

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 octobre 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/084870 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C01B 37/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/01138

(22) Date de dépôt international : 10 avril 2003 (10.04.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/04521 11 avril 2002 (11.04.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA ELECTRONICS AND CATALYSIS [FR/FR]; Zone
Industrielle, 26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle
(FR).

(71) Déposant et

(72) Inventeur : CHANE-CHING, Jean-Yves [FR/FR]; 15,
rue Suzanne, F-95600 Eaubonne (FR).

(74) Mandataires : FABRE, Madeleine-France etc.; Rhodia
Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de
la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: PARTLY CRYSTALLINE MESOSTRUCTURED MATERIAL CONSISTING OF CERIUM, ZIRCONIUM OR TITANIUM OXIDE AND COMPRISING AN ELEMENT IN MIXED CRYSTAL IN SAID OXIDE

(54) Titre : MATERIAU MESOSTRUCTURE PARTIELLEMENT CRISTALLIN CONSTITUE D'OXYDE DE CERIUM, DE ZIRCONIUM OU DE TITANE ET COMPRENANT UN ELEMENT EN SOLUTION SOLIDE DANS LEDIT OXYDE

(57) Abstract: The invention concerns a partly crystalline mesostructured material, which essentially consists on a compound selected among cerium oxide, zirconium oxide, titanium oxide or a mixture of said compounds, characterized in that it comprises at least an element M in mixed crystal in said oxide. Said material is obtained by a method which consists in: (a) contacting a starting partly crystalline mesostructured material with a solution of the element M which has a concentration of said element of not more than 2 mole/l; then (b) calcining the material obtained after contacting with said solution at a temperature not exceeding 500 °C, steps (a) and (b) being repeated, if required, until a material having the desired content of element M is obtained. The material can be used as catalyst.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau mésostructuré partiellement cristallin, qui est constitué essentiellement d'un composé choisi parmi l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de titane ou un mélange de ces composés et qui est caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément M en solution solide dans ledit oxyde. Ce matériau est obtenu par un procédé dans lequel (a) on met en contact un matériau mésostructuré partiellement cristallin de départ avec une solution de l'élément M qui présente une concentration en cet élément d'au plus 2 mole/l; puis (b) on calcine le matériau obtenu après cette mise en contact avec ladite solution à une température d'au plus 500°C; les étapes (a) et (b) étant renouvelées le cas échéant jusqu'à l'obtention d'un matériau présentant la teneur souhaitée en élément M. Le matériau peut être utilisé comme catalyseur.



WO 03/084870 A2

MATERIAU MESOSTRUCTURE PARTIELLEMENT CRISTALLIN
CONSTITUE D'OXYDE DE CERIUM, DE ZIRCONIUM OU DE TITANE ET
COMPRENANT UN ELEMENT EN SOLUTION SOLIDE DANS LEDIT OXYDE

5

La présente invention concerne un nouveau matériau mésostructuré ou
mésoporeux ordonné, partiellement cristallin, constitué d'oxyde de cérium, de
10 zirconium ou de titane.

Au sens strict du terme, les composés dits mésoporeux sont des solides
présentant, au sein de leur structure, des pores possédant une taille
intermédiaire entre celle des micropores des matériaux de type zéolites et
celle des pores macroscopiques.

15 Plus précisément, l'expression « composés mésoporeux » désigne à
l'origine un composé qui comporte spécifiquement des pores de diamètre
moyen compris entre 2 et 50 nm, désignés par le terme de "mésopores".
Typiquement, ces composés sont des composés de type silices amorphes ou
paracristallines dans lesquelles les pores sont généralement distribués de
20 façon aléatoire, avec une distribution très large de la taille des pores.

En ce qui concerne la description de tels composés, on pourra
notamment se reporter à *Science*, vol. 220, pp. 365-371 (1983) ou encore au
Journal of Chemical Society, Faraday Transactions, 1, vol. 81, pp. 545-548
(1985).

25 D'autre part, les composés dits « structurés » sont quant à eux des
composés présentant une structure organisée, et caractérisés de façon plus
précise par le fait qu'ils présentent au moins un pic de diffusion dans un
diagramme de diffusion de rayonnement de type diffusion par des rayons X ou
par des neutrons. De tels diagrammes de diffusion ainsi que leur mode
30 d'obtention sont notamment décrits dans *Small Angle X-Rays Scattering*
(Glatter et Kratky – Academic Press London – 1982).

Le pic de diffusion observé dans ce type de diagramme peut être associé
à une distance de répétition caractéristique du composé considéré, qui sera
désignée dans la suite de la présente description par le terme de « période
35 spatiale de répétition » du système structuré.

Sur la base de ces définitions, on entend par « composé mésostructuré »
un composé structuré possédant une période spatiale de répétition comprise

entre 2 et 50 nm. La structure organisée présente dans un tel matériau sera désignée ici par le terme de "mésosstructure".

Les composés mésoporeux ordonnés constituent quant à eux un cas particulier de composés mésostructurés. Il s'agit en fait de composés
5 mésoporeux qui présentent un agencement spatial organisé des mésopores présents dans leur structure, et qui de ce fait possèdent effectivement une période spatiale de répétition associée à l'apparition d'un pic dans un diagramme de diffusion.

Les composés mésostructurés ou mésoporeux ordonnés comprenant
10 une phase minérale sont bien connus et présentent un grand intérêt, notamment dans le domaine de la catalyse, de la chimie d'absorption ou de la séparation membranaire.

En outre, il a été récemment découvert qu'il est possible de synthétiser des matériaux mésostructurés ou mésoporeux ordonnés selon une voie
15 analogue au processus classique de texturation par des cristaux liquides, mais avec la présence additionnelle de particules de dimensions nanométriques dans le milieu de texturation. Ce type de procédé, décrit en particulier dans la demande de brevet WO 01/32558, permet d'obtenir des mésostructures qui intègrent, au sein de leurs parois, au moins une partie des particules de
20 dimensions nanométriques introduites dans le milieu de texturation.

On connaît par ailleurs un procédé décrit dans la demande de brevet WO 01/49606 qui met en œuvre un procédé de texturation par cristaux liquides en partant de particules colloïdales et qui conduit à des matériaux composés essentiellement d'un oxyde de cérium, de zirconium et/ou de titane et qui ne
25 contiennent spécifiquement aucun élément supplémentaire introduit de façon à assurer une cohésion de ces matériaux.

Or, il existe un besoin pour des matériaux de ce type à propriétés encore améliorées, par exemple pour des matériaux présentant une réductibilité améliorée.

En outre, on cherche aussi à obtenir des matériaux de ce type dits "dopés", c'est-à-dire comprenant un élément métallique, autre que l'élément métallique formateur de l'oxyde, en solution solide au sein du réseau cristallin dudit oxyde. En effet, même si on sait actuellement synthétiser des particules d'oxydes métalliques de dimensions très réduites (notamment de type oxyde
35 de cérium, oxyde de titane, zircone, de dimensions inférieures à 10 nm), on ne sait en revanche ni doper de telles particules en y incorporant des éléments métalliques en solution solide, ni synthétiser directement des oxydes dopés sous forme de particules de dimensions suffisamment faibles et/ou de surface

adaptée pour que leur utilisation dans un procédé de texturation du type de celui de WO 01/32558 conduise à l'obtention d'une mésostructure thermiquement stable.

5 L'objet de la présente invention est d'obtenir de matériaux répondant à ces besoins.

Dans ce but, le matériau de l'invention est un matériau mésostructuré partiellement cristallin, qui est constitué essentiellement d'un composé choisi parmi l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de titane ou un mélange de ces composés et il est caractérisé en ce qu'il comprend au moins un
10 élément M en solution solide dans ledit oxyde.

D'autre part, l'invention concerne un procédé de préparation d'un tel matériau qui est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- (a) on met en contact un matériau mésostructuré partiellement cristallin, constitué essentiellement d'un composé choisi parmi l'oxyde de cérium,
15 l'oxyde de zirconium, l'oxyde de titane ou un mélange de ces composés avec une solution de l'élément M qui présente une concentration en cet élément d'au plus 2mole/l;
- (b) on calcine le matériau obtenu après cette mise en contact avec ladite solution à une température d'au plus 500°C;
- 20 - on renouvelle le cas échéant les étapes (a) et (b) jusqu'à l'obtention d'un matériau présentant la teneur souhaitée en élément M.

Il a été mis en évidence ainsi que, de façon inattendue, l'intégration de cations métalliques dopants en solution solide dans des particules d'un matériau mésostructuré peut être réalisée à relativement faible température.

25 Par ailleurs, les matériaux de l'invention présentent avantageusement une surface spécifique stabilisée et une réductibilité améliorée.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

30 Dans la suite de la description et sauf indication contraire le terme « mésostructuré » devra être compris comme s'appliquant à la fois aux matériaux mésostructuré et aux matériaux mésoporeux ordonnés.

Par « terre rare », on entend un élément choisi parmi l'yttrium ou les lanthanides, les lanthanides désignant l'ensemble des éléments dont le
35 numéro atomique est compris, de façon inclusive, entre 57 (lanthane) et 71 (lutécium). Par métaux de transition, on entend les éléments compris dans les groupes IIIA à IIB inclus de la classification périodique des éléments. La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence est celle

publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966).

On entend par « surface spécifique », la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78
5 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

Le matériau de l'invention est constitué essentiellement d'un composé choisi parmi l'oxyde de cérium CeO_2 , l'oxyde de zirconium ZrO_2 , l'oxyde de titane TiO_2 ou un mélange de ces composés dans des proportions
10 quelconques. Comme mélanges de ces composés on peut citer tout particulièrement les mélanges $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ dans lesquels le cérium est majoritaire et les mélanges $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ dans lesquels le zirconium est majoritaire.

Dans le matériau de l'invention, les oxydes précités se présentent sous
15 forme de particules de dimension nanométrique. Par « particules de dimension nanométrique », on entend, au sens de la présente invention, des particules de préférence de morphologie sphérique ou isotrope dont au moins 50% de la population possède un diamètre moyen compris entre 1 et 10 nm, avantageusement inférieur à 6nm, avec une répartition granulométrique de
20 ces particules de préférence monodisperse.

De façon particulière, le terme « particules de dimension nanométrique » peut également désigner selon l'invention des particules anisotropiques, de type bâtonnets, à la condition que, pour au moins 50% de la population de ces
25 particules, le diamètre transversal moyen soit compris entre 1 et 10 nm et la longueur ne dépasse pas 100 nm, avec une répartition granulométrique de ces particules de préférence monodisperse.

Le matériau de l'invention est partiellement cristallin ou, en d'autres termes, les particules de dimension nanométrique qui le constituent sont des particules au moins partiellement cristallines, c'est à dire qu'elles présentent
30 un taux de cristallinité supérieur à 20%, de préférence d'au moins 30%, ce taux pouvant aller jusqu'à 100 % en volume. Ce taux de cristallinité peut être calculé par le rapport de l'aire d'un pic de diffraction mesurée par diffraction RX pour un échantillon du matériau selon l'invention à l'aire du même pic de diffraction mesurée pour un échantillon témoin dans lequel l'élément constitutif
35 de la particule est à l'état totalement cristallisé et corrigé des coefficients d'absorption des oxydes correspondants. A ce sujet, il faut souligner ici que la « cristallinité » du matériau, au sens de l'invention, correspond à une organisation microscopique détectable notamment par diffraction (par exemple

par diffraction de rayons X aux grands angles), qui est à distinguer en particulier de « l'ordre » présenté, à un niveau plus macroscopique, par la mésosstructure du matériau.

Par « matériau composé essentiellement d'un oxyde de cérium, de zirconium et/ou de titane » on entend un composé qui ne contient spécifiquement aucun élément supplémentaire introduit de façon à assurer une cohésion du matériau. En particulier, les matériaux composés essentiellement d'un oxyde de cérium, de zirconium et/ou de titane au sens de la présente invention ne sont pas des matériaux comprenant une phase minérale de type silice ou alumine jouant le rôle de liant entre des particules d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium et/ou d'oxyde de titane.

La caractéristique essentielle du matériau de l'invention est qu'il contient un élément M en solution solide dans l'oxyde constitutif du matériau, c'est à dire dans l'oxyde de cérium, de zirconium et/ou de titane. Cet élément M est à l'état cationique, généralement en solution solide d'insertion et/ou de substitution, au sein de la structure cristalline de l'oxyde.

Par élément en solution solide au sein d'un oxyde, on entend la présence de cet élément comme cation, à titre de cation d'insertion et/ou de substitution, au sein d'un oxyde cristallin jouant de façon caractéristique le rôle d'un réseau cristallin hôte, ledit cation de l'élément M représentant généralement strictement moins de 50% en mole de la quantité totale de cations métalliques présents dans l'oxyde (cations du métal de l'oxyde + cations du métal M), c'est-à-dire que le cation intégré en solution solide est préférentiellement un cation minoritaire par rapport aux cations constitutifs de l'oxyde métallique où il est intégrés en solution solide, la teneur en ce cation de l'élément M pouvant toutefois atteindre 50% dans certains cas. Un oxyde cristallin intégrant des cations en solution solide conserve la structure de l'oxyde cristallin à l'état pur, de légères modifications des paramètres de mailles pouvant cependant être observées, par exemple en accord avec la loi de Vegard. Un oxyde cristallin intégrant des cations en solution solide présente de ce fait généralement un diagramme de diffraction de rayons X similaire à celui de l'oxyde mixte pur, avec un décalage plus ou moins important des pics.

Généralement, l'élément M est choisi parmi les terres rares et les métaux de transition susceptibles de pouvoir être intégrés sous forme cationique en solution solide au sein d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et/ou d'un oxyde de titane. Toutefois, le métal M peut être choisi plus spécifiquement en fonction de la nature de l'oxyde métallique au sein duquel il est intégré en solution solide. On notera que la quantité de métal M qu'on peut

introduire en solution solide au sein de l'oxyde dépend de la nature dudit métal M et de la nature de l'élément constitutif dudit oxyde.

Ainsi, lorsque le matériau est constitué d'oxyde de cérium, l'élément M présent en solution solide peut, de façon générale, être choisi parmi les terres rares autres que le cérium. Dans ce cas, le métal M peut être plus particulièrement le lanthane, l'yttrium, le néodyme, le praséodyme, le dysprosium ou l'euporium. L'élément M peut aussi être choisi parmi les métaux de transitions susceptibles de pouvoir être intégrés sous forme cationique en solution solide au sein d'un oxyde de cérium, en particulier le zirconium, le manganèse et le titane. Lorsque le métal M dopant représente le zirconium ou une terre rare autre que le cérium, la quantité de cations du métal M qu'on peut intégrer en solution solide peut représenter une valeur telle que le rapport molaire M/Ce soit d'au plus 1. Lorsque le métal M dopant représente le titane, la quantité de titane qu'on peut intégrer en solution solide peut représenter une valeur telle que le rapport molaire Ti/Ce soit d'au plus 0,5.

Lorsque le matériau est constitué d'oxyde de zirconium, le métal M présent en solution solide peut être choisi parmi le cérium et les terres rares autres que le cérium. Dans ce cas, M peut être avantageusement le cérium, le lanthane, l'yttrium, le néodyme, le praséodyme, le dysprosium ou l'euporium. M peut aussi être choisi parmi les métaux de transitions susceptibles de pouvoir être intégrés sous forme cationique en solution solide au sein d'un oxyde de zirconium. Lorsque le métal M dopant représente le cérium ou une autre terre rare, la quantité de cations du métal M qu'on peut intégrer en solution solide peut représenter une valeur telle que le rapport molaire M/Zr soit d'au plus 1.

Lorsque le matériau est constitué d'oxyde de titane, le métal M présent à l'état cationique en solution solide peut être choisi aussi parmi les terres rares, les métaux de transitions susceptibles de pouvoir être intégrés en solution solide au sein d'un oxyde de titane. Le métal M peut être plus particulièrement le manganèse, l'étain, le vanadium, le niobium, le molybdène ou l'antimoine.

Enfin, selon un mode de réalisation particulier, l'élément M est choisi parmi le titane, le cérium, le zirconium, le manganèse, le lanthane, le praséodyme et le néodyme, ledit élément M étant différent de l'élément constitutif de l'oxyde du matériau (oxyde de cérium, de zirconium ou de titane).

Selon une variante de l'invention, le matériau peut comprendre en outre des cations métalliques du métal M ou d'un métal alcalin ou alcalino-terreux et/ou des clusters à base du métal M ou d'un métal alcalin ou alcalino-terreux et/ou des cristallites de ces mêmes éléments. Ces cations, ces clusters ou ces

cristallites sont dispersés, de préférence de façon homogène, à la surface de l'oxyde constitutif du matériau. Les cristallites peuvent être par exemple des cristallites de TiO_2 sous forme anatase, des cristallites de ZrO_2 et, pour les alcalins ou les alcalino-terreux des hydroxydes, des carbonates, des hydroxycarbonates ou d'autres sels.

Par "cluster" à base du métal M, on entend une entité polyatomique de dimension inférieure à 2 nm, de préférence inférieure à 1 nm, comprenant au moins des atomes du métal M, à l'état d'oxydation 0 ou à un état d'oxydation supérieur (typiquement, il s'agit de clusters à base d'espèces oxydes et/ou hydroxydes du métal M, par exemple des entités polyatomiques au sein desquels plusieurs atomes du métal M sont reliés entre eux par des ponts -O- ou -OH-, chacun des atomes du métal M pouvant être relié à un ou plusieurs groupements -OH). Cette variante peut s'appliquer notamment au cas où le métal M est le zirconium, le manganèse, ou bien encore une terre rare (en particulier le lanthane, l'yttrium, le néodyme, le praséodyme, le dysprosium ou l'euprasiu(m)).

Lorsque les cations, clusters et/ou cristallites d'un métal alcalin ou alcalino-terreux sont dispersés à la surface de l'oxyde constitutif du matériau comme cela vient d'être décrit, la quantité de ce métal alcalin ou alcalino-terreux sous cette forme, exprimée en moles par rapport aux moles du ou des oxydes constitutifs et de métal M, est comprise généralement entre 2% et 30%.

Dans le cas de cations, clusters et/ou cristallites de métal M, le rapport exprimé en mole de M par rapport aux moles du ou des oxydes constitutifs et de métal M peut varier entre 2% et 80%.

Avantageusement, les matériaux mésostructurés de la présente invention sont des solides présentant, au moins à un niveau local, une ou plusieurs mésostructure(s) choisie(s) parmi : les mésostructures mésoporeuses de symétrie hexagonale tridimensionnelle $P63/mmc$, de symétrie hexagonale bidimensionnelle $P6mm$, de symétrie cubique tridimensionnelle $Im3m$ ou $Pn3m$; les mésostructures de type vésiculaires, lamellaires, ou vermiculaires ou les mésostructures de symétrie L3 dite phase éponge. En ce qui concerne la définition de ces différentes symétries et structures, on pourra se référer par exemple aux articles de *Chemical Materials*, vol. 9, No 12, pp. 2685-2686 (1997), de *Nature*, vol. 398, pp.223-226 (1999), ou de *Science*, vol. 269, pp. 1242-1244 (1995).

Par ailleurs, les pores observés au sein de la mésostructure du matériau de l'invention sont généralement tels qu'au moins 50% de la population des

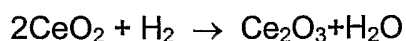
pores présents au sein de la structure possède un diamètre moyen compris entre 2 et 10 nm. En outre, l'épaisseur moyenne des parois de la structure dudit matériau est comprise entre 4 et 10 nm.

5 Les matériaux de l'invention présentent généralement à l'issue de leur préparation une surface spécifique BET élevée, d'au moins 600m²/cm³, plus particulièrement d'au moins 800m²/cm³ et encore plus particulièrement d'au moins 1000m²/cm³.

10 Dans le cas particulier d'un matériau constitué d'oxyde de cérium et dans lequel M est le praséodyme, cette surface peut être d'au moins 100m²/g, plus particulièrement d'au moins 120m²/g et encore plus particulièrement d'au moins 140m²/g. Dans le cas particulier d'un matériau constitué d'oxyde de cérium et dans lequel M est le titane, cette surface peut être d'au moins 100m²/g, plus particulièrement d'au moins 125m²/g et encore plus particulièrement d'au moins 150m²/g.

15 Le volume poreux des matériaux de l'invention est généralement d'au moins 0,10cm³/g, plus particulièrement d'au moins 0,15cm³/g et encore plus particulièrement d'au moins 0,20cm³/g.

20 Un des avantages des matériaux de l'invention à base d'oxyde de cérium est leur réductibilité. Cette "réductibilité" d'un matériau selon l'invention peut être mise en évidence en traitant le matériau par de l'hydrogène et en analysant le taux de conversion du cérium à l'état d'oxydation IV initialement présent, en cérium à l'état d'oxydation III dans le matériau obtenu après le traitement, selon la réaction globale ci-dessous :



25 Le caractère réductible d'un matériau selon l'invention peut ainsi notamment être quantifié par le taux de conversion mesuré à l'issue d'un protocole dit "TPR", exposé ci-dessous :

30 - dans un appareil de type AMI-1 Altamira muni d'un réacteur en silice, on place à température ambiante (généralement entre 15°C et 25°C) un échantillon de 100 mg du solide à tester, sous un flux gazeux d'un mélange hydrogène/argon à 10% d'hydrogène en volume, à un débit de 30 mL par minute.

35 - on effectue une montée en température jusqu'à 900°C à raison d'un gradient constant de montée en température de 10°C par minute. A l'aide d'un détecteur de conductivité thermique à 70mA, on détermine la quantité d'hydrogène captée par le matériau à partir de la surface manquante du signal d'hydrogène de la ligne de base à la température ambiante à la ligne de base à 900°C.

A l'issue d'un tel test, on mesure généralement un taux de conversion des espèces cérium IV initialement présentes qui est au moins de 30%, ce taux de conversion étant avantageusement d'au moins 40%, plus préférentiellement au moins égal à 50%.

- 5 Il est à noter par ailleurs que le pic de réduction du cérium déterminé par le protocole ci-dessus est centré sur des températures d'au plus 450°C, de préférence d'au plus 400°C et encore plus préférentiellement d'au plus 375°C.

Le procédé de préparation du matériau de l'invention va maintenant être décrit.

- 10 Comme indiqué plus haut, la première étape de ce procédé consiste à mettre en contact un matériau de départ avec une solution de l'élément M. Le matériau de départ est un matériau mésostructuré partiellement cristallin, constitué essentiellement d'un composé choisi parmi l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de titane ou un mélange de ces composés et qui
15 peut être préparé par tout moyen connu. Comme procédé de préparation d'un tel matériau de départ, on peut citer plus particulièrement celui décrit dans la demande de brevet WO 01/49606 à l'enseignement duquel on pourra se référer et dont on rappelle ci-dessous les caractéristiques principales.

- Ce procédé de préparation comprend les étapes consistant à former une
20 dispersion initiale comprenant des particules colloïdales de dimension nanométrique au moins partiellement cristallines et un agent texturant; puis à concentrer la dispersion obtenue de façon à obtenir un solide par texturation et consolidation progressive des particules colloïdales; et enfin à éliminer l'agent texturant dans le solide obtenu. Lesdites particules colloïdales de dimension
25 nanométrique sont des particules à base d'au moins un composé d'un métal choisi parmi le cérium, le zirconium ou le titane, choisies de préférence parmi les particules d'oxyde de cérium CeO_2 , d'oxyde de zirconium ZrO_2 et d'oxyde de titane TiO_2 .

- Selon une variante du procédé de l'invention, les particules colloïdales du
30 composé de cérium, de titane ou de zirconium sont fonctionnalisées par un agent de surface de formule X-A-Y. L'agent de surface peut aussi se trouver sous forme libre au sein de la dispersion comprenant les particules.

- Cet agent de surface est un composé organique dans lequel A est un
groupe alkyl linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, qui peut par exemple
35 comprendre de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 8 atomes de carbone.

La fonction X est une fonction complexante du cation métallique du colloïde de la dispersion colloïdale du composé de cérium, de titane ou de

zirconium. Par fonction complexante, on entend une fonction qui permet la formation d'une liaison complexante entre le cation du colloïde, par exemple le cation cérium, et l'agent de surface. Cette fonction peut être une fonction du type phosphonate $-\text{PO}_3^{2-}$, ou phosphate $-\text{PO}_4^{2-}$, carboxylate $-\text{CO}_2^-$, ou sulfate $-\text{SO}_4^{2-}$, sulfonate $-\text{SO}_3^{2-}$ par exemple.

La fonction Y est une fonction amine ou hydroxy. Elle peut être une fonction amine du type $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_1$, ou $-\text{NR}_2\text{R}_1$, ou $-\text{NH}_4^+$, R_1 et R_2 , identiques ou différents, désignant un hydrogène ou un groupement alkyle comprenant de 1 à 8 atomes de carbone. Elle peut également être une fonction OH. Parmi les agents à fonctions OH, on peut citer par exemple l'acide glycolique, l'acide gluconique, l'acide lactique, l'acide hydroxybenzoïque, le disodium phosphate de glycérol.

Parmi les agents de surface qui conviennent particulièrement on peut mentionner les acides aminés, et notamment les acides aminés aliphatiques. Notamment on peut citer les acides aminés constitutifs des protéines de structure $\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ où R est un radical aliphatique. A titre d'exemple on peut mentionner la leucine, l'alanine, la valine, l'isoleucine, la glycine, la lysine.

L'agent de surface préféré est l'acide aminohexanoïque.

Avantageusement la quantité d'agent de surface utilisé pour fonctionnaliser le composé de la dispersion est exprimée par le rapport Rb, déterminé par la formule suivante :

$$\text{Rb} = \frac{\text{Nombre de moles de fonction X}}{\text{Nombre de moles d'oxyde de cérium, de titane ou de zirconium}}$$

Le rapport Rb est avantageusement compris entre 0,1 et 0,5.

De préférence, la fonctionnalisation du composé de cérium, de titane ou de zirconium est réalisée par mise en contact d'une dispersion dudit composé avec l'agent de surface.

Dans le cas où le milieu de la dispersion formée lors de la première étape est un milieu acide, l'agent texturant mis en œuvre est un tensioactif non ionique de type copolymère séquencé, choisi de préférence parmi les copolymères tribloc poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) ou les poly(oxyde d'éthylène) greffés. Dans le cas où le milieu de la dispersion formée lors de la première étape est un milieu basique, l'agent texturant mis en œuvre est alors un tensioactif de type alkylamine primaire.

La solution de l'élément M utilisée dans le cas du procédé selon l'invention est habituellement une solution aqueuse à base de sels de cet élément. On peut choisir les sels d'acides inorganiques comme les nitrates, les sulfates ou les chlorures. On peut aussi utiliser les sels d'acides organiques et
5 notamment les sels d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ou les sels d'acides hydroxycarboxyliques. A titre d'exemples, on peut citer les formiates, acétates, propionates, oxalates ou les citrates. Il est toutefois possible d'utiliser une solution aqueuse ou hydro-alcoolique comprenant des cations du métal M à l'état complexé, ou bien encore une solution, généralement en milieu solvant
10 organique anhydre, comprenant un alcoxyde du métal M. Dans le cas du titane, on peut utiliser plus particulièrement un alcoxyde de titane en milieu hydroalcoolique acidifié.

La solution qui est mise en contact avec le matériau de départ présente une concentration en cet élément M qui est d'au plus 2M, de préférence d'au
15 plus 1,2M. Une concentration plus élevée risque d'empêcher la formation d'une solution solide de l'élément M dans l'oxyde constitutif du matériau.

La mise en contact peut se faire en immergeant le matériau mésostructuré de départ au sein d'une solution comprenant l'élément M puis en soumettant le milieu obtenu à une centrifugation. Généralement, la
20 centrifugation est réalisée, à raison de 2000 à 5000 tours par minutes, pendant une durée n'excédant généralement pas 30 minutes.

Selon un mode de réalisation particulier, la mise en contact se fait par une imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste à ajouter au produit à imprégner un volume d'une solution aqueuse de l'élément M qui est égal au
25 volume poreux du matériau à imprégner.

Le solide obtenu à l'issue de la première étape du procédé est ensuite soumis à une calcination. Cette étape de calcination est essentiellement destinée à réaliser une intégration au moins partielle de cations de l'élément M en solution solide au sein de l'oxyde constitutif du matériau mésostructuré. A
30 cet effet, cette calcination se fait à une température au moins égale à 300°C, cette température étant de préférence au moins égale à 350 °C mais elle est d'au plus 500°C. Des températures supérieures ne sont pas requises pour ce qui est de l'intégration des cations de l'élément M au sein de l'oxyde. A ce propos, il faut bien souligner que le procédé de la présente invention permet,
35 de façon surprenante, d'intégrer des cations métalliques en solution solide d'insertion et ou de substitution au sein de l'oxyde métallique du matériau à des températures faibles, ce qui permet notamment d'obtenir des matériaux mésostructurés présentant des surfaces spécifiques très importantes. De

façon particulièrement avantageuse, l'étape de calcination peut être conduite en soumettant le solide à un gradient de température, d'une température initiale comprise entre 15 et 95°C, à une température finale comprise entre 350°C et 500°C, avantageusement avec une montée en température comprise
5 entre 0,5 °C par minute et 2 °C par minute, et avec un ou plusieurs paliers successifs de maintien à des températures intermédiaires, de préférence comprise entre 350 et 500°C, pendant des durées variables, généralement comprises entre 1 heure et 24 heures.

De façon optionnelle, le procédé de préparation de l'invention peut
10 comprendre une étape de séchage, préalablement à la calcination. Dans ce cas, ce séchage préalable est généralement conduit de la façon la plus lente possible, notamment de façon à favoriser les échanges ioniques. A cet effet, le séchage est le plus souvent conduit à une température comprise entre 15 et 80°C, de préférence à une température inférieure à 50°C, voire à 40°C, et
15 avantageusement à température ambiante. Ce séchage peut être effectué sous atmosphère inerte (azote, Argon) ou sous atmosphère oxydante (air, oxygène) en fonction des composés présents dans le matériau. Dans le cas où le métal M est introduit au sein du matériau sous forme d'un alcoxyde, le séchage est avantageusement conduit sous atmosphère exempte d'eau.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le procédé de
20 l'invention peut comprendre, suite aux étapes (a) et (b), un ou plusieurs cycles ultérieurs de mise en contact/calcination mettant en œuvre des étapes de type (a) et (b), conduites sur le solide obtenu à l'issue du cycle précédent. Par mise en œuvre de ce type de procédé à plusieurs cycles de mise en
25 contact/calcination successifs, on parvient à réaliser une très bonne incorporation de l'élément M en solution solide au sein des particules d'oxydes. La répétition de ces cycles se fait jusqu'à l'obtention d'un matériau présentant la teneur souhaitée en élément M. On peut également envisager la mise en œuvre de plusieurs cycles de mise en contact/calcination mettant en œuvre
30 des éléments dopant de type M distincts, ce par quoi on peut obtenir des matériaux constitués d'oxydes dopés par plusieurs éléments métalliques en solution solide.

Pour préparer des matériaux selon la variante décrite plus haut dans laquelle des cations, clusters et/ou cristallites du métal M ou d'un métal alcalin
35 ou alcalino-terreux sont dispersés à la surface de l'oxyde constitutif du matériau, on utilise des solutions de cet élément (M ou alcalins ou alcalino-terreux) à des concentrations élevées, par exemple d'au moins 1,5M et/ou on

renouvelle l'étape de mise en contact avec cette solution après saturation de l'oxyde constitutif du matériau sous forme de solution solide par cet élément.

Pour les métaux alcalins et alcalino-terreux, on utilise généralement des solutions de sels d'acides inorganiques comme les nitrates, les sulfates ou les chlorures. On peut aussi utiliser les sels d'acides organiques et notamment les sels d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ou les sels d'acides hydroxycarboxyliques. A titre d'exemples, on peut citer les formiates, acétates, propionates, oxalates ou les citrates.

Compte tenu de leur haute spécificité et de leurs propriétés particulières en termes d'acido-basicité, éventuellement associées à des propriétés oxydantes, les matériaux de la présente invention peuvent se révéler particulièrement utiles à titre de catalyseurs hétérogènes, notamment à titre de catalyseurs hétérogènes acides, basiques ou redox.

De façon spécifique, il est à souligner que, parmi ces catalyseurs, les matériaux de l'invention à base de particules d'oxyde de cérium intégrant en solution solide du zirconium ou une terre rare et plus particulièrement du praséodyme, ou inversement les matériaux à base de particules d'oxyde de zirconium intégrant du cérium en solution solide, se révèlent particulièrement intéressants dans la mesure où ils possèdent des capacités importantes de stockage d'oxygène. Les matériaux de l'invention à base de particules d'oxyde de cérium intégrant du zirconium en solution solide présentent par ailleurs, en général, une stabilité thermique importante.

Par ailleurs, les matériaux de l'invention, en particulier les matériaux à base de particules d'oxyde de cérium intégrant des cations de zirconium ou d'une terre rare (autre que le cérium) en solution solide, peuvent se révéler particulièrement utiles à titre de supports pour des espèces catalytiques, notamment des espèces métalliques de type métaux nobles (platine par exemple).

Ces différentes utilisations constituent un autre objet de la présente invention. L'invention concerne donc aussi les catalyseurs qui contiennent des espèces catalytiques sur un support qui est un matériau du type de celui qui a été décrit plus haut ou un matériau susceptible d'être obtenu par un procédé du type de celui décrit aussi plus haut. Ces espèces catalytiques peuvent être des métaux précieux comme le platine, le palladium, le rhodium par exemple.

Des exemples vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne un matériau mésostructuré constitué d'oxyde de cérium et comprenant en outre du zirconium.

On a préparé tout d'abord le matériau mésostructuré constitué d'oxyde
5 de cérium selon le procédé décrit dans l'exemple 1 de WO-A-01/49606.

On a introduit 2 g de ce matériau mésostructuré dans 50 ml de solution de nitrate de zirconyle à 1,5 mole/l en zirconium (rapport molaire $\text{NO}_3/\text{Zr} = 1,3$). On a placé ce milieu sous agitation durant une heure à 25°C.

La dispersion réalisée a ensuite été soumise à une centrifugation à 4500
10 tours/ minute durant 15 minutes.

Le culot de centrifugation a été récupéré puis a été séché en le laissant à l'air libre à 25°C durant 16 heures.

Le solide obtenu a ensuite été placé dans une étuve à 80°C pendant 8 heures.

On a ensuite porté progressivement le solide à 400°C sous air à raison
15 d'une montée en température de 1°C/mn. On a alors laissé le solide à 400°C pendant 6 heures, puis on a laissé la température décroître progressivement jusqu'à 25°C.

Par analyse de fluorescence sous rayons X, on détermine les proportions
20 molaires suivantes des cations Ce et Zr au sein du matériau obtenu à la suite de ces différentes étapes :

(Ce: Zr) = (0,88 : 0,12).

Par analyse BET, la surface spécifique du produit obtenu est mesurée
25 égale à 105m²/g et la répartition poreuse observée est centrée sur 4 nm avec un volume poreux de 0,145cm³/g.

Par diffraction des rayons X, on observe un spectre très proche de celui
d'un oxyde de cérium pur, avec des pics très légèrement décalés vers les
petites distances (5,40 Å) ce qui caractérise la présence du zirconium en
solution solide dans l'oxyde de cérium.

30

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne un matériau mésostructuré constitué d'oxyde de cérium et comprenant en outre du praséodyme.

Une solution de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ à 1,21 M en Pr est préparée par addition à
35 51,9ml de solution de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ à 2,91 M en Pr, de densité 1,73 et à 28,6 % en oxyde de praséodyme contenu, par de l'eau déminéralisée jusqu'à obtention d'un volume final de 125cm³.

On utilise par ailleurs le matériau mésostructuré de l'exemple 1.

On réalise l'imprégnation de 8 g de ce matériau (soit 46,51 millimoles de Ce), par 5,76cm³ de solution de la solution de nitrate de praséodyme préalablement préparée à 1,21 M en Pr (soit 6,97 millimoles de Pr). Le rapport molaire (Pr/Ce) est alors égal à 0,15. Le produit est séché à température ambiante pendant 16 heures, puis à 80°C pendant 8 heures. On calcine alors le produit sous air à 400°C avec une montée en température de 1°C /mn et un palier de 6 heures.

L'opération d'imprégnation et de traitement thermique est alors renouvelée. Le rapport final molaire (Pr/Ce) est alors égal à 0,3.

Par diffraction aux rayons X, on observe un spectre très proche de celui d'un oxyde de cérium pur, avec des pics très légèrement décalés vers les grandes distances (paramètres de maille de 5,45Å) ce qui caractérise la présence du praséodyme en solution solide dans l'oxyde de cérium.

La surface spécifique BET est déterminée égale à 123m²/g.

On observe une répartition poreuse centrée sur un diamètre de pores de 6nm.

Le volume poreux est déterminé égal 0,21cm³/g.

Suivant le test TPR, on observe un pic de réductibilité à très basse température centré à une température de 350°C. Le taux de conversion du cérium IV est de 44%.

EXEMPLE 3

Cet exemple concerne un matériau mésostructuré constitué d'oxyde de cérium et comprenant en outre du titane.

Une solution de titanate de butyle acidifiée est préparée par dissolution de 20,65g de Ti(OBu)₄ à 23,45% en TiO₂ dans 15cm³ d'éthanol, et 8cm³ d'HNO₃ 15M que l'on complète à 50cm³ par de l'éthanol.

On réalise l'imprégnation de 4g de produit mésoporeux de l'exemple 1 soit 23,25 millimoles de Ce, calciné à 400°C pendant 6 heures par 2,91cm³ de solution de la solution de titane préalablement préparée (soit 3,49 millimoles de Ti). Le rapport molaire (Ti/Ce) est alors égal à 0,15. Le produit est séché à température ambiante pendant 16 heures, puis à 80°C pendant 6 heures. On calcine alors le produit sous atmosphère d'air à 400°C avec une montée en température de 1°C /mn et un palier de 6 heures.

L'opération d'imprégnation et de traitement thermique est alors renouvelée. Le rapport final molaire (Ti/Ce) est alors égal à 0,3.

Par diffraction aux rayons X, on observe un spectre très proche de celui d'un oxyde de cérium pur, avec des pics très légèrement décalés vers les petites distances, spectre caractéristique d'une solution solide.

La surface spécifique BET est déterminée égale à $130 \text{ m}^2/\text{g}$.

- 5 On observe une répartition poreuse centrée sur un diamètre de pores de 6nm.

Le volume poreux est déterminé égal à $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$.

REVENDEICATIONS

- 5 1- Matériau mésostructuré partiellement cristallin, constitué essentiellement d'un composé choisi parmi l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de titane ou un mélange de ces composés, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément M en solution solide dans ledit oxyde.
- 10 2- Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le taux de cristallinité dudit matériau est supérieur à 20% en volume, de préférence d'au moins 30% en volume.
- 15 3- Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est constitué essentiellement d'oxyde de cérium et en ce que ledit élément M est choisi parmi les terres rares autres que le cérium et les métaux de transition susceptibles de pouvoir être intégrés sous forme cationique en solution solide au sein d'un oxyde de cérium.
- 20 4- Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est constitué essentiellement d'oxyde de zirconium et en ce que ledit élément M est choisi parmi les terres rares, et les métaux de transition susceptibles de pouvoir être intégrés sous forme cationique en solution solide au sein d'un oxyde de zirconium.
- 25 5- Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est constitué essentiellement d'oxyde de titane et en ce que ledit élément M est choisi parmi les terres rares et les métaux de transition susceptibles de pouvoir être intégrés sous forme cationique en solution solide au sein d'un oxyde de titane.
- 30 6- Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élément M est choisi parmi le titane, le cérium, le zirconium, le manganèse, le lanthane, le praséodyme et le néodyme, ledit élément M étant différent de l'élément constitutif dudit oxyde.
- 35 7- Matériau selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit élément M est choisi parmi les terres rares et le zirconium et en ce que le rapport molaire M/Ce est d'au plus 1.

- 8- Matériau selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit élément M est le titane et en ce que le rapport molaire Ti/Ce est d'au plus 0,5.
- 5 9- Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente, au moins à un niveau local, une ou plusieurs mésostructure(s) choisie(s) parmi les mésostructures mésoporeuses de symétrie hexagonale tridimensionnelle P63/mmc, de symétrie hexagonale bidimensionnelle P6mm, de symétrie cubique tridimensionnelle Ia3d, Im3m ou Pn3m; les mésostructures de type vésiculaires, lamellaires, ou vermiculaires
10 ou les mésostructures de symétrie L3 dite phase éponge.
- 10- Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend en outre des cations métalliques et/ou des clusters et/ou des cristallites du métal M ou d'un métal alcalin ou alcalino-
15 terreux, dispersés à la surface dudit oxyde.
- 11- Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique BET d'au moins $600\text{m}^2/\text{cm}^3$ de préférence d'au moins $1000\text{m}^2/\text{cm}^3$.
20
- 12- Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules dudit oxyde de morphologie sphérique ou isotrope dont au moins 50% de la population possède un diamètre moyen compris entre 1 et 10 nm.
25
- 13- Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les pores observés au sein de la mésostructure dudit matériau sont tels qu'au moins 50% de la population des pores présents au sein de la structure possède un diamètre moyen compris entre 2 et 10 nm.
30
- 14- Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur moyenne des parois de la structure dudit matériau est comprise entre 4 et 10 nm.
- 35 15- Procédé de préparation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- (a) on met en contact un matériau mésostructuré partiellement cristallin, constitué essentiellement d'un composé choisi parmi l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de titane ou un mélange de ces composés avec une solution de l'élément M qui présente une concentration en cet élément d'au plus 2mole/l;
5
 - (b) on calcine le matériau obtenu après cette mise en contact avec ladite solution à une température d'au plus 500°C;
 - on renouvelle le cas échéant les étapes (a) et (b) jusqu'à l'obtention d'un matériau présentant la teneur souhaitée en élément M.
10
- 16- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'on réalise l'étape (a) par imprégnation à sec.
- 17- Catalyseur, caractérisé en ce qu'il contient des espèces catalytiques sur
15 un matériau selon la revendication 1 à 14 ou sur un matériau susceptible d'être obtenu par le procédé selon la revendication 15 ou 16.