

(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
21 août 2003 (21.08.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/068678 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C01B 37/00, C01F 7/02,
B01J 21/04, 29/03, 35/00, 37/00, 23/10

(74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; RHODIA SER-
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la
Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00435

(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, 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.

(22) Date de dépôt international :
11 février 2003 (11.02.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/01924 15 février 2002 (15.02.2002) FR
02/04599 12 avril 2002 (12.04.2002) FR

(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, SE, SI, SK, TR),
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

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

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : CHANE-
CHING, Jean-Yves [FR/FR]; 15, rue Suzanne, F-95600
Eaubonne (FR).

*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: MESOPOROUS COMPOUND COMPRISING A MINERAL PHASE OF ALUMINIUM AND CERIUM, TITANIUM OR ZIRCONIUM OXIDE PARTICLES AND, OPTIONALLY, AN ELEMENT IN SOLID SOLUTION IN SAID PARTICLES, THE PREPARATION METHOD THEREOF AND USES OF SAME

(54) Titre : COMPOSE MESOPOREUX COMPRENANT UNE PHASE MINÉRALE D'ALUMINE ET DES PARTICULES D'OXYDE DE CÉRIUM, DE TITANE OU DE ZIRCONIUM, ET ÉVENTUELLEMENT UN ÉLÉMENT EN SOLUTION SOLIDE DANS CES PARTICULES, PROCÉDÉS DE PRÉPARATION ET SES UTILISATIONS.

(57) Abstract: The invention relates to an ordered mesoporous or mesostructured compound comprising a mineral phase of aluminium in which at least partially crystalline particles of a cerium, titanium or zirconium compound are dispersed. The inventive compound is characterised in that the chemical consistency thereof is such that the heterogeneity domains are at most 100nm². The invention also relates to the aforementioned ordered mesoporous or mesostructured compound which comprises at least one element M in solid solution in said particles. Moreover, the invention relates to the methods of preparing said ordered mesoporous or mesostructured compounds. The inventive materials can be used, for example, in the field of catalysis.

(57) Abrégé: La présente invention a pour objet un composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules au moins partiellement cristallines d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium, caractérisé en ce qu'il présente une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 100 nm². L'invention concerne également ledit composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné qui comprend au moins un élément M en solution solide dans lesdites particules. L'invention concerne également les procédés de préparation desdits composés mésostructurés ou mésoporeux ordonnés. Les matériaux de l'invention peuvent être utilisés notamment dans le domaine de la catalyse.



WO 03/068678 A2

**COMPOSE MESOPOREUX COMPRENANT UNE PHASE MINERALE D'ALUMINE ET
DES PARTICULES D'OXYDE DE CERIUM, DE TITANE OU DE ZIRCONIUM, ET
EVENTUELLEMENT UN ELEMENT EN SOLUTION SOLIDE DANS CES
PARTICULES, PROCEDES DE PREPARATION ET SES UTILISATIONS.**

5 La présente invention a pour objet un composé mésostructuré homogène comprenant une phase minérale d'alumine, et des particules d'oxyde de cérium, de titane ou de zirconium.

L'invention concerne également ledit composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné qui comprend au moins un élément M en solution solide dans lesdites
10 particules.

L'invention concerne également les procédés de préparation desdits composés mésostructurés ou mésoporeux ordonnés.

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
15 celle des micropores des matériaux de type zéolites et celle des pores macroscopiques.

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 paracrystallines dans lesquelles les pores sont
20 généralement distribués de 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 d'obtention sont notamment décrits dans
30 *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 spatiale de répétition" du système structuré.

35 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 « mésostructure ».

Les composés mésoporeux ordonnés constituent quant à eux un cas particulier de composés mésostructurés. Il s'agit en fait de composés 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 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 particulier les composés mésostructurés ou mésoporeux ordonnés comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules au moins partiellement cristallines d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium, présente un grand intérêt dans le domaine de la catalyse. Aussi de façon à les adapter au mieux à ces différentes applications, on a cherché à les modifier de façon à améliorer leur efficacité dans ces différents domaines.

En effet les composés mésostructurés ou mésoporeux ordonnés comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules minérales ne sont pas parfaitement homogènes chimiquement, et par conséquent ne répondent pas parfaitement aux exigences des industriels.

Aussi l'objet de l'invention est de proposer des composés mésostructurés ou mésoporeux ordonnés comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules minérales, ledit composé mésostructuré ayant une bonne homogénéité chimique et qui comprend éventuellement au moins un élément M en solution solide dans lesdites particules.

Dans ce but la présente invention propose selon une première variante un composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules au moins partiellement cristallines d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium, caractérisé en ce qu'il présente une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 100 nm².

L'invention propose également un procédé de préparation dudit composé.

L'avantage des composés selon la présente invention est qu'en plus de leur grande homogénéité, ces composés sont stables thermiquement jusqu'à des températures d'environ 600°C et même jusqu'à des températures supérieures à 700°C. Cette stabilité est mesurée par comparaisons avec la surface d'un composé calciné préalablement à 500°C. On entend par là que lorsqu'on soumet le composé à un traitement thermique de 6 heures aux températures précitées, on observe, en plus de la conservation du caractère mésostructuré, un relativement bon maintien de la surface

spécifique, c'est-à-dire que, suite au traitement thermique, la surface spécifique BET dudit composé ne varie en général pas d'un facteur excédant 60 %, ce facteur restant de préférence inférieur ou égal à 50 %, et avantageusement inférieur ou égal à 40 %. Le facteur de variation de la surface BET auquel il est fait référence est calculé par le ratio
5 (Si-Sf)/(Si), où "Si" désigne la surface spécifique BET mesurée après traitement thermique à 500°C; et où "Sf" désigne la surface spécifique BET mesurée après traitement thermique à 600°C ou 700°C.

De plus, il existe également un besoin pour des matériaux à propriétés encore améliorées, par exemple pour des matériaux présentant une réductibilité améliorée.

10 On a cherché à obtenir des matériaux de ce type dits "dopés", c'est-à-dire comprenant un élément métallique dans la particule d'oxyde, autre que l'élément métallique formateur de ladite particule, en solution solide au sein du réseau cristallin de ladite particule. En effet, même si on sait actuellement synthétiser des particules
15 d'oxydes métalliques de dimensions très réduites (notamment de type oxyde de cérium, oxyde de titane, oxyde de zirconium, 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
20 forme de particules de dimensions suffisamment faibles et/ou de surface adaptée pour que leur utilisation dans un procédé de texturation conduise à l'obtention d'une mésostructure thermiquement stable dans une phase d'alumine.

Un second objet de la présente invention est d'obtenir de tels matériaux dits « dopés » répondant à ces besoins.

Dans ce but la présente invention propose selon une deuxième variante un composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné comprenant une phase minérale
25 d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules au moins partiellement cristallines d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium, ledit composé présentant une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 100 nm², caractérisé en ce les particules comprennent au moins un élément M en solution solide dans lesdites particules.

30 L'invention propose également un procédé de préparation dudit composé dopé.

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.

Par ailleurs, les matériaux dopés de l'invention présentent avantageusement une
35 surface spécifique stabilisée, une capacité de stockage de l'oxygène (OSC) élevée et une réductibilité améliorée.

De plus l'avantage des composés selon cette seconde variante de l'invention est qu'en plus de leur grande homogénéité, ces composés sont stables thermiquement

jusqu'à des températures d'environ 600°C et même jusqu'à des températures supérieures à 650°C.

Cette stabilité est mesurée comme indiquée ci-dessus par comparaisons avec la surface d'un composé calciné préalablement à 500°C.

5 D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront clairement à la lecture de la description et des exemples donnés à titre purement illustratif et non limitatif, qui vont suivre.

On entend par surface spécifique pour l'ensemble de la description, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 10 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

Tout d'abord selon une première variante de l'invention a pour objet un composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules au moins partiellement cristallines de 15 composé de cérium, de titane ou de zirconium, caractérisé en ce qu'il présente une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 100 nm².

En ce qui concerne la phase ou matrice minérale d'alumine, on entend par alumine des hydroxydes d'aluminium Al(OH)₃, des oxyhydroxydes d'aluminium AlO(OH) ou des oxydes d'aluminium Al₂O₃. Au sein de cette phase minérale sont dispersées des 20 particules au moins partiellement cristallines d'un composé de cérium, de titane, ou de zirconium. Ces particules de cérium, titane, zirconium sont des particules de dimension nanométrique.

On notera ici que la phase ou matrice minérale n'englobe pas totalement les particules de dimension nanométrique qu'elle contient. Dans ce cas, la phase minérale 25 joue un rôle de liant entre les particules dont au moins une partie de la surface est ainsi accessible et dégagée de la phase minérale. Ainsi, au moins une partie des particules est en contact avec les parties poreuses constituant l'espace interne accessible par une phase gaz notamment, du matériau. On utilisera de ce fait parfois dans le reste de la description les termes « phase liante » au sujet de la phase minérale.

30 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 et de préférence d'au plus 6nm, avec une répartition granulométrique de ces particules de préférence monodisperse. Ici et pour le reste de la description, les tailles des particules 35 sont mesurées par microscopie électronique à transmission (MET).

De façon particulière, le terme "particules de dimension nanométrique" peut également désigner selon l'invention des particules fortement anisotropiques, de type bâtonnets, à la condition que, pour au moins 50% de la population de ces 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.

De préférence les particules dispersées au sein de la matrice d'alumine sont des
5 particules de diamètre de l'ordre de 3 à 5 nm. Les composés de cérium, de titane ou de zirconium des particules sont principalement des oxydes.

On notera aussi que la phase minérale liante peut, elle aussi, être constituée par un assemblage de particules de dimension nanométrique. Dans ce cas, les particules d'alumine ont de préférence un diamètre inférieur à celui des particules des composés
10 de cérium, de titane ou de zirconium, par exemple de 1 à 5nm.

De ce fait, en ce qui concerne la structure du composé de l'invention, celui-ci présente des parois minérales qui peuvent être décrites comme constituées de domaines discrets de phase liante et de particules de dimension nanométrique. Avantageusement, les parois minérales peuvent être constituées par des domaines de
15 phase liante possédant une épaisseur plus faible comparée à l'épaisseur des domaines des particules de dimension nanométrique.

Ces parois minérales délimitent un volume poreux avec accessibilité des surfaces des particules de dimension nanométrique du composé de cérium, de zirconium ou de titane par une phase gaz ou une phase liquide.

Les particules de dimensions nanométriques à base des composés des éléments cérium, titane ou zirconium qui sont présentes dans le matériau de l'invention sont des particules au moins partiellement cristallines, au sein desquelles l'oxyde métallique présente généralement un taux de cristallinité allant de préférence de 30 à 100 % en volume. Le taux de cristallinité volumique d'un oxyde métallique donné, présent au sein
25 des particules de dimensions nanométriques du matériau de l'invention, peut être calculé par le rapport de l'aire du pic de diffraction mesurée par diffraction RX pour un échantillon du composé selon l'invention à l'aire du même pic de diffraction mesurée pour un échantillon témoin dudit oxyde à l'état totalement cristallisé, corrigé des coefficients d'absorption des oxydes correspondants.

La présence de ces particules partiellement cristallisées au sein de la phase minérale confère aux composés ou matériaux mésostructurés de l'invention, en plus d'un agencement ordonné de leur réseau de pores, un taux de cristallinité global généralement au moins égal à 10% en volume, et préférentiellement d'au moins 30% en volume, ce taux de cristallinité volumique global étant calculé en multipliant le taux de
35 cristallinité volumique déterminé expérimentalement pour les particules, selon la méthode décrite ci-dessus, par la fraction de volume du matériau qui est occupée par lesdites particules. Plus particulièrement encore, le composé selon la présente invention

présente un taux de cristallinité global en volume d'au moins 50% et encore plus préférentiellement d'au moins 60%.

Par "taux de cristallinité d'un matériau mésostructuré" au sens de l'invention, on entend le taux de cristallinité propre des parois de la structure, qui prend globalement en compte à la fois la cristallinité éventuelle de la phase minérale d'alumine ou phase liante et la cristallinité des particules de dimensions nanométriques incluses dans cette phase liante. A ce sujet, il faut donc bien souligner 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 mésostructure du matériau.

La phase minérale du matériau mésostructuré de la présente invention intégrant les particules de dimension nanométrique définies précédemment constitue quant à elle une phase minérale, amorphe à partiellement cristalline, constituée d'alumine.

Plus particulièrement ledit composé présente une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 25 nm².

Par homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus x nm², on entend un composé qui présente une homogénéité chimique sur une surface de x nm² au moins. Par exemple par homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 100 nm² on entend un composé qui présente une homogénéité chimique à une surface d'au moins 10 nm x 10 nm sur coupes ultramicrotones. Ceci signifie qu'il n'y a pas de différence dans la composition chimique des produits de l'invention entre différentes zones de surface de 100 nm².

Ces caractéristiques d'homogénéité sont déterminées par analyse MET-EDS. Plus particulièrement, le domaine d'hétérogénéité a été mesuré par la méthode de cartographie par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) en utilisant une microsonde de microscopie électronique à transmission (MET) sur des coupes ultramicrotomes. Ces analyses étant réalisées avec un microscope équipé d'une source de 300 KV (à confirmer) et les coupes ultramicrotomes possèdent une épaisseur de 80 nm, plus ou moins 20 nm.

Selon une seconde variante de l'invention, le matériau de l'invention peut contenir un élément dopant. Cet élément peut être un élément M selon un premier mode de réalisation, et/ou M' selon un second mode de réalisation. L'élément M est en solution solide dans la particule constitutive 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 la particule.

Par élément en solution solide au sein de la particule, on entend la présence de cet élément comme cation, à titre de cation d'insertion et/ou de substitution, au sein de l'oxyde cristallin de la particule jouant de façon caractéristique le rôle d'un réseau cristallin hôte, ledit cation de l'élément M représentant généralement strictement moins
5 de 50% en mole de la quantité totale de cations métalliques présents dans l'oxyde, 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
10 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.

15 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 de ladite particule. Toutefois, le métal M peut être choisi plus spécifiquement en fonction de la nature de l'oxyde métallique de la particule au sein duquel il est intégré en solution solide. On notera que la quantité de métal M qu'on peut introduire en solution
20 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 la particule est constituée 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
25 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
30 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 la particule est constituée d'oxyde de zirconium, le métal M présent en
35 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.

5 Lorsque la particule est constituée 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.

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

15 Selon un second mode de réalisation plus particulier de la deuxième variante de l'invention, le composé est caractérisé en ce que lesdites particules du composé comprennent au moins un élément M' au moins en partie sur leur surface.

Cet élément M' peut être le manganèse, ou un métal alcalin ou alcalino-terreux.

20 Cet élément M' peut être sous forme de cations métalliques et/ou de clusters à base du métal M' ou d'un métal alcalin ou alcalino-terreux et / ou des cristallites de ces mêmes éléments, ces cations ou ces clusters ou ces cristallites étant dispersés, de préférence de façon homogène, au moins en partie en surface de la particule d'oxyde constitutif du matériau, voire totalement en surface.

25 A titre d'alcalin, on entend un élément du groupe IA de la classification périodique. La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence ici et pour le reste de la description est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966).

Parmi les alcalins, on peut mentionner plus particulièrement le sodium ou le potassium.

Par alcalino-terreux, on entend un élément du groupe IIA de la classification périodique. Ce peut être dans ce cas plus particulièrement le baryum.

30 Enfin, l'élément M' peut être le manganèse.

35 Bien entendu, ce mode de réalisation particulier de la deuxième variante de l'invention couvre les matériaux comprenant plusieurs éléments M' en combinaison choisis notamment à l'intérieur d'un même groupe ou entre différents groupes. Plus particulièrement, le manganèse peut être présent en combinaison avec un alcalin ou un alcalino-terreux et encore plus particulièrement, le manganèse peut être en combinaison avec du potassium.

Selon ce mode de réalisation particulier de l'invention, l'élément M' est présent dans le matériau sous forme d'un sel. Dans ce cas, le sel peut être notamment un chlorure, un sulfate ou un carbonate.

5 Selon un autre mode de réalisation particulier, l'élément M' est présent dans le matériau sous forme d'un hydroxyde ou d'un oxyde ou encore d'un oxyhydroxyde.

Toutefois, l'élément M' peut être aussi présent à la fois dans le même matériau sous forme d'un sel, d'un hydroxyde, d'un oxyde ou d'un oxyhydroxyde.

L'élément M' peut enfin être présent sous forme amorphe ou sous forme cristallisée.

10 Les cristallites peuvent être par exemple des cristallites de TiO_2 sous forme anatase, des cristallites de ZrO_2 .

Les cristallites à base de métal M' décrits plus haut possèdent généralement une taille moyenne inférieure ou égale à 500nm, de préférence inférieure ou égale à 200nm. En général, ces cristallites ont une taille moyenne au moins égale à 2nm.

15 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'euporium).

25 Selon une variante particulière dans le cas où le manganèse est en combinaison avec un alcalin ou un alcalino-terreux, ces éléments peuvent être présents dans le matériau de l'invention sous une forme chimiquement liée. On entend par là qu'il y a des liaisons chimiques entre le manganèse et l'autre élément résultant d'une réaction entre eux, ces deux éléments n'étant pas simplement juxtaposés comme dans un simple mélange. Ainsi, les éléments manganèse et l'autre élément peuvent être présents sous la forme d'un composé ou d'une phase de type oxyde mixte. Ce composé ou cette phase peuvent notamment être représentés par la formule $A_xMn_yO_{2+\delta}$ (1) dans laquelle A désigne l'autre élément (alcalin ou alcalino-terreux) et $0,5 \leq y/x \leq 6$. Comme phase ou composé de formule (1) on peut citer à titre d'exemple ceux du type vernadite, hollandite, romanéchite ou psilomélane, birnessite, todorokite, busserite ou lithiophorite.

30 Le composé peut être éventuellement hydraté. Le composé peut par ailleurs avoir une structure lamellaire de type CdI_2 . La formule (1) est donnée ici à titre illustratif, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention si le composé présentait une formule

35

différente dans la mesure bien entendu où le manganèse et l'autre élément seraient bien chimiquement liés.

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 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%, de préférence entre 4% et 25%.

Les caractéristiques du composé selon l'invention, plus particulièrement l'homogénéité, décrivent dans la première variante de l'invention sont également valables pour le composé selon la deuxième variante.

Dans un mode de réalisation préféré, le composé selon l'invention peut comprendre une phase minérale d'alumine au sein de laquelle sont dispersées des particules de cérium, dopées ou non. Dans ce cas l'alumine et le cérium sont présents en quantité telle que le rapport atomique $Ra = Al / (Ce + Al)$ est d'au plus 50%, de préférence au plus 25%.

Le composé selon l'invention dopé ou non possède avantageusement une structure mésostructurée dont l'épaisseur globale des parois du composé est comprise entre 2 et 10 nm.

Le composé selon l'invention dopé ou non possède avantageusement une structure mésoporeuse comportant des pores de taille comprise entre 2 et 12 nm, de préférence entre 3 et 9 nm.

Le composé dopé ou non selon l'invention est avantageusement un solide qui présente au moins localement 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 ; ou
- les mésostructures de type vésiculaires ou lamellaires,
- les mésostructures de type vermiculaires.

En ce qui concerne la définition de ces différentes symétries et structures, on pourra se référer par exemple à Chemical Materials, vol.9, N° 12, pp. 2685-2686 (1997) ou encore à Nature, vol. 398, pp.223-226 (1999) ou encore dans Science Vol 269, pp 1242-1244 (1995)

D'autre part, les composés selon la première variante de l'invention présentent une bonne stabilité en température et une surface spécifique élevée, supérieure à $650\text{m}^2/\text{cm}^3$ pour une température de calcination de 6 heures à 500°C . Cette surface spécifique exprimée en m^2/cm^3 est obtenue en multipliant la surface généralement mesurée en m^2/g par la densité du matériau composite. Pour un composé dont les

particules de dimension nanométrique sont à base d'un composé de cérium, cette surface spécifique est comprise préférentiellement entre 100 et 500 m²/g.

D'autre part, les composés selon la deuxième variante de l'invention présentent une bonne stabilité en température et une surface spécifique élevée, avantageusement supérieure à 650m²/cm³, de préférence supérieure à 900m²/cm³, et encore plus préférentiellement supérieure à 1200m²/cm³ pour une température de calcination de 6 heures à 400°C. Cette surface spécifique exprimée en m²/cm³ est obtenue en multipliant la surface généralement mesurée en m²/g par la densité du matériau composite. Pour un composé dont les particules de dimension nanométrique sont à base d'un composé de cérium, cette surface spécifique est comprise préférentiellement entre 100 et 300 m²/g.

Dans le cas particulier d'un matériau dopé constitué d'une phase liante d'alumine et de particules d'oxyde de cérium et dans lesquelles 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.

Le volume poreux des matériaux dopés 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.

Un des avantages des matériaux selon la seconde variante de l'invention à base de particules 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 :



Le caractère réductible d'un matériau dopé 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 :

- 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.

- 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 selon l'invention va maintenant être décrit.

10 Le procédé de préparation du produit selon la première variante de l'invention comprend les étapes suivantes :

1) on forme un mélange aqueux comprenant :

- une dispersion colloïdale d'alumine
 - au moins un agent texturant
 - une dispersion colloïdale d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium
- 15 dans laquelle le composé de cérium, de titane ou de zirconium est fonctionnalisé par un agent de surface de formule X-A-Y dans laquelle :

- a) X est une fonction complexante du cation du composé de cérium, de titane ou de zirconium de la dispersion colloïdale;
- b) A est un groupement de type alkyl linéaire ou ramifié ;
- 20 c) Y est un groupement amine ou hydroxy;

les dispersions colloïdales d'alumine et du composé de cérium, de titane ou de zirconium présentant une conductivité inférieure à 25mS/cm;

2) on élimine l'eau du mélange précité;

3) on élimine l'agent texturant.

25 Le procédé de préparation du produit selon la deuxième variante de l'invention comprend les étapes 1) à 3) précédemment décrites et il comprend en outre après l'étape 3) pré-citée, les étapes suivantes:

4) - (a) on met en contact le matériau obtenu précédemment avec une solution de l'élément M qui présente une concentration en cet élément d'au plus 2

30 mole/l;

- (b) on calcine le matériau obtenu après cette mise en contact avec ladite solution à une température d'au plus 500°C;
- (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.

35 Avantageusement les dispersions colloïdales utilisées pour préparer le mélange de l'étape 1 sont du type de celles décrites notamment dans les brevets EP 206 906 et EP 208 580 (notamment pour la dispersion colloïdale de cérium), ou dans Materials Letters 40 (1999) 52-58 (notamment pour la dispersion colloïdale d'alumine). Ces

dispersions peuvent également être obtenues notamment par traitement acide et lavage de dispersions de poudres ultrafines obtenues par exemple par des procédés de synthèse à haute température du type des combustions de chlorures métalliques dans une flamme, connus de l'homme du métier.

- 5 De façon préférentielle, la concentration en particules dans les dispersions utilisées selon l'invention exprimée en mole de cation est supérieure à 1 M.

La dispersion colloïdale d'alumine a de préférence un pH compris entre 3 et 6. De plus il est préférable d'utiliser une dispersion colloïdale d'alumine dont la taille des particules ou colloïdes est comprise entre 1 nm et 5 nm.

- 10 La dispersion colloïdale d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium possède de préférence des particules ou colloïdes dont la taille moyenne est comprise entre 3 nm et 8 nm.

Les dispersions colloïdales d'alumine et de composé de cérium, de titane ou de zirconium utilisées sont purifiées par lavage par la technique d'ultrafiltration pour
15 présenter le niveau de conductivité mentionné plus haut. La valeur de conductivité donnée plus haut s'entend pour une mesure faite sur des dispersions à pH compris entre 2 et 5 et à une concentration en cation de 1M. Cette conductivité mesurée dans ces conditions est ainsi inférieure à 25mS/cm, avantageusement inférieure à 8mS/cm.

20 Le milieu initial formé lors de l'étape (1) est un milieu aqueux, mais il peut également s'agir d'un milieu hydro-alcoolique, et de préférence dans ce cas d'un milieu eau/éthanol.

Le mélange préparé à l'issue de l'étape 1 comprend au moins un agent texturant.

25 Cet agent texturant présent dans le mélange est un composé amphiphile de type tensioactif, notamment un copolymère. La caractéristique essentielle de ce composé est qu'il est susceptible de former des phases cristal liquide dans le mélange réactionnel, de façon à conduire à la formation, d'une matrice minérale possédant une mésostructure organisée par mise en œuvre du mécanisme de texturation « LCT »: (Liquid Cristal Templating).

30 Cependant, de façon à mettre en œuvre un processus de texturation neutre qui présente l'avantage de conduire, à une augmentation de l'épaisseur des parois obtenues et donc à une amélioration de la stabilité de la structure finale, l'agent texturant utilisé dans le procédé selon l'invention est de façon préférentielle un composé non chargé dans les conditions de mise en œuvre du procédé.

35 Avantageusement, l'agent texturant selon l'invention est un tensioactif non ionique de type copolymère, et notamment choisi parmi les copolymères séquencés du type dibloc ou tribloc.

De préférence, dans le cas d'un procédé conduit en milieux aqueux ou hydro-alcoolique, on utilise un agent texturant non ionique de type copolymère séquencé, et

plus préférentiellement un copolymère tribloc poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) dit PEO-PPO-PEO (encore appelé $(EO)_x-(PO)_y-(EO)_z$ du type de ceux décrits notamment par Zhao et al. Dans le Journal of the American Chemical Society, vol. 120, pp. 6024-6036 (1998), et commercialisé sous le nom de
5 marque générique de Pluronic[®] par BASF. Avantageusement on peut également mettre en œuvre des tensioactifs non ioniques tels que les poly(oxyde d'éthylène) greffés $(EO)_x C_y$ commercialisés par Aldrich sous les noms de marques Brj[®] ou Tween[®], ou encore des tensioactifs non ioniques à tête sorbitan du type de ceux commercialisés par Fluka sous le nom de marque Span[®].

10 L'agent texturant peut aussi être un copolymère séquencé poly(oxyde d'éthylène)-poly(isopropène) ou un copolymère séquencé poly(oxyde d'éthylène)-poly(isoprène).

Selon l'invention la dispersion colloïdale du composé de cérium, de titane ou de zirconium est caractérisé en ce que le composé de cérium, de titane ou de zirconium est fonctionnalisé par un agent de surface de formule X-A-Y. L'agent de surface peut aussi
15 se trouver sous forme libre au sein de la dispersion.

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

20 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 $-PO_3^{2-}$, ou phosphate $-PO_4^{2-}$, carboxylate $-CO_2^-$, ou sulfate $-SO_4^{2-}$, sulfonate $-SO_3^{2-}$ par exemple.

25 La fonction Y est une fonction amine ou hydroxy. Elle peut être une fonction amine du type $-NH_2$, $-NHR_2$, ou $-NR_3R_2$, ou $-NH_4^+$, R_2 et R_3 , 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
30 hydroxybenzoïque, le disodium phosphate de glycérol.

Parmi les agents de surface qui conviennent particulièrement à l'invention on peut mentionner les acides aminés, et notamment les acides aminés aliphatiques. Notamment on peut citer les acides aminés constitutifs des protéines de structure $R-CH(NH_2)-COOH$ où R est un radical aliphatique. A titre d'exemple on peut
35 mentionner la leucine, l'alanine, la valine, l'isoleucine, la glycine, la lysine.

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

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

$$5 \quad Rb = \frac{\text{Nombre de moles de fonction X}}{\text{Nombre de moles d'oxyde de cérium, de titane ou de zirconium}}$$

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

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

Selon une variante préférentielle de l'invention, la dispersion colloïdale d'alumine de départ peut aussi être une dispersion dans laquelle les colloïdes d'alumine peuvent être fonctionnalisés par un agent de surface du type X-A-Y, identique ou différent de
15 l'agent de surface de la dispersion colloïdale du composé de cérium, de zirconium ou de titane.

De préférence, on effectue une élimination des molécules d'agent de surface éventuellement libre par lavage par ultrafiltration.

La formation du mélange de l'étape 1) du procédé selon l'invention se fait par
20 simple mise en contact des constituants du mélange à savoir la dispersion d'alumine, l'agent texturant et la dispersion colloïdale fonctionnalisée selon la méthode décrite plus haut. Cette simple mise en contact se fait en milieux aqueux ou hydroalcoolique.

Les conditions de mise en œuvre de l'étape 1) sont telles qu'elles permettent d'obtenir à l'issue de l'étape 1) un mélange qui possède une conductivité (mesurée à une
25 concentration en cation de 1M) qui est avantageusement d'au plus 25mS/cm. De préférence la conductivité du mélange (mesurée dans les mêmes conditions) sera d'au plus 8 mS/cm.

Pour obtenir une telle conductivité, on choisira des dispersions colloïdales présentant cette conductivité.

30 On utilise les dispersions colloïdales et l'agent texturant dans des quantités telles que le rapport :

$$35 \quad \phi = \frac{\text{volume des colloïdes}}{\text{volume des colloïdes} + \text{volume de l'agent texturant}}$$

soit de préférence compris entre 0,1 et 0,6, et plus particulièrement entre 0,1 et 0,4.

40 Par volume des colloïdes on entend la valeur obtenue en divisant la masse des colloïdes présents dans la ou les dispersions par la densité théorique du ou des

colloïdes et par volume de l'agent texturant on entend la valeur obtenue en divisant la masse de l'agent texturant par la densité théorique de celui-ci.

La deuxième étape du procédé consiste à éliminer au moins en partie l'eau du mélange de départ. Cette étape peut être réalisée par évaporation à l'air libre ou sous hotte aspirante, et de préférence à température ambiante. On peut effectuer l'évaporation avantageusement en couche mince, d'épaisseur inférieure à 5 mm. On peut également faire un séchage-atomisation en température.

La troisième étape du procédé de préparation du composé de l'invention consiste à éliminer l'agent texturant.

Cette étape peut être notamment réalisée par un traitement thermique. Dans ce cas, le traitement thermique est avantageusement réalisé suivant un profil de montée en température compris entre 0,2°C par minute et 3°C par minute, et de préférence suivant un profil de montée en température compris entre 0,5°C par minute et 2°C par minute, de façon à ne pas dégrader le matériau. Cette montée en température est généralement réalisée jusqu'à une température permettant l'élimination de l'agent texturant, de préférence jusqu'à une température comprise entre 300°C et 600°C.

D'autre part, l'élimination de l'agent texturant peut également être réalisée par entraînement par un solvant. Il est à noter que l'entraînement par un solvant est facilité par le fait qu'on met en œuvre de façon préférentielle un composé amphiphile non chargé, ce qui induit une interaction agent texturant-matrice suffisamment faible pour permettre ce type d'élimination.

Avantageusement, le solide obtenu à l'issue de l'étape 3 peut en outre être soumis à un traitement thermique supplémentaire, et notamment à une calcination. Le but de ce traitement thermique supplémentaire éventuel est d'augmenter la cristallinité du matériau obtenu, et d'éliminer les impuretés telles que les anions nitrates et les agents de surface.

La quatrième étape du procédé consiste à mettre en contact le matériau obtenu aux étapes précédentes du procédé avec une solution de l'élément M.

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 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 organique anhydre, comprenant un alcoxyde du métal M.

Lorsque l'élément M est le titane, on peut utiliser plus particulièrement un alcoxyde de titane en milieu hydroalcoolique acidifié.

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

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 centrifugation est réalisée, à raison de
10 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 de l'élément M avec le composé de cérium, de titane ou de zirconium se fait par une imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste à ajouter au produit à imprégner un volume d'une
15 solution aqueuse de l'élément M qui est égal au volume poreux du matériau à imprégner.

Le solide obtenu à l'issue de la phase (a) de la quatrième étape du procédé est ensuite soumis à une calcination. Cette étape de calcination (phase (b) de la quatrième étape) est essentiellement destinée à réaliser une intégration au moins
20 partielle de cations de l'élément M en solution solide au sein de l'oxyde constitutif de la particule. A 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 de préférence d'au plus 400°C et avantageusement d'au plus 500°C. Des températures supérieures ne sont pas requises pour ce qui est de l'intégration des
25 cations de l'élément M au sein de l'oxyde de la particule. A ce propos, il faut bien souligner que le procédé de la présente invention permet, de façon surprenante, d'intégrer des cations métalliques en solution solide d'insertion et ou de substitution au sein de l'oxyde métallique de la particule à des températures faibles, ce qui permet notamment d'obtenir des matériaux mésostructurés présentant des surfaces
30 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 1000°C, avantageusement avec une montée en température comprise entre 0,5°C par minute et 2°C par minute, et avec un ou plusieurs paliers
35 successifs de maintien à des températures intermédiaires, de préférence comprise entre 350 et 600°C, pendant des durées variables, généralement comprises entre 1 heure et 24 heures.

De façon optionnelle, le procédé de préparation de l'invention peut comprendre une étape de séchage, préalablement à l'étape 4) (b) de 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 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 l'invention peut comprendre, suite aux étapes 4) (a) et 4) (b), un ou plusieurs cycles ultérieurs de mise en contact/calcination mettant en œuvre des étapes de type 4) (a) et 4) (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 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 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 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. Le procédé de préparation de ces matériaux, contenant M', est le même que celui décrit pour la préparation des matériaux contenant l'élément M et comprend les étapes 1, 2, 3 et 4 décrites plus haut.

Enfin l'invention concerne aussi les utilisation du composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné selon l'invention et du produit obtenu par le procédé selon l'invention comme catalyseur ou comme support de catalyseur notamment pour post combustion automobile.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

5 Exemple 1 : Préparation d'un composé de nanoparticules de cérium dans une matrice d'alumine Al_2O_3 avec un rapport (Al / Ce) = (0,1 / 0,9) mole et $\phi = 0,2$

1-a) Préparation d'une dispersion colloïdale aqueuse de particules d'oxyde de cérium cristallisées de dimensions nanométriques :

10 Une dispersion colloïdale d'oxyde de cérium est préparée suivant le mode opératoire décrit à l'exemple 1 de la demande de brevet EP 208 580. La teneur en hydrate de cérium est de 65% en masse.

On additionne 300 g d'eau déminéralisée à 500 g d'hydrate de cérium redispersable. Puis on réalise une dispersion à l'ultraturax pendant 15 mn à raison de 4500 tours / mn.

15 La dispersion est centrifugée pendant 15 mn à raison de 4500 tours / mn. On récupère un culot humide.

A ce culot humide, on ajoute 200 g d'eau déminéralisée, le volume total de la dispersion après addition d'eau étant de 300 ml. Après homogénéisation à l'ultraturax pendant 15 mn, la dispersion est centrifugée pendant 45 mn à 4500 t / mn. On récupère un culot.

20 On ajoute de nouveau à ce culot humide de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume total de 600 ml. Après homogénéisation, on obtient une dispersion colloïdale limpide à l'œil que l'on concentre par ultrafiltration à 330 ml. On reprend avec de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume de 600 ml. On concentre jusqu'à 200 ml.

25 Après détermination de la perte au feu de la dispersion de densité 1,92, la concentration molaire en CeO_2 est de 5,69 M ou 2,95 mole / Kg.

La fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de CeO_2 est réalisée de la manière suivante:

30 A 400 g de dispersion colloïdale préparée comme décrite précédemment, on additionne une solution préparée par addition de 30,92 g d'acide aminohexanoïque dans 400 ml d'eau. On laisse sous agitation à température ambiante pendant 16 heures. Le pH est de 4,6. La dispersion est de nouveau lavée par ultrafiltration par addition de deux volumes équivalent d'eau déminéralisée. On concentre jusqu'à 500 ml. La dispersion ainsi obtenue est à 2,08 mole / l.

35 Après dilution par de l'eau déminéralisée à 1 M/l, le pH de la dispersion est de 4,3 et la conductivité de la dispersion est de 3,15 mS/cm.

1-b) Préparation d'une dispersion colloïdale aqueuse de particules de tri hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$) de dimensions nanométriques :

Une dispersion colloïdale de tri-hydroxyde d'aluminium est préparée selon le mode opératoire décrit ci-dessous :

5 Dans un réacteur double enveloppe équipé d'un système d'agitation et d'un condenseur, on additionne dans 150 g d'eau sous agitation, 121 g de sel d'aluminium $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Après dissolution, on additionne à température ambiante 154 ml de NH_4OH 3,25 M à 5 ml /mn. Puis on additionne 45 g d'urée préalablement dissous dans 50 g d'eau.

Le milieu réactionnel est maintenu à 95°C pendant 16 heures .

Après refroidissement à température ambiante, le pH est pH 6,09.

10

La dispersion est transférée dans un bécher équipé d'une électrode de pH reliée à un dispositif de régulation de pH. On additionne sous agitation pendant une heure de l'acide chlorhydrique de manière à réguler le pH de la dispersion à pH 4. On laisse sous agitation une heure de plus.

15

La dispersion est lavé par 4 fois son volume par de l'eau déminéralisée par ultrafiltration sur membranes de 3 KD.

On concentre la dispersion par ultrafiltration et la détermination de l'extrait sec par calcination d'une aliquote à 1000°C indique une concentration de 1,1 mole en Al.

20

On ajuste par dilution par de l'eau déminéralisée la concentration de la dispersion à 1M en Al .

25 Le pH est égal à 4,65 et la conductivité est de 4,5 mS / cm. Par Cryo microscopie électronique à transmission, on visualise des nanoparticules de diamètre de 3 nm parfaitement individualisées.

1-c) Préparation du matériau mésostructuré :

30

Dans un bécher, on verse 200 g d'eau, puis 6,10 g de Pluronic P 123. Ce composé Pluronic P 123 est un copolymère amphiphile de type séquencé tri bloc en provenance de la société BASF ayant pour formule développée $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ et une masse moléculaire moyenne de 5750 g / mole. Le mélange réalisé a ainsi été mis sous agitation pendant deux heures. 35 On a alors additionné de manière simultanée 56,3 ml de la dispersion colloïdale d'oxyde de cérium à 1 M précédemment décrite et 6,3 ml de la dispersion colloïdale de tri

hydroxyde d'aluminium 1 M précédemment décrite. On a poursuivi l'agitation durant 15 minutes.

La dispersion obtenue a ensuite été placée dans des boîtes de pétri en verre et a été soumise à une évaporation à 20°C pendant 5 jours sous hotte aspirante.

- 5 Le produit sec a été alors ensuite été transféré dans des nacelles en alumine. Le produit a été calciné à 500°C avec une montée en température de 1°C /mn et un palier de 6 heures.

Les quantités de copolymère amphiphile et de dispersion colloïdale ainsi utilisées vérifient le rapport $\phi = 0,2$.

- 10 L'observation en microscopie électronique en transmission du matériau obtenu à l'issue de ces différentes étapes fait apparaître l'existence d'une texture.

Par ailleurs, le tracé des courbes d'adsorption - désorption BET azote montre une répartition monodisperse de la taille des pores.

- 15 La surface spécifique du matériau a été déterminée égale à 200 m²/g pour le produit calciné à 400°C 6h soit 1360 m²/ cm³

La surface spécifique du matériau a été déterminée égale à 158 m²/g pour le produit calciné à 500°C 6h soit 1075 m²/ cm³.

La surface spécifique du matériau a été déterminée égale à 110 m²/g pour le produit calciné à 600°C 6h soit 748 m² / cm³

- 20 Par ailleurs, la taille moyenne des pores pour ces différents produits a été déterminée égale à 7 nm.

Le volume poreux déterminé par BET azote est $v_p = 0,33$ cm³/g. Par diffraction des rayons X, on observe des raies caractéristiques de la structure CeO₂.

- 25 Exemple 2 : Préparation d'un composé de nanoparticule de cérium dans une matrice d'alumine Al₂O₃ - CeO₂ avec un rapport (Al / Ce) = (0,25 / 0,75) mole et $\phi = 0,22$

Dans un bécher, on a versé 200 g d'eau, puis 6,10 g de Pluronic P 123. Le mélange réalisé a ainsi été mis sous agitation pendant deux heures. On a alors additionné de manière simultanée 52,2 ml de la dispersion colloïdale d'oxyde de cérium à 1 M précédemment décrite et 17,4 ml de la dispersion colloïdale de tri hydroxyde d'aluminium 1 M précédemment décrite. On a poursuivi l'agitation durant 15 minutes.

- 30 La dispersion obtenue a ensuite été placée dans des boîtes de pétri en verre et a été soumise à une évaporation à 20°C pendant 4 jours sous hotte aspirante.

- 35 Le produit sec a été ensuite transféré dans des nacelles en alumine. Le produit a été calciné à 500°C avec une montée en température de 1°C /mn et un palier de 6 heures.

Les quantités de copolymère amphiphile et de dispersion colloïdale ainsi utilisées vérifient le rapport $\phi = 0,22$.

L'observation en microscopie électronique en transmission du matériau obtenu à l'issu de ces différentes étapes fait apparaître l'existence d'une texture.

La surface spécifique du matériau a été déterminée égale à $127\text{m}^2/\text{g}$ à 500°C soit
5 $784\text{m}^2/\text{cm}^3$.

Par ailleurs, la taille moyenne des pores a été déterminée égale à 9 nm

Le volume poreux déterminé par BET azote est $v_p = 0,325\text{ cm}^3/\text{g}$

10 Exemple 3 : Préparation d'un matériau mésostructuré dopé au zirconium : $\text{Al(OH)}_3\text{-CeO}_2$ dopé Zr

Une solution de $\text{Zr(NO}_3)_3$ à 1,2 M en Zr est préparée par addition à 54,8 ml de solution de $\text{Zr(NO}_3)_3$ à 2,19 M en Zr, de densité 1,368 et à 270 g/l en oxyde de zirconium contenu, par de l'eau déminéralisée jusqu'à obtention d'un volume final de 100 cm^3 .

15

On réalise l'imprégnation de 12 g du produit mésoporeux, obtenu à l'exemple 1-c) précédente, $\text{Al(OH)}_3\text{-CeO}_2$ ($((\text{Al}:\text{Ce}))_{\text{mole}} = (0,1:0,9)$ soit 66 millimoles de Ce 7,2 millimoles Al), calciné à 400°C pendant 6 heures par $8,16\text{ cm}^3$ de solution de la solution de nitrate de zirconium préalablement préparée à 1,2 M en Zr (soit 9,8 millimoles de
20 Zr). Le rapport molaire (Zr/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 atmosphère air à 400°C avec une montée en température de $1^\circ\text{C}/\text{mn}$ et un palier de 6 heures.

25

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

30

Par diffraction aux rayons X, on observe un spectre de la particule très proche de celui d'un oxyde de cérium pur, avec des pics très légèrement décalés vers les petites distances (paramètres de maille de $5,40\text{ \AA}$) et la présence de ZrO_2 quadratique en très faibles proportions.

Par tracé des isothermes d'adsorption-désorption, la surface spécifique est déterminée égale à $125\text{ m}^2/\text{g}$.

On observe une répartition poreuse centrée sur un diamètre de pores de 8 nm.

35 Le volume poreux est déterminé égal à $0,26\text{ cm}^3/\text{g}$.

Suivant le test TPR, on observe un pic de réductibilité à très basse température centré à une température de 350°C . Le pourcentage de réductibilité intégré jusqu'à 700°C est de 64%.

Exemple 4 : Préparation d'un matériau mésostructuré dopé au praséodyme : $Al(OH)_3$ - CeO_2 dopé Pr

- 5 Une solution de $Pr(NO_3)_3$ à 1,21 M en Pr est préparée par addition à 51,9 ml de solution de $Pr(NO_3)_3$ à 2,91 M en Pr, de densité 1,73 et à 28,6 % en oxyde de praséodyme contenu, en provenance de la société Rhodia Terres rares, par de l'eau déminéralisée jusqu'à obtention d'un volume final de 125 cm³.
- 10 On réalise l'imprégnation de 10 g du produit mésoporeux, obtenu à l'exemple 1-c) précédente, $Al(OH)_3$ - CeO_2 ((Al:Ce)_{mole} = (0,1:0,9) soit 55 millimoles de Ce, et 6 millimoles de Al), calciné à 400°C pendant 6 heures par 6,8 cm³ de solution de la solution de nitrate de praséodyme préalablement préparée à 1,21 M en Pr (soit 8,23 millimoles de Pr), Le rapport molaire (Pr/Ce) est alors égal à 0,15. Le produit est séché
- 15 à température ambiante pendant 16 heures, puis à 80°C pendant 8 heures. On calcine alors le produit sous atmosphère 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.
- 20 Par diffraction aux rayons X, on observe un spectre de la particule très proche de celui d'un oxyde de cérium pur, avec des pics très légèrement décalés vers les grandes distances (paramètres de maille de 5,45 Å°).
- 25 Par tracé des isothermes d'adsorption-désorption, la surface spécifique est déterminée égale à 112 m²/g.
- On observe une répartition poreuse centrée sur un diamètre de pores de 7 nm.
- Le volume poreux est déterminé égal à 0,29 cm³/g.
- 30 Exemple 5 : Préparation d'un matériau mésostructuré dopé au titane : $Al(OH)_3$ - CeO_2 dopé Ti
- Une solution de titanate de butyle acidifiée est préparée par dissolution de 20,65 g de $Ti(OBu)_4$ à 23,45% en TiO_2 dans 15 cm³ d'éthanol, et 8 cm³ d' HNO_3 15 M que l'on
- 35 complète à 50 cm³ par de l'éthanol.

On réalise l'imprégnation de 4 g du produit mésoporeux, obtenu à l'exemple 1-c) précédente, $Al(OH)_3$ - CeO_2 ((Al:Ce)_{mole} = (0,1:0,9), soit 22 millimoles de Ce), calciné à

400°C pendant 6 heures par 2,72 cm³ de solution de la solution de titane préalablement préparée (soit 3,26 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 8 heures. On calcine alors le produit sous atmosphère air à 400°C avec une montée en
5 température de 1°C /mn et un palier de 6 heures.

Par diffraction aux rayons X, on observe un spectre de la particule très proche de celui d'un oxyde de cérium pur, avec des pics très légèrement décalés vers les petites
10 distances

Par tracé des isothermes d'adsorption-désorption, la surface spécifique est déterminée égale à 165 m²/g.

On observe une répartition poreuse centré sur un diamètre de pores de 7 nm.

Le volume poreux est déterminé égal à 0,32 cm³ /g .

15

Exemple 6 : Préparation de matériau mésostructuré Al(OH)₃-ZrO₂ dopé Ce.

6-a) Préparation de la dispersion d'Al(OH)₃ :

20 On prépare une dispersion colloïdale d'Al(OH)₃ en suivant le mode opératoire décrit à l'exemple 1-a) sauf qu'on dilue à 0,57 mole /kg .

Les caractéristiques de la dispersion colloïdale obtenue sont :

Concentration 0,57 mole /Kg en Al

Conductivité = 11,2 mS/cm

25 PH= 4,7

6-b) Préparation de la dispersion colloïdale de ZrO₂ modifiée par de l'acide caproïque :

30 Une dispersion colloïdale de ZrO₂, provenance Nyacol à 20% en poids de ZrO₂, densité 1,32, à 2,15 mole / l est mis à ultrafiltrer sur une membrane de 3KD. Après lavage par 6 volumes d'eau, la dispersion colloïdale présente les caractéristiques suivantes : pH de 1,84, conductivité de 17 mS/Cm, concentration de 1,46 mole /l en ZrO₂. Les colloïdes possèdent un diamètre d'environ 3 nm.

35 100 cm³ de dispersion colloïdale de colloïdes de ZrO₂ modifié par une amine caproïque à 1 M sont préparés par mélange de :

- 68,49 cm³ de dispersion à 1,46 M (soit 100 millimoles de Zr) ,

- 31,51 cm³ d'une solution contenant 3,935 g d'amine caproïque acide (soit 30 millimoles d'acide caproïque, PM=131g).

On laisse sous agitation 30 mn et on laisse reposer 16 heures à température ambiante.

La dispersion est mise à ultrafiltrer sur une membrane de 3 KD par 2 volumes
5 équivalents d'eau.

Les caractéristiques de la dispersion colloïdale sont : PH 4,28, $\kappa = 10,25$ mS / cm et 0,8 mole /Kg en Zr.

6-c) Préparation du matériau mésostructuré Al(OH)₃- ZrO₂ (Al :Zr)= (0,1 :0,9) mole par
10 auto assemblage des nanoparticules :

On réalise le mélange à température ambiante de :

- 55,15 g de la dispersion colloïdale de ZrO₂ modifié amino- caproïque à 0,8 mole /Kg
(contenant 45 millimoles Zr)

15 - 8,596 g de sol Al(OH)₃ à 0,57 mole d' Al /kg
(contenant 5 millimoles Al)

- 81,6 cm³ d'une solution à 50 g/l en POE PPO POE (P123) (contenant 4 ,08 g de P123).

20 On laisse sous agitation 30 mn .

La dispersion mixte est versée dans des cristallisoirs en film mince d'environ 1 cm d'épaisseur. On laisse évaporer à température ambiante pendant 4 jours. Le produit solide est mis à calciner à 400°C. La montée en température est de 1°C/mn et le palier à 400° C dure 6 heures.

25

Le produit obtenu possède une structure de type vermiculaire, visualisée par microscopie électronique à transmission.

La surface spécifique est de 186 m²/g . Par analyse BET, on montre une répartition de pores monodisperse centrée sur 6 nm et un volume poreux de l'ordre de 0,22 cm³/g.

30 Par diffraction des rayons X, on observe des raies montrant un début de cristallisation ZrO₂ correspondant à la structure tétragonale.

6-d) Dopage du produit mésostructuré obtenu à l'exemple 6-c) par du cérium (Ce)

35 Une solution d'imprégnation à 0,64 M en Ce⁴⁺ est préparée par dilution par de l'eau déminéralisée à un volume final de 200 cc d'une aliquote de 68,8 cm³ de solution de nitrate cérique, (Rhodia La Rochelle, caractéristiques Ce(NO₃)₄, (H+/Ce) mole = 0,5 et 1,86 M en Ce⁴⁺).

118,5 g de produit mésostructuré (0,9 ZrO₂- 0,1 Al(OH)₃) contiennent 0,9 mole de ZrO₂ et 0,1 mole Al(OH)₃. 1 g de produit mésostructuré (0,9 ZrO₂- 0,1 Al(OH)₃) contient 7,6 millimole de Zr et 0,84 millimole de Al.

5

L'imprégnation est réalisée par 0,59 cm³ de solution de Ce(NO₃)₄ (soit 0,38 millimole de Ce⁴⁺) précédemment décrite par gramme de produit nanostructuré. Cette imprégnation est réalisée par malaxage à température ambiante de la pate. Le rapport molaire Ce/Zr= 0,05.

10

On laisse sécher à température ambiante pendant 16 heures puis on calcine à 400°C pendant 6 heures. La montée en température est de 1°C /mn.

On renouvelle les opérations d'imprégnation séchage calcination trois fois. Le rapport molaire Ce/Zr = 0,2.

15

Par diffraction aux rayons X, on montre une structure Zr_{1-x}Ce_xO₂ et du CeO₂ en quantité minoritaire.

20 6-e) Evaluation en « TPR »

On observe en mettant en œuvre le protocole « TPR » décrit plus haut deux pics de réductibilité correspondant à des températures maximum d'environ 375°C (pic majoritaire) et un second pic (minoritaire) vers 550°C . Rappelons que les matériaux ZrO₂ dopé cérium développent un pic de réductibilité observé à 550°C .

25

Un pourcentage de réductibilité entre 200°C et 650°C de 80%, important en comparaison des pourcentages de réductibilité classiquement déterminé sur les produit ZrO₂ dopé cérium.

30

REVENDEICATIONS

- 1- Composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules au moins partiellement cristallines d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium, caractérisé en ce qu'il présente une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 100 nm².
- 2- Composé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il présente une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 25 nm².
- 3- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente un taux de cristallinité global en volume d'au moins 10%.
- 4- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente un taux de cristallinité global en volume d'au moins 30%.
- 5- Composé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les particules sont des particules de cérium et, où l'alumine et le cérium sont présents en quantité telle que le rapport atomique $R_a = Al / (Ce + Al)$ est d'au plus 50%, de préférence au plus 25%.
- 6- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'épaisseur globale des parois du composé mésostructuré est comprise entre 2 et 10 nm.
- 7- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les particules dispersées dans la phase minérale sont des particules de diamètre de 3nm à 5nm.
- 8- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en qu'il comporte des pores de taille comprise entre 2 et 12 nm, de préférence entre 3 et 9 nm.
- 9- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente au moins localement 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 ; ou
 - les mésostructures de type vésiculaires ou lamellaires,

- les mésostructures vermiculaires.

10- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que lesdites particules du composé comprennent au moins un élément M en solution solide dans
5 lesdites particules.

11- Composé selon la revendication 10 caractérisé 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 de ladite particule.
10

12- Composé selon l'une des revendications 10 ou 11 caractérisé en ce que ledit l'élément M est choisi parmi, le cérium, le titane, le zirconium, le manganèse, le lanthane, le praséodyme et le néodyme, ledit élément M étant différent de l'élément constitutif de ladite particule.
15

13- Composé selon l'une des revendications 10 à 12 caractérisé en ce qu'il comprend des particules d'un composé de cérium et en ce que l'élément M est choisi parmi les terres rares et le zirconium, le rapport molaire M / Ce est d'au plus 1.

20 14- Composé selon l'une des revendications 10 à 13 caractérisé en ce qu'il comprend des particules d'un composé de cérium et en ce que l'élément M est le titane et en ce que le rapport molaire Ti / Ce est d'au plus 0,5.

25 15- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que lesdites particules du composé comprennent au moins un élément M' au moins en partie sur leur surface.

30 16- Composé selon la revendication 15 caractérisé en ce que l'élément M' peut être le manganèse, ou un métal alcalin ou alcalino terreux.

17- Procédé de préparation du produit selon les revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 35 1) on forme un mélange aqueux comprenant :
- une dispersion colloïdale d'alumine;
 - au moins un agent texturant;
 - une dispersion colloïdale d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium dans laquelle le composé de cérium, de titane ou de zirconium est fonctionnalisé par un agent de surface de formule X-A-Y dans laquelle :

- a) X est une fonction complexante du cation du composé de cérium, de titane ou de zirconium de la dispersion colloïdale;
- b) A est un groupement de type alkyl linéaire ou ramifié ;
- c) Y est un groupement amine ou hydroxy;
- 5 les dispersions colloïdales d'alumine et du composé de cérium, de titane ou de zirconium présentant une conductivité inférieure à 25mS/cm;
- 2) on élimine l'eau du mélange précité;
- 3) on élimine l'agent texturant.
- 10 18- Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce que l'on utilise une dispersion colloïdale d'alumine dont le pH est compris entre 3 et 6.
- 19- Procédé selon l'une des revendications 17 à 18 caractérisé en ce que l'on utilise une dispersion colloïdale d'alumine dont les colloïdes ont une taille comprise entre 1 et
- 15 5 nm.
- 20- Procédé selon l'une des revendications 17 à 19 caractérisé en ce que l'on utilise un agent texturant qui est un tensioactif non ionique de type copolymère, et notamment choisi parmi les copolymères séquencés du type dibloc ou tribloc.
- 20 21- Procédé selon la revendications 20 caractérisé en ce que l'on utilise un agent texturant choisi parmi les copolymères tribloc poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) ou les poly(oxyde d'éthylène) greffés ou les copolymères séquencés poly(oxyde d'éthylène)-poly(isopropène) ou les copolymère
- 25 séquencés poly(oxyde d'éthylène)-poly(isoprène).
- 22- Procédé selon l'une des revendications 17 à 21 caractérisé en ce que l'on utilise une dispersion colloïdale d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium dans laquelle la quantité d'agent de surface est exprimée par le rapport Rb (Rb = nombre de
- 30 moles de fonction X / nombre de moles d'oxyde de cérium, de titane ou de zirconium), qui est compris entre 0,1 et 0,5.
- 23- Procédé selon l'une des revendications 17 à 22 caractérisé en ce que l'on utilise une dispersion colloïdale d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium dont la
- 35 taille moyenne des colloïdes est comprise entre 3 et 8 nm.

- 24- Procédé selon l'une des revendications 17 à 23 caractérisé en ce que l'on utilise un agent de surface qui est un acide aminé, plus particulièrement un acide aminé aliphatique.
- 5 25- Procédé selon l'une des revendications 17 à 24 caractérisé en ce que l'on forme, à l'étape 1), un mélange dont la conductivité, mesurée à une concentration de 1M, est d'au plus 25 mS/cm.
- 10 26- Procédé selon l'une des revendications 17 à 25 caractérisé en ce que l'on forme à l'étape 1) un mélange dont la conductivité, mesurée à une concentration 1M, est d'au plus 8 mS/cm.
- 15 27- Procédé selon l'une des revendications 17 à 26 caractérisé en ce que l'on utilise les dispersions colloïdales et l'agent texturant dans des quantités telles que le rapport ϕ ($\phi = \text{volume des colloïdes} / \text{volume des colloïdes} + \text{volume de l'agent texturant}$) est compris entre 0,1 et 0,6, et plus particulièrement entre 0,1 et 0,4.
- 20 28- Procédé selon l'une des revendications 17 à 27 caractérisé en ce qu'on élimine l'eau du mélange de départ par évaporation ou par un séchage-atomisation.
- 25 29- Procédé selon l'une des revendications 17 à 28 caractérisé en ce que l'on élimine l'agent texturant par un traitement thermique.
- 30 30- Procédé selon l'une des revendications 17 à 29 caractérisé en ce que l'on réalise la fonctionnalisation du composé de cérium, de titane ou de zirconium par mise en contact d'une dispersion colloïdale dudit composé avec l'agent de surface.
- 35 31- Procédé selon l'une des revendications 17 à 30 pour préparer le composé selon les revendications 10 à 14 caractérisé en ce qu'il est comprend en outre après l'étape 3) pré-citée, les étapes suivantes:
- 4) - (a) on met en contact le matériau obtenu précédemment avec une solution de l'élément M qui présente une concentration en cet élément d'au plus 2 mole/l;
- (b) on calcine le matériau obtenu après cette mise en contact avec ladite solution à une température d'au plus 500°C;
- (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.

32- Procédé selon la revendication 31 caractérisé en ce que l'on réalise la mise en contact de l'élément M avec le composé de cérium, de titane ou de zirconium par imprégnation à sec.

5 33- Procédé selon l'une des revendications 17 à 30 pour préparer le composé selon les revendications 15 à 16 caractérisé en ce qu'il est compris en outre après l'étape 3) pré-citée, les étapes suivantes:

- 10 4) - (a) on met en contact le matériau obtenu précédemment avec une solution de l'élément M' qui présente une concentration en cet élément d'au moins 1,5 mole/l;
- (b) on calcine le matériau obtenu après cette mise en contact avec ladite solution à une température d'au plus 500°C;
- (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'.

15

34- Utilisation du produit obtenu selon l'une des revendications 1 à 16 et du produit obtenu par le procédé selon l'une des revendications 17 à 33 comme catalyseur ou comme support de catalyseur notamment pour post combustion automobile.