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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
18 décembre 2008 (18.12.2008)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/152221 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 35/577 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/000617

(22) Date de dépôt international : 30 avril 2008 (30.04.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0703155	2 mai 2007 (02.05.2007)	FR
0704805	3 juillet 2007 (03.07.2007)	FR

(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **SICAT** [FR/FR]; 14 avenue Hoche, F-75008 Paris (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). **UNIVERSITE LOUIS PASTEUR** [FR/FR]; 4, rue Blaise-Pascal, F-67000 Strasbourg (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **PHAM-HUU, Cuong** [FR/FR]; 9, rue des Frères, F-67700 Saverne (FR). **PHAM, Charlotte** [FR/FR]; 9, rue des Frères, F-67700 Saverne (FR). **NGUYEN, Patrick** [FR/FR]; 17, rue Molsheim, F-67000 Strasbourg (FR). **VANHAECKE, Estelle** [FR/FR]; 30,rue du Faubourg de Saverne, F-67000 Strasbourg (FR). **WINE, Gauthier** [FR/FR]; 2, rue Jésuites, F-67100 Strasbourg (FR). **IVANOVA, Svetlana** [FR/FR]; 5, rue du Vieil Etang, F-67205 Oberhausbergen (FR). **DENEUVE, Adrien** [FR/FR]; 19 A, rue de Kronthal, F-67200 Strasbourg (FR).

(74) Mandataire : **SCHMIDT, Martin, Peter**; IXAS Conseil, 15, rue Emile Zola, F-69002 Lyon (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), 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*

(54) **Title:** COMPOSITE CONSISTING OF NANOTUBES OR NANOFIBRES ON A B-SIC FILM

(54) **Titre :** COMPOSITE DE NANOTUBES OU NANOFIBRES SUR MOUSSE DE β-SIC

(57) **Abstract:** The invention relates to a method of producing a composite comprising nanofibres or nanotubes on a porous β-SiC substrate, said method comprising the following steps: (a) a catalyst for growing nanotubes or nanofibres is incorporated into said porous β-SiC substrate or into an SiC precursor; (b) carbon nanotubes or nanofibres are grown from a mixture comprising hydrogen and at least one hydrocarbon; and (c) optionally, said carbon nanotubes or nanofibres are converted to SiC nanofibres. This composite may be used as a catalyst or catalyst support.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé de fabrication d'un composite comportant des nanofibres ou nanotubes sur un substrat poreux de β-SiC, ledit procédé comportant les étapes suivantes : (a) On incorpore dans ledit substrat poreux de β-SiC, ou dans un précurseur de SiC, un catalyseur de croissance de nanotubes ou nanofibres; (b) On fait croître des nanotubes ou nanofibres de carbone à partir d'un mélange comprenant au moins un hydrocarbure et de l'hydrogène; (c) Optionnellement, on transforme lesdits nanotubes ou nanofibres en carbone en nanofibres de SiC. Ce produit composite peut être utilisé comme catalyseur ou support de catalyseur.

WO 2008/152221 A2

Composite de nanotubes ou nanofibres sur mousse de β-SiC

Domaine technique de l'invention

L'invention concerne le domaine technique des nanofibres, et plus spécialement des nanofibres de carbone ou de SiC déposées sur un substrat constitué de mousse de β-SiC. Les composites ainsi formés ont des applications comme catalyseur ou support de catalyseur.

Etat de la technique

On connaît depuis longtemps les nanotubes et nanofibres en carbone. Ces matériaux ont des propriétés catalytiques intéressantes. Ils se présentent sous la forme de longues structures très fines, souvent d'un aspect duveteux, qui ont un volume spécifique très élevé, et qui sont de ce fait difficiles à manipuler. La crainte est qu'ils puissent être nuisibles pour la santé, notamment par inhalation. Des grandes précautions sont aujourd'hui mises en œuvre lors de leur production, leur manipulation, leur conditionnement et leur transport. Par ailleurs, l'utilisation de catalyseurs ou supports de catalyseurs se présentant sous forme de particules ou fibres libres de petite taille (telles qu'une poudre ou des fibres) pose le problème de la perte de charge des gaz qui sont mis en contact avec ces particules ou fibres. Et il faut empêcher que ces particules ou fibres ne soient emportées par le flux gazeux ou liquide lors de leur utilisation en catalyse.

Fixer des nanotubes ou nanofibres sur divers supports permet d'éviter ce problème. A titre d'exemple, l'article « Synthesis and characterisation of carbon nanofibres with macroscopic shaping formed by catalytic decomposition of C_2H_6/H_2 over nickel catalyst » par R . Vieira et al (Aplied Catalysis A, 274 (2004), 1-8) décrit le dépôt de nanofibres de carbone sur du feutre de carbone. La demande de brevet FR 2 832 649 (SICAT) décrit la croissance de nanotubes ou nanofibres de carbone sur divers supports tels que le feutre de carbone, l'alumine, la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium ou la cordiérite. L'article « *In Situ* Growth of β-SiC Nanowires in Porous SiC Ceramics » par Sumin Zhu et al. (J. Am. Ceram. Soc. 88 [9] , 2619-2621 (2005)) décrit la croissance de nanofibres de SiC sur une céramique dite « poreuse » (47% porosité, avec une taille de pore moyenne de 1,37 μm) à base de α-SiC à partir d'un

polycarbosilane de masse moléculaire d'environ 1250. La demande de brevet JP 20040067393 décrit le dépôt de nanotubes de carbone sur une céramique de α-SiC. Mais les nanotubes et nanofibres en carbone ont eux-mêmes l'inconvénient d'être sensibles à l'oxydation, ce qui en pratique limite leur utilisation comme catalyseur ou support de catalyseur.

On connaît également des nanofibres de SiC qui peuvent être déposées, en très faible quantité et simultanément avec des nanotubes de carbone, sur un substrat de silicium monocristallin Si(001) revêtu d'un film de nickel d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres (voir par exemple l'article « Simultaneous growth of silicon carbide nanorods and carbon nanotubes by chemical vapor deposition » par B.Q. Wei et al., Chemical Physics Lettres 354 (2002), p. 264-268). Par le dépôt d'une couche mince de silicium amorphe sur des nanotubes de carbone suivi d'un recuit à 1200°C, seule est formée une couche de SiC sur les nanotubes de carbone (voir J.W. Lui et al., « Synthesis of SiC nanofibers by annealing carbon nanotubes covered with Si », Chemical Physics Letters 348, p. 357 – 360 (2001)). La formation de nanofibres de SiC a aussi été décrite lors du recuit de nanotubes de carbone sur un substrat de silicium (E. Munoz et al., « Synthesis of SiC nanorods from sheets of single-walled carbon nanotubes », Chemical Physics Letters 359 (2002), p. 397-402). Une autre méthode pour former des nanofibres de β-SiC a été décrite dans l'article « Structural tansformation of carbon nanotubes to silicon carbide nanorods or microcrystals by the reaction with different silicon sources un rf indiced CVD reactor » par Y.H. Mo et al. (Synthetic Metals 140 (2004), 309-315) : on fait réagir des nanotubes de carbone déposés sur un substrat de silicium avec un mélange de SiH_4 + C_3H_8 + H_2 ou de TMS (tétraméthylsilane) + H_2 à une température de 1250°C.

Par ailleurs, la demande de brevet US 2006/0115648 (« Nanofibres and process for making the same ») décrit la fabrication de nanofibres dites composites de type « SiC + C », « SiC + TiC » ou « SiC + AlN » d'une longueur pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres par un procédé de fusion et extrusion à travers un petit trou du four à une température pouvant atteindre 1600°C. La structure de ces fibres n'est pas décrite.

La demande de brevet US 2004/0202599 (« Method of producing nanometer silicon carbide material ») décrit la fabrication de nanofibres de SiC à partir de poudre de SiC en présence d'un catalyseur (Al ou Fe) à une température comprise entre 1300°C et 2000°C dans une atmosphère d'argon. Ces fibres ont un diamètre minimal de 5 nm et une longueur maximale de 5 μm.

La demande de brevet US 2005/0255033 (« Laser fabrication of continuous nanofibres ») décrit la fabrication de nanofibres de SiC par un procédé d'évaporation induite par faisceau laser, en présence d'un métal de transition agissant comme catalyseur à une température comprise entre 500°C et 1400°C.

L'article « Synthesis and catalytic uses of carbon and silicon carbide nanostructures » par J.M. Nhut et al . (Catalysis Today 76 (2002, 11 – 32) décrit la transformation de nanofibres de carbone en nanotubes de SiC sous l'influence d'une vapeur de SiO générée dans le réacteur par réaction d'un mélange de Si et SiO_2. Ces nanotubes de SiC se révèlent très fragiles et ne peuvent être manipulés ou utilisés à des fin de catalyse.

Problème posé

La présente invention a pour but de proposer de nouveaux composites à base de nanotubes ou nanofibres qui gardent les avantages de ces nanotubes ou nanofibres, à savoir leur aptitude à servir comme support d'une phase active pour catalyse, ainsi que leur activité catalytique intrinsèque, sans avoir les inconvénients connus de nanotubes ou nanofibres, à savoir la difficulté de leur mise en forme, la génération de poussière, la difficulté de leur utilisation en réacteur à lit fixe et leur coût. La présente invention a également comme but de proposer des composites à base de nanotubes ou nanofibres qui résistent bien à l'utilisation prolongée à haute température en milieu oxydant.

Objets de l'invention

Un premier objet de la présente invention est un procédé de fabrication d'un composite comportant des nanofibres ou nanotubes sur un substrat poreux de β-SiC se présentant sous la forme de granules, extrudés, monolithes, ou encore sous la forme d'une mousse, ledit procédé comportant les étapes suivantes :

(a) On incorpore dans ledit substrat poreux de β-SiC, ou dans un précurseur de SiC, un catalyseur de croissance de nanotubes ou nanofibres ;

(b) On fait croître des nanotubes ou nanofibres de carbone à partir d'un mélange comprenant au moins un hydrocarbure et de l'hydrogène ;

(c) Optionnellement, on transforme lesdits nanotubes ou nanofibres en carbone en nanofibres de SiC.

Avantageusement, ledit substrat poreux de β-SiC a une surface spécifique d'au moins 5 m^2/g, et préférentiellement d'au moins 10 m^2/g.

Ce procédé permet la préparation d'un composite comportant un substrat poreux de SiC avec des nanotubes ou nanofibres de carbones, et / ou des nanofibres de SiC, et préférentiellement un substrat en mousse de β-SiC avec une surface spécifique d'au moins 5m^2/g, et préférentiellement d'au moins 10 m^2/g, avec des nanofibres de SiC ; ce composite est un autre objet de la présente invention.

Encore un autre objet de la présente invention est l'utilisation de ce produit composite comme catalyseur ou support de catalyseur dans des réactions en phase liquide et / ou gazeuse.

Description des figures

Les quatre figures numérotées de 1 à 3 concernent le procédé ou le produit selon la présente invention.

La figure 1 montre la formation de CO_2, suivie par spectrométrie de masse, lors de l'augmentation de la température de 25°C à 830°C avec une rampe de 15°C/min (représentée sur la figure par une droite diagonale qui se réfère à l'échelle de température). Les unités arbitraires (u.a.) correspondent à l'intensité du signal pour une valeur m/z (masse sur charge) donnée).

La courbe (a) correspond au composite Nanofibres de C sur SiC, préparé selon l'exemple 1.

La courbe (b) correspond au composite Nanofibres de SiC sur SiC, préparé selon l'exemple 4.

La figure 2 montre l'activité et la sélectivité d'un catalyseur au Pd supporté sur un composite Nanofibres de SiC sur mousse de β-SiC pour l'hydrogénation en phase liquide de la cinnamaldehyde. L'ordonnée exprime la sélectivité ou le rendement de conversion en %. L'abscisse exprime la durée du contact entre le catalyseur et le milieu réactionnel.

Courbe a) : Conversion

Courbe b) : Rendement en hydrocinnamaldehyde

Courbe c) : Rendement en alcool cinnamique

Courbe d) : Rendement en phényle propanol.

La figure 3 montre la perte de charge de composites selon l'invention, mesurée avec un courant de gaz (air), pour trois mousses de même épaisseur. L'abscisse indique la vitesse linéaire du gaz (en m/sec). L'ordonnée indique la perte de charge en millibar.

Carré noir : mousse de β-SiC + 38% (massiques) de nanofibres de SiC

Rectangle ouvert : mousse de β-SiC + 23% (massiques) de nanofibres de SiC.

Triangle noir : mousse de β-SiC

Définitions

Dans le cadre de la présente invention, les termes "nanotubes ou nanofibres de carbone" et "composés nanostructurés à base de carbone" désignent ici les tubes ou fibres de structure atomique hautement ordonnée, composés d'hexagones de type graphitique, qui peuvent être synthétisés dans certaines conditions (voir les articles "Carbon nanotubes" de S. Iijima, paru dans la revue MRS Bulletin, p. 43 – 49 (1994), et « Carbon nanostructures for catalytic applications » par M.J. Ledoux et C. Pham-Huu, paru dans la revue Catalysis Today, 102-103, p. 2 – 14 (2005))). Il est connu que selon les conditions de synthèse par vapodéposition, et notamment selon les catalyseurs utilisés, on peut obtenir soit des tubes creux, éventuellement formés de plusieurs tubes concentriques de diamètre différent, soit des fibres pleines, également filiformes, mais contenant du carbone graphitique sous une forme typiquement moins ordonnée. Lesdits tubes ou fibres peuvent avoir un diamètre typiquement compris entre 2 et 200 nm, ce diamètre étant sensiblement uniforme sur toute la longueur de chaque tube ou fibre.

Ce terme est utilisé, *mutatis mutandis*, également pour les nanofibres ou nanotubes en d'autres matériaux, tels que le SiC.

Le terme « surface spécifique » se réfère à la surface spécifique « BET », mesurée par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide selon la technique dite de Brunauer-Emmet-Teller, bien connue de l'homme du métier et décrit notamment dans la norme NF X 11-621.

Description détaillée de l'invention

Le problème est résolu selon l'invention en faisant croître les nanotubes ou nanofibres directement sur un support poreux de carbure de silicium de type β-SiC, ou sur un précurseur de carbure de silicium. Le β-SiC est connu en tant que tel, et on sait qu'il peut être utilisé comme support de catalyseur ou catalyseur, éventuellement après le dépôt d'une couche de zéolithe (voir l'article « Beta zeolithe supported on a β-SiC foam monolith : A diffusionless catalyst for fixed-bed Friedel-Crafts reactions » par G. Winé et al., paru dans J. Molecular Catalysis A 248, p. 113-120 (2006)). Le β-SiC peut être obtenu par la réaction entre des vapeurs de SiO avec du carbone réactif à une température comprise entre 1100°C et 1400°C (procédé Ledoux, voir EP 0 313 480 B1), ou par un procédé dans lequel un mélange d'un prépolymère liquide ou pâteux et d'une poudre de silicium est extrudé, réticulé, carbonisé et carburé à une température comprise entre 1000°C et 1400°C (procédé Dubots, voir EP 0 440 569 B1 ou EP 0 952 889 B1).
On connaît par ailleurs les mousses de β-SiC, qui peuvent être obtenues par une variante du procédé Dubots, comprenant l'imprégnation d'une mousse polyuréthane avec une suspension d'une poudre de silicium dans une résine organique (procédé Prin, voir EP 0 624 560 B1, EP 0 836 882 B1 ou EP 1 007 207 A1).

Tous ces supports de β-SiC, peuvent être utilisés dans le cadre de la présente invention. Avantageusement, on utilise des monolithes, des extrudés, des granules ou des mousses de β-SiC. La surface spécifique du support, déterminée par la méthode de BET, bien connue de l'homme du métier, est préférentiellement supérieure à 5 m^2/g, et plus préférentiellement supérieure à 10 m^2/g. La mousse de β-SiC, préparée selon le

procédé Prin référencée ci-dessus ou par tout autre procédé, avec une surface spécifique supérieure à 5 m^2/g et avantageusement supérieure à 10 m^2/g constitue un support particulièrement préféré pour la réalisation de la présente invention.

Le procédé selon l'invention permettant de faire croître des nanotubes ou nanofibres de carbone, ou des nanotubes ou nanofibres de SiC sur un support poreux de β-SiC implique les étapes suivantes :

Etape (a) : Incorporation d'un catalyseur de croissance de nanotubes ou nanofibres dans le support poreux de β-SiC.

Ce catalyseur est destiné à catalyser la croissance des nanotubes ou nanofibres de carbone. Avantageusement, du nickel est utilisé, notamment pour fabriquer des nanofibres de carbone, ou du fer, du cobalt ou un mélange de fer et de cobalt pour fabriquer des nanotubes en carbone. Peut également être utilisé tout autre mélange binaire ou ternaire de ces trois éléments.
Nous décrivons ici un mode de réalisation typique pour cette étape. Le support poreux de β-SiC est imprégné avec une solution d'un précurseur de phase active. Une solution aqueuse ou alcoolique convient. Le précurseur peut être un sel d'un métal de transition, par exemple du $Ni(NO_3)_2$. La charge en métal est avantageusement comprise entre 0,4% massique et 3% massique, et de préférence entre 0,5% et 2%. Après l'imprégnation, on sèche à l'étuve, de préférence à une température comprise entre 80°C et 120°C pendant 1 à 10 heures, puis on calcine sous air ou sous atmosphère inerte à une température comprise entre 250°C et 500°C. Le précurseur de phase active est alors transformé en phase active, préférentiellement par une réduction sous gaz réducteur à une température appropriée, par exemple comprise entre 250°C et 500°C sous hydrogène. La durée de cette réduction se situe typiquement entre 0,2 heures et 3 heures.

Etape (b) : Croissance de nanotubes ou nanofibres de carbone à partir d'un mélange comprenant au moins un hydrocarbure et de l'hydrogène.

L'hydrocarbure est un hydrocarbure en C1 à C10 aliphatique, oléfinique, acétylénique ou aromatique. Les hydrocarbures aliphatiques, oléfiniques ou acétyléniques peuvent être linéaires ou branchés. On préfère les hydrocarbures aliphatiques ou oléfiniques en C1 à C4, et notamment ceux en C2 ou C3. L'acétylène convient également. Parmi les hydrocarbures aromatiques qui peuvent être utilisés figure le toluène qui, mélangé à du ferrocène, conduit, selon les constatations des présents inventeurs, à la formation de nanotubes en carbone alignés sur un substrat de SiC.

Il est connu de l'article « Evidence of Sequential Lift in Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Multilayers » par M. Pinault et al., Nano Letters Vol. 5 N° 12, p. 2394-2398 (2005)) que la technique de CVD (Chemical Vapor Deposition) à partir d'aérosols contenant un mélange de benzène ou toluène et ferrocène conduit sur un substrat de silicium à la formation de nanotubes de carbone à parois multiples alignés.

Dans le cadre de la présente invention, un mélange gazeux comprenant au moins un hydrocarbure et l'hydrogène est utilisé. La température de la réaction doit être comprise entre 300°C et 1000°C, et se situe préférentiellement entre 600°C et 800°C. Ainsi on obtient des nanofibres ou nanotubes de carbone. Pour obtenir des nanofibres de SiC, une troisième étape est nécessaire :

Etape (c) : Transformation des nanotubes ou nanofibres en carbone en nanotubes et nanofibres de SiC.

Dans cette étape optionnelle, on fait réagir les nanotubes ou nanofibres de carbone avec une vapeur de SiO dans une enceinte de traitement thermique. La vapeur de SiO peut être produite dans l'enceinte de traitement thermique, au plus près des structures carbonées à convertir en SiC. Dans un mode de réalisation, la génération de SiO peut être assurée par chauffage d'un mélange de Si et de SiO_2 placé à proximité des nanotubes ou nanofibres en carbone. Dans un autre mode de réalisation, les nanotubes ou nanofibres de carbone peuvent être noyés dans une matrice de précurseur de SiC (ce terme est expliqué ci-dessous) contenant par exemple un mélange de Si et de résine phénolique.

Pour obtenir du β-SiC, la température de réaction se situe avantageusement entre 1000°C et 1500°C, préférentiellement entre 1050°C et 1400°C, et encore plus préférentiellement entre 1150°C et 1350°C.
En fonction de la durée de la réaction, une conversion partielle ou complète des nanotubes ou nanofibres de carbone en nanofibres de SiC, et notamment du β-SiC, peut être obtenue.

Ainsi, les étapes (a) et (b), optionnellement suivies d'une étape (c), conduisent à un nouveau produit composite comportant un substrat poreux de β-SiC avec des nanotubes ou nanofibres de carbones, et / ou de SiC. Ces nanotubes ou nanofibres peuvent être alignés, en utilisant comme hydrocarbure à l'étape (b) un mélange formé (i) d'au moins un hydrocarbure aromatique, de préférence de toluène, et (ii) de ferrocène.
Un produit particulièrement préféré est un composite constitué

(i) d'une mousse de β-SiC avec une surface spécifique d'au moins 10 m^2/g, et
(ii) qui comporte des nanofibres ou nanotubes de carbone, et/ ou des nanofibres de SiC.

Ce nouveau produit composite peut être utilisé comme catalyseur ou support de catalyseur.

On décrit ci-dessous une variante du procédé selon l'invention. Selon ce procédé, on dépose les nanotubes ou nanofibres non pas sur un substrat poreux de SiC, mais sur un précurseur d'un tel substrat poreux de SiC, appelé ici « précurseur de SiC ». Dans le cadre de cette variante, on fait croître des nanotubes ou nanofibres de carbone sur un substrat poreux contenant du carbone et du silicium ; ce substrat se présente par exemple sous la forme d'un forme d'un extrudé ou d'une mousse. Ensuite, on transforme ce substrat et les nanotubes ou nanofibres en SiC, et notamment en β-SiC.
Dans un mode de réalisation typique de cette variante, l'étape (a) comprend la préparation d'un précurseur d'un substrat poreux de SiC par infiltration d'une mousse de polymère carbonisable avec un mélange liquide comprenant une résine thermodurcissable et de la poudre de silicium, suivi du séchage de la mousse infiltrée,

suivi de la polymérisation de la résine, et suivi de la carbonisation de la résine et de la mousse.

La résine thermodurcissable peut être pure ou diluée dans un solvant approprié, tel que l'éthanol, l'acétone ou un autre solvant organique adéquat. Cela permet d'ajuster sa viscosité, ce qui favorise son mélange avec la poudre de silicium et son infiltration dans la mousse polymère. Comme résine thermodurcissable, on peut utiliser par exemple les résines phénoliques ou furfuryliques.

Comme mousse de polymère, on utilise avantageusement une mousse alvéolaire de polyuréthane. Cette mousse peut par exemple présenter une structure macroscopique ouverte dont le diamètre moyen est sélectionné entre environ 600 µm et 4500 µm.

Après infiltration, la mousse peut être mise à sécher à l'air ambiant. La température de polymérisation se situe typiquement entre 130°C et 200°C, et la température de carbonisation entre 500°C et 900°C. Une température d'environ 800°C est particulièrement avantageuse. On préfère effectuer ce traitement sous atmosphère d'argon. Ainsi, on obtient une mousse de carbone, qui possède un squelette de carbone contenant des inclusions de silicium, et qui forme le précurseur de SiC. Cette mousse de carbone possède avantageusement une surface spécifique BET comprise entre 80 m^2/g et 250 m^2/g, et plus avantageusement comprise entre 100 m^2/g et 200 m^2/g. Cette très haute surface spécifique est avantageuse car elle permet une bonne dispersion du catalyseur de croissance de nanotubes ou nanofibres sur le précurseur de SiC ; grace à cette très bonne dispersion la densité surfacique de nanotubes ou nanofibres formés, et donc le rendement lors de leur synthèse, est très élevée.

Alternativement, mais de manière moins préférée, on peut utiliser des extrudés de carbone, composés typiquement de grains sous-microniques de carbone et contenant des inclusions de silicium ; ces extrudés peuvent être préparés en carbonisant un mélange de résine carbonisable et de poudre de silicium. Leur surface spécifique BET se situe typiquement entre 20 m^2/g et 70 m^2/g.

L'incorporation dans ce précurseur de SiC d'un catalyseur de croissance de nanotubes ou nanofibres peut se faire par imprégnation avec une solution aqueuse (possiblement mélangée avec un alcool, tel que l'éthanol) d'un sel de nickel, de fer, de cobalt, ou d'un mélange binaire ou ternaire de ces trois éléments ; ce sel est un précurseur de phase active. A titre d'exemple, on peut déposer un sel de nickel, typiquement du $Ni(NO_3)_2$. Une charge métallique comprise entre 0,1% et 10%, et préférentiellement

comprise entre 0,2% et 5% (pourcent massique) est avantageuse. On sèche, on calcine, et on transforme le précurseur de phase active en phase active, comme décrit ci-dessus.

Sur ce matériau, on fait croître dans l'étape (b), comme décrit ci-dessus, des nanotubes ou nanofibres de carbone. Pour obtenir un matériau composite comportant des nanotubes ou nanofibres de SiC sur un substrat de β-SiC, on transforme dans l'étape (c) à la fois les nanotubes ou nanofibres de carbone et le précurseur de SiC en β-SiC, par un traitement thermique à une température comprise entre 1200°C et 1500°C, et préférentiellement entre 1300°C et 1400°C. Une température d'environ 1350°C pendant une durée comprise entre 0,5 et 5 heures, et typiquement d'une heure, convient. On préfère travailler sous argon. Dans ces conditions de procédé, la poudre de silicium réagit avec le carbone du squelette de carbone ; cette réaction implique probablement des vapeurs de SiO générées *in situ*, qui diffusent du cœur de la mousse de carbone vers l'extérieur. L'oxygène du SiO provient surtout des couches de passivation du silicium (couche d'oxyde) ainsi que de la résine. On peut aussi utiliser en plus une source extrinsèque de SiO, comme décrit ci-dessus. On peut aussi ajouter, comme décrit ci-dessus, du précurseur de SiC. Si la quantité de silicium disponible est insuffisante, ou si les conditions sont choisies de manière à ne pas permettre la formation d'une quantité suffisante de SiO, les nanotubes ou nanofibres de carbone ne se transformeront pas, ou seulement partiellement, en SiC.

Cette variante du procédé est particulièrement avantageuse si l'on souhaite obtenir un composite de nanofibres de SiC sur un substrat de β-SiC, car elle n'implique que deux étapes de traitement à haute température, alors que le procédé partant d'un substrat de β-SiC implique trois étapes de traitement à haute température, en comptant l'étape qui a conduit à la formation du β-SiC de départ.

Cette variante du procédé présente par ailleurs l'avantage de désactiver les particules de phase active (par exemple le nickel) ayant servi comme catalyseur de croissance des nanofibres ou nanotubes de carbone, car lesdites particules sont carburées ou siliciurées dans les conditions de l'étape (c). Ces particules désactivées n'interféreront pas avec l'utilisation ultérieure du composite en tant que catalyseur ou support de catalyseur.

Avantages et utilisation de l'invention

L'invention présente de nombreux avantages. La croissance des nanotubes ou nanofibres peut remplir largement les pores, et notamment les macropores, du support, et notamment dans le cas des mousses de β-SiC. On constate que la perte de charge d'un flux gazeux ou liquide occasionné par la présence des nanotubes ou nanofibres est très faible. Par ailleurs, les nanotubes ou nanofibres ne se détachent pas facilement de leur support, comme on le constate par exemple lors d'un essai de sonication. Ils montrent aussi une bonne stabilité intrinsèque qui les rend aptes à une utilisation en catalyse.

De plus, le produit composite selon l'invention présente une grande surface spécifique. Avec des nanotubes ou nanofibres de carbone, on obtient très grande surface spécifique, qui est avantageusement supérieure à 60 m^2/g, et encore plus avantageusement supérieure à 100 m^2/g, sachant qu'elle peut atteindre 200 m^2/g. On préfère des composites avec une surface spécifique comprise entre 60 m^2/g et 200 m^2/g, avec plus particulièrement ceux avec une surface spécifique comprise entre 100 m^2/g et 160 m^2/g.

Avec des nanofibres de SiC, on obtient une surface spécifique un peu moins élevée : elle est avantageusement supérieure à 20 m^2/g, et encore plus avantageusement supérieure à 30 m^2/g. De tels produits selon l'invention présentent typiquement une surface spécifique comprise entre 20 m^2/g et 80 m^2/g, avec une préférence pour les produits qui ont une surface spécifique comprise entre 30 m^2/g et 50 m^2/g.

Cette surface spécifique est très facilement accessible à la phase gazeuse lors de son utilisation comme catalyseur ou support de catalyseur dans des réactions chimiques en phase gazeuse, sans que cet accès ne soit limité par la diffusion au travers d'une épaisseur importante de matière poreuse. Cela est favorable à une bonne maîtrise de la sélectivité des réactions catalysées. En effet, la grande surface de ces produits composites selon l'invention est constituée pour une part de surface non poreuse (surface géométrique externe des nanotubes), et d'autre part de surface méso poreuse et macroporeuse sur une épaisseur ne dépassant pas quelques dizaines de microns (surface poreuse de la mousse alvéolaire de SiC).

Par ailleurs, le produit composite selon l'invention formé de nanotubes ou nanofibres de SiC sur un support de SiC présente une stabilité améliorée en milieu oxydant par rapport à un matériau formé de nanotubes ou nanofibres de carbone sur un support de

SiC. Cela est illustré sur la figure 1 qui montre des courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG). Ce nouveau support de catalyseur peut être utilisé en milieu oxydant, et plus particulièrement avec une phase gazeuse oxydante, par exemple sous air, à une température supérieure à 500°C, et même à une température supérieure à 800°C voire 900°C sous air, avec une durée de vie industriellement acceptable. Malgré une surface spécifique un peu moins élevée que celle des composites selon l'invention avec des nanotubes ou nanofibres de carbone, ce composite selon l'invention avec des nanofibres en SiC présente donc un intérêt particulier pour l'industrie chimique.

Le produit composite selon l'invention peut être utilisé comme support de catalyseur, après le dépôt d'une phase active appropriée. A titre d'exemple, on peut déposer, par des méthodes connues, des particules de palladium sur le support. On peut catalyser des réactions chimiques en phase gazeuse et / ou en phase liquide, telles que des réactions d'hydrogénation d'aldéhydes. L'hydrogénation du cinnamaldéhyde en phase liquide est un exemple d'une réaction qui peut être catalysée par le produit composite selon l'invention, après dépôt d'une phase active appropriée. Le catalyseur est très stable.

Le produit composite selon l'invention peut aussi être utilisé directement comme catalyseur.

S'agissant d'une pièce monolithique de mousse de SiC, la séparation du catalyseur et des produits de réaction ne pose aucun problème.

Les exemples qui suivent illustrent des modes de réalisation de l'invention, mais ne limitent pas sa portée.

Exemples:

Exemple 1 :

Préparation d'un produit « Nanofibres de carbone sur mousse de β-SiC » selon l'invention

Une mousse de β-SiC avec une taille moyenne de macropores d'environ 1700 µm et une surface spécifique de 10 m^2/g, préparée selon les techniques connues, a été imprégnée avec une solution aqueuse de $Ni(NO_3)_2$ de manière à obtenir une charge de nickel de 1% massique dans la mousse de β-SiC. La mousse imprégnée a été séchée pendant 2 heures à 100°C dans un four, et ensuite calcinée à l'air à 400°C. Une réduction par l'hydrogène à été effectuée à cette température *in situ*. Ensuite, on a remplacé l'hydrogène par un mélange de C_2H_6 / H_2 (débit : 60 ml min^{-1} / 40 ml min^{-1}) et on a augmenté la température de réaction de 400°C à 750°C avec une vitesse de chauffage de 20°C min^{-1}. On a effectué la synthèse de nanofibres de carbone pendant 2 heures dans ces conditions, et ensuite on a laissé refroidir le réacteur à la température ambiante, tout en maintenant le flux de gaz C_2H_6 / H_2.

Le produit composite « Nanofibre de carbone sur mousse de β-SiC » ainsi obtenu contenait 28% massique de nanofibres de carbone, et avait la même apparence et morphologie et le même comportement mécanique que la mousse de départ, sauf que la couleur grise-verte du β-SiC initial s'était transformée en noir. L'observation microscopique de la morphologie par microscopie électronique à balayage (SEM, à l'aide d'un microscope Jeol ™de type JSM-6700F équipé d'une caméra CCD, avec une tension d'accélération de 3 kV sur des surfaces revêtues d'un film d'or) montre que toutes les cavités de la mousse de β-SiC initiale étaient remplies par un réseau dense et enchevêtré de nanofibres de carbone.

La surface spécifique de ce produit composite était de 52 m^2/g, alors que la mousse de β-SiC de départ n'avait qu'une surface spécifique d'environ 10 m^2/g. On estime la surface spécifique des nanofibres de carbone de l'ordre de 140 m^2/g. L'analyse par microscopie électronique par transmission (TEM), à l'aide d'un microscope Topcon™ de type 002B avec une tension d'accélération de 200 kV et une résolution de point à point de 0,17 nm, sur des échantillons broyés puis dispersés dans de l'éthanol sous agitation ultrasonique, dont une goutte a ensuite été déposée sur une grille de cuivre revêtue de carbone) montre la quasi-absence de nanoparticules de carbone : on ne voit que des nanofibres de carbone qui forment une couche homogène et représentent un réseau enchevêtré de fibres de diamètre sensiblement constant de l'ordre de 40 nm et d'une longueur pouvant atteindre quelques douzaines de micromètres, qui sont reliées entre elles par des ponts. Ces ponts sont probablement la cause de la grande résistance mécanique de cet enchevêtrement de nanofibres, qui est une propriété propice pour

leur utilisation en catalyse, où l'on souhaite disposer d'un catalyseur présentant une bonne stabilité mécanique sous un flux gazeux ou liquide. On note par ailleurs l'absence de pores dans les nanofibres ; cela les rend intéressants comme catalyseur ou support de catalyseur, surtout en milieu liquide où les phénomènes de diffusion deviennent prédominants.

Le produit présente une bonne stabilité en milieu oxydant jusqu'à une température de l'ordre de 600°C, à laquelle les nanofibres de carbone commencent à s'oxyder en CO_2, comme illustré par la courbe (a) de la figure 1.

On a mesuré la perte de charge dans le composite selon l'invention. Les résultats sont indiqués sur la figure 3. Cette perte de charge est très faible, alors que l'on pourrait s'attendre à une perte de charge importante lorsque l'on remplit les macropores du substrat (mousse de β-SiC) avec un matériau nanoscopique. On constate également que la macroporosité de la mousse de β-SiC initiale ne diminue que très peu lors de la croissance des nanofibres de carbone : de 0,9 (i.e. 90% du volume apparent vide) à 0,85 pour un taux de nanofibres de carbone de 20% massique.

On a déterminé l'ancrage des nanofibres sur leur support de mousse de β-SiC par un essai de sonication pendant 30 minutes. On n'a pas observé de perte de nanofibres lors de cet essai.

Exemple 2 :

Préparation d'un produit « Nanofibres de SiC sur mousse de β-SiC » selon l'invention

Dans une variante du procédé décrit à l'exemple 1, on a, au lieu de laisser refroidir le réacteur à la température ambiante, augmenté la température à 1200°C. A cette température, la génération *in situ* de vapeur de SiO permet de transformer les nanofibres de carbone en nanofibres de SiC. La température de 1200°C a été pendant 4 heures à 1200°C. Cette réaction étant accompagnée de la formation de CO et CO_2, on a enlevé ces gaz constamment par pompage. Le produit obtenu présente une surface spécifique BET d'environ 25 m^2/g.

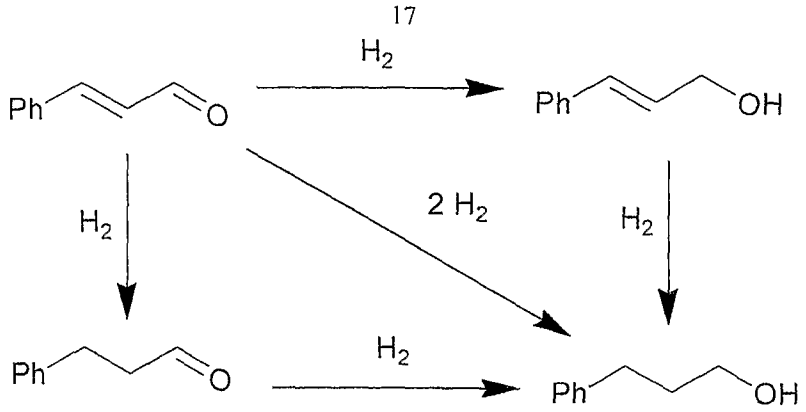
La température de réaction de 1200°C n'est pas suffisante pour provoquer la transformation de la mousse de β-SiC en α-SiC, une transformation qui engendrerait une perte très significative de surface spécifique. On a trouvé effectivement que la

surface spécifique d'une α-SiC formée à une température appropriée, plus élevée, est de l'ordre de 0,1 m^2/g à 1 m^2/g.

L'observation microscopique de ce composite a été effectuée dans des conditions similaires à celles décrites dans l'exemple 1. On a constaté que les nanofibres de SiC étaient formées d'un empilement de nanoparticules de SiC le long de l'axe de la nanofibre, ces nanoparticules ayant une taille de l'ordre de 30 nm à 60 nm, et le diamètre des nanofibres de SiC étant un peu plus élevée que celle des nanofibres de carbone dont elles sont issues.

Exemple 3 : Utilisation d'un produit selon l'invention pour catalyser une réaction chimique en phase liquide

On a effectué une hydrogénation du cinnamaldéhyde en phase liquide dans un réacteur autoclave en verre d'un volume effectif de 1000 ml équipé d'un agitateur mécanique. La solution de réaction contenait 500 ml de dioxane et 10 ml de cinnamaldéhyde. On a utilisé le dioxane plutôt qu'un alcool pour éviter une réaction homogène susceptible de conduire à des produits secondaires lourds et indésirables. Le catalyseur mousse (diamètre 30 mm, épaisseur 15 mm) a été fixé sur une tige en verre et a été utilisé comme agitateur. Afin d'éliminer toute trace d'oxygène dans la solution, on a fait buller de l'argon (débit 50 ml min^{-1}) à la température ambiante à travers cette phase liquide, tout en agitant vigoureusement (environ 500 tours min^{-1}). Ensuite on a augmenté la température jusqu'à 80°C avec une vitesse de chauffage d'environ 10°C min^{-1}, et on a remplacé le flux d'argon par un flux d'hydrogène de même débit. On a suivi tout au long de la réaction la concentration en cinnamaldéhyde et la distribution des différents produits en fonction du temps par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un chromatographe de type Varian™ 3800 équipé d'une colonne capillaire Pona revêtue de méthyl siloxane et d'un détecteur à ionisation par flamme (en anglais « Flame Ionization Detector », FID), qui a analysé des microéchantillons prélevées périodiquement et diluées dans du dioxane. On a calibré les chromatogrammes à l'aide de concentrations connues de substances pures de cinnamaldéhyde, alccol cinnamique, 3-phényl propanol et 3-phénylpropénal.



Cette réaction complexe implique une hydrogénation de liaisons C=C et C=O et passe par plusieurs produits intermédiaires, notamment l'alcool cinnamique (en haut à droite du schéma réactionnel) et l'hydrocinnalaldéhyde (en bas à gauche du schéma réactionnel), qui peuvent ensuite être convertis en 3-phényl-1-propanol (en bas à droite du schéma réactionnel).

On obtient après 24 heures de contact entre le catalyseur et le milieu réactionnel un taux de conversion de cinnamaldehyde d'au moins 90%, et un rendement en hydrocinnamaldéhyde d'au moins 75% ; le rendement en alcool cinnamique ne dépasse pas 15% Des résultats typiques de ces essais sont montrés sur la figure 2.

Exemple 4 : Préparation d'un produit composite nanofibres de SiC sur mousse de β-SiC selon l'invention

On a infiltré une mousse alvéolaire de polyuréthane avec un mélange liquide comprenant une résine phénolique (diluée dans de l'éthanol pour ajuster sa viscosité) et de la poudre de silicium. Après séchage, on a procédé à une polymérisation à environ 160°C et à une carbonisation à une température d'environ 800°C sous argon. On a ainsi obtenu un squelette carboné contenant des inclusions de poudre de silicium. Celui-ci est imprégné avec une solution aqueuse de $Ni(NO_3)_2$ de manière à obtenir une charge de nickel de 1% (pourcent massique). Ce matériau a ensuite été traité comme à l'exemple 1 afin d'obtenir des nanofibres de carbone sur le précurseur carboné. Le matériau composite ainsi obtenu a été placé à 1360°C sous 1 bar d'argon pendant 1 h afin de transformer le squelette carboné et les nanofibres de carbone en β-SiC, par réaction avec le silicium présent *in situ*..

Le produit obtenu après carburation présente une couleur « bleue » caractéristique du β-SiC. Ce matériau a été soniqué pendant 30 minutes, et aucune perte de masse n'a été observée, ce qui prouve le bon ancrage des nanostructures sur leur support.
Le produit présente une surface spécifique BET de 55 m^2/g et une bonne stabilité en milieu oxydant jusqu'à une température supérieure à 730°C. La courbe (b) de la figure 1 montre un premier pic d'oxydation attribué au carbone résiduel issu des nanofibres de carbone, suivi d'un épaulement à plus haute température attribué à un début d'oxydation des nanofibres de SiC.

Exemple 5 :

On a déposé des nanotubes ou nanofibres de carbone sur un support poreux en β-SiC, selon deux variantes différentes de la présente invention.

(i) On a préparé comme précurseur de SiC des extrudés de carbone d'une taille moyenne de 1 mm par pyrolyse d'un mélange résine – poudre de silicium pendant 3 heures à 750°C sous argon. L'extrudé de carbone ainsi obtenu avait une surface spécifique BET de 34,9 m^2/g. Sur ces extrudés, on a déposé une solution d'un sel de nickel correspondant à une charge de nickel de 1%. On a fait croître des nanotubes ou nanotubes de carbone sur ce substrat, en arrêtant la réaction de croissance après trois durées différentes, correspondant à 24%, 50 % et 73 % massiques de nanotubes ou nanofibres de carbone. On a ensuite déterminé la surface BET totale. Elle était, respectivement, de 71,8 m^2/g, 98,9 m^2/g et 148 m^2/g.

(ii) Sur des grains de β-SiC, obtenus par broyage d'extrudés, et dont le diamètre était compris entre 125 µm et 250 µm, et dont la surface spécifique BET était de 30,7 m2/g, on a déposé une solution d'un sel de nickel correspondant à une charge de nickel de 1%. On a fait croître des nanotubes ou nanotubes de carbone sur ce substrat, en arrêtant la réaction de croissance après deux durées différentes, correspondant à 10% et 19 % massiques de nanotubes ou nanofibres de carbone. On a ensuite déterminé la surface BET totale. Elle était, respectivement, de 80,4 m^2/g et de 101 m^2/g.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un composite comportant des nanofibres ou nanotubes sur un substrat poreux de β-SiC se présentant sous la forme de granules, extrudés, monolithes, ou encore sous la forme d'une mousse, ledit procédé comportant les étapes suivantes :

(a) On incorpore dans ledit substrat poreux de β-SiC, ou dans un précurseur de β-SiC, un catalyseur de croissance de nanotubes ou nanofibres ;

(b) On fait croître des nanotubes ou nanofibres de carbone à partir d'un mélange comprenant au moins un hydrocarbure et de l'hydrogène ;

(c) Optionnellement, on transforme lesdits nanotubes ou nanofibres en carbone en nanofibres de SiC.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit précurseur de β-SiC est une mousse de carbone comportant des inclusions de silicium.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit substrat poreux de β-SiC a une surface spécifique d'au moins 5 m^2/g, et préférentiellement d'au moins 10 m^2/g.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel ledit catalyseur de croissance est sélectionné dans le groupe constitué par le nickel, le fer, le cobalt, les mélanges binaires de ces trois éléments, les mélanges ternaires de ces trois éléments.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel ledit hydrocarbure utilisé à l'étape (b) est sélectionné parmi les hydrocarbures en C1 à C10 aliphatiques, oléfiniques ou acétylénique, linéaires ou branchés, ou parmi les hydrocarbures aromatiques.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel ledit hydrocarbure est sélectionné par mi les hydrocarbures aliphatiques ou oléfiniques en C1 à C4, et préférentiellement parmi ceux en C2 ou C3.

7. Procédé selon la revendication 5, dans lequel ledit hydrocarbure est l'acétylène ou un mélange hydrocarbure aromatique / ferrocène.

8. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel à l'étape (c), on fait réagir les nanotubes ou nanofibres de carbone avec une vapeur de SiO, à une température comprise entre 1000°C et 1500°C, et préférentiellement comprise entre 1050°C et 1400°C.

9. Composite comportant un substrat poreux de β-SiC se présentant sous la forme de granules, extrudés, monolithes ou mousse, et ayant une surface spécifique d'au moins 5 m^2/g, et préférentiellement d'au moins 10 m^2/g, avec des nanotubes ou nanofibres de carbones, et / ou des nanofibres ou nanotubes de SiC.

10. Composite selon la revendication 9 avec des nanotubes ou nanofibres en carbone, caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique supérieure à 60 m^2/g, préférentiellement supérieure à 100 m^2/g, et encore plus préférentiellement comprise entre 100 m^2/g et 160 m^2/g.

11. Composite selon la revendication 9 avec des nanofibres en SiC, caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique supérieure à 20 m^2/g, préférentiellement supérieure à 30 m^2/g, et encore plus préférentiellement comprise entre 20 m^2/g et 80 m^2/g.

12. Utilisation d'un produit composite selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 comme catalyseur ou support de catalyseur dans des réactions en phase liquide et / ou gazeuse.

13. Utilisation selon la revendication 12 dans des réactions d'hydrogénation d'aldéhydes, et préférentiellement dans l'hydrogénation du cinnamaldéhyde en phase liquide.

14. Utilisation selon les revendications 12 ou 13 d'un composite selon la revendication 10 dans des réactions en phase gazeuse sous atmosphère oxydante à une température supérieure à 500°C.

15. Utilisation selon la revendication 14 sous air à une température supérieure à 800°C.

Figure 1 :

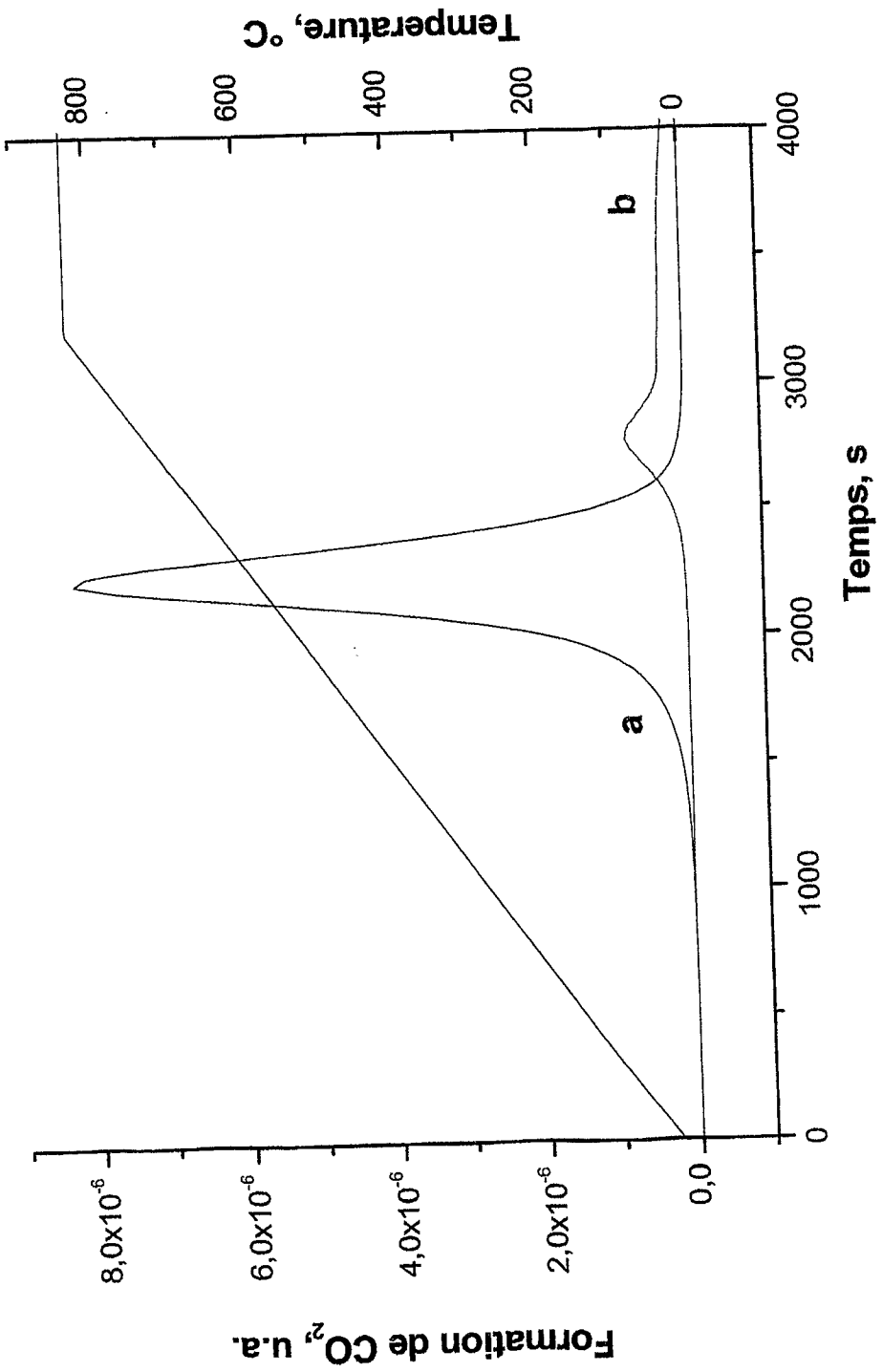

Température, °C
800
600
400
200
0
Formation de CO_2, u.a.
8,0x10^{-6}
6,0x10^{-6}
4,0x10^{-6}
2,0x10^{-6}
0,0
0
1000
2000
3000
4000
Temps, s
a
b

Figure 2 :

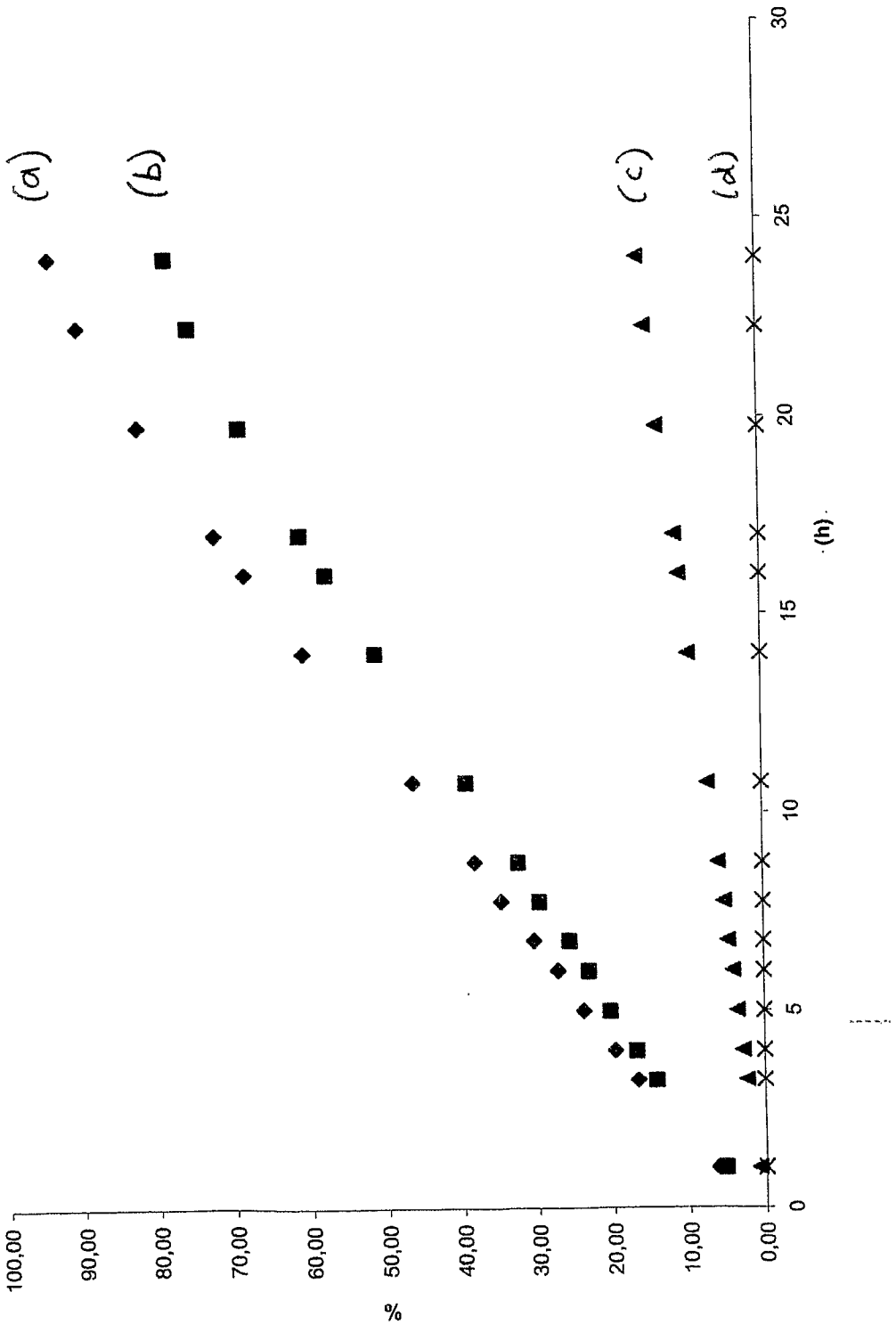
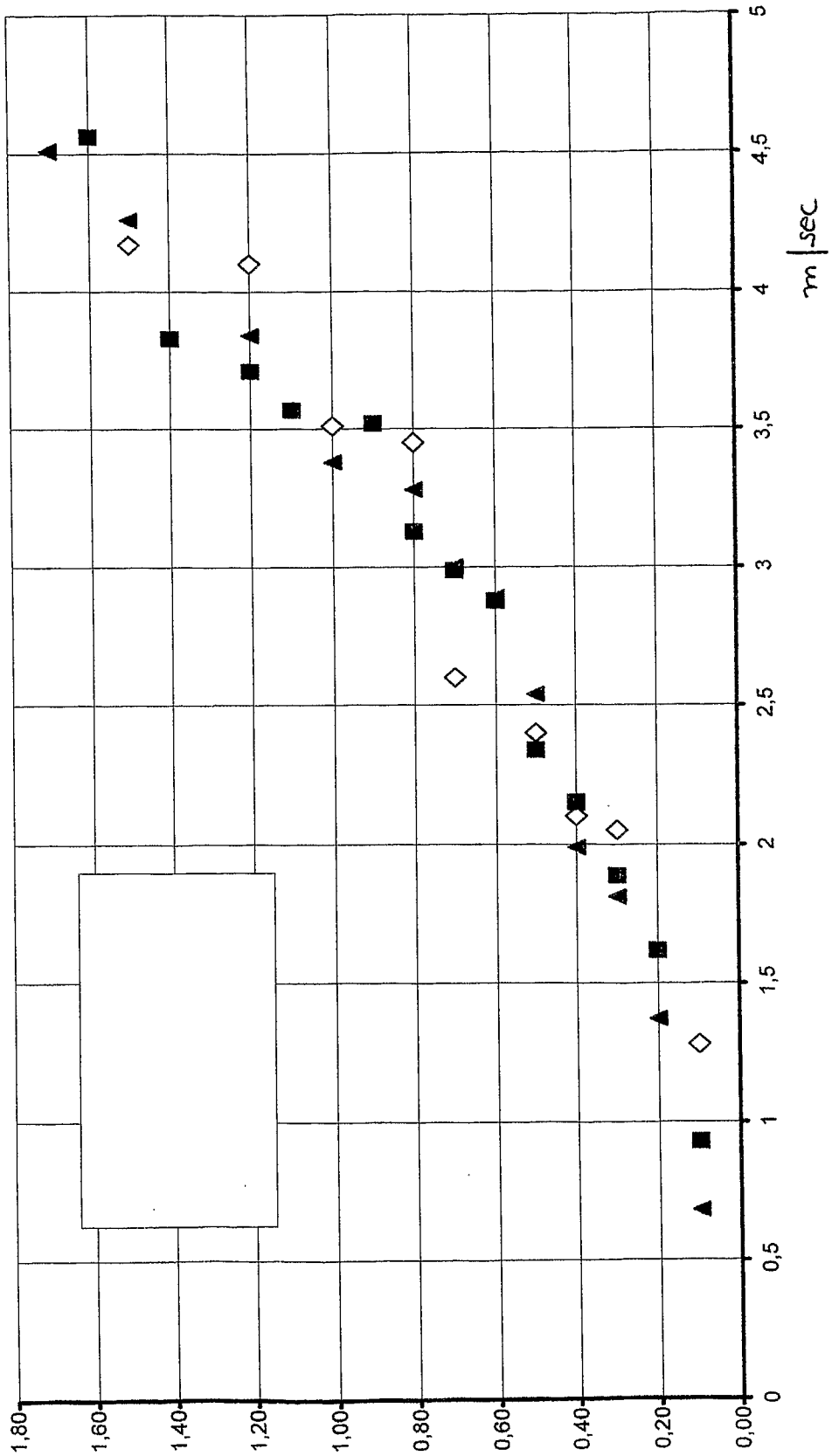

(a)
(b)
(c)
(d)
100,00
90,00
80,00
70,00
60,00
50,00
40,00
30,00
20,00
10,00
0,00
%
0
5
10
15
20
25
30
(h)

Figure 3 :


1,80
1,60
1,40
1,20
1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
0
0,5
1
1,5
2
2,5
3
3,5
4
4,5
5
m/sec