding synthesis of La(Sr,Ce)CoO ₃ and their properties in toluene catalytic total oxidation.....	131
V.1. Introduction	133
V.2. Méthodologie	133
V.3. Article.....	134
V.3.1. Introduction	134
V.3.2. Results and discussion	136
V.3.2.1. Structural Properties	136
V.3.2.2. Surface properties.....	138
V.3.2.3. Cobalt reducibility in La _{1-x} (Sr,Ce) _x CoO ₃	141
V.3.2.4. Catalysts activity	145
V.3.2.5. Long-term stability tests	149
V.3.3. Conclusions	151
V.3.4. Experimental Section	152
V.3.5. Supporting information	154
V.4. Conclusions :	163
Conclusions générales	165
Perspectives.....	167
Contributions scientifiques.....	169
Résumé anglais	171
Résumé français	173

Liste des tableaux

Tableau 0.1.	Plafonds d'émission pour 2010 et 2020+ pour SO ₂ , NO ₂ et les COVs	3
Tableau I.1.	Représentation et caractéristiques principales du toluène	15
Tableau I.2.	Compilation de quelques catalyseurs appliqués à la réaction d'oxydation du toluène et leurs performances.	19
Tableau I.3.	Compilation de quelques catalyseurs AA' _x B _{1-y} B' _y O _{3±δ} de type pérovskite appliqués à la réaction d'oxydation du toluène et leurs performances.	22
Tableau I.4.	Bref comparatifs des avantages et des inconvénients des différentes méthodes de synthèses pour l'obtention de matériaux pérovskite.	27
Table III.1.	Structural, textural properties and elemental composition obtained for LaMnO _{3.15} and LaFeO ₃ after each synthesis step.	71
Table III.2.	H ₂ -TPR results for LaMnO _{3.15} and LaFeO ₃ samples.	76
Table III.3.	Quantification from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis for LaMnO _{3.15} and LaFeO ₃ samples.	78
Table III.4.	T ₅₀ values and kinetics data obtained from light-off curves of LaMn and LaFe samples.	82
Table III.A1.	Binding energies of LaMnO _{3.15} and LaFeO ₃ samples' XPS components. .	90
Tableau IV.1.	Propriétés structurales, texturales et teneur en fer des échantillons LaCoO ₃ pris à différentes étapes du processus de broyage réactif.	104
Tableau IV.2.	Quantification d'après les données SPX pour les échantillons LaCoO ₃ lors des différentes étapes du broyage réactif.	108
Tableau IV.3.	Résultats H ₂ -RTP pour les catalyseurs LaCoO ₃ pris à différentes étapes du processus de broyage réactif.	114
Tableau IV.4.	Résultats O ₂ -DTP pour les catalyseurs LaCoO ₃ pris à différentes étapes du processus de broyage réactif.	116
Tableau IV.5.	Résultats de l'échange isotopique pour les catalyseurs LaCoO ₃ pris à différentes étapes du processus de broyage réactif.	118
Tableau IV.6.	T ₅₀ et données cinétiques obtenues à partir des courbes de « light-off » des échantillons LaCoO ₃ pris à différentes étapes du processus de broyage réactif.	121
Table V.1.	Toluene catalytic oxidation over perovskite-type catalysts.	134
Table V.2.	Structural and textural properties obtained for La _{1-x} A' _x CoO ₃ (A': Sr, Ce) samples.	137

Table V.3.	Quantification from X-ray spectroscopy (XPS) analysis for $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{CoO}_3$ samples (A': Sr, Ce).....	139
Table V.4.	H_2 -TPR results for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ samples.....	142
Table V.5.	T_{50} values and kinetics data obtained from light-off curves.	148

Liste des Figures

Figure 0.1.	Emissions de COVNM par secteur et par année pour l'Europe (UE28) ...	4
Figure I.1.	Cycle catalytique simplifié.	18
Figure I.2.	Structure idéale ABO_3	20
Figure I.3.	Comparaison de l'évolution de l'activité d'un catalyseur composite pérovskite–métal précieux face à Pd/ Al_2O_3 sur une période de 100 heures	24
Figure I.4.	Activité catalytique d'oxydes BO_x et ABO_3 pour l'oxydation du propane à 227 °C. a, BO_x ; b, $LaBO_x$; c, $SmBO_x$; d, $GdBO_x$. B = {Cr, Mn, Fe, Co, Ni}.	25
Figure I.5.	Vue schématique de la réaction par broyage à haute énergie (impact). A, bille du broyeur ; B, matériau / précurseurs ; C, paroi du broyeur.	29
Figure I.6.	Différents types de broyage et les appareils associés. I, impact + cisaillement ; II, impact ; III, cisaillement.	30
Figure I.7.	Evolution de la phase cristalline en fonction du temps de broyage pour la synthèse de $LaCoO_3$ à partir d'un mélange d'oxydes La_2O_3 et Co_3O_4	31
Figure I.8.	Impact de la contamination en surface du fer sur l'activité intrinsèque d'un catalyseur MnO_2 , vis-à-vis de la réaction d'oxydation totale du formaldéhyde à 100 °C.....	33
Figure II.1.	Séquence des différentes étapes pour la synthèse des matériaux $LaBO_3$ (B : Mn, Fe, Co).....	48
Figure II.2.	Diffraction d'un faisceau de rayons X sur un matériau cristallin.	50
Figure II.3.	Classification IUPAC des isothermes de physisorption.	53
Figure II.4.	Schéma du bâti utilisé pour les tests d'échange isotopique.	59
Figure II.5.	Schéma du bâti utilisé pour les tests catalytiques.	60
Figure II.6.	Photographie du boîtier de génération du flux réactionnel.	61
Figure III.1.	Diffractograms obtained for $LaMnO_{3.15}$ (A) and $LaFeO_3$ (B) after each synthesis step. SSR: solid state reaction, HEBM: high-energy ball milling, LEBM: low-energy ball milling. Bottom of the figure: vertical bars are for cited JCPDS reference. #, La_2O_3 ; ‡, Mn_3O_4 ; ≠, $La(OH)_3$; ◇, Fe_2O_3	70
Figure III.2.	N_2 -Physisorption isotherms recorded for $LaFeO_3$ samples after each step of synthesis.	73

Figure III.3.	Scanning electron microscope (SEM) images obtained for LaMnO _{3.15} (left) and transmission electron microscope (TEM) images obtained for LaFeO ₃ (right), after each synthesis steps. (a, c) SSR: solid state reaction, (b, e) HEBM: high-energy ball milling, (c, f) LEBM: low-energy ball milling.	74
Figure III.4.	Temperature-programmed reduction (H ₂ -TPR) profiles of LaMnO _{3.15} (A) and LaFeO ₃ (B) samples after the (a) SSR, solid state reaction; (b) HEBM, high-energy ball milling; (c) LEBM, low-energy ball milling, steps.	76
Figure III.5.	High-resolution spectra of O 1s and Mn 3s core level spectra for LaMnO _{3.15} samples: (a) SSR, solid state reaction; (b) HEBM, high-energy ball milling; (c) LEBM, low-energy ball milling.	80
Figure III.6.	High-resolution spectra of O 1s and Fe 2p core level spectra for LaFeO ₃ samples: (a) SSR, solid state reaction; (b) HEBM, high energy ball milling; (c) LEBM, low energy ball milling.	81
Figure III.7.	Toluene conversion curves obtained for LaMnO _{3.15} (A) and LaFeO ₃ (B) samples: (a) SSR, solid state reaction; (b) HEBM, high-energy ball milling; (c) LEBM, low-energy ball milling. <u>Conditions</u> : 200 mg of catalyst, 100 mL·min ⁻¹ of 1000 ppmv C ₇ H ₈ in synthetic air (20% O ₂ in N ₂).	82
Figure III.8.	Arrhenius plots obtained at X < 20% for the toluene oxidation reaction over LaMnO _{3.15} (A) and LaFeO ₃ (B) samples: (a) SSR, solid state reaction; (b) HEBM, high-energy ball milling; (c) LEBM, low-energy ball milling.	84
Figure III.9.	Evolution of corrected pre-exponential factors with catalyst surface areas. Open symbols: LaMn-compositions; Full symbols: LaFe-compositions.	85
Figure III.10.	Stability experiments of LaMnO _{3.15} (A) and LaFeO ₃ (B) samples. <u>Conditions</u> : 200 mg of catalyst exposed to 1000 ppmv C ₇ H ₈ in 100 mL·min ⁻¹ of synthetic air (20% O ₂ in N ₂) for 70 h at a constant temperature of 285 °C. HEBM, high-energy ball milling; LEBM, low-energy ball milling.	86
Figure III.11.	Comparison of (A) H ₂ -TPR profiles and (B) XPS high resolution spectra of Mn3s obtained for the fresh and used LaMn_LEBM catalysts.	87
Figure III.A1.	High-resolution spectra of La 3d and Mn 2p core level spectra for LaMnO _{3.15} samples: (a) SSR, solid state reaction; (b) HEBM, high-energy ball milling; (c) LEBM, low-energy ball milling.....	90
Figure III.A2.	High-resolution spectra of La 3d core level spectra for LaFeO ₃ samples: (a) SSR, solid state reaction; (b) HEBM, high-energy ball milling; (c) LEBM, low-energy ball milling.	91

Figure IV.1.	Diffractogrammes obtenus pour LaCoO_3 pris à différentes étapes du processus de broyage réactif. SSR : solid state reaction ; HEBM : high energy ball milling ; LEBM : low energy ball milling. Les références JCPDS sont tracées sous les diffractogrammes.	103
Figure IV.2.	Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les échantillons : (a) LaCo_SSR , (b) LaCo_HEBM , (c) LaCo_LEBM90 et (d) LaCo_LEBM120^* . SSR, solid state reaction ; HEBM, high energy ball milling (broyage à haute énergie) ; LEBM, low energy ball milling (broyage à basse énergie). Grossissement : cliché (a), x20k ; clichés (c-d), x50k. ...	105
Figure IV.3.	Evolution de la surface spécifique en fonction du temps de broyage à basse énergie (échantillons non calcinés).....	106
Figure IV.4.	Evolution de la surface spécifique pour l'échantillon LaCo_LEBM180 en fonction de la température de traitement thermique. <u>Conditions</u> : calcination 3 heures (+ 2 °C·min ⁻¹) pour chaque température sélectionnée, sous air statique.	107
Figure IV.5.	Spectres SPX haute résolution (A) du cobalt Co 2p, (B) de l'oxygène O 1s et (C) du carbone C 1s, pour le matériau LaCoO_3 pris à différentes étapes du processus de broyage réactif. SSR, solid state reaction ; HEBM, high energy ball milling (broyage à haute énergie) ; LEBM, low energy ball milling (broyage à basse énergie). Courbes rouges, composantes simulées ; courbe bleue, enveloppe.	110
Figure IV.6.	Spectres SPX haute résolution dans la zone Fe 2p et Co LMM pour le matériau LaCoO_3 pris à différentes étapes du processus de broyage réactif. SSR, solid state reaction ; HEBM, high energy ball milling (broyage à haute énergie) ; LEBM, low energy ball milling (broyage à basse énergie). En vert : spectre Fe 2p d'un échantillon LaFeO_3 pris comme référence (cf. Chapitre III).	111
Figure IV.7.	Diffractogrammes haute température et sous conditions réductrices de l'échantillon LaCoO_3_SSR . \diamond , Pt (support) ; $\#$, La_2O_3 ; \bullet , Co^0	112
Figure IV.8.	Evolution de (A) profils de réduction en température programmée (H_2 -RTP) et (B) consommation d'électrons par atome B au cours des trois étapes de broyage réactif : (a) LaCo_SSR , solid state reaction ; (b) LaCo_HEBM , high energy ball milling ; (c) LaCo_LEBM120 , low energy ball milling.....	113
Figure IV.9.	Courbes de désorption d'oxygène ($m/z=32$) en température programmée pour les catalyseurs LaCoO_3 pris à différentes étapes du processus de broyage réactif.....	115

Figure IV.10.	(A) Evolution des pressions partielles en dioxygène $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ et (B) Evolution du nombre d'atomes d'oxygène échangés au cours du temps pour (a) LaCo_SSR ; (b) LaCo_HEBM ; (c) LaCo_LEBM60 et (d) LaCo_LEBM360, à T = 400 °C.	117
Figure IV.11.	Courbes de conversion du toluène en CO ₂ pour les catalyseurs LaCoO ₃ pris à différentes étapes du processus de broyage réactif : (a) SSR ; (b) HEBM ; (c)–(g) LEBM à 30, 60, 90, 120 et 360 minutes de broyage. <u>Conditions</u> : m _{cat} =200mg, 1000 ppmv C ₇ H ₈ , 100 mL·min ⁻¹ d'air synthétique (20% O ₂ dans N ₂).	120
Figure IV.12.	Droites d'Arrhenius obtenues pour un taux de conversion en toluène inférieur à 20% en présence des catalyseurs LaCoO ₃ pris à différentes étapes du processus de broyage réactif : (a) SSR ; (b) HEBM ; (c)–(g) LEBM à 30, 60, 90, 120 et 360 minutes de broyage.	122
Figure IV.13.	Evolution des facteurs pré-exponentiels corrigés (A _{0 corr}) en fonction de la surface spécifique. Entre parenthèses : temps de broyage à basse énergie, en minutes.	123
Figure IV.14.	Effet de l'humidité relative sur la réaction d'oxydation du toluène en présence de l'échantillon LaCo_LEBM120. <u>Conditions</u> : m _{cat} = 200 mg, 1000 ppmv C ₇ H ₈ , 100 mL·min ⁻¹ d'air synthétique (20% O ₂ dans N ₂). Différentes valeurs d'humidité relative à 20 °C.	124
Figure IV.15.	Stabilité dans le temps des échantillons LaCo_HEBM et LaCo_LEBM120, sous flux réactionnel. <u>Conditions</u> : m _{cat} = 200 mg, 1000 ppmv C ₇ H ₈ , 100 mL·min ⁻¹ d'air synthétique (20% O ₂ dans N ₂), T≈220 °C.	125
Figure V.1.	Diffractograms obtained for La _{1-x} Sr _x CoO ₃ samples. Bottom of the figure: vertical bars are for cited JCPDS reference. ‡, Co ₃ O ₄	136
Figure V.2.	Diffractograms obtained for La _{1-x} Ce _x CoO ₃ samples. Bottom of the figure: vertical bars are for cited JCPDS reference. ‡, Co ₃ O ₄ ; ♦, CeO ₂	137
Figure V.3.	High resolution spectra of (A) O 1s, (B) Co 2p and (C) Sr 3d core level spectra for La _{1-x} Sr _x CoO ₃ and La _{1-x} Ce _x CoO ₃ samples.	140
Figure V.4.	Reduction experiments for La _{1-x} Sr _x CoO ₃ samples: (A) H ₂ -TPR profiles; (B) cobalt reduction degree; and High temperature x-ray diffractograms of (C) La _{0.95} Sr _{0.05} CoO ₃ and (D) La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃ , exposed to reductive conditions. Symbols are: □, La ₂ O ₃ ; #, Co ⁰ ; ≠, SrO.	141
Figure V.5.	Reduction experiments for La _{1-x} Ce _x CoO ₃ samples: (A) H ₂ -TPR profiles; (B) cobalt reduction degree.	144

Figure V.6.	Light-off curves and corresponding corrected Arrhenius plots ($X < 20\%$) respectively obtained for the toluene total oxidation over $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (A,C) and $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ (B,D) samples. Conditions: 200 mg of catalyst, $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of 1000 ppmv C_7H_8 in synthetic air (20% O_2 in N_2).....	147
Figure V.7.	Evolution of corrected pre-exponential factor (A_0) with strontium (A) or Cerium (B) substitution degree.....	148
Figure V.8.	Activity stability experiments for LaCo , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{CoO}_3$ samples. <u>Conditions</u> : 200 mg of catalyst exposed to 1000 ppmv C_7H_8 in $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of synthetic air (20% O_2 in N_2) for 70 h at a constant temperature of $230 \text{ }^\circ\text{C}$	150
Figure V.9.	Activity stability experiment for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ sample ($x= 0.10$) in wet conditions. <u>Conditions</u> : 200 mg of catalyst exposed to 1000 ppmv C_7H_8 in $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of synthetic air (20% O_2 in N_2) for 70 h at a constant temperature of $230 \text{ }^\circ\text{C}$ and a relative humidity of 50% at 20°C	151
Figure V.S1.	Diffractograms obtained for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ samples after solid state reaction (first step of the RG synthesis). Bottom of the figure: vertical bars are for cited JCPDS reference. \diamond , $\text{La}(\text{OH})_3$; \ddagger , Co_3O_4	154
Figure V.S2.	High resolution spectra of the Ce 3d core level spectra for the $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ sample.....	154
Figure V.S3.	H_2 -TPR profile comparison between fresh and used catalysts issued from long-term stability experiments. (A) LaCo ; (B) $\text{LaSrCo}(0.10)$; (C) $\text{LaCeCo}(0.01)$	155

Liste des Abréviations

AEE	agence européenne pour l'environnement
ANSES	agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
AOS	average oxidation state
ARS	activated reactive synthesis
BE	binding energy
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BT	basse température
BT(E)X	benzène, toluène, (éthylbenzène), xylènes
CAS	chemical abstracts service
CEM	controlled evaporation mixing
CIRC	centre international de recherche sur le cancer
CITEPA	centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique
CMR	cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques
COV	composé organique volatil
COVNM	composé organique volatil non méthanique
D_{cryst}	taille moyenne de cristallite
DOM	degré d'oxydation moyen
DRX	diffraction des rayons X
DTP	désorption en température programmée
E_a	énergie d'activation
ECCC	environnement et changement climatique canada
FRX	fluorescence des rayons X
H304	peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires
H315	provoque une irritation cutanée
H336	peut provoquer somnolence ou vertiges
H361d	susceptible de nuire au fœtus
H373	risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée
HEBM	high energy ball milling ou broyage à haute énergie
HT	haute température ou high temperature

ICP-OES	spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif
IUPAC	union internationale de chimie pure et appliquée
JCPDS	joint committee on powder diffraction standards
J-ULEV	japan ultra low emission vehicle
J-SULEV	japan super ultra low emission vehicle
LEBM	low energy ball milling ou broyage à basse énergie
LT	low temperature
MEB	microscopie électronique à balayage
MET	microscopie électronique à transmission
MvK	Mars-van Krevelen (mécanisme)
n.d.	non déterminé
N _e	nombre d'atomes échangés
NO _x	oxydes d'azote
n.q.	non quantifiable
PCOP	Potentiel de Création d'Ozone Photochimique
PDF	powder diffraction file
Ppm	partie par million
REACH	règlement REACH : Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals
RG	reactive grinding
RH _{20°C}	humidité relative à 20 °C
rpm	rotation par minute
RTP	réduction en température programmée
SEM	scanning electron microscopy
SPX	spectrométrie photoélectronique X
SSA	specific surface area
SSR	solid state reaction
T ₅₀	température correspondant à une conversion de 50%
TCD	thermal conductivity detector
TEM	transmission electron microscopy
TLV	threshold limit value
TM	transition metal
TOTO	toluene total reaction
TPR	temperature programmed reduction

UE-28	union européenne des 28
VLEP	valeurs limites d'exposition professionnelle
VOC	volatile organic compound
VTR	valeur toxicologique de référence
WHSV	weight hourly space velocity
XPS	X-ray photoelectron spectrometry
XRD	X-ray diffraction

Chapitre 0 : Introduction générale

0.1. Contexte général

L'évolution de la qualité de l'air dans la seconde moitié du XX^e siècle a été le point de départ d'efforts importants menés au niveau européen, nord-américain et, plus tardivement, de la Russie pour diminuer les émissions de polluants atmosphériques ainsi que leurs impacts. Le projet a été défini et officialisé par la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance en 1979 [1]. Des itérations successives de cette convention ont notamment émergé les protocoles de Genève et Göteborg dans les années 90 portant tout ou en partie sur les COVs et préconisant entre autres des valeurs de réduction d'émissions à atteindre (**Tableau 0.1**) [2] en dessous desquelles aucun dommage environnemental irréversible ne peut être à terme observé :

Tableau 0.1. Plafonds d'émission pour 2010 et 2020+ pour SO₂, NO₂ et les COVs.

Zone géographique	Année butoir	COVs		NO ₂		SO ₂	
		Référence (kt)	Réduction (%)	Référence (kt)	Réduction (%)	Référence (kt)	Réduction (%)
Canada	2010 ^a	2 880	/	2 104	/	3 236	/
	+2020 ^b	/	/	/	/	/	/
France	2010 ^a	2 957	- 63	1 882	- 54	1 269	- 68
	+2020 ^b	1 232	- 43	1 430	- 50	467	- 55
Communauté Européenne	2010 ^a	15 563	- 57	13 161	- 49	16 436	- 75
	+2020 ^b	8 842	- 28	11 354	- 42	7 828	- 59

Année de référence : ^a 1990, ^b 2005.

Les composés organiques volatils (COVs) participent de manière non négligeable à la pollution atmosphérique suivant deux voies : (i) de manière directe, par leurs propriétés intrinsèques (toxicité, effet de serre) ou (ii) de manière indirecte, par formation de molécules nocives (e.g. ozone troposphérique) après réaction photochimique avec des oxydes d'azote (NO_x). Un COV est défini comme « tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières » où un composé organique est défini comme « tout composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants: hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception

des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques » [3]. Bien que le méthane puisse également participer à la formation d’ozone troposphérique, il est généralement exclu compte tenu d’une réactivité plus faible en comparaison des autres COV et d’une présence naturellement élevée dans l’atmosphère. Il est alors question de composés organiques volatils non méthanique (COVNM). Les COVs d’origine anthropique représentent environ 10% de la totalité des émissions et seule cette fraction sera considérée pour l’étude.

L’évolution des émissions pour l’Europe peut être obtenue auprès de l’agence européenne pour l’environnement (AEE) [4] (une tendance similaire est observée pour la France et le Canada, auprès du CITEPA et de l’ECCC, respectivement). La quantité totale des émissions de COVNM a drastiquement diminué avec près de -55,6% sur la période 1990–2010, principalement grâce à une réduction significative des émissions du secteur du transport routier. En revanche, les émissions relatives au secteur industriel, bien qu’ayant diminuées sur la même période, participent encore pour 46,4 % des émissions totales en 2017 (**Figure 0.1**).

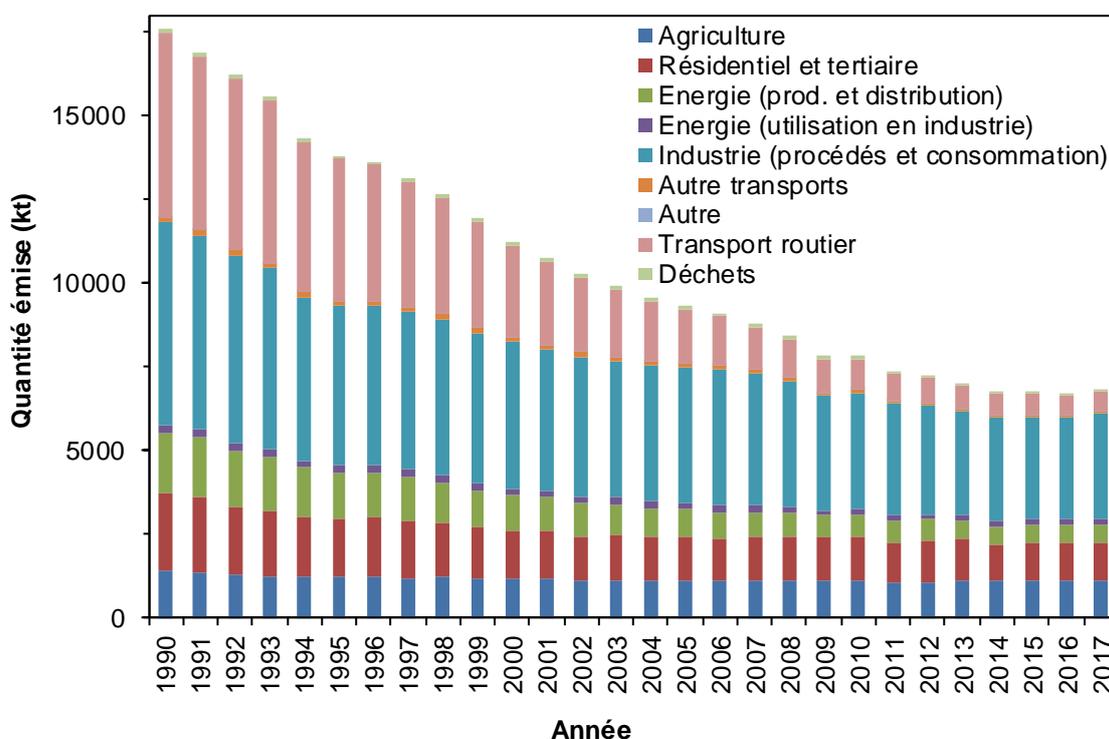


Figure 0.1. Emissions de COVNM par secteur et par année pour l’Europe (UE28)

0.2. Réduction des COVs : solutions actuelles

La problématique de la réduction des émissions de COVs peut être abordée de différentes manières [5] : (i) substitution, (ii) capture ou (iii) dégradation du ou des composés.

- (i) La substitution jouie de nombreux avantages puisqu'en remplaçant le composé problématique en début de procédé, les émissions correspondantes sont réduites à néant. Bien que cette option soit à privilégier en raison de sa simplicité et de son efficacité, son application reste difficile lorsque le composé à remplacer est indispensable à un procédé donné ou lorsque la substitution est susceptible d'engendrer un surcoût important (qu'il s'agisse d'une différence de prix du composé ou d'un nouveau cycle d'optimisation du procédé), point souvent sensible au sein d'une entreprise.
- (ii) Les techniques de capture permettent la récupération au niveau du flux de sortie, en vue d'un traitement et d'une réutilisation du composé. La mise en place de telles solutions est généralement restreinte au secteur industriel et nécessite l'ajout ainsi que l'entretien régulier de modules dédiés, pouvant représenter une charge administrative et financière pour l'entreprise. Outre la possible saturation desdits modules, des contraintes physiques telles que le débit des flux, la présence de COVs en mélange ou des concentrations trop généreuses peuvent limiter l'utilisation de telles solutions. Il est à noter qu'un exemple pertinent d'un tel système est effectif au niveau des modules de distribution en station-service, permettant la collecte puis la condensation d'une grande partie des vapeurs d'hydrocarbures.
- (iii) Les techniques de dégradation permettent l'assainissement d'un flux par destruction partielle ou totale des polluants présents au sein de celui-ci moyennant un apport énergétique. Ces techniques sont particulièrement adaptées au cas de composés toxiques puisqu'à l'issue du processus, ceux-ci seront idéalement transformés en CO₂ et H₂O. D'autre part et comparativement à la substitution ou aux techniques de capture, la mise en place des méthodes de dégradation catalytique est simple, rapide et ne nécessite qu'un faible coût opérationnel, rendant cette alternative attrayante.

Il est intéressant de noter que la réduction importante des émissions de COVNM du secteur des transports est tout autant lié à une amélioration des moteurs qu'à l'application avec succès de systèmes catalytiques, entrant dans la catégorie des techniques de dégradation et permettant la conversion des hydrocarbures résiduels, présents dans les flux d'échappement, en CO₂ et H₂O (ainsi qu'une réduction en parallèle des rejets d'autres composés nocifs tels que les NO_x et le CO).

De manière analogue au secteur des transports, la majorité des technologies actuelles en oxydation catalytique reposent sur l'utilisation d'une phase active composée de métaux précieux (Pt, Pd, Rh, ...) aux avantages certains : performances et sélectivité élevées pour une température de fonctionnement et une quantité nécessaire faible, lesquels contrebalancent encore à l'heure actuelle le coût élevé de tels métaux. Leur principal défaut se situe au niveau de la perte de performance au cours du temps par phénomènes de désactivation (empoisonnement, perte ou grossissement des particules de phase active). Une charge plus importante de métal précieux permet alors au système de maintenir ses performances au-delà des spécifications attendues tout au long de la durée de vie du module catalytique. D'autre part, les réglementations environnementales se durcissent et les systèmes mis en place pour réduire les émissions de COVs se doivent d'être de plus en plus performants. A cela s'ajoute une demande globale en métaux précieux en constante augmentation pour l'ensemble des secteurs (automobile, bijouterie, chimie, électronique, ...) et supérieure à la production [6]. La production à partir de gisements naturels est la voie majoritaire d'obtention desdits métaux précieux et il est évident que les ressources naturelles ne sont pas inépuisables. Bien que les quantités totales de ces métaux précieux ne puissent être estimées, ils sont classés comme « ressources critiques » [7] en se basant sur les gisements connus et/ou en exploitation, et sont donc surveillés avec attention [8] [9]. Allant dans le sens d'une consommation plus responsable, le recyclage de ces métaux précieux a pris de l'ampleur depuis le début des années 2000 mais ne parvient cependant pas à inverser la tendance [6]. L'ensemble de ces éléments fait qu'il est pertinent de trouver une alternative à l'utilisation des métaux précieux au sein des systèmes catalytiques actuels. Enfin, bien que la toxicité des métaux précieux soit supposée faible voire nulle à l'état macroscopique, ceux-ci peuvent se retrouver à l'état de traces dans l'environnement sous forme pulvérulent et leur impact sur la santé est encore actuellement difficile à évaluer par manque de données [10] [11].

0.3. Alternatives aux métaux précieux

Dans l'optique de remplacer les métaux précieux comme phase active des systèmes catalytiques, les oxydes de métaux de transition sont investigués depuis plusieurs dizaines d'années : disponibles en plus large quantité, moins coûteux et disposant d'un potentiel catalytique non négligeable grâce à leurs propriétés redox. Parmi l'ensemble des oxydes de métaux de transition, les oxydes mixtes particuliers de formule générale ABO_3 (où A est un métal alcalin, alcalinoterreux ou une terre rare et B est un métal de transition), aussi nommés « perovskites », sont étudiés depuis plusieurs dizaines d'années maintenant pour les nombreuses compositions possibles ainsi qu'une variété tout aussi importante de propriétés physiques et chimiques. Leur application au domaine de la catalyse reste néanmoins limitée à l'heure actuelle car, malgré une obtention relativement bien maîtrisée par les voies de synthèse conventionnelles (céramique, coprécipitation, sol--gel, ...), ceux-ci ne développent qu'une surface spécifique relativement limitée et les méthodes de production employées ne permettent l'obtention que d'une faible quantité de matériau, comparativement à la quantité de solvant et d'énergie requise au cours du processus. Ces désavantages rendent difficile la justification d'un tel matériau dans un contexte de chimie verte, ce qui représente actuellement un verrou technologique important. En revanche, la synthèse par broyage réactif est une méthode de synthèse commune en métallurgie pour l'obtention de matériaux inorganiques, qu'il s'agisse d'alliages ou d'oxyde de métaux. Cette méthode possède la particularité d'être modulable (séquence de broyage, conditions, précurseurs, ...) en fonction des propriétés souhaitées pour le matériau final et a déjà été utilisée avec succès pour l'obtention de matériaux adaptés à une application en oxydation catalytique [12] [13] [14]. Enfin, l'utilisation de solvant lors de la synthèse, bien que possible, n'est nullement nécessaire à l'obtention desdits matériaux. Le broyage réactif pourrait alors permettre la synthèse de matériaux perovskite plus séduisants comparativement aux méthodes conventionnelles et aptes à une application catalytique.

0.4. Problématique et objectifs de la thèse

Les matériaux perovskite représentent une alternative solide aux métaux précieux utilisés dans la majorité des systèmes catalytiques actuels mais les méthodes de productions conventionnelles ne permettent pas l'obtention de matériaux suffisamment

compétitifs. La synthèse par broyage réactif est sous représentée face aux méthodes conventionnelles alors que ses avantages pourraient permettre de palier aux principaux désavantages liés aux matériaux ABO_3 , et ce de manière peu polluante. Il est alors nécessaire de vérifier la viabilité du procédé envisagé pour la production de tels matériaux, ainsi que l'impact sur leurs propriétés physico-chimiques et catalytiques, avec comme finalité l'oxydation catalytique de polluants atmosphériques.

L'objectif principal du projet de doctorat présenté ici est le développement d'une méthode de synthèse simple, propre et économe pour l'obtention de matériaux ABO_3 (B : Mn, Fe, Co) viables pour l'oxydation catalytique de polluants atmosphériques. Afin de répondre à cette problématique, plusieurs points seront explorés :

- (i) La mise en place d'une méthode de synthèse d'oxydes mixtes de structure $LaBO_3$ (B : Mn, Fe, Co) nano-texturés par broyage réactif.
- (ii) L'impact de la séquence sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques des matériaux synthétisés.
- (iii) L'impact de la substitution partielle en site A par le strontium ou le cérium pour la préparation de matériaux $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ et $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ par broyage réactif.

Références :

1. J. Fenger, "Air pollution in the last 50 years – From local to global" *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 13–22. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2008.09.061
2. 1999 Protocol to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level Ozone to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution.
3. Directive 1999/13/CE du Conseil relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations.
4. Data from the EU emission inventory report 1990-2015, UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP). Agence européenne pour l'environnement (<https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/>)
5. C. Chabanel, L. Nerriere, A. Pean **2013**, "Les composés organiques volatils : réduction des émissions de COV dans l'industrie", parties G à L ; (eds DUNOD). EAN-13 : 9782100582389
6. Johnson Matthey, PGM market report (<http://www.platinum.matthey.com/>)
7. Commission européenne, section "critical raw materials" (https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en)
8. A. Geldron, « Epuisement des métaux et minéraux : faut-il s'inquiéter ? », ADEME **juin 2017** (<https://www.ademe.fr/epuisement-metaux-mineraux-faut-sinquieter>).
9. Mineral Commodity Summaries report, US geological survey (<https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>)
10. J. C. Ely, C. R. Neal, C. F. Kulpa, M. A. Schneegurt, J. A. Seidler, J. C. Jain, "Implications of Platinum-Group Element Accumulation along U.S. Roads from Catalytic-Converter Attrition" *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 3816–3822. DOI : 10.1021/es001989s
11. R. Merget, G. Rosner, "Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters" *Sci. Total Environ.* **2001**, 270, 165–173. DOI : 10.1016/S0048-9697(00)00788-9
12. C. Ciotonea, R. Averlant, G. Rochard, A.-S. Mamede, J.-M. Giraudon, H. Alamdari, J.-F. Lamonier, S. Royer, "A Simple and Green Procedure to Prepare Efficient Manganese Oxide Nanopowder for the Low Temperature Removal of Formaldehyde" *ChemCatChem* **2017**, 9, 2366–2376. DOI : 10.1002/cctc.201700199

13. V. Szabo, M. Bassir, A. Van Neste, S. Kaliaguine, "Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding: Part II: Catalytic properties of $\text{LaCo}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ in VOC oxidation" *Appl. Catal. B Environ.* **2002**, *37*, 175–180. DOI : 10.1016/S0926-3373(01)00328-9
14. S. Laassiri, D. Duprez, S. Royer, H. Alamdari, "Solvent free synthesis of nanocrystalline hexaaluminate-type mixed oxides with high specific surface areas for CO oxidation reaction" *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1124–1127. DOI : 10.1039/C1CY00211B

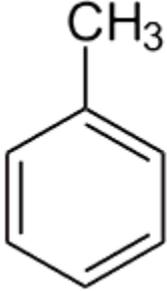
Chapitre I : Revue de la littérature

I.1. Toluène

I.1.1. Généralités

Le toluène (CAS#108-88-3) est une molécule organique aromatique cyclique de formule brute C_7H_8 , inflammable, d'odeur caractéristique légèrement sucrée. Dans les conditions normales de température et de pression formant, le toluène est sous forme liquide, incolore et est très peu insoluble dans l'eau ($< 1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Le toluène possède une structure très proche du benzène et des xylènes. Ceux-ci sont fréquemment regroupés sous le terme BTX et considérés comme produits chimiques industriels de base dû à leur importante utilisation dans l'industrie. Ses principales caractéristiques sont résumées ci-dessous (**Tableau I.1.**) [1].

Tableau I.1. Représentation et caractéristiques principales du toluène

	Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	92,15
	Masse volumique * ($\text{g}\cdot\text{cm}^3$)	0,867
	Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	-95
	Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	111
	Pression de vapeur saturante * (kPa)	2,9

* valeur à 20°C

I.1.1.1. Production

Le toluène est peu disponible de manière directe dans la nature et dérive d'une émission diffuse par la végétation ou d'évènements ponctuels telle qu'une combustion incomplète de matière végétale lors de feux de forêt. Ces différentes sources sont anecdotiques en comparaison du toluène produit pour les besoins humains au sein des raffineries à partir de matières fossiles [1]. La production pour l'Union Européenne est estimée à 1122 kt pour l'année 2016 [2].

I.1.1.2. Utilisation

Le toluène est majoritairement utilisé dans l'industrie comme solvant, brut ou au sein de produits finis, et comme intermédiaire réactionnel [1] [3]. Son utilisation en tant que

solvant inclut la solvataion brute, les procédés d'extraction et la fabrication de produits finis tels que les revêtements de surface (peintures, vernis), encres, adhésifs, matières plastiques, ameublement ou encore des produits d'entretien et de nettoyage. D'après les rapports de la Commission Européenne, 2003c, la part « solvant » et « intermédiaire réactionnel » représenterait respectivement ~20% et ~70% de l'utilisation totale du toluène commercial au début des années 2000 [4]. De plus, le toluène est utilisé comme additif aux carburants essences, en proportions variables, afin d'en augmenter l'indice d'octane en remplacement des composés organométalliques, toxiques [5].

I.1.1.4. Sources d'émission d'origine anthropique

Le toluène a une pression de vapeur saturante élevée (**Tableau I.1.**), ce qui en fait un composé très volatil dans les conditions normales de pression et de température. Le toluène aura donc tendance à dégazer à partir des différents objets manufacturés et produits finaux où il entre dans la composition ou le procédé de fabrication. Le dégagement gazeux est important pour un produit neuf et peut perdurer dans le temps. Le toluène peut également être émis de manière indirecte par la combustion de certains éléments tels que des bougies, encens ou encore par le bois de chauffage domestique. La combinaison de diverses sources d'émission contribue à un air intérieur souvent plus pollué comparativement à l'air extérieur [6]. Les émissions de toluène sont plus importantes au niveau des installations matérielles et des rejets gazeux des différentes industries où celui-ci est utilisé. Enfin, le toluène est présent dans l'air en zone urbaine et à proximité des axes routiers à la suite d'une combustion incomplète des carburants dont il entre dans la composition.

I.1.1.4. Toxicité et impact environnemental

L'absorption du toluène se fait majoritairement par voie respiratoire, le passage au travers de la peau étant relativement lent, et devient détectable dans le sang une dizaine de minutes après exposition. Le toluène peut alors être rejeté tel quel ou métabolisé pour être ensuite bioaccumulé au niveau de divers organes tels que le cerveau, la moelle, le foie et les reins ainsi que dans les tissus adipeux [1] [3] [7] [8]. Le toluène est classé comme un agent CMR pour ses effets reprotoxiques « préoccupants » sur le développement du fœtus (H361d) par l'UE et groupe 3 des

cancérogènes par le CIRC dû à un manque de preuve sur ce point envers l'homme. Son ingestion provoque des troubles digestifs graves et des dysfonctionnements du système nerveux, hépatique et rénal (H304). Une exposition ponctuelle et à une faible quantité de toluène, par voie respiratoire ou cutanée, est en revanche moins grave et induit principalement des irritations (H315, H336, H373) [9] [10].

De par sa grande volatilité et sa faible solubilité en milieu aqueux, le toluène rejeté dans l'environnement est majoritairement présent dans l'atmosphère où sa durée de demi-vie est estimée à environ 2 jours et où il réagit avec les oxydes d'azotes (NO_x) par réaction photochimique pour former entre autres de l'ozone [11] [12] [13] [14], nocif à basse altitude en trop grande quantité pour les organismes vivants. La capacité du toluène à former de l'ozone peut être exprimée par le potentiel de création d'ozone photochimique (PCOP), peut ainsi être comparé à d'autres COVs. Selon l'INERIS et avec une valeur de 77, le toluène se place en dessous de l'éthylène (composé de référence, avec un PCOP de 100) et au-dessus du benzène (PCOP de 33).

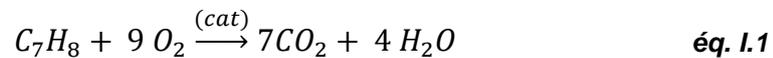
I.1.1.5. Réglementation

Le règlement REACH (CE n° 1907/2006) encadre depuis 2007 l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances en Europe dans le but entre autres de garantir la protection de la santé humaine et de l'environnement. Le toluène est assujéti à la réglementation REACH dont un exemple peut être l'obligation de ne pas dépasser une concentration massique de 0,1 % en toluène dans les adhésifs ou dans les peintures en spray destinés au marché grand public [15]. D'autre part et afin de protéger la santé des travailleurs exposés au toluène ainsi que la population à proximité, des valeurs limites d'exposition professionnelle et des valeurs toxicologiques de référence à ne pas dépasser pour chacun de ces deux cas ont été déterminées conjointement par l'agence européenne des produits chimiques et l'Anses [16] [17] :

VLEP 8 h	76,8 mg·m ⁻³	20 ppm
VLEP court terme	384 mg·m ⁻³	100 ppm
VTR chronique	19 mg·m ⁻³	
VTR aigüe	21 mg·m ⁻³	

I.1.2. Oxydation du Toluène

L'oxydation du toluène peut mener à un grand nombre de sous-produits, caractérisés par une toxicité plus importante [18]. Peuvent être cités à titre d'exemple le monoxyde de carbone ou le benzène. C'est pourquoi l'opération doit mener aux produits d'oxydation totale, d'après la réaction générale suivante :



L'utilisation d'un catalyseur permet d'abaisser la quantité d'énergie à apporter au système pour que la réaction soit menée à bien, tout en gagnant en sélectivité. La réaction se fait alors suivant un cycle de réduction-oxydation du site actif permettant le transfert de l'oxygène, généralement apporté par le milieu, vers le polluant pour son oxydation, ici le toluène :

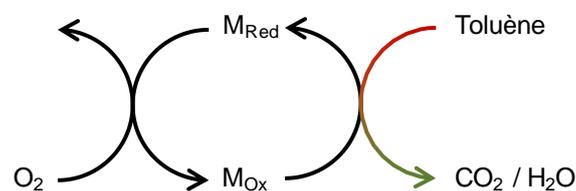


Figure I.1. Cycle catalytique simplifié par un oxyde métallique.

L'oxydation catalytique du toluène peut être effectuée à température modérée (e.g. $T < 350$ °C), que ce soit avec des catalyseurs de type métaux précieux supportés, oxydes de métaux de transition ou oxydes mixtes (**Tableau I.2**). Bien que les catalyseurs aux métaux précieux aient de meilleures performances comparativement à leurs homologues métaux de transition, leur coût élevé reste un frein majeur à leur utilisation. Il est d'ailleurs intéressant de noter que la différence de performances vis-à-vis de la réaction d'oxydation catalytique du toluène, dépendamment des formulations, peut être relativement faible.

Il a été montré que l'oxydation catalytique du toluène peut être décrite suivant un mécanisme de type Mars-van Krevelen (MvK) lorsqu'un catalyseur Cu-Mn est utilisé [19]. Bien que la réaction d'oxydation se déroule à l'extrême surface du catalyseur, le mécanisme MvK fait intervenir la structure cristalline dans le processus d'apport des ions réactifs O^{2-} . La diffusion de ces espèces au sein de la structure est permise

moyennant une température suffisante et facilitée par la présence potentielle de lacunes anioniques dans le matériau considéré. Il n'y a donc aucune nécessité d'avoir l'adsorption à proximité des deux espèces réactives, puisque l'état oxydé du site actif est maintenu par le matériau, lequel peut capter à distance l'oxygène nécessaire à la réaction [20].

Tableau I.2. Compilation de quelques catalyseurs appliqués à la réaction d'oxydation du toluène et leurs performances.

Catalyseur	Conditions	T ₅₀ ¹ (°C)	Ref.
0,5% <i>m</i> Pt/MO _x	m _{cat} = 60 mg	182–302	[21]
	200 mL·min ⁻¹ 0,1%vol. C ₇ H ₈ dans l'air		
0,5% <i>m</i> Pd/ZrO ₂	m _{cat} = 200 mg	196	[22]
	100 mL·min ⁻¹ 1000 ppmv C ₇ H ₈		
0,5% <i>m</i> Cu/ZrO ₂	m _{cat} = 200 mg	255	[22]
	100 mL·min ⁻¹ 1000 ppmv C ₇ H ₈		
4,0–4,5% <i>m</i> Co ₃ O ₄ /Zr _{1-x} Y _x	m _{cat} = 200 mg	220–264	[23]
	100 mL·min ⁻¹ 0,1%vol. C ₇ H ₈ dans l'air		
MnO _x	m _{cat} = 400 mg	210, 235	[24]
	100 mL·min ⁻¹ 1000 ppmv C ₇ H ₈		
Cu _x Mn _y O	m _{cat} = 180 mg	206–229	[25]
	180 mL·min ⁻¹ 1000 ppmv C ₇ H ₈		
LaMnO _{3±δ}	m _{cat} = 240 mg	193–236	[26]
	60 mL·min ⁻¹ 1000 ppmv C ₇ H ₈		
LaCoO ₃	m _{cat} = 200 mg	219	[27]
	100 mL·min ⁻¹ 500 ppmv C ₇ H ₈		

¹ Température à laquelle 50% du toluène est converti en dioxyde de carbone ; ² MO_x = {Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MgO, La₂O₃, ZrO₂, CeO₂, MnO}

Les conditions opératoires en laboratoire sont très contrôlées et les réactions d'oxydations catalytiques sont bien souvent menées vis-à-vis d'un seul polluant et en l'absence d'eau dans le flux réactionnel. De telles conditions ne reflètent aucunement la réalité où peuvent être rencontrés mélanges complexes, variations importantes de débits. De plus, il a été montré que l'eau pouvait avoir un impact important sur les performances du catalyseur vis-à-vis de l'oxydation d'hydrocarbures, toluène compris [25] [28] [29] [30] [31], et pouvant être expliqué par une adsorption compétitive entre le toluène et l'eau à la surface du catalyseur.

I.2. Perovskites

I.2.1. Généralités : structure et composition

La structure perovskite dérive du minéral CaTiO_3 du même nom, décrite pour la première fois en 1839 par Gustav Rose, et généralisée par la formule ABO_3 où A et B sont deux cations cristallisant idéalement dans une structure cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m-Oh'$) où A est un métal alcalin, alcalinoterreux ou du groupe des terres rares logé au centre du cube (en site dodécaédrique, coordination 12 par l'oxygène), B est un métal de transition du bloc 3d, 4d ou 5d logé aux sommets du cube (en site octaédrique, coordination 6 par l'oxygène) et l'oxygène est quant à lui situé au milieu des arêtes du cube (**Figure I.2.**) [32]. Bien que la majorité des formulations rencontrées dans la littérature soient des oxydes ABO_3 tel que précédemment décrit, il est possible de rencontrer des variantes plus exotiques, dites hybrides, mélangeant organique et inorganique [33].

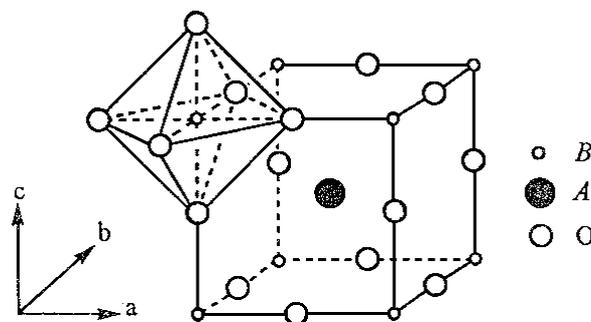


Figure I.2. Structure idéale ABO_3 [32]

Afin de respecter l'électroneutralité imposé par la structure pérovskite, les combinaisons $A^I B^V O_3$, $A^{II} B^{IV} O_3$ et $A^{III} B^{III} O_3$ sont acceptables et par conséquent, un grand nombre d'éléments chimiques peut convenir, donnant accès à une variété plus grande encore de compositions [34] [35].

Par de simples considérations géométriques au sein de la structure idéale cubique, la relation $r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O)$ peut être établie par simple où r_A , r_B et r_O représentent respectivement les rayons ioniques des cations en site A, B et de l'oxygène. Les matériaux ABO_3 cristallisant dans une structure cubique sont rares et il est possible d'estimer la déviation par rapport à l'idéalité par le facteur de tolérance t établit par Goldschmidt [36] :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

$t < 0,8$	structure hexagonale ilménite
$0,8 < t < 1,0$	structure cubique
$1,0 < t$	structure hexagonale

La structure cubique est rencontrée pour les couples de cations A et B correspondant à une valeur t comprise dans la gamme 0,8–1,0. Des distorsions interviennent au-delà de ces bornes, conduisant à une structure hexagonale ou hexagonale ilménite ($FeTiO_3$).

Toujours sur des considérations géométriques, une troisième et dernière règle peut être évoquée prenant en compte le rapport r_B/r_O dont dépend la stabilité de l'octaèdre BO_6 dans la structure ABO_3 . Le rayon du cation B doit être supérieur à 0,51 Å afin d'obtenir un octaèdre stable.

L'avantage majeur de la structure perovskite résulte dans sa tolérance à la substitution partielle ou totale du site A et/ou B. La formule générale ABO_3 devient alors $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3\pm\delta}$, où A' et B' sont respectivement les substituants des sites A et B. Afin de limiter l'impact sur la structure cristalline, le facteur de tolérance impose une taille sensiblement proche entre l'élément substituant et l'élément à substituer. Quelques exemples, avec ou sans substitution des sites A et B, sont donnés au sein du **Tableau I.3**.

Tableau I.3. Compilation de quelques catalyseurs $AA_xB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$ de type pérovskite appliqués à la réaction d'oxydation du toluène et leurs performances.

Catalyseur	Conditions	T ₅₀ ¹ (°C)	Ref.
LaMnO ₃	m _{cat} = 240 mg 60 mL·min ⁻¹ 1000 ppmv C ₇ H ₈	193–236	[26]
LaMnO ₃	m _{cat} = 50 mg 100 mL·min ⁻¹ 2000 ppmv C ₇ H ₈	323–336	[37]
La(Mn,Co)O ₃	m _{cat} = 50 mg 33,3 mL·min ⁻¹ 1000 ppmv C ₇ H ₈	220–271	[38]
LaCoO ₃	m _{cat} = 100 mg 100 mL·min ⁻¹ 1700 ppmv C ₇ H ₈	244	[39]
LaNiO ₃	m _{cat} = 500 mg 160 mL·min ⁻¹ 500 ppmv C ₇ H ₈	224	[40]
EuCoO ₃	m _{cat} = 100 mg 100 mL·min ⁻¹ 1700 ppmv C ₇ H ₈	256	[41]
SrFeO _{3-δ}	m _{cat} = 100 mg 33,3 mL·min ⁻¹ 1000 ppmv C ₇ H ₈	292–430	[42]
SmMnO ₃	m _{cat} = 0.1 g 100 mL·min ⁻¹ 1000 ppmv C ₇ H ₈ 10%vol. H ₂ O	236	[43]
LaZn _x Fe _{1-x} O ₃	m _{cat} = 200 mg GHSV = 15 000 h ⁻¹ 0,2 mol% C ₇ H ₈	222–268	[44]
La _{1-x} Sr _x CoO ₃	m _{cat} = 200 mg 100 mL·min ⁻¹ 500 ppmv C ₇ H ₈	212–219	[27]

Catalyseur	Conditions	T ₅₀ ¹ (°C)	Ref.
La _{1-x} Ca _x (Fe,Ni)O ₃	m _{cat} = 300 mg 100 mL·min ⁻¹ 4000 ppmv C ₇ H ₈	289–346	[45]
Eu _{0.6} Sr _{0.4} FeO ₃	m _{cat} = 100 mg 33,3 mL·min ⁻¹ 500 ppmv C ₇ H ₈	279–317	[46]
La _{1-x} Ca _x CoO ₃	m _{cat} = 500 mg 160 mL·min ⁻¹ 500 ppmv C ₇ H ₈ 3%vol. H ₂ O	265	[47]
LaNi _{1-y} Co _y O _{3-δ}	m _{cat} = 200 mg 100 mL·min ⁻¹ 500 ppmv C ₇ H ₈	218–284	[48]
LaMn _{1-x} (Cu,Fe) _x O ₃	m _{cat} = 200 mg 100 mL·min ⁻¹ 1000 ppmv C ₇ H ₈	189–202	[49]
La _{0.8} (Sr,Ce) _{0.2} Mn _{0.3} (Cu,Fe) _{0.7} O ₃	m _{cat} = 200 mg 100 mL·min ⁻¹ 1000 ppmv C ₇ H ₈	179–187	[49]
La _{1-x} Sr _x Co _{1-y} Fe _y O ₃	m _{cat} = 400 mg 100 mL·min ⁻¹ 500 ppmv C ₇ H ₈	206–262	[50]
La _{1-x} Sr _x Co _{1-y} Fe _y O ₃	m _{cat} = 200 mg 100 mL·min ⁻¹ 500 ppmv C ₇ H ₈	223–262	[51]

¹ T₅₀, température correspondant à une conversion de 50%

Étant donné le grand nombre de compositions admises (A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3±δ}), les matériaux pérovskites sont caractérisés par une large variété de propriétés physiques et chimiques, ainsi que d'applications (ferroélectricité, Piézoélectricité, magnétisme, supraconductivité, conducteur ionique, catalyse, ...). C'est pour ces raisons que la communauté scientifique porte un intérêt particulier à ces oxides mixtes depuis plus de 50 ans maintenant [34] [52].

I.2.2. Perovskites et catalyse

Les premières études présentant les propriétés redox des matériaux pérovskites en vue d'une application catalytique datent des années 1970 [53] [54] [55]. Dans un second temps, nouveau gain d'intérêt est observé lorsque des matériaux composites pérovskite–métal précieux sont synthétisés [56] [57] [58], montrant des performances catalytiques stables dans le temps et supérieures aux systèmes catalytiques impliquant des métaux précieux (e.g. $\text{LaB}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$ vs $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [56].

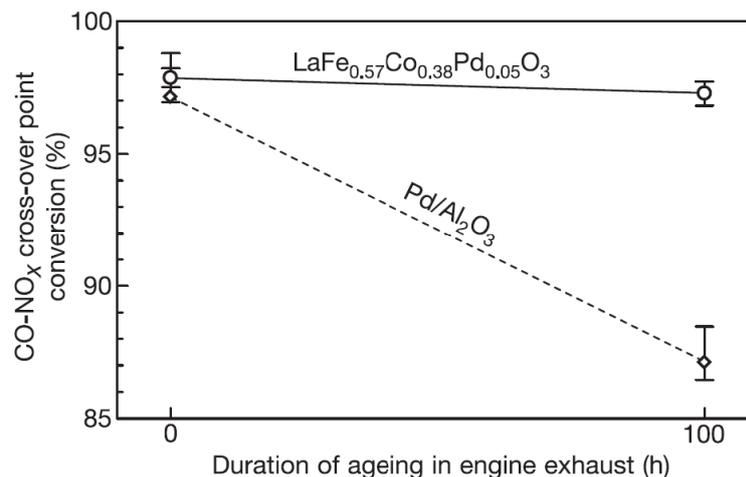


Figure I.3. Comparaison de l'évolution de l'activité d'un catalyseur composite pérovskite–métal précieux face à $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sur une période de 100 heures [56]

Cette stabilité a notamment été expliquée par un mécanisme de ségrégation–redissolution du métal précieux en fonction de l'environnement auquel est exposée la pérovskite composite. Ce mouvement de va-et-vient de la fraction de métal précieux entre la surface et le cœur du matériau limiterait ainsi la croissance des particules [59] [60]. Il est intéressant de noter que de tels matériaux ont substitué les systèmes classiques « métaux précieux supportés » dans les pots catalytiques dans le courant des années 2000 au Japon, afin de s'adapter aux restrictions environnementales appliquées (J-ULEV, puis J-SULEV).

Outre ce phénomène intéressant, les matériaux pérovskites $\text{LnBO}_{3\pm\delta}$ (Ln, lanthanide ; B, métal de transition 3d) possèdent un potentiel catalytique intrinsèque en lien avec les propriétés redox du métal de transition inséré en position B. En effet, la distorsion de la structure cristalline n'est pas l'unique particularité tolérée par la structure

pérovskite puisque celle-ci est également caractérisée par un métal de transition à la valence mixte ainsi que la présence possible de lacunes cationiques ^{et/ou} anioniques suivant la composition considérée [61].

La comparaison de pérovskites $ABO_{3\pm\delta}$ et des oxydes simples BO_x correspondants, avec $A=\{La, Sm, Gd\}$ et $B=\{Cr, Mn, Fe, Co, Ni\}$, vis-à-vis de l'oxydation du propane proposée par Nitadori *et al.* [62] (**Figure I.4.**), montre activité légèrement en retrait des pérovskites par rapport à leurs homologues oxydes simples. Néanmoins, cette différence d'activité est compensée par la stabilité supérieure de la structure pérovskite [63]. D'autre part, l'étude souligne les performances catalytiques supérieures développées par les compositions $LaMnO_3$ et $LaCoO_3$. Il est donc naturel que ces deux compositions soient majoritairement représentées pour l'oxydation d'hydrocarbures (**Tableau I.4.**). Tascón *et al.* [64] ont observé une tendance similaire pour l'oxydation du CO et Kremenčić *et al.* [65] ont observé une tendance similaire pour l'oxydation du propène et de l'isobutène. La formulation $LaFeO_3$ exhibe une activité moindre en comparaison de ses deux homologues $LaMnO_3$ et $LaCoO_3$, mais est caractérisée par une stabilité supérieure à température élevée ainsi qu'en conditions réductrices [63].

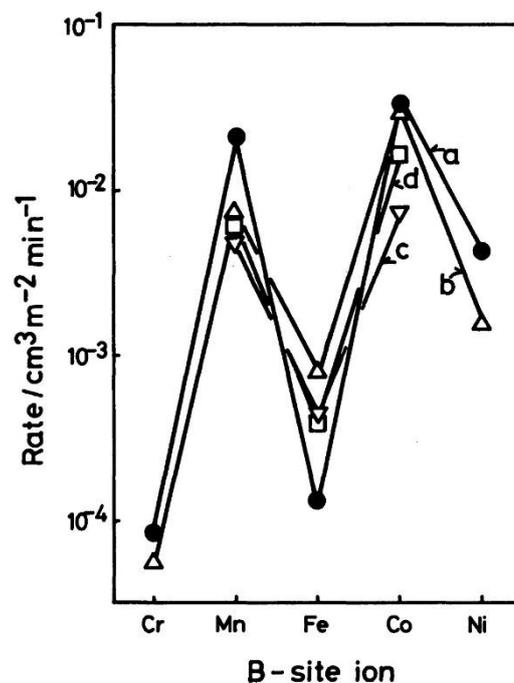


Figure I.4. Activité catalytique d'oxydes BO_x et ABO_3 pour l'oxydation du propane à 227 °C. a, BO_x ; b, $LaBO_x$; c, $SmBO_x$; d, $GdBO_x$. $B = \{Cr, Mn, Fe, Co, Ni\}$. [62]

Il est intéressant de noter que la nature du lanthanide inséré en site A n'a que peu d'effet sur les propriétés catalytiques du matériau [62] [66] [67]. En revanche, sa substitution par un cation de valence différente peut grandement influencer les propriétés physiques et chimiques du matériau, ainsi que ses propriétés catalytiques (**Tableau I.3.**). En effet, ce changement mène le métal de transition à adopter une valence inhabituelle et à la formation de lacunes cationiques ^{et/ou} anioniques, afin de respecter l'électroneutralité du matériau. L'apparition de ces défauts de structure impacte de manière favorable la mobilité de l'oxygène au travers du réseau cristallin et par conséquent les propriétés catalytiques [68] [69].

La formulation LaMnO_3 est un bon exemple de structure naturellement hors stœchiométrie : en fonction des conditions de synthèse, un excès d'oxygène variable est observé, aboutissant à $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, où δ est généralement compris entre 0 et 0,15 [26], voire 0,30 lorsque le matériau est exposé à un environnement extrêmement riche en oxygène [70]. D'un point de vue structural, la non-stœchiométrie du système est expliquée par des lacunes cationiques, réparties de manière égale entre le lanthane et le manganèse [71]. Cet excès est compensé par la stabilisation d'une fraction du manganèse au degré d'oxydation +IV (e.g. $\text{LaMn}^{+3}_{0,7}\text{Mn}^{+4}_{0,3}\text{O}_{3,15}$). La substitution du lanthane par le strontium est fréquemment observée dans la littérature (**Tableau I.3.**). Dans le cas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$, la compensation de charge s'effectue par une augmentation de la proportion de Mn(+IV). Dans le cas des composés $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, le remplacement total du lanthane est possible avec la formation respective des composés SrFeO_3 et $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, où SrFeO_3 est caractérisé par la présence du fer à l'état d'oxydation +IV, alors que $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ est caractérisé par un cobalt maintenu à un degré d'oxydation +III et la formation de lacunes anioniques, accompagné par la transition cristallographique vers une structure de type brownmillerite [42] [72] [73].

I.2.3. Méthodes de synthèse

Les propriétés physiques et chimiques des matériaux pérovskites, et donc leurs propriétés catalytiques, sont intimement liées non seulement à la formulation mais aussi à la méthode de synthèse utilisée pour leur obtention [26] [74] [75]. Les possibilités offertes pour la synthèse des pérovskites sont nombreuses et inégales, tant sur le résultat que sur la consommation d'énergie, de solvant ou encore une

éventuelle mise à l'échelle [34] [66] [76]. Dans un contexte environnemental marqué, il est nécessaire de prendre en compte les avantages et inconvénients de chacune des méthodes de synthèse dans le but de produire un matériau performant, tout en ayant un impact environnemental minimal (solvant, déchets, énergie, ...) (**Tableau I.4.**).

Tableau I.4. *Bref comparatif des avantages et des inconvénients des différentes méthodes de synthèses pour l'obtention de matériaux pérovskite.*

Synthèse...	Avantages	Inconvénients
...à l'état solide (céramique)	Simplicité Économe	Diffusion à l'état solide Conditions (t, T) Pureté Propriétés physiques
...conventionnelle (chimique / physique)	Pureté Propriétés physiques / chimiques	Complexité Plusieurs étapes Conditions (solvant, énergie) Déchets
...par broyage réactif	Simplicité Adaptable (séquences, conditions) Peu / pas de solvant Propriétés physiques/ chimiques Défauts de structure	Pureté Possiblement plusieurs étapes

En addition aux méthodes de synthèse évoquées dans ce comparatif, il est possible de produire des matériaux méso-structurés par la mise en forme du matériau pérovskite autour d'un patron structurant solide qui sera retiré par la suite. Les matériaux ainsi obtenus présentent généralement valeurs de surface spécifique très importantes, pouvant aller au-delà de $100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [77] [78], et montrent également de bonnes performances catalytiques. En revanche, et tout comme les méthodes de synthèses conventionnelles, l'utilisation d'un patron structurant implique une synthèse complexe en plusieurs étapes, ainsi qu'une consommation non négligeable de solvant et donc la production inévitable de déchets.

I.2.3.1. Synthèse à l'état solide (céramique)

La synthèse à l'état solide est une méthode de synthèse relativement simple consistant à calciner à haute température ($> 1000\text{ °C}$) le mélange des précurseurs, souvent sous forme d'oxydes, en proportion stœchiométrique pour une période de temps assez longue pour assurer une cristallinité satisfaisante et une réaction complète. Avantageuse car peu coûteuse, sans solvant et produisant peu ou pas de déchet, cette méthode de synthèse présente d'importants désavantages dont le principal consiste en une diffusion lente dans les solides. Pour surmonter cette limitation, il est nécessaire de travailler à une température plus élevée ou pour un temps plus long et permettre ainsi la complétion de la réaction. Il est alors nécessaire de trouver un compromis entre matériau final de faible pureté, présentant des phases secondaires ou une fraction des précurseurs, et matériaux de plus grande pureté ayant une taille de cristaux importante et une faible surface spécifique ($< 5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) [74] [79]. Dans chacun de ces deux cas, les matériaux obtenus sont rarement viables en vue d'une application catalytique.

I.2.3.2. Synthèses « conventionnelles »

Les synthèses « conventionnelles » font ici référence aux méthodes de synthèse de matériaux usuellement utilisées, qu'elles soient chimiques (e.g. coprécipitation, complexation, solvothermale, ...) ou physiques (e.g. combustion, séchage à froid, évaporation par plasma, micro-onde, ...). Ces méthodes de synthèses permettent l'obtention de matériaux présentant de meilleures propriétés structurales et texturales, avec une taille de cristallite d'ordre nanométrique et une surface spécifique pouvant aller jusqu'à $30\text{-}40\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ suivant la composition envisagée [74] [75]. Il est toutefois nécessaire de nuancer le propos puisqu'une dernière étape de calcination est nécessaire lors de la synthèse afin d'obtenir un matériau cristallin. Bien que cette calcination se déroule à une température modérée, celle-ci impacte les propriétés texturales du matériau. Pour une même formulation, les matériaux obtenus ici présentent des performances catalytiques largement supérieures à leurs homologues issus de la méthode céramique [75]. Bien que les matériaux produits soient relativement performants, le bilan environnemental de ces méthodes est mitigé : la quantité de matériau reste faible (une dizaine de grammes au maximum) et plusieurs étapes sont nécessaires, avec l'utilisation de solvant et la production des déchets.

I.2.3.3. Mécanosynthèse ou broyage réactif

La mécanosynthèse est définie par IUPAC comme une réaction chimique induite par absorption directe d'énergie mécanique [80] et peut être retrouvée dans la littérature sous les termes de *Reactive Grinding (RG)*, *Activated Reactive Synthesis (ARS)*, *Mechanosynthesis* ou encore *mechanochemistry*.

Le broyage réactif permet la préparation aisée d'échantillons tant inorganiques qu'organiques et ce, par la grande flexibilité des conditions réactionnelles à l'échelle du réacteur : nature des précurseurs, étape(s) unitaire(s), séquence, température ambiante, pression ambiante ou l'utilisation de peu voire pas de solvant [81] [82] [83]. En effet, lors de l'impact entre les différents éléments du broyeur (billes et paroi) et les précurseurs ou le matériau, l'énergie transférée permet une augmentation très locale et fugace de la température (**Figure I.5.**). Cette augmentation de température est suffisante pour effectuer la réaction à l'état solide mais est néanmoins insuffisante pour induire une croissance des cristaux. D'autre part, le mouvement initié par les billes au sein du broyeur permet un mélange constant des précurseurs et du matériau formé tout au long du processus de broyage.

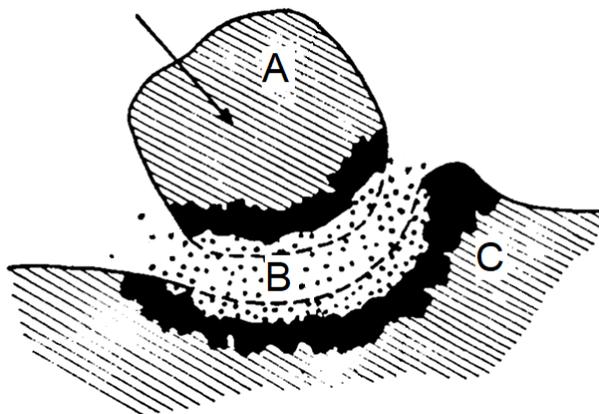


Figure I.5. Vue schématique de la réaction par broyage à haute énergie (impact). A, bille du broyeur ; B, matériau / précurseurs ; C, paroi du broyeur. [83]

Ainsi, la mécanosynthèse peut être mise en œuvre dans le but de : (i) obtenir un matériau amorphe à partir de précurseur cristallin ; (ii) obtenir un matériau cristallin à partir de précurseurs amorphes ; (iii) modifier la structure morphologique d'un matériau et produire un matériau nanocristallin [83] [84]. Outre les conditions réactionnelles adaptables, il est possible d'effectuer le broyage réactif à l'aide d'une étape [85] ou de

construire une séquence complète et de modifier les propriétés du matériau à chaque étape unitaire [86] [87]. La liberté offerte dans le choix des conditions opératoires permet d'envisager des séquences respectueuses de l'environnement [88] et apte à produire des matériaux performants [75] [84] [86] [87].

La quantité d'énergie transférée au système au cours du processus de broyage conditionne en grande partie la vitesse de réaction ainsi que les propriétés finales du matériau et dépend du type de broyeur utilisé (impact, vibration, attrition, planétaire, ...) (**Figure I.6.**) ainsi que des paramètres lors du broyage (vitesse d'agitation / de rotation, quantité / masse de précurseur vs billes, matériau des éléments du broyeur, ...) [81] [89].

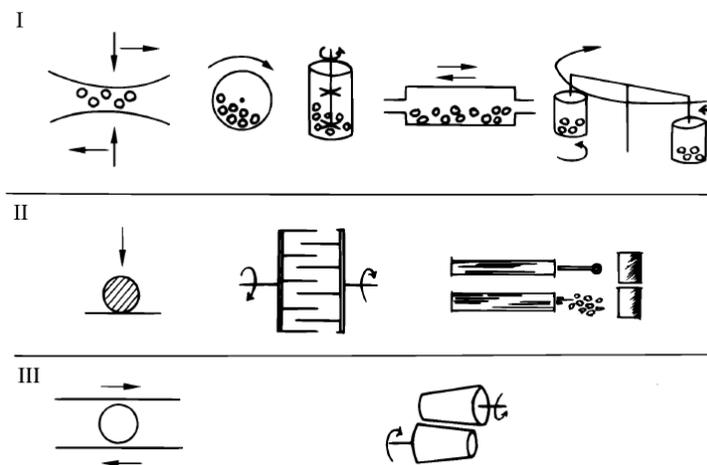


Figure I.6. Différents types de broyage et les appareils associés. I, impact + cisaillement ; II, impact ; III, cisaillement. [90]

L'utilisation d'un broyeur de type impact permettra le transfert d'une grande quantité d'énergie au système, permettant la synthèse directe à partir des oxydes simples respectifs (**Figure I.6.**) ou le bris de larges cristaux et la formation de défauts au sein de la structure cristalline (dislocation, joints de grains, lacunes, ...) [75] [84] [86]. Les surfaces nouvellement formées peuvent alors réagir avec (i) l'atmosphère encapsulée dans le broyeur ou (ii) d'autres surfaces, générant la formation d'agrégats denses. En revanche, l'utilisation d'un broyeur de type attrition permettra le transfert d'une quantité plus limitée d'énergie au système et les mouvements de cisaillement induits par les billes en rotation dans le bol du broyeur permettra une désagglomération des particules sans modification significative de la structure cristalline [84] [86].

Les études présentant des catalyseurs synthétisés par broyage réactif, quelle que soit la séquence, sont peu nombreuses au regard des études où les catalyseurs sont synthétisés par des méthodes conventionnelles. Les travaux relatant la synthèse de matériaux de structure pérovskite par broyage réactif datent de la fin des années 1990, début des années 2000 [85] [91] [92] [93] [94]. Kaliaguine *et al.* ont notamment synthétisé une série de matériaux LaCoO_3 à partir des oxydes simples respectifs (La_2O_3 , Co_3O_4), par une étape puis deux étapes broyage à haute énergie (broyeur de type « *shaker* ») en faisant varier les conditions opératoires [85]. Dans les conditions utilisées, une durée minimale de 16 heures est nécessaire à l'obtention complète de la phase pérovskite LaCoO_3 (**Figure I.6.**).

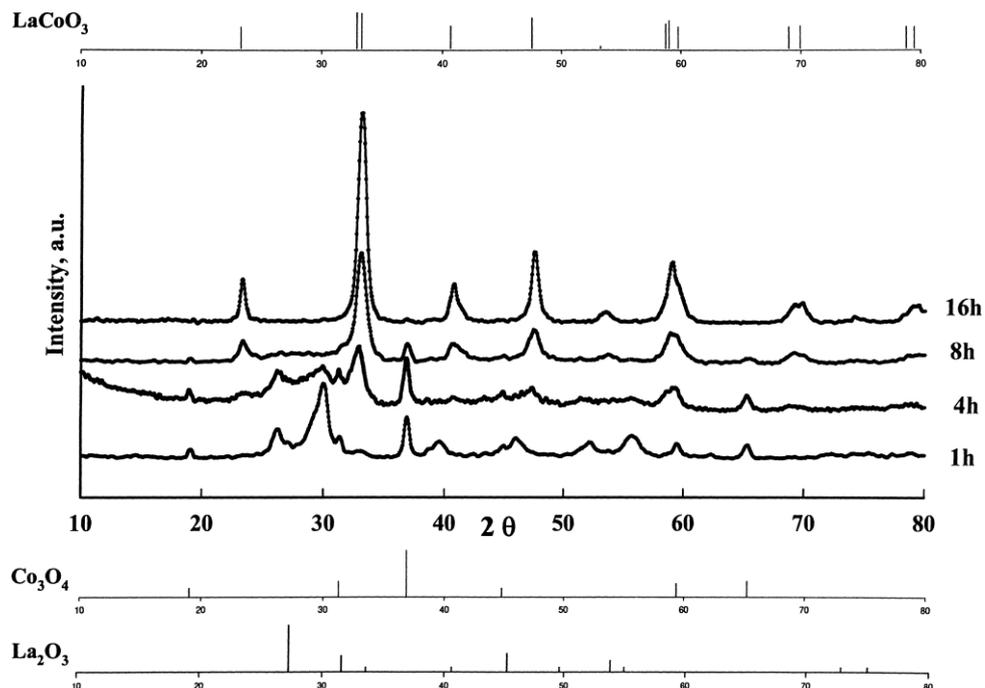


Figure I.7. Evolution de la phase cristalline en fonction du temps de broyage pour la synthèse de LaCoO_3 à partir d'un mélange d'oxydes La_2O_3 et Co_3O_4 . [85]

Dans la même période, Zhang *et al.* [93] ont synthétisé une pérovskite LaMnO_3 par broyage (broyeur de type « *planetary* »), obtenant la structure perovskite dès 30 minutes de réaction et la disparition totale des précurseurs entre 120 et 180 minutes. La durée nécessaire à la complétion de la réaction semble donc également grandement dépendante de la composition du matériau considéré. La formation de la perovskite LaMnO_3 s'accompagne d'un gain de surface spécifique, atteignant un plateau dès 10 minutes de broyage sous ces conditions ($\sim 9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Les matériaux pérovskites issus d'un broyage à haute énergie présentent généralement de faibles valeurs de surface spécifique, principal défaut de la méthode de synthèse. Royer *et al.* ont néanmoins mis en lumière l'impact du broyage sur la mobilité de l'oxygène au sein de la structure cristalline de pérovskites $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [95] [96]. En effet, ceux-ci ont observé une amélioration significative de la mobilité et de la disponibilité de l'oxygène des composés broyés et ont majoritairement relié cette observation aux défauts de structure induits lors du processus de broyage. De plus, les matériaux broyés ont également montré des performances catalytiques accrues pour la réaction d'oxydation du méthane, en comparaison des matériaux non broyés et ce, malgré une surface spécifique limitée ($< 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [95].

Afin d'augmenter la surface spécifique des matériaux obtenus par broyage réactif, Kaliaguine *et al.* ont proposé une séquence alternative impliquant une étape de broyage à partir du mélange initial de précurseurs ou du matériau déjà formé, auquel est ajouté un agent porogène (*e.g.* NaCl, ZnO, NH_4Cl , ...) [85] [97] [98]. Après retrait de l'agent porogène par plusieurs lavages avec un solvant adéquat, les pérovskite obtenues ont montré des valeurs de surface spécifique comprises entre 3 et $105 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [97]. Ces valeurs sont à nuancer par un impact environnemental lourd, conséquence de la difficulté à retirer l'agent porogène et l'utilisation d'une grande quantité de solvant.

A la fin des années 2000, Alamdari *et al.* [99] ont proposé une alternative à l'utilisation d'additifs et évitant une consommation excessive de solvant. La séquence proposée consiste en trois étapes unitaires successives, avec une calcination à haute température, un broyage à haute énergie suivie d'un broyage à basse énergie, respectivement pour l'obtention de la phase cristalline pérovskite, la réduction en taille des cristallites et enfin l'augmentation de la surface spécifique. Cette séquence a été appliquée avec succès à la synthèse de divers matériaux, incluant des pérovskites, et montrant des valeurs de surface spécifiques importantes (*i.e.* 78, 31 et $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement pour MnO_2 , LaMnO_3 et $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ [87] [100] [86]).

Il est nécessaire de préciser que, parallèlement à la modification des propriétés texturales des matériaux lors du broyage, une contamination peut avoir lieu. En effet, lors de l'utilisation de matériel en acier, une quantité de fer non négligeable peut être incorporée au matériau lors de broyages prolongés. Lors des études sur la mobilité de

l'oxygène, Royer *et al.* ont mis en lumière l'effet néfaste de la contamination du fer, situé en surface et jouant le rôle de poison [73] [89] [97]. Un effet similaire a été observé lors de la texturation de composés MnO_2 par broyage réactif (**Figure I.5.**), avec une baisse de performances catalytiques vis-à-vis de la réaction d'oxydation totale du formaldéhyde, malgré un gain significatif en surface spécifique [87].

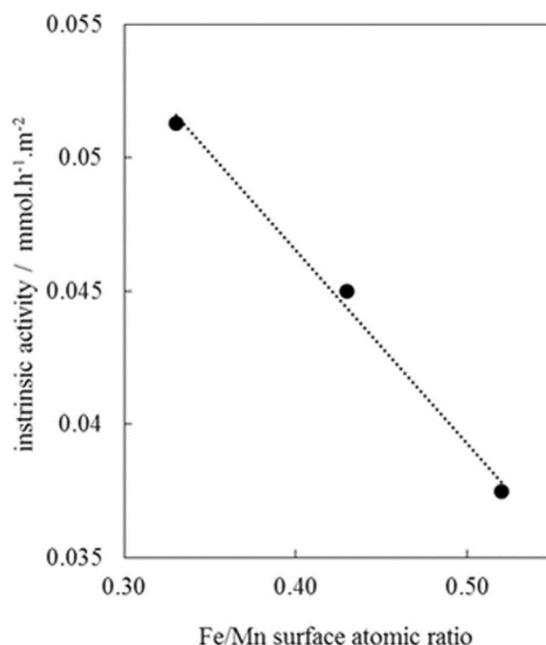


Figure I.8. Impact de la contamination en surface du fer sur l'activité intrinsèque d'un catalyseur MnO_2 , vis-à-vis de la réaction d'oxydation totale du formaldéhyde à 100 °C. [87]

En fonction de l'application ciblée, une contamination quelconque peut vouloir être évitée ou tout du moins limitée. Ceci peut être fait en remplaçant les éléments du broyeur en acier au contact du matériau à broyer par leur équivalent fait d'une autre matière (e.g. ZrO_2).

Enfin, du fait de la simplicité des processus mis en œuvre lors du broyage réactif et des équipements disponibles sur le marché, la quantité de matériau produite à l'échelle du laboratoire est de quelques grammes à quelques dizaines de grammes et il est possible de transférer ce procédé à plus grande échelle (scale-up) moyennant ajustements, comme l'a été fait au sein de la société Nanox inc. (Ca) pour la production de matériaux nanocristallins.

Références :

1. "Some Organic Solvents, Resin Monomers and Related Compounds, Pigments and Occupational Exposures in Paint Manufacture and Painting" *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* **1989**, 47, 79–125. ISBN-13 : 978-92-832-1247-8
2. D'après les données Eurostat (<http://ec.europa.eu/eurostat/fr/home>)
3. L. Fishbein, "An overview of environmental and toxicological aspects of aromatic hydrocarbons II. Toluene" *Sci. Total Environ.* **1985**, 42, 267–288. 10.1016/0048-9697(85)90062-2
4. Commission Européenne, 2003c (https://ec.europa.eu/commission/index_fr)
5. Comité professionnel du pétrole, spécifications et qualité des hydrocarbures (<https://www.cpdp.org/>)
6. S. Kirchner, J.-F. Arenes, C. Cochet, M. Derbez, C. Duboudin, P. Elias, A. Gregoire, B. Jédor, J.-P. Lucas, N. Pasquier, M. Pigneret, O. Ramalho, "Indoor air quality in French housing / État de la qualité de l'air dans les logements français" *Environnement, Risques & Santé* **2007**, 6, 259–269. DOI : 10.1684/ers.2007.0096
7. J. M. Donald, K. Hooper, C. Hopenhayn-Rich, "Reproductive and developmental toxicity of toluene: a review" *Environ. Health Perspect.* **1991**, 94, 237–244. DOI : 10.1289/ehp.94-1567945
8. L. Wilkins-Haug, "Teratogen Update: Toluene" *Terratology* **1997**, 55, 145–151. DOI : 10.1002/(SICI)1096-9926(199702)55:2<145::AID-TERA5>3.0.CO;2-2
9. INRS, mars 2010, fiche DEMETER n°060 toluène (<http://www.inrs.fr/>)
10. INRS, 2012, fiche toxicologique n°74 toluène (<http://www.inrs.fr/>)
11. M. D. Hurley, O. Sokolov, T. J. Wallington, H. Takekawa, M. Karasawa, B. Klotz, I. Barnes, K. H. Becker, "Organic Aerosol Formation during the Atmospheric Degradation of Toluene" *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 1358–1366. DOI : 10.1021/es0013733
12. J. F. Hamilton, P. J. Webb, A. C. Lewis, M. M. Reviejo, "Quantifying small molecules in secondary organic aerosol formed during the photo-oxidation of toluene with hydroxyl radicals" *Atmos. Environ.* **2005**, 39, 7263–7275. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2005.09.006
13. N. L. Ng, J. H. Kroll, A. W. H. Chan, P. S. Chhabra, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, "Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene" *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, 7, 3909–3922. DOI : 10.5194/acp-7-3909-2007
14. R. M. Kamens, H. Zhang, E. H. Chen, Y. Zhou, H. M. Parikh, R. L. Wilson, K. E. Galloway, E. P. Rosen, "Secondary organic aerosol formation from toluene in an atmospheric hydrocarbon mixture: Water and particle seed effects" *Atmos. Environ.* **2011**, 45, 2324–2334. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2010.11.007

15. Règlement REACH, Annexe XVII, 48, mise à jour par le Règlement No 552/2009 du 22 Juin 2009
16. ECHA, Plan d'action continu communautaire, toluène (2012) (<https://echa.europa.eu/>)
17. Anses, Élaboration de VTR par voie respiratoire pour le toluène (2017) (<https://www.anses.fr/>)
18. J. Brunet, E. Genty, Y. Landkocz, M. Al Zallouha, S. Billet, D. Courcot, S. Siffert, D. Thomas, G. De Weireld, R. Cousin, "Identification of by-products issued from the catalytic oxidation of toluene by chemical and biological methods" *C. R. Chim.* **2015**, *18*, 1084–1093. DOI : 10.1016/j.crci.2015.09.001
19. S. Behar, N.A. Gómez-Mendoza, M.Á. Gómez-García, D. Świerczyński, F. Quignard, N. Tanchoux, "Study and modelling of kinetics of the oxidation of VOC catalyzed by nanosized Cu–Mn spinels prepared via an alginate route" *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *504*, 203–210. DOI :10.1016/j.apcata.2014.12.021
20. C. Doornkamp, V. Ponc "The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism" *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *162*, 19–32. DOI : 10.1016/S1381-1169(00)00319-8
21. S.M. Saqer, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, "Catalytic Activity of Supported Platinum and Metal Oxide Catalysts for Toluene Oxidation" *Top. Catal.* **2009**, *52*, 517–527. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9182-8>
22. H. L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, "Catalytic activity of copper and palladium based catalysts for toluene total oxidation" *Catal. Today* **2007**, *119*, 317–320. DOI : 10.1016/j.cattod.2006.08.023
23. F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, S. Siffert, A. Aboukaïs, "Additional effects of cobalt precursor and zirconia support modifications for the design of efficient VOC oxidation catalysts" *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *70*, 393–399. DOI : 10.1016/j.apcatb.2006.01.023
24. L. Wang, C. Zhang, H. Huang, X. Li, W. Zhang, M. Lu, M. Li, "Catalytic oxidation of toluene over active MnO_x catalyst prepared via an alkali-promoted redox precipitation method" *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2016**, *118*, 605–619. DOI : 10.1007/s11144-016-1011-z
25. J. Hu, W. B. Li, R. F. Liu, "Highly efficient copper-doped manganese oxide nanorod catalysts derived from CuMnO hierarchical nanowire for catalytic combustion of VOCs" *Catal. Today* **2018**, *314*, 147–153. DOI : 10.1016/j.cattod.2018.02.009
26. C. Zhang, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, A. Boreave, L. Retailleau, A. Baylet, A. Giroir-Fendler, "LaMnO₃ perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene" *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *148–149*, 490–498. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.11.030

27. R. Pereñíguez, J. L. Hueso, F. Gaillard, J. P. Holgado, A. Caballero, "Study of Oxygen Reactivity in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ Perovskites for Total Oxidation of Toluene" *Catal. Lett.* **2012**, *142*, 408–416. DOI : 10.1007/s10562-012-0799-z
28. R. Kikuchi, S. Maeda, K. Sasaki, S. Wennerström, K. Eguchi, "Low-temperature methane oxidation over oxide-supported Pd catalysts: inhibitory effect of water vapor" *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, *232*, 23–28. DOI : 10.1016/S0926-860X(02)00096-0
29. H.Y. Pan, M.Y. Xu, Z. Li, S.S. Huang, C. He, "Catalytic combustion of styrene over copper based catalyst: Inhibitory effect of water vapor" *Chemosphere* **2009**, *76*, 721–726. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2009.04.019
30. X. Li, L. Wang, Q. Xia, Z. Liu, Z. Li, "Catalytic oxidation of toluene over copper and manganese based catalysts: Effect of water vapor" *Catal. Commun.* **2011**, *14*, 15–19. DOI : 10.1016/j.catcom.2011.07.003
31. C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. Verykios, "Evaluation of $\gamma\text{-MnO}_2$ as a VOC removal catalyst: comparison with a noble metal catalyst" *J. Catal.* **1998**, *178*, 214–225. DOI : 10.1006/jcat.1998.2148
32. M. A. Peña, J. L. G. Fierro, "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides" *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1981–2018. DOI : 10.1021/cr980129f
33. M. I. Saidaminov, A. L. Abdelhady, B. Murali, E. Alarousu, V. M. Burlakov, W. Peng, I. Dursun, L. Wang, Y. He, G. Maculan, A. Goriely, T. Wu, O. F. Mohammed, A. Goriely, "High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization" *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7586. DOI : 10.1038/ncomms8586
34. J. Twu, P. K. Gallagher, Chapter 1: "Preparation of Bulk and Supported Perovskites." In *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*, 1st ed.; L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1992; 1–23. DOI : 10.1201/9781482277258
35. R. D. Shannon, C. T. Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides" *Acta Cryst. B* **1969**, *25*, 925–946. DOI : 10.1107/S0567740869003220
36. V. M. Goldschmidt, "Die Gesetze der Krystallochemie" *Die Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 477–485. DOI : 10.1007/BF01507527
37. W. Si, Y. Wang, S. Zhao, F. Hu, J. Li, "A Facile Method for in Situ Preparation of the $\text{MnO}_2/\text{LaMnO}_3$ Catalyst for the Removal of Toluene" *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 4572–4578. DOI : 10.1021/acs.est.5b06255
38. Y. Liu, H. Dai, J. Deng, L. Zhang, Z. Zhao, X. Li, Y. Wang, S. Xie, H. Yang, G. Guo, "Controlled Generation of Uniform Spherical LaMnO_3 , LaCoO_3 , Mn_2O_3 , and Co_3O_4 Nanoparticles and Their High

Catalytic Performance for Carbon Monoxide and Toluene Oxidation” *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8665–8676. DOI : 10.1021/ic400832h

39. M. Alifanti, M. Florea, S. Somacescu, V.I. Parvulescu, “Supported perovskites for total oxidation of toluene” *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *60*, 33–39. DOI : 10.1016/j.apcatb.2005.02.01
40. Q. Meng, W. Wang, X. Weng, Y. Liu, H. Wang, Z. Wu, “Active Oxygen Species in $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ Layered Perovskites for Catalytic Oxidation of Toluene and Methane” *J. Phys. Chem. C.* **2016**, *120*, 3259–3266. DOI : 10.1021/acs.jpcc.5b08703
41. M. Alifanti, M. Florea, G. Filotti, V. Kuncser, V. Cortes-Corberan, V.I. Parvulescu, “In situ structural changes during toluene complete oxidation on supported EuCoO_3 monitored with ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy” *Catal. Today* **2006**, *117*, 329–336. DOI : 10.1016/j.cattod.2006.05.036
42. K. Ji, H. Dai, J. Deng, L. Zhang, F. Wang, H. Jiang, C.T. Au, “Three-dimensionally ordered macroporous $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ with high surface area: Active catalysts for the complete oxidation of toluene” *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *425–426*, 153–160. DOI : 10.1016/j.apcata.2012.03.013
43. L. Liu, J. Li, H. Zhang, L. Li, P. Zhou, X. Meng, M. Guo, J. Jia, T. Sun, “In situ fabrication of highly active $\gamma\text{-MnO}_2/\text{SmMnO}_3$ catalyst for deep catalytic oxidation of gaseous benzene, ethylbenzene, toluene, and o-xylene” *J. Hazard.* **2019**, *362*, 178–186. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2018.09.012
44. S. A. Hosseini, M. T. Sadeghi, A. Alemi, A. Niaei, D. Salari, K. A. Leila, “Synthesis, Characterization, and Performance of $\text{LaZn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ Perovskite Nanocatalysts for toluene combustion” *Chin. J. Catal.* **2010**, *31*, 747–750. DOI : 10.1016/S1872-2067(09)60083-8
45. G. Pecchi, M.G. Jiliberto, E.J. Delgado, L.E. Cadús, J.L.G. Fierro, “Effect of B-site cation on the catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BO}_3$ (B = Fe, Ni) perovskite-type oxides for toluene combustion” *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2011**, *86*, 1067–1073. DOI : 10.1002/jctb.2611
46. K. Ji, H. Dai, J. Deng, X. Li, Y. Wang, B. Gao, G. Bai, C.T. Au, “A comparative study of bulk and 3DOM-structured Co_3O_4 , $\text{Eu}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$, and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Eu}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$: Preparation, characterization, and catalytic activities for toluene combustion” *Appl. Catal. Gen.* **2012**, *447–448*, 41–48. DOI : 10.1016/j.apcata.2012.09.004
47. J. Zhang, D. Tan, Q. Meng, X. Wenig, Z. Wu, “Structural modification of LaCoO_3 perovskite for oxidation reactions: The synergistic effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} co-substitution on phase formation and catalytic performance” *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *172–173*, 18–26. DOI : 10.1016/j.apcatb.2015.02.006
48. R. Pereñíguez, J. L. Hueso, J. P. Holgado, F. Gaillard, A. Caballero, “Reactivity of $\text{LaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Systems in the Deep Oxidation of Toluene” *Catal. Lett.* **2009**, *131*, 164–169. DOI : 10.1007/s10562-009-9968-0

49. A. Tarjomannejad, A. Farzi, A. Niaei, D. Salari, "An experimental and kinetic study of toluene oxidation over $\text{LaMn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.7}\text{O}_3$ (A=Sr, Ce and B=Cu, Fe) nano-perovskite catalysts" *Korean J. Chem. Eng.* **2016**, *33*, 2628. DOI : 10.1007/s11814-016-0108-4
50. S. Rousseau, S. Loridant, P. Delichere, A. Boreave, J. P. Deloume, P. Vernoux, "La_(1-x)Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ perovskites prepared by sol-gel method: Characterization and relationships with catalytic properties for total oxidation of toluene" *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *88*, 438–447. DOI : 10.1016/j.apcatb.2008.10.022
51. N. Li, A. Boréave, J.-P. Deloume, F. Gaillard, "Catalytic combustion of toluene over a Sr and Fe substituted LaCoO_3 perovskite" *Solid State Ion.* **2008**, *179*, 1396–1400. DOI : 10.1016/j.ssi.2008.01.060
52. B. Raveau, "The perovskite history: More than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity to colossal magnetoresistance via high TC superconductivity" *Prog. Solid State Chem.* **2007**, *35*, 171–173. DOI : 10.1016/j.progsolidstchem.2007.04.001
53. D. B. Meadowcroft, "Low-cost oxygen electrode material" *Nature* **1970**, *226*, 847–848. DOI : 10.1038/226847a0
54. W. F. Libby, "Promising Catalyst for Auto Exhaust" *Science* **1971**, *171*, 499–500. DOI : 10.1126/science.171.3970.499
55. T. Nitadori, M. Misono, "Catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{FeO}_3$ (A' = Sr, Ce) and $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ " *J. Catal.* **1985**, *93*, 459–466. DOI : 10.1016/0021-9517(85)90193-9
56. Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada "Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control", *Nature* **2002**, *418*, 164–167. DOI : 10.1038/nature00893
57. H. Tanaka, M. Taniguchi, M. Uenishi, N. Kajita, I. Tan, Y. Nishihata, J. Mizuki, K. Narita, M. Kimura, K. Kaneko, "Self-Regenerating Rh- and Pt-Based Perovskite Catalysts for Automotive-Emissions Control", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5998–6002. DOI : 10.1002/anie.200503938
58. S. Sartipi, A. Ali Khodadadi, Y. Mortazavi, "Pd-doped LaCoO_3 regenerative catalyst for automotive emissions control" *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *83*, 214–220. DOI : 10.1016/j.apcatb.2008.02.014
59. H. Tanaka, M. Uenishi, M. Taniguchi, I. Tan, K. Narita, M. Kimura, K. Kanek, Y. Nishihata, J. Mizuki, "The intelligent catalyst having the self-regenerative function of Pd, Rh and Pt for automotive emissions control", *Catal. Today* **2006**, *117*, 321–328. DOI : 10.1016/j.cattod.2006.05.029
60. M. Uenishi, H. Tanaka, M. Taniguchi, I. Tan, Y. Nishihata, J. I. Mizuki, T. Kobayashi, "Time evolution of palladium structure change with redox fluctuations in a LaFePdO_3 perovskite automotive catalyst by high-speed analysis with in situ DXAFS" *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 311–314. DOI : 10.1016/j.catcom.2007.05.041

61. M. Johnsson, P. Lemmens, "Crystallography and Chemistry of Perovskites." In *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, eds H. Kronmüller, S. Parkin, M. Coey, A. Inoue, H. Kronmüller, John Wiley & Sons, Ltd, 2007. DOI :10.1002/9780470022184.hmm411
62. T. Nitadori, T. Ichiki, M. Misono, "Catalytic Properties of Perovskite-Type Mixed Oxides (ABO₃) Consisting of Rare Earth and 3d Transition Metals. The Roles of the A- and B-Site Ions" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988, *61*, 621–626. DOI : 10.1246/bcsj.61.621
63. T. Nakamura, G. Petzow, L. J. Gauckler, "Stability of the perovskite phase LaBO₃ (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results" *Mat. Res. Bull.* **1979**, *14*, 649–659. DOI : 10.1016/0025-5408(79)90048-5
64. J.M.D. Tascón, L. González Tejuca, "Catalytic activity of perovskite-type oxides LaMeO₃" *React. Kinet. Catal. Lett.* **1980**, *15*, 185–191. DOI : 10.1007/BF02062430
65. G. Kremenić, J. M. L. Nieto, J. M. D. Tascón, L. G. Tejuca, "Chemisorption and catalysis on LaMO₃ oxides" *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1985**, *81*, 939–949. DOI : 10.1039/F19858100939
66. M. Futai, C. Yonghua, Louhui, "Characterization of perovskite-type oxide catalysts RECoO₃ by TPR" *React. Kinet. Catal. Lett.* **1986**, *31*, 47–53. DOI : 10.1007/BF02062510
67. A. Baiker, P. E. Marti, P. Keusch, E. Fritsch, A. Reller, "Influence of the A-site cation in ACoO₃ (A = La, Pr, Nd, and Gd) perovskite-type oxides on catalytic activity for methane combustion" *J. Cat.* **1994**, *146*, 268–276. DOI : 10.1016/0021-9517(94)90030-2
68. L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, J. M. D. Tascón, "Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides" *Adv. Catal.* **1989**, *36*, 237–328. DOI : 10.1016/S0360-0564(08)60019-X
69. H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama "Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides" *Appl. Catal.* **1986**, *26*, 265–276. DOI : 10.1016/S0166-9834(00)82556-7
70. J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. Macmanus-Driscoll, P. S. I. P. N. de Silva, L. F. Cohen and M. T. Fernández-Díaz, "Non-stoichiometry, structural defects and properties of LaMnO_{3+δ} with high δ values (0.11≤δ≤0.29)" *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2139–2144. DOI : 10.1039/A704088A
71. J. A. M. Van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, R. B. Helmholtz, H. W. Zandbergen, "The Defect Chemistry of LaMnO_{3±δ}: 2. Structural Aspects of LaMnO_{3+δ}" *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 100–105. DOI : 10.1006/jssc.1994.1141
72. S. Mathi Jaya, R. Jagadish, R. S. Rao, R. Asokamani, "Electronic structure and magnetism of SrFeO₃ and SrCoO₃" *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 13274–13279. DOI : 10.1103/PhysRevB.43.13274

73. A. Muñoz, C. de la Calle, J. A. Alonso, P. M. Botta, V. Pardo, D. Baldomir, J. Rivas, "Crystallographic and magnetic structure of SrCoO_{2.5} brownmillerite: Neutron study coupled with band-structure calculations" *Phys. Rev. B* **78**, 054404. DOI : 10.1103/PhysRevB.78.054404
74. L. Wachowski, "Influence of the method of preparation on the porous structure of perovskite oxides" *Surf. Coat. Tech.* **1986**, 29, 303–311. DOI : 10.1016/0257-8972(86)90003-4
75. S. Royer, F. Bérubé, S. Kaliaguine, "Effect of the synthesis conditions on the redox and catalytic properties in oxidation reactions of LaCo_{1-x}Fe_xO₃", *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, 282, 273–284. DOI : 10.1016/j.apcata.2004.12.018
76. S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari, "Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality" *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10292–10368. DOI : 10.1021/cr500032a
77. Y. Wang, J. Ren, Y. Wang, F. Zhang, X. Liu, Y. Guo, G. Lu, "Nanocasted Synthesis of Mesoporous LaCoO₃ Perovskite with Extremely High Surface Area and Excellent Activity in Methane Combustion." *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 15293–15298. DOI :10.1021/jp8048394
78. M. M. Nair, F. Kleitz, S. Kaliaguine, "Kinetics of Methanol Oxidation over Mesoporous Perovskite Catalysts" *ChemCatChem* **2012**, 4, 387–394. DOI : 10.1002/cctc.201100356
79. R. J. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble, "Defect chemistry and catalysis in oxidation and reduction over perovskite-type oxides" *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1976**, 272, 3–21. DOI : 10.1111/j.1749-6632.1976.tb34221.x
80. IUPAC, "Compendium of Chemical Terminology" in *Gold Book*, 2nd ed.; Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. DOI: 10.1351/goldbook.MT07141
81. E. Boldyreva, "Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different?" *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7719–7738. DOI : 10.1039/C3CS60052A
82. H. Alamdari, S. Royer, **2015**, "Mechanochemistry. In Perovskites and Related Mixed Oxides" (eds P. Granger, V. I. Parvulescu, V. I. Parvulescu and W. Prellier). DOI :10.1002/9783527686605.ch02
83. P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. M. Criado, F. Delogu, E. Dutková, E. Gaffet, F. José Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii, K. Wiczorek-Ciurowa, "Hallmarks of mechanochemistry, from nanoparticles to technology", *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7571–7637. DOI : 10.1039/C3CS35468G
84. S. Laassiri, N. Bion, F. Can, X. Courtois, D. Duprez, S. Royer, H. Alamdari, "Waste-free scale up synthesis of nanocrystalline hexaaluminate: properties in oxygen transfer and oxidation reactions" *CrystEngComm* **2012**, 14, 7733–7743. DOI : 10.1039/C2CE25737H

85. S. Kaliaguine, V. Szabo, A. Van Neste, J. E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, "Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding Part I. Preparation and characterization" *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *209*, 345–358. DOI : 10.1016/S0926-860X(00)00779-1
86. S. Laassiri, D. Duprez, S. Royer, H. Alamdari, "Solvent free synthesis of nanocrystalline hexaaluminate-type mixed oxides with high specific surface areas for CO oxidation reaction" *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1124–1127. DOI : 10.1039/c1cy00211b
87. C. Ciotonea, R. Averlant, G. Rochard, A.-S. Mamede, J.-M. Giraudon, H. Alamdari, J.-F. Lamonier, S. Royer, "A Simple and Green Procedure to Prepare Efficient Manganese Oxide Nanopowder for the Low Temperature Removal of Formaldehyde" *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2366–2376. DOI : 10.1002/cctc.201700199
88. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, "Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis" *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413–447. DOI : 10.1039/C1CS15171A
89. B. D. Stojanovic, "Mechanochemical synthesis of ceramic powders with perovskite structure" *J. Mater. Process. Technol.* **2003**, *143–144*, 78–81. DOI : 10.1016/S0924-0136(03)00323-6
90. V. V. Boldyrev, in *Advances in Solid State Chemistry*, ed. C. N. R. Rao, Indian National Science Academy, New Delhi, 1986, pp. 400–417
91. S. Kaliaguine, A. Van Neste, "Process for synthesizing perovskites using high energy milling." U.S. Patent No. 6,017,504. 25 Jan. 2000. URL : <https://patents.google.com/patent/US6017504A/en>
92. S. Kaliaguine, A. Van Neste, "Process for synthesizing metal oxides and metal oxides having a perovskite or perovskite-like crystal structure." U.S. Patent No. 6,770,256. 3 Aug. 2004. URL : <https://patents.google.com/patent/US6770256B1/en>
93. Q. Zhang, F. Saito, "Mechanochemical synthesis of LaMnO₃ from La₂O₃ and Mn₂O₃ powders" *J. Alloys Compd.* **2000**, *297*, 99–103. DOI : 10.1016/S0925-8388(99)00606-4
94. S. Nakayama, "LaFeO₃ perovskite-type oxide prepared by oxide-mixing, co-precipitation and complex synthesis methods" *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 5643-5648. DOI : 10.1023/A:1012526018348
95. S Royer, D Duprez, S Kaliaguine, "Role of bulk and grain boundary oxygen mobility in the catalytic oxidation activity of LaCo_{1-x}Fe_xO₃" *J. Catal.* **2005**, *234*, 364–375. DOI : 10.1016/j.jcat.2004.11.041
96. S Royer, D Duprez, S Kaliaguine, "Oxygen mobility in LaCoO₃ perovskites" *Catal. Today* **2006**, *112*, 99–102. DOI : 10.1016/j.cattod.2005.11.020

97. B. V. Szabo, M. Bassir, A. Van Neste, S. Kaliaguine, "Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding: Part II: Catalytic properties of $\text{LaCo}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ in VOC oxidation" *Appl. Catal. B Environ.* **2002**, *37*, 175–180. DOI : 10.1016/S0926-3373(01)00328-9
98. B. Levasseur, S. Kaliaguine, "Methanol oxidation on LaBO_3 (B=Co, Mn, Fe) perovskite-type catalysts prepared by reactive grinding", *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *343*, 29–38. DOI : 10.1016/j.apcata.2008.03.016
99. H. Alamdari, M. Bassir, P. Seegopaul, A. Van Neste, "Process for optimizing the catalytic activity of a perovskite-based catalyst" European Patent EP 2040835, 01 avril 2009. URL : https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20090401&CC=EP&NR=2040835A1&KC=A1#
100. S. Laassiri, N. Bion, D. Duprez, S. Royer, H. Alamdari, "Clear microstructure–performance relationships in Mn-containing perovskite and hexaaluminate compounds prepared by activated reactive synthesis." *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4050–4060. DOI :10.1039/C3CP54363C.

Chapitre II : Partie expérimentale : synthèse des matériaux, caractérisation des matériaux et évaluation des performances catalytiques

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'université Laval et l'université de Lille, situées respectivement au Québec et en France. En conséquence, la synthèse des matériaux, la caractérisation de leurs propriétés physiques / chimiques et l'évaluation de leurs performances catalytiques ont été réparties sur les deux universités.

Les équipements pour la caractérisation des matériaux utilisés à l'université de Lille sont localisés au sein de deux organismes distincts, à savoir l'UCCS et l'institut Chevreul.

Il m'a été offert la possibilité d'effectuer des expériences d'échange isotopique de l'oxygène sur quelques-uns de mes matériaux. Ces expériences ont été réalisées avec soin par M. Bion au sein de l'université de Poitiers (IC2MP).

La répartition des équipements utilisés pour la réalisation des différentes tâches est résumée ci-dessous :

	Université Laval	Université de Lille	Université de Poitiers
Synthèses	X		
DRX	X	X ¹	
DRX-HT		X ¹	
Physisorption d'azote	X	X ²	
Microscopie électronique		X ¹	
H2-RTP		X ²	
O2-DTP		X ²	
SPX		X ¹	
ICP-OES		X ¹	
Echange isotopique			X
Tests catalytiques		X ²	

¹ Institut Chevreul ; ² UCCS.

II.1. Synthèse des matériaux

II.1.1. Oxydes mixtes LaBO_3 (B : Mn, Fe, Co)

Les oxydes mixtes de formule LaBO_3 (B : Mn, Fe, Co) présentés dans les travaux ci-après ont été synthétisés par broyage réactif à partir de la séquence développée au sein du laboratoire du professeur Alamdari [1]. Cette méthode se compose de trois étapes unitaires (**Figure II.1**) : (i) une calcination à haute température (solid state reaction ; SSR), suivie de (ii) un broyage à haute énergie (high energy ball milling ; HEBM) et (iii) un broyage à basse énergie (low energy ball milling ; LEBM) :

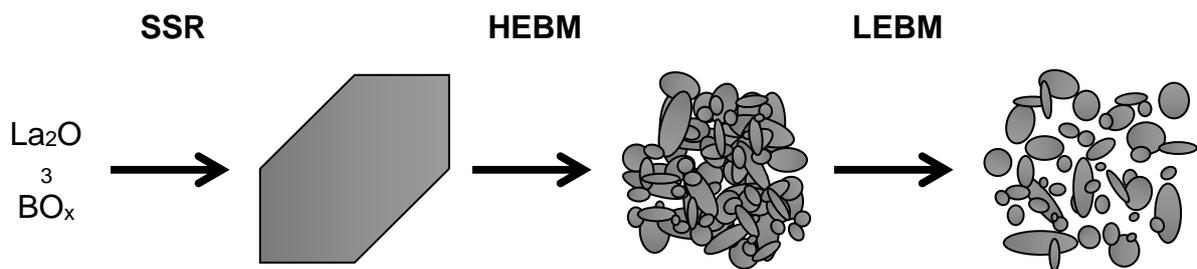


Figure II.1. Séquence des différentes étapes pour la synthèse des matériaux LaBO_3 (B : Mn, Fe, Co)

(i) Les oxydes simples respectifs La_2O_3 (stock Nanox inc., lot #070322) et BO_x (B : Mn, Fe, Co ; Mn_2O_3 98 %, Alfa Aesar ; Fe_3O_4 97 %, Alfa Aesar ; Co_3O_4 99,9%, Laboratoire Mat), préalablement mélangés de manière homogène et en proportion stœchiométrique, sont calcinés pour 4 heures à 1100 °C en four à moufle (une température élevée a été préférée à une durée de calcination longue), avec une rampe de montée en température de +2 °C·min⁻¹ et sous atmosphère air statique. Le matériau obtenu est alors brièvement broyé au mortier.

(ii) Le matériau issu de l'étape (i) est broyé à l'aide d'un broyeur à haute énergie de type impact SPEX 8000D avec les conditions suivantes : une masse environ égale à 9,0 g est placée dans chacun des deux mortiers avec trois billes (\varnothing 1x 11 mm, 2x 12,5 mm), avant d'être scellés et mis à broyer pour différents temps à une fréquence d'agitation de 17,5 Hz (1060 cycles·min⁻¹). Les mortiers et les billes utilisées sont en acier inoxydable. A la suite du broyage, les différentes fractions initialement du même lot de calcination sont réunies. Les échantillons issus de cette étape auront subi une

calcination de 3 heures à 400 °C (+2 °C·min⁻¹) sous air statique avant toute caractérisation ou test catalytique.

(iii) Le matériau issu de l'étape (ii) est broyé à l'aide d'un broyeur à basse énergie de type attrition Svevari Attritor System (UnionProcess) avec les conditions suivantes : une masse de ~55 g du matériau LaBO₃_HEBM obtenu est placée dans le bol du broyeur avec un nombre fixe de billes (ø 5 mm) et une petite quantité d'eau (0,4 mL·g⁻¹), puis mis à broyer pour différents temps à une vitesse de rotation de 450 rpm. Afin d'éviter toute élévation de température et l'évaporation du solvant (eau) lors de cette étape, le bol est réfrigéré à l'aide d'une circulation d'eau fraîche pour la durée totale du processus. Le matériel utilisé (bol, tige et billes) est en acier inoxydable. La suspension obtenue est ensuite récupérée avec le même type de solvant utilisé pour le broyage (~ 250 mL), puis séchée en étuve à 150 °C pour une nuit. Quelques échantillons sont également récupérés moyennant une quantité plus importante de solvant (~ 750 mL) et sont discriminés par l'ajout d'un astérisque (*) à leur nom. Les échantillons issus de cette étape auront subi une calcination de 3 heures à 400 °C (+2 °C·min⁻¹) sous air statique avant toute caractérisation ou test catalytique.

II.1.2. Oxydes mixtes substitués La_{1-x}A'_xCoO₃ (A' : Sr, Ce)

Les matériaux de formule La_{1-x}A'_xCoO₃ (A' : Sr, Ce) présentés dans les travaux ci-après ont été synthétisés de manière analogue aux matériaux LaBO₃ (B : Mn, Fe, Co) non substitués précédemment décrits, à l'exception de quelques points :

- Une quantité de lanthane (La₂O₃) est remplacée par une quantité équivalente de strontium (SrO ; stock Nanox inc., lot #M127587) ou de cérium (CeO₂ 99,9+ %, Atlantic Equipment Engineers) pour respecter la stœchiométrie.
- Le temps de broyage à haute énergie est fixé à 90 minutes.
- Le temps de broyage à basse énergie est fixé à 120 minutes.
- Le broyage à basse énergie et la récupération finale du matériau sont effectués avec de l'éthanol et non plus avec de l'eau. Cette décision a été motivée par la réactivité du strontium vis-à-vis de l'eau et afin de minimiser l'apparition d'éventuelles phases secondaires.

II.2. Caractérisation des matériaux

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique de caractérisation permettant la détection et l'identification des phases présentes dans un échantillon polycristallin.

L'irradiation d'un échantillon cristallin par un faisceau monochromatique de rayons X mène à une interaction rayonnement-matière dite de diffraction lorsque la longueur d'onde est du même ordre de longueur que l'espacement interatomique dans le cristal (**Figure II.2**).

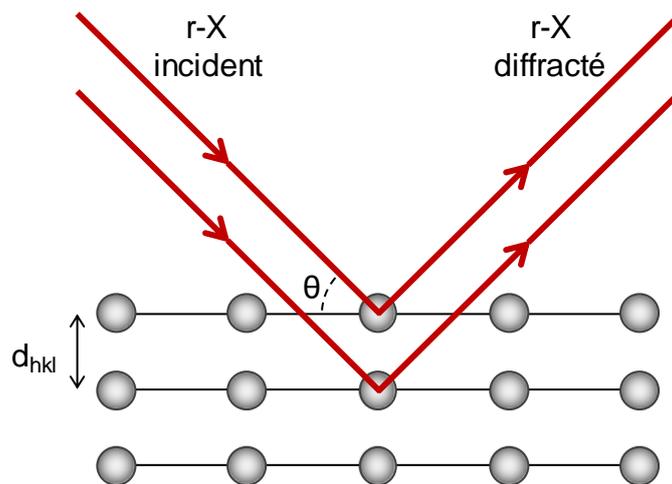


Figure II.2. Diffraction d'un faisceau de rayons X sur un matériau cristallin.

Cette interaction mène à deux possibilités : la perte du signal par interférences destructives ou l'obtention d'un signal par interférences constructives, lorsque la loi de Bragg est vérifiée (**éq. II.1**) :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad \text{éq. II.1}$$

- où d_{hkl} distance interréticulaire
 θ angle de Bragg
 n ordre de diffraction
 λ longueur d'onde du rayon incident

Irradier l'échantillon sur un intervalle θ suffisamment large mène à l'obtention d'un diffractogramme, comportant la série des pics de diffraction d'intensité relative- et à

une position- données, caractéristique d'une phase particulière. La comparaison du diffractogramme à une base de données (e.g. PDF) permet alors son identification.

La taille moyenne des cristallites peut être estimée à l'aide de l'équation de Scherrer :

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{éq. II.2}$$

- où D taille estimée des cristallites
 k Constante de Scherrer (fixée à ~0,9 pour une morphologie sphéroïdale)
 λ longueur d'onde du faisceau incident
 θ position du pic d'intérêt
 β largeur à mi-hauteur corrigée du pic d'intérêt

L'intensité et la proximité avec d'autres pics de diffraction sont des critères cruciaux dans le choix du pic d'intérêt. D'autre part, cette équation est valable pour des tailles de cristallites inférieures à 100 nm, néanmoins pour des cristallites de très faible dimension, la contribution de l'appareil sur l'élargissement des pics ne peut être négligée et doit être prise en compte :

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad \text{éq. II.3}$$

- β largeur à mi-hauteur corrigée du pic d'intérêt
 B largeur à mi-hauteur apparente du pic d'intérêt
 b correction de l'élargissement dû à l'appareil

II.2.1.1. A température ambiante

Les diffractogrammes ont été acquis à l'aide d'un diffractomètre Malvern Panalytical de modèle Aeris à l'université Laval et d'un diffractomètre Bruker de modèle D8 à l'université de Lille, en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$). Le domaine angulaire scanné est $2\theta = 10\text{--}80^\circ$, avec un incrément de $0,05^\circ$ et un temps de comptage de 1,0 seconde pour chaque position.

II.2.1.2. A haute température

En complément des analyses de réduction en température programmée (H₂-RTP) décrite plus bas, l'identification des phases obtenues lors du processus de réduction a été obtenue par l'acquisition de diffractogrammes à différentes températures d'un échantillon exposé à un flux réducteur. Les conditions appliquées ont été aussi proches des analyses DRX et RTP que possible. Les diffractogrammes ont été acquis à l'aide d'un diffractomètre Bruker de modèle D8 XRD900, équipé d'un détecteur rapide de type Lynxeye et d'une chambre réactive de type Anton Paar XRD900. L'échantillon est balayé par un flux 3%vol H₂/N₂ ayant un débit de 3,0 mL·min⁻¹. L'échantillon est chauffé de la température ambiante jusqu'à 800°C, avec une rampe de +10 °C·min⁻¹. Un diffractogramme est enregistré à chaque 100 °C et un plateau d'une durée de 5 minutes est respecté avant chaque acquisition afin de stabiliser l'échantillon. La radiation utilisée est la K α du cuivre ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$) et le domaine angulaire scanné est $2\theta = 10\text{--}80^\circ$, avec un incrément de $0,05^\circ$ et un temps de comptage de 1,0 seconde pour chaque position.

II.2.2. Physisorption d'azote

La méthode de synthèse décrite précédemment implique une étape de broyage haute énergie puis basse énergie, impactant la texture du matériau par la formation d'agrégats denses puis la réduction du niveau d'agrégat avec une augmentation de surface spécifique. Il est possible de décrire ces propriétés texturales à partir des courbes d'adsorption-désorption d'un gaz sonde (N₂ ici) à la surface d'un matériau, à basse température, en fonction de la pression appliquée. La courbe obtenue expérimentalement peut être classée dans différents groupes (**Figure II.3**), chacun correspondant à un matériau type présentant des propriétés texturales différentes [2].

Outre l'allure changeante des isothermes, on peut noter la présence d'une hystérésis sur les types IV(a) et V, présentant un retard à la désorption par rapport à l'adsorption causée par une condensation capillaire irréversible.

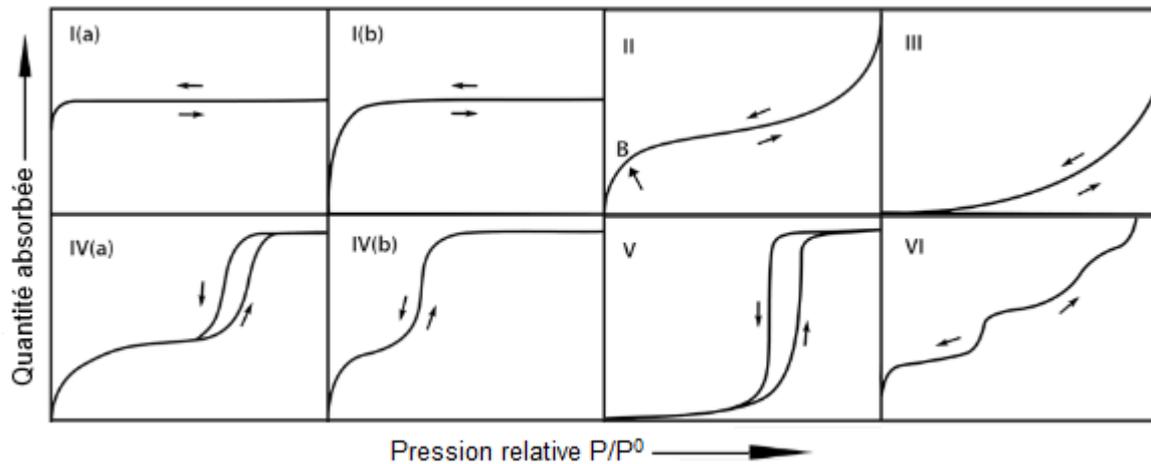


Figure II.3 Classification IUPAC des isothermes de physisorption.

L'exploitation de ces isothermes permet de d'obtenir une valeur de surface spécifique à l'aide de la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) (éq. II.4) et ce, pour de faibles pressions relatives P/P_0 afin de ne considérer la présence que d'une monocouche adsorbée [3] :

$$\frac{P/p_0}{n^{ads} (1 - P/p_0)} = \frac{1}{n_m^{ads} C} + \frac{C - 1}{n_m^{ads} C} * \frac{P}{P_0} \quad \text{éq. II.4}$$

où n^{ads} quantité de gaz adsorbé

n_m^{ads} quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche à la surface

C constante BET rendant compte de l'interaction sonde-surface

P pression du gaz sonde

P_0 pression d'équilibre liquide-vapeur du gaz sonde à $T = -196 \text{ °C}$

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil Micromeritics de modèle Tristar II 3020. Une masse connue de matériau est dégazée à une température de 150 °C sous flux d'azote (université Laval) ou sous vide (l'université de Lille) pour une durée de 6 heures. Les isothermes sont enregistrées à une température de -196 °C et la surface spécifique du matériau est déterminée par méthode BET à partir de la section de la branche d'adsorption correspondante à des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0.05 et 0.30.

II.2.3. Microscopie électronique

II.2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

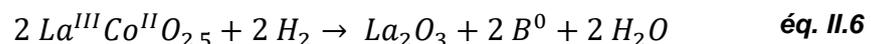
Les clichés de microscopie à balayage ont été acquis à l'aide d'un microscope JEOL de modèle JSM 5300, équipé d'un module EDXS permettant la quantification élémentaire. La préparation des échantillons consiste en la déposition de quelques grains à la surface d'un ruban adhésif de carbone puis à leur métallisation au chrome afin de réduire un éventuel effet de charge.

II.2.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les clichés de microscopie à transmission ont été acquis à l'aide d'un microscope FEI Tecnai G2-20, équipé d'une source LaB₆ donnant accès à un faisceau d'électrons avec une tension d'accélération de 200 kV. Les échantillons ont été déposés à sec sur une grille de cuivre sans autre traitement.

II.2.4. Réduction en température programmée (H₂-RTP)

Les propriétés RedOx d'un matériau peuvent être évaluées par réduction en température programmée ou H₂-RTP. En effet, en exposant un oxyde métallique à un gradient de température sous conditions réductrices, il est possible de décrire la température à laquelle interviennent les différentes étapes de réduction des espèces réductibles présentes dans le matériau, la cinétique de réduction, ainsi que leur degré d'oxydation moyen (DOM). Dans le cas de matériaux perovskites LaBO₃, une réduction en deux étapes est généralement admise :



Afin d'obtenir des profils de réduction détaillés, il est nécessaire d'optimiser les conditions expérimentales [4] [5]. Pour ce faire, les paramètres P (s) et K (°C) peuvent être déterminés d'après les équations suivantes :

$$K = \frac{S_0}{V \cdot C_0} (55 < K < 150) \quad \text{éq. II.7}$$

$$P = K \cdot D \quad (20 < P < 50) \quad \text{éq. II.8}$$

- où S_0 quantité initiale d'espèce réductible
 V débit
 C_0 fraction de gaz actif (H_2 ici)
 D rampe de montée en température

Les courbes H_2 -RTP ont été enregistrées sur un appareil Micromeritics de modèle AutoChem II 2920 chemisorption analyzer. Une masse de matériau égale à ~40 mg est insérée dans un réacteur tubulaire en quartz et traité 30 minutes à une température de 400 °C (+10 °C·min⁻¹) sous air synthétique, puis purgé sous gaz inerte (Ar) le temps de la redescente à température ambiante. Le matériau est alors mis au contact d'un mélange 5 %vol. H_2/N_2 de débit 50 mL·min⁻¹, et est chauffé de 40 °C à 1000 °C avec une rampe de +10 °C·min⁻¹ (correspondant à des paramètres K et P respectivement de 88 s et 15 °C).

II.2.5. Désorption en température programmée (O_2 -DTP)

De manière analogue à la H_2 -RTP, la thermodesorption d'oxygène permet d'obtenir de précieuses informations sur les propriétés RedOx d'un matériau de type oxyde métallique. Il est ainsi possible de quantifier et caractériser les différents types d'oxygènes disponibles à partir du matériau, en fonction de la température.

Les courbes O_2 -DTP ont été enregistrées sur un appareil Micromeritics de modèle AutoChem II 2920 chemisorption analyzer. Une masse de catalyseur égale à ~100 mg est insérée dans un réacteur tubulaire en quartz et calcinée sous 20 mL·min⁻¹ d'air synthétique à 400 °C (+10 °C·min⁻¹) pour 2 heures. Une fois refroidi, le matériau est purgé sous gaz inerte (He, 30 mL·min⁻¹) pour une durée de 40 minutes. Le matériau est alors balayé par un flux de gaz inerte (He, 30 mL·min⁻¹) et chauffé de température ambiante à 1000 °C (+10 °C·min⁻¹). Le flux est analysé en sortie de montage *via* un détecteur TCD et un spectromètre de masse ($m/z = 32$, O_2 ; $m/z = 18$, H_2O ; $m/z = 28$, N_2 ; $m/z = 44$, CO_2).

II.2.6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X permet l'analyse de l'extrême surface, sur une profondeur comprise entre 1 et 10 nm, pour l'obtention d'informations telles que la quantification relative d'éléments chimiques et leur spéciation. La méthode repose sur l'effet photoélectrique résultant de l'interaction d'un photon avec le nuage électronique d'un atome. Lors de cette interaction, le photon incident est absorbé, cédant la totalité de son énergie à un électron, lequel se trouve éjecté avec une certaine énergie cinétique. Le bilan peut être écrit comme suit :

$$h\nu = E_{\ell} + E_c + \Phi \quad \text{éq. II.9}$$

où $h\nu$ énergie des photons incidents
 E_{ℓ} énergie de liaison
 E_c énergie cinétique
 Φ fonction de travail (quelques eV)

Les quantités $h\nu$ et Φ étant connues, la mesure de l'énergie cinétique E_c permet de remonter à l'énergie de liaison E_{ℓ} , laquelle est caractéristique de l'atome et de l'orbitale de cœur concernés.

Il est par ailleurs possible d'estimer le degré d'oxydation moyen (DOM) du manganèse par une analyse du photopic Mn 3s. En effet, celui-ci apparaît sous la forme inhabituelle d'un doublet dû au couplage d'un électron 3s non ionisé avec les électrons 3d de la bande de valence [6]. V. R. Galakhov *et al.* [7] ont mis en évidence une corrélation entre l'espacement des deux composantes Mn 3s (ΔE) et le degré d'oxydation moyen du manganèse via la relation empirique suivante :

$$DOM(Mn) = 8,956 - 1,126 \Delta E \quad \text{éq. II.10}$$

Les analyses de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ont été acquies sur un appareil Kratos AXIS Ultra DLD, en utilisant la radiation $K\alpha$ de l'aluminium (1487 eV). Le traitement des spectres est fait à l'aide du logiciel CasaXPS, après correction d'un éventuel décalage en énergie par rapport au photopic C 1s fixé à 284.8 eV.

II.2.7. Spectrométrie d'émission atomique (ICP-OES)

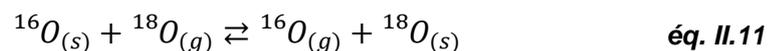
La spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif (Inductive Couple Plasma-Optical Emission Spectroscopy ; ICP-OES) permet une analyse élémentaire particulièrement efficace, avec une limite de détection de l'ordre du ppm, d'échantillons minéraux. Cette technique est particulièrement utile afin de détecter une éventuelle contamination au fer induite par le matériel en acier utilisé lors des différents broyages (e.g. HEBM, LEBM).

L'échantillon à analyser, préalablement mis en solution, est nébulisé au sein d'une torche plasma pour y être ionisé. En retournant à son état fondamental, les différents éléments émettent un photon de longueur d'onde qui leur est caractéristique, avec une intensité directement proportionnelle à leur concentration au sein de la solution. La comparaison avec des tables d'identification et les résultats de solutions étalons, analysées dans les mêmes conditions, permettent d'obtenir la composition de l'échantillon de départ.

Les analyses élémentaires par ICP-OES ont été effectuées à l'aide d'un appareil Agilent 5110. L'échantillon est minéralisé en milieu acide adéquat à chaud (HNO₃ ou eau régale) pendant 12 heures. La solution obtenue est filtrée à 0,45µm puis diluée avec un facteur de 1/50^e dans une solution légèrement acide (HNO₃ 2%).

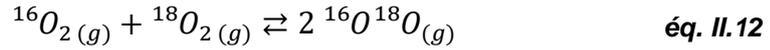
II.2.8. Echange Isotopique de l'oxygène (¹⁶O/¹⁸O)

La technique d'échange isotopique permet d'observer l'interaction entre une molécule marquée, au sein d'un gaz vecteur, avec un solide tel que :

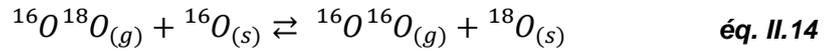
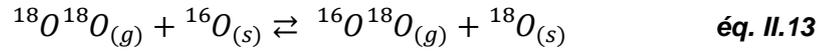


Le principal bénéfice étant l'extraction d'informations sur la mobilité et la réactivité des atomes du solide (oxygènes d'un oxyde métallique ici). Trois mécanismes peuvent être rencontrés lors de la réaction d'échange isotopique :

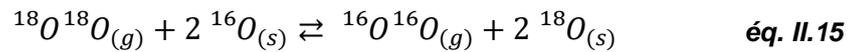
- (i) L'homoéchange correspondant à une réaction d'équilibrage au sein de la phase gazeuse, par adsorption-désorption des molécules marquées et non marquées à la surface du catalyseur. Il n'y a alors aucune participation de l'oxygène du solide et les fractions d'oxygène ¹⁶O et ¹⁸O ne varient pas.



- (ii) L'hétéroéchange simple lors duquel l'échange d'un oxygène du solide est échangé avec un oxygène de la phase gazeuse (participation du solide) :



- (iii) L'hétéroéchange multiple durant lequel deux atomes d'oxygène du solide sont simultanément échangés avec l'oxygène marqué de la phase gazeuse :



La vitesse d'échange entre le solide et la phase gaz est estimée à partir de l'équation suivante :

$$v_e^t = -N_g \frac{d\alpha_g}{dt} = -N_g \left(2 \frac{dP_{^{18}\text{O}_2}}{dt} + \frac{dP_{^{18}\text{O}^{16}\text{O}}}{dt} \right) \quad \text{éq. II.16}$$

où v_g^t vitesse d'échange

N_g nombre total d'atomes marqués dans la phase gaz

α_g pression partielle des atomes marqués en phase gaz

Le calcul à $t=0$ permettra l'obtention de la vitesse d'échange entre la surface du matériau et le milieu alors que le calcul à un temps d'échange plus important permettra l'estimation de la vitesse d'échange entre la structure du matériau et le milieu.

Les réactions d'échange isotopique en oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) ont été faites au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (IC2MP, université de Poitiers) avec la collaboration de M. Bion, Nicolas, à l'aide du bâti schématisé ci-dessous (**Figure II.4.**).

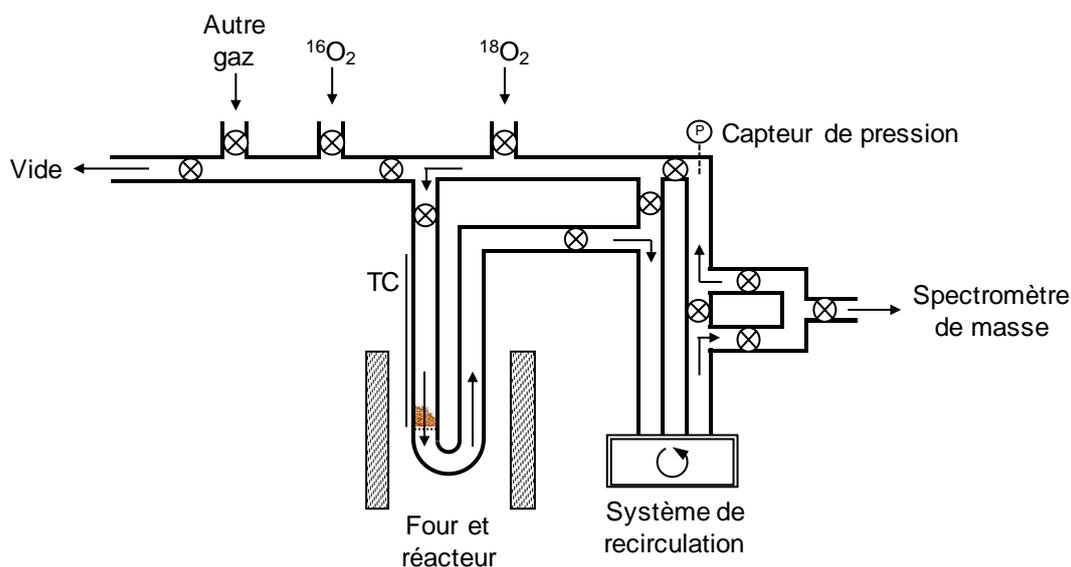
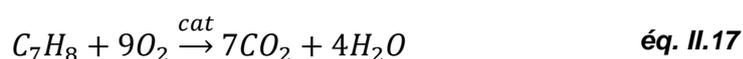


Figure II.4. Schéma du bâti utilisé pour les tests d'échange isotopique.

Une masse de ~20 mg de catalyseur est placée dans un microréacteur en quartz. Le catalyseur est calciné à 400 °C (+10 °C·min⁻¹) durant 1 heure sous flux d'oxygène ¹⁶O pur (50 mL·min⁻¹), avant d'être dégazé sous vide durant 30 minutes à une température fixe de 400 °C. Une fois le système stabilisé, une pression de ~55 mbar d'oxygène ¹⁸O₂ est appliquée et le suivi des pressions partielles est effectué par spectrométrie de masse pour les valeurs 32 (¹⁶O₂), 34 (¹⁸O¹⁶O), 36 (¹⁸O₂) ainsi que 28 (N₂), ce dernier permettant de détecter d'éventuelles fuites.

II.3. Évaluation des performances catalytiques

Les propriétés catalytiques des matériaux synthésés dans les travaux présentés ici ont été évaluées vis-à-vis de l'oxydation totale du toluène :



II.3.1. Bâti de catalyse

Le bâti présenté ci-dessous (**Figure II.5**) a été utilisé pour réaliser les différents tests catalytiques. Celui-ci est composé d'un four programmable à distance, d'un boîtier dédié à la génération du flux réactionnel par nébulisation de toluène liquide (laboratoire Verbièse, pureté 99,6%) dans un flux d'air et d'un chromatographe en phase gaz (SRA, modèle R3000) pour l'analyse des différents flux. Le bâti est alimenté en gaz avec des

cylindres d'air synthétique α_1 et d'hélium α_2 . L'ensemble des éléments énumérés précédemment sont reliés par des tubulures $\frac{1}{8}$ " en acier inoxydable, chauffées de manière homogène à une température de 70-80 °C afin d'éviter toute condensation. Le suivi et l'acquisition en temps réel de la température est rendu possible via la μ GC et l'insertion d'un thermocouple dans le four, positionné contre la paroi du réacteur et au niveau du lit catalytique.

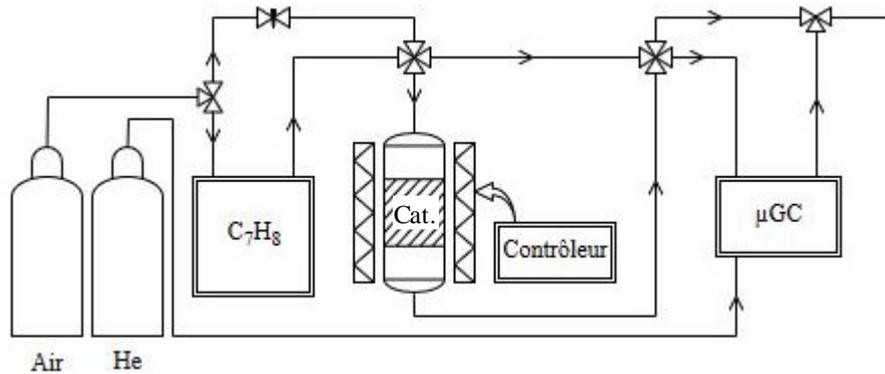


Figure II.5 Schéma du bâti utilisé pour les tests catalytiques.

Le boîtier dédié à la génération du flux réactionnel (**Figure II.6**) permet la formation d'un mélange gazeux au débit total et de concentration en toluène constants.

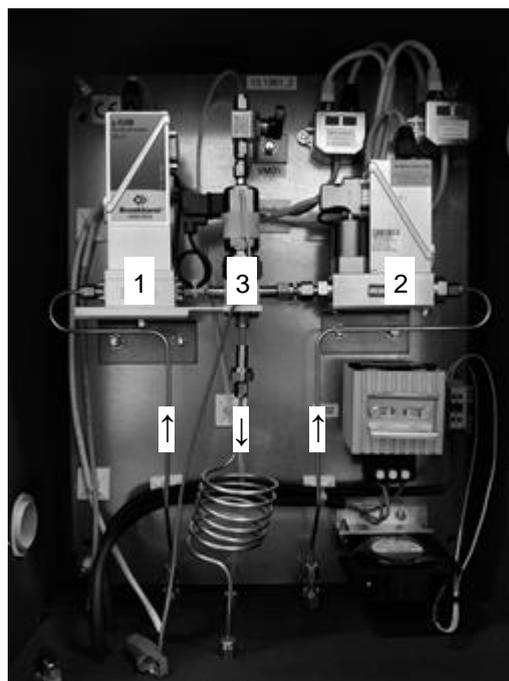


Figure II.6. Photographie du boîtier de génération du flux réactionnel. 1, débitmètre liquide ; 2, débitmètre gazeux (air) ; 3, mélangeur.

Le boîtier est thermostaté à $T = 42\text{ °C}$ et composé des éléments suivants : un module CEM (Controlled Evaporation and Mixing) Bronkhorst alimenté en air synthétique α_1 par un contrôleur gazeux de modèle F-201CV et en toluène par un contrôleur liquide de modèle μ -Flow, connecté à un réservoir arrière mis sous pression et contenant le toluène liquide. Les modules sont pilotés à distance par ordinateur à l'aide du logiciel FlowView. Une quantité de toluène liquide correspondante à la concentration désirée est alors nébulisée au sein du flux d'air et envoyé vers le bâti de catalyse.

Un second boîtier, identique en tout point au précédent, est disponible avec le réservoir arrière ayant été préalablement rempli avec de l'eau déionisée. L'utilisation de ce boîtier permet d'influencer l'humidité du flux réactionnel envoyé vers le bâti de catalyse.

Le chromatographe utilisé comprend deux colonnes capillaires permettant la séparation des différents composés chimiques présents dans les effluents gazeux :

- (i) Une colonne Agilent de type « Stabilwax » (réf. G2801-60534 ; Stabilwax, 10 m, ID = 0,25 mm, 0,25 μm), dédiée aux BTEX et l'eau. La colonne est chauffée à $T = 70\text{ °C}$ et balayée par un flux d'hélium sous pression (25 PSI).
- (ii) Une colonne Agilent de type « Special » (réf. G2801-61111 ; carboplot P7, 10 m, ID = 0,32 mm, 15 μm), dédiée au monoxyde et dioxyde de carbone. La colonne est chauffée à $T = 120\text{ °C}$ et balayée par un flux d'hélium sous pression (32 PSI)

Le module d'injection est maintenu à une température constante de 90 °C . Le temps d'échantillonnage, d'injection et d'analyse sont respectivement fixés à 20 s, 50 ms et 300 s. Enfin, le chromatographe est équipé d'un détecteur TCD pour chacune des deux colonnes citées précédemment.

II.3.2. Tests catalytiques

Dans un premier temps, les courbes de conversion du toluène en CO_2 en fonction de la température sont acquises. Pour ce faire, une masse de catalyseur égale à $\sim 200\text{ mg}$ est insérée dans un réacteur en verre borosilicaté à lit fixe (porosité 3). Après avoir positionné le réacteur dans le four, celui-ci est chauffé de température ambiante à 330 °C avec une rampe de $+2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous un flux d'air synthétique α_1 , puis la température est maintenue à 330 °C pour 30 minutes toujours sous flux d'air α_1 . Le flux d'air est ensuite remplacé par le flux réactionnel composé de 1000 ppmv de

toluène dilué dans un flux d'air synthétique α_1 à $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les conditions décrites correspondent à une WHSV de $30\,000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. Le four est alors refroidi avec une rampe constante de $-0.5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. en gardant le flux réactionnel constant en entrée de réacteur.

La répétabilité de ces expériences a préalablement été évaluée en effectuant trois fois l'expérience sur un même échantillon représentatif, suivant les conditions décrites précédemment. Les courbes de conversion du toluène en CO_2 en fonction de la température obtenues n'ont montré qu'un faible décalage les unes par rapport aux autres, de l'ordre de $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, sur l'ensemble de la plage de température.

Une seconde série d'expériences a été menée sur certains catalyseurs dans le but d'évaluer leur stabilité dans le temps en conditions réactionnelles. Pour ce faire, la procédure précédente est répétée à la différence que la température est maintenue constante à une valeur décidée préalablement et ce, pour une durée de 70 heures. Suite à cette période, le catalyseur est refroidi doucement jusqu'à température ambiante en maintenant le flux réactionnel. Afin de quantifier la résistance à la désactivation du catalyseur, le coefficient a_{xxx} (où XXX représente la température) est défini comme le rapport de la conversion à 70 heures de réaction par rapport à la valeur initiale. La conversion du toluène en CO_2 et le coefficient de résistance à la désactivation sont donnés par :

$$\text{Conversion (\%)} = 100 \frac{[\text{CO}_2]_{\text{sortie}}}{7[\text{C}_7\text{H}_8]_{\text{entrée}}} \quad \text{éq. II.18}$$

$$a_{xxx} (-) = \frac{\text{Conversion (t = 0)}}{\text{Conversion (t = 70h)}} \quad \text{éq. II.19}$$

Les réactions catalytiques en présence d'eau ont été effectuées en injectant une quantité d'eau équivalente à une humidité relative déterminée à 20°C ($\text{RH}_{20^\circ\text{C}}$) égale à 25, 50 et 75 % dans le flux réactionnel et en gardant identique le reste des conditions réactionnelles.

Une humidité relative à 20°C de 25, 50 et 75 % correspond respectivement à une quantité d'eau de 27,9, 56,1 et 84,7 $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$ injectée dans $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de flux réactionnel total.

Références :

1. S. Laassiri, D. Duprez, S. Royer, H. Alamdari, "Solvent free synthesis of nanocrystalline hexaaluminate-type mixed oxides with high specific surface areas for CO oxidation reaction". *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1124-1127. DOI : 10.1039/C1CY00211B
2. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)". *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051-1069. DOI : 10.1515/pac-2014-1117
3. F. Rouquerol, J. Rouquerol, I. Beurroies, P. Llewellyn, Renaud Denoyel, "Texture des matériaux divisés- Aire spécifique des matériaux pulvérulents ou nanoporeux", *Techniques de l'ingénieur Surfaces et structures fonctionnelles*, **2017**, P1050v4
4. D. A.M. Monti, A. Baiker, "Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters", *J. Catal.* **1983**, *83*, 323-335. DOI : 10.1016/0021-9517(83)90058-1
5. P. Malet, A. Caballero, "The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 2369-2375. DOI : 10.1039/F19888402369
6. P.S. Bagus, R. Broer, E.S. Ilton, "A new near degeneracy effect for photoemission in transition metals". *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *94*, 150–154. DOI : 10.1016/j.cplett.2004.06.120
7. V.R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N.A. Ovechkina, E.Z. Kurmaev, N.I. Lobachevskaya, Y.M. Mukovskii, J. Mitchell, D.L. Ederer, "Mn exchange splitting in mixed-valence manganites". *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 113102. DOI : 10.1103/PhysRevB.65.113102

Chapitre III : Reactive Ginding Synthesis of LaBO_3 (B: Mn, Fe) Perovskites; Properties for Toluene Total Oxidation

Les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans la revue scientifique *Catalysts* lors d'une édition spéciale « Catalysis by Metals on Perovskite-Type Oxides » :

B. Heidinger, S. Royer, H. Alamdari, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, "Reactive Grinding Synthesis of LaBO_3 (B: Mn, Fe) Perovskite; Properties for Toluene Total Oxidation" *Catalysts* **2019**, 9(8), 633.
DOI: 10.3390/catal9080633

III.1. Introduction :

Ce premier chapitre est dédié à l'étude de l'impact du broyage réactif sur les propriétés des matériaux $\text{LaMnO}_{3,15}$ et LaFeO_3 de structure pérovskite. Le choix de ces deux compositions a été guidé par les bonnes performances catalytiques exhibées par le couple $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ stabilisé dans la structure $\text{LaMnO}_{3,15}$ et la stabilité importante du composé LaFeO_3 , bien que moins actif et donc moins étudié. Les matériaux ABO_3 de structure pérovskite sont reconnus comme ayant des propriétés physiques et chimiques grandement impactées par (i) leur composition et (ii) la méthode de synthèse employée. Le broyage réactif, couramment utilisé en métallurgie, est peu représenté pour la synthèse de catalyseurs en comparaison des méthodes conventionnelles. La séquence proposée (Chapitre II) est censée permettre l'obtention de matériaux aux propriétés adéquates à une application catalytique à partir d'une étape de synthèse à haute température puis deux étapes successives de texturation par broyage. L'évolution des propriétés structurales, texturales et chimiques des matériaux au cours des différentes étapes de la séquence seront décrites ici, ainsi que leur impact sur les propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction d'oxydation totale du toluène.

III.2. Méthodologie :

Les matériaux $\text{LaMnO}_{3,15}$ et LaFeO_3 ont été synthétisés par broyage réactif suivant la méthode décrite à la section 1.1. du chapitre II. Les matériaux issus des étapes céramique, broyage à haute énergie et broyage à basse énergie sont respectivement notés LaB_SSR, LaB_HEBM et LaB_LEBM, où B représente le manganèse ou le fer. Leurs propriétés physiques et chimiques ont été caractérisées par DRX, MEB, MET, Physisorption d'azote, SPX, H_2 -RTP (sections 2.1.–2.8. du chapitre II) et les propriétés catalytiques sur le court et le long terme ont été évaluées (section 3.2. du chapitre II).

III.3. Article

III.3.1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are responsible of important environmental and health issues such as greenhouse gas effect, tropospheric ozone accumulation or CMR (carcinogenic, mutagenic or reprotoxic) behavior on animals and human beings. Those chemicals are generated from both natural and anthropogenic sources, the latter being the most significant. Industry is a major contributor to the VOC emissions, with a huge consumption of chemicals, especially benzene, toluene and xylene (BTX) mainly used as precursors or organic solvents [1,2]. Toluene is, for example, a potential CMR and has consequent greenhouse power [3,4]. Professional exposure limits have been set up to protect workers with respectively 50 and 100 ppmv values for the long- and short-term exposition for the European Union [5]. Over the last two last decades, VOC emissions have been highly reduced to fit the stringent environmental regulations [2,6]. While chemical substitution has to be privileged, this alternative is difficult to adapt to industrial processes which are already well-optimized. Then, catalytic oxidation processes as a post-treatment solution, play a major role in VOC emissions control with attractive characteristics: limited energy consumption as well as complete and selective elimination of pollutants. Supported noble metal catalysts are active catalysts even at low temperature [7] but they generally suffer from a deactivation over time by poisoning [8,9]. Increasing the cost and rarefication of these resources limit their wide use [10]. Alternatives to noble metal catalysts are transition metal oxides, being of lower cost and some of them showing interesting catalytic performances in oxidation reactions [11,12]. Among them are perovskites-like mixed oxides, commonly described by the general formula ABO_3 where A is an alkaline, an alkaline earth or a rare-earth cation and B is a transition metal. With numerous possible A and B associations, properties of perovskite-like materials can be fine-tuned regarding the targeted application [13–15]. Properties of perovskites are closely related to their synthesis method [16–18]. Parameters being identified as crucial are specific surface area (SSA), crystal domain size and transition metal surface accessibility, all parameters having an effect on cation reducibility and then on catalytic activity. Among the different compositions, $LaMnO_{3.15}$ and $LaFeO_3$ are of particular interest. $LaMnO_{3.15}$ shows excellent catalytic performances related to Mn^{IV}/Mn^{III} mixed valence stabilized

in the structure (charge neutrality being reached with cationic vacancies). Considering a lower reducibility of the iron cations in the crystal (leading to a lower activity than those of the Co- and Mn-counterparts), LaFeO₃ is far less studied, except for high temperature application due to its good stability [14].

As the important parameter that directly impacts the catalytic activity is the specific surface area. While solid state reaction route produces material with low specific surface area, not ideal in view of a catalytic application, solution-mediated synthesis routes give access to materials with better textural properties, but they can hardly be considered as a sustainable solution because of the consumption of solvent. On the other hand, reactive grinding (RG) is a common approach used in metallurgy that shows attractive features such as flexibility, low temperature, atmospheric pressure, no use of solvents (or in a small amount) [19,20]. Reactive grinding has then already been proved to be efficient to produce catalysts such as MnO₂, several hexaaluminates and perovskites [21–24]. In this work, nanocrystalline LaMnO₃ and LaFeO₃ perovskites-type mixed oxides, exhibiting high specific surface areas, are obtained by a three-step reactive grinding synthesis. The selected synthesis sequence consists in: (1) a solid-state reaction step, starting with selected single oxides to obtain the perovskite phase, (2) the structural modification (crystal size decrease) with high-energy ball milling (HEBM) step, and finally, (3) a low-energy ball milling (LEBM) for surface area development. Solids are characterized at each step of the synthesis, and catalytic performances as well as stability behavior of LaMnO_{3.15} and LaFeO₃, are reported for the toluene total oxidation reaction.

III.3.2. Results and discussion

III.3.2.1. Physico-Chemical Characterization

III.3.2.1.1. Structural Properties Evolution upon Grinding

X-ray diffractograms obtained for LaMnO_{3.15} and LaFeO₃ materials, after each step of the synthesis, are shown in **Figure III.1**. In the case of LaMnO_{3.15}, after solid state synthesis step (LaMn_SSR), intense and narrow diffraction peaks that match with the LaMnO_{3.15} reference pattern (PDF#50-0298) of rhombohedral structure are observed. In addition to the main perovskite phase, weak remaining peaks ($2\theta = 26.2^\circ, 27.9^\circ, 29.2^\circ, 29.9^\circ, 36.1^\circ, 39.6^\circ, 46.1^\circ, 55.5^\circ$ or 59.9°) are also observed. These reflections

are associated to unreacted oxide precursors and derived phases: La_2O_3 (PDF#74-2430), $\text{La}(\text{OH})_3$ (PDF#36-1481) and Mn_3O_4 (PDF#18-0803). However, these reflections, weak in intensity, suggest that most of the material consists in crystalline perovskite. After the high energy ball milling step, diffractogram recorded for LaMn_HEBM shows the comparable reflections, nonetheless the peaks are less intense and broadened. In addition, the peaks associated to the unreacted phases disappeared. This kind of evolution was already reported in previous works [22,25], and corresponds to a significant decrease of the coherent crystal domain. After the second step of grinding, namely low energy ball milling (LEBM performed in wet conditions), the obtained diffractograms are very similar to that obtained for the LaMn_HEBM sample. No significant evolution, neither for the phase detected nor the intensity/width of the reflection, can be observed. Comparable evolution of the Fe-containing perovskite diffractograms with the synthesis step is observed. Initially, LaFe_SSR displays LaFeO_3 perovskite-type phase (PDF#37-1493, Orthorhombic crystal structure) in addition to $\text{La}(\text{OH})_3$ (peaks at $2\theta = 27.4^\circ, 28^\circ$, PDF#36-1481) and Fe_2O_3 (peaks at $2\theta = 33.2^\circ, 35.6^\circ$, PDF#33-1481) impurity phases. After the HEBM step, perovskite reflection broadening is observed, in addition to the disappearance of reflections ascribed to unreacted phases, and finally, after LEBM step, a comparable diffractogram to that obtained previously is obtained.

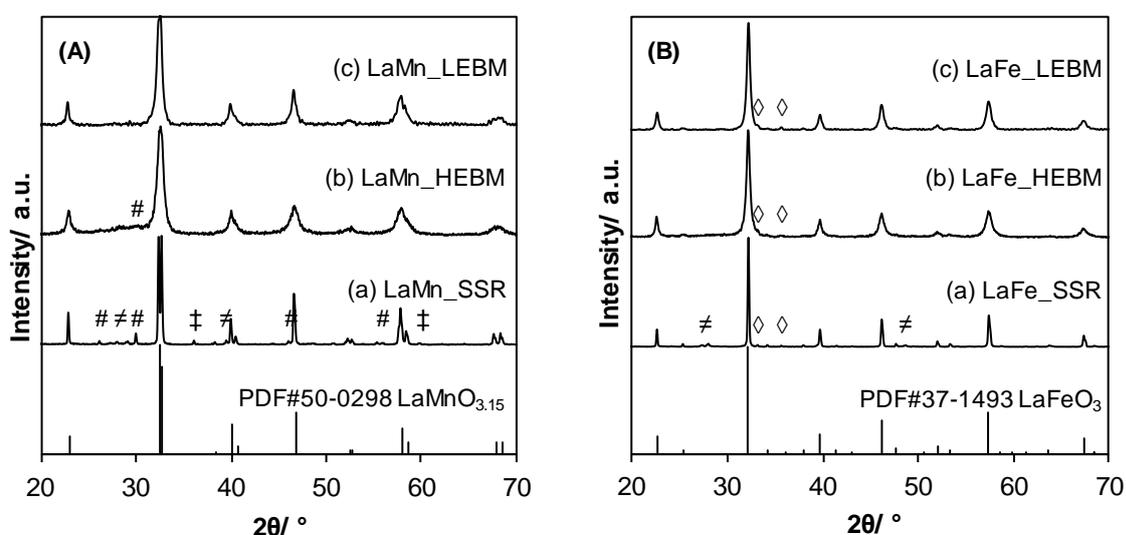


Figure III.1. Diffractograms obtained for $\text{LaMnO}_{3.15}$ (A) and LaFeO_3 (B) after each synthesis step. SSR: solid state reaction, HEBM: high-energy ball milling, LEBM: low-energy ball milling. Bottom of the figure: vertical bars are for cited JCPDS reference. #, La_2O_3 ; ‡, Mn_3O_4 ; ≠, $\text{La}(\text{OH})_3$; ◇, Fe_2O_3 .

Crystal domain sizes were estimated using the Scherrer equation after correction for instrumental broadening. The obtained values are summarized in **Table III.1**. Starting with micrometric crystals for the SSR-derived materials the crystal size drops down to a value in the size range of 14 to 22 nm depending on the perovskite composition and milling step. In that respect, the HEBM step induced a significant decrease of the crystal size attesting in that way that the energy transferred by the grinding induces a particle breakage. On the contrary, no significant modification of the crystal domain size could be observed after LEBM showing that this low-energetic wet milling process precludes additional decrease of the crystals. Interestingly, the B-metal nature did not have a significantly impact on the final crystal domain size which ranged in the 15–20 nm interval in line with a previous work reported in the case of Mn-containing perovskites [22] and slightly above the values reported by Gashdi *et al.* [25] for $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ (11–13 nm). However, in this last reference, the authors did not calcine their materials for characterization and application purpose that can explain the slightly lower reported values.

Table III.1. Structural, textural properties and elemental composition obtained for $\text{LaMnO}_{3.15}$ and LaFeO_3 after each synthesis step.

Sample	XRD Phase	D_{cryst} (nm)	SSA ² ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Fe cont. ³ (at.%)
LaMn_SSR	P, La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, Mn_3O_4	>500 ¹	1.0	0.0
LaMn_HEBM	P, La_2O_3	14	3.5	0.7
LaMn_LEBM	P	16	9.9	2.9
LaFe_SSR	P, $\text{La}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3	>500 ¹	1.6	–
LaFe_HEBM	P, Fe_2O_3	17	3.4	–
LaFe_LEBM	P, Fe_2O_3	22	18.8	–

P: perovskite, TM: transition metal; ¹ estimated by SEM; ² SSA: specific surface area; ³ measured by X-ray fluorescence spectroscopy.

III.3.2.1.2. Textural Properties Evolution upon Grinding

N_2 -adsorption/desorption isotherms over LaFe based samples are presented in **Figure III.2**. The curves exhibit the same pattern of a type II isotherm, regardless of the material composition and this isotherm shape is characteristic of materials displaying no significant porosity and the sharp N_2 adsorption occurring at P/P_0 above 0.8 is characteristic of external aggregate/particle porosity [26]. The amount of adsorbed N_2

for the SSR material (shown for LaFeO_3 , Figure III.2) is very low, demonstrating a limited pore volume. After the high-energy ball milling step, an increase of adsorbed N_2 was observed but total volume adsorbed remained relatively low. The impact of the LEBM step on the total N_2 volume adsorbed was more noticeable, as observed in Figure III.2, showing that this step will impact the global porosity of the material, even if it was previously observed to have a very limited effect on the crystal domain size (Figure III.1 and Table III.1). As expected, the SSR materials, obtained at high crystallization temperature, displayed very limited surface areas (Table III.1, ranging from 1.0 to $1.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). This low surface area was directly related to the large crystal domain size displayed by the material (Table III.1). After the HEBM step, leading to a significant decrease of the crystal domain size, the surface area slightly increased to $3.5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1} \pm 0.1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ for LaTM_HEBM , samples. Interestingly, the significant decrease of the crystal size did not promote the SSA of the samples as expected for an increase of the external surface due to non-interacting low size crystallites. Indeed, taking into account a LaFeO_3 having a mean crystallite size of spherical-shape amounting to 17 nm and a density of 6.65 a theoretical SSA of $53.1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ was expected. The large discrepancy between the experimental surface area ($3.4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ of accessible surface to N_2) and the theoretical one indicated the formation of nanoparticle agglomerates displaying very limited porosity. After LEBM, a significant increase of the SSA was observed despite the absence of crystal domain size evolution during the milling. Then, LaFe_LEBM displayed a surface area of $18.8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ five time larger than the parent one. Such evolution demonstrated that the LEBM is acting mostly on the morphology of the aggregates present in the material. Two phenomena can be the origin of the SSA increase: (i) the decrease of the agglomerate size (deagglomeration process), (ii) formation/stabilization of a new porosity in the formed agglomerates [21,27]. However, it is very difficult to conclude on the impact of each phenomenon on the total surface increase, based only on N_2 physisorption results.

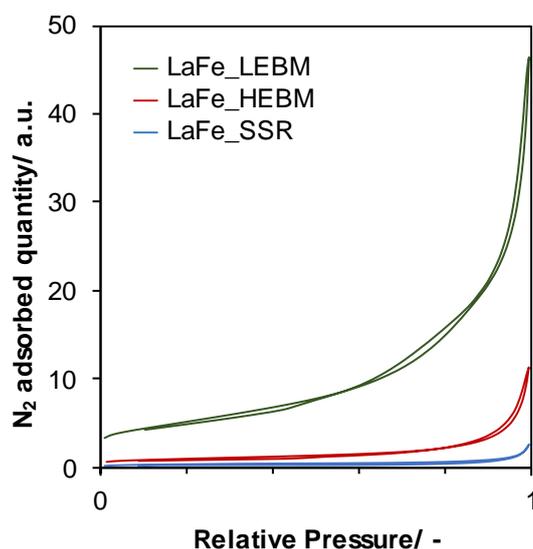


Figure III.2. N_2 -Physisorption isotherms recorded for $LaFeO_3$ samples after each step of synthesis.

III.3.2.1.3. Morphology Evolution upon Grinding

Evolution of the morphology of the LaTM perovskite after each synthesis step was observed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). It should be noted that similar observations hold whatever TM is concerned. As an example, the corresponding SEM images for LaMn based samples are given in **Figure III.3a–c**. The SSR sample, synthesized at high temperature (1100 °C), exhibited large hexagonal particles of different sizes, most of them being above 500 nm large and agglomerated. After HEBM, the morphology of the material consisted in small particles aggregated into large objects of about one micron in size. Then, the HEBM step allowed us to reduce the elementary crystallite size, which was consistent with the observed evolution from X-ray diffraction (XRD) analysis.

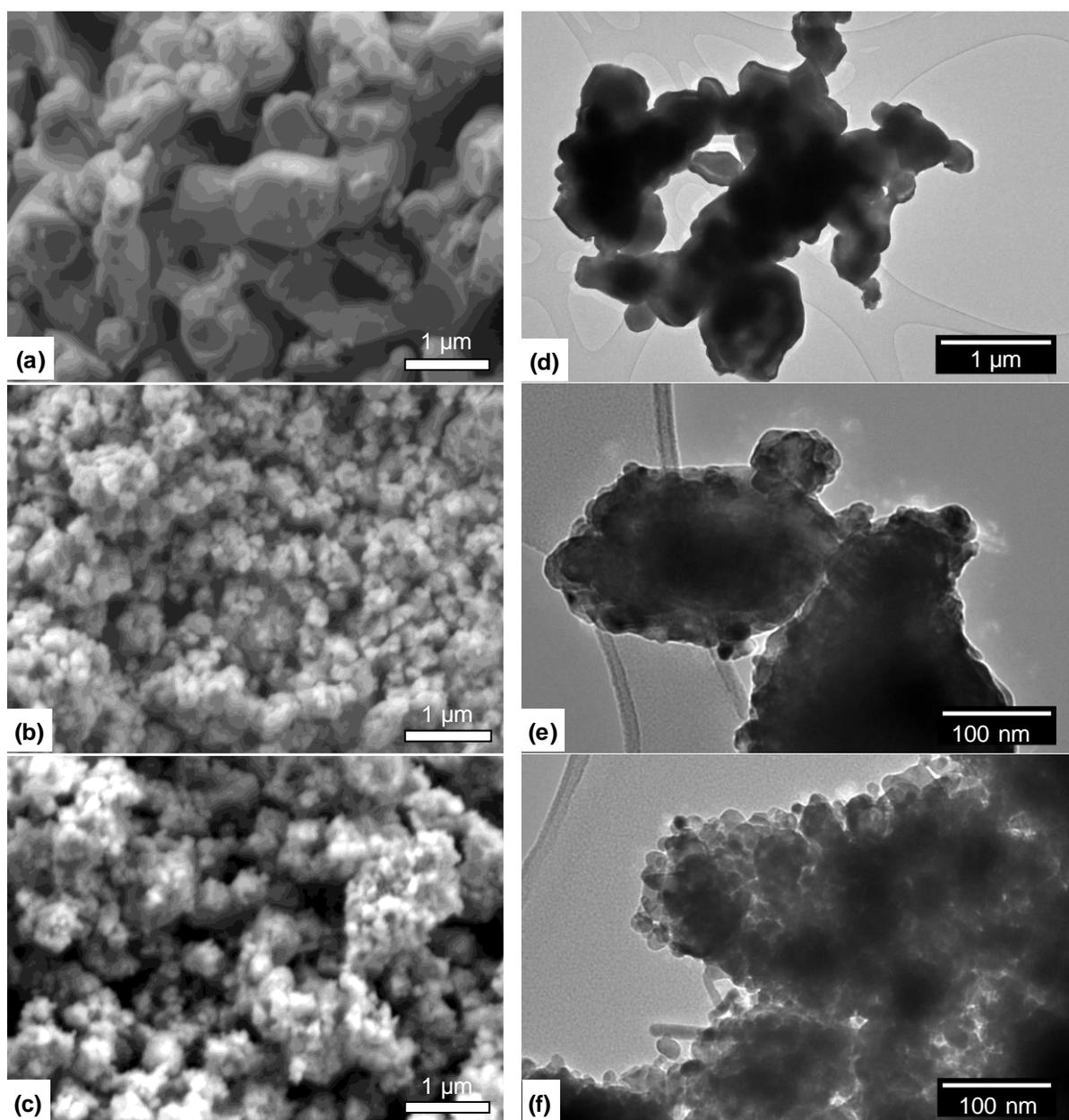
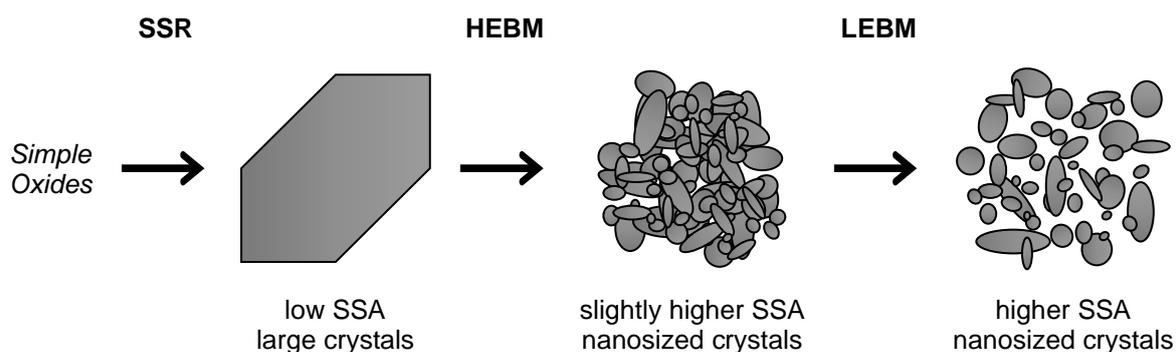


Figure III.3. Scanning electron microscope (SEM) images obtained for $\text{LaMnO}_{3.15}$ (left) and transmission electron microscope (TEM) images obtained for LaFeO_3 (right), after each synthesis steps. (a, c) SSR: solid state reaction, (b, e) HEBM: high-energy ball milling, (c, f) LEBM: low-energy ball milling.

TEM analysis, presented in **Figure III.3d–f** for LaFe-based samples, allowed us to observe the elementary particles (**Figure III.3e**) which ranged from 10 to 40 nm. These sizes were in accordance with the XRD results, while the low surface area determined after the HEBM can be explained by the formation of dense, poorly porous, aggregates. When the material is subjected to LEBM, no significant modification of the large-scale morphology could be observed by SEM. Indeed, only aggregates of small nanocrystals

were detected (**Figure III.3c**). However, observation of the sample by TEM evidenced the formation of lower size aggregate/elementary particles despite the elementary particles remaining of comparable size than for the HEBM-derived material. As already concluded from XRD analysis, the LEBM step did not allow crystal size (as confirmed by TEM analysis, **Figure III.3f**) to decrease, but seemed to allow the deagglomeration of the particles, leading in fine to the production of a material with higher SSA than after the HEBM step (**Table III.1**). The **Scheme III.1** summarizes the role of the individual process steps, with the main characteristics of the perovskite obtained.



Scheme III.1. Simplified view of the material evolution with the synthesis steps of the reactive grinding process. SSR: solid state reaction; HEBM: high energy ball milling; LEBM: low energy ball milling.

III.3.2.1.4. Evolution of Transition Metal Reducibility upon Grinding

Iron contamination is classically observed as a direct consequence of the grinding process [17,21,28] and has been estimated for LaMn samples (**Table III.1**). Values staying below 3.0 at.% are reasonable even if an impact on the catalytic properties cannot be excluded, as already observed for MnO_x [21].

Temperature-programmed reduction (H₂-TPR) profiles of LaMnO_{3.15} (A) and LaFeO₃ (B) materials are shown in **Figure III.4**. Quantification of consumed hydrogen and temperatures at maximum hydrogen consumption are listed in **Table III.2**.

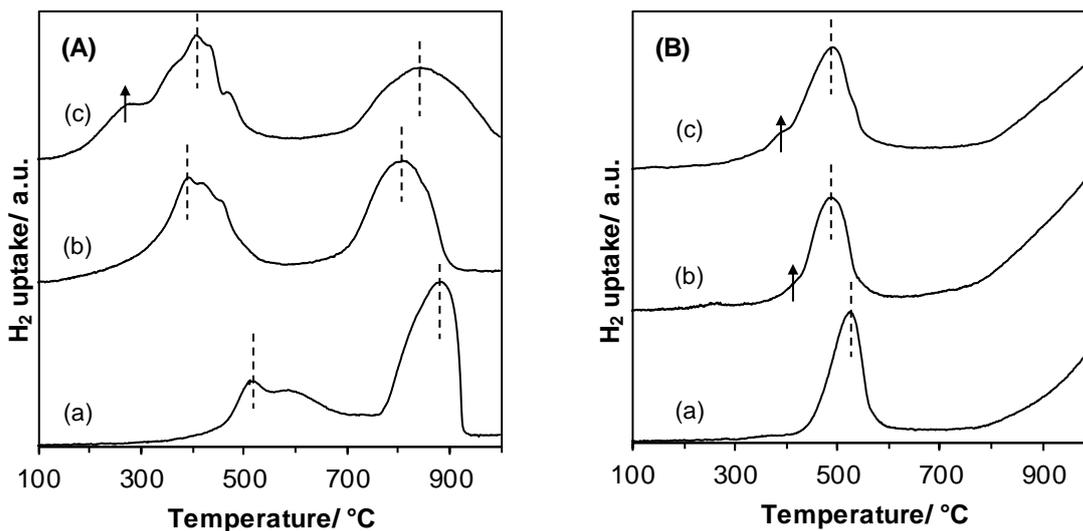


Figure III.4. Temperature-programmed reduction (H_2 -TPR) profiles of $LaMnO_{3.15}$ (A) and $LaFeO_3$ (B) samples after the (a) SSR, solid state reaction; (b) HEBM, high-energy ball milling; (c) LEBM, low-energy ball milling, steps.

Table III.2. H_2 -TPR results for $LaMnO_{3.15}$ and $LaFeO_3$ samples.

Sample	$T_{1,max}$ (°C)	$T_{2,max}$ (°C)	H_2 uptake ¹ (mmol(H_2)-g ⁻¹)	TM AOS ²
LaMn_SSR	512	882	1.04 (2.63)	3.3
LaMn_HEBM	390	806	1.54 (3.02)	3.5
LaMn_LEBM	404	845	2.09 (3.14)	3.5
LaFe_SSR	523	–	0.89	2.4
LaFe_HEBM	490	–	0.92	2.5
LaFe_LEBM	489	–	1.18	2.6

TM: transition metal; ¹ H_2 uptake from the low temperature (LT) consumption peak domain, total uptake being into brackets; ², calculated for $LaMnO_{3.15}$ from the total H_2 uptake assuming a complete reduction up to Mn(+II), and calculated for $LaFeO_3$ from the LT H_2 uptake and assuming a reduction to Fe(+II) during this LT process, assuming bulk La/MT ratio of 1.

Reduction of $LaMnO_{3.15}$: the H_2 consumption profile displays 2 main peaks for all the LaMn based catalysts. Overall, the Mn(+IV) and Mn(+III) entities initially present in the perovskite structure were reduced to Mn(+II). According to the literature, the two H_2 consumption peaks can be ascribed to the consecutive Mn(+IV) \rightarrow Mn(+III) and the Mn(+III) \rightarrow Mn(+II) reductions [29,30]. Regarding the LaMn_SSR sample, these peaks were located at ~ 510 °C (shoulder: ~ 590 °C) and ~ 880 °C. Comparatively, for the LaMn_HEBM sample there was a lowering in terms of initial H_2 consumption temperature as well as of the position of the peak maximum indicating an enhancement in the reducibility of the sample. Such improvements in reducibility have been already observed for the reduction of $LaCoO_3$ [17] and have been interpreted in terms of a

decrease of the crystal domain size. Finally, the reduction profile of LaMn_LEBM is globally comparable to that for LaMn_HEBM. However, it was now found at low temperature a new H₂-consumption shoulder. This observation indicates that the LEBM plays a beneficial role in promoting the reducibility of the sample through particle deagglomeration. The Mn AOS estimated from the global H₂ uptake gave a value of 3.4 (±0.1) in line with a LaMnO_{3.15} phase detected by XRD.

Reduction of LaFeO₃: as for the Mn-based materials, two reduction steps were observed on the reduction profile of Fe-based samples. The hydrogen consumption profile registered over the LaFe_SSR sample shows one first reduction peak, with a maximum consumption at 520 °C. A second hydrogen consumption was observed to start at T > 750 °C, and is not achieved at the end of the experiment, i.e., at 1000 °C. According to the literature [31], and knowing that iron is essentially at the +III oxidation state in LaFeO₃, the two successive steps should be described as:

- Complete reduction of Fe(+III) to Fe(+II), with a possible additional hydrogen consumption of surface Fe(+II) reduction,
- Reduction of remaining Fe(+II) to Fe(0), and obtaining of La₂O₃ + Fe(0) individual phases.

Quantification of hydrogen consumed in the first reduction peak, for LaFe_SSR allowed us to calculate an AOS of 2.4 (considering that the first step is only related to the Fe(+III) to Fe(+II) reaction), that is consistent with results available in the literature [31]. As observed for the LaMnO_{3.15} series, the HEBM step led to a shift of the hydrogen consumption step toward the low temperatures by 30 °C with a small additional consumption visible at 410 °C. Quantification led to a comparable value of AOS (Table 2). Finally, the LEBM step does not induce a significant change in hydrogen consumed and hydrogen consumption position. The only minor modification concerns the low temperature contribution, and the increase in intensity of the consumption located at 410 °C. However, global consumption always leads to an AOS of 2.5 (±0.1), comparable to the value obtained for the SSR and HEBM materials. The consumption peak at 410 °C can originate from the reduction of surface FeO_x clusters, since Faye *et al.* reported a comparable temperature of reduction of Fe₂O₃ highly dispersed on the surface of LaFeO₃ (405 °C for the first consumption [31]).

III.3.2.1.5. Surface Properties of Materials

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) quantification results are shown in **Table III.3**. The quantification is based on La 3d, O 1s and Mn 2p or Fe 2p peak areas. The La atomic percentages are higher than stoichiometry. The lanthanum surface enrichment is often reported for La-based perovskites [32]. For LaMn_SSR sample, this enrichment can be explained by the presence of La(OH)₃ at the outermost surface. With the disappearance of La(OH)₃ in the course of ball milling and the surface contamination by Fe, the La enrichment became less pronounced for LaMn_HEBM and LaMn_LEBM samples. An opposite trend was observed over the LaFeO₃ samples as a slight La enrichment of the surface was observed after the HEBM and LEBM steps, a phenomenon that cannot be explained at this stage considering that TPR experiment, and especially the low contribution reduction at 410 °C, suggesting the formation of surface FeO_x cluster species that should have contributed to a decrease in La/Fe surface ratio.

Table III.3. Quantification from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis for LaMnO_{3.15} and LaFeO₃ samples.

Sample	La (at.%)	Mn (at.%)	Fe (at.%)	La/(Fe+Mn) (-)	O _{total} (at.%)	O _I (at.%)	O _{II} (at.%)	O _{III} (at.%)	AOS ¹
LaMn_SSR	19.2	9.9	–	2.01	70.9	20.9	44.9	5.2	3.2
LaMn_HEBM	16.4	11.3	n.q.	1.45	72.3	29.4	32.3	10.6	3.8
LaMn_LEBM	16.3	11.5	1.4	1.26	70.7	33.0	32.8	4.9	3.7
LaFe_SSR	14.4	–	9.1	1.58	76.5	30.7	33.2	12.7	–
LaFe_HEBM	19.9	–	10.0	1.99	70.1	32.0	31.7	6.4	–
LaFe_LEBM	19.0	–	11.1	1.71	69.9	33.2	29.5	7.2	–

¹ issued from $\Delta E(\text{Mn } 3s)$ values.

The superposition of the O 1s spectra for the three LaMnO_{3.15} samples is shown in **Figure III.5**. Satisfactory peak fitting can be achieved with three components in the three samples. The component O_I at low BE (529.2 eV) is assigned to bulk O²⁻ species [33]. At intermediate BE, the large O_{II} component, centered at 531.3 eV, is ascribed to several species such as OH⁻, CO₃²⁻, O₂²⁻ and/or O⁻ species [34]. The presence of carbonate species is confirmed on the C 1s core level spectra, with a signal located at 289.0 eV. The O_{III} component, at higher BE (533.3 eV), originates from adsorbed water [35]. The SSR sample exhibits an intense O_{II} component, which can be related to the presence of La(OH)₃ (XRD) and carbonate surface species. The contribution of this

component to the O 1s signal significantly decreases after the HEBM process and remains rather constant after the LEBM process, in agreement with the disappearance of the $\text{La}(\text{OH})_3$ phase after the ball milling processes. **Figure III.A1** shows the La 3d region for $\text{LaMnO}_{3.15}$ samples, the La 3d spectrum being split into a $3d_{5/2}$ and a $3d_{3/2}$ lines due to the spin-orbit interaction. The magnitude of the multiplet splitting can be useful for the chemical assessment. While the energy difference between the main peak and its satellite ($\Delta E(\text{La}3d)$) is around 3.9 for $\text{La}(\text{OH})_3$, the one for La_2O_3 is higher (4.6 eV) [36]. Therefore the increase in $\Delta E(\text{La}3d)$ value observed after the HEBM process suggests a lower $\text{La}(\text{OH})_3$ contribution to the La3d signal, in agreement with the XRD results and O 1s spectra analysis. Mn 2p spectra (**Figure III.A1**) show two main peaks corresponding to the spin-orbit split of $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ levels, while the weak signal at lower BE from the main peak is assigned to the satellite of the $2p_{1/2}$ peak. The $2p_{3/2}$ peak satellite is not noticeable because it overlaps with the $2p_{1/2}$ peak. Mn $2p_{3/2}$ peak has its maximum at BE of 641.6 eV for the three $\text{LaMnO}_{3.15}$ samples. This BE value is intermediate between those recorded for Mn_2O_3 and for MnO_2 [37], confirming the presence of a mixture of Mn^{3+} and Mn^{4+} species in the $\text{LaMnO}_{3.15}$ samples. In order to estimate the proportion of Mn^{3+} and Mn^{4+} species, the Mn 3s core level has been studied. The superposition of Mn 3s spectra is shown in **Figure III.5**. Two peaks, originating from the coupling of non-ionized 3s electron with 3d valence-band electrons [38], are distinguished. From the energy difference between the two peaks, $\Delta E(\text{Mn } 3s)$, it is possible to estimate the Mn AOS [39]. A significant decrease in $\Delta E(\text{Mn } 3s)$ value was observed from LaMn_SSR to LaMn_HEBM sample, and then remains stable for LaMn_LEBM sample (**Figure III.5**). Therefore, the HEBM process resulted in a pronounced increase in Mn AOS on the material surface from 3.2 to 3.8, while the LEBM process does not induce significant additional change (**Table III.3**). The surface AOS (obtained by XPS, **Table III.3**) is identical to the bulk AOS (obtained by TPR, **Table III.2**) for the LaMn_SSR material. However, while the bulk AOS was not affected during the HEBM and LEBM steps, it is evident from the XPS results that these steps result in an oxidation of the surface Mn ions.

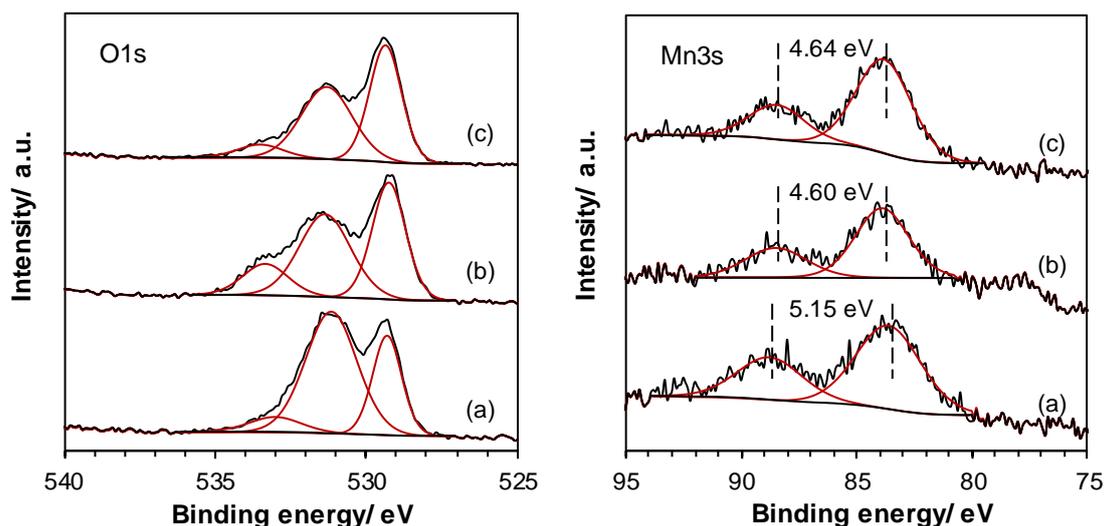


Figure III.5. High-resolution spectra of O 1s and Mn 3s core level spectra for $\text{LaMnO}_{3.15}$ samples: (a) SSR, solid state reaction; (b) HEBM, high-energy ball milling; (c) LEBM, low-energy ball milling.

XPS results obtained for the LaFeO_3 samples are presented in **Figure III.6**. The superposition of the O 1s spectra is shown in Figure 6. As previously observed for Mn-based samples, the same three components can be extracted from the O 1s signal. However, the component contributions to the O 1s signal are not significantly impacted by the ball milling process, since the O_I to O_{II} component ratio is similar regardless the synthesis step. **Figure III.A2** shows the La 3d region obtained for the LaFe samples. $\Delta E(\text{La } 3d)$ values remains constant for the three samples: the multiplet splitting amplitude of ~ 4.2 eV confirms the oxide form. Figure 6 shows the curve fitted Fe 2p spectra. Indeed, the similarly to Mn 2p spectra, Fe 2p signal presents multiplet structures which can be fitted in order to resolve the surface iron state. The Fe 2p spectral fitting parameters of Fe_2O_3 compound proposed by Biesinger *et al.* [37], i.e., binding energy, percentage of total area, full width at half maximum and spectral component separation, have been used to simulate the Fe 2p signal. The good concordance between the fitted integration and the Fe 2p experimental envelope suggests that iron species are mainly in +III oxidation state, as it is often described in the literature.

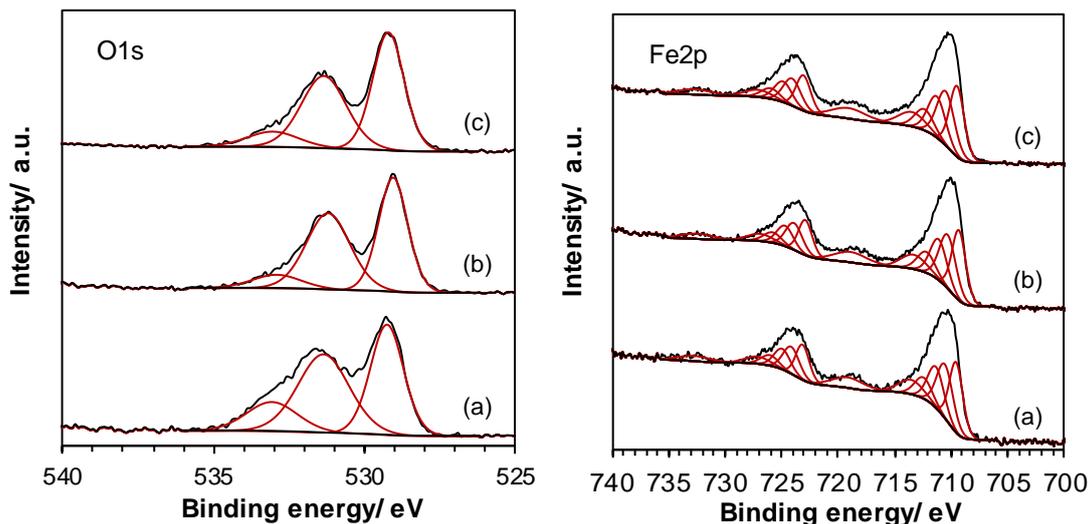


Figure III.6. High-resolution spectra of O 1s and Fe 2p core level spectra for LaFeO₃ samples: (a) SSR, solid state reaction; (b) HEBM, high energy ball milling; (c) LEBM, low energy ball milling.

III.3.2.2. Catalytic Performances

III.3.2.2.1. Catalysts Activity

Catalytic performances of materials were evaluated in the toluene total oxidation (TOTO) reaction. Conversion versus reaction temperature curves are shown in **Figure III.7**. As first remark, reactions performed with different LaFe samples lead to the production of only CO₂ and water as products, while benzene traces (not quantifiable) appear as a byproduct during reactions over LaMn samples, for high conversion value ($X > 50\%$). Consequently, conversions plotted in **Figure III.7** refer to selective conversion into CO₂.

LaMn_{SSR} and LaFe_{SSR} (straight lines) show low performances for the toluene oxidation reaction with 39% and 13% toluene converted in CO₂ at $T = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively. After the high-energy ball milling process, far better performances were obtained with a shift of the light-off curves toward the lower temperature by $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ (LaMn_{HEBM}) and $-52\text{ }^{\circ}\text{C}$ (LaFe_{HEBM}). Samples from the second step of grinding at low energy showed even better performances with additional shifts toward the lower temperature by $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ for LaMn_{LEBM}, and by $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ for LaFe_{LEBM}.

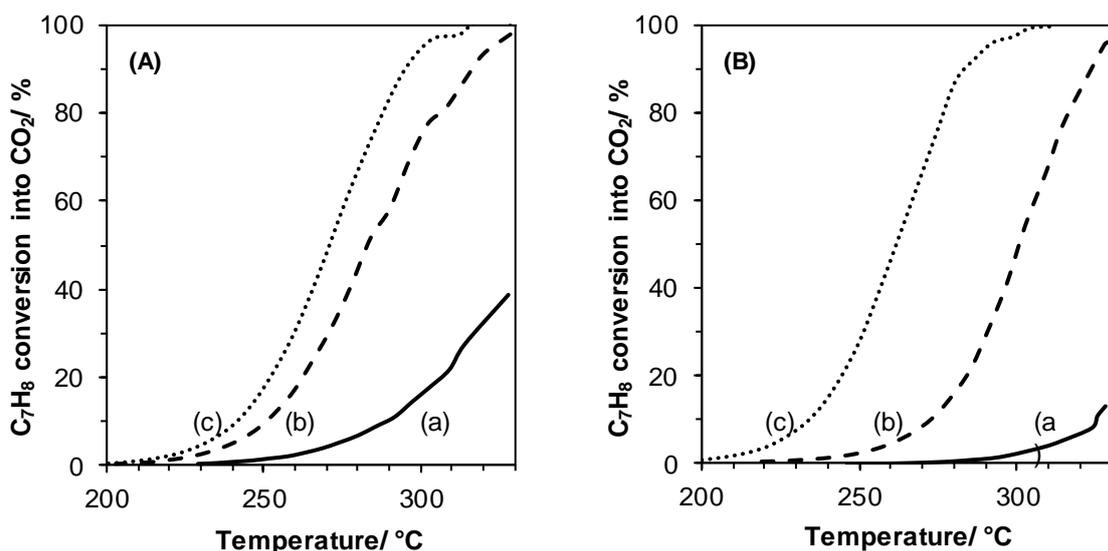


Figure III.7. Toluene conversion curves obtained for $\text{LaMnO}_{3.15}$ (A) and LaFeO_3 (B) samples: (a) SSR, solid state reaction; (b) HEBM, high-energy ball milling; (c) LEBM, low-energy ball milling. Conditions: 200 mg of catalyst, $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ of 1000 ppmv C_7H_8 in synthetic air (20% O_2 in N_2).

T_{10} , T_{50} and T_{90} values, reflecting the catalytic performances of each materials are given in **Table III.4**. The following ranking of activity was obtained:

$\text{LaFe_LEBM} > \text{LaMn_LEBM} > \text{LaMn_HEBM} > \text{LaFe_HEBM} > \text{LaMn_SSR} > \text{LaFe_SSR}$

Table III.4. T_{50} values and kinetics data obtained from light-off curves of LaMn and LaFe samples.

Sample	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)	Activity ¹ (mmol·s ⁻¹ ·m ⁻²)	E_a ² (kJ·mol ⁻¹)	A_0 ³ (s ⁻¹)
LaMn_SSR	290	/	/	/	126	3.2×10^{12}
LaMn_HEBM	251	283	317	8.68×10^{-6}	146	2.6×10^{13}
LaMn_LEBM	242	271	295	6.41×10^{-6}	140	5.0×10^{13}
LaFe_SSR	325	/	/	/	164	3.6×10^{11}
LaFe_HEBM	273	301	323	2.44×10^{-6}	155	6.5×10^{12}
LaFe_LEBM	234	261	283	5.39×10^{-6}	137	8.7×10^{13}

¹ determined at $T = 250 \text{ °C}$; ² determined in the range $X(\%) < 20\%$; ³ extrapolated using the E_a average value.

Then, and as easily observed in **Figure III.7**, the most active materials are LEBM-derived solids. It is interesting to note that LaFe_HEBM is little more active than LaMn_HEBM, while in the literature, a reverse order is generally reported even at low temperature (CO [11,15]) and at high temperature (CH₄ [15,40]). However, when analyzing the normalized activities (per surface unit), the activity ranking becomes:

LaMn_HEBM > LaMn_LEBM > LaFe_LEBM > LaFe_HEBM >> LaMn_SSR > LaFe_SSR

This result clearly demonstrates that the Mn-containing formulations are little more active than the Fe-containing ones, in line with the more important reducibility of manganese as determined by TPR (**Figure III.4**) and demonstrating a lower temperature of activation for the Mn(+IV)/Mn(+III) redox couple than for the Fe(+III)/Fe(+II) redox couple.

Figure III.8 shows the Arrhenius plots drawn from conversion curves at X < 20%, assuming a first order toward toluene concentration and a zero order toward oxygen. Activation energies, estimated from Arrhenius plots slopes, are reported in Table 4. Calculated activation energies for the toluene oxidation over LaMn samples show values comprised between 126 and 146 kJ·mol⁻¹. Calculated activation energies for the reaction over LaFe samples oscillated from 137 to 164 kJ·mol⁻¹ respectively. Considering the precision of the measure, i.e., light off curve measurement, whole materials display comparable E_a, at an average value of 145 kJ·mol⁻¹ suggesting a comparable oxidation mechanism for LaFe- and LaMn-containing formulations and whatever the synthesis step (SSR, HEBM, LEBM). Similar activation energy values had been reported for La_{1-x}Ca_xBO₃ (B = Fe, Ni) systems by Pecchi *et al.* [41].

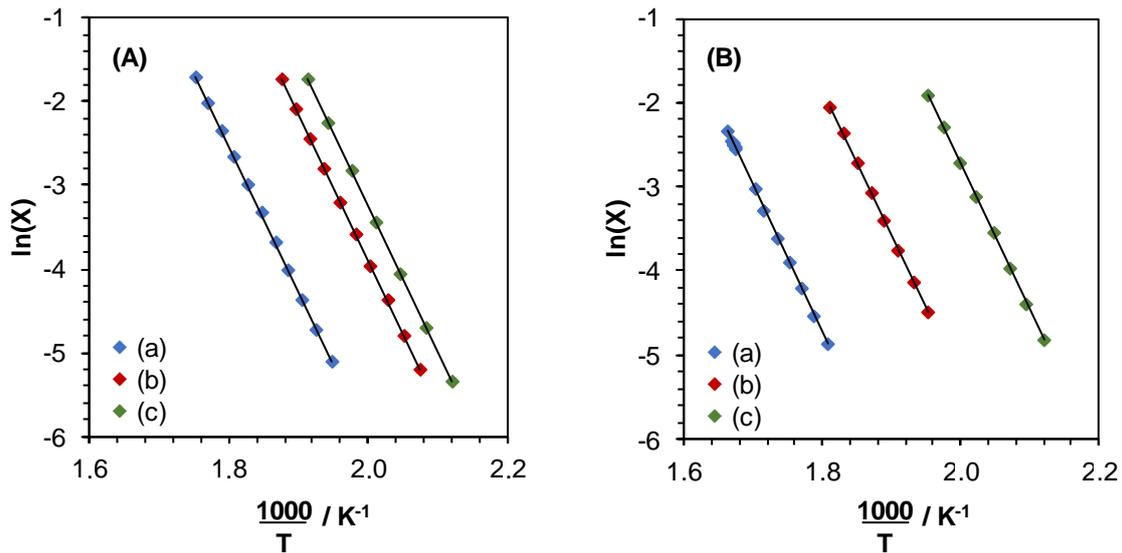


Figure III.8. Arrhenius plots obtained at $X < 20\%$ for the toluene oxidation reaction over $\text{LaMnO}_{3.15}$ (A) and LaFeO_3 (B) samples: (a) SSR, solid state reaction; (b) HEBM, high-energy ball milling; (c) LEBM, low-energy ball milling.

Assuming an average E_a of $145 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, corrected pre-exponential factor ($A_{0 \text{ cor}}$) is recalculated, and obtained values are listed in **Table III.4**. $A_{0 \text{ cor}}$ factors, obtained at constant E_a for all materials, reflect the evolution in active sites on the catalysts, and when plotted as a function of the surface area of the solid (**Figure III.9**), this allows us to determine the active site surface density. From **Figure III.9**, it seems evident that a roughly linear correlation was obtained between $A_{0 \text{ cor}}$ and materials surface area. Consequently, the active sites in materials evolves linearly with the surface area. Nonetheless, LaMn samples showed a slightly higher active site surface density than their LaFe equivalent.

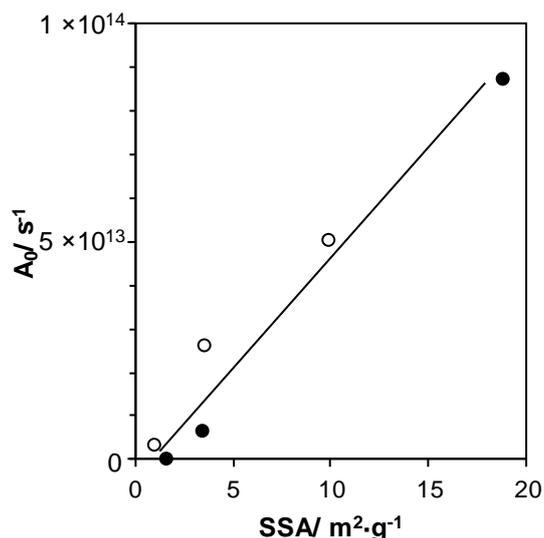


Figure III.9. Evolution of corrected pre-exponential factors with catalyst surface areas. Open symbols: LaMn-compositions; Full symbols: LaFe-compositions.

III.3.2.2.2. Stability Tests

The toluene conversion into CO₂ evolution as a function of time are presented in **Figure III.10** for the HEBM and LEBM catalysts (T = 285 °C; 70 h). Both LaMn based catalysts show a rapid deactivation in the five first hours before to slightly linearly deactivate with time. The activity coefficient a_{285} (see experimental part) are rather similar for both catalysts amounting to 0.66 and 0.64 for LaTM_HEBM and LaTM_LEBM catalysts, respectively. This likely indicates that the LEBM treatment has no effect on the stability of the catalyst on stream. By opposition, a good stability for the LaFe-based catalysts was found over time in terms of toluene conversion into CO₂. It should be noted that, for all catalysts, it is found neither phase transformations nor crystallite size increase by XRD. Furthermore, the SSA keeps unchanged after the stability test considering the margin of uncertainties.

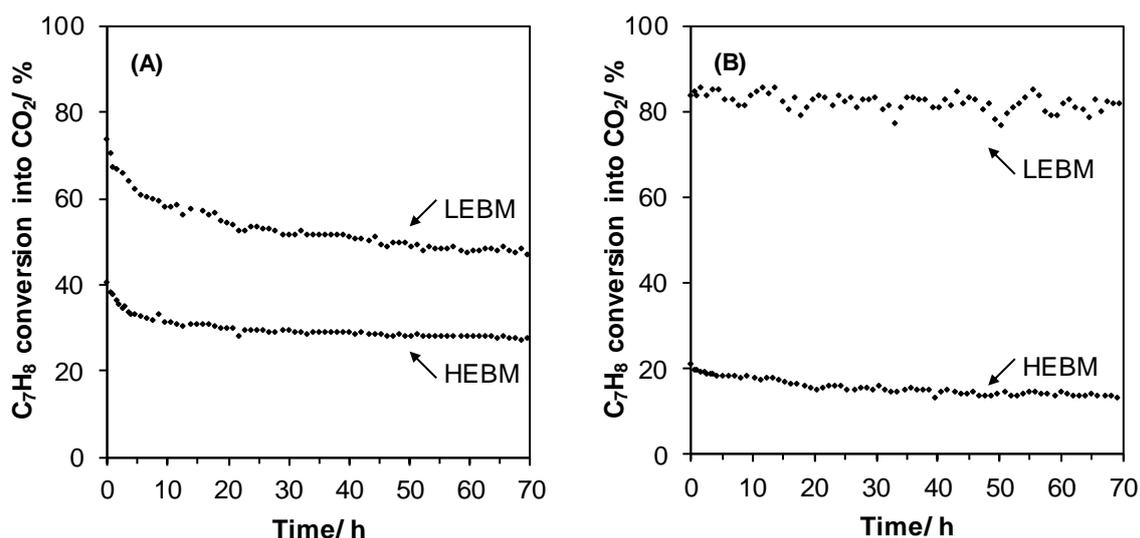


Figure III.10. Stability experiments of $\text{LaMnO}_{3.15}$ (A) and LaFeO_3 (B) samples. Conditions: 200 mg of catalyst exposed to 1000 ppmv C_7H_8 in $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ of synthetic air (20% O_2 in N_2) for 70 h at a constant temperature of 285 °C. HEBM, high-energy ball milling; LEBM, low-energy ball milling.

Behar *et al.* have shown that the total oxidation of toluene can be easily described by a Mars–van Krevelen model when Cu–Mn mixed oxide is used as catalyst [42]. In this model the toluene is oxidized by the catalyst and not directly by the gaseous oxygen, and the role of gaseous oxygen was in restoring and maintaining the oxidized state of the catalyst. The oxidized state of the LaMn_LEBM after the stability experiment was studied by means of H_2 -TPR and XPS analyses. **Figure III.11 (A)** shows the comparison between the two H_2 -TPR profiles obtained on the fresh and used LaMn_LEBM catalysts. It can be clearly seen that, for the used LaMn_LEBM sample, the shoulder at low temperature (280 °C) disappeared, suggesting that some Mn species in a high oxidation state (Mn(+IV)) are reduced during the stability test. Similarly, the analysis of the Mn 3s photopic (**Figure III.11 (B)**) shows an increase in the peak splitting $\Delta E(\text{Mn } 3s)$ value, from 4.64 eV for fresh LaMn_LEBM to 4.91 eV for the used one, which demonstrates a decrease in the Mn AOS value (from 3.7 to 3.4) after the stability experiment. Therefore, the deactivation observed for LaMn_LEBM catalyst could be related to the decrease in Mn AOS, the step of reoxidizing the reduced catalyst with gaseous oxygen being most likely the rate-determining step.

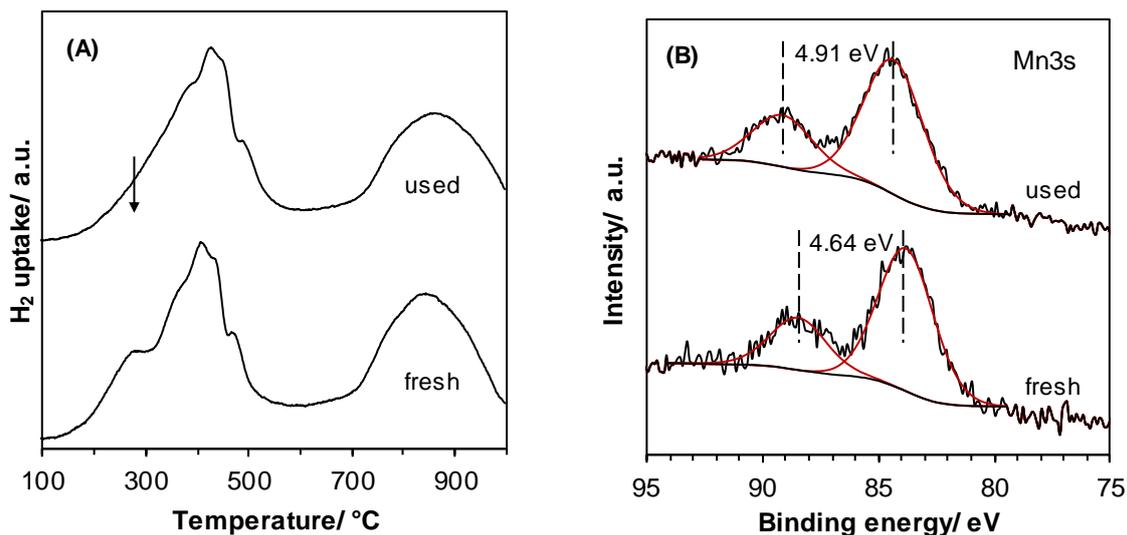


Figure III.11. Comparison of (A) H_2 -TPR profiles and (B) XPS high resolution spectra of Mn3s obtained for the fresh and used LaMn_LEBM catalysts.

III.3.3. Materials and Methods

III.3.3.1. Synthesis

Perovskite-type mixed metal oxides $LaMO_3$ ($M = Mn$ or Fe) were synthesized by a three-step reactive grinding process:

- STEP 1, Solid state reaction—SSR: oxide precursors (La_2O_3 and Mn_2O_3 or Fe_3O_4) were homogeneously mixed in such a way as the molar La:B be equal to 1.0 and calcined for 4 h at 1100 °C under static air atmosphere to obtain the perovskite phase (confirmed by XRD analysis). Materials produced at this step were LaMn_SSR and LaFe_SSR.
- STEP 2, High-energy ball milling—HEBM: a first high energy milling step was performed for 90 min (SPEX 8000D grinder with stainless steel equipment and balls ($\varnothing 1 \times 11$ mm, 2×12.5 mm), under static air atmosphere) at a revolution frequency of 17.5 Hz ($1060 \text{ cycle}\cdot\text{min}^{-1}$).
- STEP 3, Low-energy ball milling—LEBM: a second low energy ball milling was performed for 120 min (Union Process' Svegvari attritor with stainless steel equipment and balls ($\varnothing 5$ mm), with addition of a small amount of water (0.4 mL per g of material)) at a rotation speed of 450 rpm. The muddy sample was recovered using 500 mL of water and dried at 150 °C overnight.

Materials taken from step 2 and 3 are calcined for 3 h at 400 °C prior to characterization and catalytic performance evaluation, and are respectively named LaM_HEBM and LaM_LEBM.

III.3.3.2. Physico-Chemical Characterizations

The physicochemical properties of the materials were evaluated after each steps of the synthesis. Diffractograms are recorded on a Bruker D8 apparatus, using the CuK α radiation ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$). Data were collected for 2θ between 10° and 80° , with an increment of 0.05° and an integration time of 1.0 s at each step. Diffractograms were indexed using references PDF database. Crystallite mean sizes are calculated using the Scherrer equation: $D_{cryst} = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos\theta)$, where k and β are respectively the shape factor (~ 0.9) and the corrected full width at half maximum. N₂-physisorption experiments were collected on a Micromeritics Tristar II porosity instrument. A known mass of catalyst was degassed at 150 °C under vacuum for 6 h. Isotherms were registered at a temperature of -196°C and SSA were determined from the adsorption branch in the 0.05–0.30 P/P₀ range with the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation. SEM images were acquired on a JEOL JSM 5300 microscope equipped with EDXS module, allowing elemental quantification. Samples were previously put on a carbon tape and coated with graphitic carbon to reduce charging effect. TEM images were registered on a MET FEI Tecnai G2-20 twin microscope equipped with LaB₆ source and providing an electron beam with an acceleration voltage of 200 kV. Samples were dry-deposited on a copper grid without any other treatment. Temperature-programmed reductions were operated on a Micromeritics AutoChem II 2920 chemisorption analyzer. A catalyst mass, fixed to ~ 40 mg, was inserted in a quartz reactor and degassed under inert gas. A flow of 5 vol.% H₂/N₂ was stabilized at a total flow rate of 50 mL·min⁻¹, and the catalyst was heated from 40 °C to 900 °C at a temperature increase rate of 10 °C·min⁻¹ (K and P parameters respectively of 88 s and 15 °C). X-ray photoelectron spectroscopy analysis was carried out using a Kratos AXIS Ultra DLD apparatus with a monochromated Al K α (1487 eV) source. Processing was performed using CasaXPS software, spectra being energy-corrected according to the main C 1s peak positioned at 284.8 eV.

III.3.3.3. Catalytic Activity Measurements

Catalytic performances were evaluated in the gas phase toluene oxidation reaction. A mass of catalyst equal to 0.200 g was positioned in a fixed bed reactor and was heated from 25 °C to 330 °C for 30 min ($2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) under synthetic air flow. Then, the reaction flow, composed of 1000 ppmv of toluene diluted in synthetic air, was stabilized at a flow rate of $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (given a Weight Hourly Space Velocity of $30,000\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) and the reactor temperature was allowed to decrease from 300 °C to 150 °C at a constant temperature decrease rate of $-0.5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Stability experiments were performed during 70 h at a constant temperature of 285 °C. Exhaust gases were analyzed by gas chromatography and the results were expressed in terms of toluene conversion into carbon dioxide: $X(\%) = 100\cdot[\text{CO}_2]_{\text{out}}/(7\cdot[\text{C}_7\text{H}_8]_{\text{in}})$. To quantify the resistance against deactivation an activity coefficient a_{285} was defined as the ratio between the toluene conversion after 70 h reaction to that at initial time.

III.3.4. Conclusions

Mn- and Fe-containing perovskites were synthesized by a three-steps reactive grinding process followed by calcination at 400 °C for 3 h. The reactive grinding process involved a first step resulting in the obtention of a crystalline perovskite at high temperature (solid state reaction) followed by a second step of HEBM affording a mean crystal size decrease to end up with a LBEM step performed in wet conditions for surface area improvement. Nanocrystalline $\text{LaMnO}_{3.15}$ and LaFeO_3 were obtained (crystal size range of 14–22 nm obtained after milling steps). The most efficient LBEM was found for the LaFeO_3 formulation allowing it to reach a SSA of $18.8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. It was noted that the TM reducibility was significantly affected by the HEBM step through the lowering of the crystal size leading to a decrease of the temperature of reduction of the Mn(+IV) and Fe(+III) species. XPS analysis evidenced the important effect of the grinding steps on the surface composition. Catalytic tests provided evidence of the importance of the catalyst SSA for the conversion of toluene. Then, while comparable activation energies were estimated for both perovskite compositions (Mn and Fe), from the overall results it was found that: (i) a higher intrinsic activity for the Mn-compositions than for the Fe-compositions due to a better redox behavior; (ii) a higher weight activity for Fe-compositions due to higher surface areas. Finally, while Mn-formulations

deactivated significantly (–30% after 70 h on stream), far better stability was reported for Fe-formulations.

III.3.5. Appendix A

Table III.A1. Binding energies of $\text{LaMnO}_{3.15}$ and LaFeO_3 samples' XPS components.

Sample	BE (eV)			
	La3d _{5/2}	Mn2p _{3/2}	Fe2p _{3/2}	O1s ¹
LaMn_SSR	834.7	641.6		529.3/531.2/533.0
LaMn_HEBM	834.1	641.6		529.2/531.3/533.3
LaMn_LEBM	833.9	641.7		529.4/531.3/533.5
LaFe_SSR	833.9		710.8	529.3/531.4/533.1
LaFe_HEBM	833.7		710.6	529.0/531.2/532.9
LaFe_LEBM	833.6		709.6	529.2/531.3/533.0

¹ values corresponding to O_I/O_{II}/O_{III} type species.

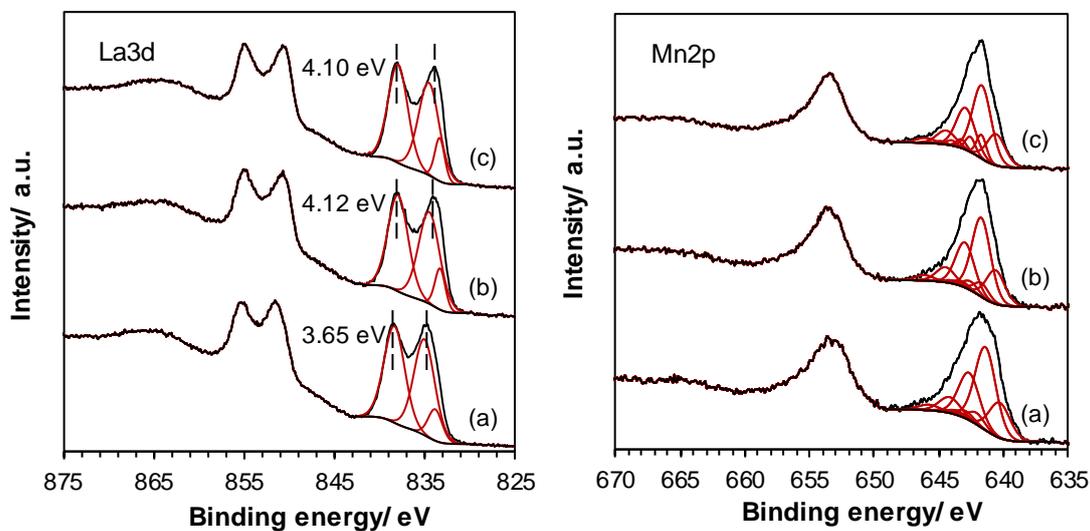


Figure III.A1. High-resolution spectra of La 3d and Mn 2p core level spectra for $\text{LaMnO}_{3.15}$ samples: (a) SSR, solid state reaction; (b) HEBM, high-energy ball milling; (c) LEBM, low-energy ball milling.

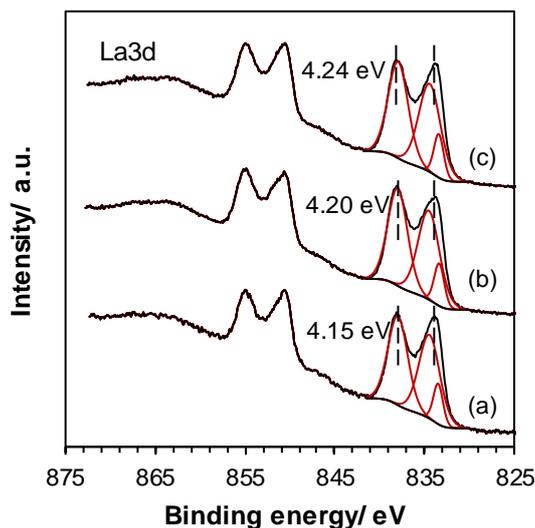


Figure III.A2. High-resolution spectra of La 3d core level spectra for LaFeO₃ samples: (a) SSR, solid state reaction; (b) HEBM, high-energy ball milling; (c) LEBM, low-energy ball milling.

References:

1. He, C.; Cheng, J.; Zhang, X.; Douthwaite, M.; Pattison, S.; Hao, Z. Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4471–4568. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00408.
2. Publications office of the European Union website. European Union Emission Inventory Report 1990–2015 under the UNECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (LRTAP). Available online: <https://publications.europa.eu/s/klnt> (accessed on 6 March 2019).
3. Donald, J.M.; Hooper, K.; Hopenhayn-Rich, C. Reproductive and developmental toxicity of toluene: A review. *Environ. Health Perspect.* **1991**, *94*, 237–244. doi:10.1289/ehp.94-1567945.
4. Hamilton, J.F.; Webb, P.J.; Lewis, A.C.; Reviejo, M.M. Quantifying small molecules in secondary organic aerosol formed during the photo-oxidation of toluene with hydroxyl radicals. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 7263–7275. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.09.006.
5. Eur-LEX European Union Law website. Official Journal of the European Union, Commission Directive 2006/15/EC. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2006/15/oj> (accessed on 6 March 2019).
6. Amann, M.; Lutz, M. The revision of the air quality legislation in the European Union related to ground-level ozone. *J. Hazard. Mater.* **2000**, *78*, 41–62. doi:10.1016/S0304-3894(00)00216-8.

7. Liotta, L.F. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *100*, 403–412. doi:10.1016/j.apcatb.2010.08.023.
8. Spivey, J.J.; Butt, J.B. Literature review: Deactivation of catalysts in the oxidation of volatile organic compounds. *Catal. Today* **1992**, *11*, 465–500. doi:10.1016/0920-5861(92)80039-P.
9. Ihm, S.-K.; Jun, Y.-D.; Kim, D.-C.; Jeong, K.-E. Low-temperature deactivation and oxidation state of Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts for total oxidation of n-hexane. *Catal. Today* **2004**, *93–95*, 149–154. doi:10.1016/j.cattod.2004.06.096.
10. Johnson Matthey website. PGM Market Report. Available online: <http://www.platinum.matthey.com/> (accessed on 6 March 2019).
11. Royer, S.; Duprez, D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 24–65. doi:10.1002/cctc.201000378.
12. Quiroz Torres, J.; Royer, S.; Bellat, J.-P.; Giraudon, J.-M.; Lamonier, J.-F. Formaldehyde: Catalytic Oxidation as a Promising Soft Way of Elimination. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 578–592 doi:10.1002/cssc.201200809.
13. Twu, J.; Gallagher, P.K. Chapter 1: Preparation of Bulk and Supported Perovskites. In *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*, 1st ed.; Tejuca, L.G., Fierro, J.L.G., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1992; pp. 1–23. doi:10.1201/9781482277258.
14. Peña, M.A.; Fierro, J.L.G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1981–2018. doi:10.1021/cr980129f.
15. Royer, S.; Duprez, D.; Can, F.; Courtois, X.; Batiot-Dupeyrat, C.; Laassiri, S.; Alamdari, H. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: Dream or reality. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10292–10368. doi:10.1021/cr500032a.
16. Wachowski, L. Influence of the method of preparation on the porous structure of perovskite oxides. *Surf. Coat. Technol.* **1986**, *29*, 303–311. doi:10.1016/0257-8972(86)90003-4.
17. Royer, S.; Bérubé, F.; Kaliaguine, S. Effect of the synthesis conditions on the redox and catalytic properties in oxidation reactions of LaCo_{1-x}Fe_xO₃. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *282*, 273–284. doi:10.1016/j.apcata.2004.12.018.
18. Zhang, C.; Guo, Y.; Guo, Y.; Lu, G.; Boreave, A.; Retailleau, L.; Baylet, A.; Giroir-Fendler, A. LaMnO₃ perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *148–149*, 490–498. doi:10.1016/j.apcatb.2013.11.030.
19. Baláž, P.; Achimovičová, M.; Baláž, M.; Billik, P.; Cherkezova-Zheleva, Z.; Manuel Criado, J.; Delogu, F.; Dutková, E.; Gaffet, E.; José Gotor, F.; Kumar, R.; Mitov, I.; Rojac, T.; Senna, M.;

- Streletskii, A.; Wieczorek-Ciurowa, K. Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7571–7637. doi:10.1039/C3CS35468G.
20. Alamdari, H.; Royer, S. Chapter 2: Mechanochemistry. In *Perovskites and Related Mixed Oxides*; Granger, P., Parvulescu, V.I., Prellier, W., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2015; pp. 25–46. doi:10.1002/9783527686605.
21. Ciotonea, C.; Averlant, R.; Rochard, G.; Mamede, A.S.; Giraudon, J.M.; Alamdari, H.; Lamonier, J.-F.; Royer, S. A Simple and Green Procedure to Prepare Efficient Manganese Oxide Nanopowder for the Low Temperature Removal of Formaldehyde. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2366–23763. doi:10.1002/cctc.201700199.
22. Laassiri, S.; Bion, N.; Duprez, D.; Royer, S.; Alamdari, H. Clear microstructure–performance relationships in Mn-containing perovskite and hexaaluminate compounds prepared by activated reactive synthesis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4050–4060. doi:10.1039/C3CP54363C.
23. Levasseur, B.; Kaliaguine, S. Methanol oxidation on LaBO₃ (B = Co, Mn, Fe) perovskite-type catalysts prepared by reactive grinding. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *343*, 29–38. doi:10.1016/j.apcata.2008.03.016.
24. Kaliaguine, S.; Van Neste, A. Process for Synthesizing Metal Oxides and Metal Oxides Having A Perovskite or Perovskite-Like Crystal Structure. U.S. Patent 6,770,256, 2004-08-03.
25. Ghasdi, M.; Alamdari, H.; Royer, S.; Adnot, A. Electrical and CO gas sensing properties of nanostructured La_{1-x}Ce_xCoO₃ perovskite prepared by activated reactive synthesis. *Sens. Actuators B Chem.* **2011**, *156*, 147–155. doi:10.1016/j.snb.2011.04.003.
26. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol J.; Sing, K.S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.
27. Laassiri, S.; Duprez, D.; Royer, S.; Alamdari, H. Solvent free synthesis of nanocrystalline hexaaluminate-type mixed oxides with high specific surface areas for CO oxidation reaction. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1124–1127. doi:10.1039/C1CY00211B.
28. Kaliaguine, S.; Van Neste, A.; Szabo, V.; Gallot, J.E.; Bassir, M.; Muzychuk, R. Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding: Part I. Preparation and characterization. *Appl. Catal. A* **2001**, *209*, 345–358. doi:10.1016/S0926-860X(00)00779-1.
29. Vogel, E.M.; Johnson, D.W., Jr.; Gallagher, P.K. Oxygen Stoichiometry in LaMn_{1-x}Cu_xO_{3+y} by Thermogravimetry. *J. Am. Ceram. Soc.* **1977**, *60*, 31–33. doi:10.1111/j.1151-2916.1977.tb16087.x.
30. Irusta, S.; Pina, M.P.; Menéndez, M.; Santamaría, J. Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds over La-Based Perovskites. *J. Catal.* **1998**, *179*, 400–412. doi:10.1006/jcat.1998.2244.

31. Faye, J.; Baylet, A.; Trentesaux, M.; Royer, S.; Dumeignil, F.; Duprez, D.; Valange, S.; Tatibouët, J.M. Influence of lanthanum stoichiometry in $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskites on their structure and catalytic performance in CH_4 total oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *126*, 134–143. doi:10.1016/j.apcatb.2012.07.001.
32. Zhang, C.; Wang, C.; Zhan, W.; Guo, Y.; Guo, Y.; Lu, G.; Baylet, A.; Giroir-Fendler, A. Catalytic oxidation of vinyl chloride emission over LaMnO_3 and $\text{LaB}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ (B = Co, Ni, Fe) catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *129*, 509–516. doi: 10.1016/j.apcatb.2012.09.056
33. Fierro, J.L.G.; Gonzalez Tejuca, L. Non-stoichiometric surface behaviour of LaMO_3 oxides as evidenced by XPS. *Appl. Surf. Sci.* **1987**, *27*, 453–457. doi:10.1016/0169-4332(87)90154-1.
34. Deng, J.; Zhang, L.; Dai, H.; He, H.; Au, C.T. Strontium-Doped Lanthanum Cobaltite and Manganite: Highly Active Catalysts for Toluene Complete Oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8175–8183. doi:10.1021/ie800585x.
35. Fierro, J.L.G. Structure and composition of perovskite surface in relation to adsorption and catalytic properties. *Catal. Today* **1990**, *8*, 153–174. doi:10.1016/0920-5861(90)87016-V.
36. Sunding, M.F.; Hadidi, K.; Diplas, S.; Løvvik, O.M.; Norby, T.E.; Gunnæs, A.E. XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures. *J. Electron. Spectros. Relat. Phenom.* **2011**, *184*, 399–409. doi:10.1016/j.elspec.2011.04.002.
37. Biesinger, M.C.; Payne, B.P.; Grosvenor, A.P.; Lau, L.W.M.; Gerson, A.R.; Smart, R.S.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717–2730.
38. Bagus, P.S.; Broer, R.; Ilton, E.S. A new near degeneracy effect for photoemission in transition metals. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *94*, 150–154. doi:10.1016/j.cplett.2004.06.120.
39. Galakhov, V.R.; Demeter, M.; Bartkowski, S.; Neumann M.; Ovechkina, N.A.; Kurmaev, E.Z.; Lobachevskaya, N.I.; Mukovskii, Y.M.; Mitchell, J.; Ederer, D.L. Mn exchange splitting in mixed-valence manganites. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 113102 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.65.113102.
40. McCarty, J.G.; Wise, H. Perovskite catalysts for methane combustion. *Catal. Today* **1990**, *8*, 231–248. doi:10.1016/0920-5861(90)87020-4.
41. Pecchi, G.; Jiliberto, M.G.; Delgado, E.J.; Cadús, L.E.; Fierro, J.L.G. Effect of B-site cation on the catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{CaxBO}_3$ (B = Fe, Ni) perovskite-type oxides for toluene combustion. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2011**, *86*, 1067–1073. doi:10.1002/jctb.2611.
42. Behar, S.; Gómez-Mendoza, N.A.; Gómez-García, M.Á.; Świerczyński, D.; Quignard, F.; Tanchoux, N. Study and modelling of kinetics of the oxidation of VOC catalyzed by nanosized Cu–Mn spinels

prepared via an alginate route. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *504*, 203–210.
doi:10.1016/j.apcata.2014.12.021.

III.4. Conclusions

Les matériaux perovskite $\text{LaMnO}_{3,15}$ et LaFeO_3 ont été synthétisés avec succès par le broyage réactif en trois étapes proposé puis calciné à 400 °C pour trois heures. Les trois étapes du processus de broyage réactif ont permis d'obtenir successivement : (i) la structure cristalline de la pérovskite après calcination à haute température, (ii) une réduction significative de la taille moyenne des cristallites après un broyage à haute énergie et enfin (iii) une amélioration de la surface spécifique à la suite du broyage à basse énergie en conditions humides. Les matériaux $\text{LaMnO}_{3,15}$ et LaFeO_3 résultants ont montré des tailles de cristallites comprises entre 14–22 nm, ainsi que des valeurs de surface spécifique de 10 et $18,8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement. Nous avons également observé une amélioration significative de la réductibilité du métal de transition, avec la baisse de la température à laquelle interviennent les réductions liées aux couples $\text{Mn}(+IV)/\text{Mn}(+III)$ et $\text{Fe}(+III)/\text{Fe}(+II)$, conséquence directe de la diminution de la taille de cristallites. Les analyses SPX ont mis en évidence l'impact important que pouvait avoir chaque étape du processus de broyage réactif sur la surface des matériaux (composition et spéciation). Les tests catalytiques ont montré une corrélation entre performances et surface spécifique des matériaux, montrant ainsi l'importance de cette dernière dans la réaction d'oxydation catalytique du toluène par les matériaux pérovskite $\text{LaMnO}_{3,15}$ et LaFeO_3 . L'énergie d'activation estimée est semblable pour chacune des deux compositions étudiées et les résultats catalytiques ont montré que (i) les matériaux $\text{LaMnO}_{3,15}$ bénéficient d'une activité intrinsèque supérieure à leurs homologues LaFeO_3 , induit par de meilleures propriétés redox alors que (ii) les matériaux LaFeO_3 bénéficient d'une activité massique supérieure à leurs homologues $\text{LaMnO}_{3,15}$, due à une surface spécifique plus importante. Enfin, les matériaux $\text{LaMnO}_{3,15}$ souffrent d'une désactivation prononcée, avec -30% de performances après 70h sous flux réactionnel, alors que les matériaux LaFeO_3 ont montré une stabilité relativement importante sous les mêmes conditions.

Chapitre IV : Etude des propriétés catalytiques de perovskites LaCoO_3 , synthétisées par broyage réactif, pour la réaction d'oxydation totale du toluène

IV.1. Résumé

Dans le chapitre III, nous avons appliqué avec succès la séquence de broyage réactif proposée à la synthèse des compositions $\text{LaMnO}_{3,15}$ et LaFeO_3 . Nous avons montré que les différentes étapes conduisaient à une modification des propriétés physiques, chimiques et catalytiques des matériaux. D'autre part, la composition LaCoO_3 est souvent décrite dans la littérature comme étant une formulation très attrayante, les catalyseurs de type LaCoO_3 étant capables de rivaliser avec ceux de type $\text{LaMnO}_{3,15}$ dans la réaction d'oxydation totale du toluène [1] [2]. Ce chapitre est donc dédié au développement du matériau LaCoO_3 synthétisé par la même séquence de broyage réactif que précédemment. Un soin particulier sera porté à l'impact du temps de broyage à basse énergie sur la synthèse du matériau LaCoO_3 . En effet l'optimisation de ce temps est cruciale pour développer les propriétés texturales des matériaux sans altérer ses propriétés catalytiques en raison d'une possible contamination au fer du matériau [3]. L'impact de l'humidité relative sur les propriétés des catalyseurs LaCoO_3 dans la réaction d'oxydation totale du toluène sera également examiné par l'ajout d'eau dans le flux réactionnel à traiter. Cette étude est importante pour valider une éventuelle application industrielle des catalyseurs.

IV.2. Méthodologie

Les matériaux LaCoO_3 ont été synthétisés suivant la méthode décrite à la section 1.1. du chapitre II. Ils ont été calcinés à 400°C préalablement à leurs caractérisations physico-chimiques. Les matériaux issus des étapes de calcination haute température, broyage à haute énergie et broyage à basse énergie seront nommés respectivement LaCo_SSR , LaCo_HEBM et LaCo_LEBM_t (où t est la durée du broyage). Leurs propriétés physiques et chimiques ont été caractérisées par DRX, MEB, Physisorption de diazote, ICP-OES, SPX, RTP sous H_2 , DTP de O_2 , échange isotopique d'oxygène (sections 2.1.–2.8. du chapitre II) et les propriétés catalytiques en conditions sèches et humides ont été évaluées dans la réaction d'oxydation totale du toluène (section 3.2. du chapitre II).

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1. Propriétés structurales et texturales

Les diffractogrammes des rayons X obtenus pour les échantillons LaCoO_3 pris à différentes étapes du processus de broyage réactif sont présentés dans la **Figure IV.1**. Le diffractogramme du matériau LaCo_SSR présente des pics de diffraction fins et intenses, comparables au composé référence LaCoO_3 de structure rhomboédrique R3c (fiche JCPDS #48-0123). La finesse et l'intensité des pics est l'indication d'une bonne cristallinité au sein de l'échantillon. Une série de pics de faible intensité est également observée ($2\theta = 27,3^\circ, 28,0^\circ, 39,5^\circ, 48,3^\circ, 48,6^\circ$ et $64,0^\circ$), correspondant à une phase secondaire d'hydroxyde de lanthane La(OH)_3 (fiche JCPDS #36-1481), provenant d'une fraction du précurseur La_2O_3 n'ayant pas réagi. Le diffractogramme de l'échantillon LaCo_HEBM présente l'ensemble des pics de diffraction correspondant à la phase LaCoO_3 précédente, indiquant le maintien de la structure perovskite après le broyage à haute énergie. En revanche, les pics de diffraction présentent une intensité moindre et une largeur à mi-hauteur plus grande. Ce résultat peut s'expliquer par une réduction importante de la taille des cristallites due à leur fractionnement lors du broyage à haute énergie [4] [5]. Les pics de diffraction associés à la phase secondaire ne sont plus visibles. Les diffractogrammes des échantillons obtenus par broyage à basse énergie pour différents temps de broyage (LaCo_LEBM120 , LaCo_LEBM240 et LaCo_LEBM360) sont similaires entre eux et aucune modification structurale significative n'est observée en comparaison du diffractogramme obtenu après le broyage haute énergie (LaCo_HEBM). Il est toutefois à noter l'apparition d'un pic de diffraction de faible intensité mais constante, à une position $2\theta = 36,9^\circ$ associé à l'oxyde de cobalt Co_3O_4 (fiche JCPDS #42-1467).

Les diffractogrammes de deux échantillons (LaCo_LEBM120^* et LaCo_LEBM480^*) dont le temps de résidence dans l'eau a été prolongé après le broyage LEBM (cf. section 1.1 du chapitre II) sont également présentés en **Figure IV.1**. Leur diffractogrammes diffèrent des autres échantillons broyés à basse énergie par la présence de pics de diffraction supplémentaires ($2\theta = 27,3^\circ, 28,0^\circ, 39,5^\circ, 48,3^\circ, 48,6^\circ$ et $64,0^\circ$) correspondant à la phase hydroxyde de lanthane La(OH)_3 (fiche JCPDS #36-1481). D'autre part, le pic à $2\theta = 36,9^\circ$ (Co_3O_4) semble légèrement plus intense par rapport aux échantillons non traités.

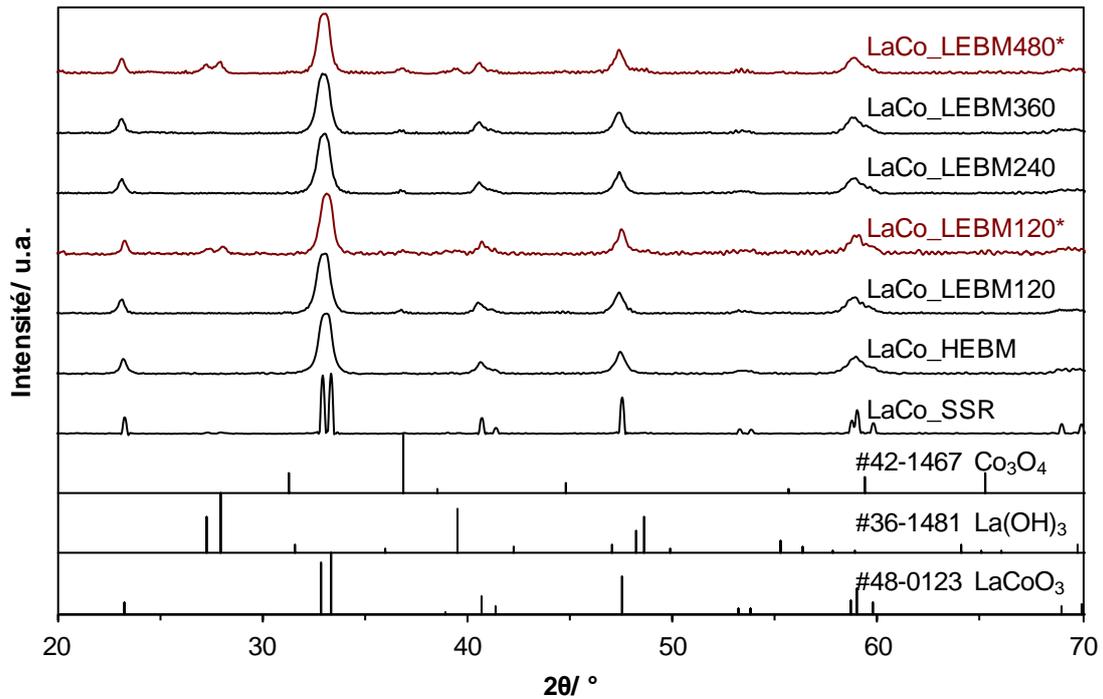


Figure IV.1. Diffractogrammes obtenus pour LaCoO_3 pris à différentes étapes du processus de broyage réactif. SSR : solid state reaction ; HEBM : high energy ball milling ; LEBM : low energy ball milling. Les références JCPDS sont tracées sous les diffractogrammes.

Les tailles moyennes de cristallites ont été estimées par méthode de Scherrer, à partir des pics de diffraction situés à $2\theta = 23,2^\circ$ et $47,5^\circ$ (**Tableau IV.1**). L'échantillon LaCo_SSR présente une taille moyenne de cristallites de l'ordre du micromètre en accord avec un matériau cristallin synthétisé par voie céramique. La taille moyenne de cristallites diminue fortement (~ 12 nm), après broyage à haute énergie (LaCo_HEBM). Enfin, les matériaux LaCo_LEBM présentent des tailles de cristallites semblables au matériau LaCo_HEBM , comprises entre 11 et 13 nm. Ces valeurs sont en accord avec les pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ synthétisées de manière analogue par Gashdi *et al.* [5].

Tableau IV.1. Propriétés structurales, texturales et teneur en fer des échantillons LaCoO₃ pris à différentes étapes du processus de broyage réactif, après stabilisation thermique à 400°C.

Echantillon	Phase(s) DRX	D _{cryst} (nm)	SS ² (m ² .g ⁻¹)	Fe ³ (%at.)
LaCo_SSR	P, La(OH) ₃	> 500 ¹	< 1,0	0,3
LaCo_HEBM	P	12	3,5	0,7
LaCo_LEBM30	P, Co ₃ O ₄	11	6	1,4
LaCo_LEBM60	P, Co ₃ O ₄	12	7	1,7
LaCo_LEBM90	P, Co ₃ O ₄	13	13	2,0
LaCo_LEBM120	P, Co ₃ O ₄	11	21	2,3
LaCo_LEBM120*	P, La(OH) ₃ , Co ₃ O ₄	11	–	2,3
LaCo_LEBM180	P, Co ₃ O ₄	12	29	n.d.
LaCo_LEBM240	P, Co ₃ O ₄	13	30	n.d.
LaCo_LEBM360	P, Co ₃ O ₄	11	36	n.d.
LaCo_LEBM480*	P, La(OH) ₃ , Co ₃ O ₄	13	–	n.d.

P : perovskite ; ¹ estimée par MEB ; ² SS : Surface spécifique ; ³ mesuré par ICP-OES ; n.d. : valeur non déterminée

En complément des analyses en diffraction des rayons X, l'évolution de la morphologie du matériau LaCoO₃ au cours du broyage réactif a été suivie par microscopie électronique à balayage (**Figure IV.2**). L'échantillon LaCo_SSR présente majoritairement des cristaux de taille micrométrique, en accord avec une calcination à haute température (1100 °C). Après broyage à haute énergie, l'échantillon possède une morphologie très différente et consiste en de larges et denses agrégats de particules nanométriques. L'échantillon LaCo_LEBM90 est semblable à l'échantillon précédent, néanmoins il est plus aisé de discerner les particules élémentaires par la désagglomération progressive des plus gros agrégats lors du processus de broyage à basse énergie. Enfin, l'échantillon LaCo_LEBM120* présente une morphologie radicalement différente des échantillons précédents, avec des éléments en forme de feuillets et d'aiguilles, pouvant être attribués aux phases La(OH)₃ et Co₃O₄ observées en DRX (**Figure IV.1**).

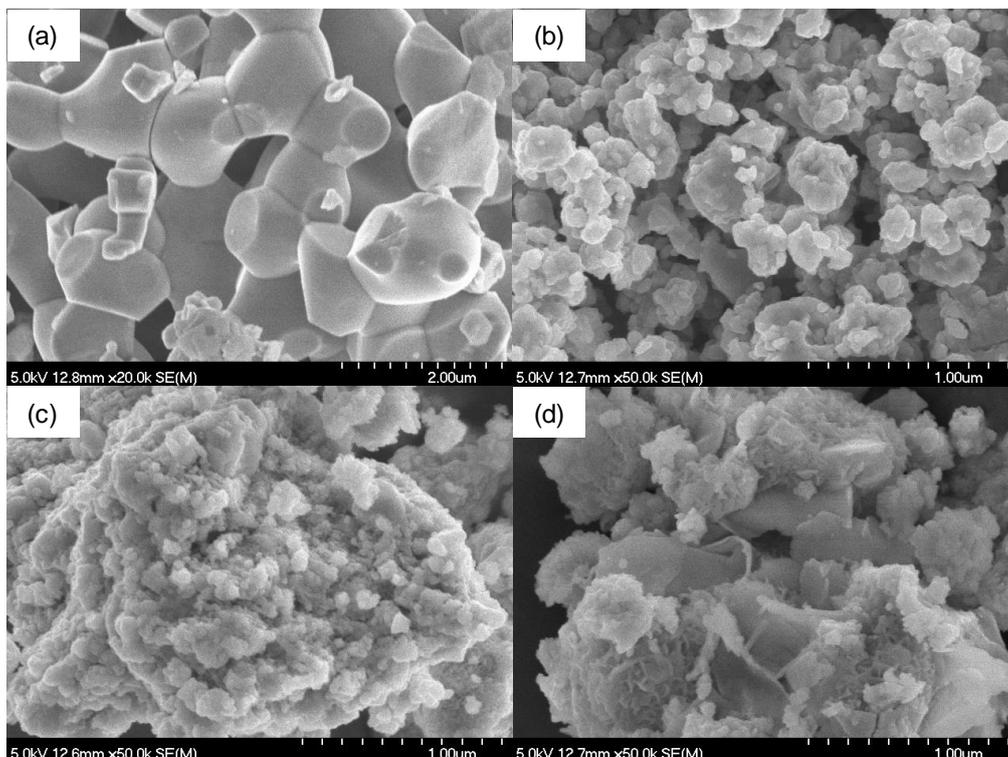


Figure IV.2. Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les échantillons (après stabilisation thermique à 400°C) : (a) LaCo_SSR, (b) LaCo_HEBM, (c) LaCo_LEBM90 et (d) LaCo_LEBM120*. SSR, solid state reaction ; HEBM, high energy ball milling (broyage à haute énergie) ; LEBM, low energy ball milling (broyage à basse énergie). Grossissement : cliché (a), x20k ; clichés (c-d), x50k.

Afin de mettre en lumière l'effet du broyage à basse énergie sur l'augmentation de surface spécifique des matériaux, une mesure a été effectuée avant le traitement thermique à 400 °C. L'évolution de la surface spécifique des échantillons LaCo_LEBM30–480 (avant calcination) en fonction du temps de broyage LEBM est représentée sur la **Figure IV.3**. En considérant des particules de forme sphérique, une densité de 7,29 et une taille moyenne de cristallite de 12 nm, une surface spécifique théorique maximale de $69 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ peut être atteinte. Expérimentalement, la surface spécifique augmente de manière linéaire avec le temps jusqu'à une valeur maximum de $\sim 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à 180 minutes de broyage à basse énergie, après quoi un plateau est atteint. Cette valeur est inférieure à la valeur théorique calculée, montrant que le processus de désagglomération lors du broyage LEBM ne peut pas être complètement achevé, la différence entre les valeurs théorique et expérimentale peut être associée aux contacts inter-particules ^{et/ou} aux joints de grains résiduels.

A noter que les échantillons LaCo_LEBM120* et LaCo_LEBM480* avant calcination présentent des surfaces spécifiques beaucoup plus élevées, avec respectivement 74 et 77 m².g⁻¹ (**Figure IV.3**, cercles vides). Ce résultat peut s'expliquer par la contribution des phases La(OH)₃^{et/ou} Co₃O₄ (**Figure IV.1**) à la valeur de la surface spécifique.

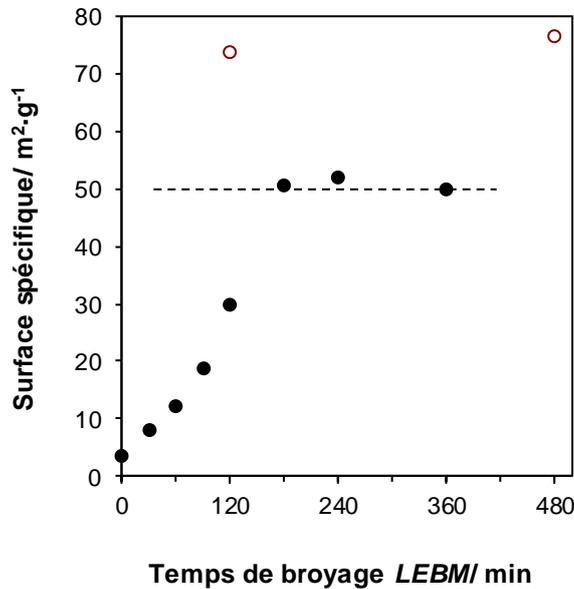


Figure IV.3. Evolution de la surface spécifique des matériaux LaCoO₃ en fonction du temps de broyage à basse énergie (échantillons non calcinés).

L'impact de la température sur la surface spécifique, lors du traitement thermique post-broyage, est reporté en **Figure IV.4** pour l'échantillon LaCo_LEBM180. Débutant à ~50 m².g⁻¹ avant traitement, une faible diminution de la surface spécifique est observée jusqu'à 400 °C. La surface spécifique chute après un traitement thermique à 500 °C, avec une valeur de ~10 m².g⁻¹ et le gain du broyage LEBM est perdu à partir de 700 °C, avec une valeur inférieure à 3,5 m².g⁻¹. La réaction d'oxydation du toluène s'effectue à relativement basse température [2] [6] [7] et ne nécessite donc pas de calciner le matériau au-delà de 400 °C. C'est pour cette raison que nous avons choisi de calciner tous les matériaux perovskites à 400°C.

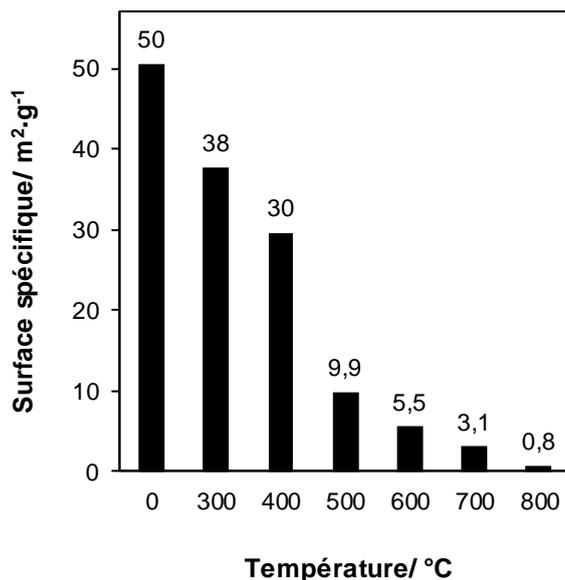


Figure IV.4. Evolution de la surface spécifique pour l'échantillon LaCo_LEBM180 en fonction de la température de traitement thermique. Conditions : calcination 3 heures (+ 2 °C·min⁻¹) pour chaque température sélectionnée, sous air statique.

Les mesures de surface spécifique après traitement thermique sont données en **Tableau IV.1**. L'échantillon LaCo_SSR possède une surface spécifique limitée (< 1,0 m²·g⁻¹) en accord avec un matériau issu d'un procédé céramique à haute température et formé de larges cristaux. Après broyage à haute énergie, l'échantillon LaCo_HEBM développe une surface spécifique de 3,5 m²·g⁻¹. Cette augmentation ne reflète pas l'importante réduction de taille de cristallite et démontre la formation d'agrégats denses durant le processus de broyage HEBM. Le processus de broyage LEBM permet d'augmenter drastiquement la surface spécifique (**Figure IV.3**) par réduction du niveau d'agrégat des particules, avec des valeurs comprises entre 6 et 36 m²·g⁻¹ après calcination à 400 °C.

L'une des conséquences directes du broyage est la contamination induite par le contact prolongé du matériau avec les différents éléments du broyeur [3] [8] [9], pouvant impacter les performances catalytiques [3]. La contamination au fer a été estimée par ICP-OES pour les échantillons LaCo_SSR, LaCo_HEBM et LaCo_LEBM30–120 (**Tableau IV.1**). Les valeurs de contamination au fer sont semblables aux valeurs obtenues sur des pérovskites LaMnO_{3,15} obtenues précédemment par broyage réactif [6], en étant inférieure à 3,0 %at. pour l'échantillon LaCo_LEBM120. Il est important de noter que l'apport de fer se fait principalement lors

du broyage à basse énergie et augmente linéairement avec le temps de broyage à basse énergie (**Tableau IV.1**).

IV.3.2. Propriétés chimiques de surface

L'état chimique de la surface du matériau LaCoO_3 a été sondé par Spectroscopie de Photoélectrons induits par Rayons X (SPX) pour différentes étapes du processus de broyage réactif. Les résultats de la quantification, basée sur l'analyse des photopics La 3d, O 1s et Co 2p, sont donnés dans le **Tableau IV.2**. Le rapport des concentrations atomiques La/Co est supérieur à la stœchiométrie pour tous les matériaux LaCoO_3 synthétisés, avec une valeur comprise entre 1,47 et 1,82. Un tel enrichissement de la surface en lanthane est fréquemment rapporté pour les matériaux de type pérovskite [10]. La concentration surfacique en lanthane diminue linéairement avec le temps lors du processus de broyage à basse énergie, alors que celle en cobalt augmente. Ceci a pour conséquence une diminution du rapport atomique La/Co avec le temps de broyage à basse énergie. Les échantillons LaCo_LEBM120^* et LaCo_LEBM480^* quant à eux présentent un rapport atomique La/Co bien plus faible, approchant la stœchiométrie. Ces échantillons ont montré la présence commune de phases secondaires de lanthane et de cobalt à la suite du traitement dans l'eau après broyage à basse énergie (DRX, **Figure IV.1**). La dissolution-déposition partielle du matériau lors du traitement entraîne vraisemblablement la formation d'un mélange stœchiométrique La - Co à la surface, expliquant un rapport La/Co proche de 1,0.

Tableau IV.2. Quantification d'après les données SPX pour les échantillons LaCoO_3 lors des différentes étapes du broyage réactif.

Sample	La (at.%)	Co (at.%)	La/Co (-)	O _{total} (at.%)	O _I (at.%)	O _{II} (at.%)	O _{III} (at.%)
LaCo_SSR	17,3	10,8	1,60	71,8	22,0	44,5	5,4
LaCo_HEBM	21,6	11,9	1,82	66,5	28,2	31,9	6,3
LaCo_LEBM30	20,1	11,5	1,75	68,4	30,5	30,1	7,8
LaCo_LEBM60	20,1	12,1	1,66	67,8	26,7	35,4	5,7
LaCo_LEBM90	19,7	12,4	1,59	67,9	24,1	37,2	6,6
LaCo_LEBM120	18,5	12,6	1,47	68,8	23,3	42,0	3,6
LaCo_LEBM120*	18,5	15,5	1,19	66,0	22,9	35,0	8,2
LaCo_LEBM360	17,7	17,0	1,04	65,4	32,0	31,6	1,8
LaCo_LEBM480*	16,5	14,9	1,11	68,6	18,1	41,5	9,0

Les spectres SPX du cobalt (Co 2p) présentent une structure similaire pour chacun des échantillons, indiquant l'absence de modification majeure de l'état chimique du cobalt au cours du processus de broyage réactif (**Figure IV.5(A)**). A noter que du fer est présent dans l'échantillon en raison d'une contamination par les billes en acier du broyeur, or le pic Auger du Fe (Fe LMM) est localisé dans la zone du photopic Co 2p. L'intensité du pic Auger du Fer et la concentration en fer dans l'échantillon étant faibles (**Tableau IV.1**), nous avons négligé cette interférence. Les spectres Co 2p sont constitués d'un photopic intense centré à 779,8 eV ainsi que d'un satellite situé à 789,8 eV, qui est attribué aux espèces Co^{3+} [11] [12]. L'absence d'un second satellite situé aux alentours de 785,9 eV, caractéristique des espèces Co^{2+} , indique que le cobalt est majoritairement sous sa forme $\text{Co}(+\text{III})$ en surface. Ce résultat est confirmé par la désomation du signal Co 2p. En effet en utilisant les paramètres de Biesinger *et al.* pour une espèce purement Co^{3+} [13], l'enveloppe du signal ainsi obtenu coïncide avec le photopic expérimental Co 2p (*cf.* pour exemple l'échantillon LaCo_SSR, **Figure IV-5(A)**).

Le spectre de l'oxygène O 1s des matériaux LaCoO_3 peut être raisonnablement décomposé à l'aide de trois composantes (**Figure IV.5(B)**) : une composante O_I à faible énergie de liaison (528,9 eV) correspondant aux espèces O^{2-} de structure [14] ; une composante O_{II} aux énergies de liaison intermédiaires (531,2 eV) correspondant aux espèces OH^- , CO_3^{2-} , O_2^{2-} et/ou O^- [15] ; une composante O_{III} aux hautes énergies de liaison (533,3 eV) correspondant à l'eau résiduelle adsorbée à la surface des matériaux [16]. Une diminution significative de la composante O_{II} intervient lors du broyage à haute énergie, ce qui peut être corrélé à la disparition des espèces $\text{La}(\text{OH})_3$ observées à la surface du matériau LaCo_SSR (DRX). Contrairement à notre étude précédente [9], la composante O_{II} augmente de nouveau lors du broyage à basse énergie. Ce résultat peut être relié à l'augmentation de la composante CO_3^{2-} observée sur le signal C 1s intervenant principalement lors du broyage à basse énergie (**Figure IV.5(C)**).

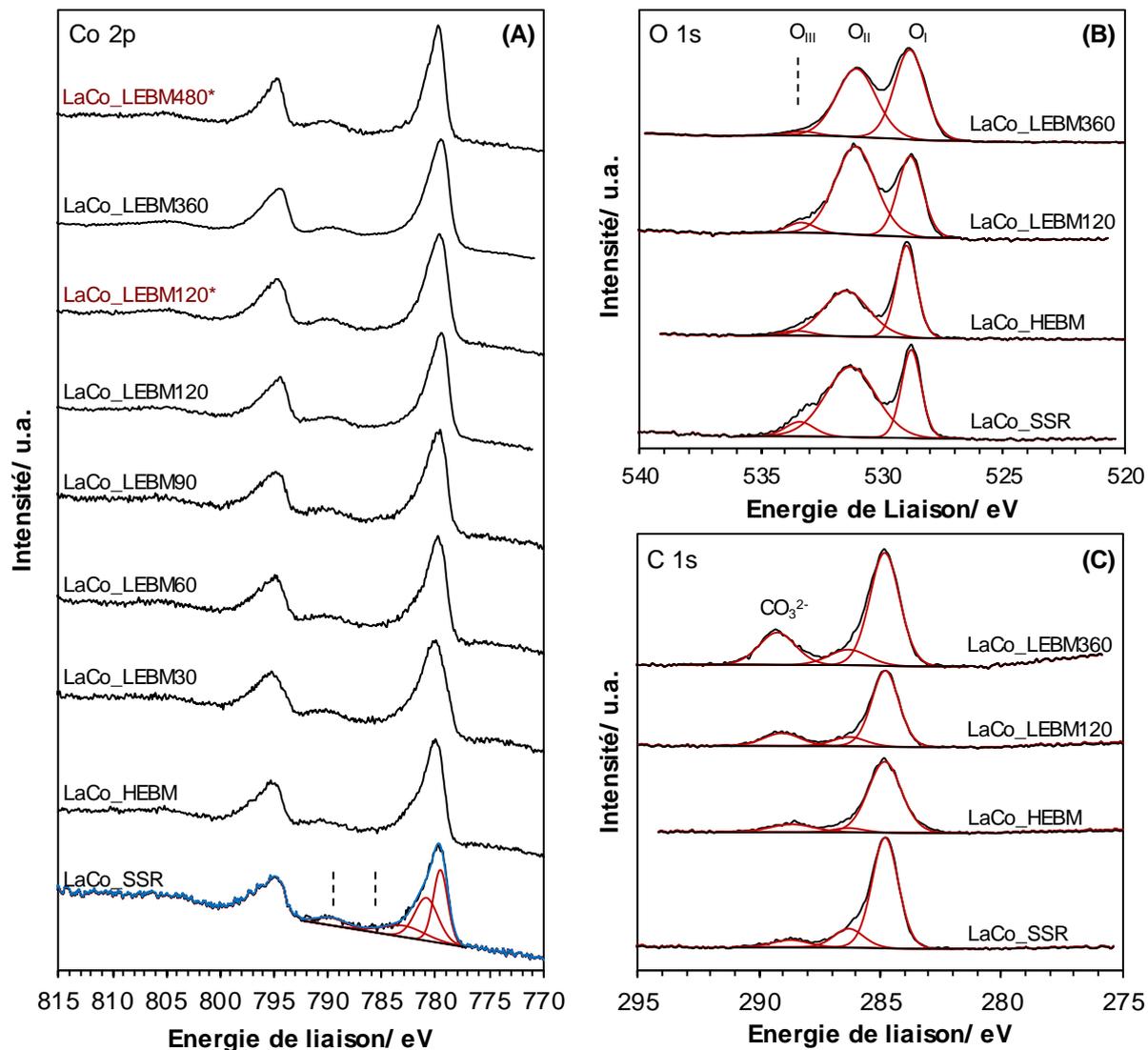


Figure IV.5. Spectres SPX haute résolution (A) du cobalt Co 2p, (B) de l'oxygène O 1s et (C) du carbone C 1s, pour le matériau LaCoO₃ pris à différentes étapes du processus de broyage réactif. SSR, solid state reaction ; HEBM, high energy ball milling (broyage à haute énergie) ; LEBM, low energy ball milling (broyage à basse énergie). Courbes rouges, composantes simulées ; courbe bleue, enveloppe.

La **Figure IV.6** représente la zone haute résolution entre 695 et 745 eV. Dans cette zone le pic Auger Co LMM et le photopic SPX Fe 2p interfèrent. Compte tenu de la forte intensité du pic Auger Co LMM, il est très difficile d'exploiter le signal Fe 2p [17]. Ainsi le signal enregistré est principalement dû au pic Auger Co LMM. L'augmentation d'intensité du signal à ~715 eV est imputée à l'augmentation de la concentration surfacique en cobalt au cours du broyage (**Tableau IV-1**). La comparaison avec le spectre XPS Fe 2p d'un échantillon LaFeO₃ pris comme référence permet de conclure

que l'épaulement du signal à ~ 724 eV pour l'échantillon LaCo_LEBM360 pourrait s'expliquer par la présence d'électrons issus du niveau $2p_{1/2}$ du Fe.

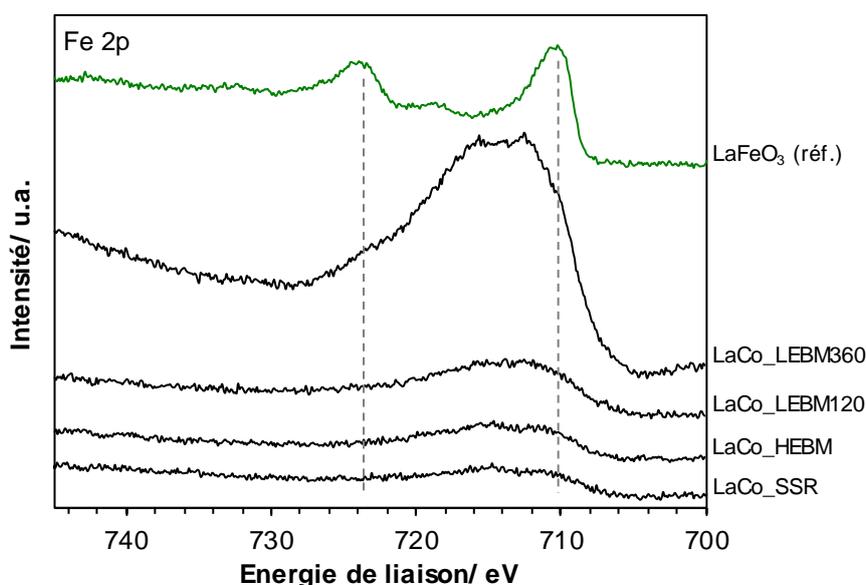


Figure IV.6. Spectres SPX haute résolution dans la zone Fe 2p et Co LMM pour le matériau LaCoO_3 pris à différentes étapes du processus de broyage réactif. SSR, solid state reaction ; HEBM, high energy ball milling (broyage à haute énergie) ; LEBM, low energy ball milling (broyage à basse énergie). En vert : spectre Fe 2p d'un échantillon LaFeO_3 pris comme référence (cf. Chapitre III).

IV.3.3. Propriétés RedOx

Nous avons dans un premier temps réalisé sur un échantillon (LaCo_SSR) une étude *in situ* par diffraction aux rayons X en fonction de la température et sous atmosphère réductrice (**Figure IV.7**). Comme observé précédemment, le diffractogramme de l'échantillon LaCo_SSR à température ambiante présente les pics de diffraction caractéristiques de la référence LaCoO_3 (Fiche JCPDS #48-0123), d'une phase secondaire La(OH)_3 (fiche JCPDS #36-1481) et du support en platine utilisé ($2\theta = 39,6^\circ$ et $67,4^\circ$). Cette composition structurale est conservée jusqu'à une température de 400°C , température à laquelle la réduction du cobalt Co(III) en Co(II) débute ($\text{LaCoO}_3 \rightarrow \text{La}_3\text{Co}_3\text{O}_8$ (fiche JCPDS #89-1319)). Cette réduction se poursuit à 500°C ($\text{La}_3\text{Co}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{LaCoO}_{2.5}$ (fiche JCPDS #04-008-6405)). A 600°C , la phase La_2O_3 ($2\theta = 26,2^\circ, 29,2^\circ, 29,9^\circ, 39,5^\circ, 46,1^\circ, 52,1^\circ, 55,4^\circ, 56,0^\circ$ et $62,3^\circ$) est visible sur le diffractogramme. A partir de 700°C la phase Co^0 ($2\theta = 44,3^\circ$ and $51,7^\circ$) est observée.

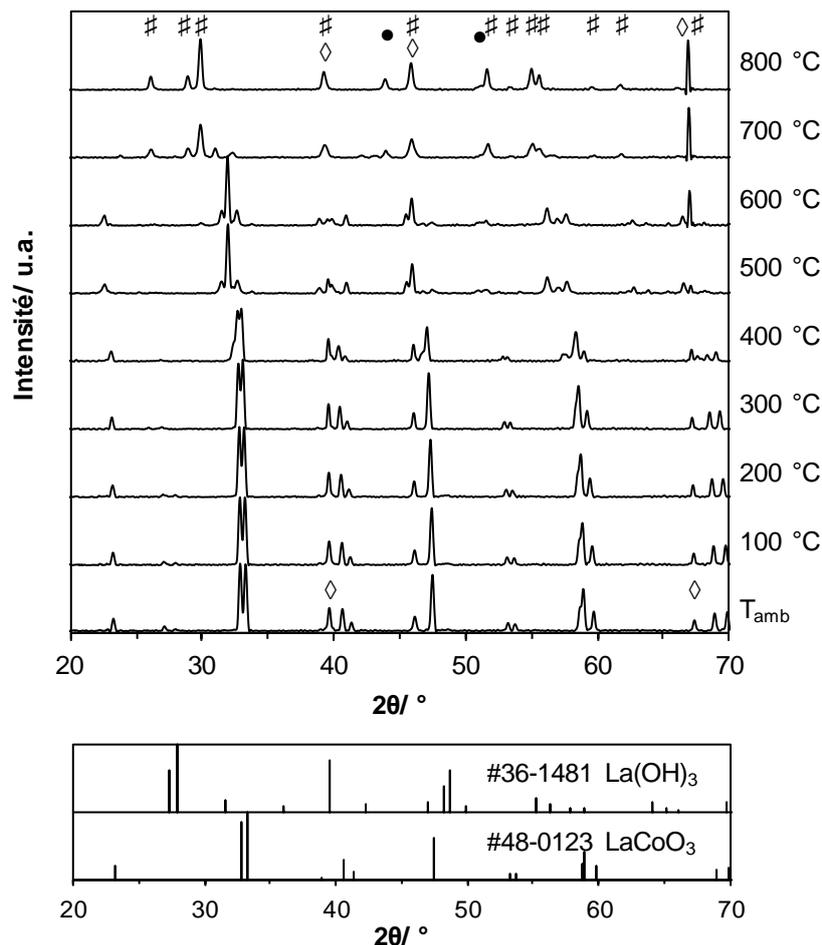
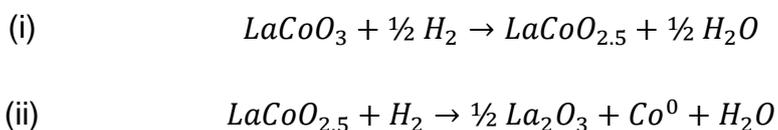


Figure IV.7. Diffractogrammes haute température et sous conditions réductrices de l'échantillon $\text{LaCoO}_3\text{-SSR}$. \diamond , Pt (support) ; #, La_2O_3 ; \bullet , Co^0 .

Les profils de la réduction en température programmée obtenues sous dihydrogène pour les échantillons LaCo_SSR , LaCo_HEBM et LaCo_LEBM120 sont présentés en **Figure IV.8(A)**. La réduction des espèces de cobalt en plusieurs étapes, observée par DRX *in situ* sous H_2 , est confirmée par l'allure des courbes de consommation de H_2 en fonction de la température. En effet, le profil $\text{H}_2\text{-RTP}$ de chaque échantillon se compose d'une zone de réduction à basse température (BT, 200–500 °C) et d'une zone de réduction à haute température (HT, 500–800 °C). Cette réduction en deux étapes correspond à la réduction successive des espèces de cobalt $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(+II)}$, puis $\text{Co(+II)} \rightarrow \text{Co(0)}$ [8] [18] :



Le profil H₂-RTP du matériau LaCo_SSR présente deux pics de réduction dans sa zone BT qui peuvent être corrélés à la différence de réactivité entre la surface et le cœur du matériau [8] [19]. Après broyage HEBM, d'importantes modifications du profil de réduction sont observées avec un décalage des pics de réductions vers les basses températures, expliqué par la réduction significative de la taille moyenne de cristallite (>500 nm → 12 nm). Après broyage LEBM un léger décalage des pics de la zone BT est observable en comparaison du profil H₂-RTP obtenu pour le matériau LaCo_HEBM (**Figure IV.8 (A)**), expliqué par l'augmentation de la surface spécifique des matériaux LaCoO₃. Le calcul de la consommation d'électrons par atome de Co au cours des trois étapes de la synthèse révèle la réduction des espèces de cobalt en cobalt métallique dès les basses températures pour les échantillons LaCo_HEBM et LaCo_LEBM [20]. En effet le nombre d'électrons consommés est supérieur à 1 pour ces deux solides dans la zone BT ((**Figure IV.8 (B)**)).

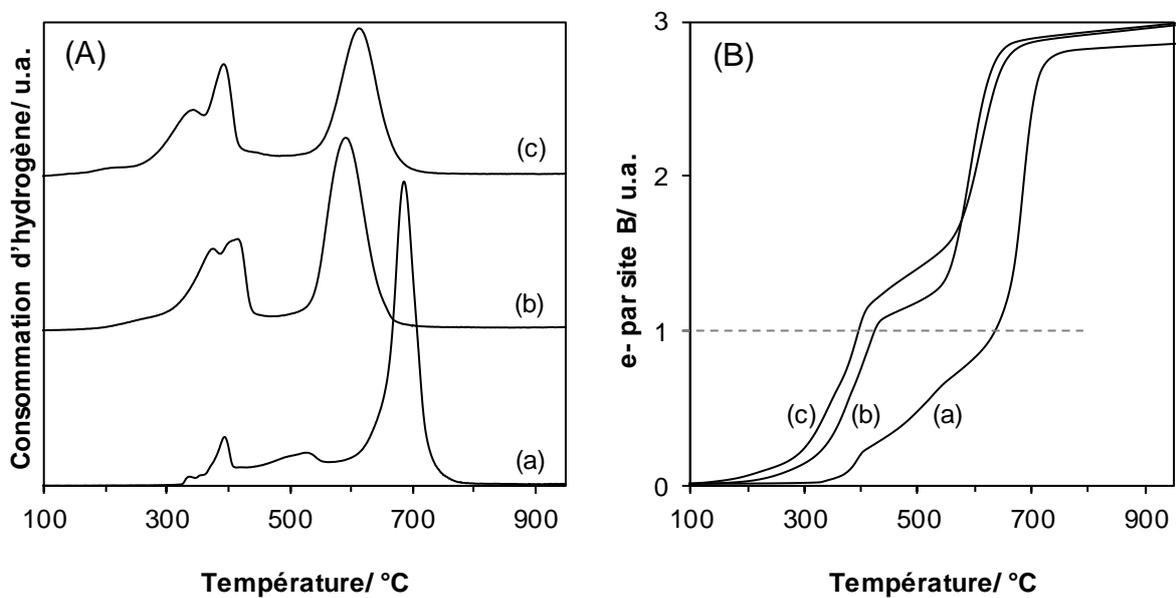


Figure IV.8 Evolution de (A) profils de réduction en température programmée (H₂-RTP) et (B) consommation d'électrons par atome B au cours des trois étapes de broyage réactif : (a) LaCo_SSR, solid state reaction ; (b) LaCo_HEBM, high energy ball milling ; (c) LaCo_LEBM120, low energy ball milling.

La consommation d'hydrogène totale permet de calculer le degré d'oxydation moyen (DOM) du cobalt dans l'échantillon (**Tableau IV.3**). La valeur du DOM du Co est proche de 3 en accord avec la formation majoritaire de LaCoO₃ observé par DRX et de la valeur de DOM obtenue par SPX.

Tableau IV.3. Résultats H_2 -RTP pour les catalyseurs $LaCoO_3$ pris à différentes étapes du processus de broyage réactif.

Echantillon	$T_{max, BT}$ (°C)	$T_{max, HT}$ (°C)	H_2 Consommé ($mmol(H_2) \cdot g_{cat}^{-1}$)	DOM (Co) ¹
LaCo_SSR	393, 527	686	6,56	2,8
LaCo_HEBM	375, 416	591	7,02	3,0
LaCo_LEBM30	352, 395	611	6,82	2,9
LaCo_LEBM60	344, 393	616	6,86	2,9
LaCo_LEBM90	342, 396	633	6,89	2,9
LaCo_LEBM120	343, 392	613	6,90	3,0

BT, basse température ; HT, haute température ; ¹ Calculé considérant un rapport atomique La/Co de 1.

Les courbes de désorption d'oxygène en température programmée pour les échantillons LaCo_SSR, LaCo_HEBM et LaCo_LEBM60 sont présentées en **Figure IV.9**. L'échantillon céramique (LaCo_SSR) présente un unique et intense pic de désorption centré à 911 °C. Les échantillons LaCo_HEBM et LaCo_LEBM60 présentent un pic de désorption à haute température légèrement déplacé vers les basses températures (respectivement $T = 821$ °C et 832 °C). Deux autres pics de désorption sont observés à plus basse température pour chacun de ces deux échantillons, à $T = 220$ °C et 450 °C pour l'échantillon LaCo_HEBM et à $T = 190$ °C et 480 °C pour l'échantillon LaCo_LEBM60. Le pic à haute température est classiquement attribué à l'oxygène provenant de la structure (β -O), alors que les pics à plus basse température sont quant à eux attribués à l'oxygène provenant de la surface et des joints de grain (α -O) [1] [21] [22], ces derniers étant plus labiles.

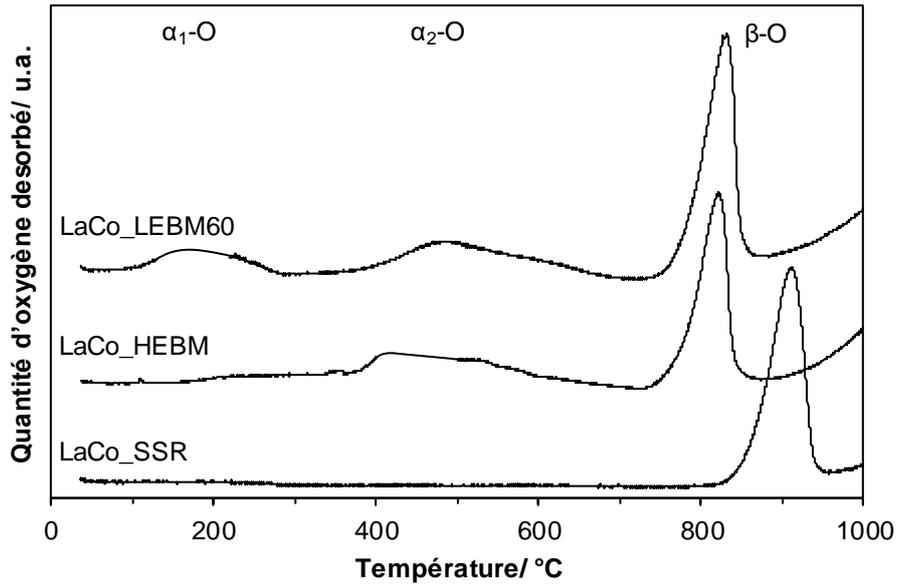


Figure IV.9. Courbes de désorption d'oxygène ($m/z=32$) en température programmée pour les catalyseurs LaCoO_3 pris à différentes étapes du processus de broyage réactif.

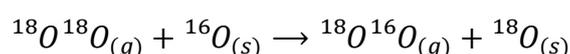
Les quantités d'oxygène désorbé, estimées à partir de chacun des pics de désorption, sont reportées dans le **Tableau IV.4**. La quantité d'oxygène désorbée à haute température est similaire pour chaque échantillon ($\sim 40 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$). La quantité d'oxygène β désorbé dépend de la méthode de synthèse du matériau [6] et permet d'obtenir une indication de la mobilité de l'oxygène au sein de la structure. La valeur obtenue est comparable à la valeur obtenue par Royer *et al.* pour le système LaCoO_3 synthétisé par méthode céramique et est inférieure aux valeurs obtenues pour la même composition par d'autres méthodes de synthèse [6] [19]. La stabilité de la valeur, malgré les étapes de broyages à haute et basse énergie, peut être expliquée par l'étape initiale de calcination à haute température ($1100 \text{ }^\circ\text{C}$) commune aux trois échantillons. La quantité d'oxygène désorbée à basse température augmente après chaque étape du processus de synthèse, tout en présentant des valeurs relativement faibles, semblables aux valeurs obtenues pour des matériaux LaCoO_3 possédant une surface spécifique comparable [6]. En tenant compte la surface spécifique des échantillons LaCo_HEBM et LaCo_LEBM60 , cette valeur correspond à la désorption d'une monocouche d'oxygène (**Tableau IV.4**). L'apparition de cette désorption à basse température est particulièrement intéressante pour la réaction d'oxydation du toluène qui se produit à des températures inférieures à 500°C .

Tableau IV.4. Résultats O₂-DTP pour les catalyseurs LaCoO₃ pris à différentes étapes du processus de broyage réactif.

Echantillon	Oxygène désorbé ¹ (μmol·g ⁻¹)		Nombre de monocouches désorbées ²	
	α	β	α	β
LaCo_SSR	–	43,0 (911)	–	17,9
LaCo_HEBM	11,6 (506)	35,8 (821)	0,83	2,6
LaCo_LEBM60	36,6 (482)	44,3 (832)	1,31	1,6

¹ T_{max} entre parenthèses ; ² calculé considérant 4,0 μmol·m² d'oxygène par monocouche.

Les courbes d'échange isotopique de l'oxygène en conditions isothermales (400°C) sont présentées en **Figure IV.10(A)** et **Figure IV.10(B)**. Les résultats des expériences ont montré que l'échange se déroule suivant un mécanisme de type hétéroéchange simple où un seul atome marqué d'oxygène est échangé avec le solide, quel que soit l'échantillon LaCoO₃ considéré, avec la réduction simultanée de la fraction ¹⁸O¹⁸O en phase gaz au profit de l'augmentation quasi-exclusive de la fraction ¹⁸O¹⁶O (**Figure IV.10(A)**) [4] suivant l'équation :



Lors d'un hétéroéchange, simple ou multiple, il y a participation des oxygènes du solide et il a été montré que la localisation de cet oxygène influe grandement sur sa mobilité (surface > joints de grain > structure) [23]. Chacune des courbes d'échange isotopique peut être scindée en deux domaines distincts avec : (i) une interaction rapide avec les atomes d'oxygène surfaciques en début de réaction, présentant une vitesse d'échange initiale élevée (calculée à partir de la tangente à l'origine) et (ii) la participation des atomes d'oxygène du cœur du matériau (structure) lorsque la réaction d'échange semble atteindre un plateau, présentant une vitesse d'échange réduite, limitée par la mobilité inférieure de l'oxygène dans la structure cristalline [24].

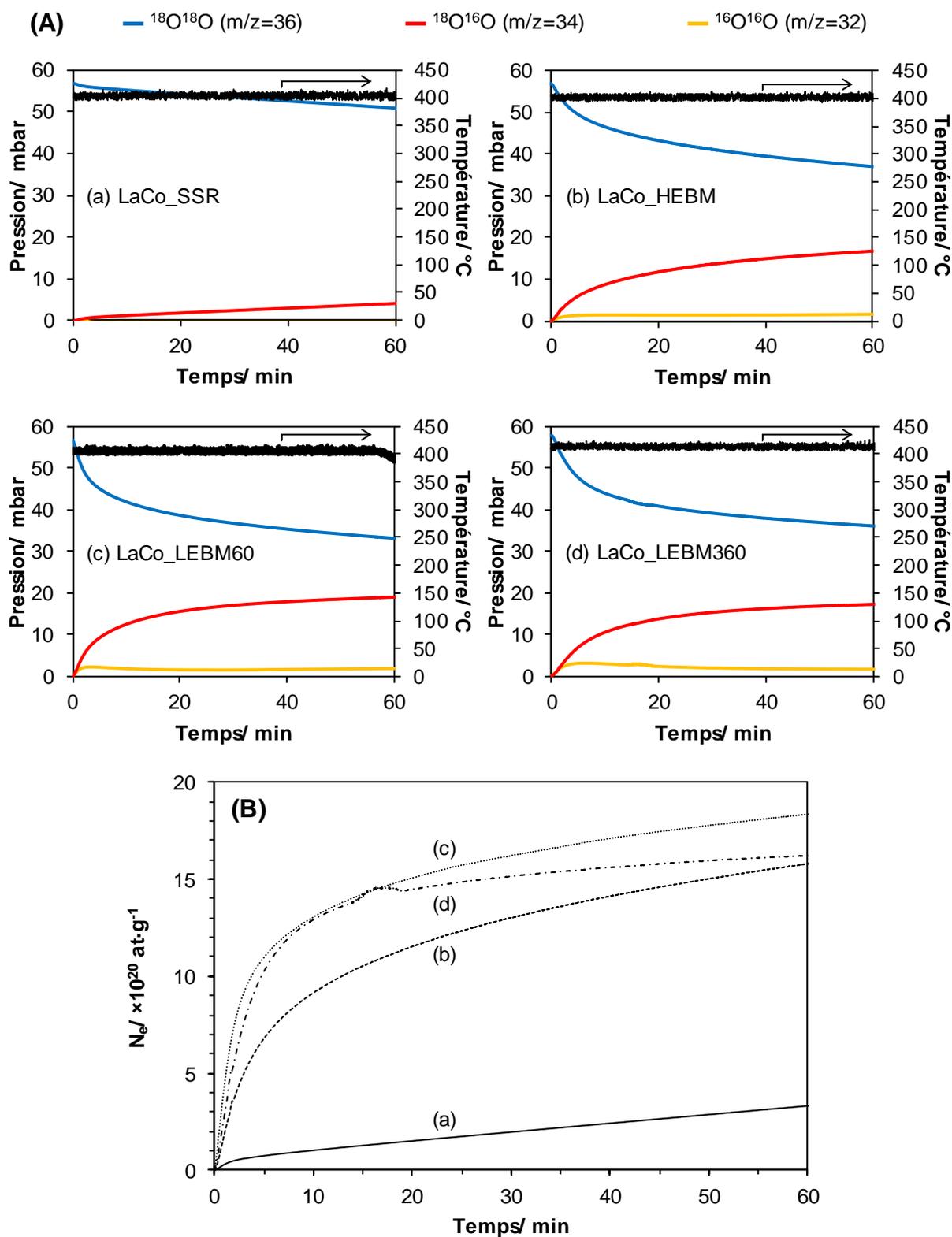


Figure IV.10. (A) Evolution des pressions partielles en dioxygène $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ et (B) Evolution du nombre d'atomes d'oxygène échangés au cours du temps pour (a) LaCo_SSR ; (b) LaCo_HEBM ; (c) LaCo_LEBM60 et (d) LaCo_LEBM360, à $T = 400^\circ\text{C}$.

Les résultats des expériences d'échange isotopique à 400°C sont rapportés dans le **Tableau IV.5**. Les vitesses initiales d'échange ont été déterminées à $t = 0$ min pour chaque échantillon. La vitesse d'échange initiale est minimale pour l'échantillon LaCo_SSR alors qu'une valeur maximale est observée pour l'échantillon LaCo_LEBM60. Cette augmentation est liée à l'augmentation de surface spécifique du matériau. En revanche, l'échantillon LaCo_LEBM360 présente une vitesse d'échange initiale moindre comparativement à son homologue LaCo_LEBM60 alors qu'il possède une surface spécifique bien plus importante (**Tableau IV.1**). Le nombre d'atomes échangés à 60 minutes de réaction suit une évolution semblable à l'évolution observée pour les vitesses d'échange initiales (**Tableau IV.5**). Ces résultats peuvent être expliqués par l'apport non négligeable de fer lors d'un temps de broyage long, en particulier à basse énergie, lequel se retrouve préférentiellement à la surface du matériau. L'impact négatif du fer sur le processus d'échange a déjà été rapporté par Royer *et al.* avec des pérovskites LaCoO_3 présentant différentes teneurs en fer [23] [25]. En effet, la diffusion de l'oxygène au travers de systèmes LaFeO_3 est plus faible en comparaison des systèmes LaCoO_3 [26].

Les phénomènes d'échange isotopique sont intimement dépendants de la température appliquée au système, rendant délicate toute comparaison directe avec d'autres travaux effectués à différentes températures. Néanmoins, et après normalisation par unité de surface, l'échantillon LaCo_LEBM60 présente une vitesse initiale d'échange comparable aux valeur obtenues à 450 °C pour un système LaCoO_3 massique ($V_{e,ini} = 23,0 \times 10^{17} \text{ at. s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) [27].

Tableau IV.5. Résultats de l'échange isotopique pour les catalyseurs LaCoO_3 pris à différentes étapes du processus de broyage réactif.

Echantillon	Vitesse d'échange ($\times 10^{17} \text{ at.} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)		N_e^3 ($\times 10^{20} \text{ at.} \cdot \text{g}^{-1}$)
	Surface ¹	Structure ²	
LaCo_SSR	5,8 (9,7)	3,3	3,3
LaCo_HEBM	28,6 (8,2)	4,6	15,8
LaCo_LEBM60	121,3 (17,3)	4,8	18,4
LaCo_LEBM360	69,8 (1,9)	3,9	16,2

¹ Valeurs normalisées par unité de surface entre parenthèses ($\text{at.} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) ; ² Estimée sur les 20 dernières minutes ; ³ Nombre d'atomes échangés au terme de 60 minutes

Enfin, les valeurs de vitesse d'échange avec la structure sont du même ordre de grandeur quel que soit l'échantillon. La vitesse d'échange avec la structure est principalement limitée par la diffusion de l'oxygène au sein du réseau cristallin. La légère augmentation observée après broyage haute énergie est liée à la diminution de la taille des particules (surtout) et la formation de joints de grains, facilitant la diffusion de l'oxygène jusqu'à la surface [23].

Le matériau pris après calcination haute température montre des propriétés redox relativement limitées, en lien direct avec ses propriétés structurales (cristallinité et taille importante des cristaux). Le broyage à haute énergie améliore grandement les propriétés redox du matériau LaCoO_3 , étant principalement expliquée par la formation de défauts de structure. En effet, la réduction de taille de cristallites observée en DRX et l'apparition de joints de grains permet d'augmenter significativement la mobilité de l'oxygène ainsi que la réductibilité du cobalt. Le broyage à basse énergie améliore lui aussi les propriétés redox du matériau. Aucune évolution de la taille moyenne de cristallite n'est observée lors de cette étape et l'amélioration des propriétés redox est alors expliquée non seulement par l'augmentation de surface spécifique (**Tableau IV.1.**) mais aussi par une diminution de la concentration surfacique en lanthane observée par SPX (**Tableau IV.2.**). Ces deux effets sont en revanche contrebalancés par l'effet néfaste de la contamination en fer pour des temps de broyages importants, observé de manière évidente pour l'échantillon LaCo_LEBM360 .

IV.3.4. Performances catalytiques

IV.3.4.1. Etude de la conversion du toluène en fonction de la température

Les performances catalytiques des matériaux ont été évaluées vis-à-vis de la réaction d'oxydation totale du toluène, sous la forme de courbes de « light-off » présentant la conversion du toluène en fonction de la température (**Figure IV.11**). Les seuls produits observés lors de la réaction d'oxydation catalytique sont le dioxyde de carbone et l'eau, de ce fait, la **Figure IV.11** présente la conversion sélective du toluène en CO_2 . Les valeurs de T_{50} sont reportées dans le **Tableau IV.6**.

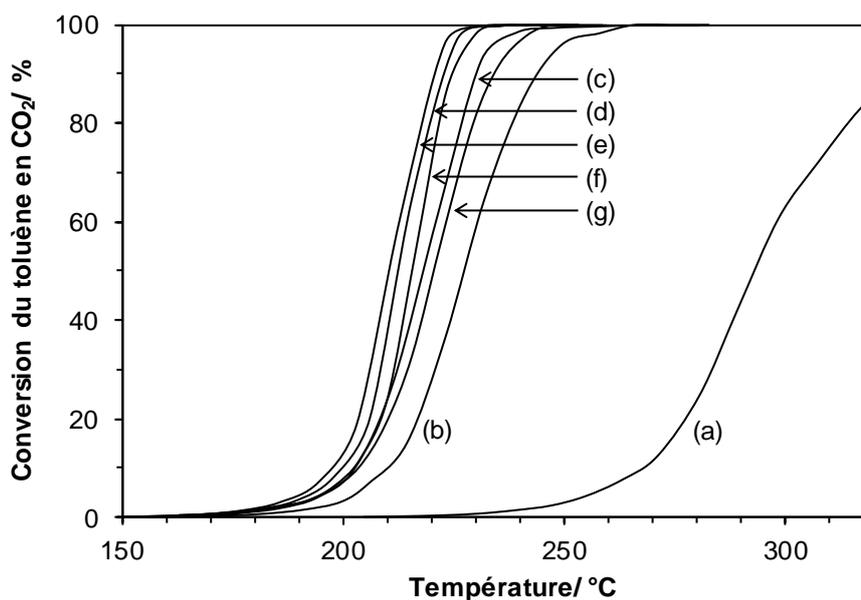


Figure IV.11. Courbes de conversion du toluène en CO_2 pour les catalyseurs LaCoO_3 pris à différentes étapes du processus de broyage réactif : (a) SSR ; (b) HEBM ; (c)–(g) LEBM à 30, 60, 90, 120 et 360 minutes de broyage. Conditions : $m_{\text{cat}}=200\text{mg}$, 1000 ppmv C_7H_8 , $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'air synthétique (20% O_2 dans N_2).

Le catalyseur LaCo_SSR est peu actif dans la réaction d'oxydation du toluène : une conversion du toluène en CO_2 de 85% est obtenue à une température de 320°C . Le broyage à haute énergie (LaCo_HEBM) permet d'augmenter significativement l'activité du catalyseur avec un déplacement de la courbe de conversion vers de plus basses températures. Le broyage à basse énergie (LaCo_LEBM30-360) permet d'améliorer encore les performances catalytiques. Les valeurs de T_{50} sont proches ($211^\circ\text{C} < T_{50} < 221^\circ\text{C}$) mais on peut toutefois noter une légère baisse de performances pour les catalyseurs ayant bénéficié d'un temps de broyage LEBM plus long (LaCo_LEBM120 et LaCo_LEBM360) (**Tableau IV.6**). L'activité intrinsèque calculée à une température de 225°C (a_{225} , **Tableau IV.6**) conduit au classement suivant :

$$\text{LaCo_LEBM60} > \text{LaCo_LEBM30} > \text{LaCo_LEBM90} \approx \text{LaCo_HEBM} >> \text{LaCo_LEBM120} >> \text{LaCo_LEBM360} > \text{LaCo_SSR}$$

Il est intéressant de noter que le classement ci-dessus ne suit pas l'augmentation de surface spécifique (**Tableau IV.1**) mais est plus proche de la tendance obtenue lors des expériences d'échange isotopique, en particulier pour les vitesses d'échange, qu'elles soient normalisées pour la surface ou concernant le cœur du matériau (**Tableau IV.5**).

Tableau IV.6. T_{50} et données cinétiques obtenues à partir des courbes de « light-off » des échantillons LaCoO_3 pris à différentes étapes du processus de broyage réactif.

Echantillon	T_{50} (°C)	a_{215}^1 ($\text{mmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	E_a^2 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$A_{0\text{ corr}}^3$ (s^{-1})
LaCo_SSR	293	$1,85 \times 10^{-6}$	152,7	$2,3 \times 10^{14}$
LaCo_HEBM	227	$1,73 \times 10^{-5}$	170,1	$1,3 \times 10^{16}$
LaCo_LEBM30	218	$2,39 \times 10^{-5}$	156,1	$2,5 \times 10^{16}$
LaCo_LEBM60	213	$3,24 \times 10^{-5}$	163,3	$3,4 \times 10^{16}$
LaCo_LEBM90	211	$1,93 \times 10^{-5}$	167,0	$4,1 \times 10^{16}$
LaCo_LEBM120	216	$8,14 \times 10^{-6}$	154,5	$2,7 \times 10^{16}$
LaCo_LEBM360	221	$3,15 \times 10^{-6}$	147,6	$2,7 \times 10^{16}$

¹ déterminé à $T = 215 \text{ °C}$; ² déterminé pour $X(\%) < 20\%$; ³ extrapolé à partir d'un E_a moyen.

La **Figure IV.12** présente les droites d'Arrhenius issues des courbes de light-off pour des taux de conversion (X) inférieurs à 20% et en considérant un ordre partiel égal à 1 pour le toluène et 0 pour l'oxygène [7]. Les énergies d'activations E_a obtenues à partir de ces droites d'Arrhenius sont comprises entre 147,6 et 170,1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**Tableau IV.6**) pour l'ensemble des catalyseurs. Celles-ci sont légèrement supérieures aux valeurs obtenues par les formulations $\text{LaMnO}_{3,15}$ et LaFeO_3 dans les mêmes conditions ($E_a = 126\text{--}164 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [6] ou par Pecchi *et al.* pour $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BO}_3$ ($B = \text{Fe}, \text{Ni}$) ($E_a = 100\text{--}153 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [28].

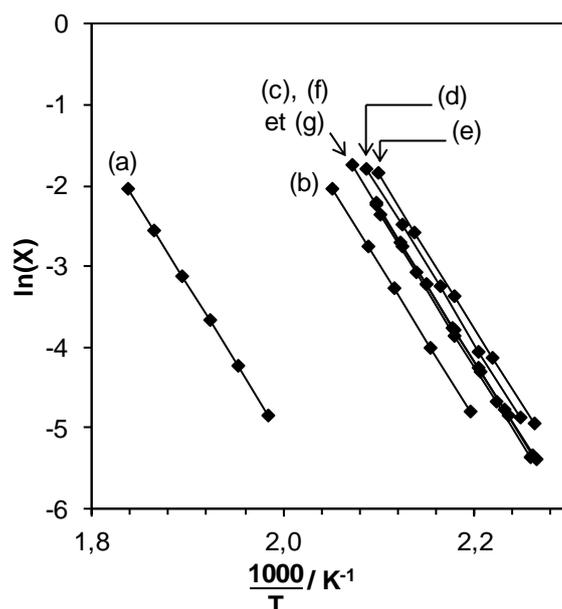


Figure IV.12. Droites d'Arrhenius obtenues pour un taux de conversion en toluène inférieur à 20% en présence des catalyseurs LaCoO_3 pris à différentes étapes du processus de broyage réactif : (a) SSR ; (b) HEBM ; (c)–(g) LEBM à 30, 60, 90, 120 et 360 minutes de broyage.

Les facteurs pré-exponentiels corrigés ($A_{0 \text{ corr}}$) ont été déterminés considérant une énergie d'activation moyenne de $158,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**Tableau IV.6**). L'évolution des valeurs de $A_{0 \text{ corr}}$ en fonction de la surface spécifique du catalyseur est présentée en **Figure IV.13**. La valeur de $A_{0 \text{ corr}}$ augmente avec celle de la surface spécifique, et un maximum est observé pour la valeur de $13 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ correspondant à l'échantillon LaCo_LEBM90 . Pour des valeurs de surfaces spécifiques plus élevées la valeur de $A_{0 \text{ corr}}$ décroît. Ce comportement peut être expliqué par deux effets antagonistes : (i) l'augmentation de la surface spécifique tend à augmenter la densité de sites actifs alors que (ii) le fer introduit à la surface du catalyseur agit comme un poison et réduit l'activité lorsque le temps de broyage est trop long (e.g. LaCo_LEBM120 et LaCo_LEBM360). Ainsi la contamination au cours du broyage LEBM ne peut être ignorée (**Tableau IV.1**), d'autant plus que l'impact négatif d'une forte contamination au fer a déjà été rapporté dans les réactions d'oxydation du formaldéhyde, du méthane et du monoxyde de carbone [3] [6].

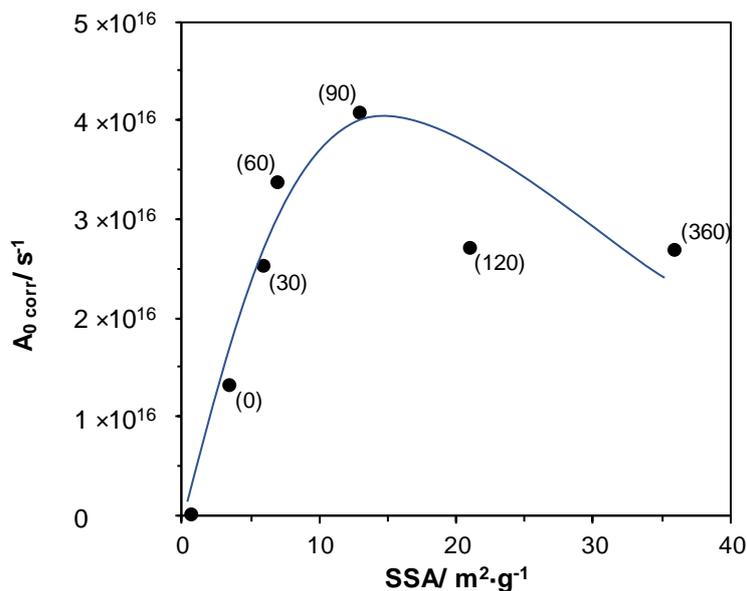


Figure IV.13. Evolution des facteurs pré-exponentiels corrigés ($A_0 \text{ corr}$) en fonction de la surface spécifique. Entre parenthèses : temps de broyage à basse énergie, en minutes.

IV.3.4.2. Stabilité des catalyseurs et effet de l'eau

La stabilité des catalyseurs LaCo_HEBM et LaCo_LEBM120 a tout d'abord été étudiée dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment (1000 ppmv de toluène dans de l'air sec). Le résultat est présenté **Figure IV.14** avec l'évolution de la conversion du toluène en CO_2 en fonction du temps (70 h) à température constante ($T \approx 220 \text{ }^\circ\text{C}$). Les deux catalyseurs se désactivent lors des 5 premières heures de réaction. Ce résultat peut s'expliquer par une mise en régime du catalyseur. Pour les 65 heures suivantes, l'activité du catalyseur LaCo_HEBM est stable. En revanche celle du catalyseur LaCo_LEBM120 diminue progressivement. Les analyses texturale, structurale et de surface de l'échantillon LaCo_LEBM120 après test longue durée ne révèlent cependant pas de modifications majeures.

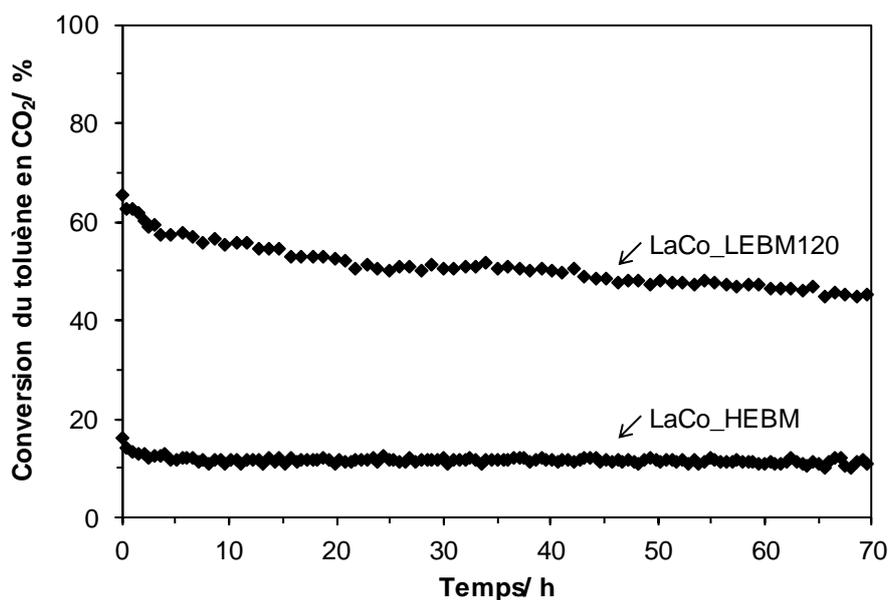
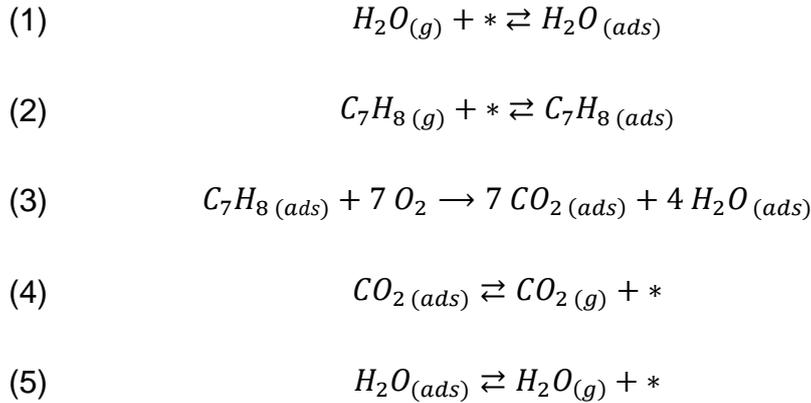


Figure IV.14 Stabilité dans le temps des échantillons LaCo_HEBM et LaCo_LEBM120, sous flux réactionnel. Conditions : $m_{cat} = 200$ mg, 1000 ppmv C₇H₈, 100 mL·min⁻¹ d'air synthétique (20% O₂ dans N₂), T≈220 °C.

Afin de s'approcher des conditions réelles pour une application industrielle, l'impact de l'humidité sur la réaction d'oxydation catalytique du toluène en présence de LaCo_LEBM120 a été étudié. Les résultats obtenus sont regroupés dans la **Figure IV.15** pour des valeurs d'humidité relatives à 20°C de 0 à 75%. Pour de faibles valeurs d'humidité relative (0–25%), aucune perte de performances n'est observée. A partir d'une humidité relative de 50%, une baisse significative des performances peut être observée pour les valeurs de conversion supérieures à 30 %. Il est courant d'observer une baisse d'activité lors de l'oxydation d'hydrocarbures en présence d'eau [29] [30] [31] [32] [33]. Cette diminution peut être expliquée par un mécanisme de compétition entre l'adsorption du toluène et de l'eau [29]. Le mécanisme réactionnel ci-dessous par les étapes (1) et (2) souligne ces phénomènes de compétition d'adsorption.



De même la désorption de l'eau (étape (5)) sera rendu plus difficile si une grande quantité d'eau dans le flux initial est présente.

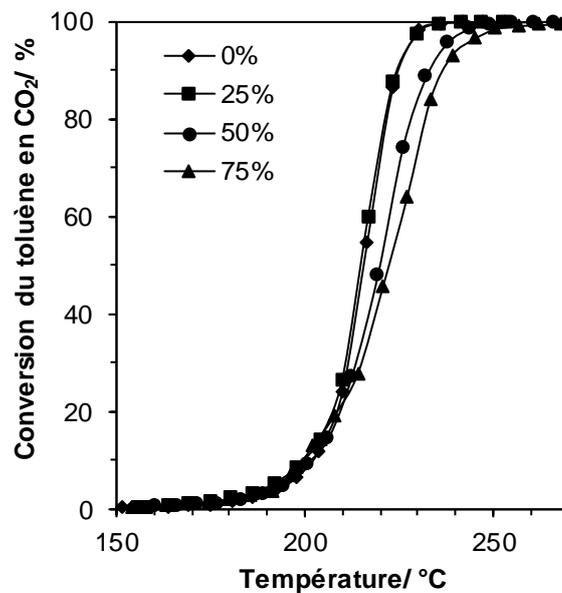


Figure IV.15. Effet de l'humidité relative sur la réaction d'oxydation du toluène en présence de l'échantillon LaCo_LEBM120. Conditions : $m_{cat} = 200$ mg, 1000 ppmv C_7H_8 , 100 mL·min⁻¹ d'air synthétique (20% O_2 dans N_2). Différentes valeurs d'humidité relative à 20 °C.

IV.4. Conclusions

Les matériaux $LaCoO_3$ de structure perovskite ont été synthétisés avec succès par broyage réactif en trois étapes, puis calciné à 400 °C pour trois heures. Similairement aux compositions $LaMnO_{3,15}$ et $LaFeO_3$ présentées au sein du chapitre III, chaque étape unitaire de la séquence conduit à : (i) un matériau de structure pérovskite, puis (ii) une réduction significative de la taille moyenne des cristallites et enfin (iii) une amélioration de la valeur de surface spécifique des matériaux. Le temps de broyage à

basse énergie nécessaire à l'obtention d'une désagglomération maximale a été estimée à 180 minutes avec un rapport $SS_{\text{exp}}/SS_{\text{th}} \sim 0,72$. Pris dans les mêmes conditions de broyages, les matériaux LaCoO_3 ont montré des résultats encourageants en comparaison des matériaux $\text{LaMnO}_{3,15}$ et LaFeO_3 du chapitre III, avec une taille moyenne de cristallites de 13 nm et une surface spécifique de $21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Une amélioration des propriétés redox du matériaux LaCoO_3 (transition $\text{Co}(+\text{III})/\text{Co}(+\text{II})$) a été observée au cours du processus de broyage réactif, principalement lié à la diminution significative de la taille moyenne des cristallites, comme observé également pour ses homologues $\text{LaMnO}_{3,15}$ et LaFeO_3 (cf. chapitre III). Les analyses DTP- O_2 et d'échange isotopique ont montré une amélioration de la disponibilité de l'oxygène lors du broyage réactif, liée à une meilleure mobilité. L'impact négatif de la contamination au fer a été mis en lumière au travers de cette étude. Elle a été estimée pour les faibles temps de broyage à basse énergie ($\leq 2\text{h}$) et son augmentation est linéaire avec le temps. Ainsi, un échantillon broyé longtemps possédant une surface spécifique importante a montré des propriétés redox inférieures à ses homologues dont le temps de broyage à basse énergie et la surface spécifique sont plus faibles. En conséquence, une corrélation entre surface spécifique et performances catalytiques est observée pour des temps de broyages à basse énergie relativement courts (≤ 90 minutes) et une chute d'activité est observée au-delà. Ainsi, la surface spécifique et la contamination au fer ont clairement montré des effets antagonistes et un compromis doit être considéré entre les deux. L'effet de l'humidité relative sur les performances catalytiques du matériau LaCoO_3 a été brièvement étudiée et une baisse d'activité est observée à partir d'une valeur humidité relative de 50%, pour des valeurs de conversion supérieures à 30%. Cet effet a été principalement attribué à un mécanisme d'adsorption compétitive entre le toluène et l'eau. Enfin, la stabilité des matériaux LaCoO_3 a été inspectée. Les matériaux LaCoO_3 présentent une désactivation prononcée, de l'ordre de -30% de performances après 70h sous flux réactionnel.

Références :

1. N. Taihei, I. Tatsumi, M. Makoto "Catalytic Properties of Perovskite-Type Mixed Oxides (ABO_3) Consisting of Rare Earth and 3d Transition Metals. The Roles of the A- and B-Site Ions" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 621–626. DOI : 10.1246/bcsj.61.621
2. S. Irusta, M.P. Pina, M. Menéndez, J. Santamaria "Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds over La-Based Perovskites" *J. Catal.* **1998**, *179*, 400–412. DOI : 10.1006/jcat.1998.2244
3. C. Ciotonea, R. Averlant, G. Rochard, A.S. Mamede, J.M. Giraudon, H. Alamdari, J.F. Lamonier, S. Royer, "A Simple and Green Procedure to Prepare Efficient Manganese Oxide Nanopowder for the Low Temperature Removal of Formaldehyde." *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2366–23763. DOI :10.1002/cctc.201700199
4. S. Laassiri, N. Bion, D. Duprez, S. Royer, H. Alamdari, "Clear microstructure–performance relationships in Mn-containing perovskite and hexaaluminate compounds prepared by activated reactive synthesis." *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4050–4060. DOI : 10.1039/C3CP54363C
5. M. Ghasdi, H. Alamdari, S. Royer, A. Adnot, "Electrical and CO gas sensing properties of nanostructured $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ perovskite prepared by activated reactive synthesis." *Sens. Actuators B Chem.* **2011**, *156*, 147–155. DOI : 10.1016/j.snb.2011.04.003
6. S. Royer, F. Bérubé, S. Kaliaguine, "Effect of the synthesis conditions on the redox and catalytic properties in oxidation reactions of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$." *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *282*, 273–284. DOI :10.1016/j.apcata.2004.12.018
7. C. Zhang, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, A. Boreave, L. Retailleau, A. Baylet, A. Giroir-Fendler, "LaMnO₃ perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene" *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *148–149*, 490–498. DOI : 10.1016/j.apcatb.2013.11.030
8. S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, "Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding: Part I. Preparation and characterization." *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *209*, 345–358. DOI :10.1016/S0926-860X(00)00779-1
9. B. Heidinger, S. Royer, H. Alamdari, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, "Reactive Grinding Synthesis of LaBO₃ (B: Mn, Fe) Perovskite; Properties for Toluene Total Oxidation." *Catalysts* **2019**, *9*(8), 633. DOI : 10.3390/catal9080633
10. C. Zhang, C. Wang, W. Zhan, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, A. Baylet, A. Giroir-Fendler, "Catalytic oxidation of vinyl chloride emission over LaMnO₃ and LaB_{0.2}Mn_{0.8}O₃ (B = Co, Ni, Fe) catalysts." *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *129*, 509–516. DOI : 10.1016/j.apcatb.2012.09.056

11. N. S. Mc Intyre, M. G. Cook, "X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper" *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 2208–2213. DOI: 10.1021/ac60363a034
12. J. Yang, H. Liu, W. N. Martens, R. L. Frost, "Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs" *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 111–119. DOI: 10.1021/jp908548f
13. M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W.M. Lau, A. R. Gerson, R. St.C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni." *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717–2730 DOI : 10.1016/j.apsusc.2010.10.051
14. J.L.G. Fierro, L. Gonzalez Tejuca, "Non-stoichiometric surface behavior of LaMO₃ oxides as evidenced by XPS". *Appl. Surf. Sci.* **1987**, *27*, 453–457. DOI :10.1016/0169-4332(87)90154-1.
15. J. Deng, L. Zhang, H. Dai, H. He, C.T. Au, "Strontium-Doped Lanthanum Cobaltite and Manganite: Highly Active Catalysts for Toluene Complete Oxidation". *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8175–8183. DOI :10.1021/ie800585x.
16. J.L.G. Fierro, "Structure and composition of perovskite surface in relation to adsorption and catalytic properties". *Catal. Today* **1990**, *8*, 153–174. DOI :10.1016/0920-5861(90)87016-V.
17. Y. Wu, C. Cordier, E. Berrier, N. Nuns, C. Dujardin, P. Granger, "Surface reconstructions of LaCo_{1-x}Fe_xO₃ at high temperature during N₂O decomposition in realistic exhaust gas composition: Impact on the catalytic properties" *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *140–141*, 151–163. DOI : 10.1016/j.apcatb.2013.04.002
18. M. Futai, C. Yonghua, L. Hangzhou, "Characterization of perovskite-type oxide catalysts RECoO₃ by TPR" *React. Kinet. Catal. Lett.* **1986**, *31*, 47-53. DOI: 10.1007/BF02062510
19. B. Levasseur, S. Kaliaguine, "Methanol oxidation on LaBO₃ (B = Co, Mn, Fe) perovskite-type catalysts prepared by reactive grinding." *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *343*, 29–38. DOI : 10.1016/j.apcata.2008.03.016
20. J. A. Marcos, R. H. Buitrago, E. A. Lombardo, "Surface chemistry and catalytic activity of La_{1-y}M_yCoO₃ perovskite (M = Sr or Th): 1. Bulk and surface reduction studies" *J. Cat.* **1987**, *105*, 95–106. DOI : 10.1016/0021-9517(87)90011-X
21. L. Lisi, G. Bagnasco, P. Ciambelli, S. De Rossi, P. Porta, G. Russo, M. Turco, "Perovskite-Type Oxides: II. Redox Properties of LaMn_{1-x}Cu_xO₃ and LaCo_{1-x}Cu_xO₃ and Methane Catalytic Combustion" *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*,176–183. DOI : 10.1006/jssc.1999.8327
22. D. Ferri, L. Forni, "Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides" *Appl. Catal. B Environ.* **1998**, *16*, 119-126. DOI : 10.1016/S0926-3373(97)00065-9

23. S. Royer, D. Duprez, S. Kaliaguine, "Oxygen mobility in LaCoO₃ perovskites" *Catal. Today* **2006**, 112, 99–102. DOI : 10.1016/j.cattod.2005.11.020
24. M. Richard, F. Can, S. Gil, A. Giroir-Fendler, D. Duprez, N. Bion "Study of Lanthanum Manganate and Yttrium-Stabilized Zirconia-Supported Palladium Dual-Bed Catalyst System for the Total Oxidation of Methane: A Study by ¹⁸O₂/¹⁶O₂ Isotopic Exchange" *ChemCatChem* **2016**, 8, 1921–1928. DOI : 10.1002/cctc.201501398
25. S. Royer, D. Duprez, S. Kaliaguine "Role of bulk and grain boundary oxygen mobility in the catalytic oxidation activity of LaCo_{1-x}Fe_xO₃" *J. Catal.* **2005**, 234, 364-375. DOI : 10.1016/j.jcat.2004.11.041
26. T. Nitadori, M. Misono, "Catalytic properties of La_{1-x}A'_xFeO₃ (A' = Sr, Ce) and La_{1-x}Ce_xCoO₃" *J. Catal.* **1985**, 93, 459–466. DOI : 10.1016/0021-9517(85)90193-9
27. M. Bonne, N. Bion, F. Pailloux, S. Valange, S. Royer, J. M. Tatibouët, D. Duprez, "Improved oxygen mobility in nanosized mixed-oxide particles synthesized using a simple nanocasting route" *Chem. Commun.* **2008**, 37, 4504-4506. DOI : 10.1039/B808699K
28. G. Pecchi, M.G. Jiliberto, E.J. Delgado, L.E. Cadús, J.L.G. Fierro, "Effect of B-site cation on the catalytic activity of La_{1-x}Ca_xBO₃ (B = Fe, Ni) perovskite-type oxides for toluene combustion." *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2011**, 86, 1067–1073. DOI : 10.1002/jctb.2611.
29. H.Y. Pan, M.Y. Xu, Z. Li, S.S. Huang, C. He, "Catalytic combustion of styrene over copper based catalyst: Inhibitory effect of water vapor" *Chemosphere* **2009**, 76, 721–726. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2009.04.019
30. R. Kikuchi, S. Maeda, K. Sasaki, S. Wennerström, K. Eguchi, "Low-temperature methane oxidation over oxide-supported Pd catalysts: inhibitory effect of water vapor" *Appl. Catal. Gen.* **2002**, 232, 23–28. DOI : 10.1016/S0926-860X(02)00096-0
31. C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. Verykios, "Evaluation of γ-MnO₂ as a VOC Removal Catalyst: Comparison with a Noble Metal Catalyst" *J. Catal.* **1998**, 178, 214–225. DOI : 10.1006/jcat.1998.2148
32. X. Li, L. Wang, Q. Xia, Z. Liu, Z. Li, "Catalytic oxidation of toluene over copper and manganese based catalysts: effect of water vapor" *Catal. Commun.* **2011**, 14, 15–19. DOI : 10.1016/j.catcom.2011.07.003
33. J. Hu, W. B. Li, R. F. Liu, "Highly efficient copper-doped manganese oxide nanorod catalysts derived from CuMnO hierarchical nanowire for catalytic combustion of VOCs" *Catal. Today* **2018**, 314, 147–153. DOI : 10.1016/j.cattod.2018.02.009

Chapitre V : Reactive Grinding synthesis of
La(Sr,Ce)CoO₃ and their properties in toluene
catalytic total oxidation

Les résultats de ce chapitre sont soumis dans la revue scientifique *ChemCatChem* :

B. Heidinger, S. Royer, J.-M. Giraudon, H. Alamdari, J.-F. Lamonier, "Strontium- and Cerium-substituted LaCoO_3 synthesized by Reactive Grinding and their application in toluene catalytic total oxidation" *ChemCatChem* **2019**, –soumis–

V.1. Introduction

Dans le chapitre III et le chapitre IV, nous avons montré que la séquence de broyage réactive utilisée permet l'obtention de matériaux LaBO_3 (B : Mn, Fe, Co) relativement performants pour la réaction d'oxydation catalytique du toluène. Ceci est dû à l'amélioration des propriétés physiques et chimiques induites lors de chacune des étapes unitaires de la séquence. De plus, la formulation LaCoO_3 a montré les meilleures performances parmi les trois compositions. La structure pérovskite autorise la substitution du site A ^{et/ou} B pour aboutir à des composés de type $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$ tant que la condition géométrique est respectée (facteur de tolérance de Goldschmidt). Bien que le cation B soit le site actif, une substitution en position A, par une autre terre rare de même valence ou par un cation de valence différente (tel que Sr^{2+} ou Ce^{4+}), peut avoir un impact important sur les propriétés redox du site B et ainsi sur les performances catalytiques du matériau. Ce changement est généralement expliqué par une modification du degré d'oxydation moyen du cation B ^{et/ou} la stabilisation de lacunes anioniques ou cationiques afin de respecter l'électroneutralité du matériau. L'impact de la substitution du lanthane par le strontium ou le cérium sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux LaCoO_3 synthétisés par broyage réactif, ainsi que leurs propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction d'oxydation totale du toluène seront décrites au sein de ce chapitre.

V.2. Méthodologie

Les matériaux $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ont été synthétisés par broyage réactif suivant la méthode décrite à la section 1.2. du chapitre II. Sauf mention contraire, les matériaux présentés ici sont issus de l'étape de broyage à basse énergie et sont notés $\text{LaSrCo}(x)$ et $\text{LaCeCo}(x)$, où x représente le taux de substitution du lanthane par le strontium ou le cérium. Leurs propriétés physiques et chimiques ont été caractérisées par DRX, DRX-HT, Physisorption d'azote, H_2 -RTP, SPX (section 2.1., 2.2., 2.4. et 2.6. du chapitre II) et les propriétés catalytiques sur le court et le long terme ont été évaluées (section 3.2. du chapitre II).

V.3. Article

V.3.1. Introduction

Toluene is an always widely used chemical in industrial processes. Uses are mainly as an organic solvent, but also as a synthesis precursor, cleaning agent and even fuel additive. Along with benzene and xylenes, they form the BTX family and count for the major part of the industry's VOCs emissions [1] [2]. Once released, toluene in the atmosphere participates to the formation of photochemical smog and ozone formation by photochemical reactions [3] [4] but can also impact human health since it has been recognized as potential CMR, especially when mixed with benzene [5]. Long- and short-term threshold limit values (TLV) have been set up to protect workers, with respectively 20 and 100 ppm values for the European Union [6].

Table V.1. Toluene catalytic oxidation over perovskite-type catalysts.

Composition	conditions	WHSV GHSV	T ₅₀ (°C)	Ref.
LaZn _x Fe _{1-x} O ₃	m _{cat} =0.2 g; 0.2 mol% tol	15 000 h ⁻¹	222-268	[30]
La _{1-x} Sr _x Co _{1-y} Fe _y O ₃	m _{cat} =400 mg; 500 ppmv tol	5 700 h ⁻¹	206-262	[31]
La _{1-x} Sr _x CoO ₃	m _{cat} =200 mg; 500 ppm tol	30 000 L·kg ⁻¹ ·h ⁻¹	212-219	[32]
LaMnO ₃	m _{cat} =240 mg; 1000 ppm tol	15000 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	193-236	[23]
LaNiO ₃	m _{cat} =0.5 g; 500 ppm tol	19200 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	224	[33]
La _{1-x} Ca _x FeO ₃	m _{cat} =300 mg; 4000 ppm tol	47 000 h ⁻¹	289-323	[34]
La _{1-x} Ca _x NiO ₃	m _{cat} =300 mg; 4000 ppm tol	47 000 h ⁻¹	297-346	[34]
La _{1-x} Ca _x CoO ₃	m _{cat} =0.5 g; 500 ppm tol	19200 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	265	[35]
LaNi _{1-y} Co _y O _{3-δ}	m _{cat} =200 mg; 500 ppm tol	30000 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	218-284	[36]
LaMn _{1-x} (Cu,Fe) _x O ₃	m _{cat} =0.2 g; 1000 ppm tol	6000 h ⁻¹	189-202	[37]
La _{0.8} (Sr,Ce) _{0.2} Mn _{0.3} (Cu,Fe) _{0.7} O ₃	m _{cat} =0.2 g; 1000 ppm tol	6000 h ⁻¹	179-187	[37]
EuCoO ₃	m _{cat} =0.1 g; 1700 ppm tol	60000 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	256	[38]

SrFeO _{3-δ}	m _{cat} =0.1 g; 1000 ppm tol	20000 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	292-430	[39]
SmMnO ₃	m _{cat} =0.1 g; 1000 ppm tol	60000 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	236	[40]
Eu _{0.6} Sr _{0.4} FeO ₃	m _{cat} =0.1 g; 1000 ppm tol	20000 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	279-317	[41]

Perovskite-type mixed oxides of general formula ABO₃ have been widely studied for several decades from now because of their numerous applications and especially in the field of heterogeneous catalysis [7] (**Table V.1**). Indeed, interesting oxidative properties are reported [8] [9] while being cheaper and more available than platinoid group metals [10], making them serious alternatives to noble metal-based catalytic formulations. With A being an alkaline, an alkaline earth or a rare-earth cation and B a transition metal, a huge number of A and B associations can be made and thus, it is possible to finely tune the perovskite properties. Among the different possibilities, LaMnO₃ and LaCoO₃ base perovskites often offers best catalytic performances in oxidation reactions [11] [12] [13]. In addition, perovskite structure accepts substitution as long as the tolerance factor *t* is ranging between 0.75 and 1 [14], being able to form isostructural A_{1-x}A'_xB_{1-x}B'_xO₃ compounds. Despite B being the active site, substitution of the A site by either another rare-earth element [15] [16] or an element with a different valence such as Sr²⁺ or Ce⁴⁺ [17] [18] [19] greatly impact the redox behavior and so the catalyst performances. This is generally explained by a change in the B site cation oxidation state and/or by a stabilization of anionic/cationic vacancies, to respect the electroneutrality of the material [20]. On the other hand, perovskite materials are very sensitive to the synthesis method [21] [22] [23], and in view of the catalytic application, it is crucial to maximize key parameters such as the specific surface area (SSA), the crystal domain size and the transition metal surface accessibility, all of them having an important impact on the B-cation reducibility and then on the catalytic activity. Reactive Grinding (RG) is a common approach used in metallurgy that shows attractive features [24] [25] including a synthesis in the absence of aqueous solution step during synthesis. RG has then been proved to be a sustainable and efficient synthesis method to produce catalysts such as MnO₂, hexaaluminates and perovskites [26] [27] [28] [29].

In this work, nanocrystalline La_{1-x}A'_xCoO₃ (A': Sr, Ce) perovskites-type mixed oxides, are obtained by a three-step reactive grinding synthesis. The adopted synthesis sequence consists in: (1) a solid-state reaction step, starting from selected single oxides to obtain the perovskite phase by reaction at high temperature, (2) the structural

modification (crystal size decrease) with high-energy ball milling (HEBM) step, and finally, (3) a low-energy ball milling (LEBM) for surface area development. Solids are characterized over substitution degree and catalytic performances as well as stability behavior (dry and wet conditions) are reported for the toluene total oxidation reaction.

V.3.2. Results and discussion

V.3.2.1. Structural Properties

X-ray diffractograms obtained for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ materials are respectively shown in **Figure V.1** and **Figure V.2**. LaCoO_3 diffractogram shows wide reflection peaks that match with the LaCoO_3 reference pattern (PDF#48-0123) with rhombohedral symmetry. The increasing addition of strontium results in the decrease of the full width at half maximum diffraction peaks (Figure 1). This can be explained by the change in the perovskite symmetry from rhombohedral to the cubic one ($\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{CoO}_3$, PDF#89-2528). Indeed, the disappearance of peaks located at $2\theta = 33.3^\circ$, 69.9° and the merging of others ($2\theta = 40.6^\circ$ and 41.3° , 53.2° and 53.8° , 58.7° and 58.9° and 59.7°) are clearly observed over the SSR samples (**Figure V.S1**).

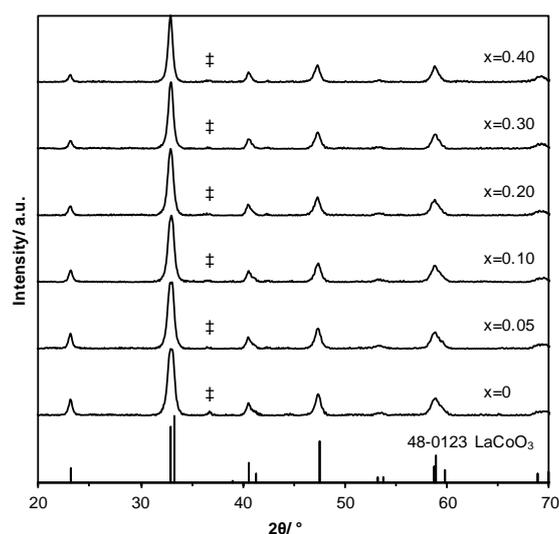


Figure V.1. Diffractograms obtained for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ samples. Bottom of the figure: vertical bars are for cited JCPDS reference. ‡, Co_3O_4 .

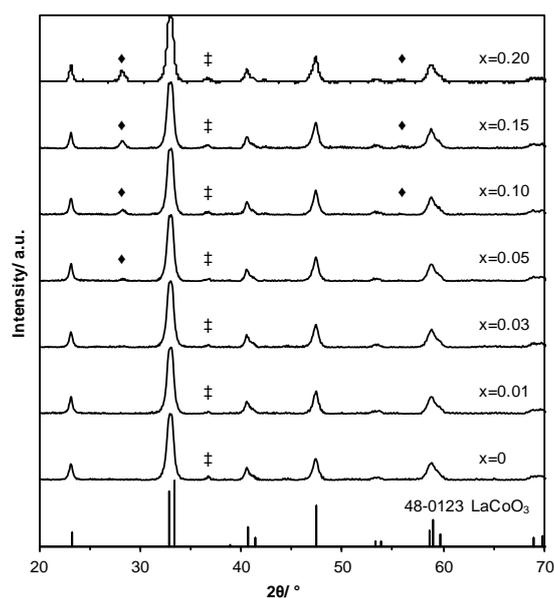


Figure V.2. Diffractograms obtained for $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ samples. Bottom of the figure: vertical bars are for cited JCPDS reference. ‡, Co_3O_4 ; ♦, CeO_2 .

All $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ materials diffractograms exhibit diffraction peaks matching with LaCoO_3 (PDF#48-0123). In addition, CeO_2 phase (PDF#34-0394) is also detected above $x=0.03$ ($2\theta = 28.3^\circ$ and 55.9°), suggesting that above this limit, cerium cannot enter anymore in the perovskite lattice and starts forming an external secondary phase [42]. For both $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$, a weak reflection peak located at $2\theta = 36.7^\circ$ is also present and can be attributed to the Co_3O_4 phase (PDF#42-1467). Mean crystallite sizes were estimated using the Scherrer method, considering the instrumental broadening (Table V.2). Calculated values are in the range of 15–20 nm, the unsubstituted sample having the lowest value of 15 nm. Those values are consistent with already reported perovskite obtained by reactive grinding [27] [42] [43].

Table V.2. Structural and textural properties obtained for $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{CoO}_3$ (A' : Sr, Ce) samples.

Sample	XRD Phase	$D_{\text{cryst}}^{[a]}$ (nm)	SSA $^{[b]}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
LaCo	P, Co_3O_4	15	9
LaSrCo(0.05)	P, Co_3O_4	17	11
LaSrCo(0.10)	P, Co_3O_4	17	11
LaSrCo(0.20)	P, Co_3O_4	17	12
LaSrCo(0.30)	P, Co_3O_4	16	10
LaSrCo(0.40)	P, Co_3O_4	19	9

LaCeCo(0.01)	P, Co ₃ O ₄	20	10
LaCeCo(0.03)	P, Co ₃ O ₄	19	10
LaCeCo(0.05)	P, Co ₃ O ₄ , CeO ₂	20	10
LaCeCo(0.10)	P, Co ₃ O ₄ , CeO ₂	19	10
LaCeCo(0.15)	P, Co ₃ O ₄ , CeO ₂	20	10
LaCeCo(0.20)	P, Co ₃ O ₄ , CeO ₂	20	10

P: perovskite; [a] Calculated using the Scherrer equation; [b] SSA: specific surface area.

V.3.2.2. Surface properties

Specific surface area (SSA) values are ranging from 9 to 12 m²·g⁻¹ (**Table V.2**) without significant Sr or Ce effect on the value. A theoretical SSA of 55 m²·g⁻¹ was calculated assuming a spherical-like shape, a mean crystallite size of 15 nm and a density of 7.29. Then materials are still present in an aggregated state. While perovskite composition impacts gain from the low energy ball milling process, substitution is commonly found to increase specific surface area up to a certain extend [9]. The absence of change in SSA underlines the key role of the medium, ethanol instead of water, used during the LEBM process for the particle deagglomeration [27] [43] and affording a constant value of surface area whatever the perovskite composition.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) has been used to probe the surface chemistry of La_{1-x}Sr_xCoO₃ and La_{1-x}Ce_xCoO₃ materials. Quantification results are shown in **Table V.3**.

For La_{1-x}Sr_xCoO₃ samples, the A (La + Sr) and B (Co) atomic composition is in the same magnitude whatever the x value. However, the Co atomic compositions are lower than their expected stoichiometric values. These results can be explained by the enrichment of La and Sr on the surface. Indeed, La and Sr cations can react with H₂O and/or CO₂ to form hydroxides and/or carbonates surface species [44] [45]. XPS spectra of Co 2p core level for LaCoO₃ and La_{0.6}Sr_{0.4}O₃ samples are shown in **Figure V.3(B)**. Both samples exhibit an intense Co 2p_{3/2} photopeak, centered at 779.8 eV, and a satellite, shake-up peak at higher binding energy (789.7 eV). This shape is characteristic of Co³⁺ species [46] [47]. The absence of a second satellite peak at 785.9 eV (characteristic of Co²⁺ species) suggests that Co is mainly in +III state. Besides the

fits obtained using the pure Co^{3+} species parameters from Biesinger *et al.* match well with the experimental Co $2p_{3/2}$ spectra [48]. XPS spectra of O 1s core level for LaCoO_3 and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{O}_3$ samples are shown in **Figure V.3(A)**. O 1s signal can be fitted considering three contributions: (i) low energy component (528.9 eV) assigned to lattice oxygen (O_I) [49], (ii) intermediate energy component (531.3 eV) attributed to surface species such as O^- , O_2^- , HO^- and/or CO_3^{2-} (O_{II}) [45] and (iii) high-energy component (533.5 eV) assigned to adsorbed H_2O (O_{III}) [50]. For $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{O}_3$ sample the O_{II} component is predominant indicating that oxygenated surface species are more abundant in Sr substituted materials. This has already been observed by Cheng *et al.* and explained by the high reactivity of Sr cations with the environment [51]. This assumption is confirmed by the Sr 3d core level analysis (**Figure V.3(C)**).

Table V.3. Quantification from X-ray spectroscopy (XPS) analysis for $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{CoO}_3$ samples (A' : Sr, Ce).

Sample	La (at.%)	A' (at.%)	Co (at.%)	$\frac{\text{Ce}^{3+}}{\text{Ce}_{tot}}$
LaCo	59.0	-	41.0	-
LaSrCo(0.05)	54.8	4.9	40.3	-
LaSrCo(0.10)	50.3	7.6	42.0	-
LaSrCo(0.20)	43.2	11.8	45.1	-
LaSrCo(0.30)	34.9	18.0	47.1	-
LaSrCo(0.40)	29.6	24.3	46.0	-
LaCeCo(0.01)	52.8	n.q. ^[a]	47.2	n.q. ^[a]
LaCeCo(0.03)	52.7	9.5	37.8	23.2
LaCeCo(0.05)	51.4	12.4	36.3	25.5
LaCeCo(0.10)	44.1	19.3	36.6	23.8
LaCeCo(0.15)	42.8	24.0	33.2	18.7
LaCeCo(0.20)	36.6	35.4	27.9	18.8

[a] n.q. not quantifiable.

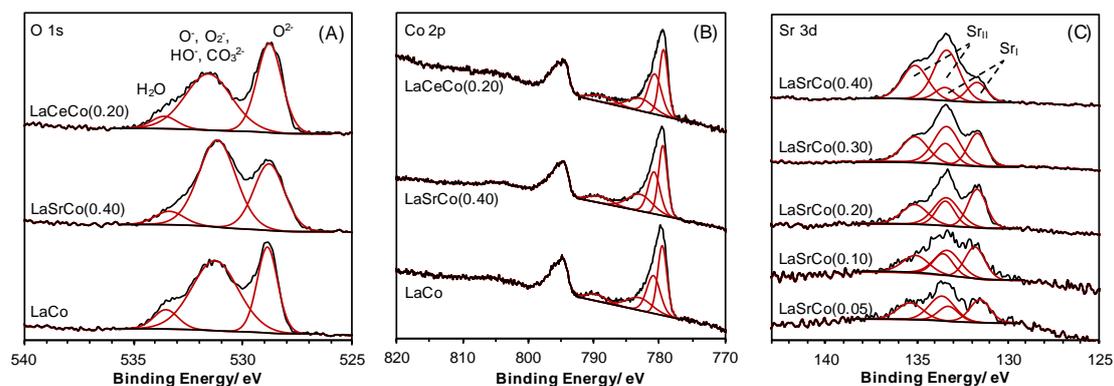


Figure V.3. High resolution spectra of (A) O 1s, (B) Co 2p and (C) Sr 3d core level spectra for $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ and $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ samples.

From $x = 0.05$ to 0.40 , the Sr 3d spectra can be reasonably fitted considering the presence of two different chemical environments for strontium sites, with a contribution from the lattice (Sr_I) at low binding energy (~ 131.6 eV) and surface strontium species (Sr_{II}) at higher binding energy (~ 133.3 eV) [51] [52] [53]. With the increasing addition of Sr, the Sr_{II} component becomes predominant owing to the ease of strontium species to react with environment and to become more abundant on the surface.

For $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ samples, the Co atomic surface compositions significantly decrease with Ce addition. This result can be explained by the presence of CeO_2 secondary phase, detected by XRD at low cerium content ($x=0.05$) (**Figure V.2**) and probably located at the outmost surface of the perovskite particles. Co 2p and O 1s spectra are quite similar to the ones obtained for $LaCoO_3$, suggesting that (i) Co cations are in a similar chemical state (Co^{3+}) upon the Ce addition and that Ce cations do not result in a more oxygenated surface species (O_{II}) abundance, contrary to what had been observed with Sr cation substitution. Cerium element exhibits a 3d region with a complex photoelectronic peaks–satellites structure in addition to a mixed $Ce^{+3/+4}$ oxidation state [54] [55]. The Ce 3d signal has been fitted assuming the possibility of this mixed oxidation state, using Ce^{+3} and Ce^{+4} corresponding components and parameters [54]. The Ce^{3+} fraction is found to be stable up to $x=0.10$, accounting for $\sim 25\%$ of the total cerium content, and is found to decrease for higher cerium contents (**Table V.2**). Cerium incorporation as Ce^{4+} in perovskite structure should imply the decrease in Co oxidation state to *in fine* preserve the electroneutrality of the material [7]. The absence of significant modification in the Co 2p spectra previously observed, suggests that the cerium substitution mainly occurs as Ce^{3+} or forms external CeO_2

phase. The decrease in Ce^{3+} proportion at higher Ce content ($x = 0.15$ and 0.20) is related to the presence of CeO_2 segregated phase (**Table V.3**).

V.3.2.3. Cobalt reducibility in $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ce})_x\text{CoO}_3$

High temperature X-ray diffraction had been proceeded under reductive atmosphere for $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{CoO}_3$ samples (**Figure V.4(A-B)**). Experiments have been conducted on the SSR samples to facilitate the phase identification.

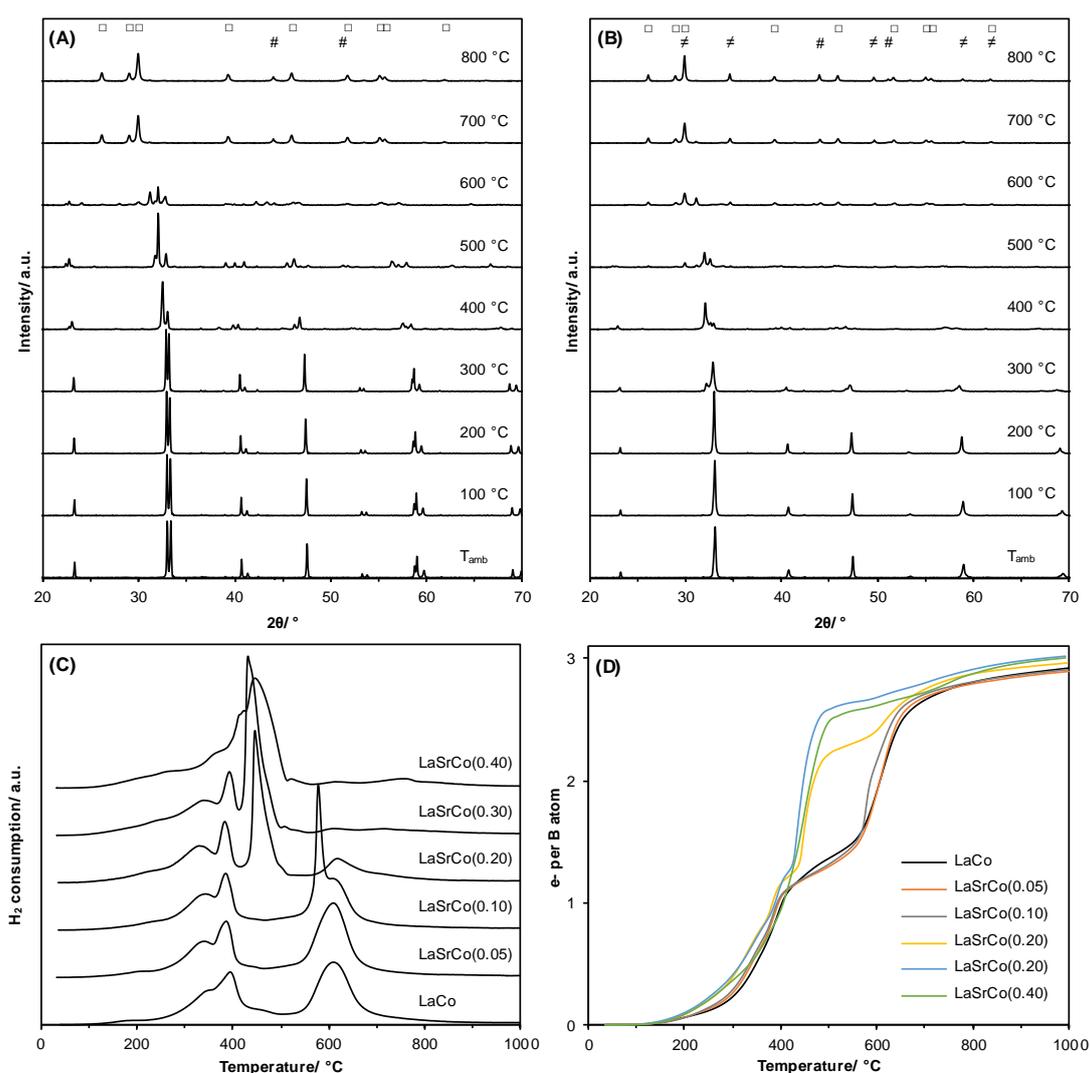


Figure V.4. Reduction experiments for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ samples: High temperature x-ray diffractograms of (A) $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ and (B) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$, exposed to reductive conditions; (C) H_2 -TPR profiles and (D) cobalt reduction degree. Symbols are: \square , La_2O_3 ; $\#$, Co^0 ; \neq , SrO .

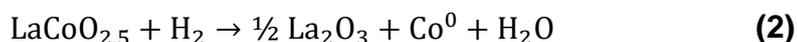
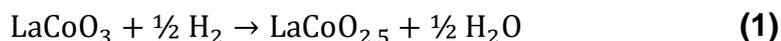
As previously described, the $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ exhibits the LaCoO_3 reference phase (PDF#48-0123) at ambient temperature. No significant modification in the XRD patterns is observed below 400 °C. At this temperature, cobalt starts to be reduced into Co(II), leading to the $\text{La}_3\text{Co}_3\text{O}_8$ phase (PDF#89-1319). Brownmillerite-type $\text{LaCoO}_{2.5}$ compound (PDF# 04-008-6405) is observed at 500°C. The reduction is going on at higher temperature to give a mixture of La_2O_3 ($2\theta = 26.2^\circ, 29.2^\circ, 29.9^\circ, 39.5^\circ, 46.1^\circ, 52.1^\circ, 55.4^\circ, 56.0^\circ$ and 62.3°) and Co^0 ($2\theta = 44.3^\circ$ and 51.7°). With a Sr content of 40 at.%, the material starts to be reduced at lower temperature in comparison with the low content Sr counterparts. The perovskite cubic structure starts to be altered since 300°C, going through the same series of phase transitions as $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ sample, until a total reduction of cobalt achieved at 700 °C and no more modification appear at higher temperature. In addition to La_2O_3 and Co^0 phases, SrO is also detected (PDF#06-0520, $2\theta = 29.9^\circ, 34.6^\circ, 49.6^\circ, 58.9^\circ$ and 61.8°) when reduction temperature exceeds 500 °C.

Table V.4. H_2 -TPR results for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ samples.

Sample	$T_{1, \max}$ (°C)	$T_{2, \max}$ (°C)	H_2 uptake ($\text{mmol}(\text{H}_2)\cdot\text{g}^{-1}$)	AOS(Co)
LaCo	386	610	7.04	2.9
LaSrCo(0.05)	386	610	7.07	2.9
LaSrCo(0.10)	384	577/608	7.16	2.9
LaSrCo(0.20)	381	445/617	7.46	3.0
LaSrCo(0.30)	393/432	-	7.77	3.0
LaSrCo(0.40)	446	-	7.90	3.0
LaCeCo(0.01)	398	609	6.87	2.9
LaCeCo(0.03)	396	610	6.96	2.9
LaCeCo(0.05)	397	606	7.07	2.9
LaCeCo(0.10)	402	612	7.09	2.9
LaCeCo(0.15)	400	609	7.14	2.9
LaCeCo(0.20)	407	611	7.25	2.9

Temperature-programmed reduction (H_2 -TPR) profiles of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ materials are shown in **Figure V.4 (C)** and **Figure V.5 (A)**.

H₂-TPR profile of LaCoO₃ is composed of main domains: a low temperature (LT) reduction domain in the range 200–500°C, and a high temperature (HT) reduction domain in the range 500–800°C. According to the literature [15] [22], the two H₂ consumption events are related to the consecutive Co(+III) → Co(+II) and Co(+II) → Co(0) reduction transitions (Eq. 1-2):



Nonetheless, the H₂ uptake for the low temperature domain is superior to 1 e⁻ per molecule of LaCoO₃ (**Figure V.4(D)**) accounting for ~49% of the total consumption (**Figure V.4(B)**). This indicates the reduction of a Co³⁺ fraction up to Co⁰ in the temperature range 200-500°C [56].

Important modifications of the H₂-TPR profile are observed for the Sr-substituted LaCoO₃ perovskites. Along Sr substitution ($x < 0.4$), the LT peak remains similar in shape and position. For $x = 0.10$, the HT peak profile is modified with the presence of an intense and narrow consumption peak at 577°C. For this composition, H₂ uptake ratio between the low and high temperature domains remains comparable to the La_{0.95}Sr_{0.05}CoO₃ and the LaCoO₃ ones. Increasing the strontium content from $x=0.20$ leads to the merging of all the reduction peaks, resulting for $x=0.40$ to a complex shape with a main consumption located at $T= 446$ °C, and two shoulders at lower temperatures (366 °C and 419 °C). The strong promotion of cobalt reduction can be related to the increase of oxygen vacancies along with Sr addition, favoring oxygen mobility, and also to changes in the Co geometry-electronic configuration [57] [58]. Indeed, XRD analysis showed the perovskite transition phase from rhombohedral to the cubic one (**Figures V.1 and V.S1**).

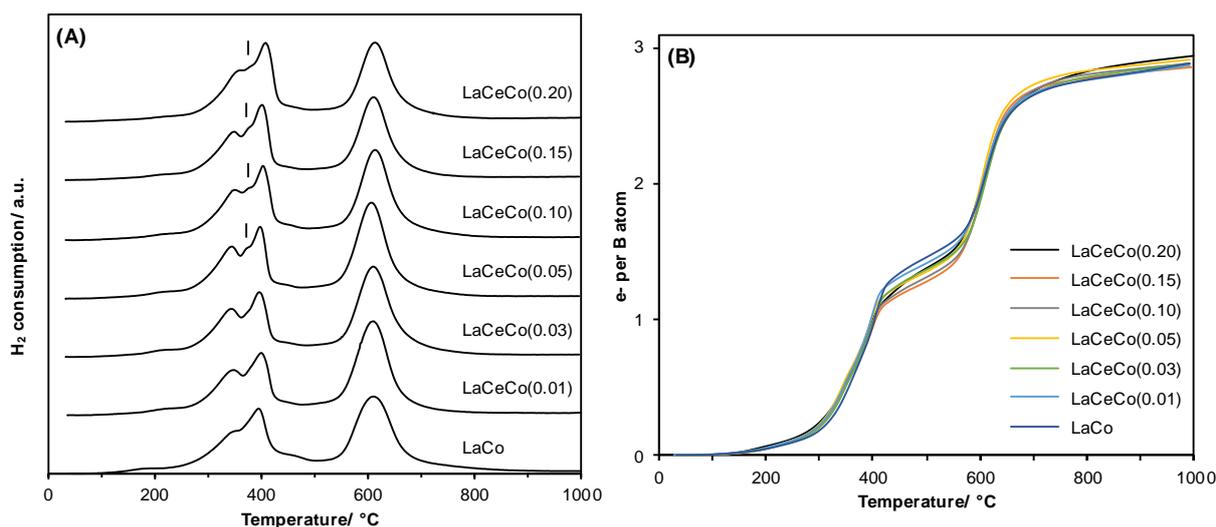


Figure V.5. Reduction experiments for $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ samples: (A) H_2 -TPR profiles; (B) cobalt reduction degree.

Since Sr cations do not reduce (**Figure V.4(B)**), the linear H_2 uptake increase with Sr content is explained by the mass difference between La and Sr atoms, making LaSrCo samples lighter and increasing Co weight concentration. In agreement with XPS analysis and whatever the x value, the Co average oxidation state was found to be 2.9-3.0 (**Table V.4**). Therefore, the Co redox promotion by Sr is accompanied by a constant oxidation state of cobalt atoms. This result is in favor of stabilization of anion vacancies described in the literature [20] [57] [59] [60] rather than the stabilization of Co^{4+} , in order to ensure the chemical neutrality of the perovskite.

H_2 -TPR profiles and cobalt reduction degree of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ samples are very close to the one obtained for LaCoO_3 perovskite (**Figures V.5(A-B)**). It is worth noticed that above $x = 0.05$, a small shoulder appears at $T \sim 373$ °C, between the two main LT reduction peaks (**Figure V.5(A)**). This coincides with the presence of a CeO_2 secondary phase identified during XRD analysis (**Figure V.2**). Therefore, the 373 °C shoulder could be attributed to Ce^{4+} reduction to Ce^{3+} in external CeO_2 phase. Indeed, it is well known that the reduction of CeO_2 proceeds in two steps, the first one at low temperature (~ 485 °C) corresponds to the outermost surface Ce^{4+} reduction while the second one at higher temperature (~ 750 °C) is ascribed to bulk Ce^{4+} reduction [61]. The lowest temperature for surface Ce^{4+} reduction and the absence of high temperature reduction peak related to bulk Ce^{4+} reduction can be explained by a strong interaction between cerium and cobalt phase [62] [63] and the spillover of H atoms formed on metallic Co to the CeO_2 phase to promote the reduction of Ce^{4+} [64].

Considering the Ce^{4+} participation in the H_2 consumption, the Co oxidation state value is close to 3 for each $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ samples (**Table V.4**), in agreement with XPS results.

V.3.2.4. Catalysts activity

Catalytic performances of the different perovskites were evaluated toward the toluene total oxidation reaction. Light-off curves showing the toluene conversion into CO_2 as a function of temperature are presented in **Figure V.6(A,C)**, for the Sr- and Ce-doped $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ce})_x\text{CoO}_3$ materials. No other product than CO_2 and H_2O were detected during reaction. The values of T_{50} (Temperature at 50% of toluene conversion into CO_2) are reported in **Table V.5**.

As shown in **Figure V.6(A)**, the addition of a small amount of strontium leads to a significant decrease in the T_{50} value, the minimum being obtained for values of $x = 0.1$ and $x = 0.2$. Above $x = 0.2$, the T_{50} increases. Finally, for $x = 0.4$, the T_{50} value is higher than that recorded for the LaCoO_3 unsubstituted catalyst. Thus, the intrinsic activities calculated at 225°C (**Table V.4**) for $x = 0.1$ and $x = 0.2$ are similar and the highest of the series ($2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). The optimum catalytic performance observed for $x = 0.1\text{--}0.2$ is in agreement with some of the results described in the literature [20] [65] (with comparable values of temperature as reported in **Table V.1**). As previously demonstrated, all Sr-substituted materials exhibit similar average crystallite size and SSA (**Table V.2**), but drastically different redox behaviors (**Figure V.4(C)**). Sr substitution impacts perovskite crystallinity with the creation of defects and/or vacancies and a smooth transition occurs from LaCoO_3 to $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, with an induced disorder maximized in between [32]. Sr-substitution tends also to promote oxygen mobility. Indeed from $x = 0.2$, a profound H_2 -TPR profiles modification has been observed (Figure 4 (A-B)), a modification explained by a strong promotion of cobalt species reducibility. Above the value $x = 0.2$, the reduction of cobalt species continues to be promoted at lower temperature, while the activity in the toluene oxidation decreases, showing that a too high degree in cobalt species reduction (up to the metallic state at low temperature) could lead to their difficult reoxidation into Co^{3+} by oxygen species, resulting in a decreased activity. This confirms that the $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ redox couple is responsible for the good activity of cobalt species in VOC oxidation reactions [66] [67] [68].

The cerium substitution in LaCoO_3 perovskite leads to an improvement in catalytic activity regardless of the cerium content in the catalyst. Indeed, all the light-off curves obtained for Ce-doped LaCo catalysts are shifted towards the lowest temperatures in comparison to the one obtained in the presence of LaCoO_3 catalyst (**Figure V.6(C)**). Based on the T_{50} values, the best activity has been registered for the substitution value of $x = 0.01$ (**Figure V.6(C)**). Beyond this concentration of cerium, the catalytic activity is decreasing and the value of T_{50} increases with the cerium content up to the highest x value (inset of **Figure V.6(A)**). However, with the Ce content increase, a slope disruption is observed in T_{50} curve for $x = 0.05$. It coincides with the appearance of ceria phase in XRD (**Figure V.2**), related to the low solubility of cerium in perovskite phase. The benefits of structural defects induced by Ce substitution [42] only impact activity of low Ce-content catalyst ($x = 0.01$), while the perovskite surface poisoning by CeO_2 for higher Ce substitution degree is probably at the origin of the depressed activity. It should be noted that considering both series, $\text{LaCeCo}(0.01)$ catalyst still expresses lower intrinsic activity compared to $\text{LaSrCo}(0.10)$ and $\text{LaSrCo}(0.20)$ samples (**Table V.4**).

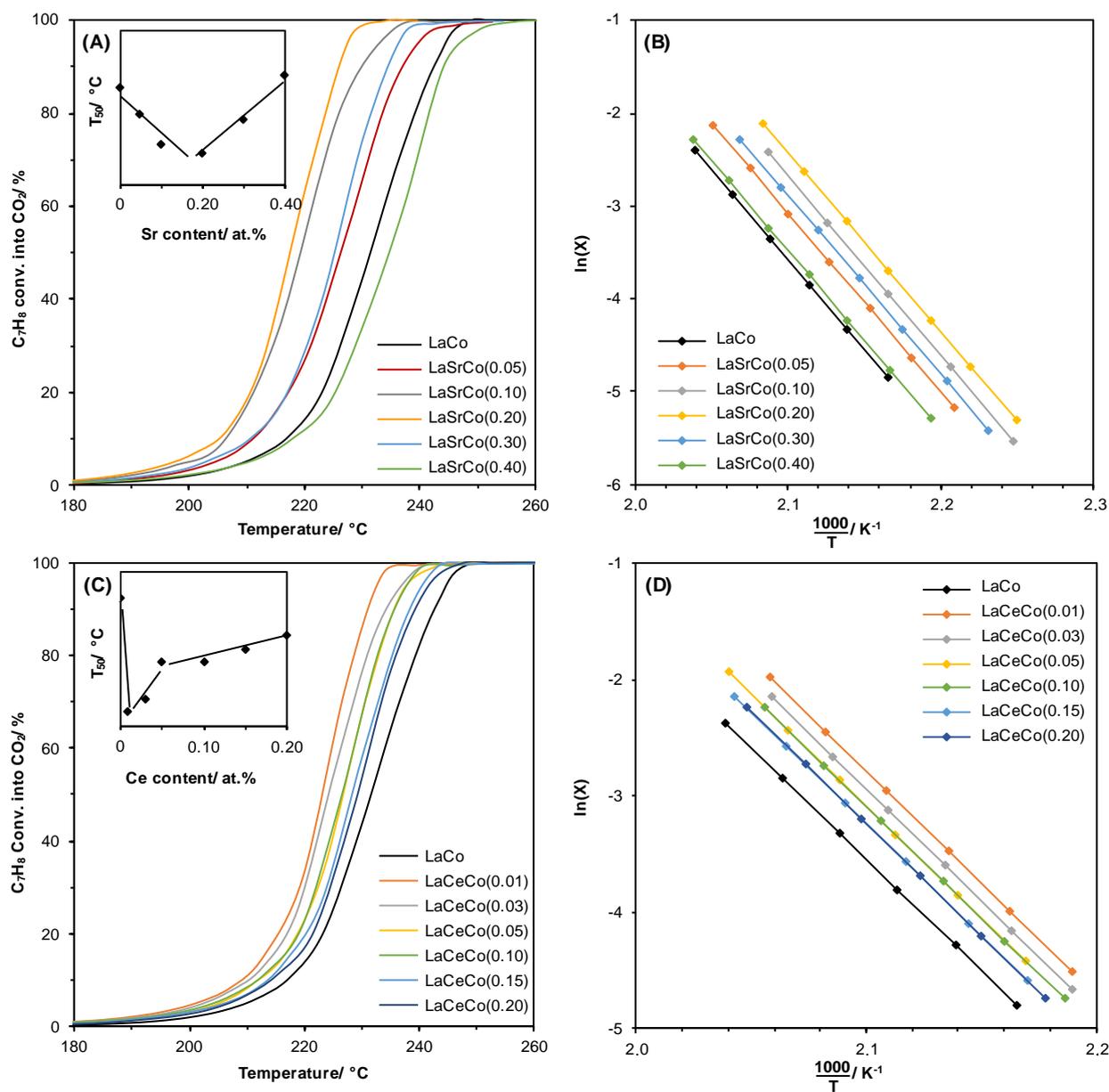


Figure V.6. Light-off curves and corresponding corrected Arrhenius plots ($X < 20\%$) respectively obtained for the toluene total oxidation over $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (A, B) and $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ (C, D) samples. Conditions: 200 mg of catalyst, $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of 1000 ppmv C_7H_8 in synthetic air (20% O_2 in N_2).

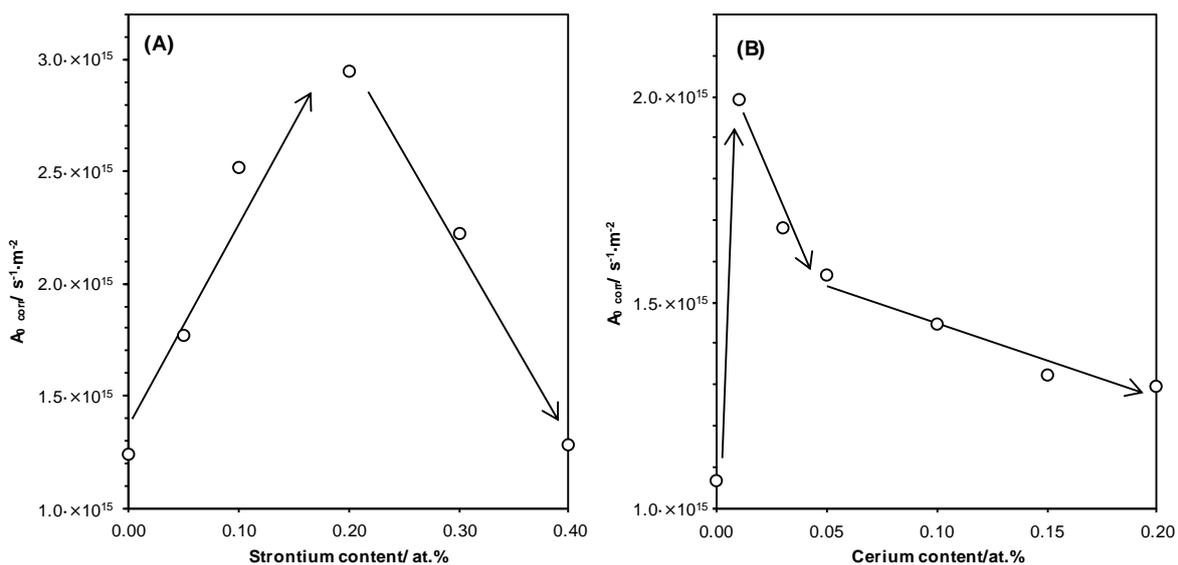


Figure V.7. Evolution of corrected pre-exponential factor (A_0) with strontium (A) or Cerium (B) substitution degree.

Table V.5. T_{50} values and kinetics data obtained from light-off curves

Sample	T_{50} (°C)	Activity ^[a] ($\text{mmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	E_a ^[b] ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	A_0 _{corr} ^[c] ($\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)
LaCo	232	1.06×10^{-5}	173	1.2×10^{15}
LaSrCo(0.05)	226	1.53×10^{-5}	166	1.8×10^{15}
LaSrCo(0.10)	219	2.57×10^{-5}	162	2.5×10^{15}
LaSrCo(0.20)	217	2.43×10^{-5}	155	2.9×10^{15}
LaSrCo(0.30)	225	1.77×10^{-5}	154	2.2×10^{15}
LaSrCo(0.40)	235	7.49×10^{-6}	153	1.3×10^{15}
LaCeCo(0.01)	223	2.23×10^{-5}	157	2.0×10^{15}
LaCeCo(0.03)	224	1.90×10^{-5}	155	1.7×10^{15}
LaCeCo(0.05)	227	1.56×10^{-5}	161	1.6×10^{15}
LaCeCo(0.10)	227	1.54×10^{-5}	153	1.4×10^{15}
LaCeCo(0.15)	228	1.27×10^{-5}	165	1.3×10^{15}
LaCeCo(0.20)	229	1.17×10^{-5}	154	1.3×10^{15}

[a] determined at $T = 225$ °C; [b] determined in the range $X(\%) < 20\%$; [c] extrapolated using the E_a average value of each series and normalized with SSA.

Arrhenius plots drawn from conversion curves at $X < 20\%$ are shown in **Figure V.6(B)** and **Figure V.6(D)**, assuming reaction rate of first order toward toluene concentration and of zero order toward oxygen. Activation energies (E_a), estimated from Arrhenius plots slopes, and corrected pre-exponential factors ($A_{0\text{ corr}}$) are reported in **Table V.5**. An activation energy of $173\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ was obtained for the toluene oxidation reaction over the LaCo sample. In agreement with the Sr and Ce promotional effects, lower activation energy values are obtained for the Sr- and Ce-doped catalysts, ranging from 166 to $153\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. These E_a values are slightly higher than the ones observed for LaMnO_3 and LaFeO_3 systems in the exact same conditions [43] or $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BO}_3$ ($B = \text{Fe, Ni}$) systems by Pecchi *et al.* [34]. Similar to the T_{50} evolution with Sr or Ce content, a curve with an optimum is observed when plotting $A_{0\text{ corr}}$ values as a function of dopant level (**Figure V.7**). A_0 is found to be maximum for the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.01}\text{CoO}_3$ formulations, reflecting the best activities of these two formulations per surface unit.

V.3.2.5. Long-term stability tests

Long-term stability tests in toluene oxidation have been performed at a constant temperature of 230°C for 70 hours in similar conditions than those of the catalytic tests, for LaCo, LaSrCo(0.10) and LaCeCo(0.01) catalysts. The conversion is plotted as a function of the reaction time in **Figure V.8**.

The LaCo and LaCeCo(0.01) catalysts exhibit a rapid deactivation during the first 5 hours, while the activity of LaSrCo(0.10) is quite stable for the same period. On the contrary to LaCo, the toluene conversion continues to decrease monotonously for LaCeCo(0.01) after the rapid deactivation during the first 5 hours in reaction. The deactivation resistance of the catalysts was measured through the use of an activity coefficient a_{230} evaluated by calculating the ratio of toluene conversion after 70 h of test to that obtained at the beginning of the test. Those values are quite similar for both LaCo and LaCeCo(0.01) catalysts with respectively values of 0.77 and 0.74. This result shows that even if cerium incorporation increases the activity, it has no significant impact on the catalyst stability over long reaction time. On the contrary, LaSrCo(0.10) catalyst exhibits an excellent long-term stability in toluene oxidation. Besides the activity coefficient value a_{230} for LaSrCo(0.10) is close to 1 (0.98).

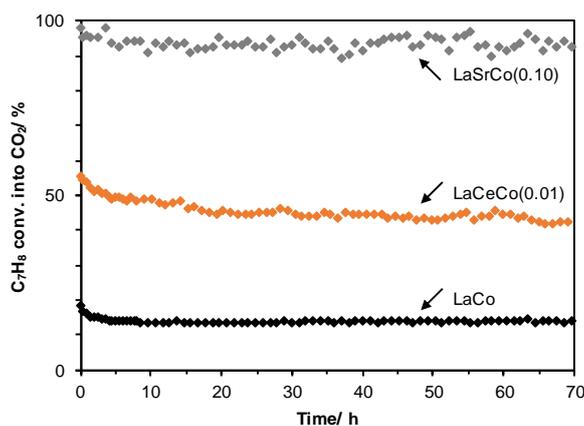


Figure V.8. Activity stability experiments for LaCo , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{CoO}_3$ samples. Conditions: 200 mg of catalyst exposed to 1000 ppmv C_7H_8 in $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of synthetic air (20% O_2 in N_2) for 70 h at a constant temperature of 230 °C.

In order to assess the possible application of $\text{La}(\text{Sr,Ce})\text{CoO}_3$ catalysts for the VOC removal, it is very important to address the catalyst resistance against deactivation in the presence of water in the feed. Long term stability of $\text{LaSrCo}(0.10)$ catalyst has been evaluated with a relative humidity at 20°C ($\text{RH}_{20^\circ\text{C}}$) of 50% (**Figure V.9**). The toluene conversion is lowered in the presence of water in the feed. Such behavior is frequently reported in the literature for other systems [69] [70] [71] [72] [73], and can be explained by a competitive adsorption between water and toluene on the active surface sites. In the presence of water, the activity coefficient value is lowered (0.83) contrary to that observed without water in the feed. However, after a rapid first step of activity stabilization of 10 h, the conversion remains quite stable during the next 60 h in reaction. It should be noted that, considering the margin of uncertainties, no SSA evolution was observed either for the used catalysts from stability tests in dry conditions or wet conditions. TPR profiles of used LaCo and $\text{LaSrCo}(0.10)$ samples stay unchanged (**Figure V.S3**). *A contrario*, used $\text{LaCeCo}(0.01)$ TPR profile show small changes with the presence of two tiny hydrogen consumption peaks (red arrows, at $T \sim 475 \text{ }^\circ\text{C}$ and $725 \text{ }^\circ\text{C}$) that could coincide with surface- and bulk- CeO_2 reduction temperature [61]. The presence of ceria related reduction peaks implies that LaCeCo is not stable over time under reaction conditions and Ce phase tends to segregate to form external surface CeO_2 phase. On the contrary, Sr-substituted formulation appears as a better option in view of application.

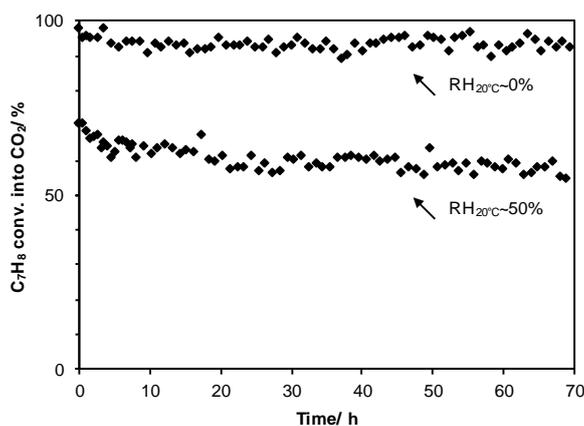


Figure V.9. Activity stability experiment for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ sample ($x=0.10$) in wet conditions. Conditions: 200 mg of catalyst exposed to 1000 ppmv C_7H_8 in $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of synthetic air (20% O_2 in N_2) for 70 h at a constant temperature of 230 °C and a relative humidity of 50% at 20°C.

V.3.3. Conclusions

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ perovskites were successfully obtained using a three-steps reactive grinding process. Synthesized catalysts showed similar textural properties (D_{cryst} , SSA), independently of the perovskite composition, allowing a direct and easy comparison of catalytic performances to determine the real effect of the Ce and Sr substitution on the perovskite performance. While cobalt reducibility was significantly modified by the strontium substitution, the cerium substitution had a much more limited impact as cerium segregated into an external CeO_2 secondary phase, when the substitution degree exceeds 0.01. The Sr-substitution results in a change in the structure symmetry from rhombohedral to cubic, which affects significantly when substitution degree exceeds 0.2. In both substituted catalysts series, slightly lower activation energies for the toluene oxidation reaction compared to the pure perovskite one are obtained. Best catalytic performances are obtained for $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ samples, as they are very close one each other, followed by $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{CoO}_3$ sample. The unsubstituted and $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{CoO}_3$ catalysts deactivate with time, mostly in the early stages of reaction (to reach -25% after 70 h of reaction) whereas the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ catalyst expresses excellent stability behavior in dry air reaction condition. Adding water at a relative humidity of 50 % in the reaction stream results in a loss of activity of the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ sample in the initial 0–10 hours period to stabilize afterwards.

V.3.4. Experimental Section

Synthesis

Perovskite-type mixed metal oxides $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{CoO}_3$ ($\text{A}' = \text{Sr}$ or Ce), respectively named LaCo , $\text{LaSrCo}(x)$ and $\text{LaCeCo}(x)$ where x represents the substitution level, were synthesized by a three-steps reactive grinding process. STEP 1 consists in a classical Solid State Reaction (SSR): oxide precursors (La_2O_3 and SrO or CeO_2 and Co_3O_4) were homogeneously mixed at a molar $(\text{La}+\text{A}')$: Co ratio equal to 1.0. Obtained powder is calcined for 4 hours at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ under static air atmosphere to obtain the perovskite phase (confirmed by XRD analysis). In STEP 2, High Energy Ball Milling (HEBM) step is performed. Milling was performed for 90 minutes using a SPEX 8000D grinder with stainless steel equipment and balls (\varnothing 1x 11mm, 2x 12.5 mm), under static air atmosphere, at a revolution frequency of 17.5 Hz ($1060\text{ cycle}\cdot\text{min}^{-1}$). The STEP 3 consists in the Low Energy Ball Milling (LEBM). Milling was performed for 120 minutes using a Union Process Svevari attritor with stainless steel equipment and balls (\varnothing 5 mm), with addition of a small amount of ethanol (0.4 mL per g of material), and operated at a rotation speed of 450 rpm. The muddy sample was recovered using 500 mL of ethanol and dried at $150\text{ }^\circ\text{C}$ overnight. All materials are calcined for 3 h at $400\text{ }^\circ\text{C}$ prior to characterization and catalytic performance evaluation.

Physico-chemical characterizations

Diffraction patterns are recorded on a Bruker D8 apparatus, using $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54059\text{ \AA}$). Data were collected for 2θ between 10° and 80° , with an increment of 0.05° and an integration time of 1.0 s at each step. Diffraction patterns were indexed using references PDF database. Crystallite mean sizes are calculated using the Scherrer equation: $D_{\text{cryst}} = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos\theta)$, where k and β are respectively the shape factor (~ 0.9) and the corrected full width at half maximum of the single reflection peaks located at $2\theta = 23.1$ and 47.4° . N_2 -physisorption experiments were collected on a Micromeritics Tristar II porosity instrument. A known mass of catalyst was degassed at $150\text{ }^\circ\text{C}$ under vacuum for 6 h. Isotherms were registered at a temperature of $-196\text{ }^\circ\text{C}$ and SSA were determined from the adsorption branch in the 0.05-0.30 P/P_0 range with the Brunauer-Emmett-Teller equation (BET). Temperature-programmed reductions were performed on a Micromeritics AutoChem II 2920 chemisorption analyser. A catalyst mass, fixed to $\sim 40\text{ mg}$, was inserted in a quartz reactor and degassed under inert gas. A flow of 5 vol.% H_2/N_2 was stabilized at a total flow rate of $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, and the catalyst was heated from $40\text{ }^\circ\text{C}$ to $1000\text{ }^\circ\text{C}$ at a temperature increase rate of $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (experimental K and P parameters respectively of 88 s and $15\text{ }^\circ\text{C}$). Cobalt Average oxidation state (AOS) has been calculated considering participation of Ce^{4+} when appropriate (case of LaCeCo samples), which is estimated using XPS results. High temperature diffraction patterns are recorded on a Bruker D8 apparatus coupled to an Anton Paar XRK900 reaction cell. A known mass of catalyst, taken from the first synthesis step (*i.e.* solid-state reaction), was heated under reductive conditions (similar to TPR experiments) and data acquisition conditions are the same than XRD proceeded at ambient temperature. X-ray photoelectron spectroscopy analysis was carried out using a Kratos AXIS Ultra DLD apparatus with a monochromated $\text{Al K}\alpha$ (1487 eV) source. Processing was performed using CasaXPS software, spectra being energy-corrected according to the main C 1s

peak positioned at 284.8 eV. Quantification results are based on the La 3d, O 1s, Co 2p and Sr 3d or Ce 3d peak areas.

Catalytic activity measurements

Catalytic performances were evaluated in the gas phase toluene oxidation reaction. A mass of catalyst equal to 0.200 g was positioned in a fixed bed reactor and was heated from 25 °C to 330 °C for 30 min ($2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) under synthetic air flow. Then, the reaction flow, composed of 1000 ppmv of toluene diluted in synthetic air, was stabilized at a flow rate of $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (given a WHSV = $30\,000\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) and the reactor temperature was allowed to decrease from 300 °C to 150 °C at a constant temperature decrease rate of $-0.5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Stability experiments were performed during 70 hours at a constant temperature of 230 °C. Exhaust gases were analysed by gas chromatography and the results were expressed in terms of toluene conversion into carbon dioxide: $X(\%)=100\cdot[\text{CO}_2]_{\text{out}}/(7\cdot[\text{C}_7\text{H}_8]_{\text{in}})$. Corrected pre-exponential factors ($A_{0\text{ corr}}$) have been recalculated considering an average activation energy of $160\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for both $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ samples. To quantify the resistance against deactivation an activity coefficient a_{230} was defined as the ratio between the toluene conversion after 70 h reaction to that at the initial time. To mimic real conditions, catalytic performances were also evaluated in wet condition, adding water quantity to the gas stream corresponding to a relative humidity (RH) at 20 °C of 50 %.

V.3.5. Supporting information

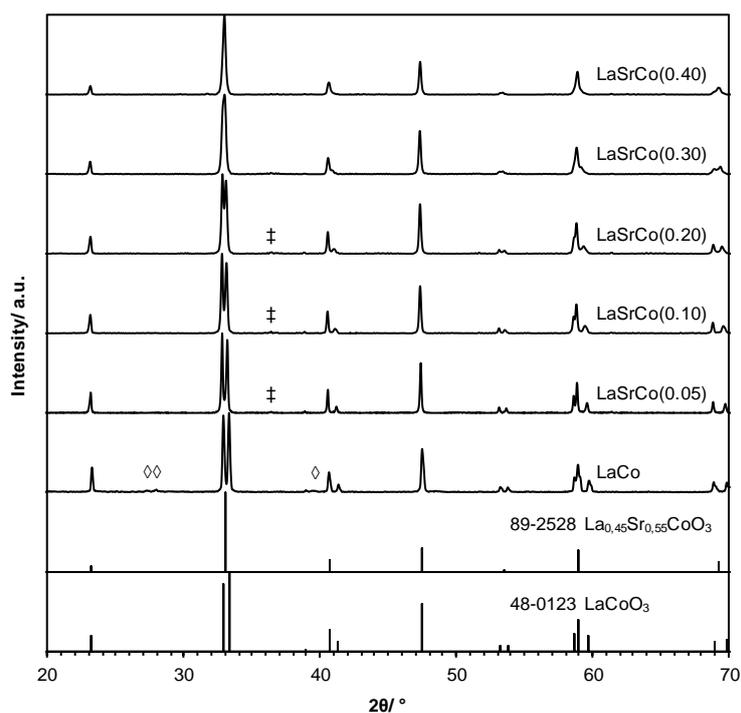


Figure V.S1. Diffractograms obtained for La_{1-x}Sr_xCoO₃ samples after solid state reaction (first step of the RG synthesis). Bottom of the figure: vertical bars are for cited JCPDS reference. ◊, La(OH)₃; ‡, Co₃O₄.

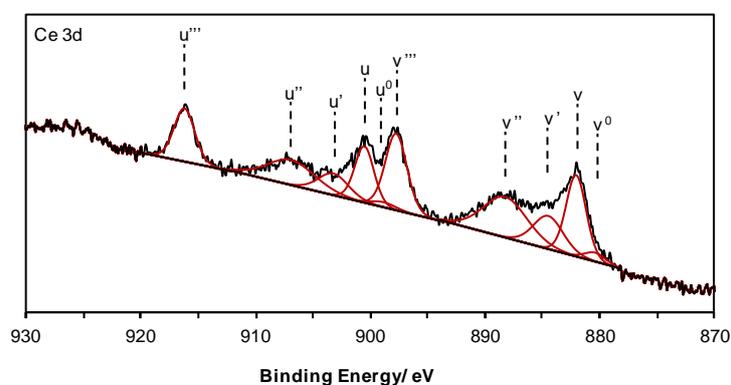


Figure V.S2. High resolution spectra of the Ce 3d core level spectra for the La_{0.8}Ce_{0.2}CoO₃ sample.

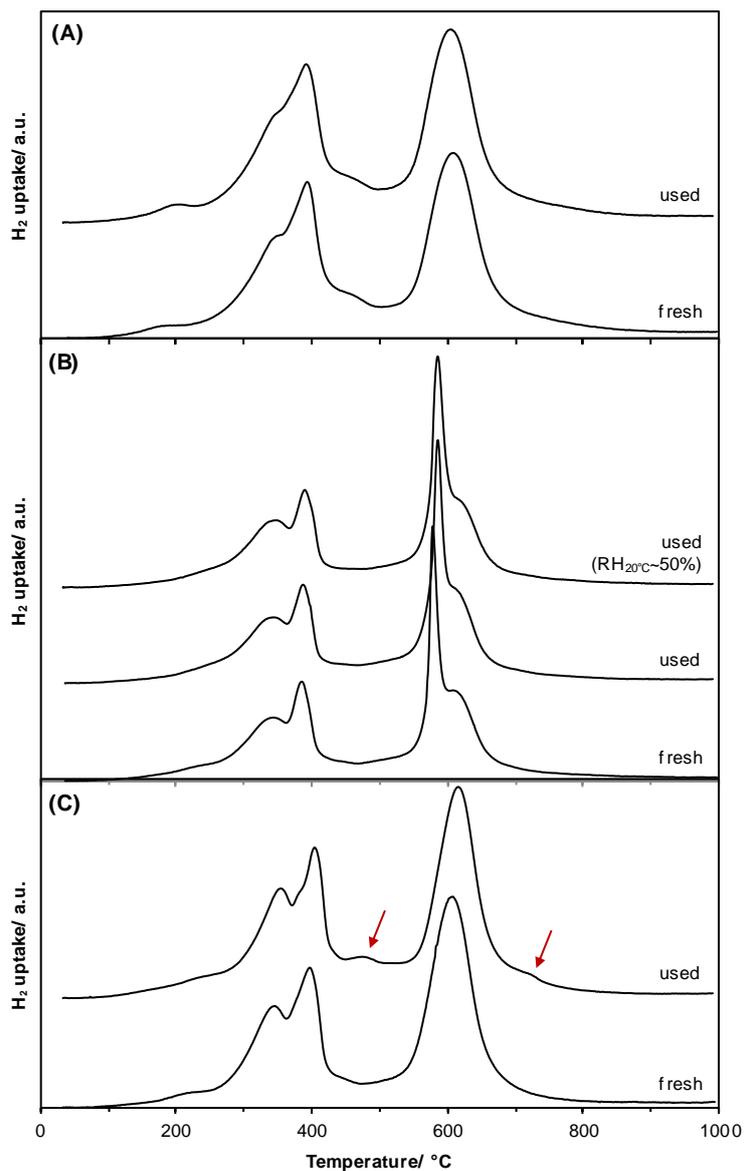


Figure V.S3. H_2 -TPR profile comparison between fresh and used catalysts issued from long-term stability experiments. (A) LaCo; (B) LaSrCo(0.10); (C) LaCeCo(0.01).

References :

1. C. He, J. Cheng, X. Zhang, M. Douthwaite, S. Pattison, Z. Hao, "Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources" *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4471–4568. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00408.
2. Publications office of the European Union website. European Union Emission Inventory Report 1990–2015 under the UNECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (LRTAP). Available online: <https://publications.europa.eu/s/klnt>
3. J.F. Hamilton, P.J. Webb, A.C. Lewis, M.M. Reviejo, "Quantifying small molecules in secondary organic aerosol formed during the photo-oxidation of toluene with hydroxyl radicals" *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 7263–7275. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.09.006
4. F. G. Shahna, F. Golbabaeei, J. Hamedi, H. Mahjub, H. R. Darabi, S. J. Shahtaeheri, "Treatment of Benzene, Toluene and Xylene Contaminated Air in a Bioactive Foam Emulsion Reactor" *Chin. J. Chem. Eng.* **2010**, *18*, 113–121. DOI: 10.1016/S1004-9541(08)60331-6
5. J.M. Donald, K. Hooper, C. Hopenhayn-Rich, "Reproductive and developmental toxicity of toluene: a review." *Environ. Health Perspect.* **1991**, *94*, 237–244. DOI: 10.1289/ehp.94-1567945
6. Eur-LEX European Union Law website. Official Journal of the European Union, Commission Directive 2006/15/EC. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2006/15/oj>
7. L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro in *Properties and applications of perovskite-type oxides* (Eds.: L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro), Marcel Dekker Inc., New York, **1993**.
8. S. Royer, D. Duprez, "Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides" *ChemCatChem* **2011**, *3*, 24–65. DOI: 10.1002/cctc.201000378]
9. S. Royer, D. Duprez, "Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality." *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10292–10368. DOI: 10.1021/cr500032a
10. Johnson Matthey website. PGM Market Report. Available online: <http://platinum.matthey.com/>
11. J.M.D. Tascon, L.G. Tejuca, "Catalytic activity of perovskite-type oxides LaMeO₃" *React. Kinet. Catal. Lett.* **1980**, *15*, 185-191. DOI: 10.1007/BF02062430
12. S. Irusta, M.P. Pina, M. Menéndez, J. Santamaría, "Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds over La-Based Perovskites" *J. Catal.* **1998**, *179*, 400–412. DOI: 10.1006/jcat.1998.2244

13. R. Spinicci, M. Faticanti, P. Marini, S. De Rossi, P. Porta, "Catalytic activity of LaMnO₃ and LaCoO₃ perovskites towards VOCs combustion" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *197*, 147–155. DOI: 10.1016/S1381-1169(02)00621-0
14. V. M. Goldschmidt, "Die gesetze der krystallochemie" *Die Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 477–485. DOI: 10.1007/BF01507527
15. M. Futai, C. Yonghua, Louhui, "Characterization of perovskite-type oxide catalysts RECoO₃ by TPR" *React. Kinet. Catal. Lett.* **1986**, *31*, 47–53. DOI: 10.1007/BF02062510
16. A. Baiker, P. E. Marti, P. Keusch, E. Fritsch, A. Reller, "Influence of the A-site cation in ACoO₃ (A = La, Pr, Nd, and Gd) perovskite-type oxides on catalytic activity for methane combustion" *J. Cat.* **1994**, *146*, 268–276. DOI: 10.1016/0021-9517(94)90030-2
17. N. Li, A. Boréave, J.P. Deloume, F. Gaillard, "Catalytic combustion of toluene over a Sr and Fe substituted LaCoO₃" perovskite *Solid State Ion.* **2008**, *179*, 1396–1400. DOI: 10.1016/j.ssi.2008.01.060
18. M. Schmal, CAC Perez, RNSH Magalhães, "Synthesis and Characterization of Perovskite-Type Oxides La_{1-x}M_xCoO₃ (M = Ce, Sr) for the Selective CO Oxidation (SELOX)" *Top Catal* **2014**, *57*, 1103–1111. DOI: 10.1007/s11244-014-0275-7
19. S. Royer, H. Alamdari, D. Duprez, S. Kaliaguine, "Oxygen storage capacity of La_{1-x}A_xBO₃ perovskites (with A' = Sr, Ce; B = Co, Mn)—relation with catalytic activity in the CH₄ oxidation reaction" *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *58*, 273–288. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.12.010
20. T. Nitadori, T. Ichiki, M. Misono, "Catalytic Properties of Perovskite-Type Mixed Oxides (ABO₃) Consisting of Rare Earth and 3d Transition Metals. The Roles of the A- and B-Site Ions" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 621–626. DOI: 10.1246/bcsj.61.621
21. L. Wachowski, "Influence of the method of preparation on the porous structure of perovskite oxides" *Surf. Coat. Technol.* **1986**, *29*, 303–311. DOI: 10.1016/0257-8972(86)90003-4
22. S. Royer, F. Bérubé, S. Kaliaguine, "Effect of the synthesis conditions on the redox and catalytic properties in oxidation reactions of LaCo_{1-x}Fe_xO₃" *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *282*, 273–284. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.12.018
23. C. Zhang, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, A. Boreave, L. Retailleau, A. Baylet, A. Giroir-Fendler, "LaMnO₃ perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene" *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *148–149*, 490–498. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.11.030
24. P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. Manuel Criado, F. Delogu, E. Dutková, E. Gaffet, F. José Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii; K.

Wieczorek-Ciurowa, "Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology" *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7571–7637. DOI:10.1039/C3CS35468G

25. H. Alamdari, S. Royer, in *Perovskites and Related Mixed Oxides* (Eds.: P. Granger, V.I. Parvulescu, S. Kaliaguine, W. Prellier), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2015**; pp. 25–46. DOI: 10.1002/9783527686605
26. C. Ciotonea, R. Averlant, G. Rochard, A. S. Mamede, J. M. Giraudon, H. Alamdari, J.-F. Lamonier, S. Royer, "A Simple and Green Procedure to Prepare Efficient Manganese Oxide Nanopowder for the Low Temperature Removal of Formaldehyde" *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2366-2376. DOI: 10.1002/cctc.201700199
27. S. Laassiri, N. Bion, D. Duprez, S. Royer, H. Alamdari, "Clear microstructure–performance relationships in Mn-containing perovskite and hexaaluminate compounds prepared by activated reactive synthesis" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4050-4060. DOI: 10.1039/C3CP54363C
28. B. Levasseur, S. Kaliaguine, "Methanol oxidation on LaBO₃ (B = Co, Mn, Fe) perovskite-type catalysts prepared by reactive grinding" *Appl. Catal. A* **2008**, *343*, 29-38. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.03.016
29. Kaliaguine, S.; Van Neste, A. Process for synthesizing metal oxides and metal oxides having a perovskite or perovskite-like crystal structure. U.S. Patent 6,770,256, 3 August 2004
30. S. A. Hosseini, M. T. Sadeghi, A. Alemi, A. Niaei, D. Salari, K. A. Leila, "Synthesis, Characterization, and Performance of LaZn_xFe_{1-x}O₃ Perovskite Nanocatalysts for toluene combustion" *Chin. J. Catal.* **2010**, *31*, 747–750. DOI: 10.1016/S1872-2067(09)60083-8
31. S. Rousseau, S. Loridant, P. Delichere, A. Boreave, J. P. Deloume, P. Vernoux, "La_(1-x)Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ perovskites prepared by sol–gel method: Characterization and relationships with catalytic properties for total oxidation of toluene" *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *88*, 438–447. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.10.022
32. R. Pereñiguez, J. L. Hueso, F. Gaillard, J. P. Holgado, A. Caballero, "Study of Oxygen Reactivity in La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} Perovskites for Total Oxidation of Toluene" *Catal. Lett.* **2012**, *142*, 408–416. DOI: 10.1007/s10562-012-0799-z
33. Q. Meng, W. Wang, X. Weng, Y. Liu, H. Wang, Z. Wu, "Active Oxygen Species in La_{n+1}Ni_nO_{3n+1} Layered Perovskites for Catalytic Oxidation of Toluene and Methane" *J. Phys. Chem. C.* **2016**, *120*, 3259–3266. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b08703
34. G. Pecchi, M.G. Jiliberto, E.J. Delgado, L.E. Cadús, J.L.G. Fierro, "Effect of B-site cation on the catalytic activity of La_{1-x}Ca_xBO₃ (B = Fe, Ni) perovskite-type oxides for toluene combustion" *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2011**, *86*, 1067–1073. DOI: 10.1002/jctb.2611

35. J. Zhang, D. Tan, Q. Meng, X. Wenig, Z. Wu, "Structural modification of LaCoO₃ perovskite for oxidation reactions: The synergistic effect of Ca²⁺ and Mg²⁺ co-substitution on phase formation and catalytic performance" *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, 172–173, 18–26. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.02.006
36. R. Pereñiguez, J. L. Hueso, J. P. Holgado, F. Gaillard, A. Caballero, "Reactivity of LaNi_{1-y}Co_yO_{3-δ} Perovskite Systems in the Deep Oxidation of Toluene" *Catal. Lett.* **2009**, 131, 164–169. DOI: 10.1007/s10562-009-9968-0
37. A. Tarjomannejad, A. Farzi, A. Niaei, D. Salari, "An experimental and kinetic study of toluene oxidation over LaMn_{1-x}B_xO₃ and La_{0.8}A_{0.2}Mn_{0.3}B_{0.7}O₃ (A=Sr, Ce and B=Cu, Fe) nano-perovskite catalysts" *Korean J. Chem. Eng.* **2016**, 33, 2628. DOI: 10.1007/s11814-016-0108-4
38. M. Alifanti, M. Florea, G. Filotti, V. Kuncser, V. Cortes-Corberan, V.I. Parvulescu, "In situ structural changes during toluene complete oxidation on supported EuCoO₃ monitored with ¹⁵¹Eu Mössbauer spectroscopy" *Catal. Today* **2006**, 117, 329–336. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.05.036
39. K. Ji, H. Dai, J. Deng, L. Zhang, F. Wang, H. Jiang, C.T. Au, "Three-dimensionally ordered macroporous SrFeO_{3-δ} with high surface area: Active catalysts for the complete oxidation of toluene" *Appl. Catal. Gen.* **2012**, 425–426, 153–160. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.03.013
40. L. Liu, J. Li, H. Zhang, L. Li, P. Zhou, X. Meng, M. Guo, J. Jia, T. Sun, "In situ fabrication of highly active γ-MnO₂/SmMnO₃ catalyst for deep catalytic oxidation of gaseous benzene, ethylbenzene, toluene, and o-xylene" *J. Hazard.* **2019** 362, 178–186. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.012
41. K. Ji, H. Dai, J. Deng, X. Li, Y. Wang, B. Gao, G. Bai, C.T. Au, "A comparative study of bulk and 3DOM-structured Co₃O₄, Eu_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃, and Co₃O₄/Eu_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃: Preparation, characterization, and catalytic activities for toluene combustion" *Appl. Catal. Gen.* **2012**, 447–448, 41–48. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.09.004
42. M. Ghasdi, H. Alamdari, S. Royer, A. Adnot, "Electrical and CO gas sensing properties of nanostructured La_{1-x}Ce_xCoO₃ perovskite prepared by activated reactive synthesis" *Sens. Actuators B Chem.* **2011**, 156, 147–155. DOI: 10.1016/j.snb.2011.04.003
43. B. Heindinger, S. Royer, H. Alamdari, J.M. Giraudon, J.F. Lamonier, "Reactive Grinding Synthesis of LaBO₃ (B: Mn, Fe) Perovskite; Properties for Toluene Total Oxidation" *Catalysts* **2019**, 9, 633. DOI: 10.3390/catal9080633
44. C. Zhang, C. Wang, W. Zhan, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, A. Baylet, A. Giroir-Fendler, "Catalytic oxidation of vinyl chloride emission over LaMnO₃ and LaB_{0.2}Mn_{0.8}O₃ (B = Co, Ni, Fe) catalysts" *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, 129, 509–516. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.09.056

45. J. Deng, L. Zhang, H. Dai, H. He, C. T. Au, "Strontium-Doped Lanthanum Cobaltite and Manganite: Highly Active Catalysts for Toluene Complete Oxidation" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8175–8183. DOI: 10.1021/ie800585x
46. N. S. Mc Intyre, M. G. Cook, "X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper" *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 2208–2213. DOI: 10.1021/ac60363a034
47. J. Yang, H. Liu, W. N. Martens, R. L. Frost, "Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs" *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 111–119. DOI: 10.1021/jp908548f
48. M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W.M. Lau, A. R. Gerson, R. St.C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni" *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717–2730 DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051
49. J.L.G. Fierro, L. Gonzalez Tejuca, "Non-stoichiometric surface behaviour of LaMO₃ oxides as evidenced by XPS" *Appl. Surf. Sci.* **1987**, *27*, 453–457. DOI: 10.1016/0169-4332(87)90154-1
50. J.L.G. Fierro, "Structure and composition of perovskite surface in relation to adsorption and catalytic properties" *Catal. Today* **1990**, *8*, 153–174. DOI: 10.1016/0920-5861(90)87016-V
51. X. Cheng, E. Fabbri, M. Nachtegaal, I. E. Castelli, M. El Kazzi, R. Haumont, N. Marzari, T. J. Schmidt, "Oxygen Evolution Reaction on La_{1-x}Sr_xCoO₃ Perovskites: A Combined Experimental and Theoretical Study of Their Structural, Electronic, and Electrochemical Properties" *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7662–7672. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b03138
52. E. J. Crumlin, E. Mutoro, Z. Liu, M. E. Grass, M. D. Biegalski, Y.-L. Lee, D. Morgan, H. M. Christen, H. Bluhmg, Y. Shao-Horn, "Surface strontium enrichment on highly active perovskites for oxygen electrocatalysis in solid oxidefuel cells" *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6081–6088. DOI: 10.1039/C2EE03397F
53. R.P. Vasquez, "X-ray photoelectron spectroscopy study of Sr and Ba compounds" *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1991**, *56*, 217–240. DOI: 10.1016/0368-2048(91)85005-E
54. F. Le Normand, J. El Fallah, L. Hilaire, P. Légaré, A. Kotani, J.C. Parlebas, "Photoemission on 3d core levels of Cerium: An experimental and theoretical investigation of the reduction of cerium dioxide" *Solid State Commun.* **1989**, *71*, 885–889. DOI: 10.1016/0038-1098(89)90555-3
55. E. Bêche, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades, G. Flamant, "Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce_xTi_yO_z)" *Surf. Interface Anal.* **2008**, *40*, 264–267. DOI: 10.1002/sia.2686

56. J. A. Marcos, R. H. Buitrago, E. A. Lombardo, "Surface chemistry and catalytic activity of $\text{La}_{1-y}\text{M}_y\text{CoO}_3$ perovskite (M = Sr or Th): 1. Bulk and surface reduction studies" *J. Cat.* **1987**, *105*, 95–106. DOI: 10.1016/0021-9517(87)90011-X
57. J. L. Hueso, J. P. Holgado, R. Pereñíguez, S. Mun, M. Salmeron, A. Caballero, "Chemical and electronic characterization of cobalt in a lanthanum perovskite. Effects of strontium substitution" *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 27–32. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.10.008
58. H Taguchi, K Matsu-ura, M Takada, K Hirota, "Effect of the A-site cation on methane oxidation of perovskite-type $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)\text{CoO}_3$ (M=Ca, Sr, and Ba)" *J. Solid State Chem.* **2012**, *190*, 157–161. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.02.023
59. T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, "Reduction-Oxydation and catalytic properties of perovskite-type mixed oxide catalysts $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3)$ " *Chem. Lett.* **1981**, *10*, 1589–1592. DOI: 10.1246/cl.1981.1589
60. T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, "Catalytic Properties of Perovskite-type Mixed Oxides, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ " *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 394–399. DOI: 10.1246/bcsj.55.394
61. A. Trovarelli, "Catalytic Properties of Ceria and CeO_2 -Containing Materials" *Catal. Rev.* **1996**, *38*, 439–520. DOI: 10.1080/01614949608006464
62. L.F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, A. Boreave, A. Giroir-Fendler, "Catalytic Removal of Toluene over Co_3O_4 - CeO_2 Mixed Oxide Catalysts: Comparison with $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ " *Catal. Lett.* **2009**, *127*, 270–276. DOI: 10.1007/s10562-008-9640-0
63. X. Xu, J. Li, Z. Hao, " CeO_2 - Co_3O_4 Catalysts for CO Oxidation" *J. Rare Earth* **2006**, *24*, 172–176. DOI: 10.1016/S1002-0721(06)60088-4
64. Y. Liu, B. Liu, Q. Wang, C. Li, W. Hu, Y. Liu, P. Jing, W. Zhao, J. Zhang, "Three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO_2 - Co_3O_4 catalysts with mesoporous walls for enhanced CO preferential oxidation in H_2 -rich gases" *J. Catal.* **2012**, *296*, 65–76. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.09.003
65. S. Ponce, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, "Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites" *Appl. Catal. B Environ.* **2000**, *24*, 193–205. DOI: 10.1016/S0926-3373(99)00111-3
66. F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, S. Siffert, A. Aboukaïs, "Additional effects of cobalt precursor and zirconia support modifications for the design of efficient VOC oxidation catalysts" *Appl. Catal. B: Environ.* **2007**, *70*, 393–399. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.01.023
67. F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, M. J. Perez-Zurita, S. Siffert, A. Aboukaïs, "Influence of the Ethylenediamine Addition on the Activity, Dispersion and Reducibility of Cobalt Oxide Catalysts

Supported over ZrO₂ for Complete VOC Oxidation” *Catal. Lett.* **2006**, *108*, 87–95.
DOI: 10.1007/s10562-006-0018-x

68. F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, S. Siffert, L. Gengembre, A. Aboukaïs, “Modified Co₃O₄/ZrO₂ catalysts for VOC emissions abatement” *Catal. Today* **2007**, *119*, 332–337.
DOI: 10.1016/j.cattod.2006.08.025
69. H.Y. Pan, M.Y. Xu, Z. Li, S.S. Huang, C. He, “Catalytic combustion of styrene over copper based catalyst: Inhibitory effect of water vapor” *Chemosphere* 2009, *76*, 721–726.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.04.019
70. R. Kikuchi, S. Maeda, K. Sasaki, S. Wennerström, K. Eguchi, “Low-temperature methane oxidation over oxide-supported Pd catalysts: inhibitory effect of water vapor” *Appl. Catal. Gen.* **2002**, *232*, 23–28. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00096-0
71. C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. Verykios, “Evaluation of γ -MnO₂ as a VOC Removal Catalyst: Comparison with a Noble Metal Catalyst” *J. Catal.* **1998**, *178*, 214–225. DOI: 10.1006/jcat.1998.2148
72. X. Li, L. Wang, Q. Xia, Z. Liu, Z. Li, “Catalytic oxidation of toluene over copper and manganese based catalysts: Effect of water vapor” *Catal. Commun.* **2011**, *14*, 15–19.
DOI: 10.1016/j.catcom.2011.07.003
73. J. Hu, W. B. Li, R. F. Liu, “Highly efficient copper-doped manganese oxide nanorod catalysts derived from CuMnO hierarchical nanowire for catalytic combustion of VOCs” *Catal. Today* **2018**, *314*, 147–153. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.02.009

V.4. Conclusions :

Les matériaux pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ont été synthétisés avec succès par un broyage réactif analogue aux chapitres précédents (Ch.III et Ch.IV). Le changement de milieu lors du broyage à basse énergie (Ch.IV, H_2O ; Ch.V, EtOH) a engendré une désagglomération moins efficace puisque pour une même composition (e.g. LaCoO_3) et une même durée, la surface spécifique est réduite de moitié (21 vs $9 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). En revanche, les matériaux obtenus ont montré des propriétés texturales très similaires (D_c , SSA) et ce, indépendamment de la formulation, permettant ainsi une comparaison simple et directe des performances catalytiques pour déterminer l'impact du taux de substitution en en cérium ou strontium sur les performances de la perovskite. Alors que la substitution du lanthane par le strontium affecte de manière importante la réductibilité du cobalt, la substitution du lanthane par le cérium a un impact beaucoup plus limité, avec la ségrégation en surface du cérium pour former une phase secondaire CeO_2 au-delà d'un taux de substitution de $0,01$. La substitution par le strontium conduit à un changement de symétrie, d'une structure rhomboédrique à cubique. Pour chaque série de catalyseurs substitués, nous avons obtenu une énergie d'activation légèrement plus faible pour la réaction d'oxydation du toluène, en comparaison de la référence non substituée (LaCoO_3). Les meilleures performances catalytiques ont été obtenues pour les échantillons $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_3$ et $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$, lesquels sont très proches l'un de l'autre, suivis par $\text{La}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{CoO}_3$. Le catalyseur de référence LaCoO_3 et le catalyseur $\text{La}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{CoO}_3$ subissent tous deux une désactivation avec le temps, principalement lors des premières heures de réaction (-25% après 70 h), alors que le catalyseur $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_3$ exhibe une stabilité excellente en conditions sèches. L'ajout d'eau (RH $\sim 50\%$) dans le flux réactionnel se traduit par une perte d'activité du catalyseur $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_3$ dans la période initiale de $0-10$ heures pour ensuite se stabiliser.

Conclusion générale

L'objectif des travaux présentés ici était d'évaluer l'impact du processus de broyage réactif sur les propriétés physiques et chimiques de matériaux pérovskites, ainsi que l'impact sur leurs propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction d'oxydation total du toluène. Ces travaux ont été menés dans le cadre d'un doctorat en cotutelle entre le département de génie des mines, de la métallurgie et des matériaux à l'université Laval, au Canada, et l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) à l'université de Lille, en France, et s'inscrivent dans le projet Interreg DepollutAir (GoToS3) ayant pour cible l'amélioration de la qualité de l'air par la réduction des émissions de COVs.

Dans le chapitre III et le chapitre IV, nous avons montré que la séquence de broyage réactif en trois étapes proposée permettait l'obtention de matériaux pérovskites LaBO_3 (B = Mn, Fe, Co) viables pour une application catalytique. Initialement prévue pour être sans solvant, la séquence retenue n'implique qu'une faible quantité de solvant par rapport à la quantité de matériau obtenu en fin de processus et peut donc être considérée comme une méthode de synthèse propre. Chaque étape unitaire a permis d'améliorer un aspect des matériaux, avec (i) l'obtention de la structure cristalline pérovskite après calcination à haute température, (ii) la réduction significative de la taille moyenne de cristallites après un broyage à haute énergie et (iii) une amélioration de la surface spécifique à la suite du broyage à basse énergie en conditions humides ; les matériaux ayant enfin été calcinés à 400 °C pour trois heures. Les matériaux $\text{LaMnO}_{3,15}$, LaFeO_3 et LaCoO_3 résultants ont montré des tailles de cristallites réduites, comprises entre 12–22 nm, ainsi que des valeurs de surface spécifique de 10, 19 et 21 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement (après 120 minutes de broyage à basse énergie). Nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des valeurs de surface spécifique plus élevées en broyant plus longtemps au détriment d'une contamination au fer plus importante. Lors du broyage réactif, un effet positif a été observé sur les propriétés redox des matériaux, avec une amélioration significative de la réductibilité du métal de transition pour chaque série avec une baisse de la température à laquelle interviennent les réductions liées aux couples Mn(+IV)/Mn(+III), Fe(+III)/Fe(+II) et Co(+III)/Co(+II), conséquence directe de la diminution de la taille moyenne de cristallite. L'impact du broyage réactif sur les propriétés redox des matériaux pérovskites a été investigué plus en détails sur la composition LaCoO_3 , avec l'observation d'une mobilité de

l'oxygène plus élevée au cours du processus de synthèse-texturation, devenant plus disponible pour une éventuelle réaction. L'impact négatif de la contamination au fer sur les propriétés redox des matériaux a été mis en évidence, contrebalançant le gain en surface spécifique lors d'un broyage à basse énergie prolongé. L'impact important du broyage réactif sur les propriétés chimiques de surface a été mis en évidence par SPX (composition et spéciation). Les tests catalytiques ont montré une corrélation entre performances et la valeur de surface spécifique des matériaux pour un temps de broyage à basse énergie inférieur à 120 minutes, avec une chute d'activité au-delà, imputée à la contamination au fer. Ainsi, il a été montré l'importance de la surface spécifique dans la réaction d'oxydation catalytique du toluène par les matériaux LaBO_3 (B = Mn, Fe, Co) et que la surface spécifique et la contamination au fer présentent des effets antagonistes. L'effet de l'eau sur la réaction d'oxydation catalytique du toluène a été étudié pour différentes valeurs d'humidité relative et un impact négatif a été observé, principalement expliqué par un mécanisme d'adsorption compétitive à la surface du catalyseur entre le toluène et l'eau. Enfin, les matériaux $\text{LaMnO}_{3,15}$ et LaCoO_3 souffrent d'une désactivation prononcée, avec -30% de performances après 70h sous flux réactionnel, alors que les matériaux LaFeO_3 ont montré une stabilité relativement importante sous les mêmes conditions.

Le chapitre V se concentre sur l'effet de la substitution du lanthane par un cation de valence différente (strontium, cérium) sur les propriétés physiques et chimiques, ainsi que les propriétés catalytiques de matériaux perovskites $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ce})_x\text{CoO}_3$, synthétisés par broyage réactif. Ainsi, les matériaux $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ont été synthétisés à l'aide de la même séquence de broyage réactif que précédemment, en modifiant le médium utilisé lors du broyage à basse énergie (éthanol). En première remarque, nous avons observé une baisse d'efficacité du processus de broyage à basse énergie lorsqu'il est effectué en présence d'éthanol (e.g. LaCoO_3 , 21 vs 9 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). En revanche, les matériaux obtenus ont montré des propriétés texturales très similaires (D_{cryst} , SSA) et ce, indépendamment de la formulation, permettant ainsi une comparaison simple et directe des performances catalytiques pour déterminer l'impact du taux de substitution en cérium ou strontium sur les performances de la perovskite $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ce})_x\text{CoO}_3$. L'effet de la substitution du lanthane par le strontium a été identifié, avec notamment le changement de symétrie (rhomboédrique \rightarrow cubique), et permet d'améliorer grandement la réductibilité du cobalt, alors que la substitution du lanthane

par le cérium a montré un effet beaucoup plus limité, avec une ségrégation du cérium sous la forme d'une phase secondaire CeO_2 à la surface du matériau au-delà d'un taux de substitution de 0,01. Nous avons obtenu une énergie d'activation légèrement plus faible pour la réaction d'oxydation du toluène à l'aide des catalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$, en comparaison de notre référence non substituée (e.g. LaCoO_3). De plus, nous avons obtenus les meilleures performances catalytiques pour les formulations $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, montrant des résultats très proches l'une de l'autre, suivies de $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{CoO}_3$. Le catalyseur $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{CoO}_3$ a montré une désactivation avec le temps, semblable à l'échantillon non substitué LaCoO_3 , marquée au début de l'expérience (-25% après 70 h). Le catalyseur $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ exhibe quant à lui une excellente stabilité en conditions sèches. L'ajout d'eau dans le flux réactionnel ($\text{RH}_{20^\circ\text{C}} \sim 50\%$) induit une baisse d'activité durant la période 0–10 heures avant de se stabiliser.

Pour conclure, il a été montré que la séquence retenue de broyage réactif est apte à produire des matériaux pérovskites, de manière relativement propre en comparaison des méthodes conventionnelles, et en adéquation avec une application catalytique. Il a été montré que les défauts induits lors du broyage réactif sont d'une importance similaire à la surface spécifique. Enfin, bien que la surface spécifique joue un rôle majeur dans la réaction d'oxydation catalytique du toluène par des matériaux pérovskites, il est nécessaire de trouver un compromis entre gain en surface spécifique et contamination au fer.

Perspectives

La surface du matériel utilisé lors du broyage à basse énergie (bol, tige à pignons, billes) et en contact avec l'échantillon était constitué d'acier inoxydable et la contamination au fer induite lors de cette étape impacte négativement les matériaux synthétisés. L'utilisation de matériel d'une autre nature (e.g. ZrO_2) permettrait potentiellement de s'affranchir de ladite contamination. Il serait intéressant d'étudier la viabilité d'un tel changement ainsi que l'impact sur le matériaux produit.

L'utilisation des ultrasons pourrait représenter une alternative au broyage à basse énergie pour la réduction du niveau d'agrégats des particules. Il serait alors intéressant de déterminer si l'énergie apporté au système par ultrason est suffisante ou s'il serait

pertinent de l'inclure dans la séquence afin d'effectuer une étape hybride entre broyage à basse énergie et ultrason par la suite.

D'autre part, la modification du milieu de broyage à basse énergie (eau vs éthanol) a eu un impact important sur le processus de désagglomération des particules et il pourrait être intéressant d'étudier ce phénomène plus en détails.

Suite aux propositions précédentes et à une optimisation préalable des paramètres de la séquence, il serait possible d'obtenir des matériaux performants présentant une surface spécifique importante ($\sim 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) au regard de matériaux pérovskite. L'utilisation de ces matériaux en tant que support pour une faible quantité de métal précieux permettrait très probablement l'obtention d'un gain de performances supplémentaire.

Contributions scientifiques

Communications scientifiques :

- ❖ GECat (Trégunc) 25/05/2018, présentation orale : Préparation simple et économe de catalyseurs LaMO_3 (M= Mn, Fe, Co) par broyage réactif pour l'oxydation totale du toluène.
- ❖ TOCAT (Yokohama) 05-10/08/2018, affiche : Simple and green route for preparation of LaMO_3 perovskites (M= Mn, Fe, Co) by reactive grinding for toluene catalytic oxidation.
- ❖ FCCat (Fréjus) 04/06/2019, présentation orale : Strontium- and Cerium-substituted LaCoO_3 synthesized by Reactive Grinding and their application in toluene catalytic total oxidation.
- ❖ EuropaCat (Aachen) 23/08/2019, présentation orale : LaBO_3 (B = Mn, Fe, Co) perovskites synthesized by reactive grinding and their performances for the toluene oxidation.

Publications :

- ❖ B. Heidinger, S. Royer, H. Alamdari, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, "Reactive Grinding Synthesis of LaBO_3 (B: Mn, Fe) Perovskite; Properties for Toluene Total Oxidation" *Catalysts* **2019**, 9(8), 633. DOI : 10.3390/catal9080633
- ❖ B. Heidinger, S. Royer, J.-M. Giraudon, H. Alamdari, J.-F. Lamonier, "Strontium- and Cerium- substituted LaCoO_3 synthesized by Reactive Grinding and their application in toluene catalytic total oxidation" *ChemCatChem* –soumis–

Résumé anglais

Perovskite ABO_3 materials (A: La; B: Mn, Fe, Co) have been synthesized by an original reactive grinding method, which has the advantage of being very simple to use, inexpensive and involves little or no solvent. The synthesis was carried out in three successive steps: (i) high temperature calcination to obtain the perovskite structure from the respective single oxides; (ii) high energy grinding to reduce the size of the crystalline domain (D_c) from micrometric to nanometric level by fractionation; (iii) low energy grinding to increase the specific surface area by deagglomeration of the particles. The materials obtained after these three steps showed reduced crystallite sizes ($D_c \sim 10-20$ nm), a reasonable specific surface area (respectively 10, 19 and 20 $m^2 \cdot g^{-1}$ for $LaMnO_{3,15}$, $LaFeO_3$ and $LaCoO_3$) and increased reducibility of the B site. The improvement of the textural and redox properties of materials leads to a significant improvement in catalytic performance with respect to the total oxidation reaction of toluene. The $LaCoO_3$ composition presented the best results and this formulation was then used as the starting point for evaluating the impact of the substitution of strontium or cerium at site A: $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0.05-0.40$) and $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ ($x = 0.01-0.20$). The substituted materials showed similar textural properties and catalytic properties superior to the non-substituted reference ($LaCoO_3$), with an optimum observed for $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ and $La_{0.99}Ce_{0.01}CoO_3$. For $La_{1-x}Ce_xCoO_3$, only a small amount of cerium can be inserted into the structure, with a secondary CeO_2 phase forming beyond and poisoning the catalyst. In the case of $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, the incorporation of strontium is complete, inducing: (i) a localized structural disorder allowing better oxygen mobility, as well as (ii) a significant modification of cobalt reducibility, up to its total reduction at low temperature for the highest strontium contents

Keywords: reactive grinding; heterogeneous catalysis; toluene; environment; perovskite.

Résumé français

Des matériaux de type pérovskite ABO_3 (A : La ; B : Mn, Fe, Co) ont été synthétisés par une méthode originale de broyage réactif, qui possède l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre, peu coûteuse et n'implique que peu ou pas de solvant. La synthèse a été réalisée en trois étapes successives : (i) une calcination à haute température permettant l'obtention de la structure pérovskite à partir des oxydes simples respectifs ; (ii) un broyage haute énergie permettant une réduction de la taille de domaine cristallin (D_c), de l'ordre micrométrique à nanométrique, par fractionnement ; (iii) un broyage à basse énergie permettant l'augmentation de surface spécifique par désagglomération des particules. Les matériaux obtenus après ces trois étapes ont montré des tailles moyennes de cristallites réduites ($D_c \sim 10-20$ nm), une surface spécifique raisonnable (respectivement 10, 19 et 20 $m^2 \cdot g^{-1}$ pour $LaMnO_{3,15}$, $LaFeO_3$ et $LaCoO_3$) ainsi qu'une réductibilité du site B accrue. L'amélioration des propriétés texturales et redox des matériaux conduit à une amélioration significative des performances catalytiques vis-à-vis de la réaction d'oxydation totale du toluène. La composition $LaCoO_3$ a présenté les meilleurs résultats et cette formulation a ensuite été utilisée comme base pour évaluer l'impact de la substitution du site A par le strontium ou le cérium : $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0,05-0,40$) et $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ ($x = 0,01-0,20$). Les matériaux substitués ont montré des propriétés texturales similaires et des propriétés catalytiques supérieures à la référence non substituée ($LaCoO_3$), avec un optimum observé pour $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ et $La_{0,99}Ce_{0,01}CoO_3$. Pour $La_{1-x}Ce_xCoO_3$, seule une faible quantité de cérium peut être insérée dans la structure, une phase secondaire CeO_2 se formant au-delà et empoisonnant le catalyseur. Dans le cas de $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, l'incorporation du strontium est complète, induisant : (i) un désordre structural localisé permettant une meilleure mobilité de l'oxygène, ainsi que (ii) une modification importante de la réductibilité du cobalt, allant jusqu'à sa réduction totale à basse température pour les plus forts taux de substitution en strontium.

Mots-clés : broyage réactif ; catalyse hétérogène ; toluène ; environnement ; pérovskite.