

Synthèse et caractérisation des oxydes-mixtes nanocristallins de type hexaaluminate: Propriétés en mobilité d'oxygène et en catalyse d'oxydation

**Thèse en cotutelle
Doctorat en génie des matériaux et de la métallurgie**

Said Laassiri

Université Laval
Québec, Canada
Philosophiæ doctor (Ph. D.)

et

Université de Poitiers
Poitiers, France
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS (Ph. D.)

Résumé court

Depuis les années 1970, les oxydes mixtes de type hexaaluminate suscitent un intérêt certain pour les réactions catalytiques du fait de leur stabilité thermique élevée, leur conférant un fort potentiel pour les réactions se déroulant à haute température. Cependant, la majorité des procédés de synthèse adoptés pour la préparation de ces derniers nécessite au moins une étape de traitement thermique à haute température afin d'achever le processus de cristallisation. Ainsi, les hexaaluminates préparées par voie chimique classique présentent des tailles de particule larges et des aires spécifiques réduites ($< 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Dans le cadre de ce travail, l'optimisation des paramètres et des conditions de synthèse pour la préparation d'hexaaluminates nanocristallines de grande aires spécifiques a fait l'objet d'une étude détaillée. Le broyage réactif s'est révélé être une méthode de synthèse efficace, et des aires spécifiques très élevées ont été obtenues ($> 70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Il a été observé que la nature et la concentration du métal de transition inséré dans la structure influence fortement les propriétés redox et la mobilité d'oxygène de ces solides. Cependant, pour une même composition chimique, les propriétés redox et la mobilité de l'oxygène sont conditionnées par les propriétés structurales et texturales. L'étude des propriétés catalytiques des hexaaluminates en oxydation de CH_4 et de CO a montré que l'activité de ces derniers résulte d'un équilibre complexe entre les propriétés texturales et structurales, l'état de la surface (nature et concentration des sites redox), et les propriétés de réductibilité et de mobilité d'oxygène.

Short abstract

Since the beginning of the 1970's, hexaaluminate mixed oxides were proposed as efficient materials for catalytic reactions at high temperature, e.g. catalytic combustion. Their abilities to maintain phase stability and high surface area are considered as great properties. Unfortunately, most of the reported chemical synthesis methods for hexaaluminate preparation involve at least one calcinations step at high temperature ($> 1100^{\circ}\text{C}$) to crystallize the desired pure phase, which leads to crystal growth and unavoidable surface reduction.

The catalytic performances of hexaaluminate materials depend essentially to the structural and textural properties *i.e.* surface area, crystal size, and phase purity. Thus, the first part of this study was dedicated to the study of an original synthesis route, the "Activated Reactive Synthesis" process that is evidenced as a promising top down approach to generate nanostructured hexaaluminate with high surface area. Values of surface areas obtained were largely higher ($>77\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) to those reported for hexaaluminates prepared by conventional routes ($\sim 20\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). The nature of the transition metal, M^{n+} , inserted in the hexaaluminate structure, and its concentration, play a key role on the redox behaviours and the oxygen transfer properties. Nevertheless, for a same chemical composition, the redox properties and oxygen mobility were found to be dependent to the structural and textural properties. Activities of hexaaluminate materials in CO and CH_4 oxidation reactions are reported to depend on a complex balance between structural and textural properties, surface state, reducibility, and oxygen mobility in the bulk.

Table de matières

Résumé court.....	iii
Short abstract.....	v
Table de matières.....	vii
Remerciements.....	xvii
Avant propos.....	xix
CHAPITRE 1. INTRODUCTION.....	1
1.1. Contexte de l'étude.....	1
1.1.1. Intérêt des oxydes mixtes nanocristallins pour la catalyse hétérogène.....	1
1.1.2. Potentiel des nanomatériaux en catalyse hétérogène.....	2
1.1.3. Problématiques liées à l'exploitation des hexaaluminates nanocristallines en catalyse hétérogène.....	2
1.2. Objectif du Doctorat.....	3
CHAPITRE 2. REVUE DE LA LITTERATURE.....	5
2.1. Propriétés structurales des hexaaluminates.....	5
2.2. Méthodes de synthèse des matériaux hexaaluminates.....	7
2.2.1. Réactions solide – solide.....	7
2.2.1.1. Méthode Céramique.....	7
2.2.1.2. Broyage réactif.....	7
2.2.2. Méthode solide-liquide.....	10
2.2.2.1. Méthode sol-gel.....	10
2.2.2.2. Co-précipitation en milieu carbonate.....	11
2.2.2.3. Précipitation hydrothermale par décomposition de l'urée.....	11
2.2.2.4. Autocombustion.....	12
2.3. Propriétés redox des Hexaaluminates (HA).....	14
2.3.1. Réductibilité des HA.....	14
2.3.2. Mobilité d'oxygène dans les structures HA.....	16
2.4. Activité catalytique des HA.....	17
2.4.1. Réaction d'oxydation du CH ₄	17
2.4.2. Reformage du CH ₄	19
2.4.3. Décomposition de N ₂ O.....	20
2.5. Conclusion.....	21
CHAPITRE 3. PARTIE EXPERIMENTALE.....	23
3.1. Préparation des hexaaluminates nanocristallines par broyage réactif.....	23
3.2. Caractérisation des hexaaluminates.....	24
3.2.1. Caractérisation physique.....	24

3.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	24
3.3.2.2. Adsorption – désorption d’azote	25
3.3.2.3. Microscopie électronique à transmission (MET)	25
3.3.2.4. Analyse de la composition chimique des hexaaluminates (globales et de surface)	26
3.2.2. Caractérisation Redox des hexaaluminates	27
3.2.3. Echange isotopique d’oxygène (EIO)	28
3.3. Réactions catalytiques modèles.....	33
3.3.1. Mesure de l’activité catalytique	33
3.3.2. Conditions d’analyse	34
CHAPITRE 4. POTENTIEL DU BROUAGE REACTIF POUR LA SYNTHÈSE DES HEXAALUMINATES.....	37
4.1. Résumé.....	37
4.2. Article.....	39
4.3. Informations supplémentaires	46
CHAPITRE 5. PROPRIÉTÉS EN TRANSFERT D’OXYGÈNE ET DE REDUCTIBILITÉS DES HEXAALUMINATES DE TYPE $BAM_xAL_{12-x}O_{19-\Delta}$ (M = MN, FE, CO)	55
5.1. Résumé.....	55
5.2. Article.....	56
5.1. Introduction	57
5.2. Experimental section	59
5.3. Results and discussion.....	61
5.4. Conclusion.....	76
CHAPITRE 6. PRÉPARATION DES HEXAALUMINATES DOPEÉS AU PALLADIUM. APPLICATION EN CATALYSE D’OXYDATION	77
Partie A : Application pour l’oxydation de CH_4 et de CO.....	77
6.A.1. Résumé.....	77
6.A.2. Article.....	79
6.A.2.1. Introduction	80
6.A.2.2. Experimental section	82
6.A.2.3. Results and discussion.....	85
6.A.2.4. Conclusions	99
Partie B : Application pour l’oxydation de l’acide acétique	101
6.B.1. Introduction	101
6.B.2. Caractérisation de l’état d’oxydation du palladium par spectrométrie de photoélectrons X (XPS)	101
6.B.3. Influence de l’interaction Pd-Hexaaluminate sur le cycle redox du palladium	104
6.B.4. Activité catalytique pour l’oxydation de l’acide acétique	107
CHAPITRE 7. ÉTUDE COMPARATIVE DES PROPRIÉTÉS REDOX ET DE MOBILITÉ D’OXYGÈNE DANS LES HEXAALUMINATES ET PEROVSKITES.	109
7.1. Résumé.....	109

7.2. Article.....	110
7.1. Introduction	111
7.2. Experimental	112
7.3. Results and discussion.....	115
7.4. Conclusion.....	132
CHAPITRE 8. CONCLUSION	133
REFERENCES.....	137

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Influence de la méthode de synthèse sur les propriétés texturales et performances catalytiques (pour l'oxydation du méthane) de certaines hexaaluminates.	13
Table 4.1 Evolution of structural properties of some selected hexaaluminates at different steps of the process.....	42
Table 5.1 Structural and textural properties of mono- and bisubstituted hexaaluminates prepared by the ARS process.	61
Table 5.2 Binding energy and chemical composition of surface elements in $BaM_xAl_{12-x}O_{19-\delta}$	63
Table 5.3 Reduction temperatures, H_2 consumptions, and amounts of reducible metal measured for the mono- and bi- substituted hexaaluminates.....	66
Table 5.4 Parameters extracted from TPIE curves recorded over the different hexaaluminates.	70
Table 5.5 Activity parameters measured for the CH_4 oxidation reaction over transition metal containing hexaaluminates.	73
Table 6.1 Evolution of the structural and textural properties of the solids with the synthesis step.....	85
Table 6.2 Summary of the oxygen transfer properties of the Mn- and Pd-containing formulations.	92
Table 6.3 Evolution de taille de domaine cristallin après traitement oxydant et après traitement réducteur en fonction de la température. Cas du BaMnPd-LEBM.....	105
Table 7.1 Main characteristics of the prepared materials.	115
Table 7.2 Evolution of surface chemical composition and binding energy of surface elements between SSR parent materials and HE-LE final materials.....	119
Table 7.3 Hydrogen consumptions and fractions of reducible manganese measured for the materials after each step of the ARS process.....	122
Table 7.4 Summary of the oxygen transfer properties of the Mn-based perovskite and hexaaluminate formulations as a function of the synthesis step.....	124
Table 7.5 Properties of synthesized solids for the methane oxidation reaction.	129

Liste des figures

Figure 2.1 Structure hexagonale idéale des oxydes mixtes de type hexaaluminate. (a) β - Al_2O_3 , (b) Magnetoplumbite (MP).....	5
Figure 3.1 Schéma du réacteur à recirculation.....	30
Figure 3.2 Schéma du pilote utilisé pour les réactions d'oxydation.....	34
Figure 4.1 Schéma du mode de synthèse adopté pour la préparation de $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19-\delta}$	38
Figure 4.2 XRD patterns of $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ at each step of the synthesis. $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ after (a) SSR, (b) HEBM (180 min) and (c) HEBM (180 min) followed by LEBM (15 min).....	42
Figure 4.3 TEM micrographs of $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ at each step of the synthesis. $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ after (a) SSR, (b) HEBM (180 min) and (c) HEBM (180 min) followed by LEBM (15 min).	43
Figure 4.4 Catalytic activity for CO oxidation of $\text{BaMnPd}_{0,07}\text{Al}_{10,93}\text{O}_{19}$: (■) SSR; (▲) HEBM (180 min); (◆) LEBM. (●) $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ SSR reference.....	45
Figure 5.1 XRD patterns of monosubstituted $\text{BaMAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ (M=Mn, Fe, Co) samples: (a) BaAl; (b) BaMn1; (c) BaFe1; (d) BaCo1. Bottom: reference reflections for $\text{Ba}_{0,857}\text{Al}_{10,914}\text{O}_{17,23}$ phase (JCPDS-ICCD file n° 33-0128).....	62
Figure 5.2 XRD patterns of bisubstituted $\text{BaM}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{19-\delta}$ (M=Mn, Fe, Co) samples: (a) BaMn2; (b) BaFe2; (c) BaCo2. Bottom: reference reflections for $\text{Ba}_{0,857}\text{Al}_{10,914}\text{O}_{17,23}$ phase (JCPDS-ICCD file n° 33-0128). * indicates reflections characteristic of the Co_3O_4 phase (JCPDS-ICDD file n° 42-1467).....	62
Figure 5.3 Mn2p XPS spectra for BaMn1 (bottom) and BaMn2 (top).....	64
Figure 5.4 Fe2p XPS spectra for BaFe1 (bottom) and BaFe2 (top).	64
Figure 5.5 Co2p XPS spectra for BaCo1 (Bottom) and BaCo2 (top).....	64
Figure 5.6 Temperature programmed reduction profiles obtained for the $\text{BaM}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{19-\delta}$ samples. (a) BaMn1; (b) BaMn2; (c) BaFe1; (d) BaFe2; (e) BaCo1; (f) BaCo2.....	67
Figure 5.7 Evolution of isotopomers concentrations with reaction temperature during the TPIE experiment of BaMn1 sample.	69
Figure 5.8 Evolution of the fraction of oxygen from the solid exchanged with the reaction temperature... 71	71
Figure 5.9 Evolution of the rate of exchange with reaction temperature over the different transition metal containing hexaaluminates.....	72
Figure 5.10 Arrhenius plots obtained for the CH_4 oxidation reaction over (○) $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (■) Mn-containing materials, (●) Fe-containing materials, (▲) BaCo1 ; (A) monosubstituted hexaaluminates, (B) bisubstituted hexaaluminates	73

Figure 5.11 Impact of the manganese substitution degree on: Mn/Al surface ratio determined by XPS; Mn ³⁺ content as evaluated by TPR-H ₂ ; oxygen mobility measured by OIE; specific activity for the CH ₄ oxidation reaction.	75
Figure 5.12 Impact of the iron substitution degree on: Fe/Al surface ratio determined by XPS; Reducible Fe ³⁺ fraction as evaluated by TPR-H ₂ ; oxygen mobility measured by OIE; specific activity for the CH ₄ oxidation reaction.	75
Figure 6.1 X-ray diffraction patterns collected at different times of the high energy ball milling (HEBM) step. BaAl sample after (a) 0 min; (b) 30 min (c) 60 min; (d) 120 min; (e) 180 min; (f) 240 min; (g) 300 min. Bottom : ICSD file 79360 reference for Ba _{0.857} Al _{10.914} O _{17.23} phase.	86
Figure 6.2 Evolution of the crystal size (black bars) and surface area (grey bars) with HEBM time. Case of BaAl.....	86
Figure 6.3 Diffractograms recorded at each step of the synthesis for BaMnPd. (a) BaMnPd-SSR, (b) BaMnPd-HEBM (180 min) and (c) BaMnPd-LEBM (15 min).	87
Figure 6.4 Evolution of surface area with milling time of LEBM step. Case of the BaAl material.	88
Figure 6.5 Representative micrographs obtained for (a) BaAl-SSR, (b) BaAl-HEBM and (c) BaAl-LEBM (inset: high magnification image). Schematic view of the morphological properties evolution with the milling step (main characteristics of the solids are gathered below).....	89
Figure 6.6 Evolution of isotopomer concentrations with exchange time. BaMnPd sample exchanged at 650 °C.....	91
Figure 6.7 Evolution of the ¹⁸ O gas phase fraction (α_g^t) with exchange time, collected for BaMnPd-LEBM at different exchange temperatures.....	91
Figure 6.8 Arrhenius plots obtained on BaMnPd at each step of the synthesis: (◆) SSR, (■) HEBM, (▲) HEBM-LEBM.....	93
Figure 6.9 Arrhenius plots obtained for substituted LEBM materials: (■) BaMn1, (◆) BaMn2, (▲) BaMnPd.	94
Figure 6.10 Conversion curves (A) and Arrhenius plots (B) obtained for the CO oxidation of BaMnPd at each step of synthesis. (■) SSR, (▲) HEBM, (◆) LEBM.....	95
Figure 6.11 Effect of the substitution on the catalytic activity for CO oxidation of LEBM materials. (■) BaMn1, (●) BaMn2, (◆) BaMnPd.	96
Figure 6.12 Conversion curves (A) and Arrhenius plots (B) obtained for the CH ₄ oxidation of BaMnPd at each step of synthesis. (■) SSR, (◆) HEBM, (▲) LEBM.	97
Figure 6.13 Effect of the substitution on the catalytic activity for CH ₄ oxidation of LEBM materials. (■) BaMn1, (●) BaMn2, (◆) BaMnPd, (+)Pd/ Al ₂ O ₃ reference.....	98

Figure 6.14 Conversion evolution during stability - CH ₄ oxidation reaction, under iso-mass and iso-conversion conditions (x ~ 97 % ; catalyst weight = 0.2 g). (●) PdO/Al ₂ O ₃ , (▲) BaMnPd-LEBM; (■) BaMn2-LEBM.	99
Figure 6.15 Spectres XPS du niveau Pd3d obtenus sur BaMnPd-SSR: (a) après oxydation, (b) après réduction.	103
Figure 6.16 Spectres XPS du niveau Pd3d obtenus sur BaMnPd-HEBM: (a) après oxydation, (b) après réduction.	103
Figure 6.17 Spectres XPS du niveau Pd3d obtenus sur BaMnPd-LEBM: (a) après oxydation, (b) après réduction.	103
Figure 6.18 Profils RTP des hexaaluminates BaMnPd _{0.07} Al _{10.93} O _{19.5} après chaque étape de synthèse: (a) BaMnPd-SSR, (b) BaMnPd-HEBM, (c) BaMnPd-LEBM.	105
Figure 6.19 Diffractogrammes enregistrés pour BaMnPd-LEBM traité en milieu réducteur à différentes températures: (a) 30°C; (b) 300°C (c) 700°C; (d) 1100°C. * raie de diffraction du support.....	106
Figure 6.20 Diffractogrammes enregistrés pour BaMnPd-LEBM traité en milieu réducteur à différentes températures: (a) 30°C; (b) 300°C (c) 700°C; (d) 1100°C. * raie de diffraction du support.....	106
Figure 6.21 Propriétés de BaMnPd _{0.07} Al _{10.93} O _{19.5} pour l'oxydation de l'acide acétique: (◆) BaMnPd-SSR; (●) BaMnPd-HEBM; (▲) BaMnPd-LEBM. (■) BaMnAl ₁₁ O _{19.5}	107
Figure 7.1 Diffractograms recorded at each step of the synthesis for LaMnO ₃ . (a) SRR-LaMn, (b) HEBM-LaMn (120 min) and (c) HE-LE(CR)-LaMn.....	116
Figure 7.2 Diffractograms recorded at each step of the synthesis for LaMnAl ₁₁ O ₁₉ . (a) SRR-LaMnAl, (b) HEBM-LaMn, and (c) HE-LE-LaMnAl.....	116
Figure 7.3 Nitrogen adsorption/desorption isotherms recorded for different mixed oxides (▲) HE-LE - LaMn, (●) HE-LE -LaMnAl	117
Figure 7.4 XPS spectra of LaMnO _{3+δ} perovskite samples: (a) La3d, (b) Mn3s, and (c) O1s regions.	118
Figure 7.5 XPS spectra of LaMnAl ₁₁ O _{19.5} hexaaluminate samples: (a) La3d, (b) Mn3s, and (c) O1s regions.	119
Figure 7.6 Temperature programmed reduction profiles recorded over LaMnO _{3+δ} : (a) SSR-LaMn; (b) HEBM-LaMn; (c) HE-LE(CR)-LaMn.	122
Figure 7.7 Temperature programmed reduction profiles obtained for the LaMnAl ₁₁ O _{19.5} samples. (a) SSR step; (b) HEBM step; (c) LEBM step.	123
Figure 7.8 Evolution of the fraction of oxygen exchanged from the solid with the reaction temperature. (◆) SSR-LaMn; (▲) HEBM-LaMn; (■) HE-LE (CR)-LaMn.	125
Figure 7.9 Evolution of the fraction of oxygen exchanged from the solid with the reaction temperature. (◆) SSR-LaMnAl, (■) HEBM-LaMnAl, (▲) HE-LE(RT)-LaMnAl.	125

Figure 7.10 Arrhenius plots of the initial rate of exchange obtained on $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ at each step of the synthesis: (■) SSR-LaMn, (▲) HEBM-LaMn, (◆) HE-LE(CR)-LaMn.....	127
Figure 7.11 Arrhenius plots of the initial rate of exchange obtained on $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ at each step of the synthesis: (■) SSR-LaMnAl, (▲) HEBM-LaMnAl, (◆) HE-LE(RT)-LaMnAl.....	128
Figure 7.12 Arrhenius plots obtained for the CH_4 oxidation of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ at each step of synthesis. (■) SSR, (▲) HEBM, (◆) HE-LE(CR)-LaMn.....	129
Figure 7.13 Arrhenius plots (B) obtained for the CH_4 oxidation of $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ at each step of synthesis. (■) SSR-LaMnAl, (▲) HEBM-LaMnAl, (◆)HE-LE(RT)-LaMnAl.	130

Remerciements

Les travaux présentés dans le cadre de cette thèse ont été effectués dans le cadre d'une thèse en cotutelle au département de génie de mines et des matériaux de l'université Laval à Québec (Canada) sous la direction du Pr. Houshang Alamdari et à l'institut de Chimie des Milieux et Matériaux de l'université Poitiers sous la direction de M. Sébastien Royer. Cette étude n'aurait pu être réalisée sans l'appui financier du Conseil national de recherche (Canada) et celui de l'Ecole doctorale Gay Lussac (France).

J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude à Madame Florence EPRON, animatrice de l'équipe Catalyse par les métaux mais également Monsieur Jacek PARASZCZAK, directeur du département de génie des mines, de la métallurgie et des matériaux à l'Université Laval pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs et pour leur accueil.

Je remercie Monsieur, Daniel DUPREZ pour l'honneur qu'il m'a fait de présider ce jury de thèse, et avec qui j'ai eu l'occasion de discuter à de nombreuses reprises lors de mon Doctorat. J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Claude DESCORME, Chercheur au CNRS, Jean-François LAMONIER, Professeur à l'Université Lille 1, et à Monsieur Diego MANTOVANI, Professeur de l'Université Laval, d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

J'exprime ma profonde et sincère reconnaissance à Monsieur Houshang ALAMDARI, Professeur à l'Université Laval, Monsieur Sébastien ROYER, Maître de conférences à l'Université de Poitiers et M. Daniel DUPREZ, Directeur de Recherche CNRS, pour leur encadrement, leur aide précieuse et leur rigueur scientifique. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour leurs suggestions, leurs conseils, leurs discussions, et leurs disponibilités durant ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Nicolas BION, Chargé de Recherche au CNRS, pour ses précieux conseils et son aide tout au long de mon Doctorat.

Je tiens à remercier également tous ceux, permanents comme étudiants, qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

Avant propos

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués dans le cadre d'un doctorat en cotutelle établi entre le département de génie des mines, de la métallurgie et des matériaux de l'Université Laval à Québec (Canada) sous la direction du Pr. Houshang ALAMDARI et l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de l'Université de Poitiers (France) sous la direction du Dr. Sébastien ROYER. L'objectif de ce travail était, dans un premier temps, le développement d'une méthode de synthèse originale pour la préparation d'oxydes mixtes nanocristallins de type hexaaluminate. L'effet des propriétés morphologiques (surface accessible et taille de cristal) sur la réductibilité et la mobilité de l'oxygène dans le réseau cristallin des hexaaluminates, a fait également l'objet d'études détaillées, afin de déduire leurs impacts sur les activités catalytiques mesurées lors des réactions d'oxydation. Ce manuscrit de thèse, organisé en 8 chapitres décrit l'ensemble des travaux que j'ai accompli sur la synthèse des hexaaluminates et l'étude de leurs propriétés redox, mobilité d'oxygène et activités catalytiques. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans quatre chapitres distincts, chacun étant une publication dont je suis l'auteur principal.

La première étape de ce travail a été le développement d'une nouvelle approche de synthèse "Top down" par broyage réactif. L'optimisation de la méthode de synthèse a été effectuée au laboratoire de génie des mines, de la métallurgie et des matériaux à l'université LAVAL sous la direction du Pr. Houshang ALAMDARI. La simplicité du procédé et sa souplesse a permis de produire des hexaaluminates avec une large gamme de composition chimique $AMAl_{12-x}O_{19}$ ($A = Ba$ et $M = Pd, Mn, Co$), toutes présentant des surfaces spécifiques concurrençant directement celles obtenues par microémulsion inverse couplée aux procédés de séchage non conventionnels. L'activité catalytique de certaines compositions a été étudiée à l'université de Poitiers sous la direction du Pr. Daniel DUPREZ et du Dr. Sébastien ROYER. A l'issue de ces travaux, j'ai rédigé un premier projet d'article, qui par la suite a été corrigé par l'ensemble des co-auteurs de ce travail. La soumission a été effectuée par le Dr. Sébastien ROYER en tant qu'auteur de correspondance. La version finale de la publication intitulée «**Solvent free synthesis of nanocrystalline hexaaluminate-type mixed oxides with high specific surface areas for CO oxidation reaction**» est publiée dans le journal *Catalysis Science & Technology* (2011).

La deuxième étape de ce travail consistait à étudier le lien entre l'activité catalytique des hexaaluminates de type $BaMxAl_{12-x}O_{19.5}$ ($M = Mn, Fe, Co$) pour l'oxydation du méthane à haute température, et la nature et la concentration du métal de transition inséré dans la structure. La préparation des hexaaluminates mono et bi-substitués a été opérée selon la procédure développée au de génie des mines, de la métallurgie et des matériaux à l'Université LAVAL. Les matériaux préparés au cours de cette étude ont fait l'objet d'une analyse

détaillée de leurs propriétés texturales, structurales, redox, de mobilité d'oxygène et de leur activité catalytique. Les synthèses ont été effectuées sous la direction du Pr. Houshang ALAMDARI. L'évolution des propriétés structurales et texturales des matériaux ainsi que leurs propriétés redox ont été caractérisés sous la direction du Dr. Sébastien ROYER. L'évaluation de la mobilité d'oxygène par la réaction d'échange isotopique d'oxygène a été effectuée en collaboration directe avec le Dr. Nicolas BION. La sensibilité élevée de cette technique par rapport aux méthodes classiques a permis d'accéder à une description satisfaisante des propriétés de mobilité d'oxygène dans les oxydes mixtes. Finalement, l'étude de l'activité catalytique des hexaaluminates a été menée sous la direction du Dr. Sébastien ROYER et du Dr. Daniel DUPREZ de l'Université de Poitiers. L'originalité de ces travaux et la pertinence de résultats obtenus nous ont permis de valoriser cette deuxième étape de travail sous la forme d'un article scientifique qui s'intitule «**Role of Mⁿ⁺ cations in the redox and oxygen transfer properties of BaM_xAl_{12-x}O_{19-δ} (M = Mn, Fe, Co) nanomaterials for high temperature methane oxidation**» dont je suis le premier auteur. J'ai rédigé l'article qui a ensuite été corrigé par l'ensemble des co-auteurs. Sébastien ROYER et Houshang ALAMDARI sont auteurs de correspondance. Cette étude a été publiée dans le journal **Catalysis Science & Technology** (2013).

La suite des travaux de la thèse, s'est orientée vers l'amélioration des propriétés de réductibilité et de l'activité catalytique à basse température de certaines compositions d'hexaaluminate, par insertion d'un métal noble, dans notre cas Pdⁿ⁺ dans la structure. Les matériaux ainsi obtenus ont démontré une amélioration significative des propriétés catalytiques à basse température, mais Néanmoins, l'activité catalytique reste inférieure dans le cas des réactions d'oxydation à haute température (Oxydation de méthane) à celle d'un catalyseur classiquement utilisé, PdO/Al₂O₃. Cependant, ces matériaux présentent des stabilités thermiques améliorées par rapport au catalyseur classique. La synthèse et la caractérisation de hexaaluminates dopées en métaux nobles ont été effectuées respectivement à l'Université Laval (sous la direction du Pr. ALAMDARI) et à l'Université de Poitiers (sous la direction du Dr. ROYER). L'étude de l'état d'oxydation du palladium inséré dans la structure hexaaluminate a été menée par M. Alain ADNOT de l'Université Laval, tandis que l'étude des propriétés de transfert d'oxygène ainsi que des propriétés de réductibilité ont été menées en collaboration avec les Dr. Xavier COURTOIS, Dr. Fabien CAN, Dr. Nicolas Bion. J'ai ensuite écrit le projet d'article scientifique, qui après révision par l'ensemble des co-auteurs, a été soumis pour publication par Sébastien ROYER et Houshang ALAMDARI. Cette étude dont l'intitulée est : «**Waste-free scale up synthesis of nanocrystalline hexaaluminate: properties in oxygen transfer and oxidation reactions** » est publiée dans le journal **CrystEngComm** (2012).

Au cours des différentes études sur les matériaux hexaaluminates, il s'est avéré que la structure particulière des hexaaluminate, succession de blocs spinelles γ -Al₂O₃ intercalés par des plans miroirs où se trouve

localisé le cation A, joue un rôle important sur les propriétés redox et mobilité d'oxygène de ces derniers. Une étude comparative des propriétés morphologiques et cristallographiques des hexaaluminates monosubstitués au manganèse $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ et des pérovskites de type $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ sur : (i) les propriétés redox, (ii) la mobilité d'oxygène et (iii) l'activité catalytique en oxydation a ensuite été conduite.

La préparation et la caractérisation des matériaux de type perovskites et des hexaaluminates a été menée comme pour les études précédentes. La synthèse a été effectuée à l'Université Laval sous la direction du Pr. Houshang ALAMDARI. L'ensemble des caractérisations physico-chimiques a été mené à l'Université de Poitiers sous la direction du Dr. Sébastien ROYER, et avec la participation du Dr Nicolas BION pour les études d'échange isotopique d'oxygène. Pour la valorisation scientifique de ce travail, j'ai rédigé le premier projet d'article, qui après révision par l'ensemble des co-auteurs, a été publié dans le journal ***Physical Chemistry Chemical Physics*** (2014). Cet article s'intitule «**Clear microstructure–performance relationships in Mn-containing perovskite and hexaaluminate compounds prepared by activated reactive synthesis**».

Chapitre 1. Introduction

1.1. Contexte de l'étude

1.1.1. Intérêt des oxydes mixtes nanocristallins pour la catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène occupe une place importante dans la majorité des procédés industriels de conversion d'énergie et de dépollution. Parmi ces procédés, la combustion catalytique du gaz naturel, l'oxydation partielle des hydrocarbures ou encore le vaporeformage sont appelés à jouer des rôles importants dans la production d'énergie de demain. Les systèmes catalytiques à base de métaux nobles supportés restent parmi les systèmes les plus utilisés et les plus actifs pour de telles applications. Cependant, les températures élevées et les conditions sévères de travail de ces procédés conduisent à une désactivation prématurée de ces matériaux. La désactivation des catalyseurs à haute température est généralement le résultat de plusieurs phénomènes : (i) le frittage de la phase active par croissance cristalline [1], (ii) la perte de surface spécifique du support causée par l'effondrement des pores ou par la modification des phases [2], (iii) la décomposition thermique des espèces actives [3-5]. Egalement, à très haute température, la sublimation partielle de la phase active peut être observée [6]. D'autre part, les réserves limitées en métaux nobles et leurs coûts élevés sont également des paramètres à prendre en compte lors du choix du système catalytique pour une application industrielle.

Il semble donc judicieux de s'orienter vers le développement de nouveaux systèmes catalytiques à base de métaux de transitions afin de répondre aux exigences industrielles en termes d'activité et de stabilité thermique, mais également pour réduire les consommations en métaux nobles responsables de la majeure partie des coûts de production de ces derniers. Dans cette optique, certains oxydes mixtes nanocristallins ont suscité un grand intérêt durant les trente dernières années. Une structure cristalline flexible en composition peut permettre d'insérer au moins un cation réductible, conférant ainsi à ces matériaux des propriétés redox intéressantes pour certaines réactions de catalyse hétérogène, et notamment dans le domaine de la catalyse environnementale. Ainsi, une large gamme d'oxydes mixtes peut être produite avec différentes compositions chimiques mais également avec différentes compositions de surface. Cette multiplicité de formulation permet de contrôler finement les propriétés physico-chimiques de ces derniers et de les utiliser dans différentes réactions catalytiques.

Parmi les oxydes mixtes étudiés, les hexaaluminates se sont distinguées des autres structures par leur stabilité thermique exceptionnelle, ce qui leur confère un avantage indéniable pour les réactions à haute température [7]. Outre leur stabilité thermique, la structure des hexaaluminates permet l'introduction de divers

métaux de transition [8, 9] et métaux nobles [10], conférant aux hexaaluminates une activité significative en catalyse d'oxydation. Cependant, la faible surface spécifique développée par ces structures limite encore leur champ d'utilisation à une échelle autre que celle du laboratoire.

1.1.2. Potentiel des nanomatériaux en catalyse hétérogène

La sensibilité de l'activité catalytique à la structure du catalyseur est parmi les concepts qui ont le plus révolutionnés la recherche en catalyse hétérogène. La variation du nombre de rotation (TOF, Turn over frequency) d'une réaction avec la taille et la fraction d'atomes exposés à la surface a eu une incidence majeure sur l'orientation de la recherche actuelle et le développement des nanomatériaux pour la catalyse hétérogène. En effet, le passage à l'échelle nanométrique s'accompagne d'une augmentation de la fraction d'atomes de surface par unité de volume, et donc de la surface active exposée est largement supérieure à celle obtenue sur les matériaux classiques. Ces caractéristiques confèrent aux nanomatériaux des propriétés spécifiques différentes de celles présentées par des matériaux micrométriques [11-13]. Un exemple représentatif de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de taille de particule est observé pour l'oxydation de CO sur les nanoparticules d'or, mis en évidence par les travaux de Haruta *et al.* [14]. Alors que les particules d'or, faiblement dispersées, ne montrent pas d'activité significative pour l'oxydation de CO, celles-ci deviennent très actives en dessous d'une certaines taille.

1.1.3. Problématiques liées à l'exploitation des hexaaluminates nanocristallines en catalyse hétérogène.

L'exploitation des hexaaluminates nanocristallines à grande échelle et plus spécialement dans les processus de conversion d'énergie nécessite encore la levée de certains verrous technologiques. Plusieurs méthodes de synthèse dites de chimie douce ont été développées avec succès pour la synthèse des oxydes simples nanocristallins. Cependant, la majorité de ces méthodes n'est pas transposable pour la synthèse des oxydes mixtes qui nécessite une étape de traitement thermique à haute température afin d'achever le processus de cristallisation. Ainsi, les hexaaluminates préparées par les voies chimiques classiques présentent des tailles de particules larges et des surfaces spécifiques réduites ($< 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [15, 16]. L'ajustement de paramètres opératoires des méthodes de synthèses chimiques, combiné à l'utilisation de méthodes de séchage non conventionnelles, permet d'abaisser significativement la température de cristallisation. Par conséquent, les phénomènes de frittage peuvent être contrôlés. Malgré les efforts déployés en ce sens, une température minimale de 1100°C est requise pour la cristallisation des hexaaluminates, et ce, quelle que soit la méthode de synthèse utilisée [17-19]. La préparation des hexaaluminates à l'échelle nanométrique reste donc particulièrement difficile.

1.2. Objectif du Doctorat

Les propriétés des hexaaluminates nanocristallines pour la catalyse d'oxydation sont liées à la fois à leur stabilité thermique élevée à haute température et à leurs propriétés redox à l'échelle nanométrique. L'exploitation industrielle de tels matériaux nécessite donc le développement de nouvelles approches de synthèse permettant de mieux contrôler la taille, la morphologie et la composition chimique de ces oxydes mixtes. Etant donné l'impact de l'étape de cristallisation à haute température sur les propriétés texturales et structurales des hexaaluminates, l'élaboration de voies de synthèse à basse température doit être envisagée. Ce critère de température fait que le broyage réactif est une méthode particulièrement intéressante pour la préparation des hexaaluminates présentant de larges surfaces spécifiques [20, 21]. Cependant, l'activité des oxydes mixtes en catalyse d'oxydation n'est pas uniquement conditionnée par la morphologie (nombre de sites de surface) mais également par la réductibilité et la mobilité d'oxygène (réactivité des sites exposés de surface et du réseau). En effet, deux mécanismes d'oxydation peuvent être distingués. Les mécanismes d'oxydation qualifiés de suprafacique. La réaction s'effectue entre la molécule à convertir et une molécule de dioxygène adsorbé dissociativement à la surface du catalyseur [22]. Pour certaines molécules, les mécanismes sont considérés comme intrafaciques. C'est l'oxygène du réseau qui est considéré comme espèce réactive. Le transfert d'oxygène vers la surface s'effectue par une succession de cycles de réduction-oxydation des centres redox de la surface et du réseau [23]. L'amélioration des propriétés catalytiques des hexaaluminates nécessite à la fois l'amélioration de leurs propriétés morphologiques et texturales, mais également l'amélioration de leurs propriétés redox et de mobilité d'oxygène.

La stabilité thermique est un autre aspect à prendre en compte lors du développement des nanomatériaux pour des applications catalytiques à haute température. En effet, Le passage à l'échelle nanométrique s'accompagne d'une augmentation du rapport surface / volume qui est à l'origine à la fois de l'activité catalytique supérieure des nanoparticules, mais aussi de l'abaissement des températures de fusion et frittage par rapport à celles des matériaux micrométriques [24]. En effet, les mécanismes de diffusion atomique, responsables des processus de frittage, sont des phénomènes dépendants de la température. Les températures de Hüttig ($T_{\text{Hüttig}} = 0.3T_{\text{fusion}}$) et Tamman ($T_{\text{Tamman}} = 0.5T_{\text{fusion}}$) permettent de prévoir la température à partir de laquelle le frittage débute de manière significative [25]. De ce fait, l'abaissement de la température de fusion observée sur les nanoparticules, "melting temperature depression", impacte significativement la stabilité thermique des nanoparticules en favorisant le frittage et l'agglomération des cristaux. Une désactivation peut donc se produire prématurément, c'est-à-dire à des températures moins élevées que sur les matériaux micrométriques, du fait d'une altération sévère des propriétés physico-chimiques initiales.

Les objectifs fixés pour le travail de doctorat ont été :

- **Synthèse des hexaaluminates nanocristallines** : Optimisation des paramètres et des conditions de synthèse par broyage réactif pour la préparation des hexaaluminates nanocristallines de grande surface. Il s'agissait donc de valider l'approche proposée, et confirmer la supériorité des matériaux obtenus.
- **Etudes des relations structure - propriétés redox / mobilité d'oxygène - activité catalytique** : Etude de l'impact de l'évolution des propriétés morphologiques des hexaaluminates, lors des différentes étapes de la synthèse, sur les propriétés redox / mobilité d'oxygène, ainsi que sur l'activité catalytique pour les réactions d'oxydation :
 - Oxydation totale de CO
 - Oxydation totale de CH₄

Il s'agissait donc de déterminer l'impact des modifications morphologiques et structurales sur les propriétés intrinsèques des matériaux.

- **Evaluation de la stabilité des hexaaluminates à haute température** : Etude de la stabilité catalytique des hexaaluminates préparées à l'échelle nanométrique par analyse de leurs propriétés structurales et de leurs performances en régime stationnaire sur le long terme et dans des conditions de réactions dites "sévères".

Chapitre 2. Revue de la littérature

2.1. Propriétés structurales des hexaaluminates

La famille des hexaaluminates (HA) regroupe les oxydes mixtes de formule générale $AM_xAl_{12-x}O_{19-6}$, où A est un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide, et M, un métal de transition. Ces oxydes mixtes cristallisent dans un système hexagonal de groupe d'espace $P6_3/mmc$. Leur structure en feuillets consiste en des blocs de spinelles $\gamma-Al_2O_3$ intercalés par des plans miroirs où se situe le cation A (Figure 2.1). Dans la structure spinelle, les cations Al^{3+} sont localisés dans cinq sites cristallographiques distincts : Al(1), site octaédrique; Al(2), site tétraédrique; Al(3) dans $\beta-Al_2O_3$, site tétraédrique; Al(3) dans la magnetoplumbite (MP), site octaédrique; Al(4), site octaédrique; Al(5) dans $\beta-Al_2O_3$, site tétraédrique; Al(5) dans la MP, site trigonal bipyramide [26]. Deux structures possibles, telles que présentées dans la Figure 2.1, ont été identifiées pour les hexaaluminates: $\beta-Al_2O_3$ (a) et le magnetoplumbite (b). Ces deux structures ne diffèrent que par la composition de leurs plans miroirs [27, 28]. Idéalement, la composition chimique de ces deux structures est décrites par : $AAI_{11}O_{17}$ pour $\beta-Al_2O_3$; $AAI_{12}O_{19}$ pour la MP. La formation de l'une ou de l'autre phase dépend fortement du rayon ionique, ainsi que de l'état de valence du cation en position A [29].

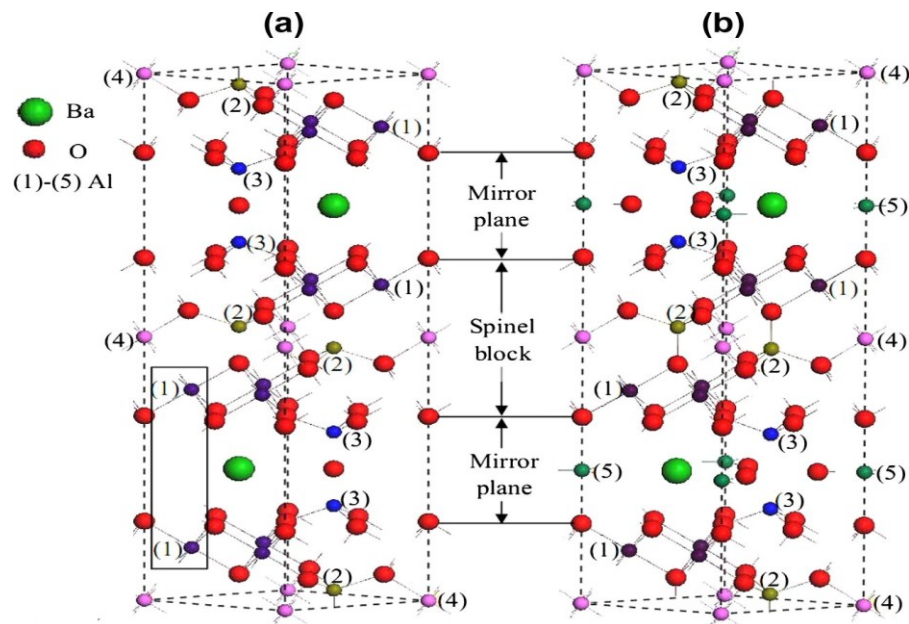


Figure 1.1 Structure hexagonale idéale des oxydes mixtes de type hexaaluminate. (a) $\beta-Al_2O_3$, (b) Magnetoplumbite (MP).

La résistance de ces matériaux au frittage à haute température est la principale caractéristique qui suscite l'intérêt pour ces solides, notamment dans le domaine de la catalyse hétérogène. Plusieurs auteurs rapportent une stabilité thermique améliorée de ces matériaux par rapport aux catalyseurs classiques [30-33]. En effet, la structure lamellaire des hexaaluminates leur confère une résistance au frittage à haute température, en limitant significativement la diffusion des anions le long de l'axe (c). Une anisotropie diffusionnelle des anions O^{2-} dans la structure des HA a été confirmée par SIMS (spectrométrie de masse à ionisation secondaire) sur un monocristal de $BaMnAl_{11}O_{19}$. Ainsi la vitesse de diffusion des espèces oxygénées selon l'axe (c) est plus faible que celles mesurées le long des axes orthogonaux. L'inhibition de la diffusion des anions le long de la direction (c), du fait de la difficulté d'insertion des anions dans les blocs spinelles, permet donc de limiter la croissance cristalline selon l'axe (c) à haute température [34, 35]. Outre cette anisotropie, des mesures de basicité sur $BaAl_{12}O_{19}$ ont permis de déduire que le caractère basique de ce matériau provient du fait que les hexaaluminates présentent en surface préférentiellement les plans miroirs contenant le cation A. L'assemblage de deux plans miroir est énergétiquement défavorisé, ce qui empêche la chute de surface spécifique par coalescence des cristaux à haute température. Ces deux effets combinés permettent donc d'obtenir des stabilités thermiques remarquables.

Outre la résistance au frittage, la structure des hexaaluminates permet la substitution partielle des atomes d'aluminium par des métaux de transition (Co, Ni, Cr, Fe, Mn et Cu) de rayons ioniques proches de celui de l'aluminium. La neutralité électronique perturbée par l'insertion de cation de valences différentes de Al^{3+} est assurée par la création ou la réduction des quantités de défauts cationiques [28]. Bien que les hexaaluminates non substitués ne présentent pas d'activités catalytiques intéressantes, la substitution de Al^{3+} par des métaux de transition permet d'introduire des centres $M^{n+}/M^{(n-x)+}$, permettant d'apporter une activité redox au solide. La structure des hexaaluminates assure une dispersion des sites actifs à l'échelle atomique, ce qui permet dans certains cas de minimiser la désactivation du catalyseur par dépôt de carbone à la surface des sites actifs (cas de la désactivation de $NiAl_{11}O_{19.5}$ pour la réaction de reformage à sec du méthane, [36]).

Cependant, selon la nature et la concentration du cation M^{n+} , la substitution partielle des atomes d'aluminium peut influencer les propriétés de résistance au frittage. Dans le cas des hexaaluminates de type $BaMn_xAl_{12-x}O_{19}$, la substitution par Mn n'entraîne pas d'effet notable sur la résistance au frittage jusqu'à $x=1$. Cependant, pour des valeurs de substitution plus élevées, la réduction de surface, après calcination à $1300^\circ C$, est observée être proportionnelle au degré de substitution [16]. L'altération des propriétés de résistance au frittage semble liée à la mobilité améliorée de l'oxyde de Baryum dans les blocs spinelles contenant du manganèse comparée aux blocs spinelles d'alumine. De même, la substitution partielle des atomes d'aluminium par le Fe induit une forte altération des propriétés de résistance au frittage. Le frittage est particulièrement prononcé dans les cas des matériaux complètement substitués en Fe : $BaFe_{12}O_{19}$, ou encore les hexaaferrites [37]. La stabilité thermique des matériaux de types $BaFe_xAl_{12-x}O_{19}$ est inversement proportionnelle à la concentration

en cation Fe^{3+} dans la structure. Là encore, l'augmentation de la mobilité de l'oxyde de Baryum dans les blocs spinelles contenant du fer est à l'origine de la perte de la stabilité thermique. Un parallèle peut ainsi être effectué entre l'effet promoteur du cation M^{n+} dans la formation de la phase hexaaluminate, la diffusion aisée de BaO dans les blocs spinelles M^{n+} -alumine, et la dégradation des propriétés de résistance au frittage.

2.2. Méthodes de synthèse des matériaux hexaaluminates

Pour la synthèse des matériaux à l'échelle nanométrique, deux approches sont proposées dans la littérature : l'approche « bottom up » et l'approche « top down ». L'approche « bottom up » consiste à construire la structure atome par atome à partir des précurseurs d'éléments constituant la charpente. C'est le cas des méthodes de synthèse dites de chimie douce. L'approche « top down » consiste quant à elle à produire des nanomatériaux à partir d'un matériau classique micro-structuré comme précurseur, qui sera sujet à des déformations mécaniques à très haute énergie, conduisant à un fractionnement successif des particules jusqu'à obtention d'un matériau nanométrique.

De nombreuses méthodes de synthèse ont été adaptées à la production des hexaaluminates. Le choix de la méthode de synthèse conditionne néanmoins fortement les propriétés structurales et texturales du solide final, et donc les propriétés catalytiques de ces solides. Ce chapitre répertorie, de façon non exhaustive, les procédés de synthèse classiquement utilisés pour la préparation des hexaaluminates, ainsi que ceux permettant l'obtention de propriétés physiques améliorées. Les modes de synthèses sont classés selon les réactions mises en jeu lors de la préparation : réactions solide-solide ou réactions liquide-solide.

2.2.1. Réactions solide – solide

2.2.1.1. Méthode Céramique

La méthode céramique est souvent utilisée quand la surface spécifique des matériaux préparés n'est pas un paramètre crucial. Ce mode de synthèse consiste à calciner les quantités requises des précurseurs oxydes, préalablement mélangés, à une température permettant la cristallisation de la phase hexaaluminate. Cependant les températures de calcination, nécessaires à la formation d'une hexaaluminate monophasique, sont de l'ordre de 1500°C . Ces températures élevées conduisent à la formation de solides développant des surfaces spécifiques n'excédant pas $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [32]. Bien que la méthode céramique ait l'avantage d'être simple de mise en œuvre, elle reste peu attractive pour la préparation des matériaux catalytiques, du fait des faibles surfaces obtenues.

2.2.1.2. Broyage réactif

2.2.1.2.1. Aspects généraux

Le broyage réactif est une méthode de synthèse à l'état solide qui permet, en appliquant des chocs mécaniques intenses à un solide, la production d'une large variété de matériaux à l'échelle nanométrique. Divers types de matériaux ont donc été produits avec succès par broyage réactif : alliages amorphes, des solutions solides métastables, des composés métalliques, et plus récemment des oxydes mixtes nanocristallins [38, 39]. Le broyage réactif peut également être utilisé pour réduire la taille des particules et/ou pour en façonner la forme.

Contrairement aux procédés chimiques qui nécessitent généralement une étape de traitement thermique, la mécano-synthèse peut permettre d'amorcer, dans certains cas, la synthèse à température ambiante. Les solides sont sujets à des déformations plastiques violentes causées par le choc entre les billes ou entre les billes et les parois du réacteur. L'usure mécanique provoquée par ces chocs permet d'enclencher un processus répété de fragmentation-recombinaison des surfaces assurant ainsi un brassage de la matière à l'échelle atomique. La diffusion à froid (température proche de l'ambiante) des atomes de départ se fait au travers des dislocations et des défauts créés lors du broyage à haute énergie [40]. L'énergie et la chaleur dégagées lors des chocs permet la cristallisation de nouvelles phases. La cinétique de la réaction est régie principalement par la quantité d'énergie transférée aux matériaux par unité de temps, celle-ci étant fonction de la vitesse d'agitation et de la masse des billes. Afin de contrôler ces paramètres, différents de broyeur ont été développés : broyeur vibrant, attriteur, broyeur tournant, broyeur planétaire, ...etc [40]. Selon le type d'appareil, les quantités d'énergie peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur. Les billes et les réacteurs utilisés pour le broyage sont en général constitués de matériaux assez denses, afin de produire des impacts suffisamment énergétiques. L'acier et le carbure de tungstène sont donc des matériaux couramment utilisés. Le diamètre des billes utilisées, ainsi que le rapport masse de billes / masse de poudre, influencent également la quantité d'énergie transférée au matériau lors du broyage [41]. En effet, l'augmentation de la proportion de billes a pour conséquence l'augmentation de la fréquence des collisions entre ces dernières et la poudre, et donc permet d'augmenter la quantité d'énergie transférée au matériau. Une augmentation de la proportion de billes permet donc de réduire le temps de broyage nécessaire pour obtenir le produit désiré. Cependant, un remplissage excessif du réacteur par les billes limite leur mouvement et conduit forcément à une diminution des fréquences de collisions.

La synthèse par broyage réactif peut être également contrôlée par l'ajout d'additifs comme les agents de contrôle, dont le rôle est principalement d'empêcher le contact entre deux nouvelles surfaces fraîchement générée lors du broyage. L'agent de contrôle inhibe donc le processus de soudage à froid sans pour autant intervenir dans la synthèse. L'utilisation de ces agents de contrôle permet d'obtenir des tailles de particule plus uniformes [40]. Ces additifs peuvent également être ajoutés lors d'une seconde étape de broyage, afin de desagglomérer les solides obtenus. Kaliaguine *et al.* [21] ont ainsi montré qu'une augmentation importante de

la surface spécifique des pérovskites est possible en appliquant une seconde étape de broyage en présence de ZnO, NH₄Cl et d'autres additifs. Cependant, l'utilisation de ces additifs conduit à une contamination des produits synthétisés, et nécessite donc une étape de purification post-synthèse plus au moins contraignante. La température à laquelle est opéré le broyage réactif conditionne fortement les caractéristiques finales des produits obtenus. La température de broyage, peut être soit augmentée en chauffant électriquement le réacteur, ou bien diminuée, en ajoutant de l'azote liquide dans le cas du broyage cryogénique. Différentes phases finales peuvent alors être obtenues. Une température élevée entraîne une augmentation de la taille des cristallites, mais réduit les contraintes internes et la solubilité dans l'état solide [40].

2.2.1.2.2. Application spécifique du broyage à la synthèse des oxydes mixtes

La synthèse par broyage réactif des pérovskites a débuté avec les travaux de Zhang et *al.* [42]. Ces derniers ont montré la possibilité de cristalliser les matériaux LaMnO₃ et La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ par broyage réactif, à partir des oxydes simples comme précurseurs. Les précurseurs de départ ont été broyés à 700 rpm pendant une durée de 3h sous air. Cependant, les composés obtenus présentaient des surfaces spécifiques très faibles, ~10 m² g⁻¹, dues à la forte agglomération des nanoparticules produites. Cette agglomération importante des particules a été également observée lors de la synthèse de LaCoO₃ par broyage direct. Les solides obtenus présentent des surfaces ne dépassant pas 3 m² g⁻¹ [43]. L'utilisation d'une seconde étape de broyage en présence d'un additif solide a permis d'améliorer significativement la surface des solides obtenus [21]. Les précurseurs de départ ont été sujets dans un premier temps à un broyage à 1100 rpm pour des périodes variant de 1 h à 20 h afin d'obtenir la phase désirée, soit LaCoO₃. Cependant, les solides obtenus présentent, à la fin de cette étape de broyage, des surfaces de l'ordre de quelques m² g⁻¹. Une seconde étape de broyage, conduite en présence de ZnO comme additif, permet alors d'augmenter la surface spécifique jusqu'à ~100 m² g⁻¹ après stabilisation thermique à 200 °C. Plus récemment Alamdari et *al.* [20, 44] ont démontré qu'une seconde étape de broyage sans ajout d'additif mais à basse énergie permettait d'obtenir des résultats comparables. En effet, la première étape de broyage effectuée à haute énergie, 1000 rpm pendant 2 h, permet l'obtention de matériaux LaCoO₃ de taille nanométrique (~10 nm) mais de surface spécifique faible (~ 4 m² g⁻¹). La seconde étape de broyage à plus faible énergie a pour objectif la desagglomération des particules, et permet ainsi d'augmenter la surface spécifique (jusqu'à ~ 60 m² g⁻¹). L'absence d'additif lors de cette seconde étape de broyage limite la contamination des matériaux synthétisés.

A ce jour, la mécano-synthèse a été peu explorée en tant que voie de synthèse pour la préparation des hexaaluminates. Ceci est principalement dû à la difficulté de la synthèse directe des hexaaluminates par broyage réactif, et une étape de calcination reste nécessaire afin d'assurer la cristallisation du matériau [45, 46]. Afin d'adapter le broyage réactif comme méthode de synthèse pour les hexaaluminates, nous nous sommes intéressés aux récents développements dans la synthèse des pérovskites par cette voie et plus

spécialement des travaux effectuées à notre laboratoire [20]. Il s'agit donc, dans un premier temps de cristalliser le matériau à haute température. Le broyage permet ensuite, (i) une réduction de la taille des particules par broyage réactif à haute énergie, puis (ii) une augmentation de la surface spécifique par broyage à basse énergie.

2.2.2. Méthode solide-liquide

2.2.2.1. Méthode sol-gel

Milieu alcoolate

Les quantités requises des précurseurs généralement, de type alcoolate, sont mélangées dans un solvant organique anhydre. La solution obtenue est un mélange d'alcoolates partiellement solubles. La suspension est ensuite chauffée généralement sous reflux pour assurer une bonne solubilisation avant hydrolyse. L'étape hydrolyse des alcoolates est réalisée en sous-stœchiométrie d'eau avec formation rapide d'un gel qui est ensuite vieilli. Le solvant est extrait par évaporation sous vide et la poudre obtenue est séchée puis calcinée à 1200°C. Les surfaces obtenues restent faibles, et atteignent au maximum 10 m²g⁻¹ [9, 15, 47].

Milieu microémulsion inverse

Le principe de la microémulsion inverse consiste à générer des microréacteurs d'eau dans l'huile, dites "micelles", stabilisées par un tensioactif. Zazur *et al.* [17] ont été les premiers à adapter cette méthode à la synthèse des hexaaluminates. Les précurseurs métalliques alcoolates sont dissous dans l'isooctane. La solution obtenue est ajoutée lentement (5-10 ml min⁻¹) à la microémulsion inverse à température ambiante. La solution est ensuite hydrolysée puis laissée à vieillir pour une période variant de 1 h à 72 h. Après extraction du milieu réactionnel, la poudre obtenue est calcinée à 1050°C pour cristalliser les hexaaluminates. Une microémulsion inverse (eau dans l'huile) est constituée de 1-40 %pds d'eau, de 5-30 %pds de surfactant, et de 60-90 %pds d'alcool linéaire (huile). Cette technique permet d'obtenir des surfaces spécifiques de l'ordre de 50-160 m²g⁻¹. Cependant, la conservation de la taille des particules produites par cette méthode exige impérativement l'utilisation de méthodes de récupération non conventionnelles, telles que le séchage à froid et/ou le séchage supercritique. Une augmentation significative des surfaces spécifiques des hexaaluminates a été observée lors de l'utilisation du séchage supercritique ou bien du séchage à froid. Il est ainsi possible d'obtenir des surfaces d'environ 160 m² g⁻¹, alors que des surfaces beaucoup plus modestes sont obtenues après séchage classique (25-34 m² g⁻¹) [17].

Séchage supercritique. Usuellement, ce mode de séchage est conduit dans un autoclave dans les conditions supercritiques du solvant de synthèse. Le système (milieu réactionnel et produits de synthèse) est chauffé et mis sous pression pour atteindre le domaine supercritique. Après une étape de stabilisation

thermique, le système est dépressurisé afin d'évacuer le solvant de synthèse. Pour éviter la recondensation de la phase à extraire, la dépressurisation est conduite dans des conditions isothermes.

Séchage à froid. Le système (milieu réactionnel et produits de réaction) est mis sous vide puis chauffé lentement afin d'éliminer l'eau, l'isooctane et le surfactant. Les surfaces obtenues suite à un tel séchage sont élevée. Elles varient entre 80-160 m² g⁻¹ selon les études [17, 30, 48-51].

2.2.2.2. Co-précipitation en milieu carbonate

Cette méthode est décrite initialement par Groopi *et al.* [16]. Les précurseurs nitrates sont dissous dans l'eau. Après mélange, le pH de la solution est stabilisé à 1 par ajout d'acide nitrique. La solution de précurseur est ensuite lentement additionnée à une solution de (NH₄)₂CO₃ (ou de NH₄OH), sous agitation soutenue à 60°C. Le pH est maintenu à 7.5-8 durant la précipitation. Le précipité est ensuite vieilli puis récupéré par filtration et lavage à l'eau. Bien que la méthode de synthèse soit assez simple à mettre en œuvre, les phénomènes mis en jeux sont assez complexes et font intervenir plusieurs étapes :

- Mise en solution des précurseurs, puis formation des complexes de charge nulle lorsque la saturation est atteinte,
- Germination par processus de condensation via les mécanismes d'olation et/ou d'oxolation,
- Croissance des germes par apport de matière jusqu'à la formation des particules primaires,
- Murissement des particules primaires (absorption des particules les plus petites par les particules les plus grosses),
- Cristallisation de la phase hexaaluminate par calcination à 1400°C.

Les inconvénients récurrents de cette technique sont principalement liés à des problèmes de précipitations sélectives, d'hétérogénéités et de frittage au cours de la calcination. En effet, la température élevée de calcination conduit à l'obtention de matériaux dont la surface spécifique ne dépasse pas 20-30 m² g⁻¹ [18].

2.2.2.3. Précipitation hydrothermale par décomposition de l'urée

Cette méthode est décrite par Mishra *et al.* pour la synthèse de la structure Ba-β-Al₂O₃ [52]. Les quantités de précurseurs, en accord avec la composition désirée, sont dissoutes dans l'eau distillée. Une quantité connue d'urée est ensuite ajoutée (Cette quantité doit être suffisante pour maintenir le pH proche de 8 lors de la précipitation). La solution est transférée dans un autoclave, puis est portée à 180°C pendant 1h. Lors de la montée en température, l'urée se décompose en ammoniac et eau, ce qui entraîne la précipitation de l'hydroxyde mixte lors de l'augmentation du pH de la solution. La température de l'autoclave est ensuite rapidement ramenée à l'ambiante. Le précipité est filtré, lavé à l'eau, et séché. Les précipités séchés sont

ensuite calcinés à 1400°C sous air pendant 5h. Les surfaces spécifiques obtenues restent comparables à celles obtenues par les méthodes classiquement utilisées, comme la co-précipitation ou les voies sol-gel.

2.2.2.4. Autocombustion

Cette méthode consiste à ajouter un combustible (urée) à un comburant (précurseurs métalliques de type nitrate). La solution est ensuite "brulée" dans un four à moufle préchauffé (autocombustion), assurant ainsi l'apport énergétique nécessaire pour initier la combustion. Pour la synthèse des hexaaluminates, le temps et la température de combustion peuvent varier de 40 à 60 min, et de 275°C à 800°C, respectivement. La surface spécifique développée par les matériaux dépend du rapport urée/précurseur [53]. Ainsi Yin *et al.* ont préparé une série d'hexaaluminate $AMAl_{12-x}O_{19.5}$ (A = La, Sr, Ba, Ca, Ce; M = Cu, Mn, Fe, Ni, Mg), toutes présentant des surfaces spécifiques comprises entre 10 et 24 m² g⁻¹, en variant le rapport urée/précurseur de 3 à 7.

Méthodes de synthèses actuelles des hexaaluminates : avantages et inconvénients.

D'une façon générale, la majorité des procédés de synthèse conventionnels des hexaaluminates conduit à la formation d'un composé amorphe. Par conséquent, une étape de calcination post-synthèse est requise afin d'assurer la cristallisation. Cependant, du fait des réactivités différentes des précurseurs de départ en milieu aqueux, l'homogénéité des précurseurs amorphes obtenus directement après synthèse reste limitée. Cette homogénéité limitée implique que l'étape de cristallisation doit être conduite à haute température (≥ 1200 °C) afin d'obtenir une phase pure. Cette étape conditionne fortement les propriétés structurales et texturales des produits finaux, et à pour effet de favoriser le frittage et l'agglomération des cristaux. Les surfaces des matériaux préparés par les voies classiques excèdent rarement 20-30 m² g⁻¹, ce qui pénalise l'activité catalytique.

Le développement du procédé de synthèse par microémulsion inverse a marqué une rupture technologique avec les procédés de synthèses conventionnelle. L'originalité du procédé tient au fait que la différence de réactivité des précurseurs de départ est atténuée par la cinétique de diffusion de ces derniers de la phase organique vers les microréacteurs d'eau. Ainsi, le procédé permet d'améliorer significativement l'homogénéité des composés obtenus. Il est ainsi possible d'abaisser la température de calcination, et donc de minimiser les phénomènes de frittage. Les résultats obtenus, tant en termes de taille de cristal que de dispersion en taille et de surface spécifique, sont très prometteuses. Ainsi, les propriétés catalytiques des matériaux obtenus sont grandement améliorées. Cependant, la conservation de la taille des particules produites par cette méthode exige l'utilisation de méthodes de récupération non conventionnelles, ce qui complique le procédé de synthèse. En outre, une grande quantité d'agent tensio-actif est utilisé pour stabiliser le milieu de synthèse, ce

qui réduit le rendement général de la réaction et génère des effluents chimiques supplémentaires. Le contrôle de la synthèse reste donc difficile, et les quantités de matériau produites restent limitées, ce qui est difficilement envisageable pour une application à grande échelle [54].

BaAl₁₂O₁₉ reste le composé le plus étudié que ce soit du point de vue de la synthèse que des applications. Le Tableau 2.1 présente un aperçu des propriétés texturales et des activités en oxydation du méthane pour certaines compositions obtenues par différentes voies de synthèse.

Tableau 1.1 Influence de la méthode de synthèse sur les propriétés texturales et performances catalytiques (pour l'oxydation du méthane) de certaines hexaaluminates.

Méthodes de synthèse	Composition	Surface	Performance catalytique (CH ₄)	Référence
méthode céramique T _{cal} = 1400-1600°C durant 5h	BaAl ₁₂ O _{19-γ}	S _{spéc} = 4-6 m ² g ⁻¹		[32]
hydrolyse des précurseurs alcoolates en milieu alcoolique T _{cal} = 1300°C	BaAl ₁₂ O _{19-γ}	S _{spéc} = 10-5 m ² g ⁻¹	T ₁₀ = 710°C T ₉₀ = 730°C	[15], [9, 47]
Sol gel en milieu microémulsion inverse, récupération par séchage à froid et Séchage supercritique T _{cal} = 1050°C	BaAl ₁₂ O _{19-γ}	S _{spéc} = 160 m ² g ⁻¹	T ₁₀ = 590°C	[17]
Co-précipitation par (NH ₄) ₂ CO ₃ T _{cal} = 1400°C	BaAl ₁₂ O _{19-γ}	S _{spéc} = 10-15 m ² g ⁻¹	T ₁₀ = 691°C T ₉₀ = 810°C	[16]
Co-précipitation par NH ₄ OH T _{cal} = 1400°C	BaAl ₁₂ O _{19-γ}	S _{spéc} 38 m ² g ⁻¹	T ₁₀ = 650°C	[18]
Précipitation hydrothermale T _{cal} = 1400°C pour 2h	LaMnAl ₁₁ O _{19-γ}	S _{spéc} = 20 m ² g ⁻¹	-	[52]
Précipitation hydrothermale Séchage supercritique	LaMnAl ₁₁ O _{19-γ}	S _{spéc} = 29 m ² g ⁻¹	T ₁₀ = 445°C T ₉₀ = 645°C	[55]

A partir du Tableau 2.1, il est clairement observable que l'obtention de surfaces spécifiques élevées reste difficile. Seules les voies de précipitation permettent d'obtenir des surfaces spécifiques de l'ordre de 20-30 m² g⁻¹, alors que des surfaces spécifiques inférieures sont obtenues par les voies céramiques ou sol-gel. A notre connaissance, seule la voie microémulsion inverse a permis l'obtention de surfaces spécifiques significativement plus élevées (> 100 m² g⁻¹).

2.3. Propriétés redox des Hexaaluminates (HA)

L'activité catalytique des oxydes mixtes pour les réactions d'oxydation est intimement liée aux propriétés redox et à la mobilité de l'oxygène de la structure cristalline. La différenciation entre les mécanismes d'oxydation qualifiés de suprafaciques et les mécanismes d'oxydation dits intrafaciques, introduite dans les années 1980 par Voorhoeve *et al* [22], témoigne du rôle prépondérant de la mobilité d'oxygène dans les réactions d'oxydation. En effet, le mécanisme suprafacique suppose une réaction entre la molécule à convertir et un oxygène adsorbé dissociativement à la surface du catalyseur. Dans le cas des mécanismes considérés comme intrafacique, l'oxygène du réseau (O^{2-}) est considéré comme l'espèce réactive. Le transfert d'oxygène du réseau vers la surface, dans ce dernier cas, est effectué par une succession de cycles de réduction-oxydation des centres actifs [23]. L'activité des hexaaluminates en catalyse d'oxydation est donc conditionnée non seulement par la morphologie (nombre de sites de surface) mais également par la réductibilité du métal de transition et la mobilité d'oxygène (réactivité des sites redox). Les hexaaluminates non substitués ne présentent pas de propriétés oxydo-réductrices significatives, et par conséquent, présentent une faible activité catalytique pour les réactions d'oxydation. Pour les hexaaluminates substitués, il a été observé, sur une série de matériaux de type $BaMAI_{11}O_{19}$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$), que les matériaux les plus aisément réductibles, sont également plus actifs pour l'oxydation du méthane, contrairement aux moins réductibles qui présentent une activité moindre [15, 53]. La substitution de Al^{3+} par des métaux de transition a donc fait l'objet de nombreuses études afin d'améliorer la réductibilité des hexaaluminates, et par conséquent leur activité catalytique.

L'étude des propriétés redox des hexaaluminates est généralement effectuée en milieu réducteur (Réduction en température programmée), tandis que la mobilité d'oxygène est en général évaluée par désorption d'oxygène en température programmée. Néanmoins, les références restent limitées, et les informations obtenues sont incomplètes. De plus, il a été démontré que l'utilisation de techniques plus fines était nécessaire afin d'accéder à une description satisfaisante des propriétés de mobilité d'oxygène dans les oxydes mixtes [56].

2.3.1. Réductibilité des HA

La réductibilité des HA est liée au métal de transition inséré dans la structure, puisque le cation A (Ba^{2+} , La^{2+} , Ca^{2+} ...) ne se réduit qu'à très haute température ($> 1200^{\circ}C$). Plusieurs mécanismes de réduction sont distingués selon la nature du métal inséré dans la structure des hexaaluminates, mais également selon l'état de valence dans lequel le métal de transition dans lequel il se trouve et sa concentration dans la structure. L'ordre suivant a été observé pour l'oxydation de CH_4 : $Mn \approx Cu > Fe \gg Co \approx Cr \approx Ni$ pour des Ba-hexaaluminates et La-hexaaluminates [53]. Ainsi, la majorité des études ont porté sur les propriétés de $AMnAl_{11}O_{19-5}$.

Le profil de réduction des hexaaluminates substituées en Mn dépend essentiellement du degré de substitution [57]. Les hexaaluminates monosubstituées par le Mn ont une réductibilité très réduite, expliquée par le fait que le manganèse se trouve exclusivement sous forme de Mn^{2+} inséré dans les sites tétraédriques. Cette espèce est difficilement réductible en Mn^0 , même à de très hautes températures [9, 58]. Cependant, l'augmentation du degré de substitution en Mn améliore significativement la réductibilité du matériau. En effet, la substitution d' Al^{3+} par Mn^{2+} est accompagnée par la réduction de la concentration en lacunes cationiques dans les plans miroirs (cation A), assurant ainsi un équilibre de charge. L'augmentation de la concentration en manganèse dans la structure des HA conduit donc à la réduction de la concentration en lacunes cationiques, jusqu'à disparition de ces dernières. A partir d'une certaine teneur, le manganèse s'insère alors dans les sites octaédriques et adopte une valence $3+$, ce qui conduit à un changement des profils de réduction [59]. Une augmentation de la consommation en hydrogène est alors observée au fur et mesure que la concentration en Mn^{3+} augmente. La réduction des espèces Mn^{3+} en Mn^{2+} est responsable de cette consommation [60]. Cependant, une ségrégation de phase est observée au delà de trois atomes d' Al^{3+} substitués, ce qui a pour conséquence une diminution de l'activité et de la stabilité du catalyseur malgré une augmentation de la réductibilité [18, 57, 61].

Le processus de réduction du Mn^{3+} en Mn^{2+} dans les hexaaluminates s'effectue généralement en deux étapes successives de réduction : une première étape de réduction à basse température ($T \leq 600^\circ C$), suivie par une seconde étape de réduction à plus haute température ($T \geq 600^\circ C$) [3, 9]. La difficulté de réduire les ions Mn^{3+} situés dans les blocs spinelle d'aluminium par rapport aux ions situés dans les sites près du plan miroir est souvent invoquée pour expliquer le processus de réduction en plusieurs étapes des hexaaluminates contenant du manganèse. L'influence de la nature du cation A sur les propriétés redox du métal de transition a été également mis en évidence. Des différences notables de réductibilité de $AMnAl_{11}O_{19}$ ont été observées selon que le cation A soit La^{3+} ou Ba^{2+} [62]. Ces modifications sont attribuées à une modification de l'état d'oxydation de Mn^{n+} (de $+2$ à $+3$) selon la valence du cation A. L'effet de la substitution partielle a également été étudié dans les composés de type $La_xCa_{1-x}MnAl_{11}O_{19}$, la substitution de Ca^{2+} par La^{3+} conduisant à un déplacement des pics de réduction de Mn^{n+} vers les basses températures. Cette diminution de température dénote d'une amélioration de la réductibilité des espèces Mn^{n+} . Cette amélioration de réductibilité a été attribuée à la création de défauts dans la structure lors de la substitution de La^{3+} par Ca^{2+} , permettant une diffusion plus aisée des oxygènes du réseau vers la surface lors de la réduction [63].

Les hexaaluminates substituées par le cuivre montrent quant à elles un profil de réduction constitué d'un seul pic de consommation d'hydrogène, attribué à la réduction de Cu^{2+} en Cu^0 , sans réduction intermédiaire du cuivre à la valence $+1$. Dans la structure hexaaluminate, le cuivre s'insère exclusivement sous la forme Cu^{2+} dans les sites tétraédriques [53, 64]. La réductibilité des ions Cu^{2+} dans la structure dépend donc exclusivement de la nature du cation A. Ainsi, Yin et al. [46] ont observé un déplacement du pic de réduction

de Cu^{2+} vers des basses températures en remplaçant La^{3+} par Sr^{2+} en position A. Ce phénomène est à nouveau expliqué par les auteurs par la création de défauts dans la structure, permettant une diffusion plus aisée de l'oxygène du réseau vers la surface lors de la réduction. Malgré une réductibilité élevée de Cu^{2+} dans la structure HA, une substitution supérieure à 1.3 atomes conduit à une ségrégation de phase, et l'apparition de la phase CuAl_2O_4 . La diminution d'activité pour l'oxydation du méthane, observé par les auteurs, semble liée à la présence de cette phase dans les composés de types $\text{ACu}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19.5}$.

La substitution des hexaaluminates par Fe^{3+} suscite également un grand intérêt, puisque la structure HA peut être maintenue sur une large gamme de rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$, incluant la formation d'une structure de type hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) [60]. La réduction de Fe^{3+} dans les composés $\text{AF}_e\text{Al}_{11-x}\text{O}_{19}$ s'effectue en deux étapes de réduction, quelle que soit la concentration en Fe^{3+} puisque ce dernier s'insère exclusivement dans les sites octaédriques [65]. Cependant, les profils de réduction des matériaux montrent également deux zones de réduction : la première zone à basse température ($T \sim 570^\circ\text{C}$) semble correspondre à la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} , localisés dans les sites près du plan miroir ; et la seconde à plus haute température ($T \sim 950^\circ\text{C}$), est quant à elle attribuée à la réduction de Fe^{3+} localisés dans des blocs spinelles [47].

2.3.2. Mobilité d'oxygène dans les structures HA

Plusieurs études ont montré l'importance de la mobilité d'oxygène pour l'activité catalytique dans le cas des oxydes mixtes, et plus précisément pour les réactions d'oxydation à haute température [66]. L'échange isotopique et la désorption d'oxygène en température programmée (TPDO) sont les méthodes les plus utilisées pour caractériser la mobilité d'oxygène dans les oxydes mixtes [67-69]. Alors qu'une littérature abondante existe pour les pérovskites, peu de références sont disponibles sur la mobilité d'oxygène dans le réseau cristallin des hexaaluminates.

La mobilité de l'oxygène dans les réseaux des hexaaluminates provient de la présence des centres redox $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+}$ puisque aucune désorption d'oxygène n'est observée pour les hexaaluminates non substitués. Les profils de TPD- O_2 enregistrés sur les HA montrent en général deux espèces oxygénées désorbant à différentes températures. Les espèces dites $\alpha\text{-O}_2$, désorbant à faible température ($<400^\circ\text{C}$), sont attribuées aux espèces adsorbées faiblement sur la surface. Les espèces $\beta\text{-O}_2$ désorbant à plus haute température proviendraient de la réduction des métaux de transition insérés dans la structure des HA [70-72]. Selon Machida *et al.* [15], seuls les oxygènes $\beta\text{-O}_2$ peuvent être régénérés par réoxydation des centres réduits, ce qui ne semble pas être le cas pour les sites responsables de la désorption des $\alpha\text{-O}_2$. La quantité de $\beta\text{-O}_2$ désorbé, ainsi que la température de désorption, sont considérées comme des indicateurs de la mobilité des oxygènes du réseau des HA.

A l'instar de la réductibilité des HA, la mobilité d'oxygène est influencée par la nature du cation A et du métal M. Deux profils de désorption d'oxygène peuvent être différenciés selon la nature du métal M inséré dans la

structure. Le premier groupe ($M = \text{Co}^{n+}, \text{Ni}^{n+}$ et Cr^{n+}) est caractérisé par une faible désorption d'oxygène quelle que soit la température. Ces matériaux présentent des activités catalytiques faibles pour l'oxydation de CH_4 . Le second groupe, les matériaux les plus actifs en oxydation de CH_4 , est constitué des hexaaluminates substitués par Mn^{n+} et Fe^{n+} . De larges quantités d'oxygène désorbent à haute température ($\beta\text{-O}_2$). Ces résultats laissent donc suggérer un rôle important des espèces $\beta\text{-O}_2$ pour les réactions d'oxydation [15].

Etant donné le rôle prépondérant de la mobilité d'oxygène pour les réactions d'oxydation totale, quelques études, avec comme objectif d'améliorer cette mobilité dans le réseau cristallin des HA, ont été présentées. La substitution partielle du cation A par La^{3+} dans le cas des solides de type $\text{CaMnAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$ semble améliorer la mobilité de l'oxygène du réseau. Une augmentation des quantités des oxygènes α et β désorbées est observée, probablement du fait de la création de défauts de structure générés par l'introduction d'un cation de valence différente de celle du cation initial [63]. Le même effet promoteur a été observé en substituant partiellement le manganèse par le magnésium dans $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$. Un déplacement du pic de réduction de Mn^{3+} en Mn^{2+} vers les basses températures est observé. Ce déplacement est accompagné de l'apparition d'une nouvelle espèce réductible à plus basse température ($T \sim 320^\circ\text{C}$). Les quantités d'oxygène désorbées augmentent avec la quantité de Mg introduite, jusqu'à $x = 0.4$. Au delà de cette valeur, les quantités d'oxygène désorbées diminuent, et à $x=1$, aucune désorption n'est détectée [70]. Une évolution parallèle de l'activité en oxydation du méthane est mesurée.

Même si l'échange isotopique est un moyen performant pour caractériser la mobilité d'oxygène dans les oxydes mixtes [73], aucune étude des propriétés des hexaaluminates en activation d'oxygène n'a été effectuée. De tels résultats complèteraient donc judicieusement les résultats obtenus à partir des techniques classiques de désorption et de réduction en températures programmées.

2.4. Activité catalytique des HA

L'utilisation des hexaaluminates en catalyse hétérogène se limite majoritairement à l'oxydation totale du méthane à haute température. La faible surface spécifique développée par ces matériaux, et la large taille de cristallites, est à l'origine de leur utilisation limitée en catalyse hétérogène. Cependant, le développement de méthodes de synthèse plus performantes doit permettre d'améliorer significativement l'activité catalytique de ces solides, permettant ensuite leur utilisation dans des réactions à basse température.

2.4.1. Réaction d'oxydation du CH_4

L'oxydation de CH_4 a été largement utilisée comme réaction modèle pour corréler l'activité catalytique des hexaaluminates avec leurs propriétés redox et leurs propriétés structurales.

A basse température ($T < 500^\circ\text{C}$), le mécanisme d'oxydation est décrit comme étant de type Rideal-Eley, avec une réaction se déroulant entre l'oxygène adsorbé à la surface du matériau et le méthane. A plus haute température ($T > 500^\circ\text{C}$), le mécanisme semble être de type Mars and van-Krevelen. Le CH_4 réagit alors avec les oxygènes de surface du catalyseur, fournis au fur et à mesure de la réaction par le réseau cristallin. Les sites sont régénérés au cours de la réaction lors de cycles oxydation-réduction des métaux de transition insérés dans la structure [23]. De ce fait, il est possible d'établir un lien entre les performances catalytiques des hexaaluminates en oxydation du CH_4 et l'énergie de liaison oxygène - métal, ou encore la température de réduction du métal de transition. L'ordre d'activité suivant a donc été observé pour l'oxydation de CH_4 : $\text{Mn} \approx \text{Cu} > \text{Fe} \gg \text{Co} \approx \text{Cr} \approx \text{Ni}$ [15]. L'activité catalytique est également promue par l'augmentation du degré de substitution de Al^{3+} par le métal M^{n+} . Toutefois, des ségrégations de phases apparaissent à partir d'une certaine teneur en métal inséré ($x=4$ pour Mn^{n+} , dans $\text{BaMn}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{19-\delta}$). Ces ségrégations ont pour effet de diminuer l'activité catalytique apparente, avec possibilité d'un frittage additionnel du catalyseur en température, due à la présence de ces phases secondaires [9].

Les hexaaluminates substituées par Fe^{3+} présentent la particularité de conserver la structure HA sur un large rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$, jusqu'à la formation de la structure hexaferrite [74, 75]. L'activité catalytique qui, devrait être proportionnel au nombre de sites actifs introduits dans la structure HA, n'évolue pas proportionnellement avec le degré de substitution en Fe^{3+} . Ainsi Artizzu-Duart *et al.* [47], observent une augmentation de l'activité catalytique des matériaux de type $\text{BaFe}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x=1-4$) jusqu'à un degré de substitution égal à 2. L'augmentation du degré de substitution au delà de $x \sim 2$ n'entraîne cependant pas d'augmentation d'activité proportionnelle au nombre de sites actifs introduits. L'activité catalytique des matériaux contenant de fortes concentrations en Fe^{3+} tels que $\text{BaFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$ a même été rapportée inférieure à celles de matériaux monosubstitués en Fe [60]. Cette perte d'activité est attribuée à la perte des propriétés de résistance au frittage à haute température des matériaux contenant beaucoup de fer. L'augmentation du nombre de sites actifs est donc contrebalancée par la perte de surface spécifique du solide. $\text{BaFe}_6\text{Al}_6\text{O}_{19}$ semble présenter le meilleur compromis entre le nombre de sites actifs Fe^{3+} (promoteur de l'activité catalytique) et la teneur en Al^{3+} (stabilisant de la structure).

L'effet de la nature du cation A sur l'activité catalytique a également été étudiée sur une série de matériaux de type $\text{AMnAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$, avec $A = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$ et Nd . Il a été observés que la $T_{10\%}$, température requise pour atteindre 10% de conversion du CH_4 , est inversement corrélée au rayon ionique du lanthanide inséré en position A [76]. L'activité semble donc être altérée par l'épaisseur de la bande de conductance qui dépend principalement du rayon de ce cation. La substitution partielle du cation A par des cations de valences différentes a été également étudiée sur $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$. Le composé $\text{Ca}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$ a montré une meilleure activité catalytique que $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$. Cette amélioration est corrélée à l'amélioration des propriétés de désorption d'oxygène avec l'ajout de lanthane [72]. Les défauts cristallins créés lors de la substitution, permettant de

maintenir la neutralité électrique au sein de la structure des HA, facilitent la diffusion des oxygènes du réseau vers la surface. Ainsi, l'augmentation de la quantité d'oxygène actif accessible en surface permet d'augmenter l'activité catalytique.

Malgré l'absence d'études sur les effets de la taille des particules et de la surface spécifique sur l'activité catalytique en oxydation de méthane, une synthèse des travaux existants permet néanmoins de corréler l'activité catalytique aux propriétés texturales, en tenant compte bien évidemment de la composition chimique des matériaux et des conditions des tests catalytiques. Ainsi sur $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ préparé par voie sol-gel, le $T_{10\%}$ est de 540°C ($S_{\text{BET}} = 13.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [32]. Pour le catalyseur préparé par co-précipitation, le $T_{10\%}$ est de 550°C ($S_{\text{BET}} = 19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [62]. Les deux méthodes permettent d'avoir des composés avec des surfaces et des tailles de particules semblables, et donc des activités catalytiques similaires. Sur des matériaux de composition similaires préparés par microémulsion, le $T_{10\%}$ est d'environ 445°C pour des aires spécifiques supérieures à $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [49]. Ainsi, l'augmentation de la surface spécifique, ou encore la diminution des tailles de particule permet d'augmenter significativement l'activité catalytique. Zarur *et al.* [17] sont les premiers à rapporter la synthèse des hexaaluminates d'aire spécifique élevée par microémulsion inverse. Ces matériaux présentent des activités significativement plus élevées que celles rapportées jusqu'à présent, avec un $T_{10\%} \approx 400^\circ\text{C}$ pour $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$. Cependant, comparé à un métal noble supporté, les hexaaluminates présentent des activités faibles à basse température.

2.4.2. Reformage du CH_4

La production du gaz de synthèse ($\text{H}_2 + \text{CO}$) par reformage du méthane a fait l'objet de nombreuses études durant ces dernières décennies. H_2 est en effet considéré comme un vecteur énergétique prometteur pour le remplacement des énergies fossiles. La réaction de reformage du CH_4 reste une voie privilégiée pour la production de gaz de synthèse, étant donné le faible rapport H_2/CO , ≈ 1 , favorable à la réaction Fischer-Tropsch. La réaction globale est la suivante :



Certains métaux nobles sont bien connus dans la littérature pour être actifs pour la réaction de reformage à sec du méthane. Les matériaux à base de Rh, Ru, Pd et Pt ont fait l'objet de nombreuses études [77, 78]. Certains métaux de transition ont également été largement utilisés, et plus spécialement le nickel qui présente une activité élevée pour les réactions de reformage [79]. Cependant, les catalyseurs à base de métaux de transition tendent à se désactiver plus rapidement que ceux à base de métal noble. Cette désactivation est attribuée à un dépôt de coke (carbone) à la surface des sites actifs du catalyseur. Plusieurs facteurs, autres que la nature du métal actif, influencent la formation du carbone à la surface [80, 81] :

- la dispersion de la phase active
- la basicité du support
- l'interaction entre le support et le métal actif

La structure des hexaaluminates permet une dispersion atomique des sites actifs, offrant une stabilité thermique améliorée à haute température. Ils se présentent donc comme des matériaux potentiellement intéressants pour le reformage à sec du méthane. L'incorporation du nickel dans la structure des HA a fait l'objet de plusieurs études, afin de réduire la formation du carbone sur ces catalyseurs. Une étude détaillée de la structure des matériaux de type $Ba_{0.75}Ni_x Al_{12-x} O_{19-\alpha}$ ($x= 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ et 1.0) par XANES et EXAFS a permis de conclure que Ni^{2+} s'insère dans la structure hexaaluminate préférentiellement dans les sites tétraédriques pour des degrés de substitution $x < 1$ [82]. Les profils TPR montrent que le Ni^{2+} se réduit difficilement en Ni^0 , et que la réduction complète n'est possible qu'à haute température ($> 870^\circ C$) [83]. Parallèlement à ce qui a été observé pour les hexaaluminates actives pour l'oxydation de méthane ($M= Cu, Mn$ et Fe), la réductibilité et l'activité catalytique des hexaaluminates substituées au nickel dépendent de la nature du cation A. L'ordre d'activité suivant a été observé pour la réaction de reformage du CH_4 : $LaNiAl_{11}O_{19-\alpha} > BaNiAl_{11}O_{19-\alpha} > SrNiAl_{11}O_{19-\alpha} > CaNiAl_{11}O_{19-\alpha}$. Ces matériaux ne présentent aucun signe de désactivation ou de frittage du nickel réduit au cours du temps. Les quantités de carbone déposées sur la surface de ces matériaux sont donc très limitées par rapport à celles mesurées sur des catalyseurs classiques [82, 84].

2.4.3. Décomposition de N_2O

Du fait de leur stabilité thermique élevée, les hexaaluminates se présentent comme des catalyseurs également intéressants pour des applications en conditions extrêmes, telle que la propulsion spatiale. La possibilité d'exploiter les hexaaluminates comme support pour les métaux nobles permettrait de palier aux limitations rencontrées sur les catalyseurs classiquement utilisés de type métal noble supporté, **Ir - Pd/Al₂O₃** [85, 86]. Les températures de fonctionnement de ces catalyseurs sont supérieures à $1000^\circ C$, ce qui conduit à une perte d'activité irréversible due (1) à la transformation du support en $\alpha-Al_2O_3$, (2) au frittage de la phase active et (3) à la sublimation de la phase active à haute température. Une étude comparative entre $BaIr_xAl_{11-x}O_{19}$ et Ir/Al_2O_3 montre que le catalyseur classique permet une décomposition totale de N_2O à basse température ($400^\circ C$). Les hexaaluminates sont moins actives, avec une température minimale de décomposition de $550^\circ C$. Cependant, Ir/Al_2O_3 se désactive de façon très prononcée par rapport aux hexaaluminates, ce qui démontre les limitations du système catalytique classique. La perte d'iridium par sublimation à haute température a également été limitée lors de l'utilisation des HA en comparaison avec le catalyseur classique **Ir/Al₂O₃**. Finalement, l'utilisation des hexaaluminates a permis de maintenir de haute surfaces spécifiques [87, 88]. Malgré l'intérêt certain de l'utilisation des hexaaluminates comme catalyseur

pour la propulsion spatiale, peu d'études ont été orientées dans ce sens. L'apport des métaux de transition pour la réaction de décomposition, ainsi que la localisation des sites d'insertion de la phase active, sont encore à étudier.

2.5. Conclusion

Les oxydes mixtes de type hexaaluminate sont donc des matériaux qui présentent un intérêt certain pour la catalyse hétérogène, et en particulier pour les applications à haute température. En effet, la structure lamellaire de ces matériaux leur confère une résistance élevée au frittage thermique. Cependant, la majorité des hexaaluminates préparées par les voies chimiques et céramiques classiques présente des tailles de particule larges et des surfaces spécifiques faibles ($< 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), du fait de l'étape de calcination post-synthèse nécessaire à la cristallisation de la phase désirée. Ces propriétés texturales peu attractives pénalisent l'activité catalytique de ces matériaux, et limitent leur utilisation en catalyse hétérogène.

L'activité catalytique pour les réactions d'oxydation est intimement liée aux propriétés redox et à la mobilité de l'oxygène de la structure cristalline. Cette propriété est contrôlée dans les hexaaluminates par la nature et la concentration du métal de transition, M^{n+} , inséré dans la structure. La nature du cation A^{y+} peut également influencer la réductibilité du métal de transition. Ainsi, afin de modifier les propriétés redox des hexaaluminates et augmenter leur activité catalytique, la substitution partielle du cation A et du cation M de la structure est une voie efficace. Cependant, la flexibilité de cette approche reste limitée puisque la substitution de Al^{3+} par le cation M^{n+} ne peut être que partielle au risque de conduire à des ségrégations de phases (cas de la substitution par le manganèse, étudiée dans le cadre de ce travail), ou bien à une diminution de la résistance au frittage (cas de la substitution complète de Al^{3+} par Fe^{3+}). Dans la littérature, l'insertion ou la dispersion d'un métal noble a également été envisagée pour améliorer les propriétés catalytiques. Cependant, les propriétés morphologiques, lorsque les matériaux sont préparés par voies classiques, limitent les effets de synergie entre le métal noble et le support du fait des dispersions peu élevées obtenues. Récemment, le développement de la synthèse par microémulsion inverse a permis de mettre en évidence le potentiel de ces matériaux, sous réserve que les propriétés texturales soient améliorées significativement. Des oxydes de haute surface spécifique, et dont l'activité catalytique est significativement améliorée, ont été obtenus. L'exploitation des propriétés des hexaaluminates pour des réactions catalytiques à plus basse température devient alors possible.

Ainsi, dépendamment de la méthode de synthèse et de la composition chimique des hexaaluminates, des différences en termes de propriétés morphologiques, propriétés redox et mobilité d'oxygène, et activité catalytique peuvent être observées. Cependant, il n'existe pas de relations établies entre l'évolution de ces différentes caractéristiques et l'activité catalytique.

Ce projet de Doctorat s'inscrit dans une démarche de rationalisation des propriétés catalytiques des solides de type hexaaluminate. La synthèse des matériaux hexaaluminates nanocristallins, présentant des surfaces spécifiques élevées, est développée pour la catalyse d'oxydation à haute et basse température. Ce développement est effectué par un procédé de synthèse innovant par broyage mécanique, et des mesures cinétiques de la mobilité d'oxygène et de la réductibilité de la structure sont utilisées pour caractériser les propriétés intrinsèques de ces matériaux. Les évolutions d'activités catalytiques, pour différentes réactions d'oxydation, sont corrélées aux évolutions des paramètres morphologiques, cristallographiques et redox.

Chapitre 3. Partie Expérimentale

Ce chapitre présente les détails expérimentaux relatifs à la préparation et à la caractérisation des hexaaluminates. La première partie est consacrée à la description du mode de synthèse développé dans le cadre de mon doctorat. La seconde partie traite des techniques de caractérisation utilisée pour l'évaluation des propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés. La dernière partie est quant à elle consacrée à la mesure de l'activité catalytique des différents matériaux préparés.

3.1. Préparation des hexaaluminates nanocristallines par broyage réactif

Matériaux de départ - solide microcristallin

La synthèse des hexaaluminates a été effectuée à partir des oxydes simples par méthode céramique. Les précurseurs de départ ont été sujets à un mélange mécanique afin d'obtenir un précurseur homogène. Ce précurseur est ensuite calciné à 1500 °C pendant 5h.

Broyage mécanique à haute énergie – solide nanocristallin dense

Le broyage mécanique à haute énergie a été conduit dans un broyeur de type SPEX. 5 grammes de poudre sont chargés dans un réacteur en carbure de tungstène de 50 ml, contenant trois billes du même matériau et d'un diamètre de 11 mm. Le réacteur est ensuite scellé sous air. Le broyage est effectué par cycles d'une durée de 60 minutes alternés de 10 minutes de pause. La vitesse de broyage est fixée à 1100 cycles par minutes. Ces paramètres étant fixes pendant toute la durée du broyage, la quantité d'énergie transférée aux matériaux ne dépend alors que du temps de broyage. L'évolution des caractéristiques structurales et texturales est étudiée en fonction du temps de broyage, afin d'optimiser les paramètres de cette étape.

Broyage mécanique à basse énergie – solide nanocristallin haute surface

La seconde étape de broyage est effectuée dans un broyeur de type attriteur, constitué d'une enceinte stationnaire, dans laquelle un axe central équipé de barres verticales entraîne la rotation des billes dans l'enceinte à une vitesse de 250 rpm. L'objectif de cette seconde étape de broyage est la desagglomération des nanoparticules obtenues lors de la première étape. La seconde étape de broyage est effectuée à plus basse énergie, afin de minimiser l'impact de cette étape sur la structure des cristaux obtenus. Dans cette étape, le rapport masse de poudre/masse de bille a été fixé à 60/1200.

3.2. Caractérisation des hexaaluminates

3.2.1. Caractérisation physique

Les hexaaluminates obtenus à chaque étape de la synthèse ont été caractérisés par différentes techniques ce qui permet de déterminer les différentes phases obtenues, les compositions chimiques de surface et du réseau, les tailles des particules et les propriétés texturales.

3.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristallographique des matériaux préparés est déterminée par diffraction des rayons X. L'identification des phases cristallines présentes se fait à partir de la base de données JCPDS "Joint Committee of Powder Diffraction Standards". La taille des particules a été évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction.

Principe

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) connue sur un échantillon cristallisé. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$$

avec : d_{hkl} , distance réticulaire

θ , angle de Bragg (rad)

λ , longueur d'onde du faisceau incident (Å), dans notre cas, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$

n , ordre des raies.

Conditions d'analyses

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D5005 utilisant une source $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) comme source de rayons X. Les diffractogrammes ont été enregistrés pour 2θ compris entre 10° et 80° par pas de 0.04° et avec un temps d'acquisition de 2 s par pas.

Détermination des tailles des particules

Le calcul des tailles moyennes des cristallites est effectué en utilisant la relation de Debye Scherrer :

$$d = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos\theta}$$

d , taille moyenne des cristallites (Å).

λ , longueur d'onde du rayonnement ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

k , constante de Debye Scherrer.

θ , angle de Bragg (en degré).

β , largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage (en radian)

$$\sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{app}^2}$$

La valeur β_{app} est obtenue après une analyse dans les mêmes conditions d'une poudre étalon de LaB_6 , la largeur intégrale obtenue pour chaque pic correspond à la largeur instrumentale.

3.3.2.2. Adsorption – désorption d'azote

Les propriétés physiques des échantillons ont été mesurées par physisorption d'azote. Cette méthode permet de mesurer la surface spécifique (méthode B.E.T), ainsi que la taille des pores (méthode B.J.H) et le volume poreux.

Principe

Le principe de cette méthode consiste à adsorber une monocouche d'azote à la surface du solide. La température d'adsorption est la température de l'azote liquide, soit $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. La mesure se fait donc aux faibles valeurs de pression relative ($P/P_0 < 0.2$). La surface spécifique est déterminée à partir de la partie linéaire de la courbe B.E.T (Brunauer Emmett Teller) :

$$\frac{P}{W(P_0 - P)} = \frac{1}{CW_m} + \frac{C - 1}{CW_m} \times \frac{P}{P_0}$$

Avec : W , masse adsorbée

W_m , masse d'une monocouche adsorbée

P , pression de l'adsorbat

P_0 , pression d'équilibre liquide-vapeur de l'adsorbat à la température de l'isotherme

C , constante B.E.T., liée à l'énergie d'adsorption de la première couche

Les valeurs de W_m et C , déterminées à partir de l'équation précédente, ainsi que la valeur de la surface utile d'une molécule d'azote (en général $16,2\text{ \AA}^2$), permettent de calculer la surface de l'échantillon.

Conditions d'analyse

Une masse connue d'échantillon est dégazée à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant au moins 5 h. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote est collectée à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ sur un appareil TRISTAR de MICROMERITICS.

3.3.2.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

Principe

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons. Lorsque ces derniers arrivent à la surface de l'échantillon et pénètrent dans la matière, les phénomènes suivants se produisent :

- diffusion des électrons incidents,
- diffusion d'électrons,
- diffraction des électrons.

L'image est alors obtenue grâce aux électrons transmis et diffractés. En effet, les électrons absorbés déterminent le contraste d'amplitude de l'image, les électrons ralentis déterminent le contraste de phase de l'image et les électrons diffractés déterminent la structure fine de l'image.

Conditions d'analyses

Les échantillons ont été analysés sur un appareil JEOL 2100. Les électrons proviennent d'une source LaB₆ et sont accélérés à 200 kV. Avant analyse, les échantillons sont inclus dans une résine, puis coupés (épaisseur de coupe de l'ordre du micron par ultramicrotomie).

Détecteur de rayons X (EDS)

L'interaction des électrons avec la matière produit des rayons X dont l'intensité et le niveau énergétique sont en rapport avec la composition élémentaire de l'échantillon. A l'aide d'un détecteur de rayons X, un spectre d'émission de photons X est obtenu. Celui-ci peut être analysé et ainsi permettre une analyse semi-quantitative de l'échantillon.

3.3.2.4. Analyse de la composition chimique des hexaaluminates (globales et de surface)

Analyse élémentaire (ICP-OES)

Principe

Les atomes de la solution sont excités thermiquement par plasma et les atomes présents dans la solution émettent des photons. La fréquence des photons étant caractéristique de la transition de l'élément excité, et la quantité de photons proportionnelle au nombre d'atomes, un spectre quantitatif contenant les raies des atomes constituant l'échantillon est obtenu.

Conditions d'analyses

Une masse d'échantillon connue est dissoute dans mélange d'acide HCl, HF, HNO₃ dilué. Le mélange est agité à 60 °C pendant une nuit pour assurer une dissolution complète du solide avant analyse.

Spectroscopie des photoélectrons X (SPX)

La composition chimique de la surface a été mesurée par analyse SPX qui permet d'obtenir une estimation des éléments de surface ainsi que l'état de valence des ions détectés.

Principe

La technique est basée sur l'irradiation sous vide de l'échantillon par des rayons X d'énergie connue. L'irradiation provoque l'émission d'électrons des atomes de la surface ou proche de la surface. L'énergie cinétique des électrons émis (E_k) est obtenue par l'équation suivante :

$$E_k = h\nu - E_b\phi$$

Avec $h\nu$, énergie du photon incident
 E_b , énergie de liaison relative au niveau de Fermi
 ϕ , fonction travail de l'échantillon

Condition d'analyse

Le spectromètre est un système Axis-Ultra de Kratos (UK). Les spectres ont été enregistrés avec la source Al monochromatique à une puissance de 300 watts. Le faisceau de rayons X monochromatique est incident à 60 degré par rapport à la normale au fond de la coupe; l'analyse des photoélectrons se fait à un angle moyen de 0 degré par rapport à la normale. Les spectres de survol servant à déterminer la composition élémentaire ont été enregistrés avec une énergie de passage dans l'analyseur de 160 eV. Ce spectromètre est installé dans un système à vide dont la pression de base est d'environ 5×10^{-10} Torr. La correction de charge a été effectuée sur le signal C1s du carbone positionné à 285.02 eV.

3.2.2. Caractérisation Redox des hexaaluminates

3.2.2.1. Réduction en température programmé (RTP)

La réduction en température programmée est réalisée sur un appareil automatisé Micromeritics. L'échantillon est calciné à 700°C (rampe de température de 10°C min⁻¹) pendant 1 h sous O₂ (30 ml min⁻¹). Le catalyseur est refroidi à température ambiante sous le même flux gazeux, puis purgé sous argon (30 ml min⁻¹) pendant 30 minutes. La RTP est effectuée de 25°C à 1000°C (5°C min⁻¹) sous un flux contenant 1 vol.% H₂ dans l'argon (30 ml min⁻¹). La consommation d'hydrogène est quantifiée par un TCD connecté en ligne à la sortie du réacteur.

3.2.2.2. Désorption d'oxygène en température programmé (TPD – O₂)

La désorption d'oxygène en température programmée (TPD – O₂) est réalisée sur un appareil automatisé de chez Micromeritics. L'échantillon est calciné à 700 °C (rampe de température de 10 °C min⁻¹) pendant 2 h sous 1 vol.% O₂ dans de l'hélium (30 ml min⁻¹). Le catalyseur est refroidi à température ambiante sous le même flux gazeux, puis est balayé sous He (30 ml min⁻¹) pendant 30 minutes. Enfin, la désorption en température programmée est effectuée de 50 °C à 1000 °C (5 °C min⁻¹) sous He. La désorption de l'oxygène est suivie par un spectromètre de masse connecté en ligne à la sortie du réacteur.

3.2.3. Echange isotopique d'oxygène (EIO)

L'échange isotopique est une méthode qui permet d'accéder à la vitesse d'activation d'une molécule marquée en interaction avec la surface d'un solide (catalyseur). La réaction entre la molécule marquée et l'oxyde est en général régie par les mécanismes suivant :

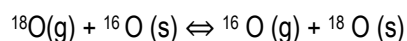
- Adsorption et dissociation des molécules parentes marquées avec formation d'adsorbat sur la surface du solide.
- Echange des adsorbats formés avec les espèces présentes sur la surface ou dans le réseau.
- Désorption des espèces formées.

L'évolution des concentrations des molécules parentes et de celles formées en fonction des paramètres de réaction (temps d'échange, température et pression partielle) permet le calcul des coefficients de diffusion de surface et de réseau, du nombre d'atome échangeable ainsi que du taux d'échange.

L'utilisation de $^{18}\text{O}_2$ comme molécule marquée permet donc l'étude mécanistique de la mobilité de l'oxygène dans les oxydes. Ainsi, un parallèle entre les vitesses d'échange et la réactivité d'un solide pour l'oxydation de certaines molécules peut être effectué.

Principe :

La réaction d'échange peut être décrite par l'équation suivante :

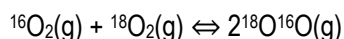


Avec (g), gaz
(s), solide

Cependant deux réactions différentes peuvent être utilisées pour l'étude des propriétés des oxygènes du solide : l'homo-échange et l'hétéro-échange.

Réaction d'équilibrage ou homo-échange

Le mécanisme consiste en un processus d'adsorption dissociative d'une molécule de dioxygène de la phase gazeuse à la surface du catalyseur et ne nécessite pas de participation des atomes d'oxygène du solide. Les fractions en ^{18}O et ^{16}O dans la phase gazeuse restent constantes, puisque un mélange équimolaire de $^{18}\text{O}_2$ et $^{16}\text{O}_2$ est initialement introduit dans le réacteur. Cette réaction peut être décrite de la manière suivante:



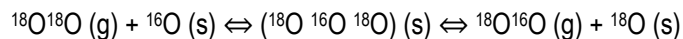
L'homo-échange débute dès les faibles températures et est sensible à la concentration en lacunes anionique sur la surface des oxydes. Cette réaction permet une caractérisation précise de l'état et de la réactivité de la surface du matériau.

Hétéro-échange

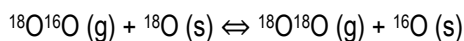
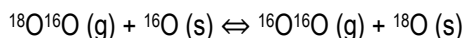
Contrairement à la réaction précédente, l'hétéro-échange implique la participation d'un ou de plusieurs atomes d'oxygènes du solide. Deux mécanismes sont différenciés :

Hétéro-échange simple

Une molécule adsorbée peut échanger un de ses atomes d'oxygène avec un atome du solide : il s'agit d'un échange simple. Dans ce cas, la formation d'un complexe triatomique qui se dissocie ensuite, permet la désorption d'une molécule d'O₂ échangée :



De plus, deux autres réactions d'échange simple peuvent avoir lieu :



Hétéro-échange complexe

Cette réaction implique un échange simultané de deux atomes d'oxygène de la phase gazeuse avec deux atomes d'oxygène du solide :



Montage

Les mesures d'activité en échange et en équilibrage sont effectuées dans un réacteur à recirculation avec analyse en continue de la phase gazeuse par spectrométrie de masse. Le dispositif expérimental utilisé (Figure 3.1) est constitué de trois parties : le système de distribution des gaz, l'enceinte réactionnelle et le système d'analyse (spectromètre de masse). L'alimentation de l'enceinte réactionnelle par les gaz est régulée par l'intermédiaire de vannes SVT (mecaverre) à soufflet inox équipé de joint viton sans graisse. Les solides à étudier sont introduits dans un réacteur en quartz entre deux bouchons de laine de quartz. Un ensemble de vannes SVT permet d'imposer le sens de circulation des gaz et d'isoler le réacteur. Le réacteur est chauffé par un four tubulaire et la température de la réaction d'échange est contrôlée à l'aide d'un thermocouple fixé dans le réacteur au niveau du lit catalytique. L'évolution des pressions partielles des trois isotopomères (masses 32 (¹⁶O₂), 34 (¹⁶O ¹⁸O) et 36 (¹⁸O₂) et 44 (C¹⁶O₂)) ainsi que le courant pour la masse 28 (N₂) pour détecter les fuites possibles sont enregistrés sur un spectromètre de masse quadripolaire de chez BALZERS (QMS 420). La pression de fuite dans la chambre d'ionisation est régulée à 10⁻⁶ mbar par une thermo-vanne afin de réduire la variation de pression dans l'enceinte réactionnelle au cours de la mesure.

Conditions d'analyse

Pour la réaction d'échange, 20 mg de catalyseur sont placés dans le réacteur tubulaire. Le catalyseur est activé sous ¹⁶O₂ pur (20 ml min⁻¹, rampe = 5 °C min⁻¹) jusqu'à la température d'échange. Après stabilisation

de la température, le réacteur est évacué sous vide pendant 30 min et une pression de 65 mbar de $^{18}\text{O}_2$ est introduite dans le système. La réaction d'échange est effectuée dans des conditions isothermes à des températures généralement comprises entre 300 °C et 700 °C.

Les réactions d'équilibrage se déroulent dans les mêmes conditions que les réactions d'échange. Cependant la réaction d'équilibrage est conduite sous une atmosphère constituée d'un mélange équimolaire de $^{18}\text{O}_2$ et de $^{16}\text{O}_2$.

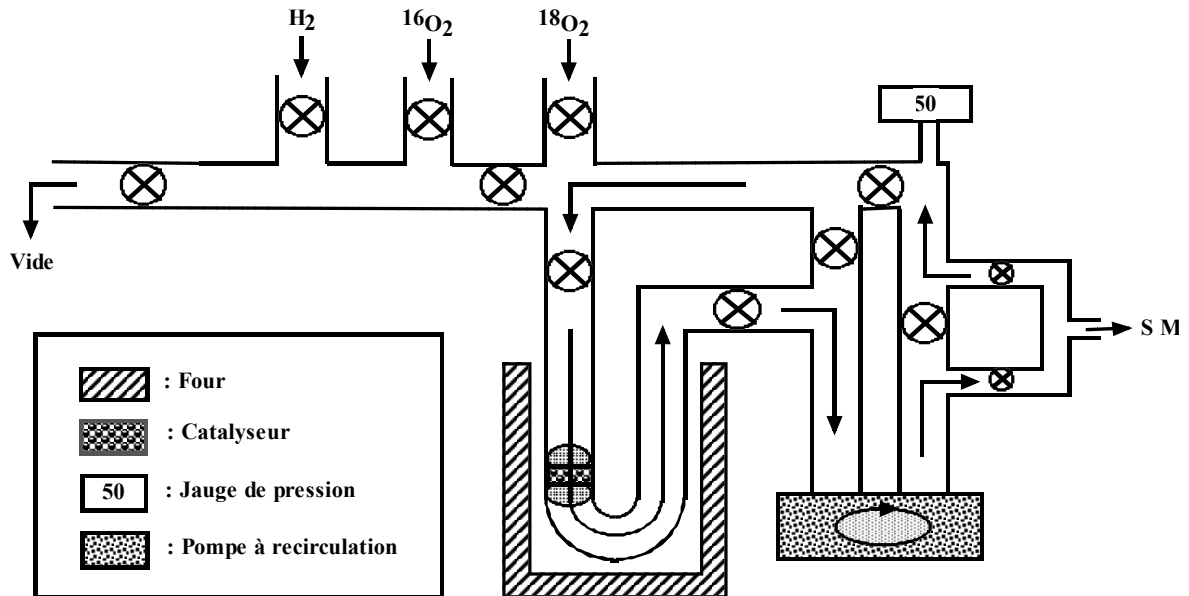


Figure 2.1 Schéma du réacteur à recirculation

Exploitation des résultats d'échange

La vitesse d'échange V_{ex} se détermine à partir du bilan sur les atomes de ^{18}O :

$$-N_g \cdot \frac{d\alpha_g^t}{dt} = -N_s \cdot \frac{d\alpha_s^t}{dt}$$

Vitesse de disparition des atomes ^{18}O en phase gazeuse = Vitesse d'échange avec la surface de l'oxyde

La vitesse d'échange peut donc s'écrire :

$$V_{\text{ex}} = -N_g \cdot \frac{d\alpha_g^t}{dt}$$

Avec :

$$\alpha_g^t = \frac{P_{18O_2}^t + \frac{1}{2}P_{18O16O}^t}{P_{18O_2}^t + P_{18O16O}^t + P_{16O_2}^t}$$

$$N_g = \frac{N_A P_T}{R} \left(\frac{V_r}{T_r} + \frac{V_c}{T_c} \right)$$

et :

$$P_i^t = \frac{I_i^t}{I_{18O_2}^t + I_{18O16O}^t + I_{16O_2}^t} \times P_0$$

La vitesse d'échange, V_{ex} , exprimée en $at.g^{-1}.s^{-1}$, sera donc calculée par la relation suivante :

$$V_{ex} = \frac{N_A P_T}{R} \left(\frac{V_r}{T_r} + \frac{V_c}{T_c} \right) \left(2 \frac{dP_{36}^0}{dt} + \frac{dP_{34}^0}{dt} \right)$$

La quantité d'atomes d'oxygène échangée, N_e^t , (en $at.nm^{-2}$), est calculée à chaque instant t de la réaction à partir du nombre d'atomes ^{18}O disparu de la phase gazeuse:

$$N_e^t = (\alpha_g^0 - \alpha_g^t) N_g \frac{1}{S}$$

La nomenclature suivante sera utilisée par la suite :

$I_{18O_2}^t, I_{18O16O}^t, I_{16O_2}^t$: Intensités des signaux caractéristiques des espèces $^{18}O_2$, $^{18}O^{16}O$ et $^{16}O_2$ à chaque instant t

$P_{18O_2}^t, P_{18O16O}^t, P_{16O_2}^t$: Pressions partielles en $^{18}O_2$, $^{18}O^{16}O$ et $^{16}O_2$ à l'instant t (mbar)

P_0^t : Pression totale dans l'enceinte réactionnelle (mbar) à l'instant t

α_g^t, α_g^0 : Fraction atomique de ^{18}O dans la phase gazeuse, sur le métal et sur l'oxyde à l'instant t

N_g : Nombre d'atomes d'oxygène dans la phase gazeuse

N_s : Nombre d'atomes de ^{16}O échangeable à la surface de l'oxyde

V_r, V_c : Volumes du réacteur (r) et de l'enceinte réactionnelle hors réacteur (c)

T_r, T_c : Températures du réacteur et de l'enceinte réactionnelle (en K)

N_a : Nombre d'Avogadro

R : Constante des gaz parfaits (= $8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$)

S : Surface développée par l'échantillon (m^2)

m : Masse de l'échantillon (g)
 V_{ex} : Vitesse d'échange
 N_e^t : Nombre d'atomes d'oxygène échangé à chaque instant t

3.3. Réactions catalytiques modèles

L'évaluation des propriétés redox des matériaux permet de prédire leur activité pour les réactions d'oxydation. Cependant, la corrélation entre activité catalytique et propriété redox suppose une connaissance préalable du mécanisme réactionnel des réactions étudiées. L'étude de l'impact des propriétés redox sur l'activité catalytique des hexaaluminates va être étudiée sur deux réactions modèles :

- Oxydation totale de CO
- Oxydation totale du CH₄

Ces deux réactions sont sélectionnées sur la base des mécanismes d'oxydation différents pour ces deux molécules modèles. Les espèces oxygénées intervenant dans chaque réaction sont supposées être différentes (oxygènes chimisorbés à la surface du catalyseur ou oxygènes du réseau). L'oxydation totale du CO se déroule selon un mécanisme dit suprafacial, pour lequel l'étape cinétiquement limitante est la réaction de surface entre l'oxygène adsorbé dissociativement et le CO adsorbé. Le mécanisme d'oxydation du méthane quant à lui dépend de la température de la réaction. En effet, à basse température, l'oxydation semble procéder selon un mécanisme de type Rideal – Eley. La réaction se déroule entre un oxygène adsorbé et une molécule de CH₄ gazeuse. A haute température, le mécanisme d'oxydation est décrit comme intrafaciale, de type Mars-Van and Krevelen. Le mécanisme suppose l'intervention des oxygènes de réseau dans la réaction de l'oxydation. L'incorporation de l'oxygène dans le réseau à travers une succession de cycle de ré-oxydation des centres réduits, devient l'étape cinétiquement limitante.

3.3.1. Mesure de l'activité catalytique

L'activité catalytique des hexaaluminates pour l'oxydation de CO et du CH₄ a été évaluée avec le montage présenté dans la Figure 3.2. Le montage est composé de trois parties : (1) dispositif d'alimentation en réactifs, (2) enceinte réactionnelle et (3) analyse des produits. L'alimentation des gaz (N₂, CO, CO₂ et O₂) est assurée par quatre débitmètres massiques (Brooks 5850TR). Le système mis en place permet de réguler les débits de gaz à différentes valeurs, ce qui permet de varier les vitesses spatiales horaires.

La réaction est effectuée dans un réacteur tubulaire de quartz. La température de réaction est contrôlée par un thermocouple fixé sur le réacteur au niveau du lit catalytique.

L'analyse des produits s'effectue en ligne. Les gaz de réaction passent préalablement par un condenseur à -2 °C afin de piéger l'eau formée. Ensuite, les gaz sont analysés en ligne à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse de type Varian CP 3800, équipé d'un système d'analyse par TCD et par FID. Le TCD permet l'analyse de N₂, O₂, CO et CO₂ après séparation sur trois colonnes, deux Porapack Q (1m × 1/8", 60-80 mesh) et un Tamis 13x (1m × 1/8", 45-60 mesh). Le FID permet la quantification du CH₄ après séparation sur une colonne capillaire Pona (100m).

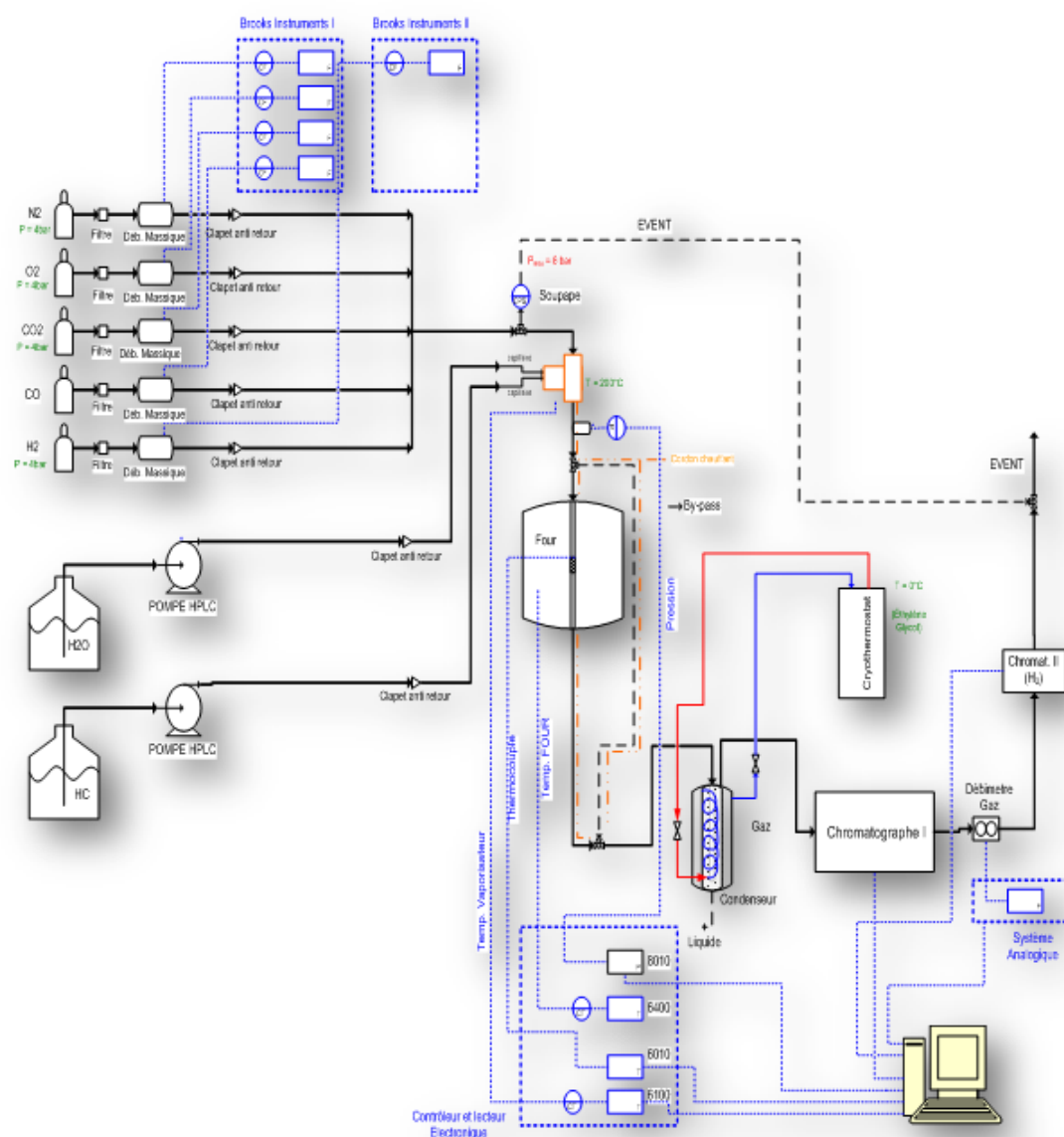


Figure 2.2 Schéma du pilote utilisé pour les réactions d'oxydation.

3.3.2. Conditions d'analyse

Oxydation de CO

75 mg de catalyseur sont chargés dans un réacteur en quartz. Avant chaque réaction, le catalyseur est prétraité pendant 2 h à 400 °C sous 20 vol.% O₂ dans N₂ (débit total de 100 mL min⁻¹). Les catalyseurs sont ensuite purgés sous azote pendant 10 min. Le test catalytique est effectué sous un flux réactionnel (60 mL min⁻¹) constitué de 5 vol.% CO - 20 vol.% O₂ dans N₂. Les mesures de conversion sont effectuées en régime

stationnaire, après une période de stabilisation de 30 min à la température de réaction. Après mesure de la conversion, la température est abaissée de 400°C jusqu'à la température de zéro conversion.

Oxydation de CH₄

300 mg de catalyseur sont chargés dans un réacteur en quartz. Avant chaque réaction, le catalyseur est prétraité pendant 2 h à 700 °C sous 20 vol.% O₂ dans N₂ avec un débit total de 100 mL min⁻¹. Le réacteur est ensuite purgé sous azote pendant 10 min. Le test catalytique a été effectué sous un flux réactionnel de 60 mL min⁻¹ constitué de 0.5 vol.% CH₄ – 20 vol.% O₂ en N₂. La mesure de l'activité catalytique a été effectuée en régime stationnaire, après une période de stabilisation de 30 min. La température de la réaction a été abaissée de 700 °C jusqu'à la température de zéro conversion.

Chapitre 4. Potentiel du broyage réactif pour la synthèse des hexaaluminates

4.1. Résumé

Les oxydes mixtes de type hexaaluminate sont des matériaux qui suscitent un intérêt certain pour les réactions catalytiques, et en particulier pour les applications à haute température (> 600 °C). Cependant, l'analyse des données bibliographiques concernant les hexaaluminates montre que ces matériaux présentent généralement des activités limitées, notamment des températures d'amorçage assez élevées par rapport aux catalyseurs classiques à base de métaux nobles supportés. Ce manque de réactivité est principalement relié à la surface spécifique limitée et à la réductibilité réduite de ces matériaux. La revue de la littérature, présentée au chapitre II, met en avant la dépendance des propriétés texturales et structurales, et donc des propriétés catalytiques, des hexaaluminates avec la méthode de synthèse utilisée. Le processus général adopté jusqu'à maintenant pour la préparation des hexaaluminates consiste dans un premier temps à préparer un mélange intime de précurseurs, par des voies de synthèse en solution. Une fois un solide amorphe obtenu, une étape de calcination à haute température, afin de cristalliser la phase hexaaluminate, est effectuée. Cependant, l'homogénéité des composés amorphes obtenus directement après synthèse reste très limitée. Ce manque d'homogénéité conduit à une température de cristallisation élevée (≥ 1050 °C). Les surfaces développées par les hexaaluminates préparés ainsi par les voies classiques excèdent rarement $10\text{-}20\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, ce qui pénalise l'activité catalytique.

L'objectif de ce chapitre est de développer une nouvelle approche dite "top down" par broyage réactif pour la préparation des hexaaluminates. Le procédé de synthèse consiste à produire dans un premier temps un matériau classique microstructuré comme précurseur, préparé par voie céramique. Ce solide microstructuré est ensuite sujet à des déformations mécaniques à très haute énergie, conduisant ainsi à un fractionnement du matériau jusqu'à obtention d'un matériau nanostructuré. Ainsi la séparation de la phase de cristallisation à haute température, responsable du frittage excessif du solide, de la phase de réduction des tailles des particules par broyage réactif, permet de contourner les limitations des méthodes de synthèse classiques.

Les paramètres opératoires du broyage réactif ont été optimisés dans le cadre de cette étude, afin d'obtenir des hexaaluminates nanocristallines. La procédure de synthèse, schématisée en Figure 4.1, consiste donc en trois étapes successives :

- Synthèse des matériaux parents par voie céramique : étape de pré-broyage, suivie d'un traitement thermique à 1500°C pendant 5 h.

- Réduction des tailles de particule par broyage à haute énergie (HEBM), pendant 3 h. Des matériaux nanocristallins hautement agglomérés sont ainsi obtenus. Ces derniers présentent néanmoins des surfaces spécifiques faibles.
- Désagglomération des matériaux par broyage à basse énergie (LEBM), pendant 15 mn. Une augmentation significative des surfaces spécifiques est alors observée lors de cette étape.

Le procédé développé a permis la préparation d'hexaaluminates de composition $BaM_xAl_{12-x}O_{19-5}$, présentant de faibles tailles de cristaux (~ 20 nm), et des aires spécifiques élevées ($S > 70$ m² g⁻¹). Ces surfaces sont parmi les plus élevées rapportées dans la littérature, et concurrencent directement celles obtenues par microémulsion inverse couplée à des procédés de séchage non conventionnels. La simplicité du procédé et sa souplesse a permis de produire une variété de matériaux substitués par différents métaux de transition, et même dopés par le palladium. Ces derniers sont décrits dans la littérature comme d'excellents candidats pour les réactions d'oxydation à basse et à haute température. Dans cette étude, il est clairement démontré que ces matériaux nanocristallins présentant de hautes surfaces spécifiques présentent des activités catalytiques significativement plus élevées que les activités obtenues sur un matériau microcristallin.

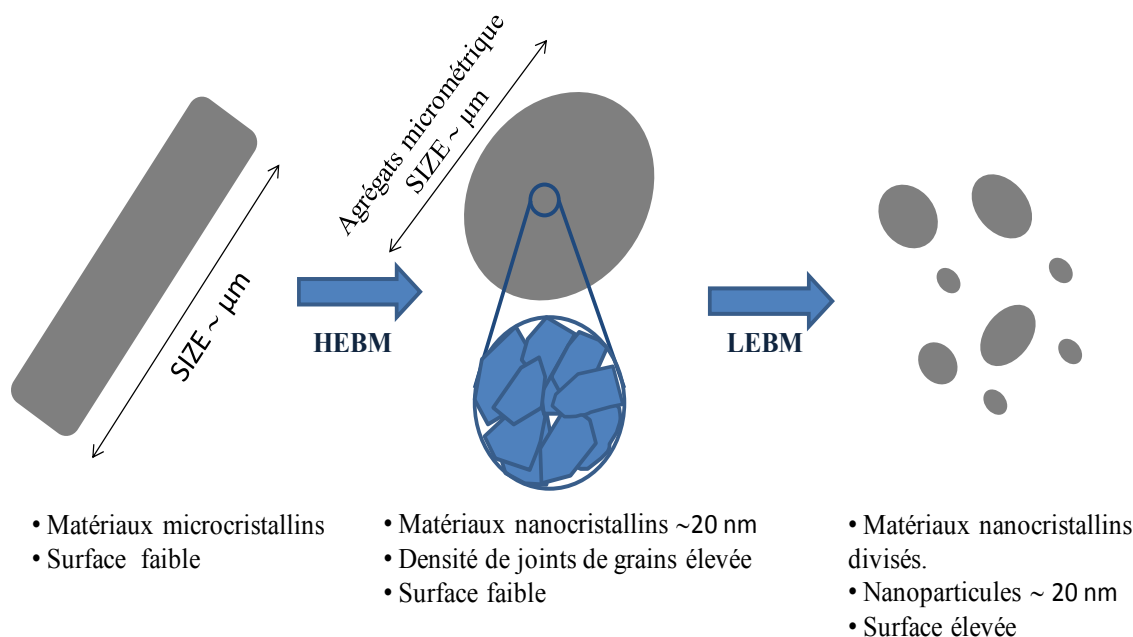


Figure 3.1 Schéma du mode de synthèse adopté pour la préparation de $BaAl_{12}O_{19-5}$

4.2. Article

Title: Solvent free synthesis of nanocrystalline hexaaluminate-type mixed oxides with high specific surface areas for CO oxidation reaction

Auteurs : Said Laassiri, Daniel Duprez, Sébastien Royer and Houshang Alamdari

Journal : *Catalysis Science & Technology*

Volume : 1

Issue : 7

Pages: 1124-1127

DOI : 10.1039/C1CY00211B

Abstract. Nanocrystalline hexaaluminate-type mixed oxides having crystallite sizes around 20 nm and high surface areas ($> 77 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) were synthesized using an original mechanosynthesis technique. These nanocrystalline materials were evidenced to be highly active heterogeneous catalysts compared to the conventional parent materials.

Nanoparticles have attracted great interests in many fields of research including physics, chemistry, biology, etc...[12, 89] In heterogeneous catalysis, synthesis of nanostructured metals or oxides / mixed-oxides is of crucial importance, due to the large surface areas and high proportions of accessible surface atoms generated over nanoparticles, leading to largely improved reactivity [90]. In addition, the chemical or surface properties below a critical size could show a non linear evolution with crystallite size ("nano effect") [13]. Mixed-oxides, amongst perovskites and spinels, containing at least one reducible cation inserted in a defined crystalline structure, are evidenced to exhibit high activity for redox heterogeneous reactions (VOC and NO_x remediation, reforming, selective oxidation...) [91-93]. Indeed, mixed-oxides can be produced over a wide range of compositions offering different surface and chemical properties which make them suitable for various catalytic applications. However, high temperature treatments are usually required for crystallization. These treatments result in crystal growth and inevitable surface reduction that provides a fine limited accessible surface for catalytic reactions. The synthesis of perovskites and hexaaluminates are representative examples of the difficulty to maintain limited crystal size and high surface area, due to the high calcination temperature required to complete their crystallization ($> 600^\circ\text{C}$ for perovskite, $> 1100^\circ\text{C}$ for hexaaluminate). Consequently, surface areas rarely exceed $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ after thermal treatment. During the past 20 years, numerous procedures have been proposed to achieve nanocrystalline mixed-oxide structure crystallization. Among several processes, only the microemulsion process was efficient to achieve very high surface areas for hexaaluminate structures ($\sim 100\text{-}160 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, compared to $< 20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ classically obtained), leading to high catalytic activities [48, 50, 94]. Such high surface areas are obtained only when freeze-drying or supercritical drying procedures are used, while lower surface areas are obtained using conventional drying processes. In addition, the control of the synthesis emulsion media is quite difficult, and the amount of material produced by this route remains limited [54]. At these surfaces, high catalytic activities can be obtained over hexaaluminate type materials, as evidenced by Zazur et Ying in the case of methane combustion [17]. Nevertheless, the use of hexaaluminate in heterogeneous catalysis remains really limited compared to other mixed-oxide structures such as perovskites and spinels. In fact, the limited use of hexaaluminate (mainly for methane combustion [16, 95, 96], methane reforming [84], and recently for space propulsion [44]) may be related to their low surface areas.

In this work, a new and simple route for the synthesis of nanocrystalline hexaaluminate ($\sim 20 \text{ nm}$ crystal size) with high surface area is presented. The synthesis route (activated reactive synthesis, ARS) is a combination of two grinding processes, high energy and low energy ball milling. The high energy ball

milling causes a significant crystallite size reduction. Although the mean crystallite size is reduced down to 20 nm, the resulting material is highly agglomerated with very high amount of grain boundaries. A second milling process with lower energy is therefore performed to deagglomerate the nanostructured material and to develop high specific surface areas. This route has been previously reported to be efficient for the synthesis of nanocrystalline perovskite-type materials with improved catalytic and gas sensing properties [44, 97]. Nevertheless, it is considerably easier to crystallize perovskite than hexaaluminate, and here we demonstrate the feasibility of nanostructuring high temperature crystalline phase. In addition, the scale up of the proposed process is easy, and a large amount of material could be synthesized without any requirement for expensive waste treatments and sophisticated process control as in the case of applying both microemulsion and freeze drying processes. Indeed, materials presented in this work are prepared in 60 g batches.

Barium hexaaluminate (BHa) nanomaterials were synthesized using the activated reactive synthesis (ARS) process. Micron-sized BHa, crystallized by solid state reaction at high temperature, was milled in a tungsten carbide (WC) crucible, sealed with a Viton O-ring under air and fixed on a laboratory high energy shaker (SPEX). Different milling times from 30 to 300 min, at an agitation speed of 1100 cycles per minute, were applied to study the evolution of the crystallite size during milling. The resulting powder was subjected to a second milling step at low energy, on a laboratory attritor operated at a rotation speed of 250 rpm, to deagglomerate nanocrystals and increase surface area. In addition, other formulations were prepared using the same process in which aluminium cation is substituted by Co over hexaferrite structure (characterization results given in SI file). The synthesized materials were characterized using XRD, TEM and N₂-sorption to evaluate the efficiency of the process to provide materials with high surface area while keeping its crystallinity. Catalytic activity of selected nanomaterials (containing Pd) was evaluated using the probe surface reaction of CO oxidation since it allows to finely characterizing the surface state of materials [95]. This point is especially important since it allows to conclude on the grinding effect on surface reactivity which can be altered by possible poisoning. All details concerning synthesis and characterization are given in SI file.

Structural evolution of the material during the applied milling process is followed by XRD, exemplified in Figure 4.1 for the BaAl₁₂O₁₉ material, while the effect of milling time on the structure and crystal size is presented in Figure S1 and S2. The SSR material exhibits only reflections of the Ba-β-Al₂O₃ as classically reported in the literature [64, 94]. Intense and sharp peaks are then observed [Figure 4.2(a)]. After the HEBM step, the material keeps its Ba-β-Al₂O₃ structure [Figure 4.2(b)], and no phase segregation or impurity formation can be observed. Nevertheless, the reflections are broadened, indicating a significant crystallite size reduction. The Scherrer equation applied to the (114) plan leads to the formation of crystals at a size below 27 nm no matter what the synthesized material will be (Table 4.1). This size of

the crystals is considerably smaller than the initial crystal size ($> 1\mu\text{m}$, as evaluated by TEM in our case, but classically obtained by SSR [95]). A supplementary LEBM step is evidenced to induce no modification of the structure, and as it is shown in Table 4.1, the same crystal sizes were obtained. Similar evolutions are also observed during the ball milling of the substituted HBa materials (Figure S3 and S4) and the hexaferrite material (Figure S5).

Table 4.1 Evolution of structural properties of some selected hexaaluminates at different steps of the process.

	Solid state reaction (SSR)		High energy ball mill (HEBM)		Low energy ball mill (LEBM)		T _{10%} (°C)		
	SSA ^a (m ² g ⁻¹)	D _{cryst} ^b (nm)	SSA (m ² g ⁻¹)	D _{cryst} (nm)	SSA (m ² g ⁻¹)	D _{cryst} (nm)	SSR	HEMB	LEMB
BaAl ₁₂ O ₁₉	2	>1μm	4	19	100	19	-	-	-
BaCoAl ₁₁ O ₁₉	1	>1μm	4	23	79	26	-	-	-
BaMnPd _{0.07} Al _{10.93} O ₁₉	1	>1μm	4	26	77	27	205	210	130

^a, SSA is the specific surface area evaluated using the BET model; ^b, D_{crystal} is the crystal domain size evaluated from the X-ray line broadening using the Scherrer equation; ^c, T_{10%} is the temperature at 10 % conversion of CO into CO₂

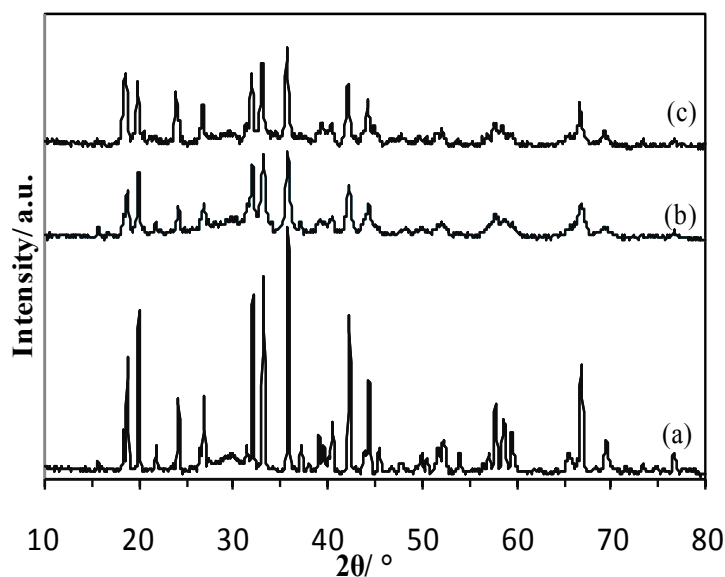


Figure 3.2 XRD patterns of BaAl₁₂O₁₉ at each step of the synthesis. BaAl₁₂O₁₉ after (a) SSR, (b) HEBM (180 min) and (c) HEBM (180 min) followed by LEBM (15 min).

Due to the large crystal size of the SSR materials, very low surface areas are measured for the three presented materials (always $\leq 2\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Table 4.1). These low surface areas are in agreement with those reported for materials synthesized at similar temperature ($4\text{-}6\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for BaAl₁₂O₁₉ synthesized at $1400\text{-}1600^\circ\text{C}$ ^{11a}). Despite of a considerable crystallite size reduction after the HEBM step, the specific surface

area remains low ($\sim 4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ whatever the solid, Table 4.1). These surface areas are then lower than those obtained using conventional sol-gel or precipitation routes (generally around $10\text{-}20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [9, 97]. Nevertheless, materials subjected to a supplementary LEBM step display very high surface areas (between $77 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for $\text{BaMnPd}_{0.07}\text{Al}_{10.93}\text{O}_{19}$ and $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, Table 4.1). Such high surface areas to our knowledge were only reported over similar solids using reverse microemulsion synthesis followed by non conventional drying process [48, 50, 94]. Reverse microemulsion is however more difficult to proceed than the simple procedure proposed in this work.

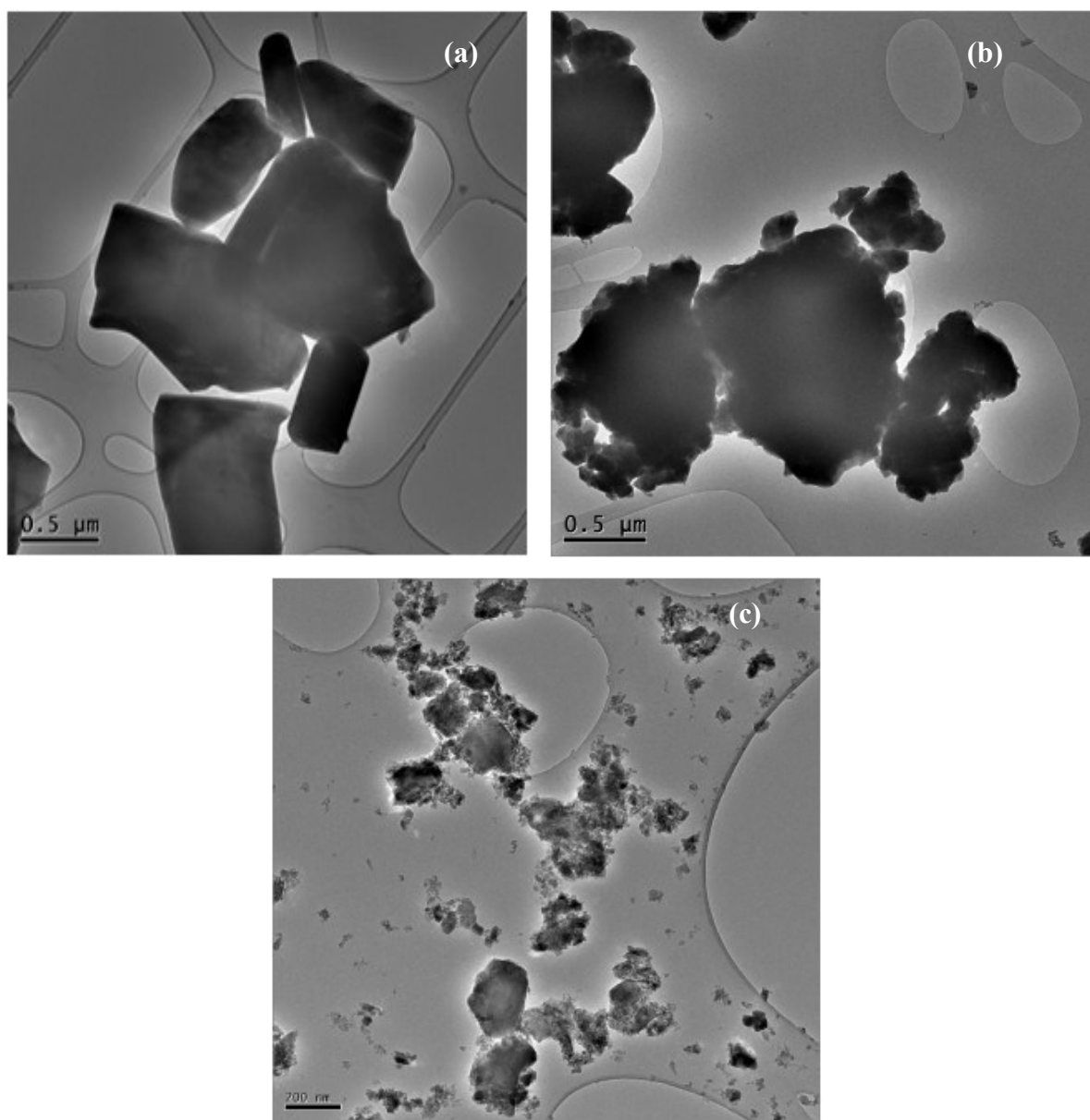


Figure 3.3 TEM micrographs of $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ at each step of the synthesis. $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ after (a) SSR, (b) HEBM (180 min) and (c) HEBM (180 min) followed by LEBM (15 min).

The evolutions of physical properties described below are easily correlated to the morphological evolution, as observed by microscopy. While large micrometric crystals are easily observed by SEM and TEM for the SSR material [Figure 4.3(a) and S6], completely modified morphology is observed after HEBM step [Figure 4.3(b) for low magnification TEM and S7 for TEM and SEM]. Indeed, dense aggregates of nanometric crystals are clearly evidenced. Then, the strong agglomeration of the nanoparticles explains why limited surface areas are measured. After the LEBM step, the crystal size remains unchanged (Table 4.1), but particles seem to deagglomerate [Figure 4.3(c) and S8], which can explain the development of higher surface areas that were measured (related to the limited crystal sizes). Then, morphological evolution at the micrometric (aggregates) and nanometric (crystal) scale can explain the large differences in physical properties.

Activity of materials containing palladium was evaluated for the CO oxidation reaction, a probe molecule allowing a fine characterization of the solid surfaces [92]. Materials having only transition metal in the structure present limited activity at low temperature, as verified comparing $\text{BaMnPd}_{0.07}\text{Al}_{10.93}\text{O}_{19}$ with $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ after SSR step. Adding palladium only has a limited effect on the activity, with higher activity at low temperature while complete conversion is obtained for the two materials at temperatures higher than 260°C (Figure 4.4). No important improvement in catalytic activity can be observed after the first milling step (HEBM), which is consistent with the limited increase in surface area and suggesting that the crystal size decrease does not induce any drastic decrease in surface site specific activity. However, an important increase in CO activity is clearly observed after the second milling step (LEBM) with a decrease of 10% CO conversion temperature of $\sim 80^{\circ}\text{C}$ (Table 4.1). Therefore, complete conversion over LEBM material is achieved only at 175°C (then 85°C lower than the low surface area materials, Figure 4.3). This increase in catalytic activity is consistent with the increase in surface area measured over the different materials, and is consistent with the suprafacial oxidation mechanism proposed for the CO oxidation reaction.⁶ Indeed, the low reaction temperatures for CO oxidation suggest only the participation of the catalyst surface, without participation of the oxygen from the bulk materials [98], that renders this reaction suitable for surface characterisation. Nevertheless, the participation of bulk oxygen to the reaction cannot be completely excluded over these systems on the basis of the results presented in this work. The activity evolution however confirms that the grinding process has no negative effect on the surface reactivity of the final materials. This is a crucial point since grinding could result in surface contamination originated from the grinder, a phenomenon which can result in slight inhibition of catalytic activity [47, 56]. Nevertheless, contamination can be limited by using tungsten carbide crucible for grinding, as in this study.

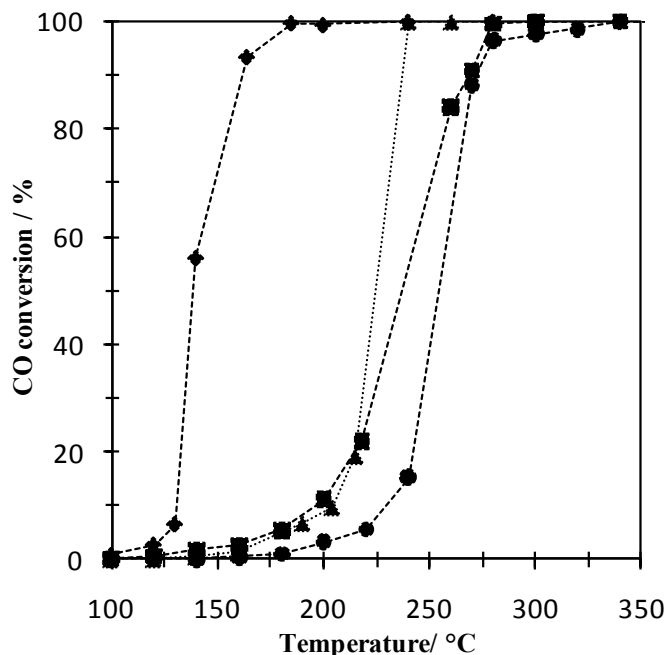


Figure 3.4 Catalytic activity for CO oxidation of BaMnPd_{0.07}Al_{10.93}O₁₉: (■) SSR; (▲) HEBM (180 min); (◆) LEBM. (●) BaMnAl₁₁O₁₉ SSR reference.

Conclusions

Nano- unsubstituted and substituted Ba-hexaaluminates with high surface areas (77-100 m²g⁻¹) were successfully prepared by the simple activated reactive synthesis process. This method provides a waste free and scaling up process to prepare nanomaterials that are difficult to obtain using classical soft chemical routes. The nanomaterials synthesized, presenting high surface areas, exhibit high catalytic activities. This simple method will allow the synthesis of new catalysts for a wide variety of redox reactions.

Notes

^a Department of Mining, Metallurgical and Materials Engineering, University Laval, Québec (QC), Canada, G1V 0A6. Fax: +1-418 656-5343; Tel: +1-418 656-7666; E-mail: houshang.alamdari@gmn.ulaval.ca

^b Université de Poitiers, LACCO UMR 6503 CNRS, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex - France.

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: [details of characterization procedures; supplementary characterization results]. See DOI: 10.1039/b000000x/

4.3. Informations supplémentaires

Solvent free synthesis of nanocrystalline hexaaluminate-type mixed oxides with high specific surface area for CO oxidation reaction

Said Laassiri,^{a,b} Daniel Duprez^b, Sébastien Royer^{a,b}, Houshang Alamdari^{*a}

^a *Department of Mining, Metallurgical and Materials Engineering, Université Laval, Québec (Québec), Canada, G1V 0A6. Fax: +1-418 656-5343; Tel: +1-418 656-7666; E-mail:houshang.alamdari@gmn.ulaval.ca*

^b *Université de Poitiers, LACCO UMR 6503 CNRS, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex - France.*

Example of synthesis, case of BaAl₁₂O₁₉.

Barium hexaaluminate was prepared by activated reactive synthesis. Simple oxides powders were used as starting materials. The starting materials with stoichiometric ratios were blended in a laboratory mixer for 2 h prior to calcination at 1500°C for 5 h under an air atmosphere using a heating rate of 10 °C min⁻¹. Once the synthesis of hexaaluminate structure was confirmed by XRD analysis, the synthesized sample in powder form were charged in a 50 ml tungsten carbide (WC) crucible containing 3 WC balls of 11 mm in diameter. Crucible is closed under air and fixed in a laboratory SPEX grinder. Grinding is performed at an agitation speed of 1100 cycles per minute for times varying between 30 min and 300 min. This step was evidenced to result in a significant crystal size decrease. In order to enhance the specific surface area, 60 g of milled powder was subjected to a second step of mechanical milling at lower energy in a conventional laboratory attritor containing 4.5 mm balls. This step is performed under the following conditions: powder to ball mass ratio of 60/1200; time of LEBM = 15 min; rotation speed of 250 rpm.

Characterization techniques

Phase identification and crystallite size measurement by X-ray diffraction: patterns were collected on a SIEMENS D5000 using Cu K α radiation ($\lambda = 1.54184$ nm) as X-ray source. Scanning was performed between 10° and 80° and the diffractograms were recorded using 2 s of acquisition for each step of 0.04°. Phase identification was obtained by comparison with JCPDS database files.

Particles sizes (D_{cryst}) were evaluated by means of the Scherrer equation $D = K\lambda/\beta\cos(\theta)$, after Warren's correction for instrumental broadening. K is a constant and λ is the wavelength of the X-ray used. β is the effective line width of the X-ray reflection, calculated by the formula $\beta^2 = B^2 - b^2$, where B is the FWHM and b is the instrumental broadening determined by the FWHM of the X-ray reflection of quartz at $2\theta \approx 27^\circ\text{C}$

Specific surface area: Measurements were obtained from N₂ adsorption-desorption experiments. A known mass of sample was first out gassed at 300 °C at least for five hours. Isotherms were obtained on a Micromeritics TRISTAR instrument. The specific surface area, S_{BET} , was calculated from the linear part of the BET plot.

SEM: SEM micrographs were obtained on a JEOL JSM-840 with an acceleration voltage of 15 kV. The samples were first dispersed on an aluminum stub and coated with an Au/Pd film before analysis.

TEM: Morphological evolution was also observed by TEM. Micrographs were collected on a JEOL 2100 instrument (operated at 200 kV with a LaB6 source and equipped with a Gatan UltraScan camera).

CO oxidation measurement: Catalytic properties of substituted hexaaluminates were investigated using the CO oxidation reaction. 75 mg of catalyst powder was placed in U-shaped quartz reactor and pre-treated for 2 h under a 20 vol.% O₂ in N₂ gas mixture with a flow rate of 100 ml min⁻¹ at 400 °C. Thereafter, the catalyst was purged with N₂ for 10 min before starting the reaction. The test was performed under a mixture of gas composed of 5 vol.% CO – 20 vol.% O₂ in N₂, at a total gas feed of 60 ml min⁻¹. The temperature was then decreased by steps. Reactants and reaction products were quantified at the target temperature using a gas chromatograph once the conversion rate was stabilized (about 30 min). Conversions presented are average values of three successive conversion measurements obtained after stabilization.

Hexaaluminate characterization results

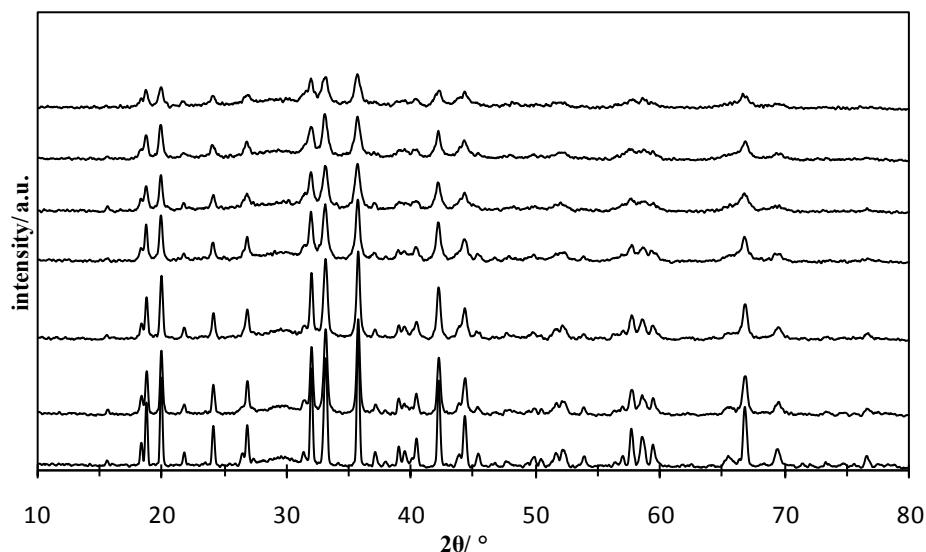


Figure S1 Evolution of the XRD patterns with time of high energy ball milling (HEBM). Case of BaAl₁₂O₁₉: (a) 0 min; (b) 30 min (c) 60 min; (d) 120 min; (e) 180 min; (f) 240 min; (g) 300 min.

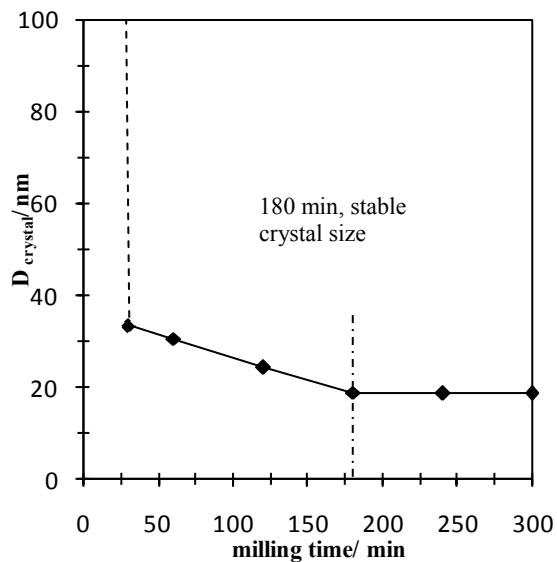


Figure S2 Evolution of BHa crystallite size with the time of high energy ball milling (HEBM).

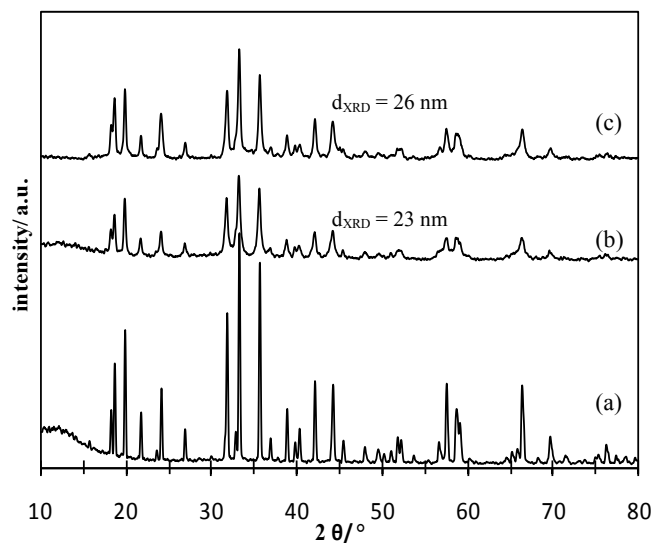


Figure S3 XRD patterns of $\text{BaCo}_1\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ at each step of synthesis: (a) sample SSR; (b) sample HEBM (180 min); (c) sample after LEBM.

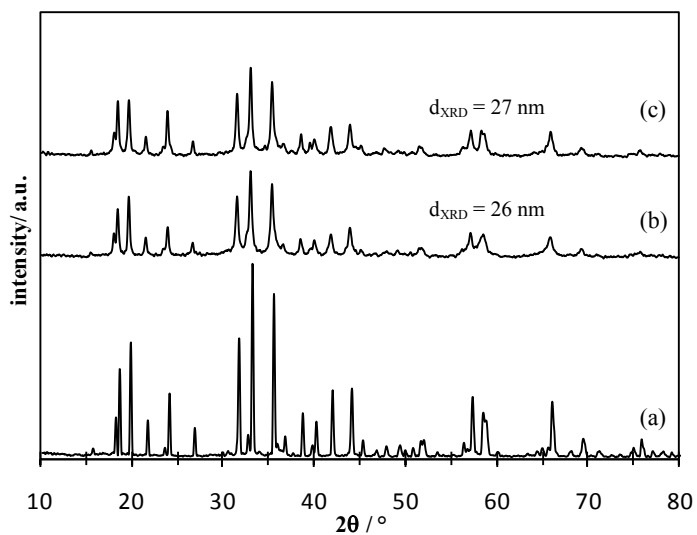


Figure S4 XRD patterns of $\text{BaMnPd}_{0.07}\text{Al}_{10.93}\text{O}_{19}$ phase at each step of synthesis: (a) sample SSR; (b) sample HEBM; (c) sample after LEBM.

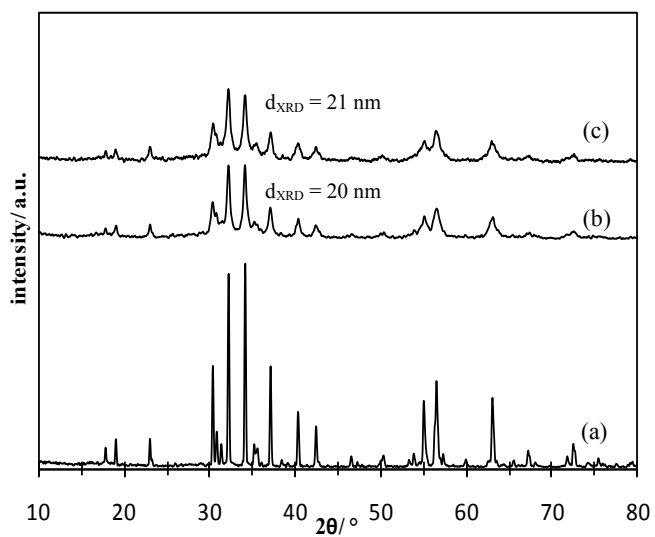


Figure S5 XRD patterns at each step of hexaferrite phase synthesis: (a) sample SSR; (b) sample HEBM (180 min); (c) sample after LEBM.

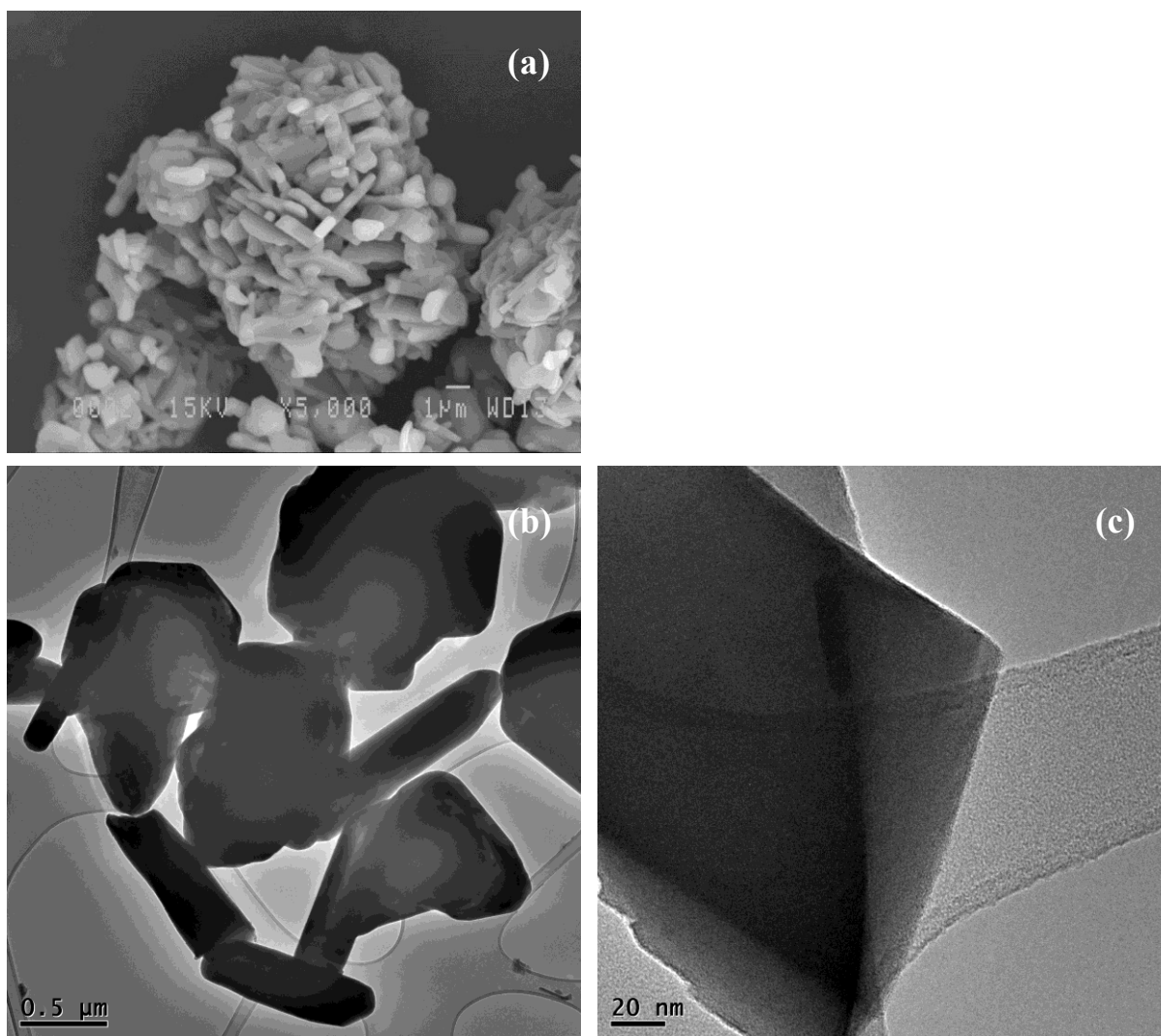


Figure S6 SEM (a) and TEM (b, c) images of the $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ SSR material.

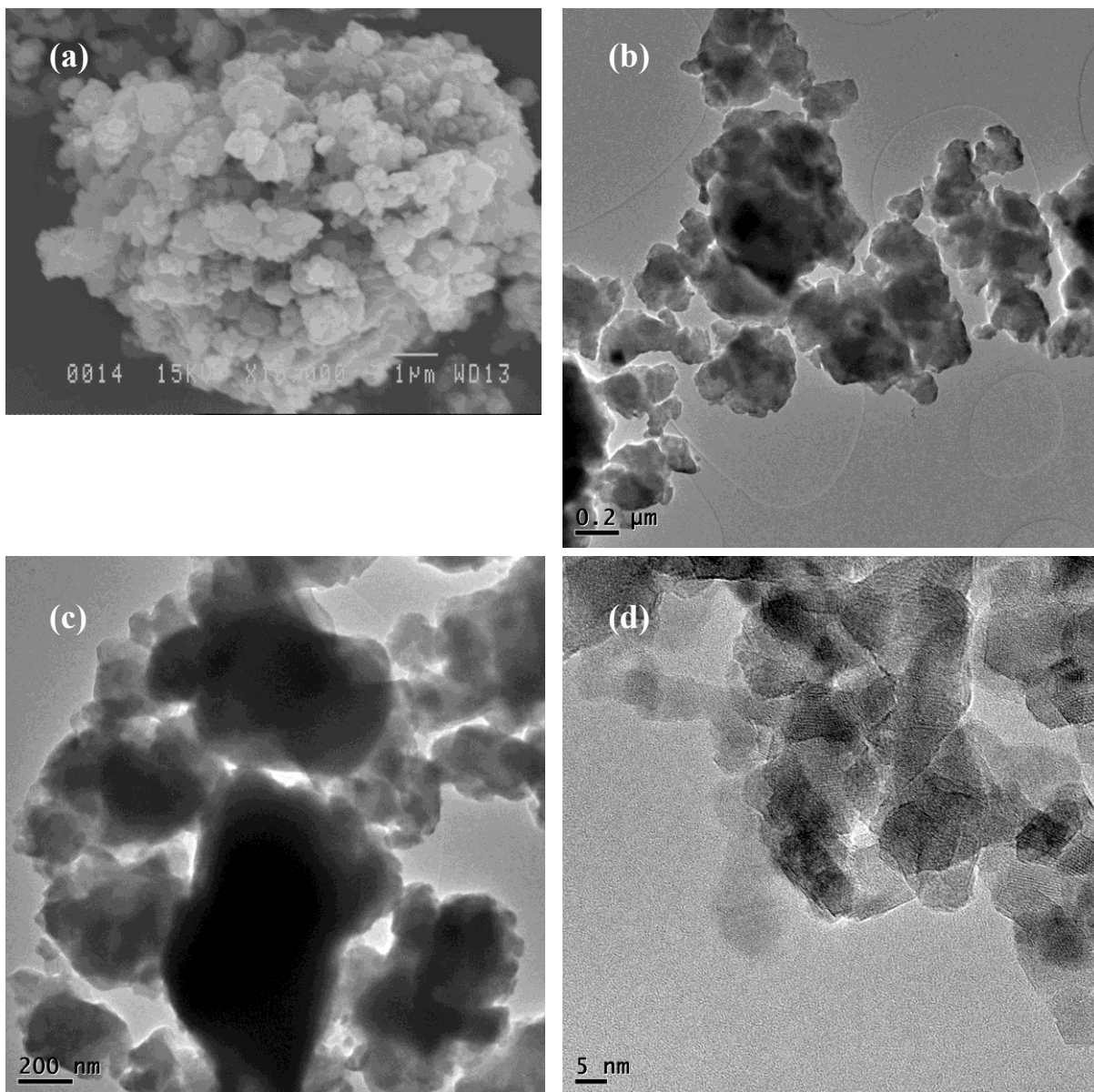


Figure S7 SEM (a) and TEM (b, c,d) images of the BaAl₁₂O₁₉ HEBM material.

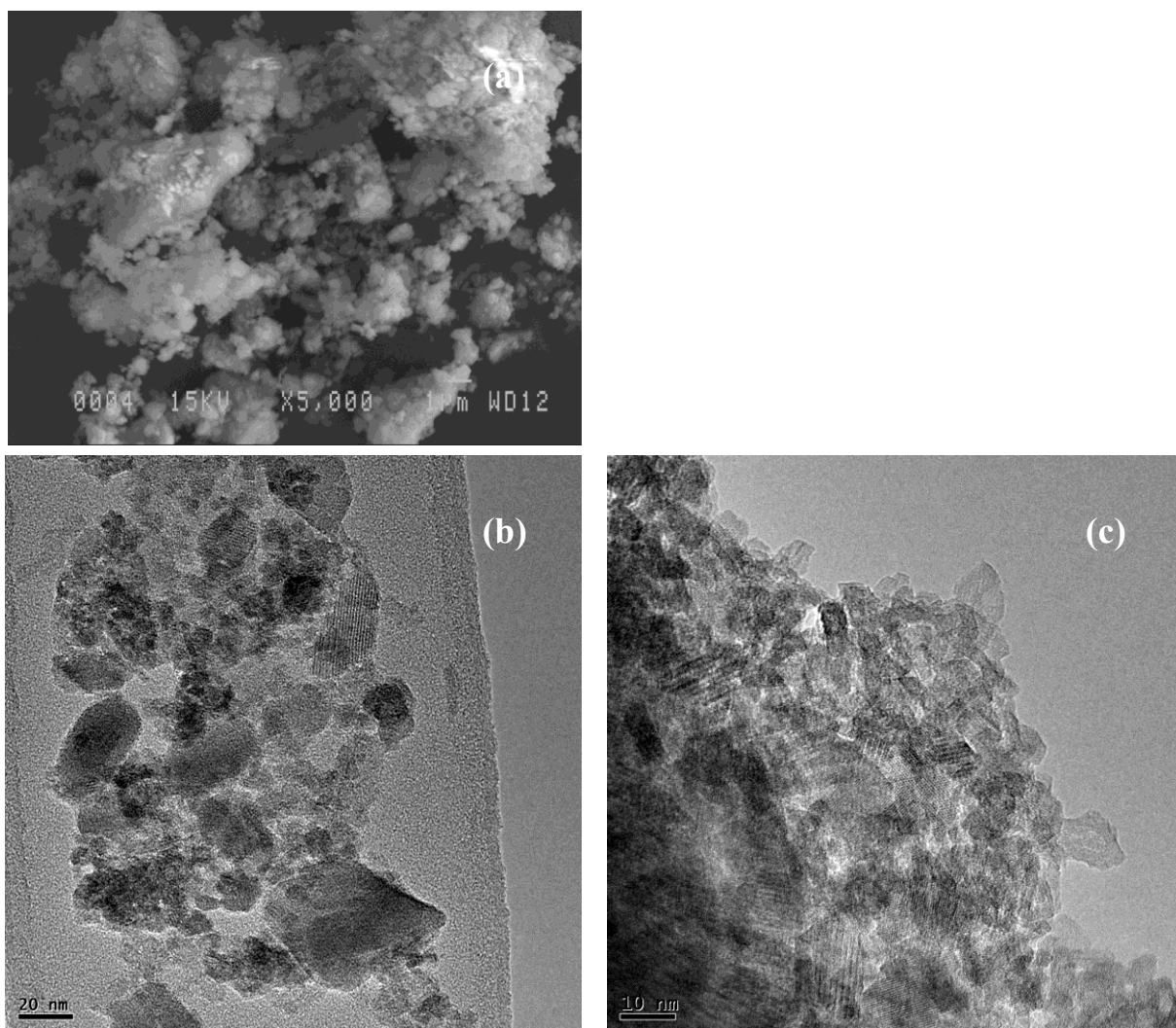


Figure S8 SEM (a) and TEM (b, c) images of the $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ LEBM final material.

Chapitre 5. Propriétés en transfert d'oxygène et de réductibilités des hexaaluminates de type $BaM_xAl_{12-x}O_{19-\delta}$ (M = Mn, Fe, Co)

5.1. Résumé

Les travaux d'optimisation de la synthèse des hexaaluminates par broyage réactif, décrits et présentés dans le chapitre 4, ont permis de confirmer l'efficacité de ce procédé pour obtenir des matériaux nanocristallins présentant de grandes aires spécifiques. L'amélioration des propriétés texturales des matériaux s'est traduit par une activité significativement améliorée pour la réaction d'oxydation de CO par rapport à l'activité mesurée sur le matériau parent (microcristallin de faible aire spécifique).

Cependant, l'activité catalytique des oxydes mixtes ne dépend pas uniquement des propriétés morphologiques, mais est également conditionnée par la réductibilité du matériau et la mobilité d'oxygène. Ces propriétés sont régies, dans les hexaaluminates, par la nature et la concentration du métal de transition inséré dans la structure. En effet, le processus de transfert d'oxygène dans les oxydes mixtes est assurée par une succession de cycles de réduction-oxydation des centres actifs M^{n+1}/M^n [23]. Par conséquent, la mobilité d'oxygène dans la structure des hexaaluminates est intimement liée à la réversibilité du cycle redox sur métal de transition et la température d'activation de ce cycle redox. En principe, la différence entre l'enthalpie de formation des sesquioxydes du métal de transition et celle de l'oxyde simple peut constituer une indication sur la réversibilité des cycles redox. Expérimentalement, les mesures de réductibilité par TPR, et de mobilité d'oxygène par TPD- O_2 , sont utilisées pour la caractérisation des oxydes mixtes. Toutefois, les données accessibles sur les propriétés des hexaaluminates restent limitées et ne permettent pas d'établir un lien direct entre l'activité catalytique et les propriétés redox.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier le lien entre l'activité catalytique des hexaaluminates pour l'oxydation du méthane à haute température et la nature et la concentration du métal de transition inséré dans la structure. Le mécanisme de type Mars et van-Krevelen supposé régir l'activité pour l'oxydation du CH_4 sur les hexaaluminate [23], fait de cette dernière une réaction modèle de choix pour cette étude. Cependant, il a été démontré sur des oxydes mixtes de type perovskite que l'utilisation de techniques plus sensibles étaient nécessaires afin d'accéder à une description satisfaisante des propriétés de mobilité d'oxygène dans les oxydes mixtes.

L'activité catalytique pour la réaction d'oxydation du méthane, ainsi que les propriétés redox et de mobilité d'oxygène ont donc été étudiée sur une série d'hexaaluminates de type $BaM_xAl_{12-x}O_{19-\delta}$ (M= Mn, Fe, Co;

$x=1,2$). Ces matériaux, préparés par broyage réactif, présentent tous des surfaces spécifiques élevées ($\geq 70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et des tailles des particules nanométriques ($\sim 20 \text{ nm}$).

Le rôle du métal de transition, M^{n+} , dans les propriétés de transfert d'oxygène et les propriétés redox des hexaaluminates, a été étudié par la réaction d'échange isotopique d'oxygène en température programmée, et par des mesures de réduction en température programmée. Ainsi, il a été observé que la nature et la concentration du métal inséré dans la structure hexaaluminate influence fortement les propriétés redox et la mobilité d'oxygène dans le matériau final. Les différences d'activités catalytiques observées, du fait des propriétés texturales comparables entre les solides, sont donc attribuées aux différences de réductibilité, de propriétés en transfert d'oxygène, et de concentrations de sites redox à la surface.

5.2. Article

Title: Role of M^{n+} cations in the redox and oxygen transfer properties of the $\text{BaM}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19.5}$ ($M= \text{Mn, Fe, Co}$) nanomaterials for high temperature methane oxidation.

Auteurs : Said Laassiri, Nicolas Bion, Daniel Duprez, Houshang Alamdari and Sébastien Royer

Journal : *Catalysis Science & Technology*

Volume : 3

Issue : 9

Pages : 2259-2269

DOI : 10.1039/C3CY00192J

Chapitre 5. Propriétés en transfert d'oxygène et de réductibilités des hexaaluminates de type $\text{BaM}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co}$)

Abstract. $\text{BaM}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn; Fe, Co, } x=1,2$) hexaaluminate nanomaterials were successfully prepared using the ARS (Activated Reactive Synthesis) process, a top-down and solvent free original synthesis route. The crystal sizes of the nanomaterials range at 24 ± 2 nm, whose allow them to display high surface area (from 60 to 100 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). The role of the M^{n+} cations in the redox and oxygen transfer properties of the nanomaterials was studied by H_2 -TPR and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotopic exchange, respectively. The nature of the transition metal as well as its content is observed to play a key role in the oxygen transfer properties. The catalytic properties of the nano-hexaaluminates, evaluated for methane oxidation, a reaction involving severe conditions (high temperature), resulted from multiple factors including oxygen transfer properties and transition metal valence and concentration on the surface.

5.1. Introduction

In the latest years, nanostructured materials have generated an intense research in many scientific and technological fields [90]. Specifically, nanoparticles have drawn attention of heterogeneous catalysis community, due to the high catalytic activities that can be generated over nanomaterials. The catalytic properties of nanoparticles can be directly associated to the increase of surface to volume (A/V) ratio at the nanoscale level, which increases both available surface area and active site density for catalytic reaction. Moreover, non linear evolution of the surface properties could be observed with crystal size reduction, resulting in even higher surface reactivity ("quantum effect") [14], characterized by an increased turn over frequency over active sites.

Unfortunately, the melting temperature depression phenomena resulting from the large A/V ratio in nanoparticles, prejudices significantly the thermal stability of nanoparticles [24]. As a consequence, crystal growth, coalescence and surface area reduction occur prematurely over nanoparticles compared to the bulk counterparts, leading to visible deactivation of catalysts at intermediate temperature. Considering the severe operating conditions required for many catalytic applications [99, 100], the design of nanostructured materials, capable of conserving their initial properties at high temperature operation, remains an issue of great industrial importance.

As stable phase for severe operating conditions, hexaaluminate related materials ($\text{AAI}_{12}\text{O}_{19-\delta}$, where A is an alkali, alkaline earth, or rare earth cation) have become of great interest for some catalytic applications due to their exceptional resistance to sintering during crystallization process [16, 101]. The thermal stability of these materials is mainly related to their unique layered structure [35], consisting of alternate Al_2O_3 spinel blocks isolated by mirror planes in which a large A cation is located. Furthermore, the catalytic activity of hexaaluminate materials can be controlled through Al^{3+} cation substitution, incorporating different redox cations $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-x)+}$, to generate a wide variety of chemical composition ($\text{AM}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19-\delta}$ where M stand for an 'active' cation, e.g. $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$...) [53]. Due to

the diversity in material composition achieved, and consequently in redox and acid-base surface properties, hexaaluminates are then adaptable to various catalytic reactions.

Unfortunately, the production of hexaaluminate nanoparticles is still quite difficult using conventional synthesis methods. Actually, the general approach for the synthesis of mixed oxide nanomaterials by 'soft chemical' synthesis is based on the preparation of highly intimate mixture of A, M and Al species, followed by calcination in order to crystallize the desired component. However, due to the different reactivities of the starting precursors, high crystallization temperatures ($T > 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) are generally required, as consequence of the limited homogeneity of the as-synthesized amorphous precursor. Unfortunately, the high temperature needed for crystallization leads to inevitable crystal growth and surface area reduction. In order to increase the homogeneity of the as synthesised powder, many researchers attempted to control the reactivities of A, M and Al precursors by using reverse microemulsion process. The high chemical homogeneity of the resulting precursor allows the crystallization of the hexaaluminate structure at lower temperature (only slightly above $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). The pioneer work of Ying *et coll.* pointed out the significant increase in catalytic activity and excellent thermal stability of the hexaaluminate materials prepared at the nanoscale level using microemulsion process [17, 94]. Unfortunately, only non conventional drying techniques allow maintaining the homogeneity of the as-prepared powder, otherwise the materials prepared by reverse micro-emulsion displayed much more limited surface area.

In our previous work, we introduced an original "top down" approach, called Activated Reactive Synthesis (ARS) process, for the synthesis of nanocrystalline hexaaluminate exhibiting high surface area [102]. The originality of the ARS process resides in the scheme adopted for the preparation of nanoparticles, resulting in a separation of the crystallization process (*via* solid state reaction at high temperature, given rise to microcrystalline material) and the reduction of the crystal size to a nanoscale level (*via* reactive grinding process) [103]. The synthesis process thus consists in three consecutive steps: (i) preparation of micrometric hexaaluminate parent material, by solid state reaction; (ii) crystal size reduction step, by grinding at high energy; and finally (iii) nanocrystal deagglomeration to enhance the surface area, by grinding at low energy. The previous work focused on the optimization of the different milling parameters to achieve hexaaluminate with high surface area. The effect of the morphological modifications, induced by the different milling treatments, was studied on the oxygen transfer properties and catalytic activities [103]. In the present study, we investigate the efficiency of the ARS process to prepare a wide variety of hexaaluminate nanomaterials doped by different transition metals (manganese, iron, cobalt). The reducibility of these active species, as well as the oxygen transfer properties dependence with the nature and degree of substitution, were investigated. Properties of the hexaaluminates were then evaluated for the methane oxidation at high temperature, and the catalytic properties paralleled with the oxygen

Chapitre 5. Propriétés en transfert d'oxygène et de réductibilités des hexaaluminates de type $\text{BaM}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19-\delta}$ (M = Mn, Fe, Co)

mobilities.

5.2. Experimental section

5.2.1. Materials preparation

$\text{BaM}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19-\delta}$ (M = Mn; Fe, Co, X=1, 2) hexaaluminate samples, labelled as BaM_x (x is the atomic substitution degree in Al site and M is the transition metal cation), were produced by the Activated Reactive Synthesis (ARS) process using in all cases oxide precursors of purity higher or equal to 99.5%. The synthesis procedure for the preparation of hexaaluminate catalyst involves three successive steps. First, microcrystalline hexaaluminate samples were prepared by solid state reaction at 1500°C for 5 h, starting from stoichiometric amounts of single oxide as precursors. The as-prepared materials were then subject to a high energy ball milling treatment to generate nano hexaaluminate crystals. The grinding was carried out in a laboratory SPEX grinder at an agitation speed of 1100 cycles per minute for 180 min. To deagglomerate the generated nanoparticles, a second milling step was performed at a lower milling energy for 15 min. A detailed synthesis description is provided elsewhere [103]. Elemental composition is verified to range within the expected value ± 5 at.% using ICP-OES.

5.2.2. Physical and textural characterizations

X-ray diffraction: Diffraction patterns were collected on a SIEMENS D5000 instrument, using a $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154$ nm) as X-ray source. Recording was performed for 2θ between 10° and 80° (step time = 2 s; step size = 0.04°). Phase identification was obtained by comparison with JCPDS database files. Crystal domain sizes (D_{cryst}) were evaluated by means of the Scherrer equation, $D = K\lambda/\beta\cos(\theta)$, after Warren's correction for instrumental broadening. Instrumental broadening was determined by using the reflection of quartz at $2\theta \approx 27^\circ$.

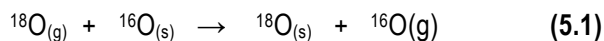
Surface area measurement: Surface areas were obtained from N_2 physisorption experiments. A known mass of sample was first degassed at 300 °C under vacuum for 5 hours. The specific surface area, S_{BET} , was calculated from the linear part of the Brunauer-Emmett-Teller line.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Spectra were recorded using an AXIS-ULTRA instrument from KRATOS (UK) equipped with monochromatic $\text{AlK}\alpha$ radiation (1486.6 eV) as the X-ray source. Electron counting is performed with an 8 channel detector. The binding energies were referenced to the C 1s line at 284.8 eV. XPS spectra were decomposed after the Shirley-type background subtraction.

5.2.3. Oxygen transfer properties

Oxygen Isotopic Exchange $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ (OIE) theory: Oxygen isotopic exchange technique was used to evaluate oxygen mobility. Theory and data treatment can be found elsewhere [104]^[105] and are shortly

summarized herein. The exchange reaction is summarized in Eq. 5.1:



where (s) and (g) refer to the solid and the gas phase oxygen species, respectively. Different exchange mechanisms can be observed depending on the oxides studied. The simple exchange mechanism supposes the participation (or exchange) of only one oxygen atom from the solid at each exchange step, as observed for most of the simple oxides, but also for Co-based perovskite structures [106]. However the results of exchange over some oxides suggest that two atoms of oxygen from the solid can exchange in one step.[107] This mechanism is then denoted as the complex exchange or place exchange, and can proceed through the displacement of adsorbed superoxide species from oxide surface [108].

Operation conditions: Temperature Programmed Isotopic Exchange (TPIE) experiments were carried out in a closed-recycle reactor coupled to a mass spectrometer (PFEIFFER Vacuum). A recycle pump ensured the gas circulation, in order to avoid any diffusional limitation in the gas phase during the experiment. 20 mg of catalyst was loaded in a U-shaped reactor between two quartz wool plugs. The sample was heated under pure O₂ flow (700 °C for 1 h) and temperature was cooled down to 200 °C. The sample was then treated under dynamic vacuum for 30 min. Thereafter, 56 mbar of pure ¹⁸O₂ was introduced in the system. The MS signals for ¹⁶O₂ (mass 32), ¹⁶O¹⁸O (mass 34), ¹⁸O₂ (mass 36), C¹⁶O₂ (mass 44), C¹⁶O¹⁸O (mass 46), and C¹⁸O₂ (mass 48) were recorded during experiment (60 min). N₂ signal (mass 28) was also recorded to detect any possible leak. Concentration of the isotopomers allows calculating the ¹⁸O fraction in the gas phase at each reaction time (α_g^t).

5.2. 4. Redox properties

The reducibility of hexaaluminate samples were evaluated by temperature programmed reduction (H₂-TPR) experiment. A known amount of hexaaluminates samples were pre-treated under pure O₂ with a flow rate of 30 ml min⁻¹ at 600 °C for 1 h, and then cooled down to ambient temperature. Thereafter, The TPR experiment was performed under a mixture of gas composed of 1.0 vol.% H₂/Ar at a total gas feed of 30 ml min⁻¹ and a temperature increase rate of 5 °C min⁻¹.

5.2. 5. Catalytic properties

Catalytic properties of substituted hexaaluminates were evaluated for the CH₄ oxidation reaction in a fixed bed type setup. Reactant and product quantifications were performed using a gas chromatograph from VARIAN (model CP-3800) equipped with a TCD and a Porapak column for separation. Measurement of conversion was performed under isothermal conditions, at temperature decreasing by step until 0 % conversion was achieved.

Experimental conditions: 0.2 g of catalyst was placed in the reactor and was pre-treated for 2 h under a

Chapitre 5. Propriétés en transfert d'oxygène et de réductibilités des hexaaluminates de type $BaM_xAl_{12-x}O_{19-\delta}$ (M = Mn, Fe, Co)

20 vol.% O₂ in N₂ gas mixture (flow rate = 100 mL min⁻¹; T = 700 °C). The reaction was performed under a flow composed of 0.5 vol.% CH₄ – 20 vol.% O₂ in N₂, at a total gas feed of 60 mL min⁻¹.

5.3. Results and discussion

5.3.1 Surface area, crystal structure, and phase composition

The preparation of a monophasic hexaaluminate without phase segregation is a *necessity* to maintain large surface area and high resistance to sintering at high temperature. In this regard, the phase compositions of different hexaaluminate samples prepared by the ARS process were analyzed by X-ray diffraction (Figure 5.1 and Figure 5.2). The XRD patterns of the parent BaAl and of the monosubstituted hexaaluminate BaM1 (where M= Mn, Fe, Co) are presented in Figure 5.1. The pattern collected for the BaAl material (Figure 5.1(a)) shows only reflections attributed to the Ba-β-Al₂O₃ phase (JCPDS-ICCD file n° 33-0128). This result indicates that the hexaaluminate structure is maintained all during the different milling processes. In addition, no extra phases (α- Al₂O₃, or spinel Al₂O₃ phase) can be detected by XRD, as generally encountered when hexaaluminate samples are prepared by conventional chemical method [9, 109]. Similar results, with only reflections attributed to the Ba-β-Al₂O₃ phase, are also obtained for the BaMn1, BaFe1, and BaCo1 monosubstituted materials. This suggests that the ARS process does not induce significant phase segregation, and that satisfying dispersion of the substituting transition metal cation in the hexaaluminate structure is maintained at the end of the milling process.

Table 5.1 Structural and textural properties of mono- and bisubstituted hexaaluminates prepared by the ARS process.

Samples	D _{cryst} ^a / nm	S _{BET} ^b / m ² g ⁻¹	Phase composition ^c
BaAl ₁₂ O _{19-δ}	19	100	HA
BaMn ₁ Al ₁₁ O _{19-δ}	23	60	HA
BaMn ₂ Al ₁₀ O _{19-δ}	25	71	HA
BaFe ₁ Al ₁₁ O _{19-δ}	24	78	HA
BaFe ₂ Al ₁₀ O _{19-δ}	26	74	HA
BaCo ₁ Al ₁₁ O _{19-δ}	26	79	HA
BaCo ₂ Al ₁₀ O _{19-δ}	27	50	HA/ Co

^a, D_{cryst} is the crystal domain size evaluated from the X-ray line broadening using the Scherrer equation; ^b, S_{BET} is the specific surface area evaluated using the B.E.T. equation; ^c, crystalline phase detected by X-ray diffraction. HA is the Ba-β-Al₂O₃ phase (JCPDS-ICDD file n° 33-0128), and Co is the Co₃O₄ phase (JCPDS-ICDD file n° 42-1467).

XRD patterns recorded for the bisubstituted BaMn2, BaFe2, and BaCo2 samples are presented in Figure 5.2. While only reflections attributed to the Ba-β-Al₂O₃ phase can be detected for the BaMn2 and BaFe2 materials (Figure 5.2(a,b)), the co-existence of the crystalline phase Co₃O₄ [indexed by * in Figure 5.2(c),

JCPDS-ICDD file No. 42-1467] besides the Ba- β -Al₂O₃ phase is evident. However, the formation of the Co₃O₄ crystalline phase is not the result of a phase segregation originating from the milling process since the Co₃O₄ phase was also detected on the parent material prepared by solid state reaction at 1500 °C (not shown). Then, the limit of Co²⁺ cation solubility in the hexaaluminate structure seems to be very limited compared to the other substituting cations, and ranges between 1 and 2 atoms.

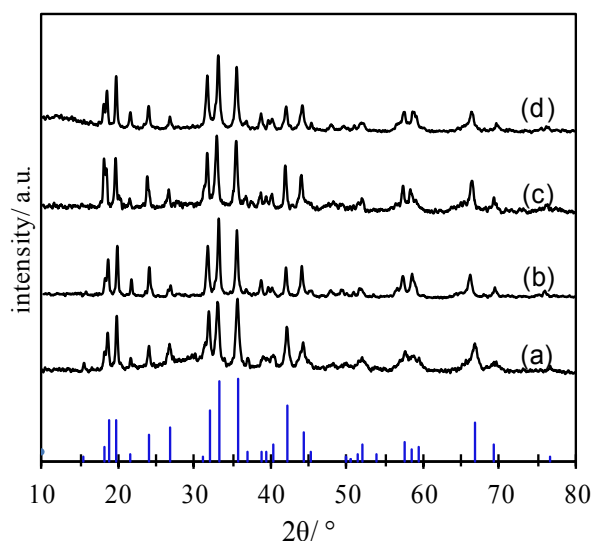


Figure 4.1 XRD patterns of monosubstituted BaAl₁₁O_{19- δ} (M=Mn, Fe, Co) samples: (a) BaAl; (b) BaMn1; (c) BaFe1; (d) BaCo1. Bottom: reference reflections for Ba_{0.857}Al_{10.914}O_{17.23} phase (JCPDS-ICDD file n° 33-0128).

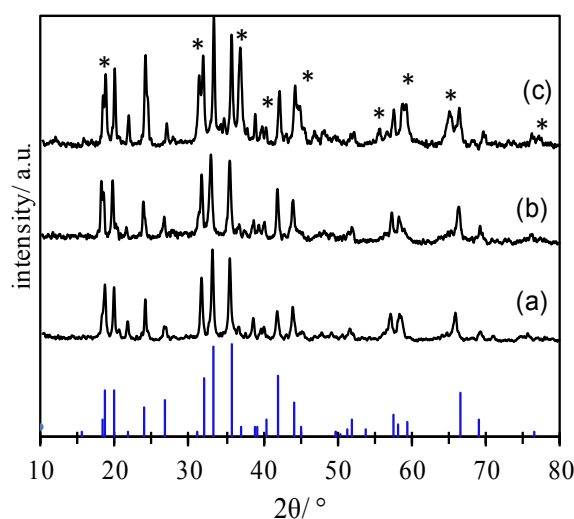


Figure 4.2 XRD patterns of bisubstituted BaM₂Al₁₀O_{19- δ} (M=Mn, Fe, Co) samples: (a) BaMn2; (b) BaFe2; (c) BaCo2. Bottom: reference reflections for Ba_{0.857}Al_{10.914}O_{17.23} phase (JCPDS-ICDD file n° 33-0128). * indicates reflections characteristic of the Co₃O₄ phase (JCPDS-ICDD file n° 42-1467).

Chapitre 5. Propriétés en transfert d'oxygène et de réductibilités des hexaaluminates de type $BaM_xAl_{12-x}O_{19-\delta}$ (M = Mn, Fe, Co)

Mean crystal size and surface area obtained over the hexaaluminate materials prepared by the ARS processes are gathered in Table 5.1. Monophasic samples exhibit high surface area, all ranging from 60 to 100 $m^2 g^{-1}$. However, as can be awaited, the presence of an external phase in BaCo₂ leads to a lower surface area (50 $m^2 g^{-1}$) compared to the monophasic samples. The reader has to remember that classical surface areas reported for sol-gel [65] or carbonate coprecipitated [110] hexaaluminate materials are generally below 20 $m^2 g^{-1}$, while ceramic route [111] always leads to very low surface area, < 10 $m^2 g^{-1}$. In addition, even if Ying *and coll.* reported surface area of 160 $m^2 g^{-1}$ for BaAl₁₁O_{19-δ} prepared by microemulsion process combined with non conventional drying process, classical microemulsion [48, 112] leads to surface areas ranging from 32 $m^2 g^{-1}$ to 55 $m^2 g^{-1}$. Then, values of surface area reported in this work are directly comparable with them reported for microemulsion mediated syntheses, meanwhile the ARS process is largely more simple, does not use expensive and air sensitive precursors, and does not involve, in any step of the synthesis, the use of solvent (organic or water).

As presented in Table 5.1, the small mean crystallite size, obtained for all the hexaaluminate materials (around 24 ± 2 nm, Table 5.1) explain why high surface areas are obtained. The ARS process is consequently efficient to prepare a wide variety of substituted hexaaluminate at a nanoscale level with high surface area.

5.3.2. Transition metal characteristics in the hexaaluminates

5.3.2.1. Surface distribution and oxidation state of transition metal

Binding energies of surface elements and Ba and transition metal relative surface concentrations, issued from XPS analysis, are gathered in Table 5.2.

Table 5.2 Binding energy and chemical composition of surface elements in $BaM_xAl_{12-x}O_{19-\delta}$.

Sample	Binding energies/ eV					Surface atomic ratio/ -	
	Al	O	Ba	Cation M		Ba/Al	M/Al
	2s	1s	4p	2p _{1/2}	2p _{3/2}		
BaMn1	119.2	531.2	179.2	653.1	641.5	0.04	0.12
BaMn2	119.2	531.2	178.2	653.4	641.8	0.1	0.27
BaFe1	119.2	531.2	178.2	724.5	710.7	0.06	0.06
BaFe2	119.2	530.9	178.2	725.0	711.3	0.1	0.2
BaCo1	119.2	531.2	179.2	795.9	780.4	0.06	0.1
BaCo2	119	531	178	795.9	780.4	0.09	0.17

Surface atomic ratios are calculated from cation surface composition (atomic %) issued from XPS. M is a generic term for 'transition metal'

Relative surface concentrations obtained from XPS analysis indicate that surface concentrations in active metal differ few from the bulk compositions. The bulk atomic ratio of M/Al in monosubstituted samples is ~ 0.09 , while M/Al surface atomic ratio measured for BaMn1 and BaCo1 are 0.12 and 0.10, respectively. For BaFe1, the M/Al ratio measured is 0.06 that is slightly lower than M/Al bulk ratio. Compared to the monosubstituted samples, the bisubstituted materials exhibit higher M/Al atomic surface ratios (Table 5.2). The increase in M/Al surface ratio is however a little lower for the BaCo2 materials, compared with the other transition metal containing materials. The presence of the external Co_3O_4 phase, in the form of large particles ($> 5\text{nm}$) that should partially escape from XPS analysis, can explain the different behaviour observed over BaCo2.

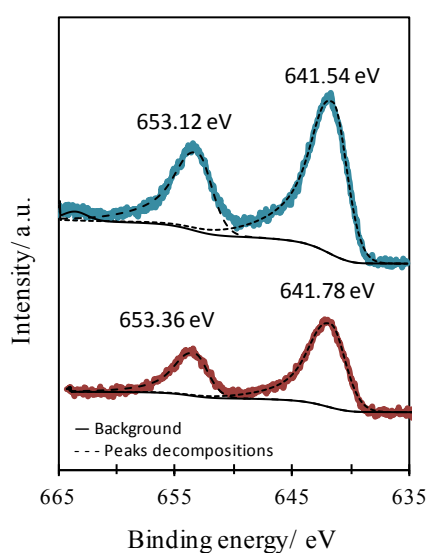


Figure 4.3 Mn2p XPS spectra for BaMn1 (bottom) and BaMn2 (top).

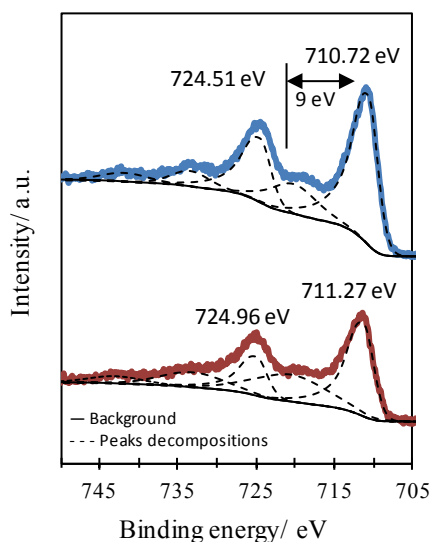


Figure 4.4 Fe2p XPS spectra for BaFe1 (bottom) and BaFe2 (top).

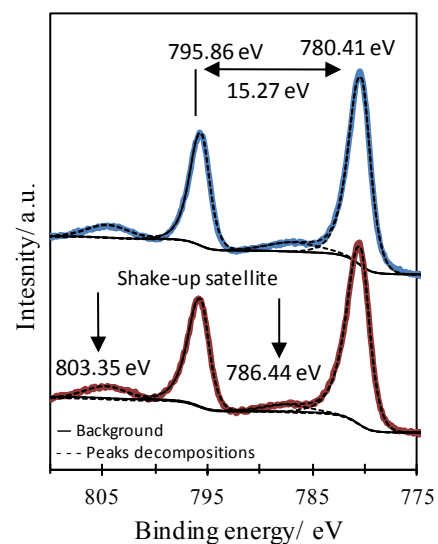


Figure 4.5 Co2p XPS spectra for BaCo1 (Bottom) and BaCo2 (top).

High resolution XPS spectra in the Mn2p, Fe2p and Co2p regions were analysed to accede to information on the oxidation state of surface transition metal (Figure 5.(3-5)). Observations made for the different materials are:

- *Mn-containing hexaaluminate*: The Mn2p_{3/2} binding energies measured for BaMn1 and BaMn2 are 641.5 eV and 641.8 eV, respectively (Table 5.2 and Figure 5.3). Position of Mn2p_{3/2} signal in both samples is intermediate between the position reported for Mn^{II} (641.1 eV) and Mn^{III} (641.9-642.1 eV) [113, 114]. Higher Mn2p_{3/2} binding energy is reported for Mn^{IV} (642.9) [115], while Mn2p_{3/2} binding energy for the Mn⁰ is around 638.7 ± 1.0 eV [113]. To conclude, the mean oxidation state of manganese surface atoms is between +2 and +3, and is observed to slightly increase with the substitution degree increase.

Chapitre 5. Propriétés en transfert d'oxygène et de réductibilités des hexaaluminates de type $\text{BaM}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co}$)

- *Fe-containing hexaaluminate*: The $\text{Fe}2p_{3/2}$ binding energies measured for BaFe1 and BaFe2 are 710.7 ± 0.2 and 711.3 ± 0.2 eV, respectively. The range of these values discriminates the presence of the metallic iron in both samples, since the position of the $\text{Fe}2p_{3/2}$ are reported at 706.5 eV [116]. However, $\text{Fe}2p_{3/2}$ displays similar binding energy range for both Fe^{II} (709.8-710.6) and Fe^{III} (711.0-711.2 eV) [117, 118]. Then, oxidation state of iron in the samples has to be discussed in regards to the presence/absence and the position of the shake-up satellite. Indeed, the binding energy difference between the $\text{Fe}2p_{3/2}$ and the associated satellite have been reported to be around ~ 8 eV for Fe^{III} , while this difference decrease to 4.3-5.6 eV for Fe^{II} [119]. The binding energy difference between $\text{Fe}2p_{3/2}$ signal and the associated satellite is around ~ 9 eV for both samples (BaFe1 and BaFe2, Figure 5.4). From the $\Delta\text{B.E.}$ measured, it can be concluded that iron is present exclusively as Fe^{III} on the material surface.
- *Co-containing hexaaluminate*: The $\text{Co}2p_{3/2}$ is observed at 780.4 eV for both samples (Figure 5.5). This value is close from the value reported for CoO [120], indicating that cobalt can be present as Co^{II} on the hexaaluminate surface. Since the $\text{Co}2p_{3/2}$ signal in Co_3O_4 is reported at similar binding energy range (779.6 eV) [116], the presence of external surface Co_3O_4 , as evidenced by XRD in BaCo2 sample, can contribute to the measured signal for this material. In addition, $\text{Co}2p_{3/2}$ and $\text{Ba}3d_{5/2}$ signals overlap at ~ 780.4 eV, while $\text{Co}2p_{1/2}$ and $\text{Ba}3d_{3/2}$ signals overlap at ~ 795.7 eV, which makes difficult the evaluation of the cobalt oxidation state. Usually, the splitting value of the doublet $\text{Co}2p_{1/2}$ - $\text{Co}2p_{3/2}$ (ΔCo) allows discriminating between Co^{II} and Co^{III} . Indeed, $\Delta\text{Co} = 16$ eV is reported for the high-spin Co^{II} , while $\Delta\text{Co} = 15$ eV for the low-spin Co^{III} [121]. The ΔCo is, in our case, of 15.2 eV, which suggests the presence of Co^{III} on BaCo1 and BaCo2 surface. However, Co2p spectra (Figure 5.5) show additional shake-up satellites. The presence of shake-up satellites at 786.4 eV and 803.3 eV is correlated with the presence of the Co^{II} on the surface [120]. From these results, it can be concluded that cobalt is present in a mixed valence state on the hexaaluminate surface, *i.e.* Co^{2+} and Co^{3+} .

5.3.2.2. Transition metal reducibility in substituted hexaaluminates

Reducibility of transition metal was evaluated using H_2 temperature programmed reduction (H_2 -TPR). Profiles of hydrogen consumption are presented as a function of the temperature in Figure 5.6. The amounts of H_2 consumption at each reduction step, issued from profile deconvolutions, are gathered in Table 5.3. First of all, TPR- H_2 results obtained on BaAl transition metal free material confirms the absence of reducibility up to 1000 °C.

Observations made for the different transition metal containing materials are:

- *Mn-containing hexaaluminate*: For the Mn-containing materials, two reduction processes are observed (Figure 5.6(a,b)). A first broad H_2 consumption, with a maximum located at ~ 450 °C, is observed. A

second reduction process, decomposed into successive peaks, is observed at higher temperatures (between 600 °C and 1000 °C). Only Mn³⁺ is suggested to reduce to Mn²⁺ until 1000 °C, since thermodynamic data indicates that Mn²⁺ reduction to metal by H₂ only occurs at higher temperatures (above 1200 °C) [96]. Then, the reduction observed is depicted in Eq. 5.2:



The presence of manganese at the 3+ valence on the surface of these materials was already observed by XPS analysis (Figure 3), while presence of Mn⁴⁺ was not observed. Consequently, the presence of two main reduction processes suggests the reduction of manganese 3+ ions being located into different environments, and exhibiting different stability upon reduction. Mn³⁺ located into the aluminium spinel blocks are believed to be more difficult to reduce than Mn³⁺ located into the aluminium sites near the mirror planes [9]. Hydrogen consumed during H₂-TPR is observed to increase with the Mn-content in the hexaaluminate. Manganese mean oxidation state is reported to increase with substitution degree [62]. Then, the amount of hydrogen consumed allows calculating the fraction of manganese present initially as Mn³⁺ in the materials. The calculated fraction of Mn³⁺ present in BaMn1 is 17.6 % (general formula for the material: Ba²⁺Mn^{3+0.18}Mn^{2+0.82}Al₁₁O_{19-γ}), and this proportion is observed to increase up to 24.0 % in BaMn2 (general formula for the material: Ba²⁺Mn^{3+0.48}Mn^{2+1.52}Al₁₁O_{19-γ}) (Table 5.3). Finally, substitution degree increase results in a more important increase in H₂ consumed in the first reduction step, than in the second reduction step. This result indicate a limited solubility of Mn³⁺ in the aluminium spinel blocks, that will preferentially locates near the mirror planes.

Table 5.3 Reduction temperatures, H₂ consumptions, and amounts of reducible metal measured for the mono- and bi-substituted hexaaluminates.

Sample	Metal reducible fraction/ ^a %	1 st PEAK		2 nd PEAK		3 rd PEAK	
		Temperature/ °C	H ₂ consumption/ μmol g ⁻¹	Temperature/ °C	H ₂ consumption/ μmol g ⁻¹	Temperature/ °C	H ₂ consumption/ μmol g ⁻¹
BaMn1	17.6	100–600	59.1	600-1000	52.1		
BaMn2	24.0	200-600	218.1	600-1000	74.5		
BaFe1	29.1	300-600	118.7	600-1000	64.9		
BaFe2	25.6	300-600	185.2	600-1000	125.5		
BaCo1	22.5	300-500	10.7	500-900	88.6	800-1000	42.3
BaCo2	n.d.	200-400	17.2	400-1000	198.1	700-1000	211.0

^a, calculated fraction of transition metal reducing during TPR experiment, assuming the following reduction processes: Mn³⁺ to Mn²⁺ (case of BaMn1 and BaMn2), Fe³⁺ to Fe²⁺ (case of BaFe1 and BaFe2), and Co³⁺ to Co²⁺ (case of BaCo1 and BaCo2); n.d. not determined.

Chapitre 5. Propriétés en transfert d'oxygène et de réductibilités des hexaaluminates de type $BaM_xAl_{12-x}O_{19-\delta}$ ($M = Mn, Fe, Co$)

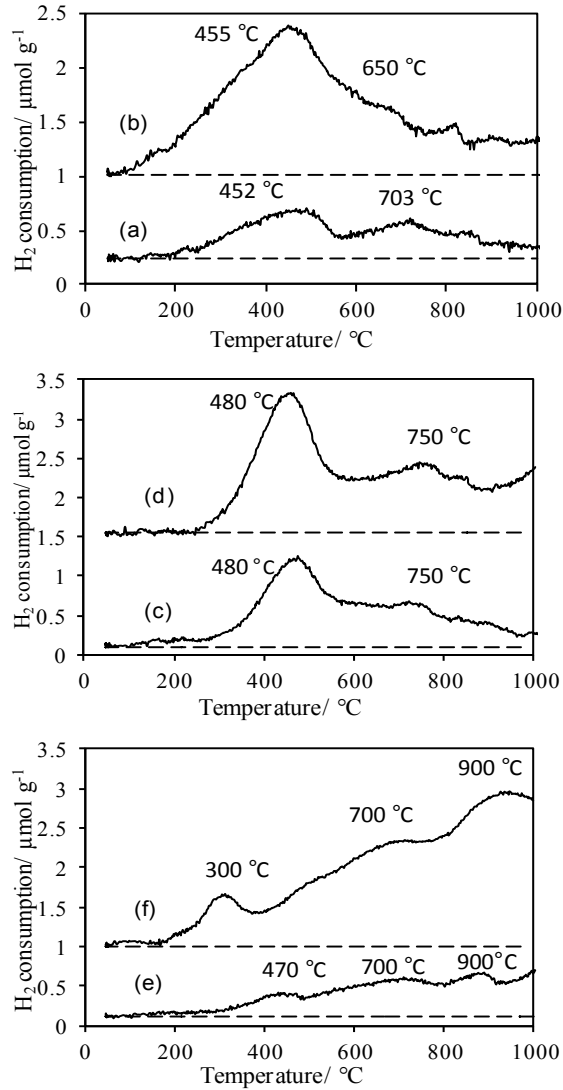


Figure 4.6 Temperature programmed reduction profiles obtained for the $BaM_xAl_{12-x}O_{19-\delta}$ samples. (a) $BaMn_1$; (b) $BaMn_2$; (c) $BaFe_1$; (d) $BaFe_2$; (e) $BaCo_1$; (f) $BaCo_2$.

- *Fe-containing hexaaluminate*: $BaFe_xAl_{12-x}O_{19-\delta}$ reduction profiles are presented in Figure 5.6(c,d). Two different reduction processes, *i.e.* below 600 °C and above 600 °C, are clearly observed for both $BaFe_1$ and $BaFe_2$. Amounts of hydrogen consumed are limited, corresponding to only $\sim 27 \pm 2$ % of Fe^{3+} into Fe^{2+} reduction, supposing only Fe^{3+} initially present in the material (Table 5.3) as evaluated on the surface by XPS analysis. Consequently, only reduction presented Eq. 5.3 is supposed to occur until 1000 °C:



As in the case of the Mn-containing materials, the Fe^{3+} localisation in the structure can be at the origin of the different temperatures of reduction observed. The increase in Fe substitution degree results in an

increase in hydrogen consumed (Table 3). However, the fraction of reducible trivalent iron ions remains almost constant, at $\sim 27 \pm 2$ %. In addition, compared to the Mn-based material, hydrogen consumption during the first step and during the second step are observed to increase in a similar manner. This result shows that the proportion of Fe-ion in each site remains similar between the two materials. It is important to note that reduction is not achieved at 1000 °C (hydrogen consumption clearly observed at this temperature for BaFe₂, Figure 5.6(d)), showing that part of iron ions in the materials will reduce at higher temperature.

- *Co-containing hexaaluminate*: H₂-TPR profiles obtained for BaCo_xAl_{12-x}O_{19-δ} are presented in Figure 5.6(e,f). The reduction profile of BaCo1 is characterized by a slow and continuous consumption of H₂ up to 1000 °C (Figure 5.6(e)). Nevertheless, the increase of Co loading results in a drastic change in the reduction profile of BaCo2 sample (Figure 5.6(f)). However, the contribution of the external Co₃O₄ phase, as detected by XRD analysis, to the hydrogen consumption makes the interpretation of this profile not reliable. Due to the identification of trivalent cobalt on material surface by XPS analysis (Figure 5), and due to the difficulty to reduce divalent cobalt stabilized in the hexaaluminate crystal network, we suppose that the H₂ consumed during the TPR experiment is related to the reduction of Co³⁺ in to Co²⁺, as depicted in Eq. 5.4:



As in the case of the other transition metal stabilized in the hexaaluminate structure, the amount of hydrogen consumed remains low. The total hydrogen consumed allows calculating the fraction of trivalent cobalt initially present in the material, *i.e.* 22.5 %. On the basis of this calculated Co³⁺ fraction, the general formula can be written for the BaCo1 material: Ba²⁺Co³⁺_{0.225}Co²⁺_{0.775}Al₁₁O_{19-γ}.

5.3.3. Oxygen properties in transition metal containing hexaaluminates

To investigate in depth the role of the transition metal for the oxygen mobility in the crystal structure, TPIE experiments were carried out, except for BaCo2 for which the presence of an external phase was evidenced by XRD. The evolutions of the partial pressure of the different isotopomers are monitored versus reaction time to extract the number of exchangeable oxygen atoms from the solids, as well as the exchange rates.

Exchange mechanism: An example of raw TPIE result is presented in Figure 5.7. Only ¹⁸O₂ is present initially in the gas phase. When reaction temperature reaches 350 °C, the ¹⁸O₂ partial pressure is observed to decrease. ¹⁸O₂ partial pressure decrease is accompanied by an increase in ¹⁶O¹⁸O partial pressure, and with a lower intensity, in ¹⁶O₂ partial pressure.

Chapitre 5. Propriétés en transfert d'oxygène et de réductibilités des hexaaluminates de type $BaM_xAl_{12-x}O_{19-\delta}$ ($M = Mn, Fe, Co$)

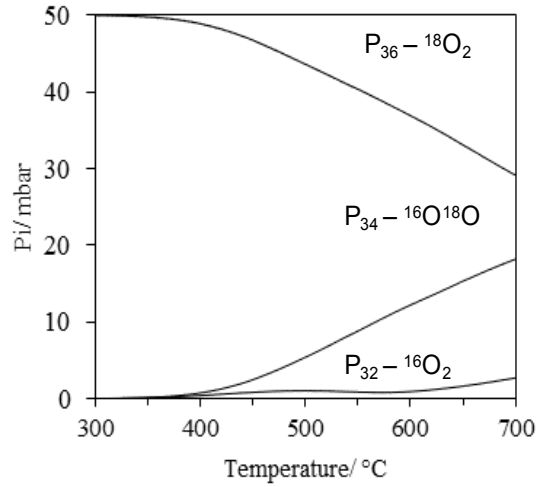
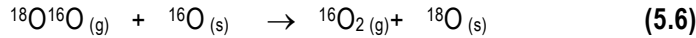
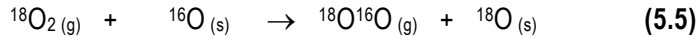


Figure 4.7 Evolution of isotopomers concentrations with reaction temperature during the TPIE experiment of BaMn1 sample.

The observed isotopomer evolutions indicate that the exchange reaction mainly occurs through a simple mechanism. The simple exchange is characterized by two consecutive reactions, as depicted in Eqs. (5.5, 5.6):



According to Eqs. (4,5), a gas phase dioxygen molecule exchanges only one of its oxygen atoms at each exchange step. The $^{18}O^{16}O$ isotopomer is first produced during exchange reaction (product of reaction in Eq. (4), and evidenced during TPIE experiment presented in Figure 5.7). Thereafter, $^{16}O_2$ can be produced when $^{18}O^{16}O$ isotopomer exchanges again with the material surface (Eq (5), and observed to progressively increase up to the end of reaction in Figure 5.7). In spite of different metal substitutions and degree, BaM_x ($M = Mn; Fe, Co, X=1,2$), a similar evolution of the isotopomer partial pressures is observed, indicating that the dominant exchange mechanism is the simple exchange whatever the hexaaluminate composition.

Availability of oxygen atoms from the structure: The evolutions of the fraction of exchangeable oxygen from the materials with the reaction temperature are presented in Figure 5.8, while the value of oxygen exchanged at the end of the reaction (α_{oxygen}) are gathered in Table 5.4. Results of oxygen exchange for the $BaAl_{12}O_{19}$ material are also presented for comparison, despite the absence of any redox cation in the structure. As can be awaited very limited oxygen mobility was measured for the non substituted hexaaluminate in the range of temperature studied in this work (Figure 5.8, Table 5.4). However, and as reported by Martin *et al.*[105], oxygen mobility can be affected by the material surface basicity. Then, the basic character of the $BaAl_{12}O_{19}$ surface can be at the origin of the small oxygen mobility measured at

high temperature (Figure 9). However, the activation of oxygen occurs at largely higher temperature compared to over metal transition substituted hexaaluminate ($T \geq 600^\circ\text{C}$) confirming that the measured mobility is unambiguously originating from transition metal in Mn-, Fe- and Co-containing materials. Compared to the total amount of potentially exchangeable oxygen atoms ($1.44 \cdot 10^{+22}$ at. g^{-1} in the case of BaMn1 sample), only a limited part is observed to exchange until 700°C ($1.89 \cdot 10^{+21}$ at. g^{-1} catalyst at 700°C , case of BaMn1). Indeed, all monosubstituted materials are observed to exchange $\sim 12\text{-}13$ at.% of their available atoms. It is also observed that the increase in substitution degree is in favour of the oxygen availability, with an observed increase in exchanged oxygen fraction at the end of the reaction. While BaMn1 exchanged only 13.1 at.% of its oxygen at 700°C , BaMn2 exchanged 13.8 at.% of its oxygen that corresponds to a slight increase of 5% of the oxygen availability in manganese containing materials. The increase in oxygen availability is however a little more important for Fe-based materials (Table 5.4). Compared to other transition metal based materials, including perovskites, hexaaluminates display very low oxygen mobility. Indeed, at a similar range of temperature, LaCoO_3 is reported to be able to exchange all its oxygens from the structure [69, 104]. In regard to this result, the particular structure of the hexaaluminate can play a role in the exchange reaction. The hexaaluminate structure can be described as closely packed spinel blocks separated by loosely packed plans in which oxygen are weakly bounded compared to the oxygen in the spinel blocks [35]. The impact of the structure was clearly observed during the Mn^{3+} reduction, during which manganese atoms inserted in the interstitial site near the mirror planes are suspected to be more easily reduced than those inserted in the spinel blocks [122]. Then, we can assume that in the range of TPIE experiment ($300 - 700^\circ\text{C}$), only oxygen atoms near the mirror plane, in interaction with easily reducible species, will exchange. Thus, the hydrogen consumption during the first reduction peak (presented in Table 5.3), characterizing the reducibility of the transition metal in mirror planes, determine the oxygen availability for exchange (α_{oxygen} , presented in Table 5.4).

Table 5.4 Parameters extracted from TPIE curves recorded over the different hexaaluminates.

Samples	$R_{\text{ex max}}/ 10^{+17}$ at $\text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$	$T_{\text{ex max}}/ ^\circ\text{C}$	$\alpha_{\text{oxygen}}/ \text{at.}\%$
BaAl	2.6	700	1.09
BaMn1	6.71	677	13.2
BaMn2	8.43	700	13.8
BaFe1	7.61	527	13.1
BaFe2	8.33	530	16.3
BaCo1	5.25	677	12.0

$R_{\text{ex max}}$ is the maximal rate of exchange measured; $T_{\text{ex max}}$ is the temperature at which the $R_{\text{ex max}}$ is measured; α_{oxygen} is the fraction of oxygen from the hexaaluminate that exchanged at the end of the test (700°C)

Chapitre 5. Propriétés en transfert d'oxygène et de réductibilités des hexaaluminates de type $BaM_xAl_{12-x}O_{19-\delta}$ ($M = Mn, Fe, Co$)

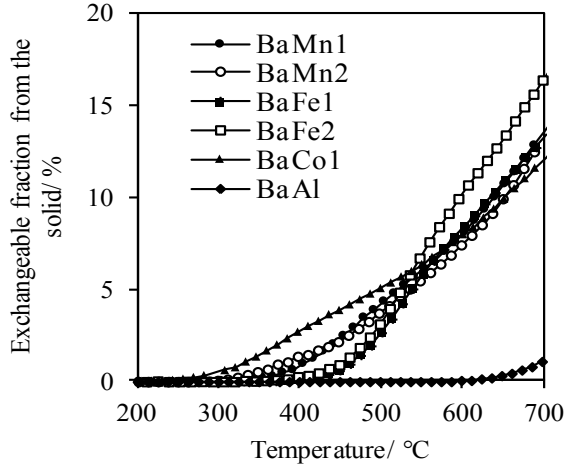


Figure 4.8 Evolution of the fraction of oxygen from the solid exchanged with the reaction temperature.

Evolution of α_{oxygen} , characterizing the ease of oxygen to diffuse in the crystal, is as follow:

$BaCo1 < BaMn1 \sim BaFe1 < BaMn2 < BaFe2$

Activation temperature and rate of exchange: the rate of exchange was calculated from the rate of ^{18}O disappearance from the gas phase following Eq. (5.7):

$$R_{ex} = -N_g \cdot \frac{d\alpha_g^t}{dt} = N_s \cdot \frac{d\alpha_s^t}{dt} \quad (5.7)$$

where N_g and N_s are respectively the total number of oxygen atoms in gas phase and in the solid, while α_g^t and α_s^t are the ^{18}O fraction in the gas phase and in the solid. The evolution of the exchange rate with reaction temperature, presented in Figure 9, provides a basis for the comparison of oxygen mobility between different hexaaluminate samples [105]. Characteristic values of the reaction, *i.e.* R_{ex}^{max} and T_{ex}^{max} , are summarized in Table 4. Samples can be classified into two groups according to their rate of exchange patterns. The first group of substituted hexaaluminate, with Mn and Co, displays a monotonous increase of the exchange rate before reaching a plateau and then the exchange rate increases again to reach a maximum at high temperature ($T_{\text{max}} = 677 \text{ }^\circ\text{C}$ for BaMn1, $T_{\text{max}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ for BaMn2, and $T_{\text{max}} = 677 \text{ }^\circ\text{C}$ for BaCo1). Then, oxygen exchange activity is progressively increasing with temperature for these materials. The second group of materials, composed of BaFe1 and BaFe2 samples, showed different exchange behaviour. The exchange rate increases faster than observed for the three previous samples, to reach a maximum rate of exchange at lower temperature. The maximum rates of exchange for BaFe1 and BaFe2 are measured at $527 \text{ }^\circ\text{C}$ and $530 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively. Oxygen mobility in the hexaaluminates samples, classified according to the temperature at R_{ex}^{max} , follow the order:

$BaFe1 \sim BaFe2 < BaMn1 \sim BaCo1 \sim BaMn2$.

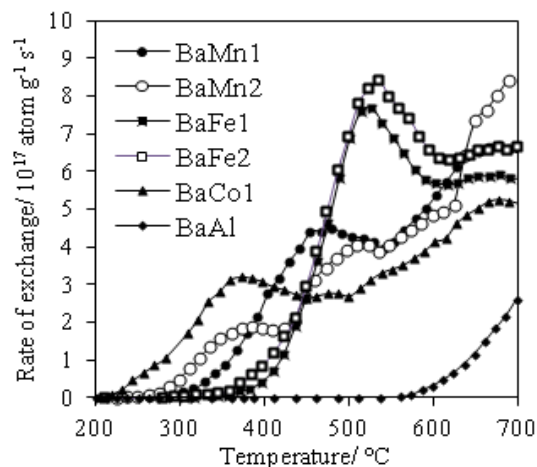


Figure 4.9 Evolution of the rate of exchange with reaction temperature over the different transition metal containing hexaaluminates.

Role of the transition metal valences: Oxygen diffusion in the solid occurs through the migration of anionic vacancies and valence shift of the transition metal in the structure. Then, the reducibility of the M cation is awaited to impact the oxygen mobility in the solid. According to Machida *et al.*[123], the reversibility of the redox cycle, allowing vacancy migration, can be estimated by the difference between the heats of formation of sesquioxides and monooxide form of the transition metal, $\Delta H_f^\circ(\text{MO}_{1.5}) - \Delta H_f^\circ(\text{MO})$. This difference is reported to be minimal for manganese. The BaMn2 sample displayed a high $T_{\text{ex}}^{\text{max}}$, which reflects the continuous increase of the exchange rate with temperature. Consequently, high oxygen mobility is awaited for this sample. Compared to the BaMn1 sample, oxygen mobility is observed to increase in BaMn2. The increase in $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ ratio noted when the substitution degree increases, as observed by TPR- H_2 , can be considered as the key reason of this oxygen mobility promotion. For the Fe-containing materials, in which Fe is present exclusively in the trivalent state in the material, the mono and bi-substituted samples exhibits similar $T_{\text{ex}}^{\text{max}}$ and similar evolution of the exchange rate. The Co monosubstituted hexaaluminate displayed low oxygen mobility with the $T_{\text{ex}}^{\text{max}}$ at the high value and low oxygen. This lowest oxygen mobility is in good agreement with results of TPR- H_2 for which cobalt was observed to be hardly reduced.

5.3.4. Properties in methane oxidation

Properties of the hexaaluminate were evaluated for the methane oxidation reaction. Arrhenius plots obtained from the low conversion region are plotted in Figure 5.10, and main catalytic properties gathered in Table 5.5. Under similar conditions, the methane thermal conversion was measured at 7%. In addition, results obtained for the transition metal free materials ($\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$) are also presented Table 5.5 and Figure 5.10. Conversion measured at 700 °C remains low compared to over transition metal

Chapitre 5. Propriétés en transfert d'oxygène et de réductibilités des hexaaluminates de type $BaM_xAl_{12-x}O_{19-\delta}$ ($M = Mn, Fe, Co$)

containing material, *i.e.* 31 % (Table 5), confirming, as clearly observed in Figure 10(A), the limited activity of this solid.

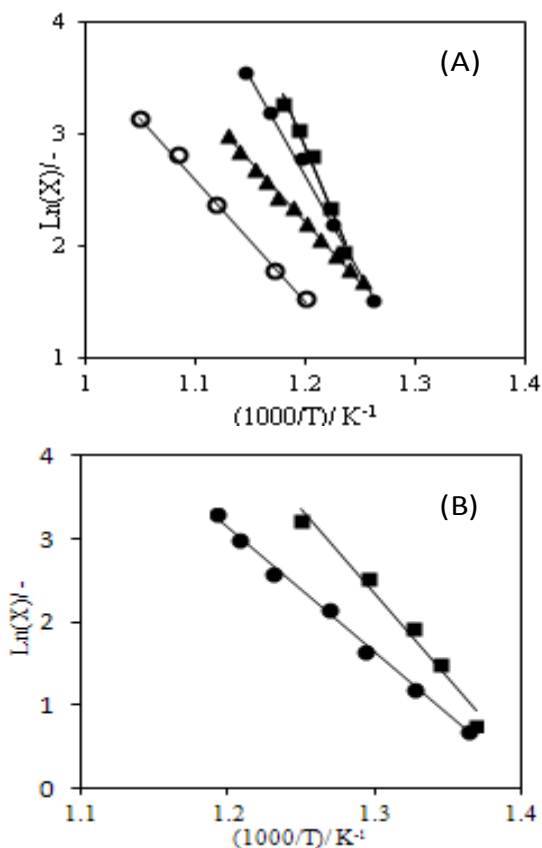


Figure 4.10 Arrhenius plots obtained for the CH_4 oxidation reaction over (\circ) $BaAl_{12}O_{19}$ (\blacksquare) Mn-containing materials, (\bullet) Fe-containing materials, (\blacktriangle) $BaCo1$; (A) monosubstituted hexaaluminates, (B) bisubstituted hexaaluminates

Table 5.5 Activity parameters measured for the CH_4 oxidation reaction over transition metal containing hexaaluminates.

Sample	$T_{10}/^{\circ}C$	$T_{50}/^{\circ}C$	$X_{700}/\%$	$A_{600}^W/\text{mmol h}^{-1}\text{g}^{-1}$	$A_{600}^S/\text{mmol h}^{-1}\text{m}^{-2}$
BaAl	620	-	31	3.98	0.04
BaMn1	545	640	90	15.38	0.26
BaMn2	500	568	95	25.21	0.36
BaFe1	553	630	89	12.93	0.17
BaFe2	527	600	96	18.06	0.24
BaCo1	568	700	50	6.52	0.08

T_{10} and T_{50} are the temperature at 10% and 50% conversion, respectively; X_{700} is the conversion achieved after stabilisation at $700^{\circ}C$; A_{600}^W and A_{600}^S are the activity expressed in mmole of CH_4 converted at $600^{\circ}C$ per unit of weight and surface, respectively

Case of the monosubstituted materials: The materials display different activity toward CH_4 oxidation. At

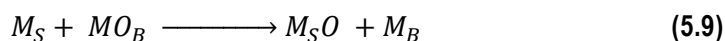
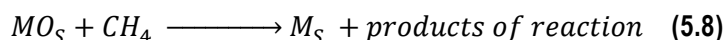
10 % conversion (Table 5), BaMn1 present the lowest temperature (545 °C), while BaCo1 present the highest temperature (568 °C). However, the difference in activity is relatively limited, especially in this low conversion region, as deduced from the Arrhenius plots presented in Figure 5.10(A). At higher temperature, close activities are achieved for BaMn1 and BaFe1 (close T_{50} and similar X_{700} in Table 5.5; close Arrhenius plots in Figure 5.10), even if BaFe1 remains very slightly less active than BaMn1. Compared to BaMn1 and BaFe1, a largely lowest activity was obtained for BaCo1. Specific activities ($A^{S_{600}}$) were given in Table 5.5 for these

materials to take into account the differences in surface areas between the different materials and evaluate surface reactivity of the materials. After normalization per surface area unit, BaMn1 is evidenced to present the highest activity, with $A^{S_{600}} = 0.26 \text{ mmol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, what is 1.5 times higher than for BaFe1 (0.17) and 3.2 times higher than for BaCo1 (0.08).

Case of the bisubstituted materials: The catalytic activity results of bi-substituted samples are presented in Figure 5.10(B). The increase in substitution degree strongly promotes the material activity, with a shift of the Arrhenius plots toward the lowest temperatures (Figure 5.10(B)), also confirmed by a significant shift of the light-off temperatures (see T_{10} and T_{50} evolution between BaMn1 and BaMn2, or between BaFe1 and BaFe2). At high temperature, 700 °C, the catalytic activity reaches ~95 % for both BaMn2 and BaFe2 samples that is close from the values obtained over the monosubstituted materials (90 %). From the specific reaction rate evolution ($A^{S_{600}}$, Table 5.5), the increase in substitution degree is observed to promote surface activity. Indeed, while BaMn1 presents $A^{S_{600}} = 0.26 \text{ mmol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, a 1.4 times higher surface activity is obtained for BaMn2 ($0.36 \text{ mmol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$). A similar trend is observed between BaFe1 and BaFe2 materials.

5.3.5. Oxygen properties and its impact on the CH₄ oxidation rate

The methane oxidation reaction at high temperature over mixed oxide is believed to proceed through a Mars and van-Krevelen redox-type mechanism [124]. The two following equations depict the mechanism:



where MO and M are oxidized and reduced sites, S and B indicate surface and bulk, respectively.

For manganese-substituted hexaaluminate, the increase in manganese substitution degree strongly improves the catalytic activity per surface unit. The increase of the catalytic activity is observed to vary in parallel with manganese surface content, Mn^{3+} content, and oxygen mobility, as clearly observed in Figure 11. Then, the increase in manganese total content, that was experimentally observed to result in

Chapitre 5. Propriétés en transfert d'oxygène et de réductibilités des hexaaluminates de type $BaM_xAl_{12-x}O_{19-\delta}$ ($M = Mn, Fe, Co$)

Mn surface concentration and Mn^{3+} fraction increases is suggested to act positively on the oxygen transfer properties in Mn-containing materials. Unfortunately, the oxygen mobility increase occurs at high temperature (see T_{ex}^{max} in Table 4), making the increase in exchangeable oxygen very limited at 700 °C between the mono- and bi-substituted materials. As a consequence, higher activity is achieved since the oxidation reaction is suggested to proceed through a Mars and Van-krevelen mechanism, with consumption of the oxygen from the solid.

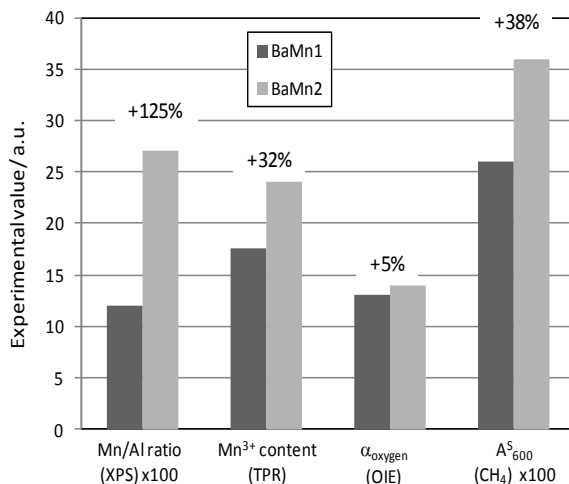


Figure 4.11 Impact of the manganese substitution degree on: Mn/Al surface ratio determined by XPS; Mn^{3+} content as evaluated by TPR- H_2 ; oxygen mobility measured by OIE; specific activity for the CH_4 oxidation reaction.

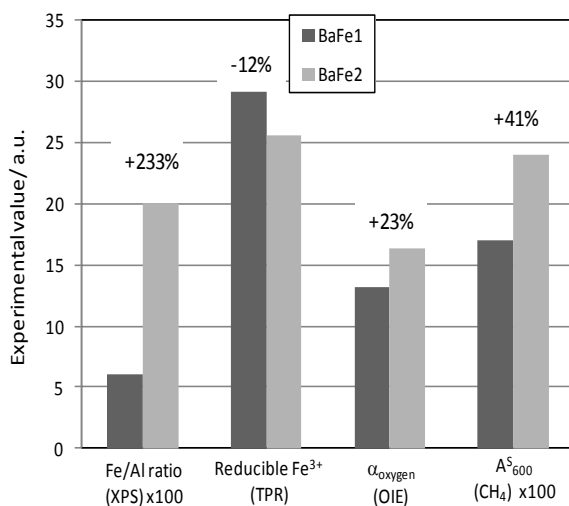


Figure 4.12 Impact of the iron substitution degree on: Fe/Al surface ratio determined by XPS; Reducible Fe^{3+} fraction as evaluated by TPR- H_2 ; oxygen mobility measured by OIE; specific activity for the CH_4 oxidation reaction.

For Fe-containing hexaaluminate, a similar evolution in activity is observed with the substitution degree

increase. In contrast with the manganese-substituted sample, the increase in specific activity is not accompanied with the increase of all parameters presented in Figure 5.12. Indeed, a more important Fe surface concentration increase is observed (+233%), compared to Mn surface concentration increase (+125%, Figure 5.11). In addition, the Fe³⁺ reducibility is observed to slightly decrease with the substitution degree increase. However, oxygen exchange capacity, as determined with the fraction of oxygen exchangeable, is observed to increase in parallel with the specific activity. This result is confirming that oxygen mobility strongly impact catalytic activity at high temperature over mixed-oxides, even if the final catalytic activity is issued from a complex balance between transition metal state and concentration on the surface, its reducibility, and oxygen mobility in the bulk.

5.4. Conclusion

Nanocrystalline hexaaluminates, exhibiting high surface areas, were prepared by Activated Reactive Synthesis (ARS). The synthesis process was evidenced to be efficient for the insertion of transition metal (manganese, iron, cobalt) in the structure, while maintaining low crystal size and high surface area. Manganese containing hexaaluminates were evidenced to be more active than iron and cobalt containing materials. The increase in transition metal content in the material is also observed to be beneficial to the catalytic activity. Material characterizations evidenced the important roles of the oxygen mobility and transition metal state for the specific methane oxidation rate that is in accordance with an oxidation through a Mars and van-Krevelen type mechanism.

Acknowledgments

Said Laassiri acknowledges the *Fondation de l'Université de Poitiers* for Ph.D. financial support. Sébastien Royer acknowledges the CNRS for 6-months delegation attribution.

Notes

^a *Department of Mining, Metallurgical and Materials Engineering, University Laval, Québec (Québec), Canada, G1V 0A6. Tel: +1-418 656-7666; E-mail: houshang.alamdari@gmn.ulaval.ca*

^b *Université de Poitiers, CNRS UMR 7285, IC2MP, 4 Rue Michel Brunet, 86022 Poitiers Cedex - France. Tel: +33-5-49-45-34-79; E-mail: sebastien.royer@univ-poitiers.fr*

Chapitre 6. Préparation des hexaaluminates dopées au palladium. Application en catalyse d'oxydation

Chapitre 6. Préparation des hexaaluminates dopées au palladium. Application en catalyse d'oxydation

Partie A : Application pour l'oxydation de CH₄ et de CO

6.A.1. Résumé

L'étude de la synthèse des hexaaluminates par broyage réactif, présentés dans le Chapitre 4, a permis d'évaluer l'impact de la morphologie sur l'activité catalytique de ces matériaux. En effet, pour une même composition chimique, le broyage réactif, au travers des différentes étapes de synthèse, permet de contrôler les propriétés morphologiques des matériaux produits. Ainsi, la taille de particule est conditionnée par le temps de broyage à haute énergie, tandis que la surface spécifique est contrôlée par le temps de broyage à basse énergie. Le rôle clé des propriétés morphologiques, et notamment de la surface spécifique, a été clairement observé dans le cas des mécanismes d'oxydation suprafaciale (Chapitre 4). D'autre part, le rôle des propriétés redox et de la mobilité d'oxygène des hexaaluminates substituées par différents métaux de transitions a été étudié dans les cas d'une réaction d'oxydation dites interfaciale sur une série d'hexaaluminate substitués par différentes méthodes de transition. Il découle de cette étude que, outre la morphologie, la réductibilité du cation $M^{(n+1)+}/M^n$ inséré dans la structure hexaaluminate, et la fraction d'oxygène échangeable, jouent un rôle dans le mécanisme d'oxydation du méthane à haute température. Cependant, malgré l'amélioration des propriétés catalytiques des hexaaluminates substituées obtenues par broyage réactif, les températures d'amorçages mesurées sur ces matériaux pour l'oxydation de CH₄ restent élevées ($T_{10} \geq 500^\circ\text{C}$) au regard de celles obtenues sur les métaux nobles supportés (Chapitre 5). Cette température d'amorçage élevée est attribuée à la mobilité réduite des oxygènes dans les hexaaluminates (Chapitre 5), et à la réductibilité limitée du cation M présent en faible quantité dans ces solides.

L'objectif de ce chapitre est l'amélioration de la réductibilité du matériau et de l'activité catalytique à basse température de certaines compositions d'hexaaluminate par insertion d'un métal noble, dans notre cas Pdⁿ⁺, dans la structure. Il s'agit donc de produire des matériaux actifs (pouvant rivaliser avec les catalyseurs classiques) à basse température, mais présentant des stabilités thermiques améliorées. L'amélioration de la stabilité en réaction consiste à limiter le processus de désactivation à haute température observée sur les catalyseurs à base de palladium supporté. En effet, lors de la réaction d'oxydation du CH₄ à haute température, la désactivation des catalyseurs de type PdO/Al₂O₃ est observée dès 500 °C. La réduction progressive de PdO en Pd⁰, moins actifs pour la réaction d'oxydation du CH₄, est identifiée comme

responsable du processus de désactivation dans ces gammes de température intermédiaire [3, 4]. Cependant, la proximité d'un couple redox $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ en surface du support, à proximité des atomes de palladium, est susceptible d'induire un déplacement vers les hautes température de ce phénomène de réduction. La présence du cation réductible serait favorable à une ré-oxydation du palladium en réaction, par migration de l'oxygène des sites oxydés $M^{(n+1)+}$ vers les sites actifs réduits Pd^0 , permettant ainsi une stabilisation du palladium dans son état oxydé, et ainsi évitant sa réduction progressive au cours de la réaction.

Des oxydes mixtes nanocristallins de type $BaPd_{0.07}MnAl_{10.93}O_{19.5}$ présentant des aires spécifiques élevées ont été préparés par broyage réactif. La caractérisation physico-chimique de ces matériaux par échange isotopique d'oxygène a permis de déterminer l'impact de : (i) l'évolution structurale et texturale; (ii) la composition chimique sur la mobilité d'oxygène. Les résultats montrent que l'activité des matériaux pour la réaction d'échange est principalement conditionnée par la taille de cristal. Néanmoins, il semble que l'accessibilité aux sites d'échange, ou encore la densité des agrégats, ait également un rôle significatif mais moins marqué que la taille de cristal. En effet, lors de la seconde étape de broyage permettant de désagglomérer les matériaux obtenus par HEBM, une diminution de la concentration en joints de grains dans le solide est observée, ce qui se caractérise par une augmentation de la surface accessible. L'augmentation de la surface accessible permet d'augmenter la mobilité de l'oxygène (amélioration de l'activité par un facteur 2). Ces résultats confirment donc un mécanisme de mobilité d'oxygène complexe, avec la nécessité de prendre en considération trois régimes diffusionnels de l'oxygène avec des coefficients différents : (1) diffusion de surface; (2) diffusion dans les joints de grains; (3) diffusion dans le réseau cristallin.

La contribution du palladium dans l'activation de l'oxygène semble être limitée. En effet, les vitesses d'échanges mesurées pour $BaMnAl_{11}O_{19.5}$ et $BaMnPd_{0.07}Al_{10.93}O_{19.5}$ sont similaires. Ces résultats suggèrent que le palladium en forte interaction avec la structure pourrait présenter de très faibles capacités d'échange comme précédemment mentionné [125].

Les matériaux préparés dans cette étude ont été utilisés pour l'oxydation de CO (basse T) et de CH_4 (haute T). Bien que les mécanismes d'oxydation soient fondamentalement différents selon la molécule à oxyder, une évolution similaire des activités avec les propriétés morphologiques a été observée pour les deux réactions. En effet, l'amélioration des surfaces spécifiques après l'étape de broyage reste un paramètre clé pour la préparation de matériaux actifs en catalyse d'oxydation. Cet effet de surface est clairement observé, avec une activité bien supérieure pour $BaMnPd$ -LEBM par rapport à $BaMnPd$ -HEBM ($T_{10\%}$ inférieur de 90 °C pour l'oxydation de CH_4). L'activité des matériaux dopées au Pd a été comparée à celles des matériaux ne contenant que du manganèse, mais également à celle d'un catalyseur de référence Pd/Al_2O_3 . L'ordre d'activité suivant a été observé $Pd/Al_2O_3 \gg BaMnPd > BaMn_2 > BaMn_1$. L'incorporation de palladium dans la structure hexaaluminate ne permet pas d'obtenir des activités aussi élevées que celle obtenue sur un catalyseur supporté sur alumine, malgré une teneur en palladium similaire. Cependant, l'insertion du palladium dans la

Chapitre 6. Préparation des hexaaluminates dopés au palladium. Application en catalyse d'oxydation

structure hexaaluminates permet d'abaisser légèrement les températures de conversion par rapport à celles mesurées sur les structures ne contenant que des métaux de transition. Les résultats de stabilité montrent néanmoins une désactivation linéaire de la référence PdO/Al₂O₃. Les hexaaluminates dopés au Pd, et ceux substitués au Mn ne montrent pas de désactivation significative, et ce même après réaction à 700 °C pendant 48 h. L'absence de désactivation sur BaMnPd suggère donc une stabilisation satisfaisante des sites réactionnels Pdⁿ⁺ par les sites redox associés au manganèse dans la structure.

6.A.2. Article

Title: Waste-free scale up synthesis of nanocrystalline hexaaluminate: properties in oxygen transfer and oxidation reactions

Auteurs : Said Laassiri, Nicolas Bion, Fabien Can, Xavier Courtois, Daniel Duprez, Sébastien Royer and Houshang Alamdari

Journal : *CrystEngComm*

Volume : 14

Issue : 22

Pages : 7733-7743

DOI : 10.1039/C2CE25737H

Abstract. Synthesis of nanocrystalline hexaaluminate is reported using an original activated reactive synthesis process. Starting from a classical ceramic solid, exhibiting low surface area and micrometric crystal size, a two-step grinding process allows reducing crystal size down to a few nanometers and developing high surface areas. The synthesis process was then used to produce transition metal- and noble metal-doped structures. The effects of (i) morphological and structural properties and (ii) substitution on oxygen transfer properties and catalytic properties in CO and CH₄ oxidation reactions were studied. Then, crystal size was shown to be a key parameter controlling the bulk oxygen transfer. Study of the catalytic properties in low and high temperature oxidation reactions also evidences the crucial effect of the morphological parameters. Highest activities were achieved over nanocrystalline high surface compositions. Finally, even if less active than classical palladium supported solids, these new structures exhibited extremely high thermal stability.

6.A.2.1. Introduction

With the growing demand for energy all around the world, energy conversion processes including natural gas combustion, steam reforming and partial oxidation of hydrocarbon will play key roles in a near future, as promising economically and environmentally viable technologies for energy production. These catalytic processes often involve the use of supported noble metal based active materials. It is recognized that such noble metal phase are, until now, the best existing compromises between activity and long term stability [126, 127]. However, at high operating temperatures, the unavoidable loss of active species, combined with the sintering process, lead to an irreversible deactivation of catalyst [2]. Considering the severe operating conditions required in energy conversion processes and the high performance needed in industrial application, the design of active materials allowing a reduction of operating temperatures and being thermal resistant remains a real challenge.

In order to meet these industrial requirements, in term of activity and thermal stability, and to progressively reduce noble metal loading in active materials, mixed oxide structures were widely investigated in heterogeneous catalysis since the beginning of the 1970s [128, 129]. Indeed, the wide variety of mixed structures including perovskite, spinel and hexaaluminate, having different surface and chemical compositions [130], offers the possibility to fine tune the solid properties in line with the application. Consequently, some of them are evidenced to be highly active for a variety of redox reactions in their oxide form or after reduction to generate dispersed metal active phase [91,131].

Among the mixed oxide families, only hexaaluminate ($AAI_{12}O_{19}$, where A is an alkali, alkaline earth, or rare earth cation) has shown sufficient thermal stability for catalytic application at high temperature, *e.g.* catalytic combustion [132]. Some perovskite-based structures (ABO_3 where A^{x+} and B^{y+} are respectively lanthanides and transition metal cations), also exhibit high activity [133]. These materials however suffer from dramatic surface area decrease at high temperature, making them less attractive than

Chapitre 6. Préparation des hexaaluminates dopées au palladium. Application en catalyse d'oxydation

hexaaluminates for high temperature reactions [97]. Indeed, the ability of hexaaluminate structures to maintain phase stability, high surface area and resistance to sintering at high temperature is related to their particular layered crystalline structure [35]. The hexaaluminate structure consists of alternate Al_2O_3 spinel blocks intercalated by mirror planes in which large A-cations are located. Beside thermal stability, hexaaluminate structure can host different redox cations $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-x)+}$ through Al^{3+} site substitution ($\text{AM}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19-\delta}$ where M refers to the doping cation including transition or noble metal active phases, e.g. $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Pd}^{n+}/\text{Pd}^{2+}$...) [3, 53]. Such substitutions induce surface functionalization, which confers activity to the material. Several studies reveal the role of A- and M- on the redox behaviour of hexaaluminates and their catalytic activity [63, 134, 135]. The catalytic activity of mixed oxide, provided by the redox cycle of M-cation, can be further enhanced by reducing the particle size for a given composition. Indeed, with the decrease of crystal size at nanoscale level, nanostructured materials display large surface areas per unit of volume, and provide high proportions of accessible surface atoms, giving rise to high catalytic activity compared to the bulk counterparts [13, 136].

Typical hexaaluminate phases reported in the literature, prepared by conventional wet chemical method, display micro-sized grains [16, 64]. In spite of the success of the chemical methods to produce simple oxide at nanoscale level, soft chemistry processes are hardly transposable to the synthesis of hexaaluminate, which requires high crystallization temperature (> 1100 °C). Crystal growth occurring during thermal treatment generally results in accessible surface reduction, providing a limited accessible surface for catalytic reactions in the case of the hexaaluminate structures (< 20 m^2 g^{-1}). Extensive effort was devoted to minimize crystallization temperature to limit grain growth, by adjusting operating parameters of the classical chemical synthesis. However, a high temperature treatment is still required to prepare pure hexaaluminate phase, since the crystallization of these materials proceeds through a solid-solid diffusion process. At the beginning of the 21st century, reverse microemulsion was reported to be an efficient method to prepare nanocrystalline hexaaluminate, at relatively low activation temperature (~ 1050 °C) [17, 48, 112]. With this approach, the sintering process is greatly limited and the prepared materials exhibit high surface area (~ 100 - 160 m^2 g^{-1}). Nevertheless, non-conventional drying processes has to be used otherwise the efficiency of the reverse microemulsion process is more limited. Due to their favourable physical properties, improved catalytic activities were reported over these high surface area nanocrystalline structures. As an example, Zazur *et al.* [17], measured very high catalytic activity for methane oxidation over these solids. In spite of the fact that reverse microemulsion can be an elegant way to prepare highly active hexaaluminate, control of the emulsion media is difficult, amount of material produced remains very low, and large amounts of solvent are used. Consequently, microemulsion approach is not an appropriate technique for a large scale production and industrial catalytic application. To overcome the limitations encountered with production of nanocrystals by soft chemical processes, we

studied an original top-down approach for the synthesis of nanocrystalline hexaaluminate. The synthesis route, so called activated reactive synthesis (ARS), is based on a combination of two grinding processes; high-energy and low-energy ball milling as reported in our previous work [102]. Among the advantages of this process to be cited: (i) no use of solvent at any step of the preparation; (ii) use of inorganic abundant precursors (oxides); (iii) easy scale-up (60 g in this study with a possibility of going to tens of kilos, for instance); (iv) production of high surface area nanocrystalline materials. Thus, selected hexaaluminates with high potential in oxidation catalysis are prepared, and the effects of crystal size and surface area enhancement on oxygen mobility are studied. The potential of these nanocrystalline samples is evaluated in oxidation reactions (CO and CH₄, two environmental and energy relevant catalytic reactions).

6.A.2.2. Experimental section

6.A.2.1. Material syntheses

BaAl₁₂O₁₉ (BaAl), BaMnAl₁₁O_{19.5} (BaMn1), BaMn₂Al₁₀O_{19.5} (BaMnI) and BaMnPd_{0.07}Al_{10.93}O_{19.5} (BaMnPd) are produced by the Activated Reactive Synthesis (ARS) process. The process involve three successive steps, including the solid state synthesis of the microscale hexaaluminate parent materials, the crystal size reduction (from the micron- to the nano-size), and finally the nanocrystals deagglomeration.

Step 1, parent material synthesis (denoted SSR). As previously presented, inorganic low cost precursors are preferred for the synthesis. In this work, oxides (BaO, Mn₂O₃, Al₂O₃ and PdO) are selected to synthesize the hexaaluminate phases. Oxide precursors are blended in a laboratory mixer for 2 h, and then fired at 1500 °C for 5 h under air (heating rate of 10°C min⁻¹). Masses of oxide precursors are adjusted to achieve the desired compositions. For the Pd-containing hexaaluminate, the amount is adjusted to obtain a theoretical loading of 1 wt.% Pd, which is a typical loading in oxidation catalyst.

Step 2, high energy ball milling modification (denoted HEBM). The parent SSR material is charged in 50 mL tungsten carbide (WC) crucibles, each containing 3 WC balls of 11 mm diameter. Crucibles are closed under air and fixed to laboratory SPEX grinder. The high energy milling step is performed at an agitation speed of 1100 cycles per minute, for times varying from 30 min to 300 min.

Step 3, Low energy ball milling modification (denoted LEBM). Sixty grams of HEBM powder is subjected to a second step of mechanical milling at low energy. This step is performed in a SPEX type attritor under the following conditions: powder to ball weight ratio of 60:1200; milling time of 15 min; rotation speed of 250 rpm.

A Pd/Al₂O₃ reference catalyst is prepared by impregnation of a commercial alumina (200 m² g⁻¹, AXENS) with a palladium nitrate aqueous solution of known concentration. The volume of precursor solution is chosen to obtain a theoretical metal loading of 1.0 wt% of metallic palladium. First, the freshly dried

Chapitre 6. Préparation des hexaaluminates dopées au palladium. Application en catalyse d'oxydation

alumina support is dipped in a diluted HNO₃ solution (pH 2). Thereafter, palladium precursor solution is slowly added. Water is evaporated under vacuum at 60 °C and the obtained powder is dried at 120 °C for 12 h. The solid is then calcined at 650 °C for 2 h.

6.A.2.2. Physical and textural characterizations

Elementary analysis. Exact chemical composition of the solids is measured by ICP-OES using a Perkin-Elmer Optima 2000 DV apparatus. Before analysis, a known mass of powder is dissolved in acid under microwave heating. In all cases, a difference of less than 5% between the measured composition and the desired composition is obtained.

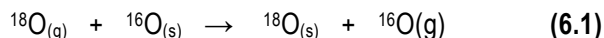
X-ray diffraction. Diffraction patterns are collected on a SIEMENS D5000 instrument, using a CuK α radiation ($\lambda = 0.154$ nm) as X-ray source. Recording is performed for 2θ between 10 ° and 80 ° (step time = 2 s; step size = 0.04 °). Phase identification is obtained by comparison with JCPDS database files. Crystal domain sizes (D_{cryst}) are evaluated by means of the Scherrer equation, $D = K\lambda/\beta\cos(\theta)$, after Warren's correction for instrumental broadening. K is a particle shape constant and λ is the wavelength of the X-ray used. β is the effective line width of the reflection ($\beta^2 = B^2 - b^2$, where B is the FWHM and b is the instrumental broadening determined by using the reflection of quartz at $2\theta \approx 27$ °)

Surface area measurement. Surface areas are obtained from N₂ physisorption experiments at 77 K. A known mass of sample is first degassed at 300°C under vacuum for five hours. The specific surface area, S_{BET} , is calculated from the linear part of the Brunauer-Emmett-Teller line.

Transmission electronic microscopy. Evolution of the materials morphology at different synthesis step is followed by TEM. Micrographs are collected on a JEOL 2100 instrument, operating at 200 kV with a LaB₆ source and equipped with a Gatan UltraScan camera. Before analysis, powder is dispersed in ethanol, and the solution dropped on a copper grid.

6.A.2.2. Oxygen transfer properties

Introduction to Oxygen Isotopic Exchange ¹⁶O/¹⁸O (OIE). Oxygen isotopic exchange technique is used to evaluate oxygen mobility. Theory and data treatment can be found elsewhere [104],[105] and are shortly summarized herein. The exchange reaction can be summarized as described in Eq. 6.1:



where (s) and (g) refer to solid and the gas phase oxygen species, respectively. Different exchange mechanisms can be observed depending on the oxides studied. Then, the simple exchange supposes the participation (or exchange) of only one oxygen atom from the solid at each exchange step, as observed for most of the simple oxides, but also for Co-based perovskite structures [106]. However, the results of exchange over some oxides suggest that two atoms of oxygen from the solid can exchange in one

step.[107] This mechanism is then denoted as the complex exchange or place exchange, and can proceed through the displacement of adsorbed superoxide species from oxides surface [108].

Operation conditions. OIE experiments are carried out in a closed recycle reactor coupled to a mass spectrometer (PFEIFFER Vacuum). A recycle pump ensures the gas circulation, in order to avoid any diffusional limitation in the gas phase during the experiment. 20 mg of catalyst is charged in a U-shaped reactor between two quartz wool plugs. The sample is heated under pure O₂ flow (700 °C for 1 h) and temperature stabilized at the testing temperature. The sample is then treated under dynamic vacuum for 30 min. Thereafter, 56 mbar of pure ¹⁸O₂ is introduced in the system. The MS signals for ¹⁶O₂ (mass 32), ¹⁶O¹⁸O (mass 34), ¹⁸O₂ (mass 36), C¹⁶O₂ (mass 44), C¹⁶O¹⁸O (mass 46), and C¹⁸O₂ (mass 48) are recorded during all the experiment time (60 min). N₂ signal (mass 28) is also recorded to detect any possible leak. Concentration of the isotopomers allows calculating the ¹⁸O fraction in the gas phase at each reaction time (α_g^t). Under the test conditions, the initial rate of exchange (V_{ex}) is calculated from the initial slopes (first 30 seconds) of ¹⁸O₂ (dP_{36}/dt) and ¹⁶O¹⁸O (dP_{34}/dt) concentration evolutions.

6.A.2. 3. Catalytic properties

Catalytic properties of substituted hexaaluminates are studied for the CO oxidation reaction (representative of a suprafacial reaction) and CH₄ oxidation reaction (intrafacial reaction, involving oxygen transfer from the crystal lattice) [97, 102, 104]. Catalytic tests are carried out on the same setup. Reactant and product quantifications are performed using a gas chromatograph from VARIAN (model CP-3800) equipped with a TCD and a Porapak column for separation. Measurement of conversion is performed under isothermal conditions, at temperatures decreasing by step until 0% conversion is achieved, either for CO oxidation or CH₄ oxidation.

Conditions for CO activity measurement. 0.075 g of catalyst powder, placed in a U-shaped quartz microreactor, is pre-treated for 2 h under a 20 vol.% O₂ in N₂ gas mixture (flow rate = 100 mL min⁻¹; T = 400°C). The reaction is performed under a flow composed of 5 vol.% CO and 20 vol.% O₂ in N₂, at a total flow rate of 60 mL min⁻¹.

Conditions for CH₄ activity measurement. 0.2 g of catalyst is placed in the reactor and is pre-treated for 2 h at 700°C (gas composition and flow rate *id.* to CO oxidation pre-treatment conditions). The reaction is performed under a flow composed of 0.5 vol.% CH₄ and 20 vol.% O₂ in N₂, at a total gas feed of 60 mL min⁻¹.

Active phase stability. The stability of the hexaaluminate phases, in comparison with classical Pd/Al₂O₃ catalyst, is evaluated on long term catalytic test for the CH₄ oxidation reaction. Experiments are carried out under iso-conversion conditions ($x \sim 97\%$). Conversion slightly below 100% is selected to ensure an immediate measurement of active site deactivation.

Chapitre 6. Préparation des hexaaluminates dopées au palladium. Application en catalyse d'oxydation

6.A.2.3. Results and discussion

6.A.2.3.1. Evolution of the structural and textural properties with the milling process

The activated reactive synthesis (ARS) process is optimized for the preparation of BaAl₁₂O₁₉ (BaAl) and the selected parameters are extended to the preparation of Mn- and Pd-substituted hexaaluminate structures. Prior to the high energy ball milling (HEBM) treatment, the obtaining of a pure hexaaluminate phase is confirmed by XRD analysis of the BaAl-SSR material (Figure 6.1(a)). Only Ba-β-Al₂O₃ reflections, as classically reported in the literature for SSR synthesis at high temperature, can be detected. Intense and sharp peaks are observed, which reflects a well crystallized material with a large crystal size. Reflections are observed to decrease in intensity and to broaden with the time of HEBM (Figure 6.1(b)-(h)). This evolution indicates a significant crystal domain size reduction. However, no additional peaks can be detected all during the HEBM step, indicating that the Ba-β-Al₂O₃ structure is maintained under high energy treatment. It is however evident that phase segregation, not detectable by XRD, can occur but at a very limited level. The evolution of the average crystal domain size of BaAl with HEBM time is presented in Figure 6.2. HEBM step is efficient to reduce crystal size. While the BaAl-SSR material is presenting too sharp peak to allow the evaluation of crystal size using the Scherrer equation (Table 6.1), an important crystal size reduction is observed after only 30 min of HEBM ($D_{\text{cryst}} = 33$ nm, Figure 6.2). The size reduction process is thereafter progressing more slowly, and crystal size is observed to stabilize at ~ 19 nm after 180 min of milling. The XRD patterns do not show any shift in peak positions up to 180 min of milling, indicating no severe change in the structure lattice parameters. However, longer milling times result in a gradual peak position due to the internal stresses to the introduction of important constraints in the crystal, which is characteristic of high energy milling processes [137].

Table 6.1 Evolution of the structural and textural properties of the solids with the synthesis step.

Sample	After SSR step		After HEBM step		After LEBM step		Final Fe content (wt. %)
	S_{BET} (m ² g ⁻¹) ^a	D_{cryst} (nm) ^b	S_{BET} (m ² g ⁻¹) ^a	D_{cryst} (nm) ^b	S_{BET} (m ² g ⁻¹) ^a	D_{cryst} (nm) ^b	
BaAl ₁₂ O ₁₉	2	>1μm*	4	19	100	19	not analyzed
BaMnAl ₁₁ O ₁₉	1	>1μm*	4	23	60	23	0.20
BaMn ₂ Al ₁₀ O ₁₉	1	>1μm*	4	25	71	26	0.17
BaMnPd _{0.07} Al _{10.93} O ₁₉	1	>1μm*	4	26	77	27	0.10

^a, S_{BET} is the specific surface area evaluated using the BET model; ^b, D_{cryst} is the crystal domain size evaluated from the X-ray line broadening using the Scherrer equation; *, Scherrer equation not applicable, indicative crystal size value issued from TEM images.

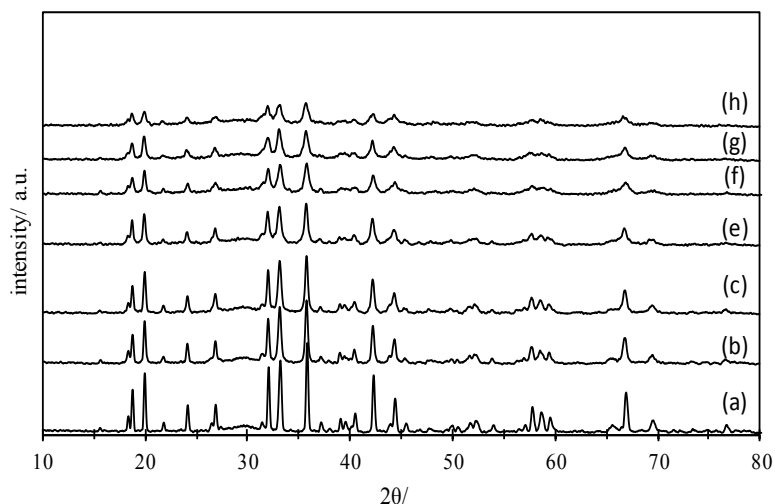


Figure 5.1 X-ray diffraction patterns collected at different times of the high energy ball milling (HEBM) step. BaAl sample after (a) 0 min; (b) 30 min (c) 60 min; (d) 120 min; (e) 180 min; (f) 240 min; (g) 300 min. Bottom : ICSD file 79360 reference for $\text{Ba}_{0.857}\text{Al}_{10.914}\text{O}_{17.23}$ phase.

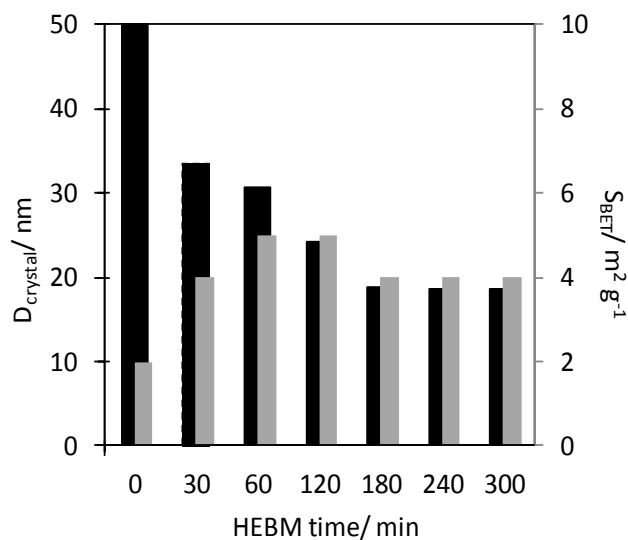


Figure 5.2 Evolution of the crystal size (black bars) and surface area (grey bars) with HEBM time. Case of BaAl.

Similar structural evolutions are obtained for all materials produced by the ARS process. In all cases, the HEBM step is evidenced to be highly effective to reduce crystal size at a nanoscale level, with sizes always observed to stabilize at 23 ± 4 nm (Table 6.1). In addition, the maintaining of the hexaaluminate structure, all during the HEBM step of the process is confirmed, as evidenced for the BaMnPd materials (Figure 6.3). In the last case, the important broadening of the reflections is observed while no crystalline phase (BaO, PdO, crystalline transition alumina, *etc.*) except the Ba- β - Al_2O_3 structure can be detected. The specific surface area remains low regardless of the HEBM time for BaAl ($\sim 4.5 \pm 0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Figure

Chapitre 6. Préparation des hexaaluminates dopées au palladium. Application en catalyse d'oxydation

6.2), and a very limited improvement is noticed compared to the parent SSR material ($2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Table 6.1). The same behaviour is observed for all materials, with the SSR precursors always exhibiting very small initial surface area ($1\text{-}2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) slightly increasing with milling time in spite of the significant decrease in crystal size (Table 6.1). Due to these low surface areas, the formation of dense aggregates of nanocrystals, whose do not develop important accessible surface, is strongly suspected at this step.

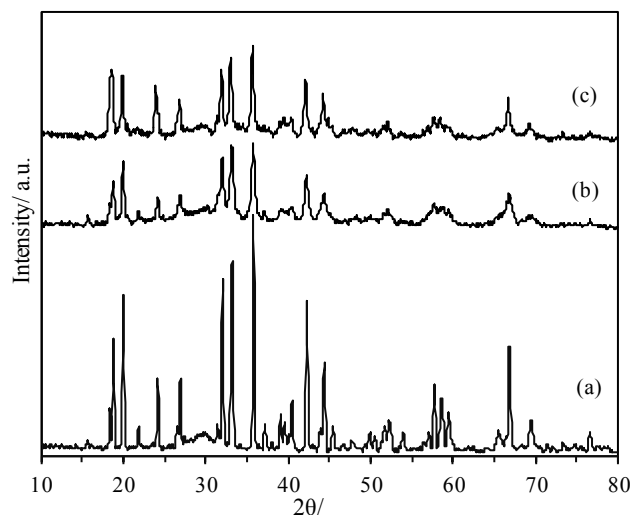


Figure 5.3 Diffractograms recorded at each step of the synthesis for BaMnPd. (a) BaMnPd-SSR, (b) BaMnPd-HEBM (180 min) and (c) BaMnPd-LEBM (15 min).

Due to the low surface area, the generated nanostructures are not suitable for being used in heterogeneous catalysis. Reactions generally involve adsorption step of reactants on surface sites. Reaction rate then depends on the number of surface site. For this reason, a second milling step is applied to the HEBM powder, with the aim at generating more accessible surface. The effect of the second milling step, at low energy (LEBM step), on the textural properties of BaAl material is represented in Figure 6.4. As mentioned earlier, before the beginning of the LEBM step, the nanocrystalline powder presents a low surface area ($4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Table 6.1). After 15 min of LEBM, the surface area increases up to $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Further increase in LEBM time results in a slow decrease in surface area, which stabilizes around $77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ after 120 min of grinding. The observed increase in surface area can arise from: (i) the decrease in aggregate size and (ii) the generation of porosity in the aggregates. From our results, it is difficult to conclude on the exact effect of each parameter, which should probably both contribute to the total surface area increase. Similar consequent increase in surface area is observed for all the materials, with measured S_{BET} ranging from $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BaMn) to $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BaAl) after 15 min of LEBM whatever the structure composition. These values of surface are very high compared to the values reported in the literature for similar structures synthesized by conventional routes including sol-gel and carbonate co-

precipitation approaches [9, 16], Such surface areas are however moderated compared to those reported for other porous oxides (including silica, alumina, *etc.* for which surface areas largely exceed these values). However, they are directly comparable with those reported for microemulsion processes with classical drying step, but remain lower than that reported by Zarur et Ying [17] over $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ prepared by coupling reverse microemulsion and freeze drying followed by supercritical purification ($S_{\text{BET}} = 160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [112, 138].

While the surface area is drastically increases during the LEBM, the average crystal size remains almost unchanged. Indeed, BaAl presents a $D_{\text{cryst}} = 19 \text{ nm}$ after 15 min of LEBM (Table 6.1) which is similar to the value obtained at the end of the HEBM. Similar observations are done for all the materials presented in this work, with values of crystal size after LEBM directly comparable to those obtained at the end of the HEBM. In addition, no structural differences, as observed by XRD, are detected between HEBM and LEBM materials, which exclusively present characteristics of the Ba- β - Al_2O_3 structure. Indeed, BaMnPd-HEBM and BaMnPd-LEBM present the same crystallographic features, with no new crystalline phase detected after LEBM (Figure 6.3). On the basis of these results, it is evident that the LEBM step is evidenced to be an effective way to increase the surface area without altering the crystal sizes of the HEBM materials.

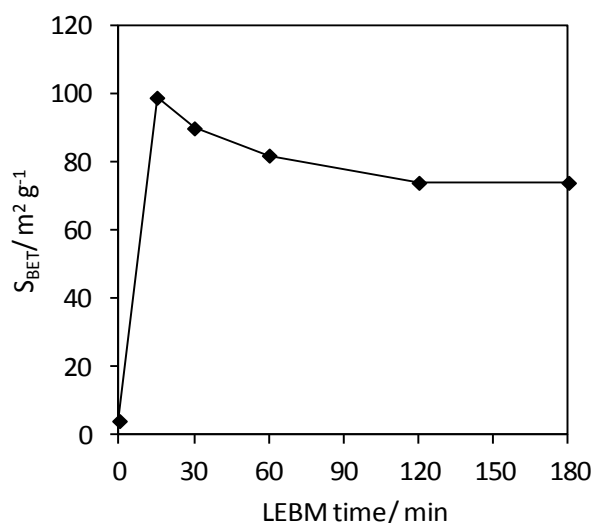


Figure 5.4 Evolution of surface area with milling time of LEBM step. Case of the BaAl material.

In a previous work, we reported that the grinding process can result in significant iron contamination.¹¹ In this study, contamination is very limited (Table 1, iron weight content in the final materials is ranging from 0.1 to 0.2 wt.%, as determined by ICP-OES). Such limited contamination can explain in part why no other external phase than Ba- β - Al_2O_3 can be detected by XRD. In addition, the effect of a contamination at this level on the oxygen transfer properties and catalytic performances is supposed to be negligible.

Chapitre 6. Préparation des hexaaluminates dopés au palladium. Application en catalyse d'oxydation

6.A.2.3.2. Morphological modifications occurring during milling

Evolution of physical properties, as measured after each step of the synthesis (*i.e.* SSR, HEBM and LEBM) can be easily explained by the morphological evolution, as observed by TEM. Indeed, typical hexagonal planar micrometric particles with the distinctive anisotropic shape are observed for the SSR materials by TEM (Figure 6.5(a)). After the HEBM step, large aggregates consisting of highly agglomerated nanoparticles are easily observed by TEM (Figure 6.5(b)) which confirms the structural and textural properties presented previously. Indeed, HEMB materials all present crystal domain sizes in the nanometric domain. In spite of the limited crystal size, which is largely lower than over the SSR materials, these solids display very limited surface area. Consequently, the high density of the generated aggregates – or high agglomeration degree of the nanoparticles – can explain the lack of is accessible surface. After the LEBM step, it is observed that the large aggregates are reducing in size, showing that this step is efficient to deagglomerate the nanoparticles (Figure 6.5(c)). The size-reduced agglomerates and separated nanoparticles consequently develop improved surface areas.

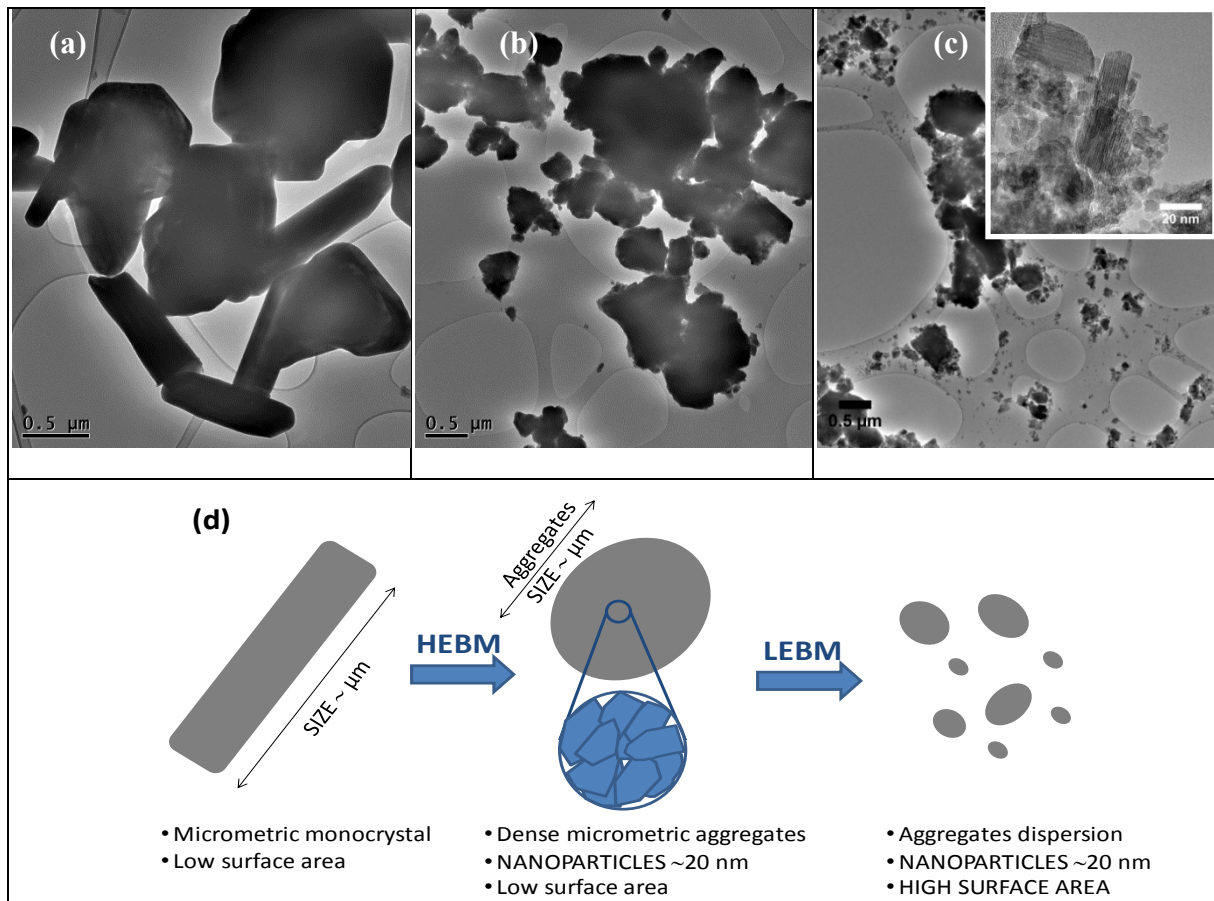


Figure 5.5 Representative micrographs obtained for (a) BaAl-SSR, (b) BaAl-HEBM and (c) BaAl-LEBM (inset: high magnification image). Schematic view of the morphological properties evolution with the milling step (main characteristics of the solids are gathered below).

N₂ physisorption isotherms obtained over the LEBM-materials are all of Type II (not shown), which is characteristic of non porous solids or macroporous solids. This is in accordance with the morphology of the solids, as observed by microscopy, for which the porosity seems to be generated by the aggregates of nanocrystals. The evolution of the morphological properties of the solids with the synthesis steps is depicted in Figure 6.5(d), with the main structural and textural characteristics gathered below each scheme. To summary, and as schematized in Figure 6.5(d), the following conclusions can be drawn:

- *SSR materials*. As classically reported, the high temperature synthesis leads to microcrystalline materials exhibiting low surface area.
- *HEBM*. Due to the high energy of grinding, microcrystals issued from SSR synthesis are fractured, allowing the production of nanocrystals. However, nanocrystals, which are highly agglomerated, do not develop significant surface area.
- *LEBM*. At lower energy, the grinding allows the separation of the nanoparticles, and the development of important accessible surface. Due to the smooth grinding conditions of this step compared to the HEBM, the structural properties of the materials remain unchanged, with crystal size always at the nanometric scale.

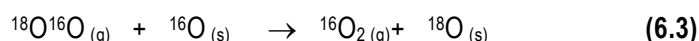
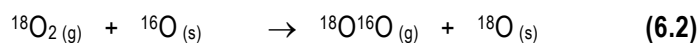
6.A.2.3.3. Oxygen transfer in transition and noble metal substituted structures

Oxygen mobility in crystalline structure not only depends on the chemical composition, but is also strongly dependent on the morphological and structural properties [104]. Rate of oxygen exchange between gas phase ¹⁸O₂ and ¹⁶O atoms from the structure is studied over selected materials in order to evidence: (i) the effect of the structural and textural properties; (ii) the effect of the substituting cation.

General considerations

A typical result of exchange is presented in Figure 6.6 (case of BaMnPd exchanged at 650 °C). At t = 0 min, only ¹⁸O₂ is detected (P36). Since the beginning of exchange, an exponential decrease in ¹⁸O₂ concentration is observed. ¹⁸O₂ concentration decrease is accompanied by increases in ¹⁶O¹⁸O (P34) and, at a lower rate, in ¹⁶O₂ (P32) concentrations. These observations suggest that the exchange mainly occurs through a simple exchange process and that complex exchange is limited over these materials.

The simple exchange is characterized by two consecutive reactions:



In simple exchange, dioxygen molecule exchanges only one of its oxygen atoms at each exchange step. The ¹⁸O¹⁶O isotopomer is first produced during exchange reaction (Eq. 2 – observed in Figure 6.6). Thereafter, ¹⁶O₂ can be produced when ¹⁸O¹⁶O isotopomer exchanges again with the crystal surface (Eq.

Chapitre 6. Préparation des hexaaluminates dopés au palladium. Application en catalyse d'oxydation

3 observed at the end of exchange in Figure 6.6).

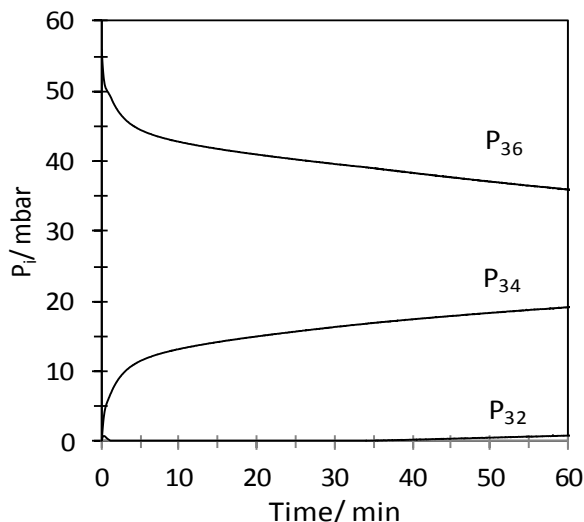


Figure 5.6 Evolution of isotopomer concentrations with exchange time. BaMnPd sample exchanged at 650 °C.

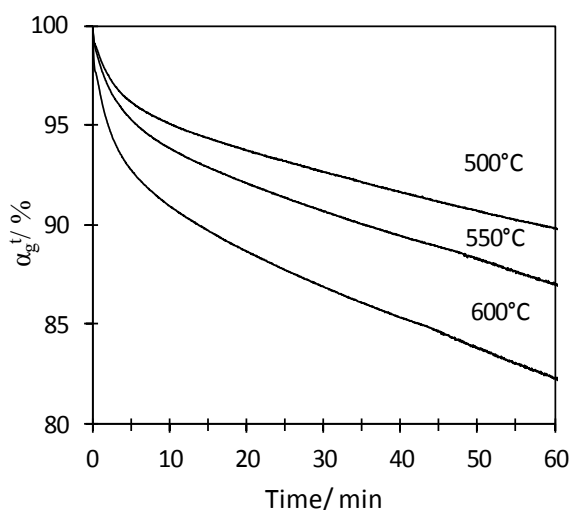


Figure 5.7 Evolution of the ^{18}O gas phase fraction (α_g^1) with exchange time, collected for BaMnPd-LEBM at different exchange temperatures.

The rate of exchange (Table 6.2), and consequently the fraction of ^{18}O in the gas phase (α_g^1 , presented for BaMnPd in Figure 6.7), is depending on the temperature of exchange. The increase in $^{18}\text{O}_2$ exchange rate with temperature is clearly observed. Consequently, the residual fractions of ^{18}O in gas phase after 60 min of exchange are 90.0% at 500 °C; 86.5% at 550 °C and 82.2 % at 600 °C. The final values of α_g remain far from the theoretical value that can be obtained if all oxygens from the solid exchange with dioxygen from the gas phase. Compared to transition metal based perovskite structure, the hexaaluminate materials studied in this work presents relatively low oxygen mobility. Indeed, at similar exchange temperature, LaCoO_3 perovskite is reported to be able to exchange all the oxygen from the

structure [104],[139]. From the isotopic exchange results obtained at different temperatures, it is possible to plot the Arrhenius curves which allow the calculation of experimental activation energy and preexponential factor of the reaction (Figures 6.8 – 6.9, data gathered in Table 6.2).

Table 6.2 Summary of the oxygen transfer properties of the Mn- and Pd-containing formulations.

Material	$V_{ex}^a \times 10^{20}$ (at $g^{-1} \text{ min}^{-1}$)	E_a^b (kJ mol^{-1})	$A_{exp}^b \times 10^{23}$ (at $g^{-1} \text{ min}^{-1}$)	$A_{cor}^c \times 10^{23}$ (at $g^{-1} \text{ min}^{-1}$)
BaMn1	3.3	64.7	2.34	-
BaMn2	9.5	42.0	3.75	-
BaMnPd-SSR	0.4	51.5	0.47	0.60
BaMnPd-HEBM	2.0	56.3	4.50	3.24
BaMnPd-LEBM	4.7	53.7	6.80	6.94

^a, initial rate of exchange measured at 600 °C; ^b, E_a – activation energy and A_{exp} – preexponential factor calculated by two parameter linear regression on the Arrhenius plots; ^c, A_{cor} , corrected preexponential factor obtained by one parameter linear regression on the Arrhenius plot, fixing the activation energy at the mean value of the experimental E_a .

Impact of the morphological and structural properties on oxygen transfer properties

The Arrhenius plots obtained from the exchange rates measured on BaMnPd at each step of the ARS process are shown in Figure 6.8. Large differences in exchange activity are observed in Figure 6.8, depending on the synthesis step. The less active material is BaMnPd-SSR. Largely higher activity is obtained for BaMnPd-HEBM, in spite of a limited surface area. Finally, BaMnPd-LEBM is presenting the highest activity in exchange. These differences in activity are clearly observed on the initial rate of exchange (V_{ex} , Table 6.2) and corrected preexponential factor (A_{cor} , Table 6.2) evolutions with synthesis step. Due to an almost constant value of activation energy for the three materials, ranging from 51.5 to 56.3 kJ mol^{-1} , the A_{cor} values calculated by fixing E_a at a mean value for all materials can be used as a relative activity measurement in the temperature range of the test. Consequently, BaMnPd-HEBM for which a A_{cor} of 3.24×10^{23} at $g^{-1} \text{ min}^{-1}$ is calculated, is 5.4 times more active than the BaMnPd-SSR material. Finally, BaMnPd-LEBM presents A_{cor} of 6.94×10^{23} at $g^{-1} \text{ min}^{-1}$, which is 2.1 times higher than for BaMnPd-HEBM in spite of an increase in surface area of 19. These differences in evolution between activity in exchange and S_{BET} confirm, as already observed over perovskite, that activity in exchange is not only related to accessible surface [104]. Indeed, we previously observed on LaCoO_3 that crystal size was an important factor conditioning the oxygen mobility in the bulk of the crystal. The results obtained here confirm this interpretation since at the same crystallite size (HEBM and LEBM materials), the important increase in surface area does not allow strongly improving oxygen transfer rate. Consequently, we can conclude that the increase in exchange activity between SSR and HEBM materials is mainly related to the decrease in crystal size, due to the limited effect of the surface area increase. The limited influence of the surface area, compared to this of the crystal size, can be explained by the presence of the grain boundaries in dense aggregates. In grain boundaries, oxygen diffusion is proposed to occur at a higher rate than in the bulk.

Chapitre 6. Préparation des hexaaluminates dopés au palladium. Application en catalyse d'oxydation

Consequently, surface of exchange which limits the exchange rate has to be considered as the accessible surface area (S_{BET}) plus the surface developed in the grain boundaries.

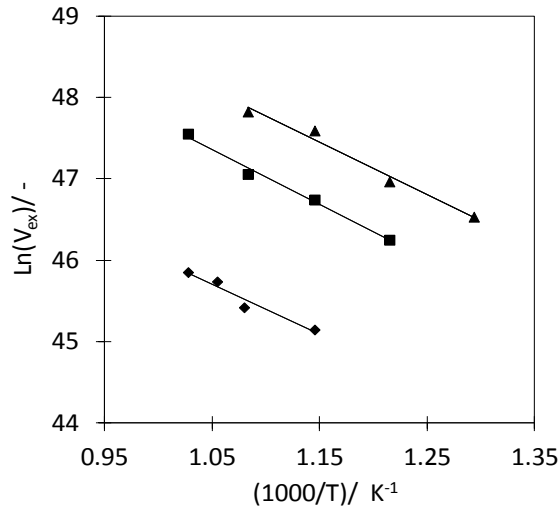


Figure 5.8 Arrhenius plots obtained on BaMnPd at each step of the synthesis: (◆) SSR, (■) HEBM, (▲) HEBM-LEBM.

Impact of the hexaaluminate composition on oxygen properties

The contribution of Mn- and Pd- substitutions to the oxygen transfer in hexaaluminate structure is presented in Figure 6.9 for BaMn1-, BaMn2- and BaMnPd-LEBM materials. BaMn1 presents the lowest activity in exchange, showing the limited capacity for oxygen transfer of the structure when only one atom of transition metal incorporates the hexaaluminate structure. Substitution of the structure with a few palladium atoms (corresponding to 1 wt.%) has a limited effect, with a small increase in exchange activity. A largely higher activity is however obtained when two manganese atoms are substituting the Al^{3+} cations in the structure, *i.e.* BaMn2. Then, the increase in Mn^{x+} content in the structure strongly promotes the oxygen transfer rate which is three times higher for BaMn2-LEBM compared to BaMn1-LEBM. This increase in oxygen transfer rate can however be related to the increase in Mn^{3+}/Mn^{2+} ratio noted when substitution degree increases, as reported by Artizzu-Duart *et al.*[47]. As a matter of fact, bulk oxygen transfer to the surface is possible through migration of anionic vacancies, and valence shifts of the transition metal, in the structure. Then, the Mn^{3+}/Mn^{2+} redox couple in the bulk and on the surface is responsible for oxygen exchange, and the increase in Mn^{3+} proportion favours oxygen exchange rate. Compared to the Mn-substitution, the oxygen transfer rate is only a few modified by the Pd-substitution in BaMn1 structure. This result shows that palladium only a few modified bulk oxygen mobility. However, palladium oxide sites are observed to present a limited activity in exchange, despite a good activity in oxidation reaction [125]. It was also observed that activity of palladium for oxygen activation can be

strongly improved by a pre-reducing treatment. However, when palladium incorporates the hexaaluminate structure, cations will be stabilized at 2+ or more valence as encountered in perovskite structure. Such stabilization in oxidized state will obviously result in limited activity for oxygen activation if we consider the limited oxygen activation activity of PdO_x species.

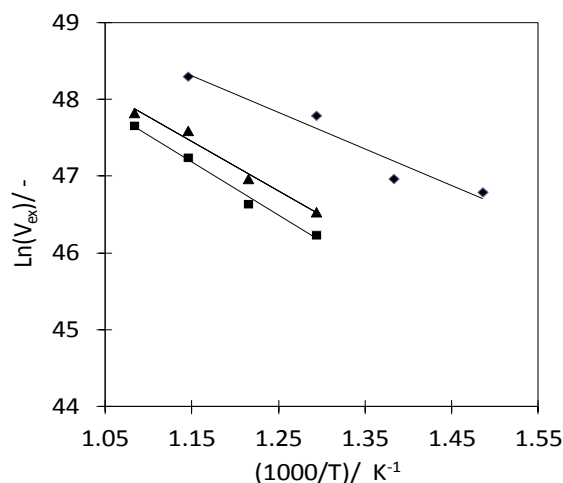


Figure 5.9 Arrhenius plots obtained for substituted LEBM materials: (■) BaMn1, (◆) BaMn2, (▲) BaMnPd.

6.A.2.3.4. Properties in oxidation reactions

CO oxidation is believed to occur at low temperature according to a suprafacial mechanism, without participation of bulk oxygen from the solid [22, 140], making this reaction suitable for surface characterisation. CH₄ oxidation mechanism differs, since reaction occurs at higher temperature. Methane oxidation is suggested to proceed through a Mars and van Krevelen mechanism in which rate of oxidation will be limited by the availability of active oxygen species, *i.e.* lattice oxygen [23, 104]. Then CH₄ oxidation activity is characterized by bulk oxygen availability.

CO oxidation

The effect of the morphological and structural properties on the CO oxidation performances is evaluated over BaMnPd at each synthesis step. The evolution of CO conversion as a function of temperature is presented in Figure 6.10(A). For BaMnPd-SSR, complete conversion of CO was achieved at 280 °C while 10% CO conversion is achieved at 205 °C. BaMnPd-HEBM displays comparable activity, with T_{10%} at 210 °C, even if complete conversion is achieved at slightly lower temperature than for the SSR solid (240 °C). A strong improvement of the catalytic activity is noticed for the BaMnPd-LEBM, which shows T_{10%} at 130 °C and complete CO oxidation at 175 °C. These temperatures are ~80 °C below the temperatures obtained for BaMnPd-HEBM.

Chapitre 6. Préparation des hexaaluminates dopés au palladium. Application en catalyse d'oxydation

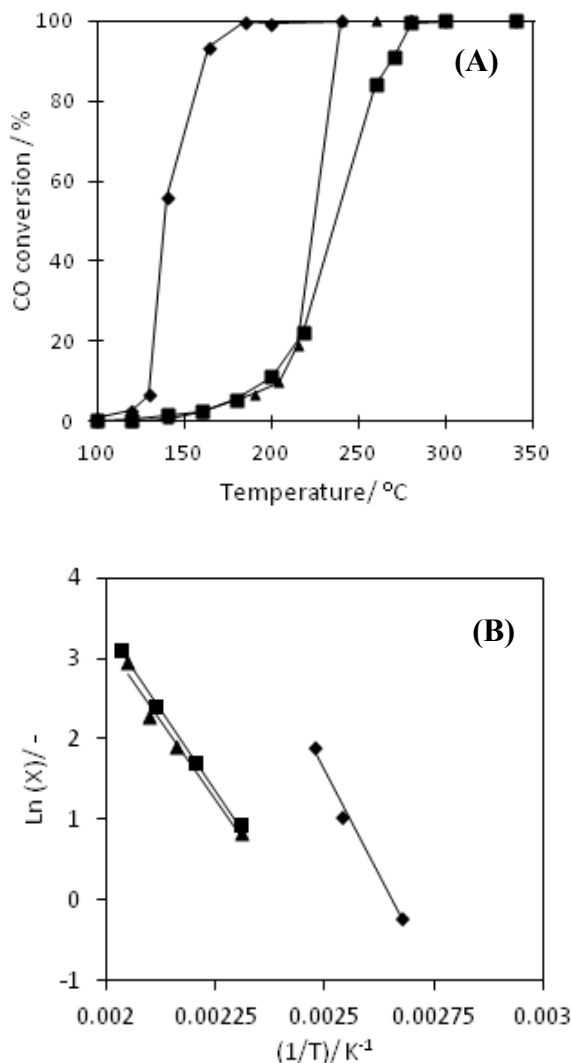


Figure 5.10 Conversion curves (A) and Arrhenius plots (B) obtained for the CO oxidation of BaMnPd at each step of synthesis. (■) SSR, (▲) HEBM, (◆) LEBM.

Arrhenius plots, obtained on the low conversion region (< 20%), confirm the limited effect of the crystal size reduction on the catalytic activity for CO oxidation. Indeed, similar activity is observed for SSR and HEBM materials (Figure 6.10(B)) while crystal size evolves from a micrometric size to a nanometric size. However, the large difference observed between HEBM and LEBM materials shows major effect of the surface area. Indeed, the surface area of BaMnPd-LEBM is 19 times higher than that of the BaMnPd-HEBM, while crystal size and structural phase remain unchanged. The important surface area increase is accompanied by activity increase, confirming that the reaction rate is mainly governed by active site accessibility, with a limited effect of the bulk oxygen mobility.

The effect of the substitution is presented in Figure 6.11. Among the substituted materials, BaMn1 present the lowest activity. The increase in Mn-content, BaMn2, leads to an increase in catalytic activity. However, these two materials are less active than BaMnPd, which presents the highest activity. From these results, it is evident that the low temperature activity of BaMnPd is mainly attributed to the presence of active redox Pd^{x+} surface sites, even if the slightly highest surface area of BaMnPd can also contribute to the activity increase.

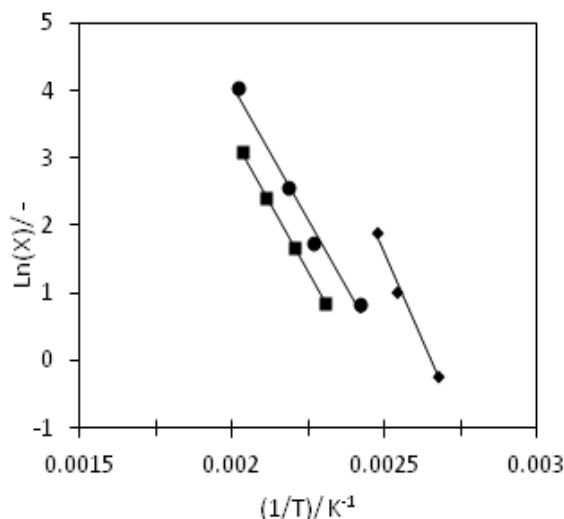


Figure 5.11 Effect of the substitution on the catalytic activity for CO oxidation of LEBM materials. (■) BaMn1, (●) BaMn2, (◆) BaMnPd.

As concluding remarks, palladium containing material is the most efficient catalyst for low temperature conversion (100-200 °C range). As a matter of fact, this improved activity can be paralleled with the properties of palladium oxide species, which are known to exhibit high activity in oxidation compared to transition metal based structures [141]. However, it is evident from this study that the catalytic activity for this suprafacial reaction is strongly influenced by the morphological and structural properties of the active material. The ARS process, due to the possibility to generate nanocrystal and large surface area, is a powerful route to achieve high activity compared to bulk materials.

CH₄ oxidation

Catalytic properties of hexaaluminate structures are also evaluated for the total oxidation of methane, in the temperature range of 300 °C to 700 °C. The effect of the structural and textural properties on the catalytic activity is presented in Figure 6.12. As observed in the case of CO oxidation, the morphological properties of the solid strongly impact the catalytic properties for the CH₄ oxidation. Then, BaMnPd-SSR presents the lowest activity, while only little higher activity is obtained for BaMnPd-HEBM. As in the case of CO oxidation, this result indicates that the crystal size has a limited effect for the material activity. The

Chapitre 6. Préparation des hexaaluminates dopés au palladium. Application en catalyse d'oxydation

highest activity is obtained for BaMnPd-LEBM, for which complete CH₄ conversion is achieved at 700 °C (Figure 6.12). The order of activity, classified as a function of the 10% CH₄ conversion temperature, is as follow: BaMnPd-LEBM (460 °C) >> BaMnPd—HEBM (540 °C) ~ BaMnPd-SSR (550 °C).

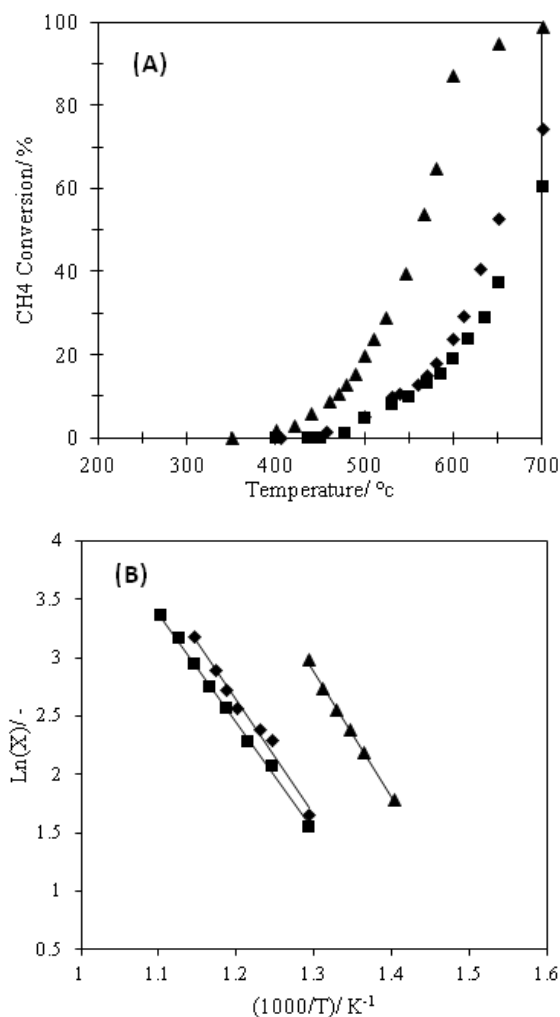


Figure 5.12 Conversion curves (A) and Arrhenius plots (B) obtained for the CH₄ oxidation of BaMnPd at each step of synthesis. (■) SSR, (◆) HEBM, (▲) LEBM.

Effect of substitution is reported in Figure 6.13. For BaMn1, the methane conversion reached 90% at 700 °C, while $T_{10\%}$ is measured at 545°C. As expected, the BaMn2 show a higher activity compared to the BaMn1. At 700 °C, the CH₄ conversion reached 95% and $T_{10\%}$ is ~500°C. This result is consistent with the increase in catalytic activity with manganese loading in the structure, and the increase in Mn³⁺ proportion in the solid [47]. However, the difference in $T_{10\%}$ generally reported in the literature between the mono- and bi- substituted manganese barium hexaaluminates are generally around 10 ~ 20°C [9]. In our work the shift to the low temperature is much more pronounced, with a difference of ~ 45°C. This

difference can however be easily explained by the higher surface area displayed by the solids presented here.

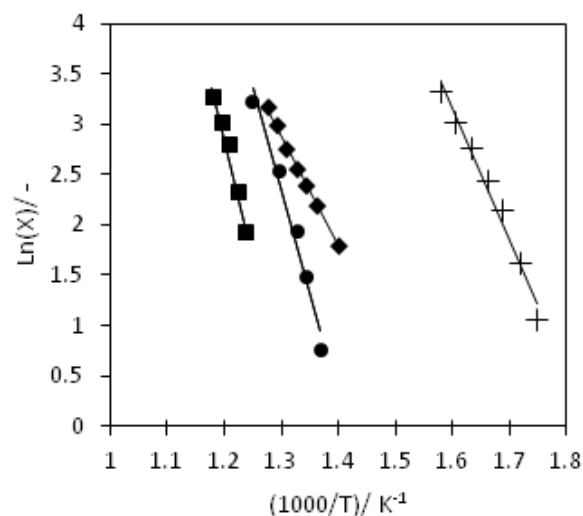


Figure 5.13 Effect of the substitution on the catalytic activity for CH₄ oxidation of LEBM materials. (■) BaMn1, (●) BaMn2, (◆) BaMnPd, (+)Pd/ Al₂O₃ reference.

To summarize, an activity evolution similar to this obtained for the CO oxidation reaction is obtained for the CH₄ oxidation reaction. The, the increase in Mn^{x+} substitution degree promotes the catalytic activity. In addition, palladium insertion allows increasing the catalytic activity, with an activity measured for BaMnPd slightly above that measured for the BaMn2 solid.

However, the benefit of palladium adding remains limited when doped in the hexaaluminate structure. Indeed, at the same palladium loading (1 wt.%), BaMnPd displays a quite limited catalytic activity compared to that displayed by a classical Pd/Al₂O₃ material. The activity of palladium based catalysts is mainly attributed to the ability of palladium oxide to reduce and to re-oxidize [142]. Indeed, CH₄ oxidation is proposed to proceed through a Mars and van Krevelen mechanism involving Pd²⁺/Pd⁰ redox couple [143]. It is however known that the reducibility of palladium, and consequently its specific activity, is strongly dependant on the PdO / oxide support interaction. In strong interaction with a support, palladium oxide can be observed to reduce at relatively high temperature [144]. In addition, the stabilisation of palladium cations in a mixed oxide structure is also reported to strongly reduce the palladium reducibility.^{43,44} This stabilisation of palladium in an oxidized state can explain why the Pd-containing hexaaluminate is presenting a far lower activity than PdO/Al₂O₃.

Stability in reaction

In order to evaluate the hexaaluminate stability with respect to the classical PdO/Al₂O₃ catalyst, long term activity tests are carried out. The evolution of methane conversion with time on stream is presented in Figure 6.14. As classically observed, PdO/Al₂O₃ suffers from a linear and progressive deactivation.

Chapitre 6. Préparation des hexaaluminates dopés au palladium. Application en catalyse d'oxydation

Conversion decreases from 97% to 71% after only 48 h of reaction. The process of deactivation in the temperature range of our study (500°C, for this material), is described as a result of the reversible reduction of active palladium oxidized sites (PdO) into less active reduced sites (Pd⁰) [96].

Compared to this last solid, the two hexaaluminate structures are presenting high stability, despite a higher temperature of reaction (700 °C) to achieve the ~97% initial conversion. Conversion is found to only slightly decrease during the 24 first hours of reaction, and to stabilize around 94% of methane conversion. Then, transition metal containing structure, BaMn2-LEBM, presents very high stability. It is remarkable that the Pd-Mn doped hexaaluminate shows a different catalytic behaviour than PdO/Al₂O₃, and no sign of severe deactivation is noticed after 48 h at 700°C. The stabilisation of the Pd oxidized sites, even in reaction at 700 °C, while PdO/Al₂O₃ is observed to deactivate since 500 °C, can be linked to the strong interaction between the Pd^{x+} species and the reducible co-metal inserted into the structure. Unfortunately, this stabilisation leads to a reduced catalytic activity compared to more reducible palladium species.

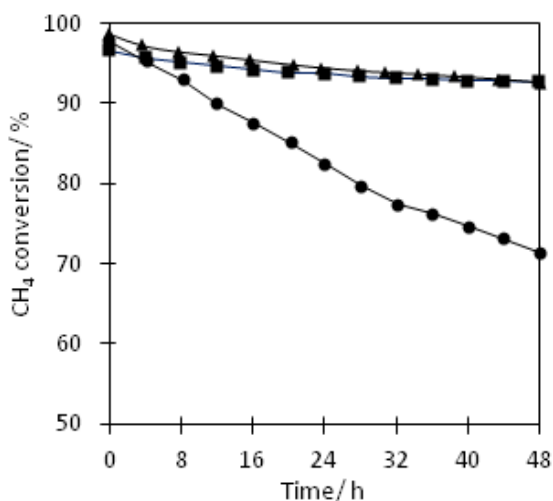


Figure 5.14 Conversion evolution during stability - CH₄ oxidation reaction, under iso-mass and iso-conversion conditions (x ~ 97 % ; catalyst weight = 0.2 g). (●) PdO/Al₂O₃, (▲) BaMnPd-LEBM; (■) BaMn2-LEBM.

6.A.2.4. Conclusions

In spite of the potential of hexaaluminate to suppress deactivation phenomenon under severe operating conditions, the use of hexaaluminate in heterogeneous catalysis remains marginal compared to some other mixed-oxide structures. The low catalytic activities displayed by these materials are mainly due to their inadequate morphological properties. In this work, nanocrystalline high surface area hexaaluminates are prepared using an original top down mechanosynthesis technique. The size refinement and surface area increase observed during the ARS process result in improved oxygen transfer properties in the

nanomaterials, compared to the parent micro-sized materials. As observed in the case of other mixed oxide structures, bulk oxygen transfer is evidenced to be strongly linked to the crystal size while surface area has a limited effect. The CO and CH₄ oxidation tests then confirm the superior catalytic activities of the hexaaluminate materials presenting nanometric crystal size and high surface area. While the noble metal insertion in the structure is an efficient way to promote catalytic activity of the hexaaluminate, the obtained solid remains far less active than classical PdO/Al₂O₃ for the methane oxidation reaction. However, the hexaaluminate structures (with noble metal or only transition metal) are presenting very high stability in reaction at high temperature (700 °C) while the PdO supported catalyst is observed to deactivate since largely lower temperature (500 °C). All these results highlight the potential of the high surface area nanocrystalline hexaaluminate materials in heterogeneous catalysis field.

Acknowledgments

Said Laassiri wants to acknowledge the *Fondation de l'Université de Poitiers* for the Ph.D. co-direction financial support. Sébastien Royer thanks the *CNRS* for the 6 months delegation period. Authors also thanks the *NSERC – Canada* for the project financial support.

Notes

^a *Department of Mining, Metallurgical and Materials Engineering, Université Laval, Québec (Québec), Canada, G1V 0A6. Tel: +1-418 656-7666; E-mail: houshang.alamdari@gmn.ulaval.ca*

^b *Université de Poitiers, CNRS UMR 7285, IC2MP, 4 Rue Michel Brunet, 86022 Poitiers Cedex - France. Tel: +33-5-49-45-34-79; E-mail: sebastien.royer@univ-poitiers.fr*

Chapitre 6. Préparation des hexaaluminates dopées au palladium. Application en catalyse d'oxydation

Partie B : Application pour l'oxydation de l'acide acétique

6.B.1. Introduction

Dans la partie A du présent chapitre, les hexaaluminates de type $\text{BaMnPd}_{0.7}\text{Al}_{10.93}\text{O}_{19}$ ont été utilisés pour la réaction d'oxydation du méthane, une réaction représentative des molécules réfractaires à l'oxydation. Néanmoins, le dopage des HA par le palladium s'est avéré être une approche efficace pour améliorer les propriétés catalytiques de ces solides à basse température (cas de l'oxydation du CO). L'interaction entre le palladium cationique localisé à la surface du solide et le couple redox $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+}$ est supposée permettre de prévenir la réduction progressive des espèces PdO en Pd^0 , responsable du processus de désactivation à haute température. Bien que le matériau BaMnPd-LEBM présente une meilleure stabilité que le catalyseur classique PdO/ Al_2O_3 , la température d'amorçage mesurée est supérieure à celle mesurée sur PdO/ Al_2O_3 . La différence d'activité catalytique entre les deux catalyseurs, malgré une teneur en palladium similaire, est révélatrice d'un environnement du palladium différent selon la nature du matériau étudiée. L'effet de l'insertion de Pd sur l'activité catalytique a été récemment rapporté dans le cas des pérovskites de type $\text{La}(\text{B},\text{Pd})\text{O}_{3\pm\delta}$ (B = Mn, Fe, Co) [144-146]. Les mesures d'activités catalytiques ont montré que le palladium dispersé en surface présentait une activité supérieure pour l'oxydation du CH_4 que les espèces insérées dans la structure [144]. La présence du palladium dans des environnements différents, dans le cas du $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ (Pd^{n+} inséré dans les sites octaédriques) et Pd/ LaFeO_3 (dispersé à la surface et dont l'état d'oxydation prédominant est Pd^{2+}) permet d'expliquer les différences d'activités mesurées. Un parallèle entre le comportement du palladium inséré dans les structures pérovskites et celui du palladium inséré dans les hexaaluminates peut être effectué afin d'expliquer les différences notables d'activités mesurées pour $\text{BaMnPd}_{0.7}\text{Al}_{10.93}\text{O}_{19}$ et PdO/ Al_2O_3 . Cependant, dans le cas des hexaaluminates, l'état d'oxydation du palladium et sa coordination est peu étudiée. Les diffractogrammes enregistrés pour les hexaaluminates dopées en palladium, présentés dans la première partie de ce chapitre, montrent des caractéristiques similaires à celles des hexaaluminates non dopées. L'absence de pics de diffraction attribuable aux phases Pd^0 et PdO ne permet pas de confirmer avec certitude l'insertion des atomes de palladium dans les sites cristallographiques de la structure. D'autre part, aucun déplacement notable des pics de diffraction, corrélable avec l'insertion du palladium dans la structure HA, n'est observé.

L'objectif de cette partie est donc l'étude de l'état d'oxydation du palladium en interaction avec la structure hexaaluminate, et l'influence de l'environnement du palladium sur ses propriétés redox et son activité pour les réactions d'oxydation.

6.B.2. Caractérisation de l'état d'oxydation du palladium par spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

L'état d'oxydation du palladium sur la surface de $\text{BaMnPd}_{0.7}\text{Al}_{10.93}\text{O}_{19}$ a été étudiée par spectroscopie des photoélectrons X (SPX). L'épaisseur d'analyse varie de 2 à 10 nm. L'analyse SPX a été effectuée selon le protocole suivant :

1. Une première étape de prétraitement *ex-situ* à 400 °C pendant 2 h sous air recomposé, avec une rampe de température de 5 °C min⁻¹, est effectuée. L'état d'oxydation du palladium est ensuite évaluée.
2. Une seconde étape de réduction à 300 °C *in situ* sous H₂ pendant une heure est conduite afin d'évaluer l'état d'oxydation du palladium après réduction.

Les Figures 6.15, 6.16 et 6.17 présentent les spectres de photoémission des niveaux d'énergie Pd3d obtenus sur le matériau $\text{BaMnPd}_{0.07}\text{Al}_{10.93}\text{O}_{19.5}$ après chaque étape de la synthèse, et après les différents traitements effectués.

Suite à l'étape d'oxydation : Après l'étape de prétraitement en milieu oxydant, le spectre de photoémission des raies Pd3d obtenu sur le matériau BaMnPd-SSR présente un doublet unique dont la position en énergie de liaison Pd3d_{5/2} est de 337.5 eV. La même valeur d'énergie de liaison est observée pour BaMnPd-HEBM (337.5 eV). Pour BaMnPd-LEBM, l'énergie de liaison est mesurée à une valeur légèrement inférieure (336.64 eV). Les valeurs d'énergies de liaison mesurées sur les différents échantillons sont intermédiaires entre les valeurs rapportées pour Pd²⁺ (336.1-336.5 eV), et celles rapportés pour Pd⁴⁺ (337.7 - 338.2 eV) [147], suggérant que le palladium est stabilisé dans un état d'oxydation mixte (Pdⁿ⁺; avec n > 2). Des valeurs similaires ont été mesurées par Uenishi *et al.* [148] et Eyssler *et al.* [144] sur des pérovskites dopées en palladium, et sont attribuées selon les auteurs aux espèces Pd³⁺.

Suite à l'étape de réduction : l'étape de réduction induit un déplacement des énergies de liaison Pd3d_{5/2} à une valeur de 334.76 eV pour le matériau BaMnPd-LEBM, de 334.95 eV pour le BaMnPd-HEBM, et de 335.27 eV pour BaMnPd-SSR. Ces valeurs sont caractéristiques du palladium métallique, Pd⁰ (334.9 - 335.4 eV) [147]. Cependant, les spectres de photoémission de BaMnPd-HEBM et BaMnPd-SSR sont larges (Figure 6.B.2 et Figure 6.B.3) laissant présager une réduction incomplète des espèces PdO_x présentes initialement dans ces deux échantillons.

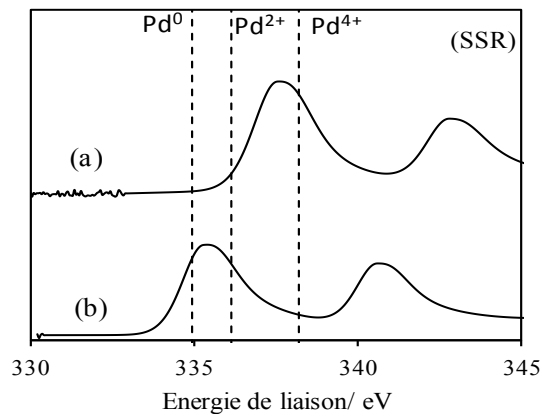


Figure 5.15 Spectres XPS du niveau Pd3d obtenus sur BaMnPd-SSR: (a) après oxydation, (b) après réduction.

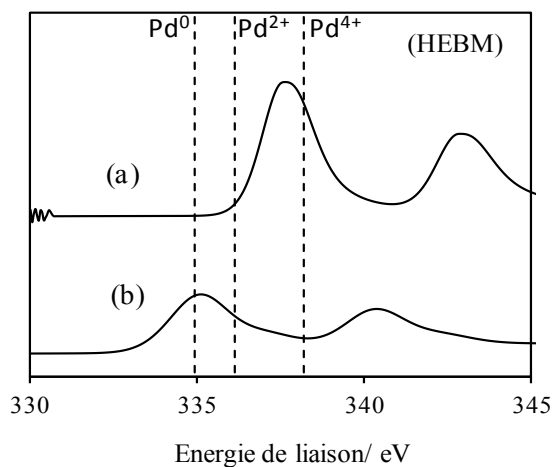


Figure 5.16 Spectres XPS du niveau Pd3d obtenus sur BaMnPd-HEBM: (a) après oxydation, (b) après réduction

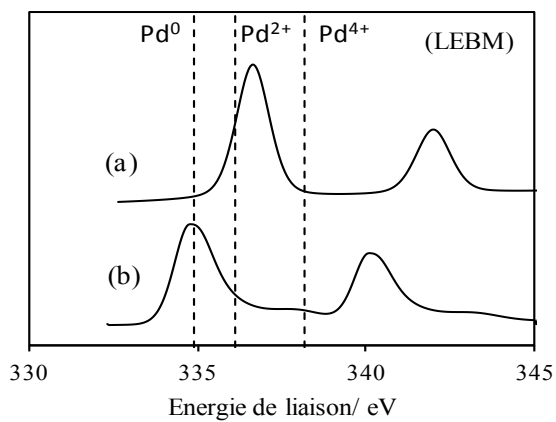


Figure 5.17 Spectres XPS du niveau Pd3d obtenus sur BaMnPd-LEBM: (a) après oxydation, (b) après réduction

6.B.3. Influence de l'interaction Pd-Hexaaluminate sur le cycle redox du palladium

- Réductibilités des hexaaluminates dopées en Pd

Les profils de réduction de l'échantillon $\text{BaMnPd}_{0.07}\text{Al}_{10.93}\text{O}_{19.5}$, obtenus après chaque étape de synthèse, sont présentés sur la Figure 6.B.4. BaMnPd-SSR , obtenu après synthèse à haute température, présente une très faible réductibilité (Figure 6.B.4(a)). L'insertion du palladium dans la structure de l'hexaaluminate micrométrique ne semble pas induire de modification importante de la réductibilité de ce dernier. Après l'étape de broyage à haute énergie (obtention d'un solide nanocristallin fortement aggloméré, BaMnPd-HEBM), une augmentation significative de la réductibilité est observée. En effet un pic de réduction nettement plus intense est observé à une température de l'ordre de 270°C (Figure 6.B.4(b)). Cependant, la réduction se prolonge jusqu'à environ 600°C . Le profil TPR de l'échantillon BaMnPd-LEBM montre une réductibilité déplacée vers les basses températures, c'est-à-dire commençant à des températures inférieures à 200°C . Des pics de réduction à haute température ($> 600^\circ\text{C}$) sont également observés. La comparaison des profils de réduction des matériaux BaMnPd-HEBM et BaMnPd-LEBM , avec celui du $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19.5}$, permet par déduction, d'identifier les pics de réduction à basse température observés pour les échantillons BaMnPd-HEBM et BaMnPd-LEBM comme provenant de la réduction des espèces PdO_x en Pd. Les consommations d'hydrogène observées à plus haute température sont quant à elles attribuées à la réduction de Mn^{3+} en Mn^{2+} . Généralement, la réduction de l'oxyde de palladium supporté sur alumine est observée à des températures inférieures à 50°C [96]. Le déplacement des pics de réduction du palladium vers les hautes températures dans le cas des hexaaluminates peut être considéré comme une indication de la nature des espèces PdO_x et la stabilisation de ces espèces par une forte interaction avec le support [96]. Du fait de la faible consommation d'hydrogène dans le cas de l'échantillon SSR, il n'est pas possible d'évaluer l'intervalle de température de réduction du palladium. BaMnPd-HEBM montre quant à lui une réductibilité significativement améliorée par rapport à celle du matériau BaMnPd-SSR (Figure 6.B.4(a), Figure 6.B.4(b)). La réduction de la taille des particules lors du broyage à haute énergie semble donc permettre d'augmenter la quantité de sites PdO_x réductibles sur l'intervalle de température de l'analyse. Ces résultats de réductibilité, et l'importante différence de température de réduction des espèces cationiques de palladium dans les hexaaluminates sont en accord avec les résultats des analyses XPS. En effet, les analyses XPS suggéraient la stabilisation du palladium dans les sites cristallographiques de la structure hexaaluminate. Après la seconde étape de broyage, la réduction débute à une température nettement inférieure. Le pic de réduction observé devient également plus étroit, ce qui suggère que l'éclatement de la microstructure des agrégats lors de la seconde étape de broyage permet d'augmenter le nombre de sites PdO_x aisément réductibles sur la surface.

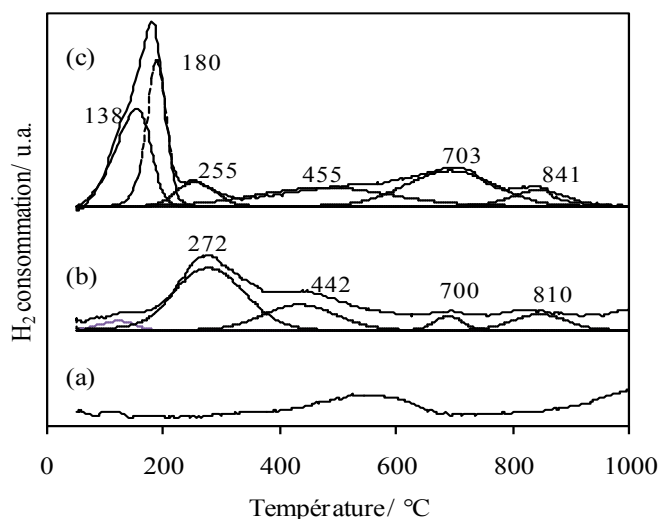


Figure 5.18 Profils RTP des hexaaluminates $\text{BaMnPd}_{0.07}\text{Al}_{10.93}\text{O}_{19.5}$ après chaque étape de synthèse: (a) BaMnPd-SSR , (b) BaMnPd-HEBM , (c) BaMnPd-LEBM .

Stabilité de la structure hexaaluminate après traitement thermique sous différentes conditions

L'évolution des propriétés structurales de BaMnPd-LEBM , en milieu oxydant mais également en milieu réducteur, a été mesurée par DRX *in situ* en fonction de la température de traitement (Figure 6.19 et Figure 6.20).

Table 6.3 Evolution de taille de domaine cristallin après traitement oxydant et après traitement réducteur en fonction de la température. Cas du BaMnPd-LEBM

Température/ °C	Taille de particule/ nm	
	Milieu oxydant	Milieu réducteur
30	26	27
300	24	27
700	27	27
1110	24	26

^a, Taille de particule évaluée par l'équation de Debye Scherrer

En milieu réducteur: Les diffractogrammes enregistrés pour BaMnPd-LEBM sont présentés Figure 6.19. A température ambiante, seuls les pics caractéristiques de la structure $\text{Ba-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS-ICDD file n° 33-0128) sont identifiés, sans présence d'autre phase. Afin d'évaluer la stabilité de ces matériaux durant la réduction, plusieurs diffractogrammes ont été enregistrés après traitement à différentes températures : 300°C (Température à laquelle les espèces PdO_x sont réduites en Pd^0), 700°C (Température du test catalytique) et à 1100°C (réduction de Mn^{3+} de la structure en Mn^{2+}). Les diffractogrammes obtenus ont été comparés aux

références Ba- β -Al₂O₃, PdO, et aux produits de réduction: Pd⁰, et MnO_x. Néanmoins, même en milieu réducteur jusqu'à 1100 °C, seuls les pics caractéristiques de la phase Ba- β -Al₂O₃ sont observés, sans présence de ségrégation de phase apparente. Il est donc possible de conclure que ces matériaux présentent des stabilités élevées, et que le palladium réduit reste divisé à la surface du matériau. Ceci est confirmé par l'analyse des diffractogrammes qui permet de calculer des tailles de domaine cristallin similaires, quelle que soit la température du traitement.

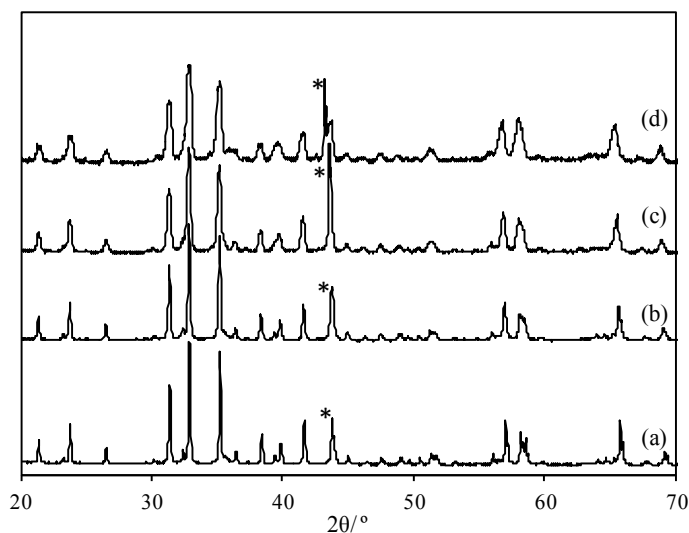


Figure 5.19 Diffractogrammes enregistrés pour BaMnPd-LEBM traité en milieu réducteur à différentes températures: (a) 30°C; (b) 300°C (c) 700°C; (d) 1100°C. * raie de diffraction du support

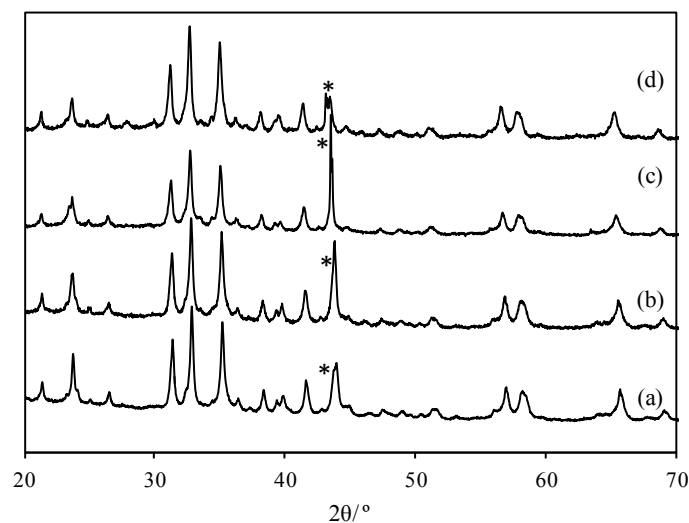


Figure 5.20 Diffractogrammes enregistrés pour BaMnPd-LEBM traité en milieu réducteur à différentes températures: (a) 30°C; (b) 300°C (c) 700°C; (d) 1100°C. * raie de diffraction du support

Chapitre 6. Préparation des hexaaluminates dopés au palladium. Application en catalyse d'oxydation

En milieu oxydant : L'évolution des propriétés structurales de BaMnPd-LEBM, en fonction de la température est présentée Figure 6.20 et les tailles de domaine cristallin calculées sont présentées Tableau 6.3. Comme observé lors du traitement en milieu réducteur, la structure Ba- β -Al₂O₃ (JCPDS-ICDD file n° 33-0128) est préservée durant le traitement thermique, et ce, quelle que soit la température. De plus, la taille nanométrique des hexaaluminates obtenue après les deux étapes de broyage est préservée dans la plage de température étudiée. Ce résultat confirme que la substitution partielle des atomes d'aluminium par le manganèse et éventuellement par le palladium, n'affecte en rien les propriétés de résistance au frittage des hexaaluminates.

6.B.4. Activité catalytique pour l'oxydation de l'acide acétique

L'évolution de la conversion de l'acide acétique avec la température pour les hexaaluminates dopés au palladium est présenté sur la Figure 6.21.

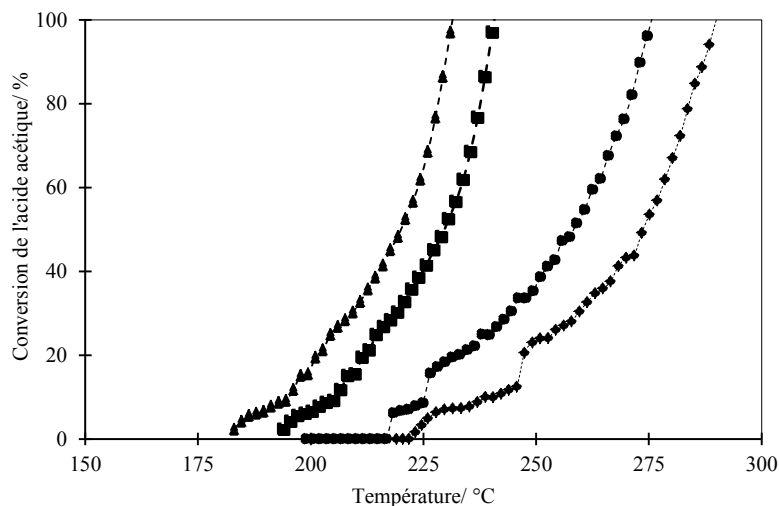


Figure 5.21 Propriétés de BaMnPd_{0.07}Al_{10.93}O_{19-δ} pour l'oxydation de l'acide acétique: (◆) BaMnPd-SSR; (●) BaMnPd-HEBM; (▲) BaMnPd-LEBM. (■) BaMnAl₁₁O_{19-δ}

Le matériau BaMnPd-SSR présente une activité catalytique faible, avec une température de conversion complète de l'acide acétique en CO₂ à 290°C. Le matériau BaMnPd-HEBM présente une activité catalytique améliorée avec une température d'oxydation complète à 275°C. L'échantillon BaMnPd-LEBM présente une activité catalytique largement supérieure à celle mesurée sur les deux échantillons précédents. En effet, la température de conversion complète de l'acide acétique est observée à 230°C, ce qui est 60°C inférieure à celle mesurée sur BaMnPd-SSR. L'évolution de l'activité catalytique après la première étape de broyage est donc en accord avec les améliorations des propriétés structurales et texturales, de réductibilité et de mobilité d'oxygène rapportées précédemment. L'activité catalytique BaMnPd-LEBM a également été comparée à celle de BaMnAl₁₁O_{19-δ}. L'insertion du palladium dans la structure hexaaluminate permet d'améliorer légèrement

l'activité catalytique. Ainsi, la conversion complète en acide acétique sur BaMnPd-LEBM est observée à 240°C, ce qui est juste 10°C en dessous de celle mesurée pour BaMn-LEBM. Le gain d'activité mesuré par ajout de métal noble reste donc faible. Ceci peut néanmoins s'expliquer par la forte stabilisation des espèces Pd^{x+} dans leur état oxydé, ce qui peut limiter leur réactivité à basse température.

Chapitre 7. Etude comparative des propriétés redox et de mobilité d'oxygène dans les hexaaluminates et pérovskites.

Chapitre 7. Etude comparative des propriétés redox et de mobilité d'oxygène dans les hexaaluminates et pérovskites.

7.1. Résumé

L'étude des propriétés des hexaaluminates de type $BaM_xAl_{12-x}O_{19-\delta}$ ($M = Pd, Mn, Fe, Co$) préparés par broyage réactif a montré que l'activité catalytique améliorée de ces matériaux est le résultat d'un équilibre complexe entre les propriétés morphologiques (accessibilité et nombre de sites de surface) et les propriétés de réductibilité et de mobilité d'oxygène. Outre, l'activité supérieure des hexaaluminates préparés par broyage réactif, leur structure lamellaire permet de préserver les propriétés structurales et texturales initiales des nanocristaux sur une large plage de température. Cependant, l'activité catalytique des hexaaluminates reste limitée à basse température au regard des activités catalytiques rapportés sur les métaux nobles supportées.

A l'opposé des oxydes mixtes de type hexaaluminate, les oxydes mixtes de type pérovskite, de formule générale $ABO_{3\pm\delta}$, où A est un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide et B un métal de transition, sont connus pour présenter des activités intrinsèques élevées. Certaines formulations de pérovskites présentent ainsi des activités catalytiques comparables à celles mesurées sur des métaux nobles supportés. L'activité catalytique des deux familles d'oxydes mixtes, pérovskite et hexaaluminate, a été rarement comparée dans la littérature et la majorité des études menées sur les deux familles avait pour objectif de mettre en avant la stabilité thermique élevée des hexaaluminates par rapport à celle des pérovskites. Cependant, peu d'études se sont intéressées à la comparaison des propriétés de réductibilité et de mobilité d'oxygène dans ces deux structures différentes. En effet, la structure particulière des hexaaluminates, décrite par une succession de blocs spinelles $\gamma-Al_2O_3$ intercalés par des plans miroirs où se trouve localisé le cation A, conditionne la réductibilité du métal de transition M^{n+} de la structure (réduction à plus haute température des ions M^{n+} situés dans les blocs spinelles d'aluminium par rapport à ceux localisés dans les sites près du plan miroir), mais également la mobilité d'oxygène (la fraction des atomes échangeable de l'hexaaluminate augmente avec le degré de substitution, alors que la vitesse d'échange dépend principalement du cation inséré).

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le rôle des propriétés morphologiques et cristallographiques des hexaaluminates monosubstituées au manganèse $LaMnAl_{11}O_{19-\delta}$ et des pérovskites de type $LaMnO_{3+\delta}$ sur : (i) les propriétés redox, (ii) la mobilité d'oxygène et (iii) l'activité catalytique en oxydation.

Les résultats montrent que les propriétés de réductibilité et de mobilité d'oxygène des hexaaluminates et pérovskites sont fortement conditionnées par les propriétés morphologiques, et plus particulièrement par la taille de domaine cristallin. L'évolution des propriétés de réductibilité et de mobilité d'oxygène est similaire à celle observée sur les matériaux BaMnPd (SSR, HEBM et LEBM) rapportée dans le Chapitre 5, et évolue de manière parallèle entre hexaaluminate et pérovskite. Cependant, la mobilité d'oxygène (vitesse d'échange et nombre d'atome échangé) est supérieure pour les pérovskites, ce qui permet d'expliquer l'activité légèrement supérieure de ces dernières pour la réaction d'oxydation du méthane.

7.2. Article

Title : Clear microstructure–performance relationships in Mn-containing perovskite and hexaaluminate compounds prepared by activated reactive synthesis

Auteurs : Said Laassiri, Nicolas Bion, Daniel Duprez, Sébastien Royer and Houshang Alamdari

Journal : Physical Chemistry Chemical Physics

Volume : 16

Issue : 9

Pages : 4050-4060

DOI : 10.1039/C3CP54363C

Chapitre 7. Etude comparative des propriétés redox et de mobilité d'oxygène dans les hexaaluminates et pérovskites.

Abstract. Microstructural properties of mixed oxides have essential roles on their oxygen mobility and consequently on their catalytic performances. Two families of mixed oxides (perovskite and hexaaluminate) with different microstructural features, such as crystal size and specific surface area, were prepared using activated reactive synthesis method (ARS). It was shown that ARS is a flexible route to synthesize both mixed oxides with nano-scale crystal size and high specific surface area. Redox properties and oxygen mobility were found to be strongly affected by crystal size and specific surface area. Catalytic activities of hexaaluminate and perovskite structures for methane oxidation were discussed in the light of structural, redox properties and oxygen mobility results.

7.1. Introduction

Mixed metal oxides (MO), containing at least two different cations inserted in defined structure, have been employed as catalysts [149], gas sensors [20], medical and electronic applications. From the viewpoint of catalytic properties, MOs present interesting surface characteristics such as multiple oxidation states of the active component, oxygen surface species of different stability (M–OH; M=O; or M–O–M) and variable local coordination, which lead to outstanding catalytic performance of these materials compared to simple oxides. Furthermore, the redox and acido-basic properties of MO's can be fine-tuned *via* the appropriate choice of the metal and the co-metal inserted in the structure. The wide range of chemically possible compositions offers multiple possibilities to tailor the properties of MOs to meet the requirements of a wide variety of redox reactions.

Among MO's family, perovskite with general formula of ABO_3 (A^{x+} and B^{y+} stand respectively for lanthanide and transition/noble metals cations) were recognized as highly active catalyst for oxidation reactions such as CO and methane oxidation [92, 150]. Some perovskites have been reported to be as active as the classical noble metal supported catalysts. However, they are unlikely to be used at high temperatures due to their lack of thermal stability. By contrast, hexaaluminate mixed oxides with general formula of $AB_xAl_{12-x}O_{19.5}$ (A^{x+} and B^{y+} stand respectively for lanthanide and transition/noble metals cations) gained an increased attention for their exceptional resistance to sintering at high temperature [16, 32]. Their ability to maintain phase stability and high surface area is considered of a great interest. Then, Perovskites and Hexaaluminates are undeniably the most promising catalytic materials among MO's.

The catalytic performances of MO materials depend on their structural and textural properties *i.e.* surface area and crystal size. Great efforts have been made to improve the synthesis methods to produce MO's with low particle size and high surface area. However, most of the reported chemical synthesis methods involve at least one calcination step at high temperature to crystallize the MO phase, which leads to crystal growth and unavoidable surface reduction [16]. A promising synthesis route, recently reported for

the preparation of MOs, is to use the "Activated Reactive Synthesis" ARS process.[102, 103] The synthesis approach is based on the restructuring of a pre-crystallized MO via reactive grinding process to generate nanostructured materials with high surface area. The increase in the surface area occurring during ARS process was reported to greatly enhance the catalytic activity of hexaaluminate catalyst [103].

Oxidation reactions over MO catalyst are not only dependent on the structural and textural properties but are also strongly dominated by the availability of the active oxygen species for the reaction, that is lattice oxygen in the case of high temperature oxidation reaction [22]. The oxygen transfer properties of MO materials are related to the ease of reduction and reoxidation of the cation ($M^{n+}/M^{(n-x)+}$) in the B-position under reaction conditions. Among transition metals, manganese-containing materials have been found to be amongst the most active formulations in both perovskite and hexaaluminate for oxidation reactions.[123, 151].

In spite of the clear evidences regarding the influence of oxygen transfer properties and its reducibility on the oxidation reaction mechanisms, no direct comparison of the oxygen transfer properties nor the reducibility behaviours between the two mixed oxide families are available in the literature. Few studies have been dedicated to the comparison of hexaaluminate and perovskite from textural and morphological points of view, to highlight the thermal stability of hexaaluminates compared to perovskite materials [33]. When the catalytic activity per unit surface is compared, perovskites present generally the highest catalytic activity [123, 152]. However, at high temperatures hexaaluminates exhibit higher catalytic activity than perovskites for oxidation reactions. The superior performance of hexaaluminate is basically due to its ability to maintain their initial textural and structural properties against ageing and sintering at high temperature.

In the present work, mixed oxides from perovskite family (LaMnO_3), and hexaaluminate family ($\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$) were chosen to demonstrate the versatility and the potential of the ARS process as a general route for the preparation of different MO nanoparticles with high surface area. In addition to the excellent physico-chemical properties displayed by the materials prepared by this route, other interests of this synthesis way are the use of cheap inorganic precursors and any solvent use all during the synthesis. This route then meets the standards established for the denomination as a green synthesis process (no organic solvent, no CO_2 emission, and no contaminated aqueous effluent). The second part of the study deals with the effect of the structural and the textural characteristics on the oxygen transfer properties of the different prepared materials and their catalytic activities for methane oxidation at high temperature. Results confirm the predominant role of oxygen mobility and surface area on catalytic activity.

7.2. Experimental

Chapitre 7. Etude comparative des propriétés redox et de mobilité d'oxygène dans les hexaaluminates et pérovskites.

7.2.1. Materials synthesis

LaMnAl₁₁O_{19.5} hexaaluminate (denoted as LaMnAl) and LaMnO₃ perovskite (denoted as LaMn) are produced by the Activated Reactive Synthesis (ARS) process. The process involves three successive steps, including the solid-state synthesis of the microscale parent materials by *solid state reaction* at high temperature (denoted as SSR materials), the crystal size reduction step from the micron- to the nano-size by *high energy ball milling modification* (denoted as HEBM materials) and finally the nanocrystals deagglomeration to generate high surface area by *Low energy ball milling modification* (denoted HE-LE materials). Detailed description of the synthesis process can be found in Refs. 102-103, while main characteristics of the grinding process are gathered in Table 7.1.

7.2.2. Physical and textural characterizations

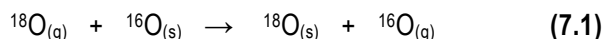
X-Ray diffraction. Patterns are collected using a SIEMENS D5000 diffractometer, operating with CuK α radiation ($\lambda = 0.154$ nm) as X-ray source. Recording is performed for 2θ between 10° and 80° (step time = 2 s; step size = 0.04°). Crystal domain size (D_{cryst}) is evaluated by means of the Scherrer equation, $D_{\text{cryst}} = K\lambda/\beta\cos(\theta)$, after Warren's correction for instrumental broadening. K is a particle shape constant and λ is the wavelength of the X-ray used. β is the effective line width of the reflection ($\beta^2 = B^2 - b^2$, where B is the FWHM and b is the instrumental broadening determined by the FWHM of the reflection of quartz at $2\theta \approx 27^\circ$)

N₂ physisorption. Surface areas of the generated mixed oxide are obtained from N₂ physisorption isotherms at 77 K. A known mass of sample is first heat treated at 300°C under vacuum for 5 h. The specific surface area, S_{BET} , is calculated from the linear part of the Brunauer-Emmett-Teller line.

X-ray photoelectron spectroscopy. Spectra are recorded using an AXIS-ULTRA instrument from KRATOS (UK) equipped with monochromatic AlK α radiation (1486.6 eV) as the X-ray source. Electron counting is performed with an 8-channel detector. The binding energies are referenced to the C1s line at 284.8 eV. XPS spectra are decomposed after the Shirley-type background subtraction.

7.2.3. Oxygen Isotopic Exchange ¹⁶O/¹⁸O (OIE).

Oxygen isotopic exchange (OIE) technique is used to evaluate oxygen mobility. Theory and data treatment can be found elsewhere [104, 105] and are shortly summarized herein. The exchange reaction can be written as in equation. 1:



where (s) and (g) refer to solid and gas phase oxygen species, respectively.

Depending on the type of oxides, different exchange mechanisms can be observed. The simple exchange supposes the participation (or exchange) of only one oxygen atom from the solid at each exchange step.

This mechanism is observed for most of the simple oxides as well as for Co-based perovskite structures [106]. Results of exchange over some oxides however suggest that two atoms of oxygen from the solid can exchange in one step [107]. This mechanism is denoted as the complex exchange or place exchange, and can proceed through the displacement of adsorbed superoxide species from the oxide surfaces [108].

OIE experiments are carried out in a closed recycle reactor coupled with a mass spectrometer (PFEIFFER Vacuum). A recycle pump ensures the gas circulation in order to avoid any diffusional limitation in the gas phase during the experiment. 20 mg of catalyst is loaded in a U-shaped reactor between two quartz wool plugs. The sample is heated under pure O₂ flow (700 °C for 1 h) then the temperature is stabilized at the target test. The sample is then treated under dynamic vacuum for 30 min. Thereafter, 56 mbar of pure ¹⁸O₂ is introduced in the system. The MS signals for ¹⁶O₂ (mass 32), ¹⁶O¹⁸O (mass 34), ¹⁸O₂ (mass 36), C¹⁶O₂ (mass 44), C¹⁶O¹⁸O (mass 46), and C¹⁸O₂ (mass 48) are recorded during all the experiment time (60 min). N₂ signal (mass 28) is also recorded to detect any possible leak. Concentration of the isotopomers allows calculating the ¹⁸O fraction in the gas phase at each reaction time (α_g^t). The initial rate of exchange (V_{ex}) is calculated from the initial slopes (first 30 seconds) of ¹⁸O₂ (dP_{36}/dt) and ¹⁶O¹⁸O (dP_{34}/dt) concentration evolutions.

7.2.4. Redox properties

The reducibility of hexaaluminate samples were evaluated by temperature programmed reduction (H₂-TPR) experiment. A known amount of hexaaluminate samples are pre-treated under pure O₂ with a flow rate of 30 ml min⁻¹ at 600 °C for 1 h, and then cooled down to ambient temperature. Thereafter, the TPR experiment is performed under a mixture of gas composed of 1.0 vol.% H₂ in Ar at a total gas feed of 30 ml min⁻¹ with a temperature increase rate of 5 °C min⁻¹.

7.2.5. Catalytic properties

Catalytic properties of substituted hexaaluminates are studied for CH₄ oxidation reaction. This reaction is described as an intrafacial reaction, involving oxygen transfer from the crystal lattice to the surface with lattice oxygen described as the active oxygen species [97, 102, 104]. Reactant and product quantifications are performed using a gas chromatograph from VARIAN (model CP-3800) equipped with a TCD and a Porapak column for separation. Measurement of conversion is performed under isothermal conditions at temperatures decreasing by step until 0% conversion is achieved.

An amount of 0.2 g of catalyst is placed in a U-shaped quartz microreactor and is pre-treated for 2 h under a 20 vol.% O₂ in N₂ gas mixture (flow rate=100 ml min⁻¹; T=500 °C for perovskite, T=700 °C for hexaaluminate). The reaction is performed under a flow composed of 0.5 vol.% CH₄ and 20 vol.% O₂ in N₂, at a total flow rate of 60 ml min⁻¹.

Chapitre 7. Etude comparative des propriétés redox et de mobilité d'oxygène dans les hexaaluminates et pérovskites.

7.3. Results and discussion

7.3.1. Evolution of the structural and textural properties with the milling process

The evolution of the structural properties during the different ARS steps was monitored by XRD analysis as presented in Figure 7.1 and Figure 7.2 for perovskite and hexaaluminate respectively. Table 7.1 summarizes the structural and textural features of the prepared mixed oxides as a function of the experimental synthesis step.

Table 7.1 Main characteristics of the prepared materials.

Formulation	Materials	Synthesis conditions	$S_{BET}^a / m^2 g^{-1}$	D_{cryst}^b / nm	Phase composition	Final Fe content / wt. %
LaMn	SSR-LaMn	Calcination of oxide precursors at 1100 °C for 10 h	1	> 1 μm^*	LaMnO _{3.22}	-
	HEBM-LaMn	Milling of the SSR material at 1100 rpm for 2 h	2	15	LaMnO _{3.22}	-
	HE-LE(RT)-LaMn	Milling at the HEMB material 250 rpm for 2 h under ambient conditions	9	15	LaMnO _{3.22}	-
	HE-LE(CR)-LaMn	Milling at the HEMB material 250 rpm for 1 h under cryogenic conditions	31	15	LaMnO _{3.22}	2.4
LaMnAl	SSR-LaMnAl	Calcination of the oxide precursors at 1500 °C for 5 h	1	> 1 μm^*	LaMnAl ₁₁ O ₁₉	-
	HEBM-LaMnAl	Milling of the SSR material at 1100 rpm for 3 h under ambient conditions	2	16	LaMnAl ₁₁ O ₁₉	-
	HE-LE(RT)-LaMnAl	Milling at the HEMB material 250 rpm for 15 min under ambient conditions	120	16	LaMnAl ₁₁ O ₁₉	0.1

^a, S_{BET} is the specific surface area evaluated using the BET model; ^b, D_{cryst} is the crystal domain size evaluated from the X-ray line broadening using the Scherrer equation; *, Scherrer equation not applicable, indicative crystal size value issued from SEM image

Prior to the size reduction step, the achievement of pure perovskite phase (LaMnO₃) by calcination at high temperature of the oxide precursors, considered as the parent material, was confirmed by XRD analysis (Figure 7.1(a)). The SSR-LaMn sample exhibits intense and sharp peaks reflecting a well-crystallized material with a large crystal domain size. All the detected reflections belonged to the LaMnO_{3.22} phase [ICSD 98-016-7066] confirming the formation of a pure microcrystalline phase. However after the high-energy ball milling (HEBM-LaMn) treatment, XRD reflections become less intense and more broaden suggesting a significant crystal size reduction (Figure 7.1(b)). The average crystal size calculated from X-ray diffraction line broadening after 2 h of high energy ball milling confirms the

important size reduction to 15 nm (Table 7.1). Similar structural evolution was observed for the $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ hexaaluminate material. First, the preparation of the parent material by calcination at high temperature of the oxide precursors (SSR- LaMnAl) is verified by XRD analysis. All the detected reflections belong exclusively to the $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ phase confirming the synthesis of monophasic hexaaluminate structure (Figure 7.2(a)). The XRD reflections are observed to decrease in intensity and to broaden after the HEBM step (Table 7.1, Figure 7.2(b)), while formation of other crystalline phase is not observed. After 3 h of HEBM, the crystal size of the LaMnAl sample was decreased to 16 nm (HEBM- LaMnAl , Table 7.1).

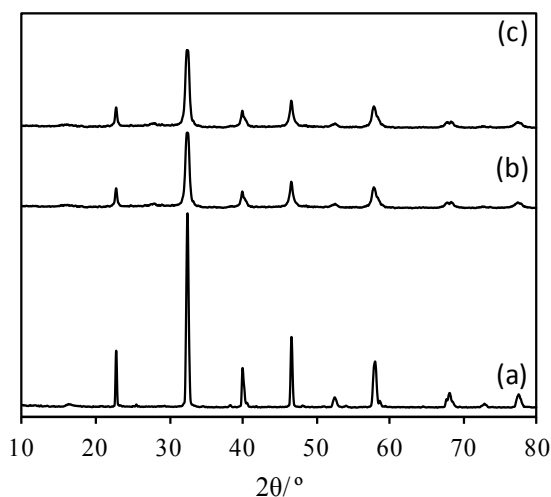


Figure 6.1 Diffractograms recorded at each step of the synthesis for LaMnO_3 . (a) SRR- LaMn , (b) HEBM- LaMn (120 min) and (c) HE-LE(CR)- LaMn .

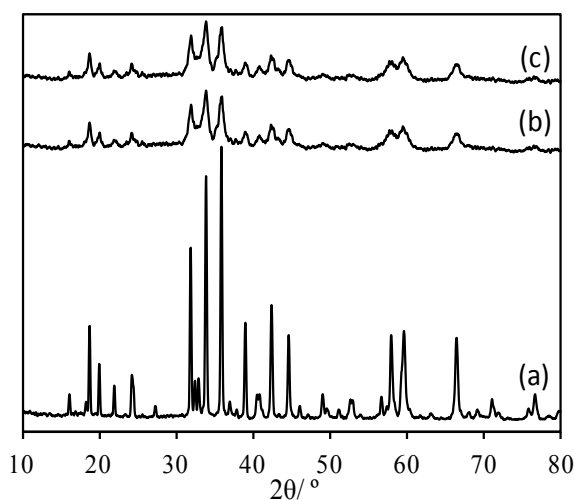


Figure 6.2 Diffractograms recorded at each step of the synthesis for $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$. (a) SRR- LaMnAl , (b) HEBM- LaMnAl , and (c) HE-LE- LaMnAl .

Chapitre 7. Etude comparative des propriétés redox et de mobilité d'oxygène dans les hexaaluminates et pérovskites.

In spite of the success of the HEBM step to decrease the initial crystal size of the parent materials to a nanoscale level, only a limited improvement of the surface area was observed. The generation of micron-size aggregates, with a high degree of agglomeration, resulted in a limited accessible surface area that is measured at $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the two HEBM-derived materials (Table 7.1). These measured surface areas are far from the values that can be developed over nanocrystalline materials if particles are separated and if porosity is generated in the aggregates. In order to de-agglomerate the particles and to develop accessible surface area, the HEBM-derived materials were subject to a second milling step at low energy.

The second milling step was observed to be particularly efficient to increase the surface area of the HEBM-LaMnAl sample. After only 15 min of the LEBM treatment under ambient conditions, the surface of the hexaaluminate sample reaches $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (HE-LE(RT)-LaMnAl material, Table 7.1). However, for $\text{LaMnO}_{3.22}$, similar conditions of LEBM treatment is completely inefficient, and even after 2 h of LEBM, the perovskite always displays very limited surface area ($9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for HE-LE(RT)-LaMn, Table 7.1). However, 1 h of LEBM under cryogenic conditions is observed to be largely more efficient, with an increase of the surface from $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (HEBM-LaMn) to $31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (HE-LE(CR)-LaMn, Table 7.1). It is worthwhile to mention, as already observed in our previous works [102, 103], that the nano-crystal size of the LaMn and LaMnAl is conserved during the second milling step (Table 7.1), and that no XRD visible segregation can be observed (Figure 7.1 and Figure 7.2). This last result confirms that the ARS process is highly efficient for the genesis of nanocrystalline high surface area mixed oxides.

N_2 physisorption isotherms recorded over HE-LE-derived materials are presented in Figure 7.3. Unfortunately, the very low porosity of the SSR- and HEBM-derived materials makes the N_2 -physisorption materials unreliable for these last solids.

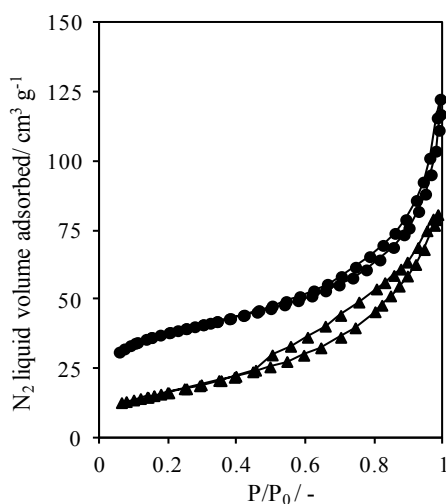


Figure 6.3 Nitrogen adsorption/desorption isotherms recorded for different mixed oxides (\blacktriangle) HE-LE -LaMn, (\bullet) HE-LE -LaMnAl

According to the IUPAC nomenclature, both isotherms obtained over HE-LE(RT)-LaMnAl and HE-LE(CR)-LaMn are Type II, which is characteristic of non-porous or macro-porous materials. This isotherm shape suggests that the porosity developed in these solids is likely related to the interparticle voids created by deagglomeration of the dense particles.

7.3.2 Characteristics of mixed oxide surfaces

High resolution XPS spectra in the La3d, Mn3s and O1s regions were analyzed to study the state of the material surface after the ARS process (Figure 7.4 and Figure 7.5). The binding energies of surface elements as well as the atomic ratios of surface species are gathered in Table 2. The high photoionization cross section leading to an intense signal in the 2p region hinders the manganese oxidation state study in this region. The Mn2p peaks were broad and the photo peak shifts as a function of the oxidation state were relatively small to finely investigate the nature of the manganese species. Manganese oxidation state is consequently studied in the 3s region rather than in the 2p region. The spectral splitting of the 3s core (ΔE_{3s}) have been reported to be proportional to the oxidation state of the manganese [119, 153].

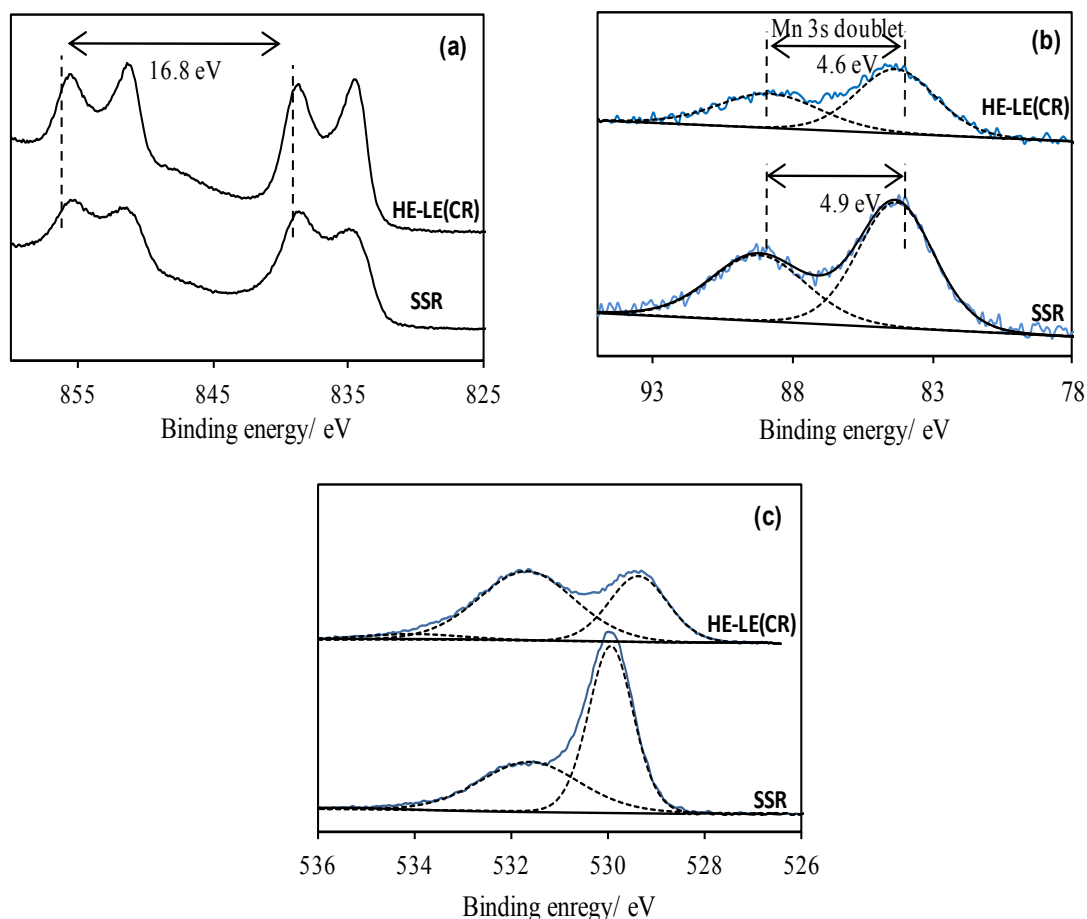


Figure 6.4 XPS spectra of LaMnO_{3+δ} perovskite samples: (a) La3d, (b) Mn3s, and (c) O1s regions.

Chapitre 7. Etude comparative des propriétés redox et de mobilité d'oxygène dans les hexaaluminates et pérovskites.

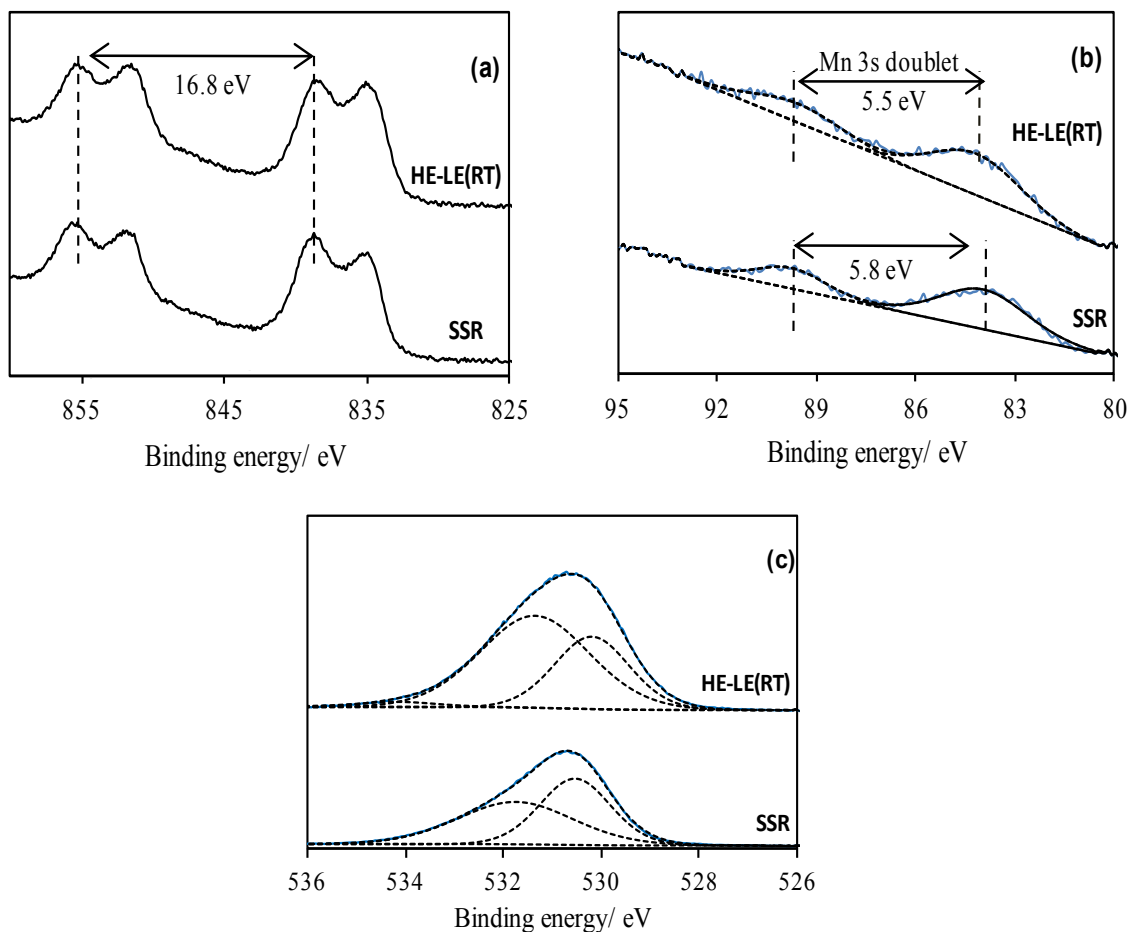


Figure 6.5 XPS spectra of $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19.5}$ hexaaluminate samples: (a) La3d, (b) Mn3s, and (c) O1s regions.

Table 7.2 Evolution of surface chemical composition and binding energy of surface elements between SSR parent materials and HE-LE final materials.

Sample	Binding Energy/ eV								Surface composition		
	La3d				O1s			Mn3s Multiplet Splitting		$[\text{Mn}^{x+}]/[\text{Mn}_{\text{tot}}]^d$	$[\text{O}_{\text{ads}}]/[\text{O}_{\text{tot}}]^e$
	La3d _{3/2}	La3d _{5/2}			O _{latt} ^a	O _{ads} ^b	O _{hydroxyl} ^c	Mn5s	Mn7s		
SSR-LaMn	855.2	851.4	834.6	838.4	529.9	531.6	534.0	89.2	84.3	0.4	0.4
HE-LE (CR)-LaMn	855.2	851.4	834.6	838.4	529.3	531.6	534.0	88.9	84.3	0.8	0.6
SSR-LaMnAl	855.2	851.5	834.8	838.4	530.5	531.7	-	89.6	84.1	0.3	0.5
HE-LE(RT)-LaMnAl	855.2	851.5	834.8	838.4	530.1	531.3	534.2	89.8	84.0	0.7	0.7

^a, O²⁻ species with component position at ~529.3 eV; ^b, O⁻ species with component position at ~531 eV; ^c, adsorbed molecular water species with component position above 533 eV; ^d, $[\text{Mn}^{x+}]/[\text{Mn}_{\text{tot}}]$ defined for perovskite as $[\text{Mn}^{4+}]/[\text{Mn}_{\text{tot}}]$ and for hexaaluminate as $[\text{Mn}^{3+}]/[\text{Mn}_{\text{tot}}]$; ^e, $[\text{O}_{\text{ads}}]/[\text{O}_{\text{tot}}]$ defined as the ration between the concentration of surface lattice oxygen on the total surface oxygen concentration.

3.2.1 Case of LaMnO_{3+δ}

The La3d spectra recorded over the SSR-LaMn and HE-LE(CR)-LaMn materials can be deconvoluted into two pairs of 3d_{5/2} and 3d_{3/2} spin-orbit components (Figure 7.4(a)). The value of the spin-orbit splitting is about 16.8 eV for the parent material indicating a trivalent state of lanthanum in the perovskite structure [154]. Comparable splitting value is measured over the HE-LE(CR)-LaMn sample reflecting no change in the oxidation state of the lanthanum under the grinding process steps (Figure 7.4(a)). However, differences in the oxidation state of Mn are observed between SSR-LaMn and HE-LE(CR)-LaMn. The Mn3s multiplet splitting (ΔE_{3s}) value obtained for the parent material (4.9 eV) indicates a mean manganese surface oxidation state of 3.4. After the milling process, the value of ΔE_{3s} becomes smaller (3.8 eV), reflecting a higher oxidation state of manganese in HE-LE(CR)-LaMn (Figure 7.4(b)). O1s spectra recorded for the perovskites are presented in Figure 7.4(c). Spectra are decomposed into three main components, according to the literature, that is lattice oxygen (O²⁻ species) at ~529.3 eV, adsorbed surface species (O⁻) at ~531 eV, and adsorbed molecular water (O₃) above 533 eV. The [O_{ads}]/[O_{tot}] ratio is observed to increase from 0.4 for SSR-LaMn to 0.6 for HE-LE (CR)-LaMn (Table 7.2). The [O_{ads}]/[O_{tot}] ratio is then following the evolution of the [Mn^{x+}]/[Mn] ratio (Table 7.1). The high oxidation state of manganese (between 3+ and 4+) in the perovskite sample indicates a significant amount of oxygen off-stoichiometry. However, the accurate formulae defined with cationic vacancies could be written La_{1-x}□_x(Mn³⁺_{1-y}Mn⁴⁺_y)O₃ (where □ denotes cationic vacancies) instead of LaMnO_{3+δ}, given that the perovskite structure cannot expect any excess of oxygen in the interstitial sites [155]. The increase of the average oxidation state of Mn might be explained by the creation of the cationic vacancies in both A- and B- positions on the nanoparticle surface during the different milling steps. These surface alterations occurring during milling seems to be compensated by adsorbed oxygen species stabilized on the surface.

7.3.2.1 Case of LaMnAl₁₁O_{19.5}

The La3d XPS- spectra recorded over SSR-LaMnAl and HE-LE(CR)-LaMnAl are presented in Figure 7.5(a). As encountered in the perovskite samples, the La3d spectra can be deconvoluted into two pairs of 3d_{5/2} and 3d_{3/2} spin-orbit components (Table 7.2). The spin-orbit splitting of La3d level in the parent material is 16.8 eV indicating that lanthanum ions are present exclusively in the trivalent state. Similar result is obtained for HE-LE(CR)-LaMnAl supporting that no change in the oxidation state of the lanthanum occurs during the ARS process. The Mn2S spectra are presented in Figure 7.5(b). The ΔE_{3s} value determined for the SSR-LaMnAl material is of 5.8 eV, which corresponds to a mean manganese oxidation state of 2.3, whereas the value of the ΔE_{3s} for HE-LE(RT)-LaMnAl sample is 5.5 eV (Table 7.2). That is corresponding to an increase of the mean manganese oxidation state up to 2.7. The higher mean oxidation state of manganese in HE-LE(RT)-LaMnAl may suggest the presence of Mn⁴⁺ on the surface of this last material. However, this possibility can be safely

Chapitre 7. Etude comparative des propriétés redox et de mobilité d'oxygène dans les hexaaluminates et pérovskites.

ruled out, given that the position of $Mn2p_{3/2}$ signal for HE-LE(RT)-LaMnAl sample is 641.6 eV (not shown) [115]. This range of value are lays between Mn^{2+} (641.1 eV) and Mn^{3+} (641.7 eV) [113, 114], but discriminate the presence of Mn^{4+} which is reported at higher energy level position (642.9 eV) [115]. The coexistence of Mn^{2+} and Mn^{3+} species in the hexaaluminate structure is however usually reported in the literature [9]. Finally, and as observed for perovskites, the ARS process induce a sensible increase in mean oxidation state of manganese. The O1s spectra recorded for the hexaaluminate samples are presented in Figure 7.5(c). At the first glance, the O1s envelopes of SSR-LaMnAl as well as of HE-LE(RT)-LaMnAl may appear as one major peak centred at 530.7 eV. The O1s binding energy correspond to those reported for Al_2O_3 and $SrAl_{12}O_{19}$ [156]. However, these envelopes are asymmetric, suggesting that the signal is composed of two overlapping peaks. As reported for parallel mixed oxide (spinel, perovskite), at least two different oxygen species can be distinguished. The O1s signal at the lowest binding energy, 530.1-530.7 eV, is identified as the lattice oxygen O_{latt} (O^{2-}) contribution. The O1s signal at the highest binding energy, ~531.3 eV, is identified as the adsorbed surface oxygen species (O_{ads} , as O^- , O_2^- , or O_2^{2-}) contribution. From the measured $[O_{ads}]/[O_{tot}]$ ratio, the O_{ads} concentration on the surface of the HE-LE(RT)-LaMnAl sample is higher than that observed in the SSR parent material (Table 7.2). As encountered in the perovskite sample, the increase of the surface defect concentration induced by the ARS process appears to induce important change in the surface chemistry in the hexaaluminate samples. As a result, the mean oxidation state of manganese increases upon grinding in parallel with the adsorbed surface oxygen species concentration. These are believed to be important features for oxidation reaction.

7.3.3. Manganese reducibility

Reducibility of manganese was evaluated using Temperature Programmed Reduction under H_2 flow (H_2 -TPR). Profiles of H_2 -consumption as a function of temperature are presented in Figures 7.6-7.7. The amounts of H_2 consumed at each reduction step, issued from profile decomposition, are gathered in Table 7.3.

7.3.3.1 Case of $LaMnO_{3+\delta}$

Regardless of the synthesis steps (SSR, HEBM or LEBM), the LaMn samples present similar reduction profile in shape, characterized by two distinct H_2 consumption peaks that indicates a multi-reduction step process (Figure 7.6). The first peak observed at low temperature range, that is 200-600 °C, is ascribed to the reduction of Mn^{4+} to Mn^{3+} . The second peak of reduction above 600 °C is associated to the reduction of Mn^{3+} to Mn^{2+} [157]. Then, the global reduction process of manganese in the perovskite structure can be summarized by Eq. 2:



The amount of hydrogen consumed during the reduction steps allows calculating the fraction of

manganese present initially as Mn^{4+} in the samples (Table 7.3). The quantity of hydrogen consumed during the first reduction step is observed to change with synthesis steps. The fraction of Mn^{4+} presents in SSR-LaMn is evaluated to be 39.4%. This proportion increases up to 42.4% and 44.4% for HEBM-LaMn and HE-LE(CR)-LaMn respectively. Consequently, the evolution of Mn^{4+} proportion in the bulk of the perovskite seems to follow a similar trend than that measured for the material surface (Table 7.2).

Table 7.3 Hydrogen consumptions and fractions of reducible manganese measured for the materials after each step of the ARS process.

Sample	Mn^{x+} reducible fraction/ ^a %	H_2 consumption/ $\mu mol\ g^{-1}$	
		1 st peak	2 nd peak
SSR-LaMn	39.4	925.4	1717.4
HEBM-LaMn	42.4	1273.5	1785.5
HE-LE(CR)-LaMn	44.4	1666.6	1648.2
SSR-LaMnAl	9.4	31.8	27.6
HEBM-LaMnAl	30.4	110.1	81.5
HE-LE(RT)-LaMnAl	30.6	110.5	81.9

^a, Mn^{x+} species reducing to $Mn^{(x-1)+}$ during TPR experiment, allowing the evaluation of the fraction of Mn^{4+} fraction in perovskite and Mn^{3+} fraction in hexaaluminate

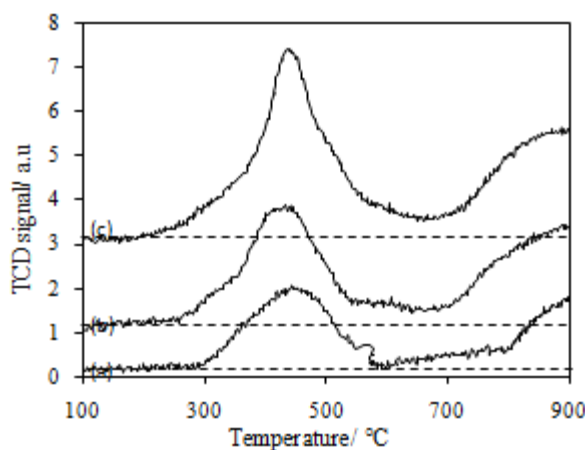


Figure 6.6 Temperature programmed reduction profiles recorded over $LaMnO_{3+\delta}$: (a) SSR-LaMn; (b) HEBM-LaMn; (c) HE-LE(CR)-LaMn.

7.3.3.2 Case of $LaMnAl_{11}O_{19.5}$

H_2 -TPR profiles recorded for LaMnAl materials are presented in Figure 7.7. The reduction profile of the parent material (SSR-LaMn) is characterized by a broad and weak H_2 consumption peak up to 1000 °C.

Chapitre 7. Etude comparative des propriétés redox et de mobilité d'oxygène dans les hexaaluminates et pérovskites.

However, the reduction peak can be composed to at least two overlapped distinct hydrogen consumption peaks. Nonetheless, the two different reduction processes, *i.e.* below 600 °C and above 600 °C, are clearly observed in the case of HEBM-LaMnAl and HE-LE (RT)-LaMnAl. Only Mn³⁺ is suggested to reduce to Mn²⁺ at temperatures lower than 1000 °C, since thermodynamic data indicate that Mn²⁺ reduction to metal by H₂ only occurs at higher temperatures (above 1200 °C) [96]. Consequently, only reduction presented in Eq. 3 is supposed to occur below 1000 °C over hexaaluminates:



The presence of two main reduction processes could be assigned to the reduction of Mn cations located into different environments, and exhibiting different stability upon reduction. Mn³⁺ cations, located in the aluminium spinel blocks, are believed to be more difficult to reduce than those located in the aluminium sites near the mirror planes [9]. The amount of consumed hydrogen allows calculating the fraction of manganese present initially as Mn³⁺ in the materials. Large differences in the hydrogen uptake are observed depending on the synthesis step. The calculated fraction of Mn³⁺ present in SSR-LaMnAl is limited to 9.4 % while after the HEBM step, the fraction of Mn³⁺ increases up to ~ 30 % and remains almost unchanged after the LEBM step. Consequently, and as for perovskite, the ARS process induces an increase in manganese mean valence either in the bulk or on the surface.

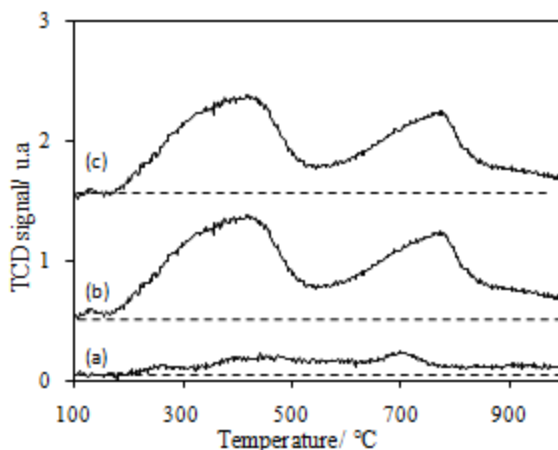


Figure 6.7 Temperature programmed reduction profiles obtained for the LaMnAl₁₁O_{19.8} samples. (a) SSR step; (b) HEBM step; (c) LEBM step.

7.3.4. Oxygen transfer properties of mixed oxides

The dependence of the oxygen mobility to crystalline structure as well as to morphological and structural properties is studied using oxygen isotopic exchange. The rate of oxygen exchange between labeled gas phase dioxygen molecule (¹⁸O_{2(g)}) and oxygen from the solid (¹⁶O_(s)) is determined over selected materials

in order to evidence: (i) the effect of the structural and textural properties; (ii) the effect of the crystal structure.

7.3.4.1 Temperature-programmed isotopic exchange

Temperature programmed isotopic exchange (TPIE) experiments were conducted in order to provide a first general overview of the exchange transfer properties. The evolutions of the partial pressure of the different isotopomers are monitored versus reaction time to extract the number of exchangeable oxygen atoms from the solids (Figure 7.8 and Figure 7.9). Extracted maximum exchange rates and calculated fraction of the oxygen from the solid exchanged at the end of the TPIE test are gathered in Table 7.4.

Table 7.4 Summary of the oxygen transfer properties of the Mn-based perovskite and hexaaluminate formulations as a function of the synthesis step

Materials	TPIE experiments		Isothermal measurements			
	$R_{\text{ex}}^{\text{max}/a} 10^{+17} \text{at g}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($T_{\text{ex}}^{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$)	Fraction oxygen exchanged/ ^b at. %	R_{ex}^{c} $10^{+18} \text{at g}^{-1} \text{s}^{-1}$	E_a^{d} kJ/mol	A_{ex}^{d} at $\text{g}^{-1}\text{s}^{-1}$	$A_{\text{cor}}^{\text{d}}$ at $\text{g}^{-1}\text{s}^{-1}$
SSR-LaMn	8.57 (700°C)	29	2.33	60.8	$4.21 \times 10^{+22}$	$5.18 \times 10^{+22}$
HEBM-LaMn	13 (500°C)	46	5.67	67.2	$2.12 \times 10^{+23}$	$1.13 \times 10^{+23}$
HE-LE (CR)-LaMn	16.4 (420°C)	50	15.3	62.3	$2.05 \times 10^{+23}$	$3.19 \times 10^{+23}$
SSR-LaMnAl	4.06 (650°C)	8	0.562	46.8	$1.67 \times 10^{+20}$	$8.25 \times 10^{+20}$
HEBM-LaMnAl	8.25 (650°C)	12	1.17	46.1	$1.06 \times 10^{+21}$	$1.37 \times 10^{+21}$
HE-LE (RT)-LaMnAl	5.91 (450°C)	17	9.92	51	$4.22 \times 10^{+22}$	$1.65 \times 10^{+22}$

^a, $R_{\text{ex}}^{\text{max}}$ is the maximal rate of exchange measured during the TPIE experiments - parenthesis, temperature at which the $R_{\text{ex}}^{\text{max}}$ is measured; ^b, fraction of the oxygen atoms from the solid that are exchanged at the end of the TPIE experiment; ^c, R_{ex} is the initial rate of exchange measured under isothermal conditions at 500 °C; ^d, E_a is the activation energy and A_{exp} is the preexponential factor issued from two parameter linear regression on the Arrhenius plots. A_{cor} is the corrected preexponential factor obtained by one parameter linear regression on the Arrhenius plot, fixing the activation energy at the mean value of the experimental E_a .

LaMnO₃ perovskite: The fraction of the oxygen atoms exchanged from the different LaMn samples is shown in Figure 7.8 as a function of the exchange temperature. Significant differences are observed in both total amount of exchangeable oxygen and exchange rate for the samples at the different steps of synthesis. On the parent material (SSR-LaMn), only ~29 at.% of the total oxygen potentially available ($7.47 \cdot 10^{+21}$ at g⁻¹ for LaMnO_{3.22}) are exchanged at 700 °C. The fraction of exchanged oxygen is observed to increase up to ~ 46 at.% for HEBM-LaMn. Other HE-LE(CR)-LaMn, the amount of exchanged oxygen is slightly increased to ~50 at.%. These results confirm that the material morphology is an important factor conditioning the oxygen availability from the material structure.

Chapitre 7. Etude comparative des propriétés redox et de mobilité d'oxygène dans les hexaaluminates et pérovskites.

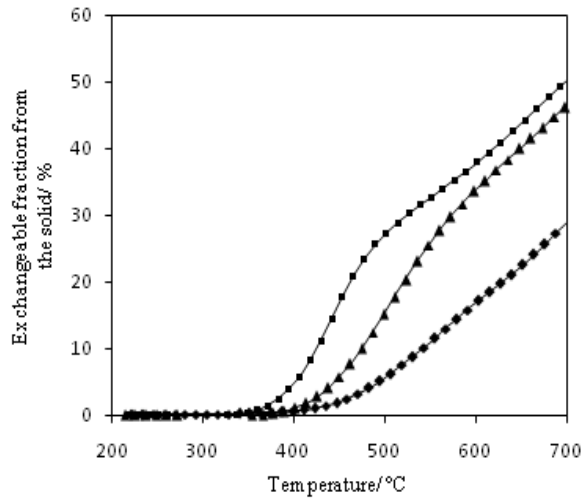


Figure 6.8 Evolution of the fraction of oxygen exchanged from the solid with the reaction temperature. (♦) SSR-LaMn; (▲) HEBM-LaMn; (■) HE-LE (CR)-LaMn.

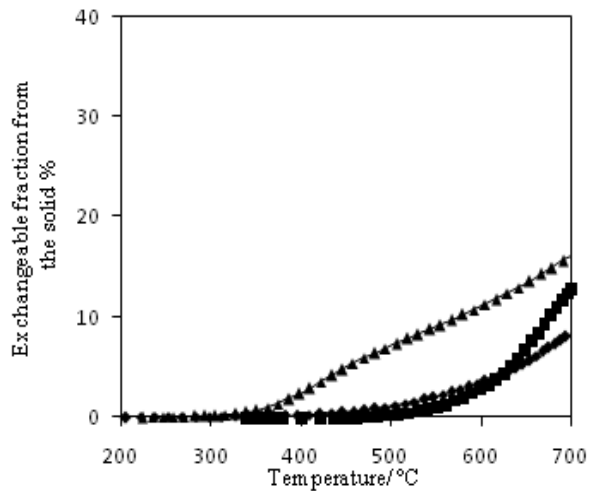


Figure 6.9 Evolution of the fraction of oxygen exchanged from the solid with the reaction temperature. (♦) SSR-LaMnAl, (■) HEBM-LaMnAl, (▲) HE-LE(RT)-LaMnAl.

Characteristic values from TPIE experiments (R_{ex}^{max} ; T_{ex}^{max}) provide a basis for the comparison of the oxygen mobility in the different samples. Thus; the samples are ranked according to the R_{ex}^{max} temperature: HE-LE (CR)-LaMn (420 °C) < HEBM-LaMn (500 °C) << SSR-LaMn (700 °C). Then, SSR-LaMn displays the highest R_{ex}^{max} temperature, showing the limited oxygen mobility on microcrystalline samples. The reduction of crystal size to a nanoscale level, after the HEBM step, is observed to increase the maximum rate of the exchange and to decrease the temperature of R_{ex}^{max} . Finally, HE-LE(CR)-LaMn

displays the highest oxygen mobility, characterized by the lowest R_{ex}^{max} temperature. These results confirm that the oxygen transfer properties are rather correlated with the crystal size than with the accessible surface area since at iso-crystal size (HEBM-LaMn and HE-LE(CR)-LaMn), the important increase in surface area does not allow to significantly increase the oxygen transfer rate. The limited influence of the surface area, compared to the crystal size, can be explained by the presence of grain boundaries in the dense nanostructured aggregates generated right after the high energy milling step. Indeed, oxygen diffusion occurs at a much higher rate through the grain boundaries than within the bulk material thus the effect of BET surface area becomes insignificant for oxygen exchange rate [104].

LaMnAl₁₁O₁₉ Hexaaluminate: The evolution of the fraction of oxygen atoms exchanged from LaMnAl₁₁O₁₉ samples with the reaction temperature is shown in Figure 7.9.

SSR-LaMnAl presents the lowest oxygen mobility, and it exchanges only ~8 at.% of its oxygen atoms, showing the limited oxygen mobility in the SSR material. HEBM-LaMnAl also displays limited oxygen mobility, with only 12 at.% of its oxygen exchanged at the end of the TPIE test. Nevertheless, after the LEBM step, the fraction of the oxygen exchanged increases up to 17 at.%. Compared to the LaMnO_{3+δ} perovskites, only a limited part of the potentially exchangeable oxygen atoms from the hexaaluminate structure is observed to exchange up to 700 °C. In light of this result, the particular hexaaluminate structure is suspected to play a key role in the oxygen exchange reaction. The hexaaluminate structure can be described as closely packed spinel blocks separated by loosely packed planes in which oxygen atoms are weakly bounded compared to the oxygen atoms in the spinel blocks. Therefore, it can be assumed that in the range of TPIE experiment (300–700 °C), only oxygen atoms near the mirror plane, in interaction with easily reducible are involved in the exchange reaction. The different samples can be ranked according to the R_{ex}^{max} temperature: HE-LE (RT)-LaMnAl (430 °C) << HEBM-LaMnAl (650 °C) ~ SSR-LaMnAl (660 °C). As observed for the perovskite samples, the microcrystalline hexaaluminate parent material (SSR-LaMnAl) displays the highest R_{ex}^{max} temperature, showing the limited oxygen mobility in this microcrystalline sample. The crystal size reduction to a nanoscale level, occurring during the HEBM step does not strongly modify the R_{ex}^{max} temperature, in contrary to what was observed for perovskites. The R_{ex}^{max} temperature is however observed to noticeably shift to lower temperature for the HE-LE (RT)-LaMnAl sample, indicating higher oxygen mobility in this last solid.

7.3.4.2. Isothermal oxygen exchange reaction

LaMnO_{3+δ} perovskite. The Arrhenius plots obtained from the exchange rates measured on LaMnO_{3+δ} at each step of the ARS process are presented in Figure 7.10.

Chapitre 7. Etude comparative des propriétés redox et de mobilité d'oxygène dans les hexaaluminates et pérovskites.

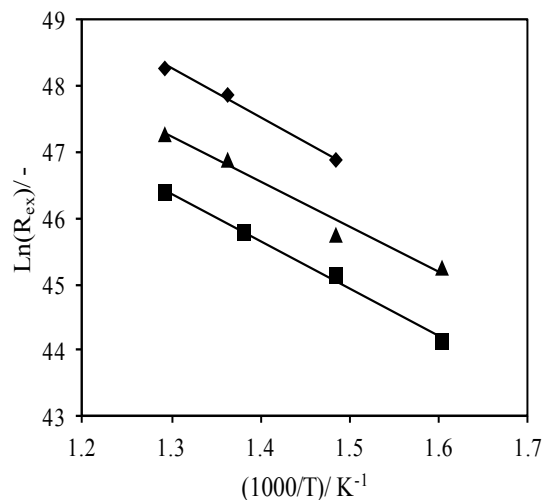


Figure 6.10 Arrhenius plots of the initial rate of exchange obtained on $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ at each step of the synthesis: (■) SSR-LaMn, (▲) HEBM-LaMn, (◆) HE-LE(CR)-LaMn.

Due to an almost constant value of activation energy for all samples, between 60.8 and 63.4 ± 2.5 kJ mol⁻¹, the corrected preexponential factor (A_{cor}) values, calculated by fixing E_a at a mean value for all materials, can be used to compare the oxygen mobility evolution with material morphology over the whole temperature range of the test. Depending on the synthesis step, large differences in exchange activity are observed. The less active material is SSR-LaMn sample. Largely higher oxygen mobility is obtained for HEBM-LaMn, in spite of its limited surface area. This evolution confirms the importance of the crystal size on oxygen transfer properties. Finally, HE-LE(CR)-LaMn presents the highest activity in exchange, confirming that this material presents the highest oxygen mobility. The differences in activity are clearly observed on the initial rate of exchange (R_{ex} , Table 7.4) and the corrected preexponential factor (A_{cor} , Table 4) evolutions. A corrected preexponential factor A_{cor} of $1.13 \times 10^{+23}$ at g⁻¹ s⁻¹ is calculated for HEBM-LaMn, which is 2.2 times higher than that of SSR-LaMn. An A_{cor} value of $3.19 \times 10^{+23}$ at g⁻¹ s⁻¹ was calculated for the HE-LE-sample, which is only 2.8 times higher than that of the HE-LaMn sample, in spite of its significantly higher surface area (15 times higher). These results clearly indicate that the oxygen exchange activity is strongly affected by the microstructure displayed by the LaMn samples at different steps of the ARS process, and that the predominant parameter is the crystal domain size.

LaMnAl₁₁O₁₉ Hexaaluminate: Oxygen exchange evolution with the synthesis step is essentially similar for the hexaaluminate than for the perovskite (Figure 7.11). SSR-LaMnAl displays the lowest exchange activity, showing the limited oxygen mobility in the microcrystalline hexaaluminate. The highest activity is obtained on HE-LE(RT)-LaMnAl, whereas the exchange activity of HE-LaMnAl is observed to lay between those of SSR- and HE-LE(RT)-samples. From the calculated A_{cor} values (Table 7.4), the lowest activity

was determined for SSR-LaMnAl ($1.67 \cdot 10^{20}$ at $\text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$, Table 7.4). After the size reduction step, A_{cor} is observed to increase by a factor of 1.6, increase that can be attributed to the crystal size reduction. A further increase by an order of magnitude is observed after the second grinding step, over HE-LE(RT)-LaMnAl. The increase in oxygen mobility between the first and the second step of grinding is more visible in the case of hexaaluminate. However, that can be explained by the more important increase in surface area for this last material than for perovskite. Finally, it is important to observe that the oxygen mobility in perovskite is largely higher than in hexaaluminate, whatever the synthesis step. Then, 10 times and more higher oxygen exchange rates are measured for perovskite (Table 7.4).

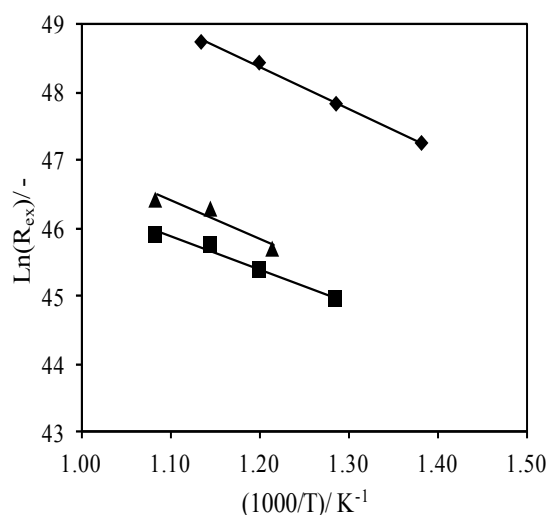


Figure 6.11 Arrhenius plots of the initial rate of exchange obtained on $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ at each step of the synthesis: (■) SSR-LaMnAl, (▲) HEBM-LaMnAl, (◆) HE-LE(RT)-LaMnAl.

7.3.5. Catalytic properties

Catalytic properties of the materials are evaluated for the methane oxidation reaction. Arrhenius plots obtained from the low conversion region are plotted in Figure 7.12 and Figure 7.13, and the main catalytic properties gathered in Table 7.5.

LaMnO_{3+δ} perovskite. Evolution of catalytic properties of $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ with synthesis step is presented in Figure 7.12. As it can be observed in the Arrhenius plots, the microstructure greatly influences the catalytic properties of the material. The parent material SSR-LaMn presents the lowest catalytic activity, while a higher activity is obtained for HEBM-LaMn. However, the highest activity was achieved over the HE-LE(CR)-LaMn sample. The order of activity, classified as a function of 10% CH_4 conversion temperature (Table 7.5) is:

Chapitre 7. Etude comparative des propriétés redox et de mobilité d'oxygène dans les hexaaluminates et pérovskites.

HE-LE(CR)-LaMn (350 °C) > HEBM-LaMn (403 °C) > SSR-LaMn (420 °C).

The order of activities reveals the important role of the surface area to achieve high catalytic activity. For a better comparison and to reveal the intrinsic activity of the materials, the catalytic activities of these materials were normalized per surface unit (A_{500}^s , Table 7.5).

Table 7.5 Properties of synthesized solids for the methane oxidation reaction.

Sample	$T_{10\%}$ / °C	X_{500} / %	A_{500}^s / mmol h ⁻¹ m ⁻²
SSR-LaMn	420	23	8.6
HEBM-LaMn	403	60	11.1
HE-LE(CR)-LaMn	350	89	1.1
SSR-LaMnAl	480	13	4.6
HEBM-LaMnAl	422	40	7.6
HE-LE(RT)-LaMnAl	360	74	0.2

$T_{10\%}$ is the temperature at which 10% CH₄ conversion is achieved; X_{500} is the conversion measured under steady state conditions at 500 °C; A_{500}^s is the specific activity.

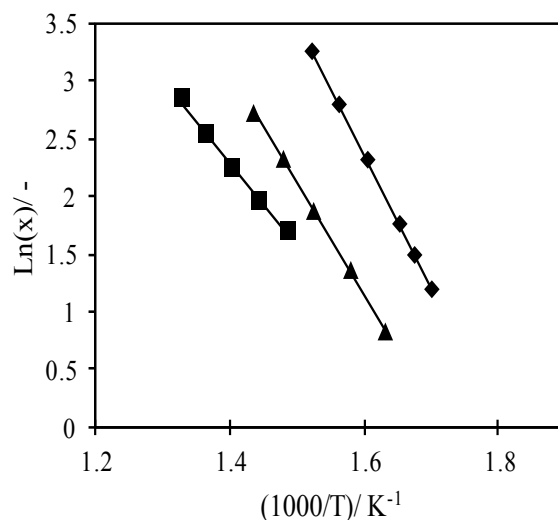


Figure 6.12 Arrhenius plots obtained for the CH₄ oxidation of LaMnO_{3+δ} at each step of synthesis. (■) SSR, (▲) HEBM, (◆) HE-LE(CR)-LaMn.

Two important results are obtained from these specific activity results:

(i) An increase in specific activity is observed with the crystal size decrease (compare values obtained SSR- and HEBM- materials). The increase in activity between these two materials can then be related to the increase in bulk oxygen mobility, as observed with the oxygen mobility evolution.

(ii) A dramatic decrease in specific activity is observed when surface area is increased (second grinding process, HE-LE(CR)-LaMn material). This shows that the catalytic activity evolution is not linear with the specific surface area evolution. However, due to the important increase in surface area, the global catalytic activity is observed to increase.

LaMnAl₁₁O₁₉ Hexaaluminate: The results of CH₄ oxidation as a function of temperature obtained for LaMnAl₁₁O_{19.5} samples are presented in Figure 7.13.

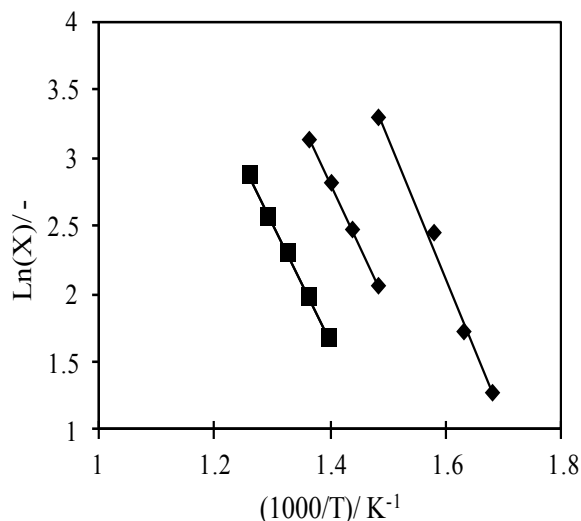


Figure 6.13 Arrhenius plots (B) obtained for the CH₄ oxidation of LaMnAl₁₁O_{19.5} at each step of synthesis. (■) SSR-LaMnAl, (▲) HEBM-LaMnAl, (◆) HE-LE(RT)-LaMnAl.

As observed for perovskite materials, the microstructure of the hexaaluminate strongly affects the catalytic properties of the final material. HE-LE(RT)-LaMnAl material that exhibits the highest surface area shows the highest catalytic activity. The microcrystalline SSR-LaMnAl material, as in the case of perovskite, presents the lowest activity. The order of activity, classified as a function of the 10% CH₄ conversion temperature, is: HE-LE(RT)-LaMnAl (360 °C) > HEBM-LaMnAl (422 °C) > SSR-LaMnAl (480 °C).

The catalytic activity of hexaaluminate seems to follow similar rules than perovskite, with comparable effect of the microstructure. However, hexaaluminates present slightly lower activity than perovskite. When the catalytic activities are normalized per surface, the HE-LE(RT) derived material displays the lowest surface reactivity while the highest specific activity is achieved over the SSR material. This result indicates again that the catalytic activities of mixed oxide are not simply related to the accessible surface area, and that crystal domain size (and indirectly bulk oxygen mobility), also impact catalytic activity.

Chapitre 7. Etude comparative des propriétés redox et de mobilité d'oxygène dans les hexaaluminates et pérovskites.

7.3.6 Oxygen mobility and its impact on the CH₄ oxidation rate: similar effect in perovskite and hexaaluminate

The catalytic activity of mixed oxides for CH₄ oxidation reaction is observed to depend on several factors related to the material microstructure that includes crystalline phase, surface area, grain boundary and concentration of defects. Then, to enhance the catalytic activity of mixed oxides, the control of these properties is needed.

Using the ARS process, the production of materials with adjustable properties is achieved without any change in the thermal treatment temperature. The surface areas obtained over the nanocrystalline HE-LE-derived materials are directly comparable to those obtained using complex synthesis process [17]. Furthermore, the catalytic activity results confirm the superior performance of the HE-LE-derived materials, either for perovskite or hexaaluminate, compared to their bulk counterpart. Hexaaluminate are however observed to be slightly less active than perovskite. Interestingly, no evident correlation between specific surface area and catalytic activity can be obtained, and the important surface area increase occurring at the second stage of milling result in materials exhibiting significantly less active materials when normalized per surface unit. However, due to the very important increase in surface area, the global conversion is observed to be higher over the HE-LE-derived materials.

ARS process however significantly affect the surface chemistry, redox behaviours and oxygen transfer properties which are believed to be the main properties controlling the CH₄ oxidation at high temperature:

- Oxidation state of manganese on the surface increases upon grinding and significant changes in the distribution of the oxygen species (i.e. O_{latt}, O_{ads}) are observed.
- Reducibility of manganese increases while the redox active couples differ from the two structures (Mn⁴⁺/Mn³⁺ or Mn³⁺/Mn²⁺).
- Oxygen transfer properties are strongly regulated by the material morphological properties, while nature of the structure also impact oxygen availability. Largely lower oxygen mobility are measured for hexaaluminate, but the crystal size reduction, and in a lesser extent the increase in surface area, act positively on oxygen mobility

Methane oxidation over mixed oxide such as perovskite and hexaaluminate at high temperature is believed to proceed through a Mars and van-Krevlen mechanism, in which lattice oxygen is considered as the predominant active specie [124]. Oxygen transfer from the bulk to the active surface sites occur through the diffusion of anionic vacancies and valence shift of the transition metal in the structure. Consequently, the results of oxygen mobility correlated well with the results of catalytic activity in methane oxidation. Indeed, the HE-LE-derived materials that present the highest oxygen mobility, also present the highest catalytic activities. The two different systems (perovskite and hexaaluminate) then adopt a comparable comportment, even if perovskite is always slightly more active in catalysis.

Nevertheless, the lack in catalytic activity linear evolution with surface area is a clear confirmation of the limitation of the activity by the bulk oxygen availability.

7.4. Conclusion

In this work, $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ and $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ materials, with nano-scale particle size and high surface area, were prepared using the ARS process, a solvent free synthesis process. Due to the particular properties of materials issued from the ARS process, the impact of the microstructure on the oxygen mobility and the catalytic activity was determined. Indeed, very distinct materials are obtained after each synthesis step:

- *SSR-materials*: microcrystalline materials exhibiting low surface area.
- *HEBM-materials*: nanocrystalline materials with high degree of agglomeration, and consequently a low surface area in the same range than the SSR-materials.
- *HE-LE-materials*. nanocrystalline materials exhibiting high surface area.

The evolution of the catalytic properties of perovskite and hexaaluminate with microstructural properties is found to be analogous. It was clearly demonstrated that the catalytic activity of these materials does not directly depend on the accessible surface area. As the methane oxidation proceeds through a Mars and van-krevlen mechanism, the availability of active oxygen species on the material surface that is regulated by the bulk oxygen mobility strongly affects the catalytic activity of the final material. With regard to this latter issue, the slightly higher catalytic activity of perovskite-type materials basically originates from the highest oxygen mobility by this structure.

Notes and references

^a *Department of Mining, Metallurgical and Materials Engineering, Université Laval, Québec (Québec), Canada, G1V 0A6. Tel: +1-418 656-7666; E-mail: houshang.alamdari@gmn.ulaval.ca*

^b *Université de Poitiers, UMR 7285 CNRS, IC2MP, 4 Rue Michel Brunet, 86022 Poitiers Cedex - France. Tel: +33-5-49-45-34-79; E-mail: sebastien.royer@univ-poitiers.fr*

Chapitre 8. Conclusion

L'objectif de ce travail était d'étudier la synthèse d'oxydes mixtes nanocristallins de type hexaaluminate par broyage réactif pour des applications en catalyse d'oxydation à haute température.

La méthode de synthèse innovante par broyage réactif, dont les résultats de l'étape d'optimisation de la synthèse sont présentés dans le Chapitre 4, permet la préparation d'hexaaluminates de faibles tailles de domaine cristallin (~20 nm), présentant des aires spécifiques élevées ($S > 70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). L'efficacité du procédé adopté pour la synthèse réside dans la séparation de la phase de cristallisation à haute température, responsable du frittage des matériaux, de la phase de réduction des tailles de particule par broyage réactif, ce qui permet de contourner les limitations des méthodes de synthèses classiques. La simplicité du procédé et sa souplesse permet de produire des hexaaluminates avec une large gamme de composition chimique $\text{MAI}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($A = \text{La, Ba}$ et $M = \text{Pd, Mn, Fe, Co, Ni}$), toutes présentant des surfaces spécifiques concurrençant directement celles obtenues par microémulsion inverse couplée à des procédés de séchage non conventionnels. Il faut également noter que cette synthèse permet la production d'une grande quantité de matériaux, sans utilisation de solvant.

L'effet de l'évolution de la morphologie des hexaaluminates sur les propriétés de réductibilité et de mobilité d'oxygène a été clairement observé dans le cas des matériaux $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19-5}$, mais également dans le cas des pérovskites LaMnO_{3+5} . Sur l'ensemble de ces matériaux, la mobilité d'oxygène, évaluée par la réaction d'échange isotopique d'oxygène, est principalement conditionnée par la taille de domaine cristallin pour une même composition chimique. Les vitesses d'échange mesurées après chaque étape de synthèses évoluent selon l'ordre suivant : LEBM-Matériaux > HEBM-Matériaux >> SSR-Matériaux parent. Ces résultats montrent que la vitesse de diffusion de l'oxygène dans les joints de grains est largement supérieure à celle de la diffusion dans le réseau cristallin. Néanmoins, l'augmentation du nombre de sites accessibles à la surface, soit la diminution de la concentration en joint de grains après l'étape de déagglomérations, améliore légèrement l'activité en échange. Ce résultat montre un mécanisme de mobilité d'oxygène complexe dans les microstructures des hexaaluminates, avec la nécessité de prendre en considération trois régimes diffusionnels de l'oxygène distincts : (1) diffusion de surface; (2) diffusion dans les joints de grains; (3) diffusion dans le réseau cristallin. Les résultats obtenus par réduction en température programmée ont également montré que

la réductibilité de $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19.5}$ est elle aussi fortement influencée par la taille de cristal. Ces évolutions similaires suggèrent que mobilité d'oxygène et réductibilité du cation métallique sont deux propriétés liées. Sur les matériaux présentant des propriétés structurales similaires, les propriétés de réductibilité et de mobilité d'oxygène sont régies par la concentration et la nature du cation M inséré dans la structure. Ainsi les mesures de réductibilité et de mobilité d'oxygène effectuées sur une série de matériaux $\text{BaM}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19.5}$ (M= Mn, Fe, Co; x=1,2) suggère que le processus de transfert d'oxygène du réseau est assuré par un mécanisme de succession de cycles de réduction-oxydation des centres actifs $\text{M}^{n+1}/\text{M}^n$ de type Mars et van-Krevelen. De ce fait, les propriétés de mobilité d'oxygène dépendent de la réversibilité du cycle de réduction-oxydation du métal de transition et la température d'activation de ce cycle redox. Ainsi, une influence nette de la composition du matériau sur les réductibilités et les propriétés en transfert d'oxygène est observée. Les mesures de réductibilité montrent que le processus de réduction est généralement caractérisé par deux étapes successives de réduction : une première étape de réduction à basse température (réduction aisée des ions M^{n+} situés près des plans miroirs), suivie d'une seconde étape de réduction à plus haute température (réduction plus difficile des sites situés dans les blocs spinelles). Seule une fraction limitée de l'oxygène de la structure d'hexaaluminate est accessible (12-13% des atomes d'oxygène des hexaaluminates monosubstitués sont échangeables), ce qui confirme la faible réactivité des oxygènes du réseau des hexaaluminates. L'insertion de palladium dans la structure ($\text{BaMnPd}_{0.07}\text{Al}_{10.93}\text{O}_{19.5}$) permet d'améliorer la réductibilité de ces derniers à basse température. Néanmoins, la contribution du palladium dans l'activation de l'oxygène du réseau est limitée. En effet, les vitesses d'échanges mesurées pour $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19.5}$ et $\text{BaMnPd}_{0.07}\text{Al}_{10.93}\text{O}_{19.5}$ sont similaires. La stabilisation forte d'une fraction du palladium dans les sites octaédriques de la structure hexaaluminates sous forme Pd^{n+} est probablement à l'origine de la faible capacité d'échange du palladium sur ces matériaux.

Les matériaux préparés et caractérisés au cours de ces travaux ont été utilisés pour certaines réactions d'oxydation, avec comme objectif de relier leur propriétés structurales, redox et de mobilité d'oxygène à leur activité catalytique.

- Pour la réaction d'oxydation de CO, l'activité catalytique est essentiellement dépendante de la surface spécifique (nombre de sites redox accessibles à la surface), conformément à un mécanisme d'oxydation suprafacique. L'amélioration des propriétés de réductibilité et de mobilité d'oxygène après l'étape de broyage à haute énergie ne semble pas, ou peu, affecter l'activité catalytique pour oxydation de CO.

- Pour l'oxydation du méthane à haute température, l'activité catalytique est reliée à la fois à la surface accessible des matériaux mais aussi aux propriétés redox, de mobilité d'oxygène et la concentration du couple redox $M^{(n+1)}/M^{n+}$ sur la surface.

Pour une même composition chimique, l'activité catalytique dépend essentiellement de la surface accessible, contrairement à ce qui a été observée pour la mobilité d'oxygène et de réductibilité. Cependant, sur des hexaaluminates présentant les mêmes propriétés structurales, les différences d'activités catalytiques trouvent leur origine dans les différences de réductibilité, de propriétés en transfert d'oxygène et de concentration en site redox à la surface. Cependant, l'activité catalytique des hexaaluminates reste limitée à basse température au regard des activités catalytiques rapportés sur les métaux nobles supportés. L'insertion du palladium cationique dans la structure hexaaluminate ne permet pas un gain conséquent d'activité à basse température. L'interaction du palladium cationique avec le couple redox $M^{n+/(n-1)+}$ permet néanmoins de prévenir la réduction progressive des espèces PdO en Pd⁰, et de maintenir l'activité catalytique des hexaaluminates dopées au palladium à haute température. Il faut également noter que l'activité catalytique des hexaaluminates reste inférieure à celle obtenue sur pérovskite.

Il s'avère donc que l'activité catalytique des oxydes mixtes est le résultat d'un équilibre complexe entre les propriétés de surface et morphologiques (accessibilité et nombre de sites de surface, densité des défauts de surface, taille de domaine cristallin... contrôlées par le broyage) réactif et les propriétés de réductibilité et de mobilité d'oxygène qui dépendent principalement de la nature et de la concentration du cation M^{n+} inséré dans la structure.

Références

- [1] R.J. Liu, P.A. Crozier, C.M. Smith, D.A. Hucul, J. Blackson, G. Salaita, *Applied Catalysis A: General*, 282 (2005) 111-121.
- [2] H. Arai, M. Machida, *Catalysis Today*, 10 (1991) 81-94.
- [3] A. Baylet, S. Royer, P. Marécot, J.M. Tatibouët, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (2008) 237-247.
- [4] T. Furuya, K. Sasaki, Y. Hanakata, T. Ohhashi, M. Yamada, T. Tsuchiya, Y. Furuse, *Catalysis Today*, 26 (1995) 345-350.
- [5] P. Euzen, J.-H. Le Gal, B. Rebours, G. Martin, *Catalysis Today*, 47 (1999) 19-27.
- [6] J. Hermann, *Journal of the Less Common Metals*, 78 (1981) 33-41.
- [7] H. Arai, M. Machida, *Applied Catalysis A: General*, 138 (1996) 161-176.
- [8] K. Eguchi, H. Inoue, K. Sekizawa, H. Arai, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 101 (1996) 417-425.
- [9] P. Artizzu-Duart, Y. Brullé, F. Gaillard, E. Garbowski, N. Guilhaume, M. Primet, *Catalysis Today*, 54 (1999) 181-190.
- [10] S. Zhu, X. Wang, A. Wang, T. Zhang, *Catalysis Today*, 131 (2008) 339-346.
- [11] *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization*, 996 ed., American Chemical Society, 2008.
- [12] T. Trindade, P. O'Brien, N.L. Pickett, *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 3843-3858.
- [13] N. Lopez, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J.K. Nørskov, *Journal of Catalysis*, 223 (2004) 232-235.
- [14] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chemistry Letters*, (1987) 405-408.
- [15] M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Catalysis*, 120 (1989) 377-386.
- [16] G. Groppi, M. Bellotto, C. Cristiani, P. Forzatti, P.L. Villa, *Applied Catalysis A: General*, 104 (1993) 101-108.
- [17] A.J. Zarur, J.Y. Ying, *Nature*, 403 (2000) 65-67.
- [18] B.W.-L. Jang, R.M. Nelson, J.J. Spivey, M. Ocal, R. Oukaci, G. Marcelin, *Catalysis Today*, 47 (1999) 103-113.
- [19] J. Wang, Z. Tian, J. Xu, Y. Xu, Z. Xu, L. Lin, *Catalysis Today*, 83 (2003) 213-222.
- [20] M. Ghasdi, H. Alamdari, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 148 (2010) 478-485.

- [21] S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, *Applied Catalysis A: General*, 209 (2001) 345-358.
- [22] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 272 (1976) 3-21.
- [23] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, *Applied Catalysis*, 26 (1986) 265-276.
- [24] H. Jiang, K.-s. Moon, H. Dong, F. Hua, C.P. Wong, *Chemical Physics Letters*, 429 (2006) 492-496.
- [25] A. Cao, R. Lu, G. Veser, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 13499-13510.
- [26] Y. Zhu, X. Wang, A. Wang, G. Wu, J. Wang, T. Zhang, *Journal of Catalysis*, 283 (2011) 149-160.
- [27] N. Iyi, Z. Inoue, S. Takekawa, S. Kimura, *Journal of Solid State Chemistry*, 52 (1984) 66-72.
- [28] N. Iyi, S. Takekawa, S. Kimura, *Journal of Solid State Chemistry*, 83 (1989) 8-19.
- [29] H. Inoue, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Solid State Chemistry*, 121 (1996) 190-196.
- [30] X. Wang, G. Lu, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, *Materials Chemistry and Physics*, 90 (2005) 225-229.
- [31] W. Chu, W. Yang, L. Lin, *Catalysis Letters*, 74 (2001) 139-144.
- [32] M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Catalysis*, 103 (1987) 385-393.
- [33] M.F.M. Zwinkels, S. Druesne, P.G. Menon, E. Björnbohm, S.G. Järås, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (1998) 391-397.
- [34] M. Machida, A. Sato, T. Kijima, H. Inoue, K. Eguchi, H. Arai, *Catalysis Today*, 26 (1995) 239-245.
- [35] M. Machida, T. Shiomitsu, K. Eguchi, H. Arai, Y. Shimizu, *Journal of Solid State Chemistry*, 95 (1991) 220-223.
- [36] A. Bhattacharyya, V.W. Chang, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Volume 88 (1994) 207-213.
- [37] G. Groppi, C. Cristiani, P. Forzatti, *Journal of Catalysis*, 168 (1997) 95-103.
- [38] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey, J.O. Scarbrough, *Applied Physics Letters*, 43 (1983) 1017-1019.
- [39] G.B. Schaffer, P.G. McCormick, *Applied Physics Letters*, 55 (1989) 45-46.
- [40] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science*, 46 (2001) 1-184.
- [41] G. Schaffer, P. McCormick, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 23 (1992) 1285-1290.
- [42] Q. Zhang, F. Saito, *Journal of Alloys and Compounds*, 297 (2000) 99-103.
- [43] T. Ito, Q. Zhang, F. Saito, *Powder Technology*, 143-144 (2004) 170-173.
- [44] M. Ghasdi, H. Alamdari, S. Royer, A. Adnot, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156 (2011) 147-155.

- [45] S. Nugroho, Z.-C. Chen, A. Kawasaki, M.O.D. Jarligo, *Journal of Alloys and Compounds*, 502 (2010) 466-471.
- [46] O.A. Kirichenko, O.V. Andrushkova, V.A. Ushakov, V.A. Poluboyarov, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 91 (1995) 851-858.
- [47] P. Artizzu-Duart, J.M. Millet, N. Guilhaume, E. Garbowski, M. Primet, *Catalysis Today*, 59 (2000) 163-177.
- [48] Z. Jiang, Z. Hao, J. Su, T. Xiao, P.P. Edwards, *Chemical Communications*, (2009) 3225-3227.
- [49] F. Teng, P. Xu, Z. Tian, G. Xiong, Y. Xu, Z. Xu, L. Lin, *Green Chemistry*, 7 (2005) 493-499.
- [50] F. Teng, J. Xu, Z. Tian, J. Wang, Y. Xu, Z. Xu, G. Xiong, L. Lin, *Chemical Communications*, (2004) 1858-1859.
- [51] J. Xu, Z. Tian, Y. Xu, Z. Xu, L. Lin, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 147 (2004) 481-486.
- [52] D. Mishra, S. Anand, R.K. Panda, R.P. Das, *Materials Letters*, 56 (2002) 873-879.
- [53] F. Yin, S. Ji, P. Wu, F. Zhao, C. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 294 (2008) 27-36.
- [54] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, *Applied Catalysis A: General*, 265 (2004) 207-219.
- [55] J. Xu, Z. Tian, J. Wang, Y. Xu, Z. Xu, L. Lin, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20 (2003) 217-221.
- [56] S. Royer, H. Alamdari, D. Duprez, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis B: Environmental*, 58 (2005) 273-288.
- [57] L. Ma, B. Shi, M. Cui, L. Wang, D. Li, A. Chen, *Science in China Series B: Chemistry*, 51 (2008) 211-217.
- [58] E.R. Stobbe, B.A. de Boer, J.W. Geus, *Catalysis Today*, 47 (1999) 161-167.
- [59] M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Catalysis*, 123 (1990) 477-485.
- [60] G. Groppi, C. Cristiani, P. Forzatti, *Journal of Catalysis*, 168 (1997) 95-103.
- [61] P. Forzatti, G. Groppi, *Catalysis Today*, 54 (1999) 165-180.
- [62] G. Groppi, C. Cristiani, P. Forzatti, *Applied Catalysis B: Environmental*, 35 (2001) 137-148.
- [63] S. Li, H. Liu, L. Yan, X. Wang, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 237-240.
- [64] P. Artizzu, N. Guilhaume, E. Garbowski, Y. Brullé, M. Primet, *Catalysis Letters*, 51 (1998) 69-75.
- [65] D. Naoufal, J.-M. Millet, E. Garbowski, Y. Brullé, M. Primet, *Catalysis Letters*, 54 (1998) 141-148.
- [66] I. Murwani, S. Scheurell, M. Feist, E. Kemnitz, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 69 (2002) 9-21.
- [67] S. Royer, F. Bérubé, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis A: General*, 282 (2005) 273-284.
- [68] T. Nitadori, M. Misono, *Journal of Catalysis*, 93 (1985) 459-466.

- [69] T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *Journal of Catalysis*, 83 (1983) 151-159.
- [70] Q. Yu, L. Yu, Y. Wang, Q. Zhang, M. Sun, Y. Huang, Y. Lu, Z. Ge, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16 (2008) 389-393.
- [71] S. Li, X. Wang, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 410-415.
- [72] S. Li, X. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 432 (2007) 333-337.
- [73] M. Bonne, N. Bion, F. Pailloux, S. Valange, S. Royer, J.-M. Tatibouet, D. Duprez, *Chemical Communications*, (2008).
- [74] A. Calleja, E. Tijero, B. Martínez, S. Piñol, F. Sandiumenge, X. Obradors, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 196–197 (1999) 293-294.
- [75] S. Pignard, H. Vincent, J.P. Sénateur, *Thin Solid Films*, 350 (1999) 119-123.
- [76] K. Eguchi, H. Inoue, K. Sekizawa, H. Arai, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Volume 101 (1996) 417-425.
- [77] M.F. Mark, W.F. Maier, *Journal of Catalysis*, 164 (1996) 122-130.
- [78] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, *Nature*, 352 (1991) 225-226.
- [79] D. San-José-Alonso, J. Juan-Juan, M.J. Illán-Gómez, M.C. Román-Martínez, *Applied Catalysis A: General*, 371 (2009) 54-59.
- [80] Y. Liu, Z. Xu, T. Cheng, G. Zhou, J. Wang, W. Li, Y. Bi, K. Zhen, *Kinetics and Catalysis*, 43 (2002) 522-527.
- [81] Y.-g. Chen, J. Ren, *Catalysis Letters*, 29 (1994) 39-48.
- [82] T.H. Gardner, J.J. Spivey, E.L. Kugler, A. Campos, J.C. Hissam, A.D. Roy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 7888-7894.
- [83] K. Ikkour, D. Sellam, A. Kiennemann, S. Tezkratt, O. Cherifi, *Catalysis Letters*, 132 (2009) 213-217.
- [84] Z. Xu, M. Zhen, Y. Bi, K. Zhen, *Catalysis Letters*, 64 (2000) 157-161.
- [85] J.P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, *Catalysis Today*, 137 (2008) 390-396.
- [86] S. Mary, C. Kappenstein, S. Balcon, S. Rossignol, E. Gengembre, *Applied Catalysis A: General*, 182 (1999) 317-325.
- [87] S. Zhu, X. Wang, A. Wang, Y. Cong, T. Zhang, *Chemical Communications*, (2007) 1695-1697.
- [88] S. Zhu, X. Wang, A. Wang, T. Zhang, *Catalysis Today*, 131 (2008) 339-346.
- [89] A. Figuerola, R. Di Corato, L. Manna, T. Pellegrino, *Pharmacological Research*, 62 (2010) 126-143.
- [90] R. Nagarajan, *Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology*, in: *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization*, American Chemical Society, 2008, pp. 2-14.

- [91] L.G. Tejuca, *Journal of the Less Common Metals*, 146 (1989) 261-270.
- [92] S. Royer, D. Duprez, *ChemCatChem*, 3 (2011) 24-65.
- [93] C.H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg, W. Li, *Science*, 327 (2010) 1624-1627.
- [94] A.J. Zarur, H.H. Hwu, J.Y. Ying, *Langmuir*, 16 (2000) 3042-3049.
- [95] M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of the American Ceramic Society*, 71 (1988) 1142-1147.
- [96] A. Baylet, S. Royer, C. Labrugere, H. Valencia, P. Marecot, J.M. Tatibouet, D. Duprez, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 5983-5992.
- [97] S. Royer, F. Berube, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis A: General*, 282 (2005) 273-284.
- [98] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, *Nature*, 418 (2002) 164-167.
- [99] J.G. McCarty, *Nature*, 403 (2000) 35-36.
- [100] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari, *Energy & Fuels*, 19 (2005) 2098-2106.
- [101] M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 61 (1988) 3659-3665.
- [102] S. Laassiri, D. Duprez, S. Royer, H. Alamdari, *Catalysis Science & Technology*, 1 (2011) 1124-1127.
- [103] S. Laassiri, N. Bion, F. Can, X. Courtois, D. Duprez, S. Royer, H. Alamdari, *CrystEngComm*, 14 (2012) 7733-7743.
- [104] S. Royer, D. Duprez, S. Kaliaguine, *Journal of Catalysis*, 234 (2005) 364-375.
- [105] D. Martin, D. Duprez, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 9429-9438.
- [106] E.R.S. Winter, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, (1968) 2889-2902.
- [107] G.K. Boreskov, V.S. Muzykantov, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 213 (1973) 137-170.
- [108] C. Descorme, Y. Madier, D. Duprez, *Journal of Catalysis*, 196 (2000) 167-173.
- [109] S. Kim, D.-W. Lee, J.Y. Lee, H.-J. Eom, H.J. Lee, I.-h. Cho, K.-Y. Lee, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 335 (2011) 60-64.
- [110] G. Groppi, C. Cristiani, P. Forzatti, F. Berti, S. Malloggi, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 119 (1998) 71-76.
- [111] M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Catalysis*, 103 (1987) 385-393.
- [112] S. Bai, L. Wang, B. Shi, P. Yang, M. Cui, Z. Long, D. Li, A. Chen, *Science in China Series B: Chemistry*, 52 (2009) 31-38.
- [113] V. Di Castro, G. Polzonetti, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 48 (1989) 117-123.

- [114] C. Colmenares, S. Deutsch, C. Evans, A.J. Nelson, L.J. Terminello, J.G. Reynolds, J. W. Roos, I.L. Smith, *Applied Surface Science*, 151 (1999) 189-202.
- [115] J. Töpfer, A. Feltz, D. Gräf, B. Hackl, L. Raupach, P. Weissbrodt, *physica status solidi (a)*, 134 (1992) 405-415.
- [116] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 2717-2730.
- [117] P.C.J. Graat, M.A.J. Somers, *Applied Surface Science*, 100–101 (1996) 36-40.
- [118] M. Descostes, F. Mercier, N. Thromat, C. Beaucaire, M. Gautier-Soyer, *Applied Surface Science*, 165 (2000) 288-302.
- [119] J.M. Cerrato, M.F. Hochella, W.R. Knocke, A.M. Dietrich, T.F. Cromer, *Environmental Science & Technology*, 44 (2010) 5881-5886.
- [120] J.-G. Li, R. Buchel, M. Isobe, T. Mori, T. Ishigaki, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 8009-8015.
- [121] C. Norman, C. Leach, *Journal of Membrane Science*, 382 (2011) 158-165.
- [122] S. Li, X. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 432 (2007) 333-337.
- [123] M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Catalysis*, 120 (1989) 377-386.
- [124] M.F.M. Zwinkels, S.G. Jaeraas, P.G. Menon, T.A. Griffin, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 35 (1993) 319-358.
- [125] S. Ojala, N. Bion, A. Baylet, M. Tarighi, R.L. Keiski, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 108–109 (2011) 22-31.
- [126] T.V. Choudhary, S. Banerjee, V.R. Choudhary, *Appl. Catal., A*, 234 (2002) 1-23.
- [127] R. Prasad, L.A. Kennedy, E. Ruckenstein, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 26 (1984) 1-57.
- [128] P.K. Gallagher, D.W. Johnson Jr, F. Schrey, *Materials Research Bulletin*, 9 (1974) 1345-1352.
- [129] J. Shu, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis B: Environmental*, 16 (1998) L303-L308.
- [130] P. Cousin, R.A. Ross, *Materials Science and Engineering: A*, 130 (1990) 119-125.
- [131] H. Tanaka, N. Mizuno, M. Misono, *Applied Catalysis A: General*, 244 (2003) 371-382.
- [132] M. Machida, A. Sato, M. Murakami, T. Kijima, H. Arai, *Journal of Catalysis*, 157 (1995) 713-720.
- [133] N. Yamazoe, Y. Teraoka, *Catalysis Today*, 8 (1990) 175-199.
- [134] M. Machida, A. Sato, T. Kijima, H. Inoue, K. Eguchi, H. Arai, *Catalysis Today*, 26 (1995) 239-245.
- [135] K. Eguchi, H. Inoue, K. Sekizawa, H. Arai, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 101 (1996) 417-425.

- [136] V. Balzani, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*. Geoffrey A. Ozin and André C. Arsenault, WILEY-VCH Verlag, 2006.
- [137] T.P. Yadav, N.K. Mukhopadhyay, R.S. Tiwari, O.N. Srivastava, *Materials Science and Engineering: A*, 393 (2005) 366-373.
- [138] F. Teng, P. Xu, Z. Tian, G. Xiong, Y. Xu, Z. Xu, L. Lin, *Green Chemistry*, 7 (2005) 493-499.
- [139] T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 55 (1982) 394-399.
- [140] J.M.D. Tascón, J.L.G. Fierro, L.G. Tejuca, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 124 (1981) 249-257.
- [141] S. Royer, C. Ayrault, C. Carnevillier, F. Epron, P. Marécot, D. Duprez, *Catalysis Today*, 117 (2006) 543-548.
- [142] R.J. Farrauto, M.C. Hobson, T. Kennelly, E.M. Waterman, *Applied Catalysis A: General*, 81 (1992) 227-237.
- [143] K.-i. Fujimoto, F.H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, 179 (1998) 431-442.
- [144] A. Eyssler, P. Mandaliev, A. Winkler, P. Hug, O. Safonova, R. Figi, A. Weidenkaff, D. Ferri, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 4584-4594.
- [145] S. Cimino, M.P. Casaletto, L. Lisi, G. Russo, *Applied Catalysis A: General*, 327 (2007) 238-246.
- [146] A. Eyssler, A. Winkler, O. Safonova, M. Nachtegaal, S.K. Matam, P. Hug, A. Weidenkaff, D. Ferri, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 1864-1875.
- [147] D. Briggs, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy C.*, Heyden & Son Ltd., 1981.
- [148] M. Uenishi, M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Kobayashi, *Applied Catalysis B: Environmental*, 57 (2005) 267-273.
- [149] R.J.H. Voorhoeve, D.W. Johnson Jr, J.P. Remeika, P.K. Gallagher, *Science*, 195 (1977) 827-833.
- [150] Tao, J.T.S. Irvine, S.M. Plint, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 21771-21776.
- [151] G. Kremenic, J.M.L. Nieto, J.M.D. Tascon, L.G. Tejuca, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 81 (1985) 939-949.
- [152] C. Cristiani, G. Groppi, P. Forzatti, E. Tronconi, G. Busca, M. Daturi, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 101 (1996) 473-482.
- [153] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 3946-3952.
- [154] M. O'Connell, A.K. Norman, C.F. Hüttermann, M.A. Morris, *Catalysis Today*, 47 (1999) 123-132.
- [155] J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, J. L. Macmanus-Driscoll, P. S. I. P. N. de Silva, L. F. Cohen, M. T. Fernandez-Diaz, *Journal of Materials Chemistry*, 7 (1997) 2139-2144.
- [156] R.B. Shalvoy, B.H. Davis, P.J. Reucroft, *Surface and Interface Analysis*, 2 (1980) 11-16.

[157] L. Lisi, G. Bagnasco, P. Ciambelli, S. De Rossi, P. Porta, G. Russo, M. Turco, *Journal of Solid State Chemistry*, 146 (1999) 176-183.