



Thèse de doctorat pour obtenir le grade de
Docteur de L'Université de Strasbourg

présentée par

Adrien DENEUVE

Synthèse et caractérisations de supports de catalyseurs
nano-macro à base de carbone et carbure de silicium.
Application à l'oxydation catalytique du sulfure
d'hydrogène en soufre élémentaire.

Soutenue publiquement le 1er Octobre 2010 devant la commission :

Dr Cuong PHAM-HUU	Directeur de thèse
Pr. Magnus RONNING	Rapporteur externe
Pr. Pascal GRANGER	Rapporteur externe
Pr. Sylvie BEGIN-COLIN	Examineur
Dr. Charlotte PHAM	Examineur
Dr. François LUCK	Examineur
Dr. Dominique BEGIN	Membre invité

Ecole doctorale : ED222 Sciences Chimiques

Ce travail de thèse a été effectué à l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, au sein du Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, sous la direction du Docteur Cuong Pham-Huu, Directeur de Recherche au CNRS.

Je remercie Cuong de m'avoir offert l'opportunité d'effectuer cette thèse au sein du laboratoire, et également pour la liberté d'action et les bons conseils dont j'ai pu bénéficier au cours de ces années.

Je tiens ensuite à remercier Dominique pour sa disponibilité.

Je remercie également tous les membres du jury, le professeur Sylvie BEGIN, de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, le docteur Charlotte PHAM de la société Sicat, le professeur Magnus RONNING, du Norwegian University of Science and Technology (NTNU) de Trondheim (Norvège), le professeur Pascal GRANGER de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, et le docteur François LUCK de la société Total.

Et par la même occasion les partenaires industriels : les sociétés Total et SiCat.

Un large merci à tous les personnes que j'ai côtoyées au cours de cette thèse et qui ont contribué de près ou de loin à sa réalisation.

Enfin, je remercie Ovidiu Ersen et Ileana Florea pour leur contribution en tomographie 3D.

TABLE DES MATIERES

Chapitre I. Introduction générale et état de l'art	6
I.1. Les matériaux carbonés comme support de catalyseurs	8
I.1.1. Le charbon actif	8
I.1.2. Le feutre de carbone	12
I.1.3. Les nanofilaments carbonés	16
I.1.4. Le buckypaper (BP)	21
I.2. Les matériaux céramiques comme support de catalyseurs	26
I.2.1. Une céramique traditionnelle: l'alumine	26
I.2.2. Le carbure de silicium	28
I.2.3. Les nanofilaments de SiC	32
I.3. Les matériaux composites nano-macro	35
I.4. Application des supports présentés en catalyse hétérogène : oxydation catalytique de l'H ₂ S en soufre élémentaire	38
I.4.1. Introduction à la catalyse	38
I.4.2. L'oxydation catalytique de l'H ₂ S en soufre élémentaire	41
I.5. Objectifs du travail de thèse	42
 Chapitre II. Développement d'un support de catalyseurs nano-carboné. Application pour l'oxydation de l'H ₂ S en soufre	 54
II. Publication: Bucky paper with improved mechanical stability made from vertically-aligned carbon nanotubes for desulfurization process	55
Résumé	55
II.1. Introduction	59
II.2. Experimental section	60
II.2.1. Vertically-aligned carbon nanotubes (VA-CNTs) synthesis	60
II.2.2. Fe ₂ O ₃ -based catalyst preparation	61
II.2.3. Characterisation techniques	61
II.2.4. Catalytic selective oxidation of H ₂ S into elemental sulphur.	62
II.3. Results and discussion	63
II.3.1. Vertically-aligned carbon nanotubes and bucky paper characteristics.	63
II.3.2. Fe ₂ O ₃ /BP characteristics.	70
II.3.3. Catalytic desulfurization performance.	71
II.4. Conclusion	75

References	77
------------	----

Chapitre III. Développement d'un support de SiC. Application pour l'oxydation de l'H ₂ S en soufre et étude de la résistance à l'oxydation.	81
--	----

III.1. Publication: Silicon carbide support with tailored porosity for selective oxidation of H ₂ S into elemental sulphur	82
---	----

Résumé	82
--------	----

III.1.1. Introduction	88
-----------------------	----

III.1.2. Experimental Part	89
----------------------------	----

III.1.2.1. Catalyst preparation	89
---------------------------------	----

III.1.2.2. Characterization techniques	90
--	----

III.1.2.3. Selective Oxidation of H ₂ S	91
--	----

III.1.3. Results and Discussion	92
---------------------------------	----

III.1.3.1. Catalysts characterisation	92
---------------------------------------	----

III.1.3.1.1. Supports	92
-----------------------	----

III.1.3.1.2. Catalysts	95
------------------------	----

III.1.3.2. Catalytic tests	97
----------------------------	----

III.1.3.2.1. Performances	97
---------------------------	----

III.1.3.2.2. Deactivation	99
---------------------------	----

III.1.3.2.3. Catalysts after test	100
-----------------------------------	-----

III.1.4. Conclusions	102
----------------------	-----

References	104
------------	-----

III. 2. Etude de la résistance à l'oxydation du SiC	108
---	-----

Summary	108
---------	-----

III.2.1. Objectifs	111
--------------------	-----

III.2.2. Description des catalyseurs frais et techniques de caractérisation	112
---	-----

III.2.3. Plan d'expérience : Statistica	114
---	-----

III.2.4. Cinétique d'oxydation	116
--------------------------------	-----

III.2.5. Calcul de l'épaisseur de la couche de silice théorique et de l'énergie d'activation	119
--	-----

III.2.6. Influence des concentrations d'O ₂ et H ₂ O	123
--	-----

III.2.7. Vieillessement des supports et des catalyseurs	125
---	-----

III.2.8. Conclusion	128
---------------------	-----

Références	129
------------	-----

Chapitre IV. Développement d'un nouveau support composite aux propriétés nano et macroscopiques	130
IV.1. Synthèse des composites : nanofibres de carbone sur feutre de carbone	131
Summary	131
IV.1.1. Paramètres de la synthèse	135
IV.1.2. Procédure expérimentale	139
IV.1.3. Mécanisme de croissance	140
IV.1.4. Caractérisations	142
IV.1.5. Conclusion	146
Références	147
IV.2. Publication: Catalytic growth of silicon carbide composite with nanoscopic properties and enhanced oxidative resistance as catalyst support	149
Résumé	149
IV.2.1. Introduction	154
IV.2.2. Experimental	155
IV.2.2.1. Raw SiC material synthesis	155
IV.2.2.2. CNF/SiC material synthesis via catalytic route	156
IV.2.2.3. SiC-NF/SiC material synthesis	156
IV.2.2.4. Evaluation of the mechanical anchorage	156
IV.2.2.5. Characterization techniques	157
IV.2.3. Results and discussion	158
IV.2.3.1. Structural characterization of the samples	158
IV.2.3.2. Oxidative resistance of the samples	164
IV.2.3.3. Increase of the oxidative resistance by self-oxidation inhibition	171
IV.2.4. Conclusion	176
References	178
Chapitre V. Conclusion générale et perspectives	182
V.1. Conclusion générale	183
V.2. Perspectives	186
Annexe	188

Chapitre I. Introduction générale et état de l'art

Les **matériaux** employés en tant que supports de catalyseurs en **catalyse hétérogène** sont constitués de **matériaux carbonés** (charbon actif, nanotubes et nanofibres de carbone...), d'un grand nombre de **matériaux céramiques** (cérine, zircone, alumine, silice, oxyde de titane, pérovskite, carbure de silicium...) mais également de **matériaux composites** comportant une matrice hôte à laquelle on associe des **nanosstructures**. L'intérêt de ce travail de développement de supports de catalyseurs est de promouvoir un nouveau type de support à base de carbure de silicium, de nanofilaments de carbone ou encore de composites, par rapport à des supports traditionnels tels que le charbon actif et l'alumine. En effet, en dépit de l'impact économique prépondérant de la catalyse sur le développement économique et environnemental des pays industrialisés, très peu de nouveaux matériaux ont vu le jour dans ce domaine. A l'heure actuelle, les supports les plus utilisés dans les unités industrielles sont encore principalement constitués par des extrudés d'alumine, de silice, de charbon actif ou de zéolites. Les matériaux mésoporeux, comme les zéolites MCM et SBA-15 plus récemment développés, ainsi que les nanotubes et nanofibres de carbone n'ont pas encore été introduits dans les procédés industriels. Pour pouvoir en faire des matériaux susceptibles d'être utilisés comme supports dans la catalyse, ceux-ci doivent remplir un certain nombre de critères et faire leurs preuves expérimentalement. La catalyse hétérogène emploie un grand nombre de solides avec des formes et dimensions diverses, telles que des poudres, des extrudés de morphologie diverses, ou encore des mousses alvéolaires de taille et caractéristiques ajustables en fonction de l'application et du réacteur employé. Les réactions catalytiques étant liées à des phénomènes de surface, il est nécessaire d'avoir un grand nombre de sites catalytiques par unité de surface du catalyseur et que ces sites soient facilement **accessibles** aux réactifs pour obtenir un maximum de réactivité. De ce fait, le catalyseur (en particulier le support) doit offrir une grande surface par unité de masse, c'est-à-dire une **grande surface spécifique** de manière à disperser au mieux la phase active et ainsi multiplier le nombre de particules de phase active. En plus de la **dispersion de la phase active**, la taille des particules de cette phase active obtenue doit être relativement faible (de l'ordre de quelques nanomètres) afin d'obtenir un rapport surface/volume élevé ce qui augmente le nombre de sites catalytiques. L'interaction entre le support et la phase active doit être la plus forte possible afin de stabiliser les nanoparticules à la surface et éviter le relargage de celles-ci dans le réacteur catalytique dans le cas des procédés en phase liquide, ou le frittage qui entraîne une diminution du nombre de sites actifs dans le cas des procédés à haute température ou de réactions fortement exothermiques. Par ailleurs, le support doit avoir une bonne **inertie chimique** vis-à-vis des réactifs et des produits pour éviter des réactions parasites et une

modification du support (sulfatation de l'alumine en présence d' H_2S et d' O_2 par exemple) ou un empoisonnement de la phase active. Le matériau qui constitue le support doit également posséder une forte **résistance mécanique** afin de pouvoir être manipulé aisément lors du chargement et du déchargement d'un réacteur et ne pas engendrer des poussières pouvant être à l'origine de pertes de charges gênantes. Le support doit également résister à des températures de réaction parfois élevées, et une **conductivité thermique** élevée sera appréciée dans le cadre de réactions exothermiques (comme l'oxydation de l' H_2S en soufre élémentaire) où le dégagement de chaleur dû à la réaction peut conduire à la formation de points chauds. Ces points chauds peuvent effectivement induire une baisse de la sélectivité de la réaction en favorisant les réactions secondaires. De plus, ils peuvent provoquer le frittage du support et de la phase active ou une modification de la nature de la phase active ce qui peut occasionner une perte d'activité catalytique ou l'apparition des produits non désirables.

I.1. Les matériaux carbonés comme support de catalyseurs

I.1.1. Le charbon actif

Historiquement, l'**adsorption sur les charbons poreux** (ancêtre du charbon actif) a été décrite en 1550 avant Jésus-Christ sur un ancien papyrus égyptien et plus tard par Hippocrate et Pline l'Ancien, principalement pour des fins médicales. Au 18^e siècle, les charbons fabriqués à partir de sang, de bois et d'animaux étaient utilisés pour la purification des liquides. Tous ces matériaux, qui peuvent être considérés comme précurseurs du charbon actif, étaient seulement disponibles en poudre. La méthode d'utilisation typique était le travail par "batch", où une quantité mesurée de charbon et de liquide à traiter étaient mélangés. Après un certain temps de contact, ce mélange était séparé par filtration ou sédimentation. Au début du 19^e siècle, la capacité de décoloration des os calcinés a été découverte et rapidement mise en application dans l'industrie du raffinage du sucre en Angleterre. Ce produit calciné provenant de la pyrolyse d'os était disponible sous forme de grains qui permettait son utilisation en colonne, par percolation de la solution à traiter à travers le lit de ce qu'on appelait « noir animal ». Cependant, la calcination des os produit principalement du phosphate de calcium et un petit pourcentage de carbone, ce qui limita son utilisation au raffinage du sucre. Au début du 20^e siècle, les premiers procédés industriels pour fabriquer des charbons actifs aux propriétés bien définies, ont été développés. Cependant, l'activation à la vapeur (V. Ostreijko, 1900-1901) et les processus d'activation chimique (Bayer, 1915) ne pouvaient à

cette époque produire que du charbon actif en poudre. Pendant la Première Guerre Mondiale, l'activation à la vapeur des coquilles de noix de coco a été développée aux Etats-Unis pour une utilisation dans les masques à gaz. Ce type de charbon actif a la capacité de développer une microporosité importante qui convient particulièrement aux applications en phase gazeuse. Après la Seconde Guerre Mondiale, des sociétés américaines sont parvenues à développer des charbons actifs agglomérés en grain à base de houille avec une structure macroscopique et une bonne résistance mécanique. Cette combinaison a permis d'imposer le charbon actif dans les procédés de filtration/adsorption et aussi comme support dans la catalyse hétérogène.

Le charbon actif (CA), également appelé "charbon activé" (*activated charcoal* en anglais), est ainsi essentiellement constitué de matière carbonée à **structure microporeuse** présentant une **très grande surface spécifique** de l'ordre de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, pouvant presque atteindre $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ par activation chimique [1, 2], qui lui confère un **fort pouvoir adsorbant**. De ce fait, il est employé comme absorbant dans le traitement des gaz toxiques (composés organiques volatils [3, 4], composés soufrés [5, 6]) provenant d'activités industrielles, ou de métaux lourds tels quel le mercure [7, 8], le plomb, l'arsenic, le cadmium, le cuivre [9-11] dans la purification de l'eau. Comme indiqué précédemment, il peut provenir de sources de carbone très variées allant de résidus ou dérivés pétroliers (polymères) aux végétaux en passant par la houille. Il peut être produit notamment à partir de toute matière organique végétale riche en carbone (bois, écorces, pâte de bois, coques de noix de coco, coques de cacahuètes, noyaux d'olives, de pêches ou d'abricots) et est ainsi produit dans pratiquement tous les pays du monde à l'heure actuelle.

La **synthèse** de ces charbons actifs, obtenus à partir de nombreuses sources de carbone [12-15], peut être menée à bien par deux voies distinctes :

- une voie d'**activation physique** en deux étapes avec :
 - o une première étape de carbonisation (ou pyrolyse) à 700°C sous atmosphère inerte afin de ne conserver que le carbone présent dans le précurseur
 - o une deuxième étape d'activation effectuée à $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ sous flux de vapeur d'eau (ou CO_2), injectés sous pression (procédé d'oxydation contrôlée), qui va donner naissance à la microporosité, augmentant de façon très importante sa surface spécifique et son pouvoir d'adsorption.
- une voie d'**activation chimique** par de l'acide phosphorique (ou de la soude) entre 400°C et 500°C .

Les charbons actifs ainsi obtenus sont d'une grande pureté chimique. Le diamètre des pores finaux dépend de celui des pores existant dans la matière première utilisée. A titre d'exemple, les coques de noix de coco et les bois très denses donnent plutôt des micropores (< 2 nm), les autres bois donnent plutôt des mésopores (entre 2 et 50 nm) ou des macropores (> 50 nm). De plus, le type de porosité engendré dépend fortement des paramètres de l'activation et de la composition chimique du précurseur carboné. Tous ces paramètres conditionnent ensuite la capacité d'adsorption du CA synthétisé.

Le charbon actif est très communément employé dans le domaine de la catalyse hétérogène grâce à sa grande surface spécifique et au fait qu'il puisse agir directement en tant que **catalyseur**. Il est particulièrement employé sous forme d'extrudés ([Figure 1](#)) ou de granulés dans le traitement des gaz soufrés. On le trouve également sous forme de poudre et il peut donc être employé dans de nombreux types de réacteurs catalytiques.



Figure 1. Image optique d'extrudés de charbon actif

C'est un matériau à structure poreuse possédant des feuillets aromatiques incomplets qui lui confèrent des états de valence insaturés ainsi que des électrons célibataires. Ces propriétés électroniques vont influencer sur la capacité d'adsorption du charbon actif [16]. On peut également faire varier la quantité d'oxygène présent en surface du matériau, ce qui a une grande influence sur le caractère oxydant de la surface vis-à-vis des réactifs [17, 18]. Il peut donc agir soit en tant qu'adsorbant [5, 19], soit en tant que catalyseur [20]. Sa grande surface

spécifique et sa microporosité offrent respectivement de nombreux sites actifs pour la réaction catalytique et un grand volume de stockage. Bien que l'adsorption ait principalement lieu au niveau des micropores, les mésopores et les macropores peuvent servir de conduits de transport des réactifs et des produits de la réaction à travers le lit catalytique. De plus, le catalyseur supporté sur CA usagé peut être régénéré par traitement à l'eau liquide ou sous forme de vapeur, ainsi que par traitement thermique à température modérée [21] et/ou sous atmosphère contrôlée [22]. Suite à la régénération thermique sous air à 300°C d'un charbon actif issu de noix de coco, on observe que les changements observés au niveau de la capacité d'adsorption sont liés aux modifications de la composition chimique de la surface [19]. Le traitement thermique permet l'élimination des composés soufrés (SO_2 , H_2S , soufre) et la structure poreuse est conservée à 100%. Cependant la capacité d'adsorption du charbon actif n'est régénérée qu'à hauteur de 30% du fait de la modification chimique de la surface. Il peut également être activé par traitement à l'acide (nitrique) afin de greffer des groupements acides sur sa surface [22], ou imprégné de composés azotés [1], d'hétéroatomes, de métaux ou d'oxydes métalliques [23].

Le CA peut être également utilisé comme **support de catalyseur**. Par exemple, dans le cas de l'élimination de l'arsenic présent dans l'eau polluée [24, 25], un dépôt d'oxyde de fer sur le support de charbon actif peut s'avérer nécessaire si le contenu de fer présent dans le support de CA de départ est insuffisant [26]. Sa composition chimique offre un large panel permettant de réaliser un catalyseur sur-mesure en fonction des propriétés requises en terme d'acidobasicité ou d'hydrophobicité-hydrophilicité de la surface. La **dispersion d'une phase active** à faible charge (< 5 % en masse) est facilitée sur ce type de support microporeux car le précurseur, souvent une solution liquide d'imprégnation, pénètre aisément dans les pores. Au final, le précurseur laisse place à un dépôt de nanoparticules dont la taille est proche de celles des micropores et répartie sur toute la surface du support [26]. Ceci représente un avantage certain en faveur du charbon actif pour la catalyse, dans le sens où un grand nombre de nanoparticules de petite taille bien dispersées offrent une grande quantité de sites actifs aux réactifs. L'**accessibilité de la phase active** vis à vis des réactifs est quant à elle conditionnée par la présence de mésopores et macropores qui permettent la circulation des réactifs et des produits au niveau du lit catalytique. Un autre aspect important concerne la faible propension du CA à former du coke comparé aux supports d'alumine et de silice [16]. A titre d'exemple, les réactions parasites se produisant durant l'hydrodésulfuration du thiophène ont été étudiées et on observe qu'elles conduisent au craquage des hydrocarbures et au dépôt de coke à la surface du catalyseur [27, 28]. On observe que la quantité de coke déposée sur le support

carboné est bien inférieure à celle déposée sur de l'alumine [16, 29] dans les mêmes conditions réactionnelles, et indépendamment de la charge de phase active métallique. Ceci s'explique par le fait que la surface du charbon actif est **inerte chimiquement**, car les liaisons carbone-carbone qui constituent le matériau sont très fortes et donc peu réactives. La surface du CA est aussi nettement moins acide que la surface de l'alumine. Toutefois, la **tenue mécanique** du charbon actif semble insuffisante à une utilisation dans des réacteurs catalytiques car il entraîne la formation de poussières. Sa **conductivité thermique** est relativement faible (de l'ordre de 0,15 à 0,30 W.m⁻¹.K⁻¹ et jusqu'à 3,6 W.m⁻¹.K⁻¹ avec adjonction de 40 % en masse de graphite [30]) et ne peut empêcher l'apparition de points chauds dans le lit catalytique. De plus, la résistance à l'oxydation du CA qui varie avec la quantité d'oxygène de surface [31] reste également faible. Les risques encourus sont liés à l'exothermicité de la réaction, et à la présence d'oxydants, qui peuvent conduire à la destruction du support (par combustion) ou pire, à un emballement thermique préjudiciable à la sécurisation de l'installation et aussi à la sélectivité de la réaction. En effet, l'oxydation démarre vers 220°C et le charbon actif s'auto-enflamme autour de 400°C [5, 32]. L'énergie d'activation liée à l'oxydation du CA peut cependant faire l'objet d'une augmentation par imprégnation d'un retardateur d'oxydation. En effet, dans la même optique, l'influence du contenu minéral, de la porosité et de la structure du CA a été examinée [31]. Plus la quantité d'oxygène de surface est grande, plus la température d'oxydation est abaissée, et on observe la même tendance pour un minéral comme le potassium présent quant à lui au cœur du CA. Une graphitisation du CA permet d'augmenter sa résistance vis-à-vis de l'oxydation mais ce traitement entraîne une perte de la surface spécifique du support. En résumé, le charbon actif possède les propriétés suivantes :

1. une structure carbonée résistante aux acides et aux bases
2. une structure stable à haute température (1000 K) sous atmosphère non oxydante
3. une structure poreuse principalement microporeuse réalisée sur mesure mais qui peut se révéler être un facteur limitatif en catalyse
4. une large gamme de forme macroscopique (extrudés, granulés, tissus, fibres...)
5. une surface hydrophobe mais modifiable jusqu'à la rendre hydrophile
6. la récupération d'une phase active onéreuse par combustion du support
7. un coût faible par rapport aux supports d'alumine ou de silice

I.1.2. Le feutre de carbone

En raison de leur excellente tenue à haute température, les feutres de carbone sont principalement utilisés comme isolants thermiques dans les applications à température élevée. Les feutres de carbone sont des matériaux tridimensionnels, souples et poreux, constitués de **microfibres de carbone** sans rajout de matière dans les interstices. Ils possèdent l'aspect d'une éponge comme le montre le **Figure 2**.

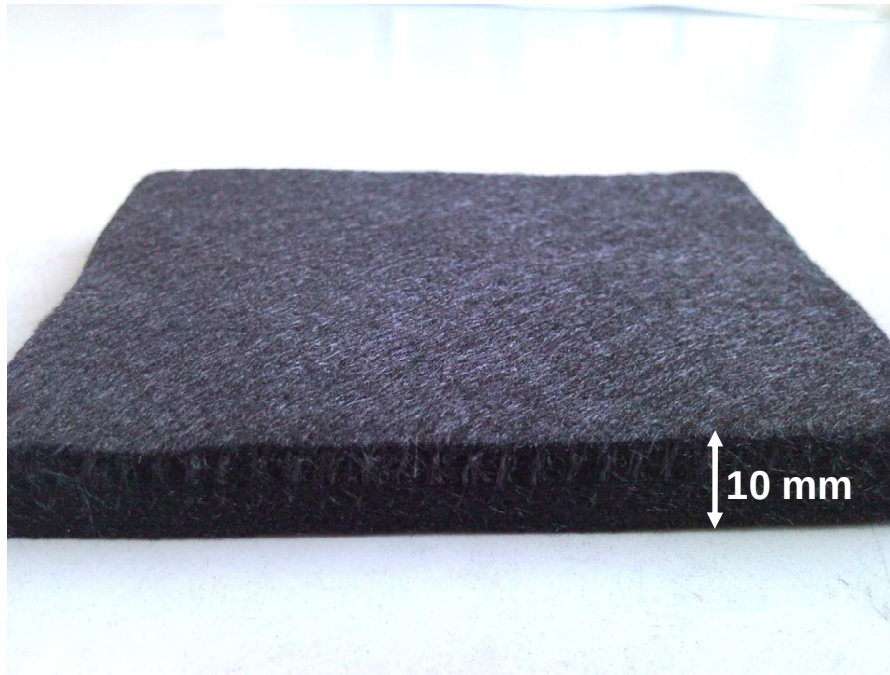


Figure 2. Image optique de feutre de carbone (épaisseur = 1 cm)

La **synthèse** des feutres de carbone s'effectue en partant d'un matériau qualifié de carboné (polymères par exemple), car riche en élément carbone, et susceptible de s'enrichir encore, par perte des éléments allogènes au cours d'un processus de décomposition thermique appelé carbonisation ou pyrolyse à l'instar des charbons actifs. Le matériau carboné est au départ plus ou moins compact. Pour arriver au feutre, le matériau doit subir un filage, nommé parfois filature, qui le transforme en fil. Le fil est par la suite transformé en feutre, par une opération de texturation, qu'on peut réaliser par nappage, tissage, tressage, aiguilletage, etc. En général, ce n'est pas un fil continu qui sert à obtenir le feutre, mais des segments de fil qu'on appelle fibres.

C'est l'ensemble de ces caractéristiques qui confère aux feutres de carbone leur statut bien particulier parmi les **isolants thermiques**. En effet, si d'autres matériaux en carbone résistent

aussi bien que le feutre à l'agression des fluides réducteurs ou aux hautes températures, les qualités d'isolant thermique et/ou les caractéristiques mécaniques de résistance à la flexion et à la compression, qui permettraient de former des couches isolantes adaptées à des besoins industriels spécifiques, sont plus rarement réunies dans le même matériau carboné. Une propriété rend le feutre de carbone unique parmi les isolants élastiques "haute température" : l'**anisotropie de sa conductivité thermique**. En effet, le feutre est très isolant dans une direction normale à la surface de la fibre, mais est un bon conducteur dans un plan parallèle à la surface de la fibre. Ainsi, on assure à la fois une bonne isolation entre les milieux ambiant et intérieur ainsi qu'une homogénéisation des températures tangentiellement à la surface de la fibre [33]. Il est beaucoup utilisé comme matériau isolant dans les fours sous vide, dans les fours sous atmosphère inerte et aussi dans les fours de traitement thermique, de frittage et de croissance cristalline du silicium dans lesquels les températures dépassent 3000°C.

On peut également mentionner l'emploi de feutre de carbone pour des processus de **filtration**. Il s'agit du feutre de carbone filtrant électro-actif. Ce simple feutre de filtration est recouvert d'un revêtement de 20 à 50 nm de matériaux moléculaires actifs pouvant capter les métaux lourds dans l'eau. L'application d'une tension électrique permet de libérer les polluants de façon contrôlée pour la récupération des polluants et la régénération du filtre.

Des applications dans le domaine **mécanique** en tant que matériau de renfort dans la fabrication de composites à haute tenue mécanique sont également rapportées. Des composites à base de feutre de carbone présentant une tenue mécanique élevée et de faibles masses volumiques peuvent être élaborés par densification SPS (Spark Plasma Sintering) [34]. Ces composites sont réalisés en deux étapes : un précurseur C/C est synthétisé par croissance catalytique (CVD = Chemical Vapor Deposition) de nanofibres de carbone (NFC) sur une préforme de carbone (feutre de carbone), puis le composite obtenu est soumis à un traitement de densification par SPS (frittage à 1750°C sous pression de plusieurs dizaines de kN). La réaction CVD utilise des nanoparticules de métaux de transition comme catalyseurs et de l'éthane comme source de carbone. Cette voie de synthèse permet de conserver la mise en forme macroscopique et de rigidifier la structure du précurseur par le biais des nombreuses jonctions créées pendant la formation des NFC. Une préforme composite C/C est ainsi obtenue et découpée en pastilles pour subir le traitement SPS. Le frittage peut être précédé d'une étape d'infiltration de résine phénolique afin de réaliser des composites C/C/C : cette étape permet de densifier les composites en adjoignant une matrice de carbone par la décomposition de la résine, ce qui favorise la cohésion de l'ensemble. La présence d'éléments de taille nanoscopique permet d'un côté d'améliorer la résistance mécanique en augmentant le

transfert de charge, et d'un autre côté de faciliter le frittage et l'infiltration de la résine dans le composite. A noter que les composites C/C/C, cités précédemment, peuvent être obtenus également de manière plus classique avec une simple pyrolyse de la résine infiltré dans le composite feutre/NFC [35].

Le caractère d'isolant thermique du feutre de carbone ne le prédispose pas *a priori* à une application en **catalyse** dans le cadre de réactions exothermiques où il faut évacuer la chaleur de la réaction sous peine de perdre de la sélectivité. Toutefois, sa facilité de **mise en forme** par simple découpe et sa **structure filamenteuse** en fait un support de catalyseur intéressant qui engendre peu ou pas de perte de charge dans un réacteur. De plus la surface carbonée, décorée ou non par des fonctions oxygénées, est propice au dépôt d'une phase active avec une bonne **dispersion** malgré une **surface spécifique** faible de l'ordre de $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Le procédé de mise en œuvre du feutre sous forme de fibre lui confère une morphologie lisse en surface comme le montre la **Figure 3**, mais un traitement de surface peut permettre de fonctionnaliser [36] celle-ci afin de déposer une phase active de manière bien dispersée.

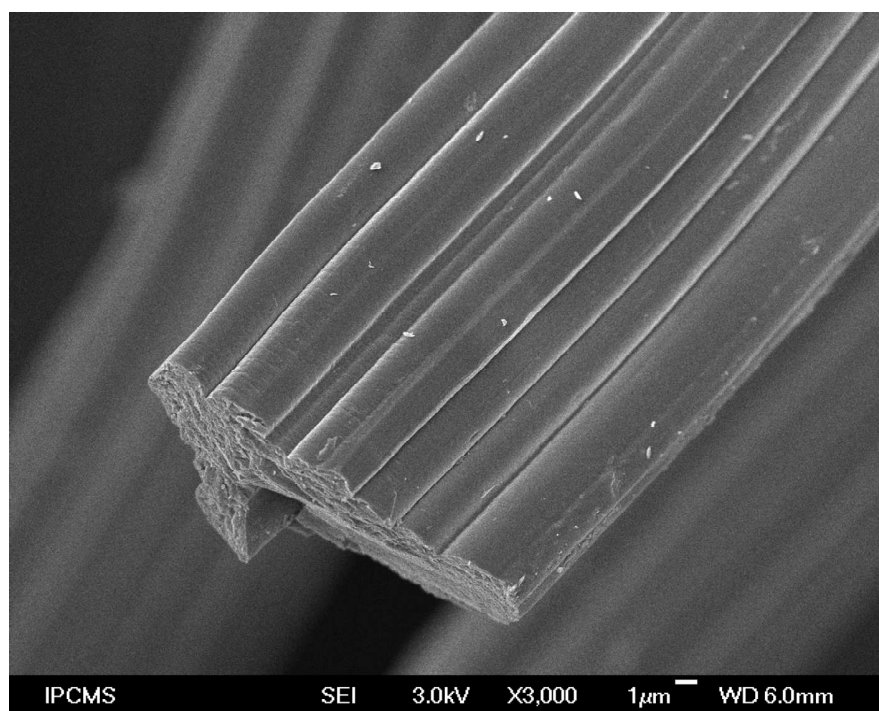


Figure 3. Image MEB (Microscope Electronique à Balayage) d'un filament de feutre de carbone de taille micrométrique présentant une surface lisse en accord avec une très faible surface spécifique ($1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

De plus, l'**accessibilité des sites actifs** pour les réactifs est largement facilitée par la structure en filaments espacés (93% de vide) du feutre. Ce type de support, qui apparaît sous forme d'éponge, est très pratique d'utilisation car on peut modeler sa forme macroscopique par simple découpe en fonction des dimensions du réacteur utilisé. Il est relativement flexible du fait de sa structure en forme de filaments, et sa **tenue mécanique** est maintenue au contact des milieux agressifs (acides, basiques, corrosifs). Cette propriété est particulièrement recherchée pour un support spécialement lors des opérations de récupération de la phase active et du support en fin de vie du catalyseur. Le feutre de carbone est également reconnu pour son **inertie chimique** provenant des fortes liaisons carbone-carbone dont il est constitué et qui lui confère une excellente stabilité sous flux réactionnel (en milieu réducteur non oxydant), en particulier sous forme graphitée. Il n'y a donc pas d'interaction entre le support et les réactifs, et ceci empêche l'apparition de réaction parasite vis-à-vis de la réaction principale étudiée. Les composites feutre/NFC peuvent aussi être employés en tant que support de catalyseur [37] afin d'augmenter la surface spécifique du support et d'offrir potentiellement une plus grande densité de sites actifs.

I.1.3. Les nanofilaments carbonés

Les nanofilaments de carbone (nanotubes et nanofibres) non supportés sont, quant à eux, des supports prometteurs aux propriétés spécifiques offrant une alternative aux supports macroscopiques traditionnellement utilisés à ce jour en catalyse hétérogène. Les nanomatériaux carbonés tels que les nanotubes et les nanofibres ont fait leur apparition à la fin du 20^e siècle. Depuis la **découverte des nanotubes de carbone** par Iijima en 1991 [38], l'intérêt pour les nanomatériaux carbonés, comme les nanotubes (NTC) et les nanofibres de carbone (NFC) n'a cessé de croître, et a engendré nombre de recherches dans le monde entier [39-41].

En effet, ces assemblages infiniment petits d'atomes de carbone (de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres) possèdent des **propriétés physico-chimiques remarquables** (morphologie cylindrique, taille, nature covalente des liaisons chimiques qui leur donnent leur cohésion) et inaccessibles à une échelle macroscopique ou même microscopique. Les nanomatériaux carbonés possèdent en plus, à cause de leur taille nanoscopique, une grande surface externe permettant de réduire d'une manière significative les problèmes de diffusion.

Ils sont également de très bons conducteurs thermiques et restent inertes vis-à-vis des solutions agressives, eg. acide et basique.

Les **nanotubes de carbone** sont constitués d'une ou plusieurs feuilles de graphite enroulées sur elles-mêmes, de manière concentrique (**Figure 4**). En fonction du nombre de feuilles de graphite on désignera les nanotubes de carbone comme mono, double ou multi-parois (single-walled carbon nanotubes, double-walled carbon nanotubes, ou multi-walled carbon nanotubes). Les nanotubes de carbone peuvent être **synthétisés** de diverses manières : par arc électrique, par ablation laser ou encore par voie catalytique [42]. La voie catalytique est de loin la plus prometteuse car elle permet de synthétiser des nanotubes de carbone, en mode continu, avec une bonne sélectivité et un bon rendement et ceci à une température relativement basse, généralement inférieure à 1000°C. Il est en général possible de synthétiser sélectivement un type de tubes en choisissant le catalyseur adéquat ainsi que la nature de la phase gazeuse [43]. Resasco et coll. [43] ont réussi à synthétiser des nanotubes de carbone mono-paroi en utilisant un catalyseur dispersé à base d'alliage de Co-Mo tandis que les catalyseurs seuls, Fe, Co ou Mo, ne donnent naissance qu'aux nanotubes de carbone multi-parois. Néanmoins, la synthèse des nanotubes multi-parois est de loin la plus utilisée et la plus facile à mettre en œuvre et elle permet d'obtenir une pureté très élevée [44]. En général, la surface externe des nanotubes de carbone est constituée par les plans basaux de graphite de faible réactivité chimique (**Figure 4**). En outre, d'autres modes de synthèse comme la synthèse par sublimation de graphite, irradiation par micro-ondes de catalyseur de taille nanométrique sur une source de carbone solide [45] ou encore par Physical Vapor Deposition (PVD) « plasma » ont été également mises en œuvre.

Grâce à leurs propriétés remarquables, ils sont considérés comme des matériaux de choix en tant que support dans le domaine de la **catalyse hétérogène**. En catalyse, la taille nanométrique des nanofibres de carbone offre une surface de contact par unité de volume significative par rapport à des supports de structures plus classiques, tout en améliorant la diffusion des espèces chimiques au sein du lit catalytique. En effet, l'absence des pores en forme d'encrier permet de réduire les problèmes de diffusion de réactifs vers les sites actifs et l'évacuation des produits hors du lit catalytique réduisant ainsi les réactions secondaires néfastes.

En ce qui concerne les **nanofibres de carbone**, les observations au microscope électronique à transmission (MET) montrent que leur structure diffère radicalement des nanotubes, avec des empilements de plans de graphite possédant des formes variées de plaquettes (platelet), d'arêtes de poisson (fishbone), de rubans (ribbon), ou bien encore de coupes empilées

(stacked cup) [46]. Une illustration des différentes structures de nanofibres de carbone avec les plans de graphite prismatiques est présentée sur la **Figure 4**.

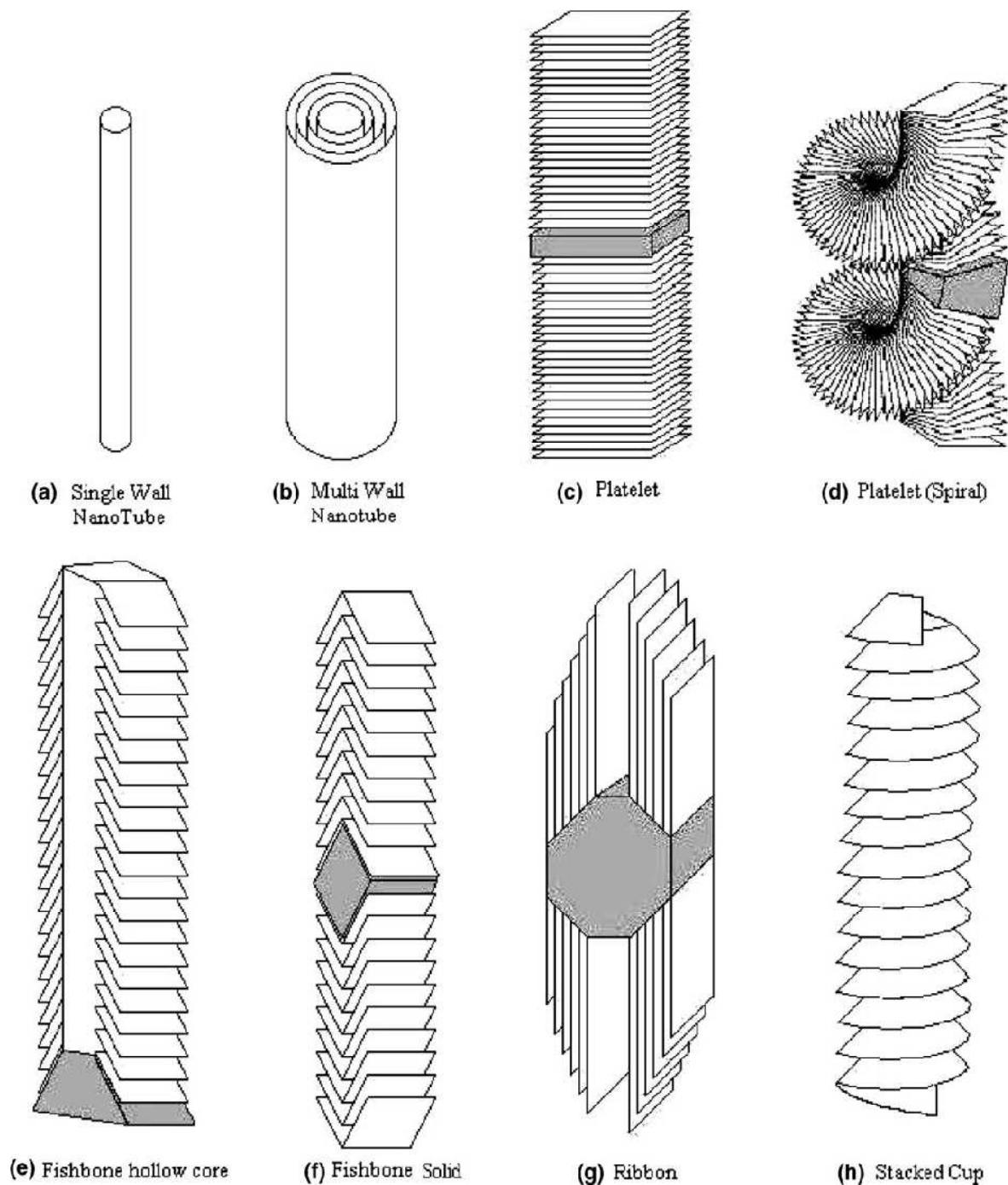


Figure 4. Représentation schématique de l'orientation des plans de graphite constituant les nanotubes et les nanofibres de carbone (figure tirée de l'article [46]).

Les nanofibres de carbone sont présentes depuis plusieurs décennies dans le domaine de la catalyse, comme étant des **poisons de catalyseurs** lors du procédé de reformage du gaz naturel [47] ou lors de la synthèse de Fischer-Tropsch [48], mais sans pour autant avoir suscité la curiosité des chercheurs. L'intérêt portant sur les nanofibres a été initié après la découverte de leurs homologues nanotubes en 1991. Depuis, la recherche sur ces matériaux a connu une forte impulsion, comme en témoigne le nombre d'articles dédiés à leurs synthèse et applications dans divers domaines [40, 46, 49-52]. Contrairement aux nanotubes qui peuvent être synthétisés par plusieurs voies, eg. arc électrique (voie physique) et voie catalytique, les nanofibres de carbone ne peuvent être **synthétisées que par la voie catalytique** en présence d'un catalyseur de croissance [53]. La méthode de synthèse des nanofibres est similaire à celle déjà décrite précédemment pour générer les nanotubes de carbone, à savoir, la présence d'une phase active de croissance dispersée en petites particules sur la surface d'un support (alumine, silice, NTC, etc) et les réactifs gazeux contenant du carbone (hydrocarbures, CO ou certains dérivés organiques contenant du carbone). Afin de récupérer les nanofilaments synthétisés, on procède à une opération supplémentaire d'élimination du support par dissolution du support (poudre) par trempage dans la soude dans le cas où l'on utilise un support d'alumine [54] à titre d'exemple. Malheureusement ces supports nanoscopiques, obtenus sous forme de poudres, posent des problèmes de manipulations du fait qu'ils sont très pulvérulents et que leur toxicité n'est pas clairement définie. Pour résoudre ce problème de manipulation, une mise en forme macroscopique des nanofilaments sous forme de buckypaper (papier buvard en français) peut être réalisée avec des nanotubes, ou sous forme de composite avec des nanofibres ou nanotubes sur un support hôte [55, 56].

Les nanofilaments de carbone possèdent une **grande surface spécifique** supérieure ou égale à de nombreux supports macroscopiques, qui en font d'intéressants candidats à une nouvelle génération de **catalyseurs**. Cette surface spécifique est très variable et dépend de la longueur, du diamètre, de la cristallinité (présence ou non de carbone amorphe en surface) et de la pureté des nanofilaments (présence ou non de nanoparticules de suies ou d'oignons) ainsi que de l'ouverture ou non du canal central pour les NTC. Elle peut être très basse avec seulement 20 m²/g pour des NTC provenant de synthèses à haute température comme pour ceux provenant d'Applied Science [57], mais vaut typiquement 100 à 200 m²/g pour des nanotubes de carbone synthétisés par CVD dans les dispositifs de laboratoire. Elle peut également atteindre des valeurs supérieures grâce à des traitements d'activation de la surface par l'hydroxyde de potassium [58]. Les NTC ayant le canal central ouvert, contenant des cassures ou des défauts de surface peuvent ainsi développer une surface spécifique pouvant atteindre

jusqu'à 800 m²/g [59] et même 1000 m²/g [60] s'ils se trouvent à l'état isolé et non pas regroupés en faisceaux. En ce qui concerne les NFC, on doit s'attendre à une large gamme de valeur de surface spécifique du fait de la diversité structurale des NFC avec les orientations variées des plans de graphite observées (et décrites précédemment). Les plus petites valeurs observées sont de l'ordre de 50 m²/g [61], et de nombreuses références font état de valeurs plus élevées de l'ordre de 150 m²/g sur des NFC à structure en arête de poisson [62] ou en plaquettes [63]. On atteint 350 m²/g pour des NFC obtenues par décomposition d'éthylène sur un catalyseur de nickel/cuivre [64], mais la plus grande valeur relevée provient de travaux sur des NFC synthétisées à partir de polyacrylonitrile activées par le chlorure de zinc qui approchent 1000 m²/g ou par l'hydroxyde de potassium qui atteignent 2400 m²/g avec la formation d'une microporosité très développée centrée autour de 0,7 nm [65]. Il semblerait que l'ouverture des plans de graphite soit également responsable de l'augmentation substantielle de cette surface spécifique par le biais de l'action de l'activateur qui rompt les liaisons carbone-carbone des plans de graphite [66] et provoque la rupture, l'expansion ou l'exfoliation des NFC [67]. Ces NFC à très haute surface spécifique sont donc utilisées pour l'étude du stockage de l'hydrogène où l'on a besoin simultanément d'une très grande surface spécifique et d'une microporosité avec un diamètre de pore moyen faible, typiquement inférieur à 1 nm.

La **dispersion de la phase active** nécessaire à la réaction catalytique est aisément obtenue sur les plans prismatiques de graphite des nanofibres [68] qui offrent la possibilité d'une forte interaction avec le précurseur de la phase active. Sur les nanotubes dont la surface est constituée de plans basaux de graphite, le dépôt s'oriente plutôt vers des particules dont la géométrie est typique d'une faible interaction entre la phase active et le support [69]. Néanmoins, elle peut être améliorée, si besoin, par fonctionnalisation de la surface des nanotubes avant dépôt de la phase active, et on peut ajouter que les NFC et NTC activés possédant une grande surface spécifique permettent une dispersion encore meilleure. Le dopage des NTC par des éléments tels que l'azote ou le bore permet également d'augmenter d'une manière significative la dispersion des particules de la phase active par rapport à ses homologues non dopés [70, 71]. Toujours-est-il que les sites actifs sont facilement **accessibles** pour les réactifs à la surface des nanofilaments du fait de l'absence de porosité et de la grande surface de contact ouverte qui est disponible aux réactifs. De plus, leur **inertie chimique** et leur **tenue mécanique** exceptionnelle leur confère la stabilité nécessaire à toute application catalytique. Pour finir, la **conductivité thermique** des nanofilaments dépend fortement de la structure des plans de graphite. Les nanotubes de carbone sont pressentis comme étant

d'excellents conducteurs thermiques dans la direction longitudinale du tube grâce à une propriété connue sous le nom de "conduction balistique". On s'attend à atteindre théoriquement (par simulation de dynamique moléculaire) jusqu'à $6600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [72] avec les NTC ce qui est largement supérieur aux $400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ du cuivre à température ambiante. La littérature fait état de mesures de conductivité thermique effectuées sur des suspensions colloïdales de NTC dans de l'eau [73, 74] avec des valeurs de l'ordre de $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante, ou bien sur des composites comportant des NTC, mais les travaux relatant des mesures effectuées directement sur des NTC sont plus rares du fait de la difficulté de mise en œuvre de telles mesures. En effet, pour mesurer la conductivité thermique d'un seul NTC, il faut réussir à en isoler un et à connecter ses deux extrémités à des électrodes. Les mesures de conductivité thermique sont très variables et on trouve des données concernant la conductivité axiale de NTC multiparois isolés allant de 300 à $3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante [75-77]. Les résultats varient aussi d'une manière significative en fonction des méthodes de mesure, du nombre de parois du NTC, de la longueur du NTC, de la densité de défauts structuraux du NTC, et également dans une moindre mesure en fonction de la chiralité dans le cas d'un NTC monoparoi. Ainsi un NTC isolé possède une conductivité thermique extrêmement élevée alors que des paquets ou des films de NTC conduisent nettement moins bien la chaleur [78], et que des structures 3D de NTC orientés aléatoirement ne conduisent pas mieux la chaleur qu'un vulgaire polymère [79] un peu de la même manière qu'un feutre de carbone, car la conductivité thermique dépend des jonctions entre les extrémités des NTC. Les données concernant la conductivité thermique des NFC sont quasi inexistantes car leur utilisation potentielle est moins prometteuse dans le domaine de la thermique.

I.1.4. Le buckypaper (BP)

Le **buckypaper** (BP) se présente comme un film ou membrane (**Figure 5**) constitué par un agrégat de NTC enchevêtrés dont l'épaisseur peut être ajustée d'une manière relativement fine en jouant sur la concentration ou sur le volume des solutions à filtrer.



Figure 5. Image optique de buckypaper de nanotubes de carbone

A l'origine, ceux-ci ont été confectionnés afin de pouvoir manipuler des nanotubes de carbone pulvérulents, puis ils ont été étudiés et développés pour des applications potentielles telles que filtre radio fréquence [80], muscle artificiel [81], cathode d'émission de champ [82], détecteur de contrainte [83], adsorbant de vapeurs organiques [84], stockage de l'hydrogène [85], retardateur de feu [86], matériau conducteur électrique [87], dispositif de filtration de gaz [88]. En effet, les exceptionnelles propriétés électroniques, optiques, mécaniques, poreuses, et thermiques des NTC sont susceptibles d'être transposées au buckypaper et lui conférer le même type de caractéristiques pourvu que la mise en forme macroscopique conserve **les propriétés des NTC** et soit en adéquation avec l'application considérée.

Actuellement, la méthode de **synthèse** la plus usitée est la filtration de suspensions de NTC [89, 90]. Cette méthode se décompose habituellement en quatre étapes :

1. la croissance des NTC
2. la dispersion des NTC bruts dans un solvant pour obtenir une suspension
3. la filtration de la suspension de NTC
4. l'élimination du solvant par séchage pour obtenir le BP final

Toutefois, les NTC bruts ont tendance à s'agglomérer au sein du solvant ce qui rend le buckypaper synthétisé cassant et susceptible de se craqueler lors du séchage [91]. Ainsi, afin d'obtenir un buckypaper avec de meilleures propriétés mécaniques, les NTC bruts peuvent être fonctionnalisés par traitement acide [92, 93], ou à l'aide de surfactants [94], ce qui permet de mieux les disperser dans la suspension. En effet, les méthodes de synthèse de films de nanotubes de carbone ont dans un premier temps fait appel à l'utilisation de surfactants comme le Triton X-100 et dodécylsulfate de sodium (dont les formules sont données dans la **Figure 6**) qui améliorent la dispersion des NTC en solution aqueuse.

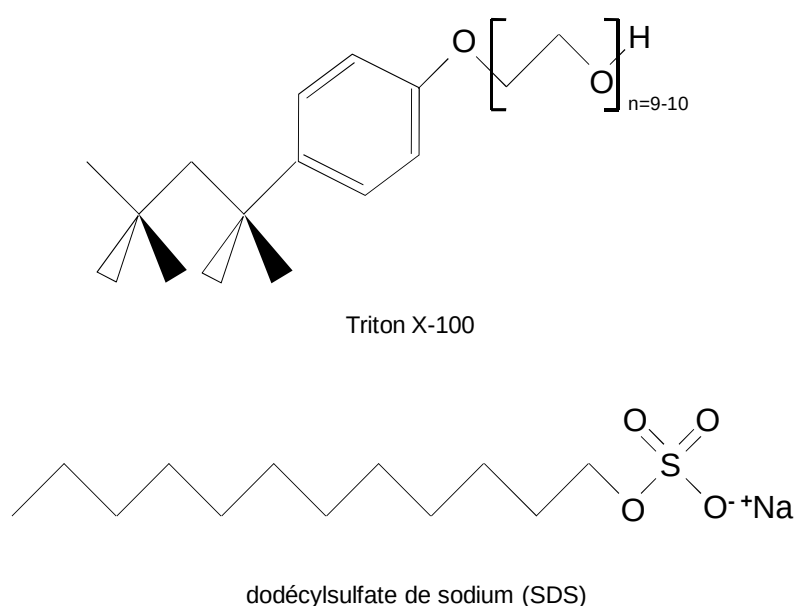


Figure 6. Formules chimiques des surfactants Triton X-100 et SDS

La suspension peut ensuite être filtrée par une membrane sous pression ou par aspiration pour former des films uniformes. Les interactions de type van der Waals entre la surface des NTC et le surfactant peuvent être suffisamment fortes pour que la totalité des molécules de surfactants ne soit pas éliminée du film après sa mise en forme. C'est pourquoi une étape de lavage du film après mise en forme s'avère nécessaire afin d'éliminer la totalité du surfactant. Mais dans le cas du lavage du Triton X par le méthanol, celui-ci s'est révélé être responsable de déformation et de craquèlement du film.

Afin de s'affranchir d'effets indésirables dus à la présence de surfactants au sein du film, on peut recourir à un procédé de synthèse alternatif par une méthode de pressage sur fritté [91]

("frit compression" en anglais) qui ne fait appel à aucun surfactant, ni à aucune modification de surface des NTC. Les dimensions du film peuvent être contrôlées par le diamètre de la seringue d'injection et par la quantité de NTC injectés sur le fritté. L'épaisseur des buckypapers ainsi synthétisés est bien supérieure à celle des BP provenant de méthodes à usage de surfactants avec des valeurs comprises entre 120 et 650 μm , et leur densité est accrue. Il est à noter que, malgré le manque de nomenclature concernant ces assemblages, on emploie communément l'appellation de buckydiscs (disques) si l'épaisseur du "films" dépasse 500 μm . Finalement, la méthode de pressage sur fritté permet une mise en forme rapide du buckypaper ou buckydisc avec récupération du solvant et un contrôle de la géométrie en 3D.

Toutefois, les propriétés du buckypaper ne sont jamais aussi bonnes que celles d'un NTC isolé. La raison principale avancée pour expliquer cela réside dans le fait que les NTC ne sont pas droits au sein du buckypaper. La courbure des NTC et leur agglomération peuvent diminuer de façon notable la résistance mécanique [95] et la conductivité thermique du buckypaper [96]. L'idéal serait d'avoir des NTC longs, droits et connectés entre eux. De plus, l'alignement des NTC dans le buckypaper améliore les conductivités thermique et électrique. Une autre méthode de synthèse de buckypaper de NTC alignés par un champ magnétique après synthèse et mise en suspension a également fait l'objet de recherches [97, 98]. Cependant l'alignement magnétique est limité et ne peut pas résoudre les problèmes de courbure et d'agglomération des NTC en particulier, et le champ magnétique élevé requis rend la méthode peu pratique.

Suite à tous les travaux précédemment cités, une méthode simple et efficace a donc vu le jour : la croissance de nanotubes de carbone alignés employée dans la synthèse de buckypaper par effet domino [99]. Dans ce procédé, on fait croître des "forêts" de nanotubes alignés multi-parois perpendiculairement à un substrat, et on oriente ensuite mécaniquement les NTC dans un plan horizontal. Ceci résulte en la formation de buckypaper de haute pureté sans avoir recours à aucune étape de purification ou traitement supplémentaire, et avec un réseau de NTC alignés selon une même direction. De plus, la résistance mécanique des buckypapers synthétisés avec des NTC alignés est améliorée du fait de la longueur des NTC (plus longs quand ils sont synthétisés alignés) et de la conservation des interactions créées in-situ entre tubes lors de la croissance, alors que ce n'est pas le cas pour les buckypapers synthétisés à partir de NTC classiques. C'est le buckypaper de NTC alignés synthétisé par effet domino qui possède actuellement les propriétés les plus proches du NTC isolé.

En ce qui concerne l'emploi de buckypaper en **catalyse**, la littérature fait référence à leur utilisation comme support de catalyseur dans le cadre d'études sur la pile à combustible à membrane échangeuse de protons [100]. En effet, le remplacement du noir de carbone utilisé comme support pour le catalyseur de platine qui dissocie l'hydrogène [101], par le buckypaper permet de réduire la corrosion du support carboné car les NTC qui constituent le BP ont un taux de graphitation relativement élevé. Effectivement, le buckypaper semble posséder d'intéressantes propriétés héritées des NTC pour servir de support de catalyseur. La mise en **forme macroscopique** (souvent de disque de faible épaisseur) permet de les introduire dans des réacteurs et de constituer un lit catalytique géométriquement bien défini, tout en évitant les problèmes de manipulations rencontrés avec des NTC en poudre et liés à leur pulvérulence. La **surface spécifique** développée par le buckypaper est très variable et peut atteindre une valeur maximale de $700 \text{ m}^2/\text{g}$ [84], ce qui équivaut à la valeur constatée pour des NTC activés. La **dispersion et l'accessibilité de la phase active**, ainsi que l'**inertie chimique** du buckypaper sont comparables avec celles des nanotubes de carbone. Les **propriétés mécaniques** du buckypaper dépendent fortement des interactions existantes entre les NTC, et donc les valeurs du module de Young et de la résistance à la rupture rapportées varient fortement. Néanmoins, on peut citer les plus hautes valeurs obtenues sur un buckypaper issu de la filtration de NTC mono-paroi fonctionnalisés par des groupements oxygénés grâce à un traitement à l'acide nitrique [102]. La résistance à la rupture du buckypaper atteint 74 MPa et le module de Young 5 GPa . Ces valeurs sont très inférieures à celles obtenues pour des nanotubes mono-paroi pour lesquels on obtient respectivement 30 GPa et 1 TPa [103, 104]. Finalement, la **conductivité thermique** du buckypaper dépend de l'orientation des NTC. Effectivement, des mesures ont été effectuées à température ambiante sur un buckypaper de NTC alignés magnétiquement [97], et dans une direction parallèle aux NTC alignés la conductivité thermique vaut $35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ alors que perpendiculairement à cette direction elle ne vaut plus que $20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Cette valeur se rapproche fortement de celle observée sur un buckypaper de NTC orientés aléatoirement, c'est-à-dire $16 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Une fois encore on est bien loin des valeurs avancées pour des NTC isolés qui sont de l'ordre de plusieurs milliers de $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [105]. Il est à noter que la méthode de pressage sur fritté permet d'obtenir une large gamme de distributions poreuses (mésoporeuses et macroporeuses) grâce à l'emploi de différents solvants [91]. La distribution poreuse est un paramètre de première importance dans le domaine de la catalyse car il influe sur plusieurs facteurs comme la diffusion de matière au sein du catalyseur.

I.2. Les matériaux céramiques comme support de catalyseurs

Les matériaux céramiques sont de loin les plus répandus dans le domaine de la catalyse hétérogène avec de nombreux représentants tels que l'alumine, la silice, la cérine, la zircone, le dioxyde de titane... Ce sont des supports qui ont été développés car ils offrent une grande surface spécifique et ils permettent ainsi une excellente dispersion de phase active comme les oxydes métalliques de métaux de transition (oxydes de fer, vanadium, molybdène, cuivre, zinc...) et de métaux nobles (platine, palladium, ...).

I.2.1. Une céramique traditionnelle: l'alumine

L'**alumine** ou oxyde d'aluminium de formule chimique Al_2O_3 , est un composé chimique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangée avec de l'oxyde de fer. L'alumine a été isolée en 1754 par le chimiste allemand Marggraf à partir de l'alun.

L'extraction de l'alumine à partir du minerai de bauxite est réalisée suivant un procédé chimique appelé procédé Bayer inventé par l'Autrichien Karl Josef Bayer. La bauxite y est attaquée par la soude à haute température et sous pression. Par ailleurs, l'alumine est exploitée industriellement pour obtenir de l'aluminium par le procédé électrolytique Héroult-Hall.

Elle est aussi utilisée comme céramique réfractaire (résistant aux très fortes températures) et peut être également utilisée sous forme de corindon pour fabriquer des abrasifs. C'est d'ailleurs le corindon ou α -alumine qui est la forme cristalline de l'alumine la plus fréquemment rencontrée. Elle possède une structure hexagonale compacte très stable même à haute température, de l'ordre de 1800°C . La phase γ qui cristallise en système orthorhombique se transforme en phase α à une température d'environ 1100°C [106]. Son utilisation en tant qu'abrasif est évidente car l'alumine possède une **dureté** très élevée dont la valeur atteint 9,4 sur l'échelle de Mohs sachant que la dureté du diamant vaut 10 sur cette même échelle. De grandes quantités d'alumine sont également employées pour la fabrication de zéolites, de retardateur de feu, tamis moléculaire inorganique [107] et bien d'autres applications grâce à ces nombreuses propriétés [108].

Par ailleurs, ce matériau constitue un isolant électrique avec une **conductivité électrique** très basse allant de 10^{-15} S/m à température ambiante à 10^{-7} S/m à 1000K pour l' α -alumine, ce qui le prédispose à être utilisé dans la conception de réacteurs nucléaires [109]. Sa **conductivité thermique** intrinsèque est loin d'être négligeable ($35 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ pour de l' α -alumine à

température ambiante, et $12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 800°C) mais a tendance à diminuer en fonction de la mise en forme effectuée, en particulier pour les céramiques frittées [110, 111].

Les propriétés physico-chimiques de l'alumine sont particulièrement appréciées dans le domaine de la **catalyse** et c'est la γ -alumine qui est alors préférentiellement utilisée car elle développe une grande surface spécifique comparée à l' α -alumine. L'alumine peut être mise en **forme macroscopique** d'extrudés, de mousse, ou encore de poudre (Figure 7), ce qui rend son utilisation adaptée à un grand nombre de réacteurs catalytiques (slurry, lit fixe, trickle-bed, lit fluidisé).



Figure 7. Alumine sous forme d'extrudés, cylindres, grains, poudre

La **surface spécifique** développée par la γ -alumine est en général conséquente avec des valeurs de l'ordre de $200\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$ en moyenne [112, 113] mais peut monter jusqu'à $700\text{-}800 \text{ m}^2/\text{g}$ [107, 114] ce qui confère à ce support un important potentiel réactionnel en terme de surface disponible et un grand pouvoir dispersant pour le dépôt d'une phase active. En général, la porosité est typiquement mésoporeuse avec une distribution poreuse monomodale étroite comprise entre 2 nm [114] et 15 nm [107] constituée de pores en canaux [113]. Mais il existe aussi des alumine macroporeuses [115]. La littérature indique que l'ajout de polymères dans la fabrication de ces alumines mésoporeuses permet de façonner le diamètre de pore

désiré et également de créer des porosités bimodales avec des mésopores de diamètre moyen de 5 nm et des macropores de diamètre moyen de 50 nm [116, 117]. De cette manière, les mésopores apportent une porosité de taille et de géométrie adaptées à la sélection des réactifs, et les macropores facilitent la diffusion des réactifs et produits à travers le lit catalytique évitant ainsi l'accumulation des espèces chimiques, ce qui améliore la conversion de la réaction. La **dispersion de la phase active** est d'autant meilleure que la surface de l'alumine est acide et que celle-ci possède des groupements oxygénés qui interagissent fortement avec les cations métalliques présents dans le précurseur de phase active. L'**accessibilité de la phase active** dépend principalement de la structure poreuse du support et celle-ci est facilitée par la présence de méso ou macropores en canaux, et l'absence de mésopores en encrier. L'**inertie chimique** de l'alumine est telle que son utilisation est limitée à des milieux neutres (du point de vue acido-basique), oxydant ou réducteur, et non corrosifs. Effectivement, l'alumine est dissoute dans la soude et on peut penser que sa résistance est faible vis-à-vis d'autres bases. Elle est sujette au frittage à partir de 900°C [118] ce qui a pour effet de diminuer considérablement sa surface spécifique et son volume poreux, et d'augmenter la taille moyenne des pores. Ensuite, c'est un support qui peut réagir avec la phase active et ainsi la transformer en d'autres composés [119-122]. Enfin, elle est sensible à des composés tels que les composés soufrés [123] et peut former des sulfates qui conduisent à la destruction de la structure de l'alumine et par conséquent du catalyseur dans son ensemble. En revanche, sa **tenue mécanique** est excellente avec un module de Young de 390 GPa, et une résistance à la traction de l'ordre de 200 MPa sous forme de céramiques frittées [111]. Du reste, sa **conductivité thermique**, avoisinant les 25 W.m⁻¹K⁻¹ à température ambiante baisse jusqu'à atteindre 6 W.m⁻¹K⁻¹ à 1000°C [111] pour des céramiques frittées. Cependant cette valeur diminue jusqu'aux alentours de 1 W.m⁻¹K⁻¹ lorsqu'il s'agit de granulés d'alumine poreux [110, 124].

I.2.2. Le carbure de silicium

Le **carbure de silicium**, également appelé *carborundum* ou *moissanite*, de formule chimique **SiC**, est extrêmement rare à l'état naturel et est présent uniquement sous forme de traces dans certaines météorites bien que ces deux constituants (Si et C) soient abondants et que le SiC soit très stable chimiquement et thermiquement. Il a été isolé à l'état naturel pour la première fois par le chimiste français Henry Moissan en 1905 (d'où son appellation de moissanite) dans

une météorite de l'Arizona. Auparavant, ce matériau a été découvert accidentellement par Berzelius en 1824 lors d'une expérience pour synthétiser du diamant. Puis, la synthèse du SiC a été brevetée par Edward Goodrich Acheson en 1892 [125]. Acheson, grâce à ses travaux, fonde par la suite la Carborundum Company et le SiC est donc produit en masse depuis la fin du 19^e siècle pour son application en tant qu'abrasif car c'est un matériau presque aussi **dur** que le diamant (dureté de 9,6 sur l'échelle de Mohs). C'est pourquoi il connaît d'autres applications en mécanique comme matériau de renfort et sous la forme de céramiques dures obtenues par frittage de grains. Il intervient, par exemple, dans la fabrication des freins d'automobile, et dans la fabrication de gilets pare-balles sous forme de plaques céramiques. Mais on le retrouve également en microélectronique comme composant des diodes électro [126] ou photo-luminescentes [127] ou encore en tant que semi conducteur à large bande interdite pour des applications à haute température.

Toujours est-il que la méthode de **synthèse** la plus simple est la **carboréduction** de la silice (sable) qui permet de combiner du carbone et de la silice dans un four à résistance électrique en graphite à haute température (de 1600 à 2500°C) [128]. L'inconvénient de ce procédé avec ce type de four est que le matériau synthétisé possède une pureté variable qui dépend de la distance avec la résistance en graphite qui chauffe le four. Les cristaux les plus purs se trouvent à proximité de la résistance et plus loin de la résistance les cristaux sont moins purs et contiennent des impuretés d'azote et d'aluminium qui affectent la conductivité électrique en leur sein. La littérature mentionne, en outre, la synthèse de SiC par broyage d'un mélange de poudres de silicium et de carbone [129] mais de nombreuses impuretés comme des réactifs n'ayant pas réagi demeurent, et du SiC amorphe peut être formé. Du carbure de silicium de plus haute pureté peut être synthétisé par le procédé Lely [130], dans lequel de la poudre de SiC est **sublimée** sous atmosphère d'argon à 2500°C et redéposé sur un substrat refroidi. Ce procédé permet d'obtenir des monocristaux de SiC avec une majorité de 6H-SiC (α -SiC) du fait de la haute température, mais n'empêche pas l'occurrence de divers défauts cristallographiques comme des dislocations, des joints de grains et également la formation de canaux poreux [131] au sein du matériau. Le SiC est sujet au polymorphisme qui se traduit par l'existence de nombreux polytypes. Les polytypes disposent d'une structure et d'une composition chimique identiques, mais l'empilement de l'unité de base cristallographique diffère. Dans le cas du SiC, on observe une alternance de couches d'atomes de Si et C, et la différence entre les polytypes provient de l'ordre d'empilement de deux doubles couches (Si-C) successives. La structure cristallographique hexagonale compacte donne des polytypes comme le 4H-SiC et le 6H-SiC (α -SiC), et la structure cristallographique cubique faces

centrées donne par exemple le 3C-SiC (β -SiC). Le SiC cubique (3C-SiC ou β -SiC) peut être synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur (**CVD**), mais cette méthode a le désavantage de donner un mélange de plusieurs polytypes du SiC. Le SiC peut également être obtenu par décomposition d'un précurseur contenant du silicium, type silane ou polycarbosilane, à des températures plus basses de l'ordre de 250°C [132] sous atmosphère inerte. A noter que le dépôt peut être assisté par plasma dans le but d'améliorer la qualité de la structure cristalline du SiC [133]. Pour améliorer encore la qualité du SiC déposé, la croissance peut être effectuée par épitaxie (type CVD) à 1200-1500°C sur un substrat possédant une orientation cristallographique précise et définie. Ceci afin d'obtenir la croissance d'un monocristal de SiC (souvent de l' α -SiC) de structure cristalline définie et qui réponde aux critères de pureté chimique et de qualité cristalline retenus pour des applications en électronique [134].

Une alternative à ces méthodes de synthèse du SiC est la **synthèse à mémoire de forme** (Shape Memory Synthesis, SMS) qui consiste en la réaction de $\text{SiO}_{(\text{g})}$ avec du noir de carbone solide ou un polymère précurseur de carbone à 1300°C sous atmosphère inerte [135, 136]. Cette méthode permet d'obtenir du β -SiC de haute pureté avec une mise en forme macroscopique et une porosité définies selon la nature du précurseur carboné. La relativement faible température de synthèse par rapport à celle utilisée dans le procédé d'Acheson permet l'obtention du β -SiC avec des surfaces spécifiques plus élevées, eg. $> 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ au lieu de 0,1 à $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ce procédé est clairement orienté vers la synthèse de **supports de catalyseurs** avec une surface spécifique importante. D'autres méthodes permettent la synthèse de β -SiC poreux avec une surface spécifique élevée : la carboréduction à 1250-1450°C d'un mélange de silice et carbone obtenus par méthode sol-gel, ou l'infiltration de silicium en poudre dans des composés carbonés ordonnés et mésoporeux à 1200-1300°C c'est-à-dire en dessous du point de fusion du silicium qui se situe à 1420°C [137].

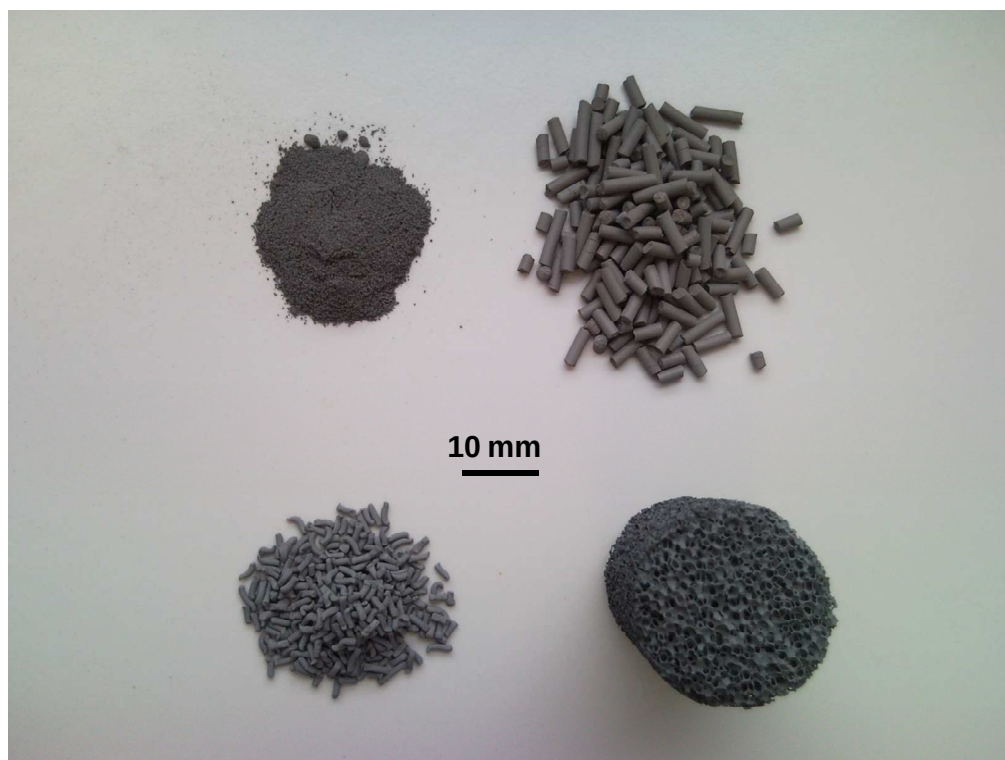


Figure 8. Image optique de différentes formes macroscopiques des supports de catalyseurs de SiC

Grâce à la méthode SMS, on a donc la possibilité de synthétiser des supports de catalyseurs de β -SiC ayant une **forme macroscopique** prédéfinie (extrudés, mousses, poudres) comme l'indique la **Figure 8** afin d'adapter au mieux l'utilisation de ces supports aux réactions et/ou procédés visés. La **surface spécifique** de ces supports couvre une gamme allant de 10 à 50 m^2/g pour la SMS, à 150 m^2/g pour la méthode d'infiltration de silicium. La **dispersion de la phase active** sur le support de SiC est excellente du fait de la présence d'une fine couche d'oxyde de silicium (silice) de quelques nanomètres d'épaisseur formée en surface du SiC par oxydation à l'air ambiant lors de la mise à l'air du matériau une fois la synthèse terminée. Cette couche de silice possède de nombreux groupes oxygénés de surface qui interagissent avec le précurseur ionique d'une phase active. Quant à l'**accessibilité de la phase active**, elle dépend du type de porosité rencontrée. La méthode d'infiltration de silicium dans une structure mésoporeuse de carbone permet de conserver la structure des mésopores dans le support de SiC synthétisé. En revanche, la SMS donne lieu à une porosité bimodale avec des mésopores et des macropores et le support montre ainsi de bonnes dispositions pour la diffusion des réactifs d'une part, et pour la dispersion de la phase active d'autre part.

L'inertie chimique du carbure de silicium reste néanmoins son atout majeur. En effet, celui-ci résiste aux acides (même forts comme l'acide nitrique bouillant) et aux bases. L'acide fluorhydrique fait disparaître la couche de passivation (d'oxyde de silicium) mais n'engendre pas la moindre détérioration du cœur du support de SiC. Ceci permet la récupération du support mais aussi de la phase active après un test catalytique. De plus, il reste parfaitement stable à haute température (1000°C) sous atmosphère inerte (type azote) et montre une grande résistance à l'oxydation jusqu'à 800°C [138]. Sa **tenue mécanique** est excellente comme en témoigne son utilisation comme abrasif et matériau de renfort mécanique et son module de Young de 375 GPa sous forme de céramique de β -SiC polycristalline [139]. Pour finir, la **conductivité thermique** du SiC est relativement élevée avec des valeurs de l'ordre de 400 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le SiC massif (360 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le monocristal de β -SiC), mais cette conductivité thermique chute rapidement pour atteindre seulement de 4 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des extrudés de β -SiC synthétisés par la SMS [140].

I.2.3. Les nanofilaments de SiC

La référence la plus ancienne rapportant la réalisation de nanofilaments de SiC remonte à 1995 avec les travaux du groupe d'Hongjie Dai qui a mis au point la synthèse de nanotubes de SiC à partir de nanotubes de carbone [141].

En ce qui concerne la **synthèse** des nanofilaments de SiC, on a la possibilité d'opérer par carboréduction comme pour le SiC, ou de la même manière que la SMS en faisant réagir des NFC avec du $\text{SiO}_{(\text{g})}$ à 1200-1400°C. La méthode la plus utilisée reste la CVD avec de nombreuses possibilités comme par exemple la CVD de méthane sur wafer de Si [142]. Par ailleurs, en procédant de manière analogue à la synthèse des NFC, les nanofibres de (NFSiC) peuvent être obtenues par CVD d'un précurseur de SiC (trichlorométhylsilane) sur un catalyseur de nickel sous un flux composé d'argon et d'hydrogène à 1000°C [143]. Ces nanofilaments apparaissent le plus souvent sous la **forme** de fibres rectilignes ou légèrement courbées de longueur variable allant de quelques micromètres au millimètre. Ces fibres, qui possèdent un diamètre allant de 10 nm à 70 nm environ, adoptent une morphologie globale cylindrique dont la surface est constituée d'une fine couche d'oxyde de silicium de quelques nanomètres d'épaisseur. La croissance de ces nanofibres se produit, dans la majorité des cas, selon un axe longitudinal avec l'empilement de plans cristallographiques d'atomes de la famille [111] pour le β -SiC comme le montre la **Figure 9**.

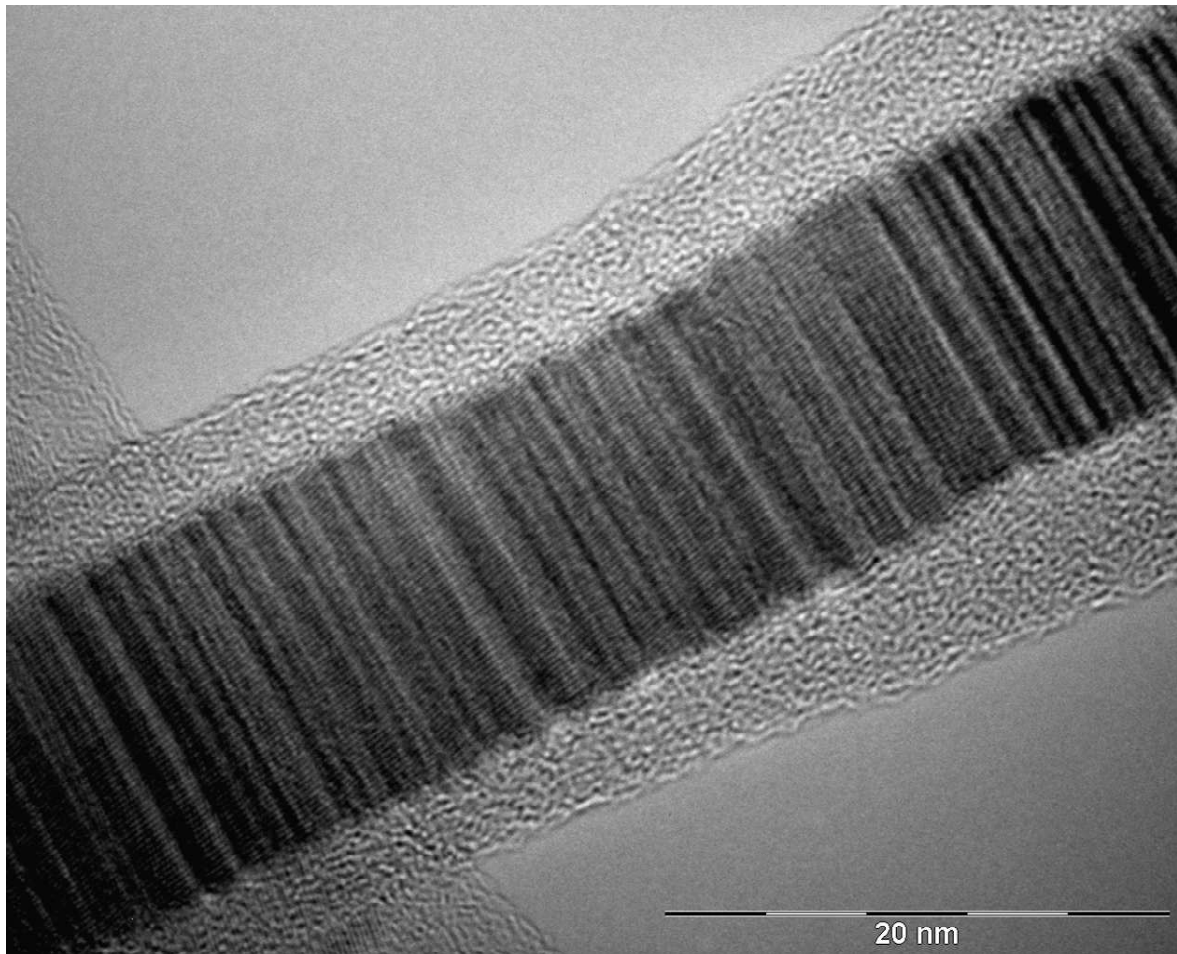


Figure 9. Image MEB d'une nanofibre de SiC obtenue par réaction entre le SiO sous forme de vapeur et des nanofibres de carbone sous atmosphère argon à une température de l'ordre de 1300-1350°C (procédé SMS).

Les nanofilaments de SiC possèdent des **propriétés** encore supérieures au SiC massif (ou film de SiC) du fait de l'échelle nanoscopique et de la morphologie qui les caractérisent. Leur forme cylindrique leur confère une plus grande élasticité et une résistance mécanique accrue [104]. En microélectronique, les matériaux unidimensionnels comme les nanofibres et les nanotubes ont la particularité de remplir deux fonctions, à la fois de composant actif et de connecteur. Ils permettent ainsi de remplir deux des fonctions les plus critiques d'un nano-système intégré. Le SiC possède, en outre, de nombreuses propriétés avantageuses en électronique comme une large bande interdite, une conductivité thermique élevée, une stabilité thermique et une résistance à la corrosion élevée, une valeur élevée du champ

disruptif (valeur maximum du champ électrique que le milieu peut supporter avant le déclenchement d'un arc électrique, donc d'un court-circuit), et enfin une vitesse de saturation des porteurs de charge élevée. Pour conclure, la combinaison des propriétés du SiC et de celles des nanofilaments font des nanofilaments de SiC des composants remarquables pour la fabrication de dispositifs électroniques.

La littérature fait état de peu de références à ce jour concernant l'utilisation de nanofilaments de SiC en **catalyse**. Pourtant ceux-ci possèdent des propriétés analogues aux nanofilaments de carbone en termes de résistance mécanique et d'inertie chimique. On peut quand même citer l'emploi des nanofilaments de SiC en tant que photo-catalyseur [144]. En effet, l'irradiation de ces nanofilaments par une source UV permet de décomposer des molécules organiques comme l'acétaldéhyde présentes dans l'air. L'amélioration de l'adsorption des molécules grâce à la présence d'une couche d'oxyde de silicium en surface des nanofilaments de SiC augmente notablement les performances de ce catalyseur par rapport à des nanofilaments de SiC dont la surface a été nettoyée de toute trace d'oxyde. Leur **surface spécifique** a été mesurée aux environs de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ [144, 145], mais les données étant plutôt rares sur le sujet, on ne peut pas affirmer que cette valeur fasse office de référence. Toutefois, l'ordre de grandeur de la surface spécifique des nanofilaments de SiC laisse présager une utilisation potentielle de ce matériau en catalyse car la valeur évoquée n'est absolument pas réhibitoire. La **dispersion de la phase active** est assurée de la même façon que sur du SiC massif par l'intermédiaire de l'interaction avec la fine couche d'oxyde de silicium formée en surface du SiC. L'**accessibilité de la phase active** est supérieure à celle observée avec du SiC massif de par l'absence de porosité et la grande surface de contact ouverte qui est offerte aux réactifs de la même manière qu'avec les nanofilaments carbonés. L'**inertie chimique** est comparable à celle du SiC avec néanmoins une résistance à l'oxydation accrue pour les nanofibres du fait de leur taille nanométrique et de leur morphologie cylindrique qui retardent la pénétration de l'oxydant à travers la couche d'oxyde comme nous le verrons par la suite. Les **propriétés mécaniques** des nanofilaments de SiC sont supérieures à celles du SiC massif car leur taille nanométrique et leur morphologie cylindrique leur confèrent une résistance accrue à l'instar des nanofilaments de carbone. La valeur du module de Young obtenue par simulation atteint 530 GPa [146] mais expérimentalement la valeur mesurée est nettement inférieure avec une fourchette allant de 50 à 70 GPa [147]. Le peu de travaux dans le domaine ne permet pas d'établir plus précisément les données concernant les propriétés mécaniques des nanofilaments de SiC. Par ailleurs, des études montrent également que des nanofilaments de

β -SiC ont la particularité d'être superplastiques [148], propriété communément observée pour des métaux ou alliages, et qui plus est à température ambiante avec une élongation maximale de 200% [149]. La **conductivité thermique** des nanofilaments de SiC est relativement élevée par rapport à des supports de catalyseur de SiC classique du fait qu'ils possèdent une haute cristallinité et pas de joints de grain néfastes à la conduction thermique. Des travaux ont permis de mesurer une conductivité thermique aux alentours de $100 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un nanofilament de SiC isolé ce qui est supérieur à la valeur habituellement constatée ($50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) pour un nanofilament de silicium [150, 151].

I.3. Les matériaux composites nano-macro

Une autre alternative à la macronisation des nanofilaments, comme par exemple les nanotubes de carbone sous forme de papier buvard (BP), réside dans la conception de composites. Par définition, le matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés supplémentaires que les éléments séparés ne possèdent pas. **Historiquement**, le premier matériau composite élaboré par l'homme est le torchis (mélange de paille et de terre) qui permettait la construction de maisons grâce à ses propriétés d'isolation. Suivront ensuite, l'imperméable fabriqué par Charles Macintosh en 1823 à partir de caoutchouc déposé sur du coton, le béton dont François Hennebique dépose le brevet en 1892 et plus récemment les composites comportant des fibres de verre ou carbone dans une matrice polymérique pour le renforcement mécanique par exemple.

Les composites nano-macro comportent un élément de taille nanoscopique dont on cherche à élargir le champ d'action à grande échelle, et un élément de taille macroscopique que l'on appelle matrice qui permet à la fois de fixer l'élément nanoscopique et d'apporter ses propres caractéristiques au composite. La **synthèse** de ces matériaux composites nano-macro fait appel à une large gamme de méthodes étant donné la grande variété de composites élaborés. De nombreuses références mentionnent le renforcement de matrices diverses par des nanoparticules avec par exemple l'incorporation de nanoparticules de SiC dans une matrice d' Al_2O_3 [152] ou l'inclusion de nanoparticules d' Al_2O_3 dans une matrice métallique de magnésium [153] grâce à un procédé de frittage et afin d'améliorer les **propriétés mécaniques** de la matrice.

De nombreux articles font également état de la synthèse de composites de nanotubes ou nanofibres de carbone dans une matrice polymère pour le renforcement mécanique par

incorporation des nanofilaments de carbone dans une solution liquide contenant le précurseur du polymère final [154]. L'élément nanoscopique peut également consister en des nanofibres céramiques (SiC) vouées à la même application [155]. Des travaux effectués au laboratoire exposent même la synthèse de composites C/C/C constitués de NFC déposées sur les microfilaments d'un feutre de carbone et auxquels on a associé une matrice carbonée soit par infiltration de résine phénolique, le tout étant ensuite pyrolysé, soit par infiltration chimique en phase vapeur d'éthane [156]. Les composites C/C nano-macro qui sont obtenus par croissance de nanofibres de carbone sur les microfilaments d'un feutre de carbone [35] ont un important potentiel d'application en catalyse et sont présentés sur la **Figure 10**. Cependant le carbone étant relativement peu résistant à l'oxydation, on observe qu'il existe à l'heure actuelle relativement peu de travaux traitant de la fabrication de composites avec des nanofilaments carbonés sur une structure hôte. Des composites de nanofibres de SiC sur matrice hôte de SiC ont été réalisés au laboratoire à partir d'une matrice hôte de SiC sur laquelle on a fait croître des NFC par CVD d'hydrocarbure que l'on a ensuite carburées par la méthode SMS (**Figure 10**). Les composites nano-macro obtenus au laboratoire possèdent ainsi les qualités des nanofilaments et de la matrice de carbone ou de SiC évoqués dans les sous-parties précédentes. On peut donc faire appel à ce nouveau concept de composite nano-macro avec adjonction de nanofilaments sur une matrice hôte afin de confectionner un **support de catalyseur**.

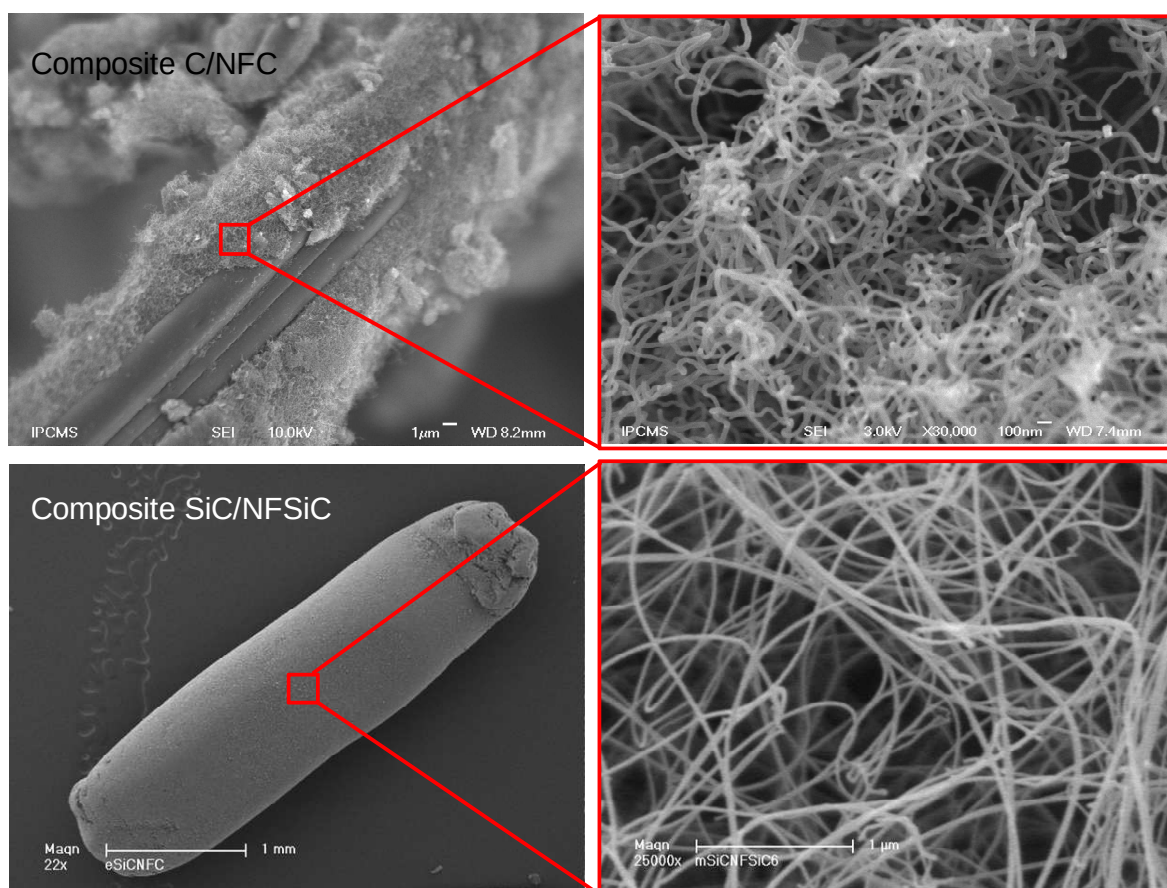


Figure 10. Images MEB de composites nano-macro C/NFC et SiC/NFSiC

Ce nouveau concept de composites s'intègre particulièrement bien à la catalyse car leur **forme macroscopique** peut être très variée : billes, extrudés, mousses alvéolaires comme tout autre support de catalyseur. La **surface spécifique** de ces composites dépend des surfaces spécifiques des deux constituants et de leur proportion respective. Néanmoins, on peut atteindre des valeurs de l'ordre de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ pour des composites de NFC (> 50% en masse) sur feutre de carbone [156], et $25 \text{ m}^2/\text{g}$ pour des composites de NFSiC sur support de SiC [157]. La **dispersion de la phase active** dépend de l'affinité préférentielle de la solution d'imprégnation avec les nanofilaments ou avec le support hôte ainsi que de la densité du dépôt de nanofilaments qui peuvent potentiellement recouvrir la surface du support. L'**accessibilité de la phase active** des composites dépend principalement de la densité des nanofilaments présents en surface. Toujours est-il que si la phase active se dépose sur les nanofilaments, l'accessibilité est assurée car la diffusion au sein des nanofilaments est aisée [157]. L'**inertie chimique** des composites peut suivre la même tendance que les nanofilaments et les supports indépendamment, mais on peut aussi s'attendre à ce que

l'association des deux composants apporte un effet de synergie au composite. La **tenue mécanique** est principalement assurée par le support hôte mais l'ajout des nanofilaments permet de l'améliorer de manière notable [156]. La **conductivité thermique** de ces composites nano-macro est difficile à évaluer du fait de l'hétérogénéité du matériau, par définition du composite. En effet, les liaisons créées entre les nanofilaments et la matrice constituent des interfaces difficiles à observer. D'autre part, les méthodes de mesures expérimentales (Laser Flash) ne sont pas adaptées à ce type de matériau composite à cause de leur hétérogénéité et de la taille nanoscopique des nanofilaments qui empêchent de faire la mesure sur une surface définie de manière précise.

I.4. Application des supports présentés en catalyse hétérogène : oxydation catalytique de l'H₂S en soufre élémentaire

I.4.1. Introduction à la catalyse

Le terme de catalyse, introduit pour la première fois en 1836 par l'éminent chimiste suédois Jöns Jacob Berzélius, est issu du terme grec καταλύσις (katalusis) qui signifie littéralement décomposer, dénouer. La racine grecque du terme de catalyse montre bien que les réactions catalytiques se décomposent en étapes qui peuvent permettre de "dénouer" la question du mécanisme réactionnel dans son ensemble. Le principe du catalyseur est d'augmenter la vitesse globale d'une réaction chimique en faisant passer les réactifs par un état intermédiaire plus bas en énergie qu'en temps normal : l'énergie d'activation de la réaction décroît et ainsi la réaction est facilitée. Le catalyseur se compose donc d'un support, sélectionné parmi les matériaux qui viennent d'être évoqués, et d'une phase active. C'est la phase active qui a une activité chimique vis-à-vis des réactifs et les transforme en un certain nombre de produits de réaction. Pendant la réaction, le catalyseur réagit avec les réactifs, passe par une **forme intermédiaire**, et **retrouve son état initial** une fois la réaction achevée.

En catalyse hétérogène, le mécanisme de la réaction s'articule en trois étapes principales : l'adsorption, le mécanisme proprement dit, et enfin la désorption.

1. Adsorption physique ou chimique

Physisorption : un réactif en phase gazeuse va s'adsorber à la surface du catalyseur au niveau d'un site catalytique par une liaison faible en énergie (quelques dizaines de kJ/mol) de type van der Waals, liaison hydrogène...

Chimisorption : le réactif s'adsorbe à la surface du catalyseur et forme une véritable liaison chimique plus forte en énergie (quelques centaines de kJ/mol) et se retrouve ainsi dans un état activé, ce qui le rend plus réactif.

2. Mécanisme de la réaction (Figure 11)

Langmuir-Hinshelwood : dans ce type de mécanisme, la réaction se fait entre espèces adsorbées à la surface du catalyseur.

Eley-Rideal : dans ce cas, la réaction se fait entre une espèce adsorbée à la surface du catalyseur et une espèce non adsorbée.

Mars-Van Krevelen : c'est un mécanisme de type "red-ox" communément accepté pour les réactions d'oxydation sélectives réalisées sur des oxydes métalliques. Le réactif est oxydé par une espèce présente en surface du site catalytique et c'est l'oxygène présent dans le flux réactionnel qui réoxyde cette espèce présente en surface du site catalytique.

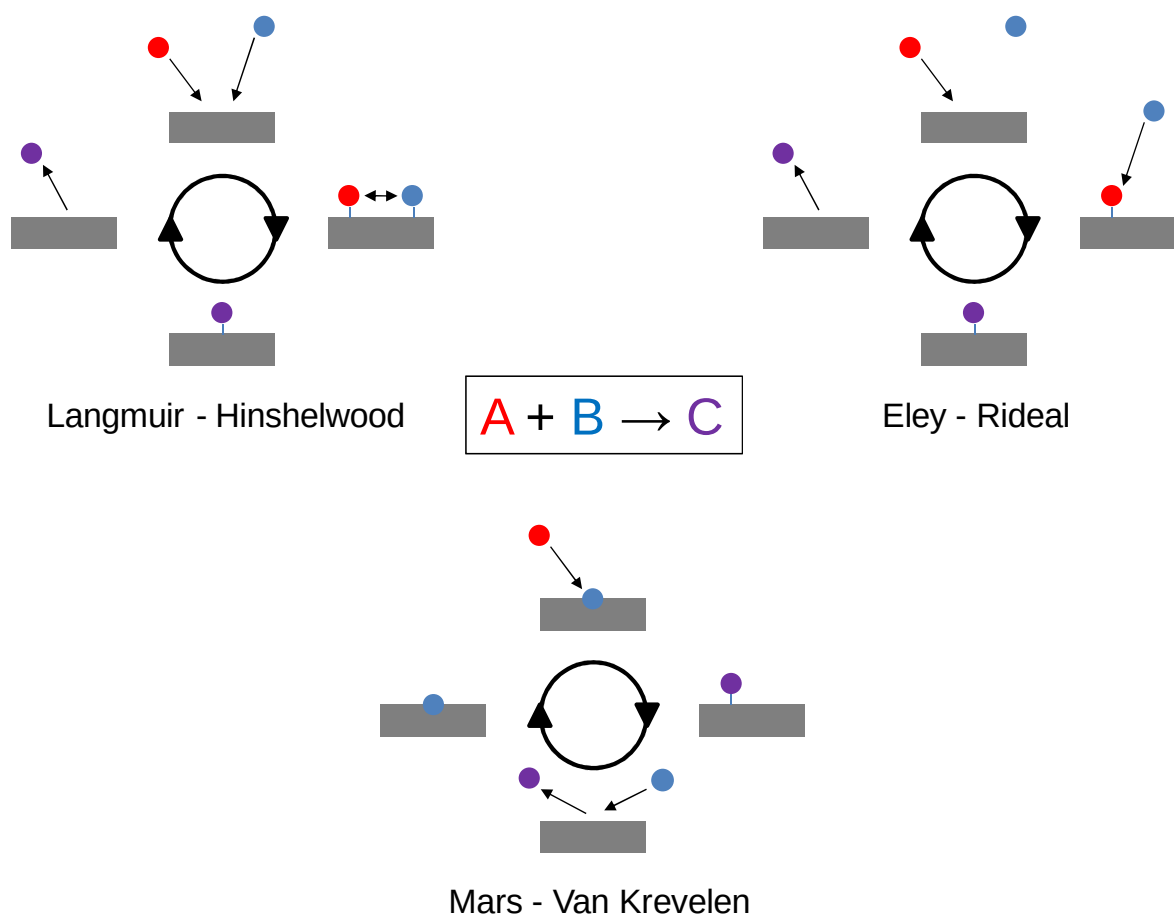


Figure 11. Mécanisme de la réaction catalytique

3. Désorption

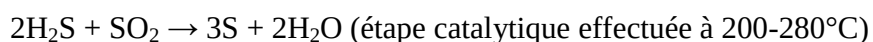
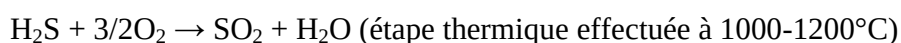
La désorption correspond au phénomène de départ de l'espèce chimique du site catalytique avec la rupture de la liaison entre l'adsorbat et le substrat.

C'est avec le développement de la chimie industrielle au début du 20^e siècle que l'on voit apparaître les grandes synthèses catalytiques que l'on emploie encore de nos jours comme les réactions d'hydrogénation en chimie organique, la synthèse de l'ammoniac (prix Nobel en 1918), la synthèse du méthanol, etc. C'est durant l'entre deux guerres que la catalyse se tourne vers la production d'énergie à partir d'hydrocarbures de synthèse avec le développement de la synthèse Fischer-Tropsch. Elle permet d'obtenir des alcanes à partir de monoxyde de carbone et d'hydrogène, et sera mise au point par les allemands pour répondre à un large besoin de combustible engendré par l'effort de guerre. Le craquage catalytique, toujours utilisé actuellement en pétrochimie, fait également son apparition dans les années 1930, et c'est au cours des trente glorieuses que la catalyse en pétrochimie connaît un formidable essor avec la production de nombreux produits dérivés du pétrole (éthylène, propylène, butadiène) à l'origine des matières plastiques. Cette période après guerre voit aussi l'émergence du procédé de désulfuration dont l'étape ultime est l'oxydation de l'hydrogène sulfuré résiduel en soufre élémentaire. En effet, la montée en puissance de l'économie de marché très consommatrice d'énergie fossile (pétrole, gaz, charbon) entraîne une importante pollution de l'atmosphère notamment par les gaz soufrés. L' H_2S est un gaz très toxique, dangereux pour l'environnement, et de surcroît très inflammable. Ces gaz soufrés peuvent déclencher l'apparition de pluies acides lorsque des gaz comme le dioxyde de soufre (SO_2) issu de l'oxydation totale d' H_2S réagissent avec l'eau des nuages pour produire de l'acide sulfurique (H_2SO_4), acide très corrosif qui peut infliger des brûlures mortelles. Il convient donc de réduire les émissions de ces gaz dangereux, et c'est la raison pour laquelle la réglementation est de plus en plus stricte à cet égard. Le soufre solide récupéré est valorisable, et réemployé pour la production d'un grand nombre de composés soufrés comme la poudre à canon ou les insecticides sous forme de sulfonates. La marche en avant de la catalyse se poursuit avec notamment l'apparition des zéolites, matériaux nanoporeux, en catalyse acide dans les années 1960 et l'arrivée du pot catalytique automobile en 1970. Actuellement, 90% des produits manufacturés présents sur le marché ont connu un passage sur un catalyseur lors de leur fabrication, c'est dire l'importance actuelle de la catalyse dans l'économie mondiale. C'est pourquoi le développement des catalyseurs est un enjeu économique primordial. En effet, toute une génération de supports de catalyseurs que sont les céramiques classiques sous forme d'oxydes (alumine, silice) et les charbons actifs peuvent à moyen terme être remplacés

par de nouvelles céramiques aux propriétés plus intéressantes pour un grand nombre de réactions catalytiques.

I.4.2. L'oxydation catalytique de l'H₂S en soufre élémentaire

En plus des normes environnementales à respecter en termes d'émission de gaz soufrés, le principal objectif des procédés de désulfuration est de préserver les catalyseurs présents dans les étapes de transformations des ressources fossiles qui ont lieu par la suite. En effet, ces catalyseurs sont sensibles à l'empoisonnement de leurs sites actifs par le soufre. De plus, les hydrocarbures ainsi purifiés sont plus stables dans le temps. L'H₂S est traité de manière conventionnelle par le très répandu procédé Claus [158], procédé relativement couteux en énergie car opérant à haute température, malgré le fait qu'une partie de l'énergie thermique soit réutilisée. Il produit du soufre élémentaire et de la vapeur d'eau à partir de l'H₂S et de l'oxygène selon la réaction suivante décomposée en deux étapes [159] :



Les gaz "de queue" issus des procédés de raffinage comme les unités Claus contiennent du SO₂ et de l'H₂S à des niveaux supérieurs aux limites d'émissions autorisées, qui sont actuellement fixées à des concentrations de 10 ppm d'H₂S et 250 ppm de SO₂ aux Etats-Unis. En effet, la thermodynamique du procédé Claus empêche la conversion totale d'H₂S en soufre élémentaire, et ainsi environ 3 vol.% d'H₂S doivent encore être traités en aval du procédé Claus. Bien que de nombreux traitements des gaz de queue aient été développés, la majorité d'entre eux sont basés sur des techniques de sorption. Une étape supplémentaire plus ingénieuse consiste en l'oxydation directe de faibles concentrations d'H₂S en soufre élémentaire par l'oxygène grâce à un procédé catalytique à une température supérieure au point de rosée du soufre.

Le procédé SuperClaus développé par Comprimo B.V. [160, 161] a été introduit en 1985 pour traiter l'H₂S résiduel (< 3 vol%), et ensuite régulièrement optimisé jusqu'à atteindre une efficacité de 99,5 % à des températures de l'ordre de 240°C en se basant sur des catalyseurs de fer et chrome supportés sur alumine et silice [162]. Les principaux problèmes rencontrés lors de l'oxydation catalytique de l'H₂S proviennent de la forte exothermicité de la réaction ($\text{H}_2\text{S} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H = -222 \text{ kJ/mol}$)) qui conduit à la formation de SO₂ (par

l'intermédiaire de la réaction secondaire qui oxyde le soufre formé en présence d'excès d'oxygène) et ainsi diminue la sélectivité de la réaction.

En ce qui concerne le **mécanisme** de la réaction d'oxydation ménagée de l'hydrogène sulfuré (H_2S) en soufre élémentaire, celui-ci est encore mal connu mais il semblerait que la molécule de l' H_2S soit oxydée par le Fe^{III} de la phase active d'hématite Fe_2O_3 . Celui-ci est ensuite réoxydée par l'oxygène introduit dans le réacteur comme le montre le schéma du mécanisme de type Mars-Van Krevelen [159].

En présence de soufre et de vapeur d'eau, un grand nombre de supports constitués d'oxydes (alumine, cérine, zircone, dioxyde de titane) se sulfatent au cours de la réaction. L' H_2S étant un poison pour les métaux et oxydes employés, et on aboutit à la désactivation [163] voire même à la destruction du catalyseur.

I.5. Objectifs du travail de thèse

L'objectif premier de ce travail de thèse réside dans le développement des catalyseurs à base de supports de carbone et de carbure de silicium. Les performances des catalyseurs préparés à partir de ces supports sur lesquels on a déposé une phase active d'oxyde de fer Fe_2O_3 sont testées en désulfuration ultime (étape de traitement du gaz naturel) afin d'obtenir des performances supérieures à celles obtenues avec les catalyseurs actuellement utilisés. La réaction se déroule selon l'équation suivante : $\text{H}_2\text{S} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ avec formation de SO_2 comme produit indésirable issu de l'oxydation totale. Pour cela, un important travail comparatif entre différents types de catalyseurs a été mis en œuvre.

Le **Chapitre 2** rapporte les études menées sur des supports carbonés car ceux-ci offrent des performances intéressantes en termes d'inertie chimique vis-à-vis des réactifs et de la phase active, de dispersion de la phase active, de conductivité thermique, et de tenue mécanique. La comparaison sera axée sur la structure du support avec l'emploi d'un solide microporeux : le charbon actif, d'un feutre de carbone composé de microfilaments, et enfin d'un assemblage de nanotubes de carbone sous forme de papier buvard (bucky paper). Les avantages de ce support, en termes de dispersion de phase active et de structure non poreuse seront exposés.

Le **Chapitre 3** présente une étude approfondie du support de SiC obtenu par la réaction entre une source de carbone et une source de silicium selon la synthèse à mémoire de forme. L'étude de sa porosité particulière (mésoporosité bimodale) contrôlée par la méthode de synthèse amènera à le confronter aux supports traditionnels tels que le charbon actif et

l'alumine (très largement utilisés industriellement à l'heure actuelle). Les propriétés physico-chimiques du SiC avec en outre une capacité à être recyclé, et sa structure poreuse en font un support très prometteur. De plus, une étude complémentaire de résistance à l'oxydation du support de SiC est présentée afin d'envisager son utilisation à d'autres réactions catalytiques. Le logiciel Statistica doit permettre de limiter le nombre de manipulations d'oxydation en procédant par extrapolation à partir d'un nombre réduit de points expérimentaux. On doit ainsi pouvoir obtenir une loi cinétique d'oxydation et mesurer l'influence de plusieurs paramètres.

Pour finir, l'élaboration et les caractérisations des composites nano-macro seront présentées dans le **Chapitre 4**. Dans un premier temps, on a synthétisé des composites $C_{\text{feutre}}/\text{NFC}$, et grâce à l'étude des paramètres de synthèse intervenant dans la croissance des NFC, on a obtenu des composites avec des caractéristiques bien définies (surface spécifique et rendement sur déterminés). Dans un deuxième temps, des composites SiC/NFSiC ont été élaborés à partir de composites SiC/NFC que l'on a ensuite carburés. Ces composites ont été soumis à une large étude d'oxydation qui a révélé une résistance à l'oxydation accrue par rapport au SiC seul. Ces nouveaux supports composites devraient pouvoir être utilisés dans des procédés en atmosphère oxydante à haute température.

Références

1. Bashkova, S., et al., *Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen*. Carbon, 2007. **45**(6): p. 1354-1363.
2. Yang, S., H. Hu, and G. Chen, *Preparation of carbon adsorbents with high surface area and a model for calculating surface area*. Carbon, 2002. **40**(3): p. 277-284.
3. Aizpuru, A., et al., *Biofiltration of a mixture of volatile organic compounds on granular activated carbon*. Biotechnology and Bioengineering, 2003. **83**(4): p. 479-488.
4. Bansode, R.R., et al., *Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons*. Bioresource Technology, 2003. **90**(2): p. 175-184.
5. Bagreev, A. and T.J. Bandoz, *On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Adsorbents*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(3): p. 530-538.
6. Cui, H., S.Q. Turn, and M.A. Reese, *Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons*. Catalysis Today, 2009. **139**(4): p. 274-279.
7. Zhang, F.-S., J.O. Nriagu, and H. Itoh, *Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge*. Water Research, 2005. **39**(2-3): p. 389-395.
8. Yardim, M.F., et al., *Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural*. Chemosphere, 2003. **52**(5): p. 835-841.
9. Imamoglu, M. and O. Tekir, *Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks*. Desalination, 2008. **228**(1-3): p. 108-113.
10. Kobya, M., et al., *Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone*. Bioresource Technology, 2005. **96**(13): p. 1518-1521.
11. Mohan, D., et al., *Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **310**(1): p. 57-73.
12. Juan, Y. and Q. Ke-qiang, *Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation under Vacuum*. Environmental Science & Technology, 2009. **43**(9): p. 3385-3390.
13. Ncibi, M.C., et al., *Preparation and characterisation of raw chars and physically activated carbons derived from marine Posidonia oceanica (L.) fibres*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **165**(1-3): p. 240-249.
14. Valix, M., W.H. Cheung, and G. McKay, *Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption*. Chemosphere, 2004. **56**(5): p. 493-501.

15. Kim, J.-W., et al., *Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu²⁺ ion*. Journal of Hazardous Materials, 2001. **85**(3): p. 301-315.
16. Rodríguez-reinoso, F., *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. Carbon, 1998. **36**(3): p. 159-175.
17. Gurrath, M., et al., *Palladium catalysts on activated carbon supports: Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface*. Carbon, 2000. **38**(8): p. 1241-1255.
18. Boehm, H.P., *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*. Carbon, 2002. **40**(2): p. 145-149.
19. Bagreev, A., H. Rahman, and T.J. Bandoz, *Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent*. Carbon, 2001. **39**(9): p. 1319-1326.
20. Wey, M.Y., et al., *Catalytic oxidization of SO₂ from incineration flue gas over bimetallic Cu-Ce catalysts supported on pre-oxidized activated carbon[small star, filled]*. Fuel, 2003. **82**(18): p. 2285-2290.
21. Bagreev, A., H. Rahman, and T.J. Bandoz, *Study of H₂S Adsorption and Water Regeneration of Spent Coconut-Based Activated Carbon*. Environmental Science & Technology, 2000. **34**(21): p. 4587-4592.
22. Brazhnyk, D.V., et al., *Oxidation of H₂S on activated carbon KAU and influence of the surface state*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **70**(1-4): p. 557-566.
23. Mikhailovsky, S.V. and Y.P. Zaitsev, *Catalytic properties of activated carbons I. Gas-phase oxidation of hydrogen sulphide*. Carbon, 1997. **35**(9): p. 1367-1374.
24. Jang, M., W. Chen, and F.S. Cannon, *Preloading Hydrous Ferric Oxide into Granular Activated Carbon for Arsenic Removal*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(9): p. 3369-3374.
25. Chen, W., et al., *Arsenic removal by iron-modified activated carbon*. Water Research, 2007. **41**(9): p. 1851-1858.
26. Fierro, V., et al., *Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **168**(1): p. 430-437.
27. Elst, L.P.A.F., et al., *Deactivation of MoS₂/Al₂O₃ in Thiophene Hydrodesulfurization: An Infrared Spectroscopic Analysis by Adsorbed CO*. Journal of Catalysis, 2000. **196**(1): p. 95-103.
28. de Beer, V.H.J., et al., *Hydrodesulphurization activity and coking propensity of carbon and alumina supported catalysts*. Fuel, 1984. **63**(8): p. 1095-1100.
29. Boorman, P.M. and K. Chong, *A comparative gas oil hydroprocessing study of alumina, carbon, and carbon-covered alumina supported nickel-molybdenum catalysts: effect of quinoline, thiophene, and vanadium spiking*. Energy & Fuels, 2002. **6**(3): p. 300-307.
30. Kuwagaki, H., et al., *An improvement of thermal conduction of activated carbon by adding graphite*. Journal of Materials Science, 2003. **38**(15): p. 3279-3284.

31. Jayabalan, T., et al., *Material Properties Influencing the Oxidation and Ignition Reactivity of Activated Carbons: Thermal Analysis, HRTEM Study, and Statistical Modeling*. Energy & Fuels, 2009. **23**(8): p. 4051-4058.
32. Suzin, Y., L.C. Buettner, and C.A. LeDuc, *Characterizing the ignition process of activated carbon*. Carbon, 1999. **37**(2): p. 335-346.
33. Danes, F. and J.-P. Bardon, *Conductivité thermique des feutres de carbone, isolants à forte anisotropie: modèle de conduction par la phase solide* Thermal conductivity of the carbon felts, strongly anisotropic insulants: modelling of heat conduction by solid phase. Revue Générale de Thermique, 1997. **36**(4): p. 302-311.
34. Houllé, M., et al., *Densification de composites carbonés par SPS : utilisation de nanofibres de carbone comme agent liant*. Mater. Tech., 2007. **95**(4-5): p. 281-287.
35. Houllé, M., et al., *Mechanical enhancement of C/C composites via the formation of a machinable carbon nanofiber interphase*. Carbon, 2008. **46**(1): p. 76-83.
36. Wang, Y. and Y. Hasebe, *Carbon felt-based biocatalytic enzymatic flow-through detectors: Chemical modification of tyrosinase onto amino-functionalized carbon felt using various coupling reagents*. Talanta, 2009. **79**(4): p. 1135-1141.
37. Chinthaginjala, J.K., K. Seshan, and L. Lefferts, *Preparation and Application of Carbon-Nanofiber Based Microstructured Materials as Catalyst Supports*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. **46**(12): p. 3968-3978.
38. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
39. Ajayan, P.M., *Nanotubes from Carbon*. Chemical Reviews, 1999. **99**(7): p. 1787-1800.
40. De Jong, K.P. and J.W. Geus, *Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications*. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 2000. **42**(4): p. 481 - 510.
41. Nhut, J.-M., et al., *Synthesis and catalytic uses of carbon and silicon carbide nanostructures*. Catalysis Today, 2002. **76**(1): p. 11-32.
42. Grujicic, M., G. Cao, and B. Gersten, *Optimization of the chemical vapor deposition process for carbon nanotubes fabrication*. Applied Surface Science, 2002. **191**(1-4): p. 223-239.
43. Zhang, L., Y. Tan, and D.E. Resasco, *Controlling the growth of vertically oriented single-walled carbon nanotubes by varying the density of CoMo catalyst particles*. Chemical Physics Letters, 2006. **422**(1-3): p. 198-203.
44. Louis, B., et al., *High yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethane over iron supported on alumina catalyst*. Catalysis Today, 2005. **102-103**: p. 23-28.
45. Yoon, D.-M., et al., *Synthesis of carbon nanotubes from solid carbon sources by direct microwave irradiation*. Carbon, 2006. **44**(7): p. 1339-1343.
46. Martin-Gullon, I., et al., *Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor*. Carbon, 2006. **44**(8): p. 1572-1580.
47. Jia, J., et al., *Study on the Anti-Coking Nature of Ni/SrTiO₃ Catalysts by the CH₄ Pyrolysis*. Catalysis Letters, 2001. **76**(3): p. 183-192.

48. Rostrup-Nielsen, J.R., *Catalysis and large-scale conversion of natural gas*. Catalysis Today, 1994. **21**(2-3): p. 257-267.
49. Vieira, R., M.-J. Ledoux, and C. Pham-Huu, *Synthesis and characterisation of carbon nanofibres with macroscopic shaping formed by catalytic decomposition of C₂H₆/H₂ over nickel catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2004. **274**(1-2): p. 1-8.
50. Serp, P., M. Corrias, and P. Kalck, *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis*. Applied Catalysis A: General, 2003. **253**(2): p. 337-358.
51. Wei, C. and D. Srivastava, *Nanomechanics of carbon nanofibers: Structural and elastic properties*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(12): p. 2208-2210.
52. Yuan, F., H.K. Yu, and H. Ryu, *Preparation and characterization of carbon nanofibers as catalyst support material for PEMFC*. Electrochimica Acta, 2004. **50**(2-3): p. 685-691.
53. Gulino, G., et al., *C₂H₆ as an active carbon source for a large scale synthesis of carbon nanotubes by chemical vapour deposition*. Applied Catalysis A: General, 2005. **279**(1-2): p. 89-97.
54. Amadou, J., et al., *Synthesis of a carbon nanotube monolith with controlled macroscopic shape*. Carbon, 2006. **44**(12): p. 2587-2589.
55. Delgado, J.J., et al., *Supported carbon nanofibers for the fixed-bed synthesis of styrene*. Carbon, 2006. **44**(4): p. 809-812.
56. Vieira, R., et al., *Hydrazine decomposition over iridium supported on carbon nanofibers composite for space applications: near actual flight conditions tests*. Applied Catalysis A: General, 2005. **279**(1-2): p. 35-40.
57. Tessonnier, J.-P., et al., *Pd nanoparticles introduced inside multi-walled carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde*. Applied Catalysis A: General, 2005. **288**(1-2): p. 203-210.
58. Jiang, Q. and Y. Zhao, *Effects of activation conditions on BET specific surface area of activated carbon nanotubes*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **76**(1-3): p. 215-219.
59. Niu, J.J., et al., *An approach to carbon nanotubes with high surface area and large pore volume*. Microporous and Mesoporous Materials, 2007. **100**(1-3): p. 1-5.
60. Bacsá, R.R., et al., *High specific surface area carbon nanotubes from catalytic chemical vapor deposition process*. Chemical Physics Letters, 2000. **323**(5-6): p. 566-571.
61. Pham-Huu, C., et al., *Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions: An active and selective catalyst for hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001. **170**(1-2): p. 155-163.
62. van der Lee, M.K., et al., *Deposition Precipitation for the Preparation of Carbon Nanofiber Supported Nickel Catalysts*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(39): p. 13573-13582.

63. Huber, F., et al., *Nanocrystalline Cu-Ce-Zr mixed oxide catalysts for water-gas shift: Carbon nanofibers as dispersing agent for the mixed oxide particles*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **71**(1-2): p. 7-15.
64. Xu, W.C., et al., *Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(13): p. 2504-2512.
65. Im, J.S., et al., *The study of controlling pore size on electrospun carbon nanofibers for hydrogen adsorption*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **318**(1): p. 42-49.
66. Byung-Joo, K. and P. Soo-Jin, *Preparation of nanoporous carbons from graphite nanofibres*. Nanotechnology, 2006(17): p. 4395.
67. Kim, B.-J., Y.-S. Lee, and S.-J. Park, *A study on pore-opening behaviors of graphite nanofibers by a chemical activation process*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **306**(2): p. 454-458.
68. Zhang, Y., et al., *Metal Particle Size and Structure of the Metal-Support Interface of Carbon-Supported Platinum Catalysts as Determined with EXAFS Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(48): p. 18509-18519.
69. Ma, J., et al., *Characteristics of Copper Particles Supported on Various Types of Graphite Nanofibers*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(48): p. 11994-12002.
70. Saha, M.S., et al., *3-D composite electrodes for high performance PEM fuel cells composed of Pt supported on nitrogen-doped carbon nanotubes grown on carbon paper*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(2): p. 438-441.
71. Chen, J., et al., *Effects of nitrogen doping on the structure of carbon nanotubes (CNTs) and activity of Ru/CNTs in ammonia decomposition*. Chemical Engineering Journal. **156**(2): p. 404-410.
72. Berber, S., Y.-K. Kwon, and D. Tománek, *Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, 2000. **84**(20): p. 4613.
73. Tae, Y.C., et al., *Measurement of the thermal conductivity of a water-based single-wall carbon nanotube colloidal suspension with a modified 3- ω method*. Nanotechnology, 2009(31): p. 315706.
74. Garg, P., et al., *An experimental study on the effect of ultrasonication on viscosity and heat transfer performance of multi-wall carbon nanotube-based aqueous nanofluids*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2009. **52**(21-22): p. 5090-5101.
75. Qingwei, L., et al., *Measuring the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the Raman shift method*. Nanotechnology, 2009(14): p. 145702.
76. Kim, P., et al., *Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes*. Physical Review Letters, 2001. **87**(21): p. 215502.
77. Choi, T.-Y., et al., *Measurement of the Thermal Conductivity of Individual Carbon Nanotubes by the Four-Point Three- ω Method*. Nano Letters, 2006. **6**(8): p. 1589-1593.

78. Pradhan, N.R., et al., *The specific heat and effective thermal conductivity of composites containing single-wall and multi-wall carbon nanotubes*. Nanotechnology, 2009(24): p. 245705.
79. Prasher, R.S., et al., *Turning Carbon Nanotubes from Exceptional Heat Conductors into Insulators*. Physical Review Letters, 2009. **102**(10): p. 105901-4.
80. Prokudina, N.A., et al., *A carbon nanotube film as a radio frequency filter*. Carbon, 2005. **43**(9): p. 1815-1819.
81. Vohrer, U., et al., *Carbon nanotube sheets for the use as artificial muscles*. Carbon, 2004. **42**(5-6): p. 1159-1164.
82. Knapp, W. and D. Schleussner, *Carbon Buckypaper field emission investigations*. Vacuum, 2002. **69**(1-3): p. 333-338.
83. Prasad, D., et al., *Nanotube film based on single-wall carbon nanotubes for strain sensing*. Nanotechnology, 2004(3): p. 379.
84. Zheng, F., et al., *Single-Walled Carbon Nanotube Paper as a Sorbent for Organic Vapor Preconcentration*. Analytical Chemistry, 2006. **78**(7): p. 2442-2446.
85. Becher, M., et al., *Hydrogen storage in carbon nanotubes*. Comptes Rendus Physique, 2003. **4**(9): p. 1055-1062.
86. Wu, Q., et al., *Fire retardancy of a buckypaper membrane*. Carbon, 2008. **46**(8): p. 1164-1165.
87. Jin Gyu, P., et al., *The high current-carrying capacity of various carbon nanotube-based buckypapers*. Nanotechnology, 2008(18): p. 185710.
88. Smajda, R., et al., *Structure and gas permeability of multi-wall carbon nanotube buckypapers*. Carbon, 2007. **45**(6): p. 1176-1184.
89. Endo, M., et al., *Nanotechnology: /'Buckypaper/' from coaxial nanotubes*. Nature, 2005. **433**(7025): p. 476-476.
90. Kukovecz, Á., et al., *Controlling the pore diameter distribution of multi-wall carbon nanotube buckypapers*. Carbon, 2007. **45**(8): p. 1696-1698.
91. Whitby, R.L.D., et al., *Geometric control and tuneable pore size distribution of buckypaper and buckydiscs*. Carbon, 2008. **46**(6): p. 949-956.
92. Cooper, S.M., et al., *Gas Permeability of a Buckypaper Membrane*. Nano Letters, 2003. **3**(2): p. 189-192.
93. Xu, G., et al., *The feasibility of producing MWCNT paper and strong MWCNT film from VACNT array*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2008. **92**(3): p. 531-539.
94. Whitten, P.G., G.M. Spinks, and G.G. Wallace, *Mechanical properties of carbon nanotube paper in ionic liquid and aqueous electrolytes*. Carbon, 2005. **43**(9): p. 1891-1896.
95. Berhan, L., et al., *Mechanical properties of nanotube sheets: Alterations in joint morphology and achievable moduli in manufacturable materials*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(8): p. 4335-4345.

96. Song, P.C., C.H. Liu, and S.S. Fan, *Improving the thermal conductivity of nanocomposites by increasing the length efficiency of loading carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(15): p. 153111-3.
97. Gonnet, P., et al., *Thermal conductivity of magnetically aligned carbon nanotube buckypapers and nanocomposites*. Current Applied Physics, 2006. **6**(1): p. 119-122.
98. Hone, J., et al., *Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(5): p. 666-668.
99. Ding, W., et al., *Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes*. Nanotechnology, 2008(7): p. 075609.
100. Song, C., *Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century*. Catalysis Today, 2002. **77**(1-2): p. 17-49.
101. Hammer, B. and J.K. Nørskov, *Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces*. Surface Science, 1995. **343**(3): p. 211-220.
102. Zhang, X., et al., *Properties and Structure of Nitric Acid Oxidized Single Wall Carbon Nanotube Films*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(42): p. 16435-16440.
103. Yu, M.-F., et al., *Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties*. Physical Review Letters, 2000. **84**(24): p. 5552.
104. Wong, E.W., P.E. Sheehan, and C.M. Lieber, *Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes*. Science, 1997. **277**(5334): p. 1971-1975.
105. Lasjaunias, J.-C., *Thermal properties of carbon nanotubes*. Comptes Rendus Physique, 2003. **4**(9): p. 1047-1054.
106. Paglieri, S.N., et al., *A New Preparation Technique for Pd/Alumina Membranes with Enhanced High-Temperature Stability*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999. **38**(5): p. 1925-1936.
107. Cejka, J., *Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis*. Applied Catalysis A: General, 2003. **254**(2): p. 327-338.
108. <http://www accuratus.com/alumox.html>.
109. Howlader, M.M.R., et al., *In situ measurement of electrical conductivity of alumina under electron irradiation in a high voltage electron microscope*. Journal of Nuclear Materials, 1996. **239**: p. 245-252.
110. Poulier, C., D.S. Smith, and J. Absi, *Thermal conductivity of pressed powder compacts: tin oxide and alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 475-478.
111. <http://www.memsnet.org/material/aluminumoxideal2o3bulk/>.
112. Le Bihan, L., et al., *Chemistry of Preparation of Alumina Aerogels in Presence of a Complexing Agent*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2002. **24**(2): p. 113-120.

113. Zhang, Z. and T.J. Pinnavaia, *Mesostructured g-Al₂O₃ with a Lathlike Framework Morphology*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(41): p. 12294-12301.
114. Vaudry, F., S. Khodabandeh, and M.E. Davis, *Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials*. Chemistry of Materials, 1996. **8**(7): p. 1451-1464.
115. Das, N. and H.S. Maiti, *Effect of Size Distribution of the Starting Powder on the Pore Size and its Distribution of Tape Cast Alumina Microporous Membranes*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(3): p. 341-345.
116. Ahmad, A.L., C.P. Leo, and S.R.A. Shukor, *Tailoring of a g-Alumina Membrane with a Bimodal Pore Size Distribution for Improved Permeability*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(1): p. 246-251.
117. Kim, Y., C. Kim, and J. Yi, *Synthesis of tailored porous alumina with a bimodal pore size distribution*. Materials Research Bulletin, 2004. **39**(13): p. 2103-2112.
118. Yeung, K.L., J.M. Sebastian, and A. Varma, *Mesoporous alumina membranes: Synthesis, characterization, thermal stability and nonuniform distribution of catalyst*. Journal of Membrane Science, 1997. **131**(1-2): p. 9-28.
119. Li, G., L. Hu, and J.M. Hill, *Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation*. Applied Catalysis A: General, 2006. **301**(1): p. 16-24.
120. Osaki, T. and T. Mori, *Characterization of nickel-alumina aerogels with high thermal stability*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009. **355**(31-33): p. 1590-1596.
121. Zhou, L., et al., *A novel catalyst with plate-type anodic alumina supports, Ni/NiAl₂O₄/[gamma]-Al₂O₃/alloy, for steam reforming of methane*. Applied Catalysis A: General, 2008. **347**(2): p. 200-207.
122. Krieger, T.A. and K. Vezetéknev, *High-temperature XRD studies of the phase transformations in a MnO_x/Al₂O₃ catalyst for deep oxidation of hydrocarbons*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2002. **75**(1): p. 141-146.
123. Soh, B.-W. and I.-S. Nam, *Effect of Support Morphology on the Sulfur Tolerance of V₂O₅/Al₂O₃ Catalyst for the Reduction of NO by NH₃*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003. **42**(13): p. 2975-2986.
124. Murtezaoglu, K., et al., *Effective Thermal Conductivity of Monolithic and Porous Catalyst Supports by the Moment Technique*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2002. **40**(4): p. 720-725.
125. Acheson, A.G., in *British Patent 17911*. 1892.
126. Mimura, H., T. Matsumoto, and Y. Kanemitsu, *Blue electroluminescence from porous silicon carbide*. Applied Physics Letters, 1994. **65**(26): p. 3350-3352.
127. Jiafu, C., et al., *Low temperature synthesis and photoluminescence of cubic silicon carbide*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006(8): p. 1472.
128. Jacob, A.J., M.H. Christine, and W.W. Alan, *Intrinsic Reaction and Self-Diffusion Kinetics for Silicon Carbide Synthesis by Rapid Carbothermal Reduction*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(9): p. 2273-2280.

129. Yang, X.Y., et al., *HREM observations of the synthesized process of nano-sized SiC by ball milling of Si and C mixed powders*. Materials Science and Engineering A, 2001. **300**(1-2): p. 278-283.
130. Lely, J.A., *Darstellung von Einkristallen von Silizium Karbid und Beherrschung von Art und Menge der Eingebauten*. Ber. Deut. Keram. Ges., 1955. **32**: p. 229-236.
131. Wesch, W., *Silicon carbide: synthesis and processing*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1996. **116**(1-4): p. 305-321.
132. Kaneko, T., et al., *Thin film growth of silicon carbide from methyl-trichloro-silane by RF plasma-enhanced CVD*. Journal of Crystal Growth, 1997. **174**(1-4): p. 658-661.
133. Sachdev, H. and P. Scheid, *Formation of silicon carbide and silicon carbonitride by RF-plasma CVD*. Diamond and Related Materials. **10**(3-7): p. 1160-1164.
134. Matsunami, H. and T. Kimoto, *Step-controlled epitaxial growth of SiC: High quality homoepitaxy*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 1997. **20**(3): p. 125-166.
135. Keller, N., et al., *Preparation and characterization of SiC microtubes*. Applied Catalysis A: General, 1999. **187**(2): p. 255-268.
136. Ledoux, M.J. and C. Pham-Huu, *Silicon Carbide: A Novel Catalyst Support for Heterogeneous Catalysis*. CATTECH, 2001. **5**(4): p. 226-246.
137. Liu, Z., et al., *Low-temperature formation of nanocrystalline [beta]-SiC with high surface area and mesoporosity via reaction of mesoporous carbon and silicon powder*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **82**(1-2): p. 137-145.
138. Moene, R., M. Makkee, and J.A. Moulijn, *High surface area silicon carbide as catalyst support characterization and stability*. Applied Catalysis A: General, 1998. **167**(2): p. 321-330.
139. Nagappa, S., M. Zupan, and C.A. Zorman, *Mechanical characterization of chemical-vapor-deposited polycrystalline 3C silicon carbide thin films*. Scripta Materialia, 2008. **59**(9): p. 995-998.
140. Philippe, R., et al., *Effect of structure and thermal properties of a Fischer-Tropsch catalyst in a fixed bed*. Catalysis Today, 2009. **147**(Supplement 1): p. S305-S312.
141. Dai, H., et al., *Synthesis and characterization of carbide nanorods*. Science, 1995. **375**: p. 769 - 772.
142. Ghim Wei, H., et al., *Three-dimensional crystalline SiC nanowire flowers*. Nanotechnology, 2004(8): p. 996.
143. Xianfeng, X., et al., *Effects of Ni catalyzer on growth velocity and morphology of vapor growth SiC nano-fibers*. Journal of Physics: Conference Series, 2009: p. 012071.
144. Zhou, W., et al., *SiC nanowires: A photocatalytic nanomaterial*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(1): p. 013105-3.
145. <http://www.nanoamor.com/inc/sdetail/621>.
146. Srivastava, D., et al., *Computational Nanomechanics and Thermal Transport in Nanotubes and Nanowires*. Journal of Nanoscience and nanotechnology, 2008. **8**: p. 3628-3651.

147. Wang, Z.L., et al., *Side-by-side silicon carbide--silica biaxial nanowires: Synthesis, structure, and mechanical properties*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(21): p. 3349-3351.
148. Han, X.D., et al., *Low-Temperature in Situ Large Strain Plasticity of Ceramic SiC Nanowires and Its Atomic-Scale Mechanism*. Nano Letters, 2006. **7**(2): p. 452-457.
149. Zhang, Y., et al., *Direct Observation of Super-Plasticity of Beta-SiC Nanowires at Low Temperature*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(17): p. 3435-3440.
150. Takahashi, K., et al., *Thermal conductivity of SiC nanowire formed by combustion synthesis*. High Temperatures - High Pressures, 2008. **37**: p. 119-125.
151. Yohei, I., et al., *Estimating error in measuring thermal conductivity using a T-type nanosensor*. Heat Transfer - Asian Research, 2009. **38**(5): p. 297-312.
152. Tan, H. and W. Yang, *Toughening mechanisms of nano-composite ceramics*. Mechanics of Materials, 1998. **30**(2): p. 111-123.
153. Wong, J.C., M. Paramsothy, and M. Gupta, *Using Mg and Mg-nanoAl₂O₃ concentric alternating macro-ring material design to enhance the properties of magnesium*. Composites Science and Technology, 2009. **69**(3-4): p. 438-444.
154. Andrews, R. and M.C. Weisenberger, *Carbon nanotube polymer composites*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004. **8**(1): p. 31-37.
155. Vivekchand, S.R.C., U. Ramamurty, and C.N.R. Rao, *Mechanical properties of inorganic nanowire reinforced polymer–matrix composites*. Nanotechnology, 2006(11): p. S344.
156. Houlle, M., *Synthèse de nanofilaments carbonés : Applications en catalyse et en renforcement mécanique*. PhD Dissertation, 2009.
157. VanHaecke, E., *Supports de catalyseurs à base de mousse de beta-SiC*. PhD Dissertation, 2008.
158. ZareNezhad, B., *An investigation on the most important influencing parameters regarding the selection of the proper catalysts for Claus SRU converters*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009. **15**(2): p. 143-147.
159. Nguyen, P., *Optimisation du catalyseur supporté sur β -SiC pour la réaction d'oxydation directe de l'H₂S en soufre élémentaire, du laboratoire à l'industrie*. PhD Dissertation, 2006.
160. van den Brink, P.J., et al., *Selective Oxidation Of Hydrogen Sulfide To Elemental Sulfur On Supported Iron Sulfate Catalysts*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1992, Elsevier. p. 123-132.
161. van Nisselrooya, P.F.M.T. and J.A. Lagasb, *Superclaus reduces SO₂ emission by the use of a new selective oxidation catalyst*. Catalysis Today, 1993. **16**(2): p. 263-271.
162. Lee, E.-K., et al., *Support effects in catalytic wet oxidation of H₂S to sulfur on supported iron oxide catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2005. **284**(1-2): p. 1-4.
163. Jagtap, N., et al., *Support modification to improve the sulphur tolerance of Ag/Al₂O₃ for SCR of NO_x with propene under lean-burn conditions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **90**(3-4): p. 416-425.

Chapitre II. Développement d'un support de catalyseurs nano-carboné. Application pour l'oxydation de l'H₂S en soufre

II. Publication: Bucky paper with improved mechanical stability made from vertically-aligned carbon nanotubes for desulfurization process

Résumé

Introduction

Dans le contexte actuel où l'économie et en particulier le domaine de l'industrie doivent intégrer la notion d'écologie, la catalyse tend à développer de nouveaux systèmes basés sur les nanomatériaux. Les **nanotubes de carbone**, avec leurs propriétés physico-chimiques remarquables font l'objet de nombreuses études. Leur rapport d'aspect (longueur/diamètre) très élevé fait des NTC un support de catalyseur de choix, et grâce à une mise en forme macroscopique sous forme de "**buckypaper**" (papier buvard en français), ils devraient permettre de s'affranchir des problèmes de manipulation liés à la pulvérulence des NTC. Dans le cadre de la réduction des émissions de gaz toxiques dans l'atmosphère, le buckypaper (BP) est donc susceptible d'être utilisé en tant que support de catalyseur pour **l'oxydation catalytique de l'H₂S en soufre élémentaire** afin de proposer une alternative au charbon actif et afin de mesurer l'intérêt d'un tel support par rapport à un feutre de carbone qui possède une structure constituée de microfilaments.

Partie expérimentale

Les NTC alignés qui constituent le buckypaper ont été synthétisés par **dépôt chimique en phase vapeur** (CVD) d'un mélange de ferrocène (de formule $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) et de toluène (de formule C_7H_{10}) sur un substrat de quartz à 850°C. Le BP est ensuite mise en forme par filtration de la suspension des NTC préalablement extraits du substrat. Le charbon actif (CA) est fourni par Calgon Carbon Corporation sous forme d'extrudés Xtrusorb 700 (longueur = 5 mm, diamètre = 4 mm). Ce support carboné montre un caractère microporeux et macroporeux avec une surface spécifique de 880 m²/g. Le feutre de carbone, fourni par Carbone Lorraine, est un matériau non poreux ayant 1 m²/g de surface spécifique, et constitué par des filaments de carbone de quelques centimètres de longueur et 10 micromètres de diamètre. La **phase active** est déposée par imprégnation du volume poreux de chaque support à l'aide d'une solution aqueuse/alcoolique (50:50) de nitrate de fer. La charge de fer est fixée à 3 % en masse.

Des mesures d'adsorption-désorption d'azote ont permis de calculer la surface spécifique des échantillons grâce à la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller). La composition chimique

de la surface des échantillons a été étudiée par spectroscopie photo-électronique X (XPS). La morphologie de croissance des NTC a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET). Enfin, la fonctionnalisation acide des NTC a été évaluée par mesure du potentiel Zeta.

Les tests catalytiques d'oxydation catalytique de l'H₂S en soufre élémentaire ont été menés dans un réacteur à lit fixe à pression atmosphérique à 230°C. Le catalyseur est placé sur de la laine de silice dans un réacteur en Pyrex disposé verticalement. Le mélange de gaz réactif (H₂S 1%, O₂ 2.5%, H₂O 30%, He q.s.p.) traverse le lit catalytique de haut en bas. L'oxygène est introduit en excès par rapport à l'H₂S comme l'indiquent les proportions précédentes vis-à-vis de la réaction considérée : $\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{n} \text{S}_n + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H = - 222 \text{ kJ. mol}^{-1}$. Finalement, les gaz en sortie de réacteur (O₂, H₂S, SO₂ et H₂O) sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Résultats et discussion

La synthèse du buckypaper de nanotubes commence par la synthèse de NTC alignés verticalement. On obtient un matériau sous forme de tapis de NTC. Les observations au MEB et MET mettent en évidence des NTC multi parois, bien graphités et avec un diamètre moyen de 100 nm pour une longueur de plus de 2 mm, ce qui confère à ces NTC un rapport d'aspect de 20 000. Le substrat de quartz et les résidus de fer sont éliminés par traitement acide (HNO₃), ce qui a également pour conséquence de fonctionnaliser la surface des NTC avec des groupements oxygénés. Le BP est obtenu par filtration de la suspension des NTC alignés sur un dispositif de filtre Büchner sous pression, suivie par un séchage à 170°C. Le BP montre une grande flexibilité, car il retrouve parfaitement sa forme initiale après pliage, et ceci grâce au grand rapport d'aspect des NTC qui le composent, contrairement à un BP de NTC commerciaux (rapport d'aspect 100). La présence, en surface des NTC, de groupements oxygénés chargés négativement comme l'indique les mesures de potentiel Zeta, ainsi qu'une valeur de surface spécifique substantielle (35 m²/g) doivent permettre d'obtenir une bonne dispersion de la phase active déposée sur le support. En effet, les nanoparticules de Fe₂O₃ possèdent un diamètre moyen de 8 nm, et se situent uniquement à l'extérieur des NTC.

Dans le cas du BP, la valeur élevée de la surface spécifique effective provient principalement du haut rapport d'aspect des NTC qui possèdent une grande surface externe mais pas de porosité de type "pores en encier". De plus les nanotubes sont soit fermés, soit possédant un canal interne très étroit (10 nm de diamètre), ce qui fait que la pénétration d'éléments

chimiques dans le canal est extrêmement limitée car les forces capillaires sont insuffisantes pour aspirer ces éléments. Enfin, le haut rapport d'aspect des NTC rend négligeable les phénomènes ayant lieu à leur extrémité. Ceci constitue une importante différence par rapport à d'autres supports, comme le charbon actif, dont l'accessibilité aux pores et par conséquent aux sites catalytiques est moindre, ce qui peut entraîner des problèmes de diffusion et de rétention.

Le catalyseur supporté sur le CA montre une conversion très élevée (95 % à 0.100 h⁻¹ de vitesse spatiale horaire massique), mais une sélectivité faible (20 % à 100 h⁻¹). Ceci s'explique par la grande quantité de micropores qui permettent la ré-adsorption du soufre formé et engendre la formation de SO₂ (produit secondaire indésirable). Par conséquent, le rendement en soufre s'en trouve fortement réduit.

En ce qui concerne la sélectivité des catalyseurs supportés sur BP et sur feutre, elle est proche de 90 et 95 % à 0.100 h⁻¹ respectivement. Cette excellente sélectivité est attribuée à l'absence totale de pore en encier ou de micropores avec ces supports, ce qui diminue fortement les problèmes de diffusion comparé au catalyseur supporté sur CA. Le catalyseur supporté sur le BP présente la plus haute conversion (97 % à 0.100 h⁻¹) avec une stabilité remarquable. En revanche, le catalyseur supporté sur feutre voit sa conversion diminuer à 0.100 h⁻¹. Un tel phénomène de désactivation peut provenir d'une faible interaction entre la phase active et le support qui conduit au frittage de la phase active. Ce phénomène est particulièrement prononcé en présence de vapeur et de soufre, car il peut se produire la formation de sulfate de fer qui accélère alors le frittage. Toutefois, le catalyseur supporté sur BP montre une parfaite stabilité et on peut penser que l'interaction entre la phase active et le support est améliorée par une plus grande quantité de groupements oxygénés à la surface des NTC comme le montre l'analyse par XPS.

Conclusion

Pour conclure, les NTC avec un rapport d'aspect élevé (20 000) peuvent être employés sous forme macroscopique de BP pour une application catalytique en lit fixe sans problème de perte de charge ou de relargage de matière au cours du procédé. Le catalyseur d'oxyde de fer supporté sur BP montre une très haute et stable conversion du fait de la forte interaction entre la phase active avec le support, et également une excellente sélectivité du fait de l'absence de pores. L'emploi de NTC dopés avec d'autres éléments pourrait aussi ouvrir la voie à d'autres applications catalytiques.

Bucky paper with improved mechanical stability made from vertically-aligned carbon nanotubes for desulfurization process

Adrien Deneuve^a, Kun Wang^a, Izabela Janowska^{a*}, Kambiz Chizari^a, David Edouard^a, Ovidiu Ersen^b, Marc-Jacques Ledoux^a, Cuong Pham-Huu^{a*}

(a) Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, CNRS-Université de Strasbourg (UDS) UMR 7515, 25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 08, France

(b) Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, CNRS-Université de Strasbourg (UDS) UMR 7504, 23, rue du Loess, 67037 Strasbourg Cedex 02, France

*** To whom all correspondence should be addressed**

E-mail: cuong.pham-huu@unistra.fr

Tel. (33) 3 68 85 26 67, Fax. (33) 3 68 85 26 74

Abstract

Bucky paper (BP) made from vertically aligned carbon nanotubes has been used as a catalyst support thanks to its mechanical strength, and both non porous structure and outstanding aspect ratio of carbon nanotubes. The Fe₂O₃(3 wt.%) supported on BP exhibits superior stability and activity in H₂S oxidation to sulphur compared with other catalysts supported on an activated charcoal and a carbon felt.

Keywords

Bucky paper, aligned carbon nanotubes, carbonaceous catalysts, H₂S

II.1. Introduction

Catalysis is nowadays considered as the backbone of the industrial chemistry and its industry represent the widest economy spectrum with an important value [1]. The researches within the catalysis field have been carried out with taking into account the green chemistry and sustainable development approach. For this purpose, a macro-shape design of the catalytic materials with nanoscopic properties is deeply related to the integration of new environmentally friendly processes with the significant up-grading of existing chemical processes. Carbon nanotubes, a one-dimensional carbon material, have received an over increasing scientific interest during the last decades due to their exceptional physical and chemical properties [2]. Apart from the electronic field of application, recent works have pointed out the possible use of carbon nanotubes, either pure or doped, as catalyst support in several potential reactions [3-6]. The material combines a high external surface area and high accessibility, due to its high aspect ratio and nanoscopic dimension, which reduce considerably diffusion phenomenon. The extensive use of these nanomaterials opens a new way for designing high performance heterogeneous catalysts with controlled surface properties and catalyst structure which give rise to chemical processes with lower environmental impact. In most cases, carbon nanotubes were directly used in a bulk form and no attempt for macroscopic shaping was made. However, a direct use of bulky carbon nanotubes induces several drawbacks such as hard and hazardous manipulation and transport and a high pressure drop across the catalyst bed, especially in the case of fixed-bed configuration. Therefore, it is of interest to develop a new type of carbon nanotubes composite with controlled macroscopic shape for their subsequent use as catalyst support in the field of heterogeneous catalysis.

Bucky paper (BP) made from carbon nanotubes is reported to be an interesting material composite in several domains of application [7, 8]. The works dealing with the use of vertically-aligned carbon nanotubes (VA-CNTs) as catalyst support have also been reported [9, 10]. However, the use of BP as catalyst support is lacking despite the high advantages that this material offers when used as heterogeneous catalyst support.

In the present work we report the use of extremely high aspect ratio vertically aligned carbon nanotubes (VA-CNTs) in a form of bucky paper (BP) as a new support for the iron-based active phase in the selective catalytic oxidation of trace amounts of H₂S into elemental sulphur. Such catalytic desulfurization process is of interest in the global reduction of harmful

gaseous products in the atmosphere in order to meet the ever stricter legislation requirements [11, 12]. Indeed, due to its high toxicity, H₂S must be removed as much as possible before releasing the off-gas into the atmosphere. The general trend is to transform selectively the H₂S into elemental sulphur using the equilibrated Claus process: $2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow (3/n) \text{S}_n + 2 \text{H}_2\text{O}$ [13, 14]. However, due to the thermodynamic equilibrium limitations of the Claus reaction, the maximum conversion is levelled at about 97% and thus, other process should be applied to remove the remaining 3%. The catalytic selective oxidation process is developed with the aim to perform complete removal of the remaining H₂S inside the Claus tail-gas using oxygen as oxidant [15, 16]. Details concerning the selective oxidation process are summarised in several reviews devoted to this field, however, the catalyst which is the core of the process, still needs to be improved [17, 18]. The catalytic performance of the BP supported iron catalyst is also compared with those obtained on more traditional supports namely activated charcoal and carbon felt. All the tested supports are thermal conductors which allows one to phase-out the problem of sulphur selectivity loss due to the local hot spot formation [19].

II.2. Experimental section

II.2.1. Vertically-aligned carbon nanotubes (VA-CNTs) synthesis

The VA-CNTs were synthesised by passing a mixture of Fe(C₅H₅)₂/C₇H₁₀ over a quartz substrate at 850°C [20, 21]. The quartz tubular reactor (length, 1100 mm, diameter, 50 mm) was housed inside an electric oven maintained at 850°C. The liquid mixture consisted of ferrocene dissolved in a toluene medium (20g/l) which was injected by flowing argon (2l/min) into the hot zone of the reactor. The synthesis lasted for 2 h in order to obtain VA-CNTs with a length approaching ca. 2 mm. After the synthesis the substrate with VA-CNTs was cooled down under argon flow to room temperature before discharging from the reactor. The VA-CNTs were removed from the quartz substrate by treatment with HNO₃ at 120°C for 6h, which allowed a simultaneous removal of the residual iron catalyst from the nanotubes surface.

Activated charcoal (AC) was purchased from Calgon Carbon Corporation in an extrudates form Xtrusorb 700 (length = 5 mm, diameter = 4 mm). This carbonaceous support exhibits both microporous and macroporous characters with an overall specific surface area of 880 m²/g.

Carbon felt was purchased from Carbon Lorraine. It consists of a non porous matter having around 1 m²/g of specific surface area, and structured by carbon filaments with a few centimetres length and 10 micrometres of diameter.

II.2.2. Fe₂O₃-based catalyst preparation

The iron-based active phase was deposited onto different supports, i.e. BP, carbon felt and AC via incipient wetness impregnation using an iron nitrate salt as an active phase precursor. In order to increase the wetting of the support surface a mixture of water and ethanol (50:50 v:v %) of the salt was used. The iron loading was set at 3 wt. %. The solid was allowed to dry at 100°C for 8 h and then calcinated in flowing air for 2 h at 350°C to transform the salt precursor into its corresponding oxide.

II.2.3. Characterisation techniques

The specific surface area of the different samples was measured by the BET method using N₂ adsorption-desorption isotherms at liquid nitrogen temperature (TriStar sorptometer). Before the measurement, the sample was outgassed at 200°C overnight in order to desorb moisture and impurities from its surface.

The XPS measurements of the support were performed on a MULTILAB 2000 (THERMO) spectrometer equipped with Al K α anode (h ν = 1486.6 eV) with 10 minutes of acquisition. A peak deconvolution has been made with "Avantage" program from Thermoelectron Company. The C_{1s} peak at 284.2 eV was used to correct the charging effects. The Shirley backgrounds were subtracted from the raw data to obtain the areas of the C_{1s} and Si_{2p} peaks.

The growth morphology of the carbon nanotubes material was observed by scanning electron microscopy (SEM) on a Jeol F-6700 FEG. The sample was covered by a thin layer of gold in order to decrease the problem of charge during the analysis. Transmission electron microscopy (TEM) observation was conducted on a Topcon 002-B UHR microscope working at 200 kV accelerating voltage with a point-to-point resolution of 0.17 nm. The sample was roughly sonicated in an ethanolic solution and a drop was deposited onto a copper grid covered with a holey carbon membrane for observation.

Zeta potential measurements and pH titration were carried out on the Nano-Zeta Sizer (multipurpose titrator, Malvern Instruments). The samples were sonicated in aqueous NaClO₄ electrolyte solution for 30 min before measurements. The titrations of the CNTs suspensions were performed using 10⁻¹ M NaOH and HCl aqueous solutions. The Zeta potential values were determined from the particle velocities according to the Helmholtz-Smoluchowski equation: $\zeta = 4\pi\mu\eta/D$ where μ is the electrophoretic mobility, η is the viscosity, and D the dielectric constant of the liquid in the boundary layer.

II.2.4. Catalytic selective oxidation of H₂S into elemental sulphur.

The selective oxidation of H₂S was carried out in a fixed-bed reactor at atmospheric pressure. An amount of “x” g (BP: 0.45 g; AC: 1.7 g; Felt: 0.55 g) and “y” ml (BP: 2.7 mL; AC: 2.8 mL; Felt: 5.0 mL) of catalyst was placed on a silica wool in a tubular Pyrex reactor (25.4 mm inner diameter and 600 mm height) housed inside a tubular electrical furnace and the temperature was controlled by a K-type thermocouple and a Minicor regulator. The gas mixture was passed downward through the catalyst bed. The gases (H₂S, O₂, He) flow rate was monitored by Brooks 5850TR mass flow controllers linked to a control unit. The composition of the reactant feed was H₂S (1 vol. %), O₂ (2.5 vol. %), H₂O (30 vol. %) and He (balance). The relatively high concentration of steam in the feed was used in order to obtain the conditions as close as possible to the industrial working conditions. The steam formed during the former Claus units is not removed before the oxidation step and remains in the treated tail gas. Steam (30 vol. %) was fed to the gas mixture by bubbling a helium flow through a glass tank containing water at 70°C. The O₂: H₂S molar ratio was fixed at 5 according to Eq. (1), and a Weight Hourly Space Velocity (WHSV) was fixed between 0.025 and 0.1 h⁻¹. It is noteworthy that the WHSV used in the present work is extremely high regarding the WHSV usually encountered in the industrial process (i.e. 0.025 h⁻¹).



The reaction was conducted in a continuous mode and the sulphur formed during the reaction was vaporized due to the relatively high partial pressure of sulphur at the reaction temperature, and was further condensed at the exit of the reactor maintained at 120°C.

The analysis of the inlet and outlet gases was performed on-line using a Varian CP-3800 gas chromatography (GC) equipped with a Chrompack CP-SilicaPLOT capillary column coupled with a thermal catharometer detector (TCD) allowing a detection of O₂, H₂S, SO₂ and H₂O. Before the test, the reactor was flushed with helium at room temperature until no trace of oxygen was detected at the outlet. The helium flow was replaced by the one containing steam. The catalyst was slowly heated up to the reaction temperature, 230°C, and then, the wet helium flow was replaced by the reactant mixture.

II.3. Results and discussion

II.3.1. Vertically-aligned carbon nanotubes and bucky paper characteristics.

The VA-CNTs were synthesised by passing a mixture of Fe(C₅H₅)₂/C₇H₈ over a quartz substrate at 850°C [10, 20]. The resulting material is a carpet of VA-CNTs with a nanotubes average diameter of ca. 100 nm and length greater than 2 mm giving a nanotubes aspect ratio of ca. 20,000 (**Fig. 1A**). The as-synthesised VA-CNTs were pelled-off from the substrate and purified from the residual iron catalyst by HNO₃ treatment at 120°C for 6h. At the same time the acid treatment allowed to introduce the oxygenated functional groups on the nanotubes surface [22-24]. The SEM micrographs taken from the synthesized VA-CNTs before and after acidic treatment (**Fig. 1B**) show the complete removal of the iron catalyst (indicated by white arrows on raw-CNTs) from the outer surface of the nanotube. The purified CNTs were next submitted to dispersion in ultrasonication bath for 2h in an ethanol medium. The high aspect ratio of the VA-CNTs allows them to remain stable as an ethanol suspension for a long period, i.e. 24h (**Fig. 1C**, left). The others, home-made CNTs and commercial CNTs with low aspect ratio (1,000 and 100 respectively) rapidly settle within an hour after the same ultrasonication treatment (**Fig. 1C**, middle, right). The BP was made by filtration of the VA-CNTs suspension on Büchner filter device under pressure followed by drying at 170°C overnight. The representative SEM micrographs of the BP are presented on the **Figure 1D**, with different magnifications. It is expected that the flexibility and mechanical stability of the BP made from VA-CNTs represent the most critical parameters for the subsequent use of this material as catalyst support.

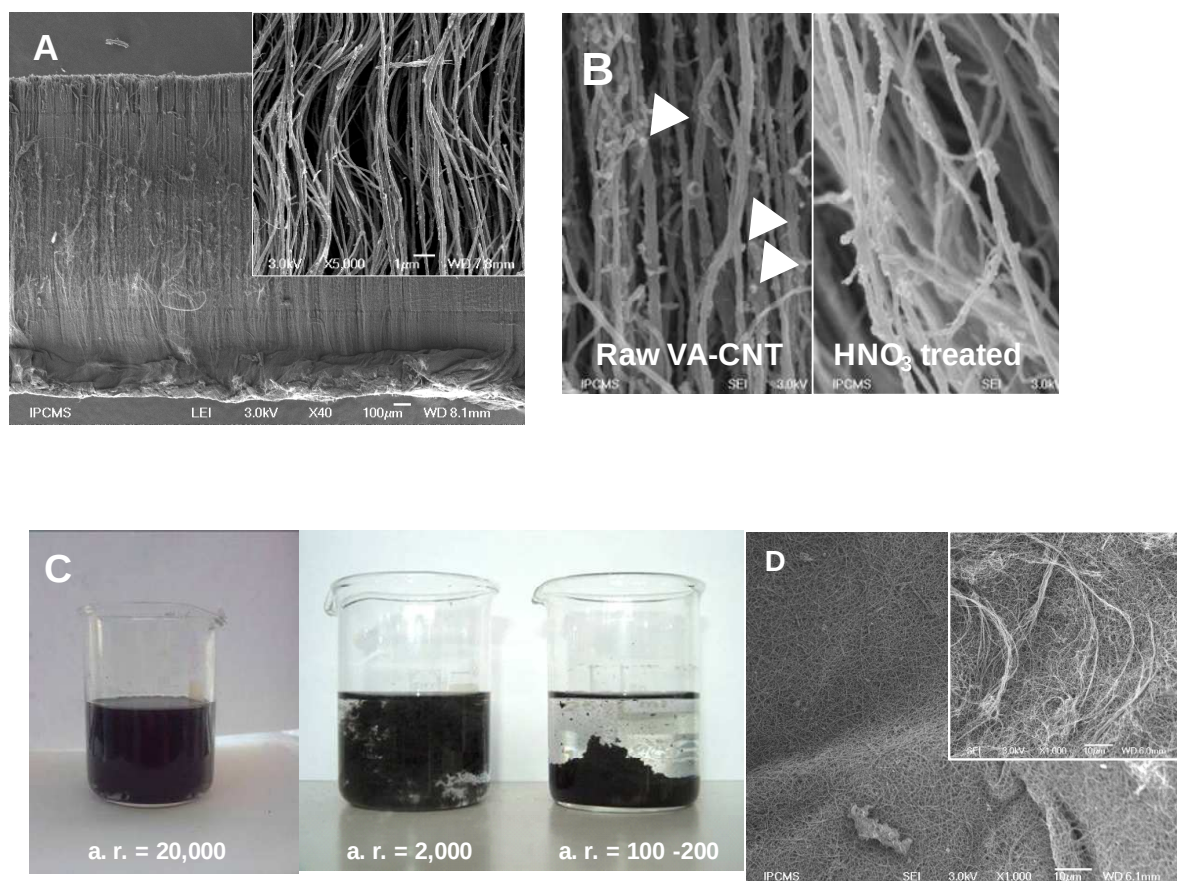


Figure 1. (A) SEM micrograph of the VA-CNTs (length of ca. 2 mm) synthesised by CVD with a mixture of $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{C}_7\text{H}_{10}$ at 850°C for 2 h. Inset: High magnification SEM micrograph showing the homogeneous diameter of the nanotubes, ca. 100 nm. (B) SEM micrographs of VA-CNTs before and after acid purification (C) Optical photos of CNTs with different aspect ratio in ethanol after 24 h of settling. (D) SEM micrographs of the BP synthesised from a suspension of VA-CNTs by filtration through a Büchner filter device.

The BP made from VA-CNTs exhibits an extremely high flexibility as evidenced by the optical photo in [Figure 2](#), where the initial shape was completely recovered after bending. This high flexibility was attributed to the high elasticity of the nanotubes with high aspect ratio which can withstand a high load during the bending process without breaking. In comparison, the same BP made from the commercial CNTs with lower aspect ratio, i.e. 100, shows cracks after filtration and an extremely low flexibility (not shown).



Figure 2. The optical photos of VA-CNTs made BP with high flexibility and complete shape recovery after its bending.

The values of the aspect ratio (obtained by dividing the average length of the material to its average diameter) of the VA-CNTs and two other carbon-based supports are presented in [Table 1](#). The high aspect ratio represents a crucial parameter for making the final BP with high mechanical resistance.

Table 1. Measured aspect ratio (a. r.) of the different carbon-based supports (a.r. = length/diameter of the basic unit).

Support	Bucky paper	Felt	Activated charcoal
Average length (nm)	2.10^6	10^8	3.10^5
Average diameter (nm)	10^2	10^4	3.10^5
Measured aspect ratio	2.10^4	10^4	1

The presence of the oxygenated groups on the surface significantly alters the surface nature of the support helping the anchorage and dispersion of the active phase [25, 26]. The presence of the oxygenated functional groups on the VA-CNTs and carbon felt was followed by the X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and the results are presented in [Figure 3](#).

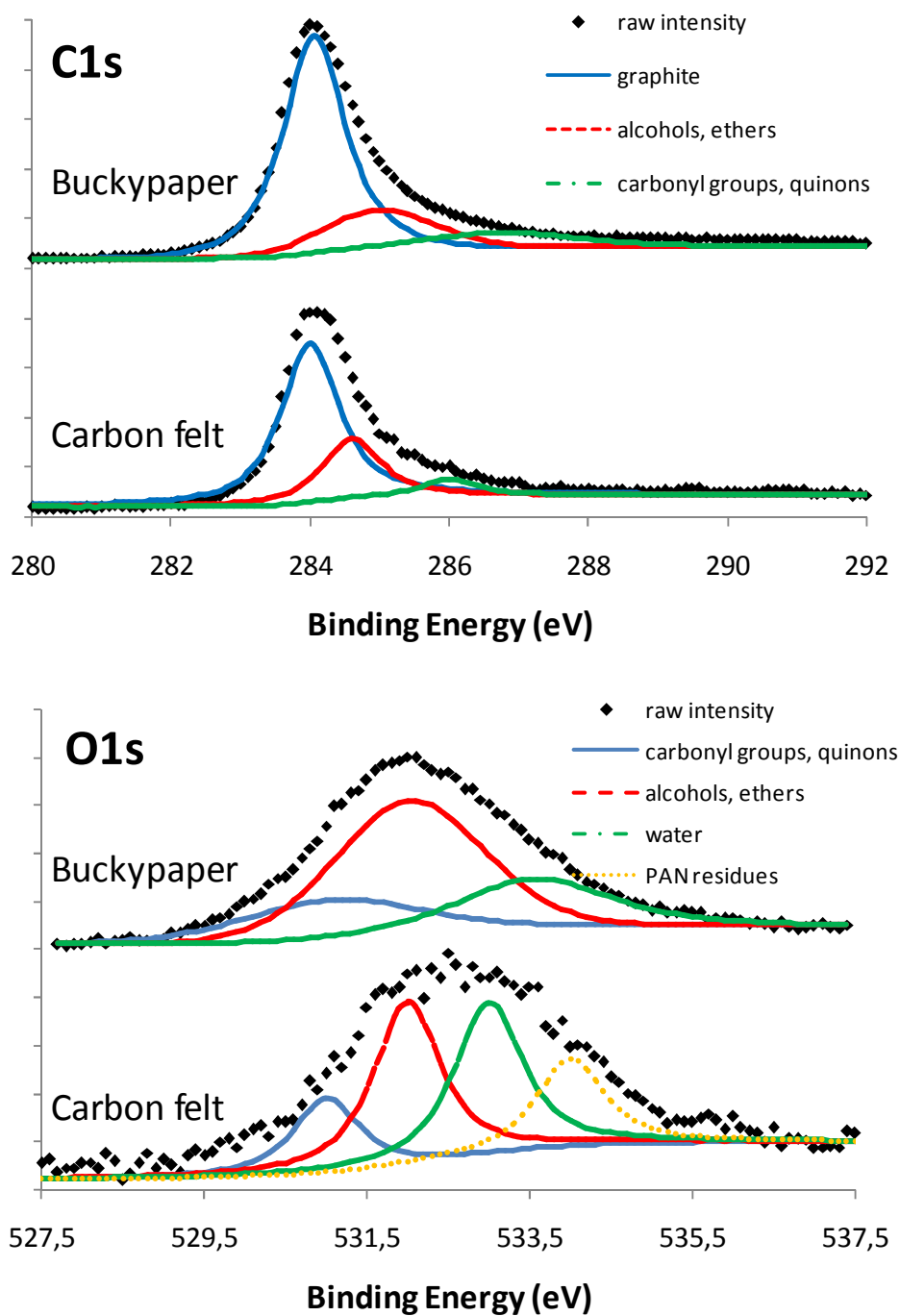


Figure 3. XPS C_{1s} and O_{1s} spectra showing the presence of several oxygenated functional groups on the VA-CNT and carbon felt surfaces.

The oxygen percentages on the surfaces of the supports have been calculated as the ratios of the cumulated area of oxygen peaks to the cumulated area of all elements (carbon and

oxygen) peaks if one neglects the contribution of the peak originating from the adsorbed water localized at high binding energy. **Table 2** shows that the oxygen percentage is superior in the case of BP support.

sample	% O	%C
Felt	7	93
BP	12	88

Table 2. The oxygen and carbon percentage contribution in the BP and carbon felt, the water contribution is neglected.

In addition, as related to its volume and outstanding nanotubes aspect ratio, the BP shows a much higher surface oxygen contribution compared to the AC support and a superior effective specific surface area compared to the felt support (**Table 3**). Concerning the activated charcoal of all types (from wood, polyacrylonitrile or coal tar), the oxygen contribution is usually around or less than 10 % on the surface [27, 28], even after acid activation [29].

The microstructure of the VA-CNTs was investigated by TEM and the results are presented on the **Figure 4A**. The graphene sheets are extremely well crystallised along the tube axis due to the the relatively high synthesis temperature. Indeed, previous results obtained on the CNTs synthesized at lower temperature (< 800°C) show the presence of a relatively high amount of topological defects along the tube axis [30]. It is worthy to note that the VA-CNTs possess a relatively narrow internal channel, i.e. 10 nm, compared to that usually observed with randomly oriented carbon nanotubes synthesised at lower reaction temperature, i.e. > 10 nm. The TEM analysis also indicates the presence of some encapsulated iron-based compounds within the channel of the tube which were not effectively removed during the post-synthesis acidic treatment. However, these iron species were completely wrapped by graphene layers (**Fig. 4D**) and thus, no longer accessible to the reactants for subsequent catalytic applications. According to the reducing character of the synthesis medium and the relatively high reaction temperature one should expected that most of the observed iron-based species were as a core-shell structure, i.e. Fe encapsulated by a surrounding layer of Fe₃C, which is not active for the

tested reaction. A blank catalytic test carried out with the support alone, after acidic treatment as described above, shows no desulfurization activity and thus, confirms this statement. XPS measurements also evidenced a very low amount of Fe residues on the surface of the CNTs with only 0.2 at.% Fe still remaining after acidic treatment.

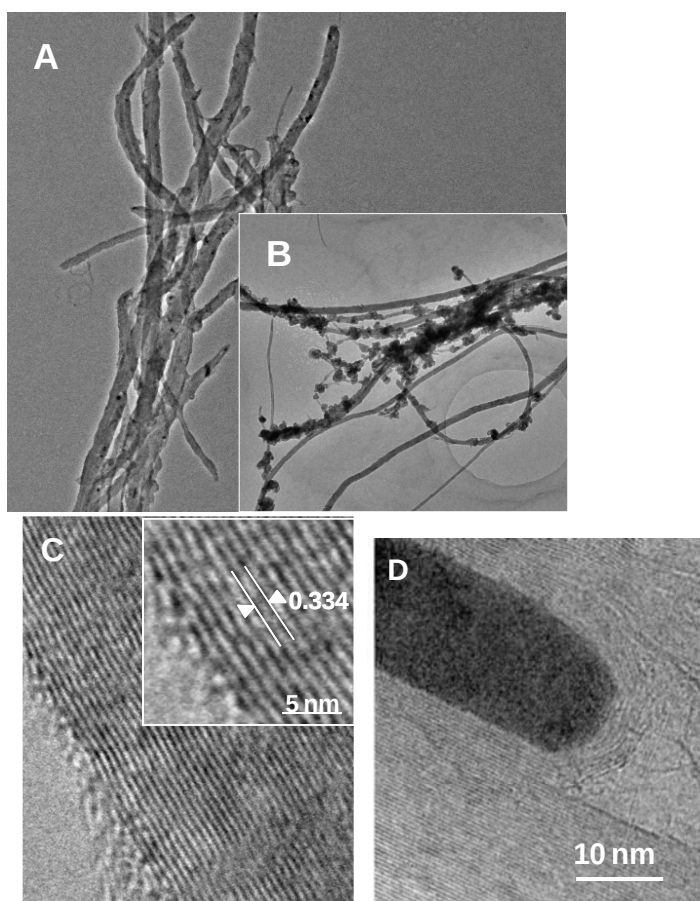


Figure 4. (A, B) Different magnification TEM micrographs of the as-synthesized VA-CNTs without acidic treatment where iron nanoparticles were visible on the outer surface. (C) HR-TEM micrographs showing the high crystallinity of the tube wall due to the high synthesis temperature. (D) TEM micrograph showing the presence of iron-based species localised inside the tube channel. The iron species were wrapped with graphene layers and thus no longer accessible for subsequent catalytic use.

The specific surface area of the as-synthesised BP support measured by means of the N₂ adsorption is amounted to ca. 20 m². g⁻¹ (35 m²/g after acidic treatment) which is relatively low compared to those encountered with traditional supports such as alumina or silica, i.e. 180 to 220 m². g⁻¹ [31] and also with the counterpart carbon nanotubes synthesised at lower reaction temperature [32, 33]. The AC extrudates exhibit a very high specific surface area of 880 m²/g and the typical adsorption-desorption behaviour of a microporous material. The carbon felt is a non porous matter consisting in a structure composed by smooth microfilaments and with very large hollow volume (93 vol.%) and almost no specific surface area (about 1 m²/g).

The presence of the oxygenated functional groups on the CNTs surface significantly improves the anchorage and finally, the dispersion of the metal or metal oxide active phase [25, 26]. The charge surface character of the VA-CNTs measured by means of the Zeta potential is presented in **Figure 5**. The Zeta potential of the as-synthesised VA-CNTs gradually decreases as increasing the pH value with isoelectric point at pH ~3. The Zeta potential of the acidic-treated sample was negative for the whole range of pH and was only slightly decreased while increasing the pH value. Such phenomenon indicates the presence of a high density of acidic sites on the acidic-treated sample [34]. The Zeta potential value of the acid-treated sample is always negative for the whole range of pH value which favors the cation (Fe³⁺) adsorption and thus, improves the dispersion of the active phase.

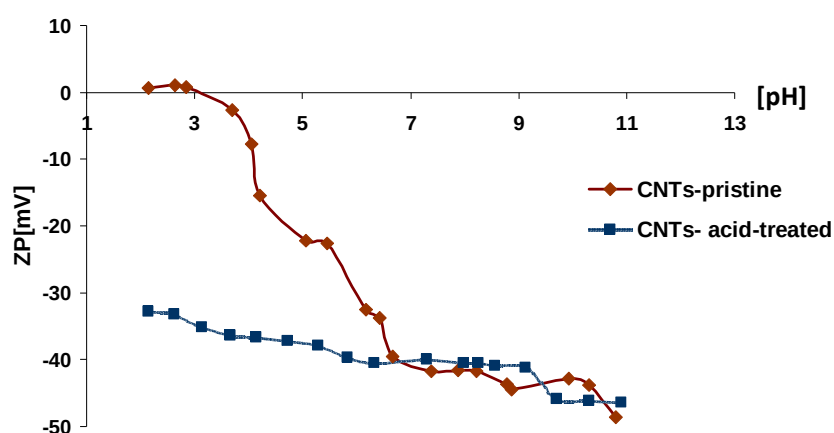


Figure 5. Zeta potential measurements of the VA-CNTs as a function of the pH value: after

synthesis (red) and after acidic treatment (blue).

II.3.2. Fe₂O₃/BP characteristics.

The representative TEM micrographs with different magnification of the Fe₂O₃/BP catalyst are presented on the **Figure 6A and B**. The Fe₂O₃ particles with an average particle size of ca. 8 nm were well dispersed on the carbon nanotube surface according to the TEM micrograph. Similar results have also been obtained in the case of the palladium active phase where an average particle size centred at ca. 5 nm was observed [35]. This confirms a high ability of the VA-CNTs to anchor and to disperse nanoparticles on their surface through oxygen-bonding [36]. High-resolution TEM observation confirms the well-crystallisation of the iron oxide phase (**Fig. 6B**).

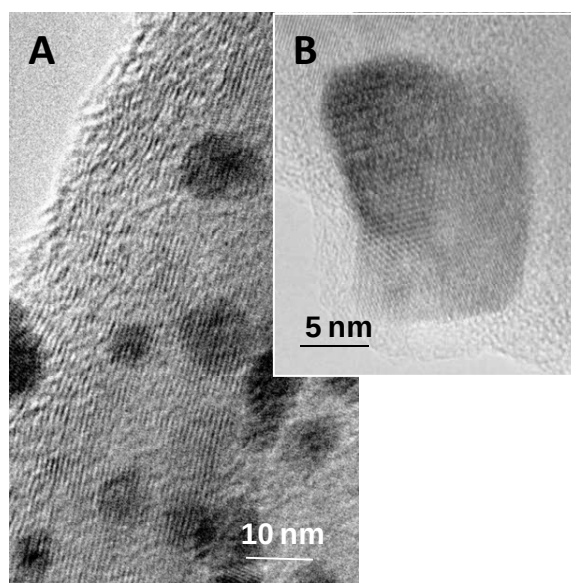


Figure 6. TEM micrographs of the Fe₂O₃/BP catalyst. (A) Low magnification micrograph showing the Fe₂O₃ particles well dispersed on the nanotube surface owing to the presence of the oxygenated functional groups which play a role of anchorage sites. (B) High-resolution TEM micrograph evidencing the high crystallinity of the Fe₂O₃.

It is also worthy to note that the iron oxide nanoparticles were expected to be exclusively localized on the outer surface of the CNTs. Indeed, the inner channel of the VA-CNTs was centred at around 5 to 10 nm which is too narrow to be effectively filled by the iron salt precursor solution by capillarity. Our previous work supported by the TEM tomography has shown that when the inner channel is smaller than 15 nm the capillarity forces are not high enough to suck the solution into the channel and thus, only outer surface decoration is obtained [37]. The preferential localization of the Fe₂O₃ nanoparticles on the outer surface of the CNTs and the absence of ink-bottled pore inside the support prevent diffusion phenomena that could affect the overall catalytic activity and selectivity towards the primary product of the reaction.

II.3.3. Catalytic desulfurization performance.

The catalytic desulfurization performance obtained on the Fe₂O₃/BP catalyst as a function of time on stream is presented on the [Figure 7 and Figure 8](#). For comparison, the activities and the selectivities of the Fe₂O₃/felt and the Fe₂O₃/AC were also reported on the same figure. The effective specific surface area (a_c) of different supports is summarised in [Table 3](#).

Table 3. Catalytic supports characteristics and the influence of the support morphology on the effective specific surface area (contact surface).

Support characteristics	Activated charcoal ^a	Carbon felt ^a	Carbon nanotubes ^a
Open porosity (ϵ)	0.68	0.93	0.91
Characteristic length of the material (μm)	$d_{\text{particle}} = 300$	$d_{\text{diameter}} = 10$	$d_{\text{diameter}} = 0.1$
Effective specific surface area (a_c) ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)	$6 \cdot 10^8$ (microporous)	$2 \cdot 10^3$	$3.5 \cdot 10^5$

According to the results in the [Table 3](#), a high a_c is obtained with the BP made from CNTs due to the high aspect ratio of nanotubes. It is also noteworthy that the high effective surface area is only originating from the external surface as no pores are present in the material. The nanotubes have closed-tips and/or very narrow channel and thus, no gas access to the inner channel of the tubes, demonstrating a considerable difference compared to the other traditional supports, i.e. Al₂O₃, SiO₂ or activated charcoal, etc., where surface area mostly comes from the pores with lower accessibility.

Amongst the three tested catalysts, the Fe₂O₃/AC catalyst exhibits an extremely high conversion ([Fig. 7A](#)) even for high weight hourly space velocity (WHSV = 0,100h⁻¹). However, the presence of a large amount of micropores [38] inside the support could give rise to a high re-adsorption phenomenon of the formed sulphur and thus, significantly lowers the selectivity towards sulphur by secondary reaction between the sulphur and the excess of oxygen present in the flow. Indeed, the sulphur selectivity on the AC-based catalyst was extremely low, ca. 20%, ([Fig. 7B](#)). Thus, the resulting sulphur yield (mols of sulphur formed per gram of catalyst per hour on stream) is quite low as shown on [Figure 8A and B](#). A decrease of the reaction temperature has no effect on the sulphur selectivity and thus, pore diffusion phenomenon leading to the secondary reaction between the sulphur and the excess of oxygen was mainly advanced to explain the results which are presented on the [Figure 8](#). A work carried out by Trovarelli *et al.* [39] has shown that H₂S can be selectively oxidised by oxygen into elemental sulphur over the metal-free activated charcoal at reaction temperature as close as the room temperature. The oxidation proceeded by confined reaction between the two reactants inside the micropores of the catalyst. The sulphur selectivity was 100% as the secondary reaction between the formed sulphur and oxygen does not operate at such low temperature [38]. However, a deactivation rapidly occurs due to the pore plugging of the catalyst by the formed solid sulphur and attempts to regenerate the catalyst were not successful due to the incomplete removal of the sulphur from the micropores network. In the present work it is expected that at reaction temperature of 230°C, the same confined reaction between the sulphur formed from the reaction between H₂S and the excess of oxygen present in the feed occurs and leads to the formation of high amount of SO₂. Moreover, pore plugging by capillary condensation of sulphur vapour occurs at 230°C which is slightly above the sulphur dew point (i.e. 180°C). A similar experiment carried out on a mesoporous SiC-based catalyst, under the same reaction temperature has shown the complete regeneration of the catalyst by its heating up in flowing helium at 400°C [40]. The complete regeneration of the

SiC-based catalyst was attributed to the absence of micropores inside the support which allows easy sulphur escaping during the heat treatment process.

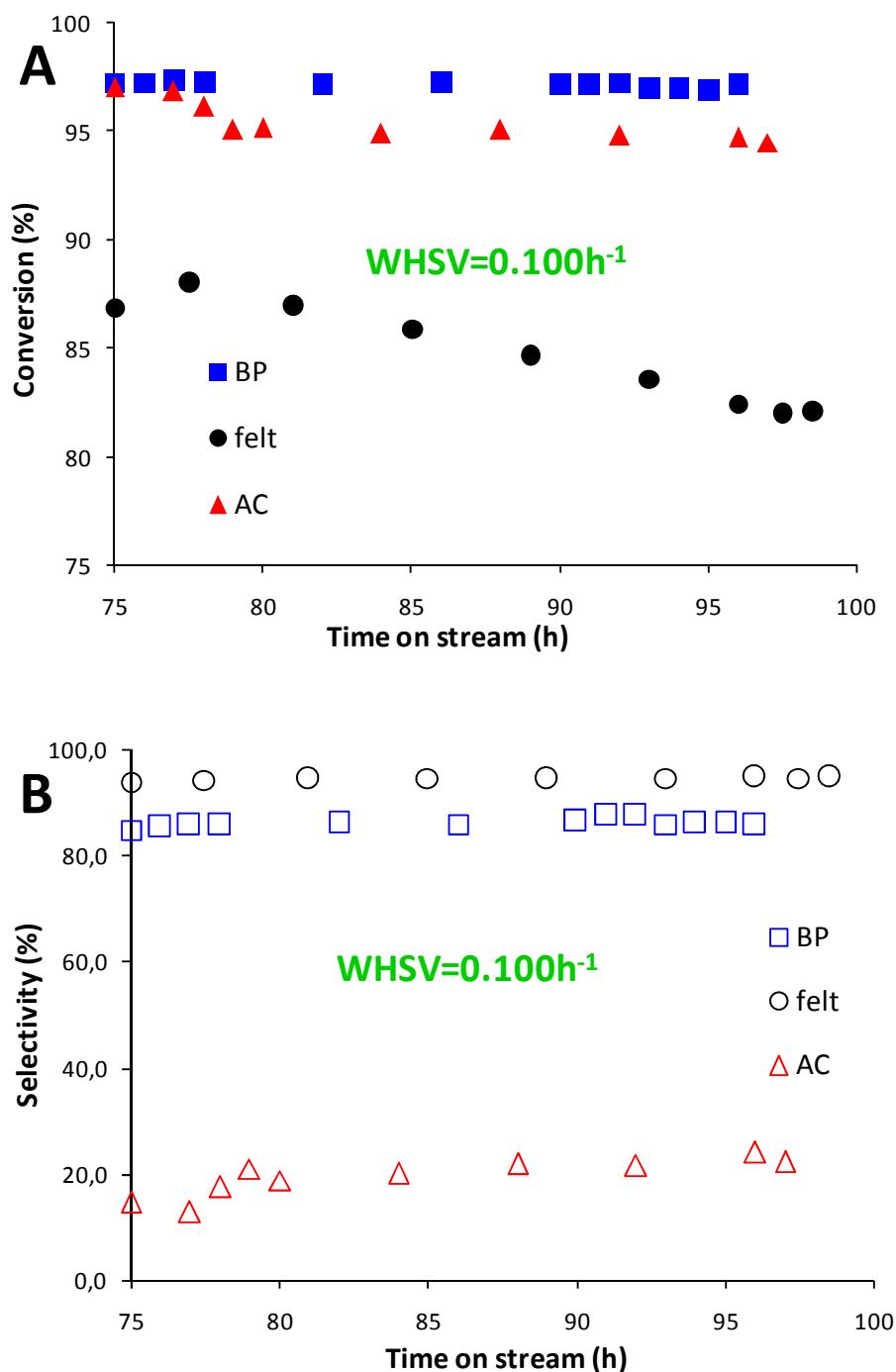


Figure 7. (A) Desulfurization conversion as a function of time on stream of the three catalysts evidencing the superiority of the BP catalyst. (B) Desulfurization selectivity of the three catalysts showing the poor selectivity of the AC catalyst.

The sulphur selectivity on the felt and BP-based catalysts was extremely high at around 95% (Fig. 7B) and remains unchanged as a function of time on stream indicating that no modification of the active phase or pore plugging occurred during the test. Such high sulphur selectivity was attributed to the total absence of ink-bottled and micro-pores inside the supports which strongly diminished the diffusion phenomenon contrary to that observed for the AC-based catalyst.

However, at high WHSV, felt-based catalyst shows deactivation (decrease in activity) with time on stream (Fig. 8C). Such a deactivation phenomenon could be attributed to the low interaction between the active phase and the support which slowly leads to the active phase sintering. Indeed, in the presence of steam, an iron sulphide can be partially transformed into an iron sulphate which is prone to sintering [41, 42].

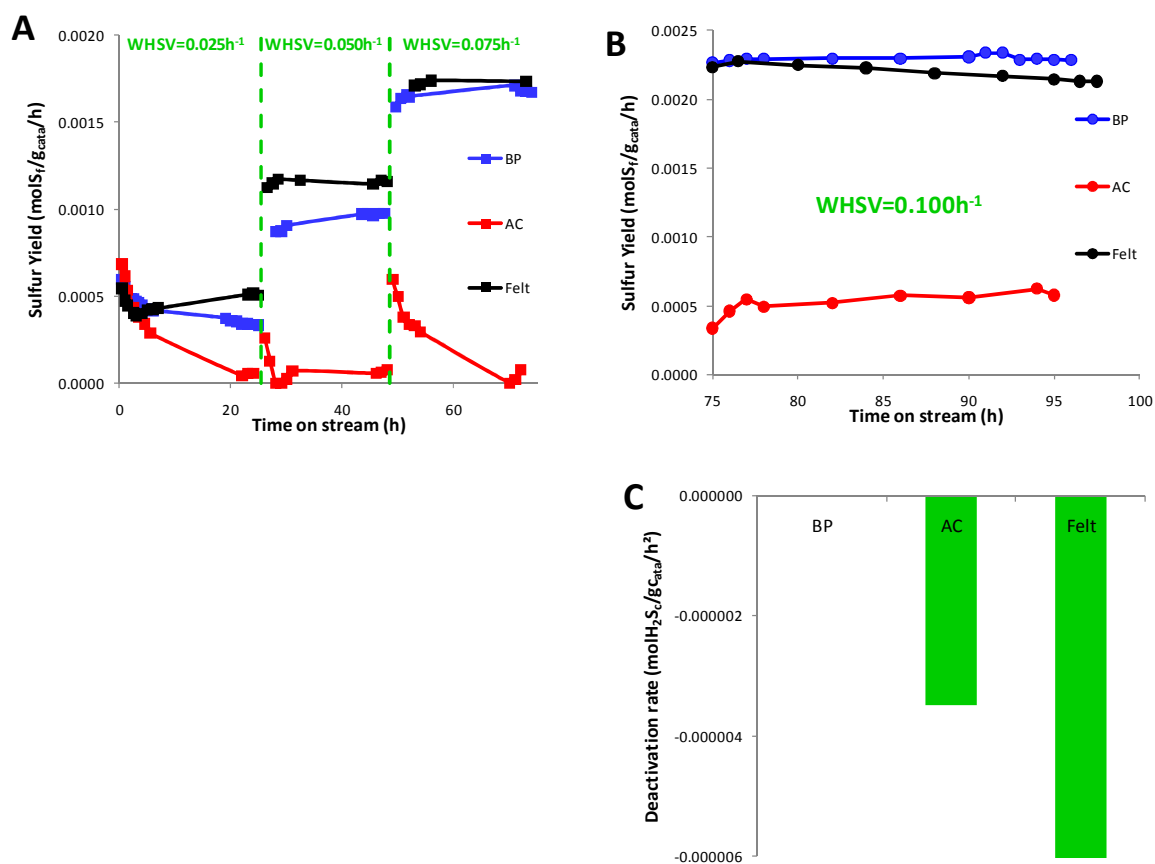


Figure 8. (A) The sulphur yield (mol of sulphur formed per gram of catalyst and per hour on stream) of the BP catalyst is close to that of the felt catalysts at low Weight Hourly Space Velocity (WHSV) and much better than that of the AC catalyst. (B) The sulphur yield of the BP catalyst overtakes that of the felt catalyst at the highest WHSV value of 0,100 h⁻¹. (C) The graph evidences the deactivation, decrease in the catalysts activity (mols of H₂S converted per gram of catalyst per hour on stream) of both the felt and AC catalyst whereas the BP catalyst keeps a constant activity.

No deactivation on the Fe₂O₃/BP at high WHSV, demonstrated on the [Figure 8C](#) was attributed to the presence of a stronger active phase-support interactions due to the presence of a larger amount of oxygenated functional groups compared to that present on the felt surface. According to the XPS results one can state that the oxygen groups contents on the felt surface is far lower compared to that observed on the VA-CNT what explains the higher stability of the VA-CNT supported Fe₂O₃ catalyst versus the carbon felt supported one. Finally, the resulting sulphur yield is higher for the BP than for the other supports at high weight hourly space velocity (WHSV = 0.100h⁻¹) and particularly stable as a function of time on stream.

II.4. Conclusion

In conclusion, the carbon nanotubes with high aspect ratio (20,000) and macroscopic shape of bucky paper, can be efficiently employed as catalyst support in a classical fixed-bed configuration without a detrimental pressure drop and matter loss during the manipulation. The BP material synthesized from a high aspect ratio VA-CNTs also exhibits an extremely high flexibility and mechanical strength which renders it useful for use as heterogeneous catalyst support. The iron-based catalyst supported on the BP exhibits an extremely high catalytic desulfurization activity compared to those obtained on the micrometer carbon felt or an activated charcoal. The high activity and selectivity were attributed to the nanoscopic size of the support and the absence of any ink-like pores which could induce a diffusion phenomenon. The stability of the catalyst as a function of time on stream was attributed to the high interaction between the active phase and the support surface due to the presence of the oxygenated functional groups which helps the active phase anchorage and dispersion.

The BP support with high mechanical resistance can also be prepared from various starting carbon nanotubes, either pure or doped with foreign elements such as boron or nitrogen if the aspect ratio of the tubes is high enough. Such prepared BPs could be used in several other heterogeneous catalytic reactions, as an electrocatalysis support and/or selective acido-basic filtration devices. The work is in progress and the results will be published soon.

Acknowledgements

TEM and SEM experiments were carried out at the IPCMS facilities. Thierry Romero is gratefully acknowledged for the SEM analysis.

References

1. Kung, H.H. and M.C. Kung, *Heterogeneous catalysis: what lies ahead in nanotechnology*. Applied Catalysis A: General, 2003. **246**(2): p. 193-196.
2. Ajayan, P.M., *Nanotubes from Carbon*. Chemical Reviews, 1999. **99**(7): p. 1787-1800.
3. Serp, P., M. Corrias, and P. Kalck, *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis*. Applied Catalysis A: General, 2003. **253**(2): p. 337-358.
4. Pham-Huu, C., O. Ersen, and M.-J. Ledoux, *Carbon and Silicon Carbide Nanotubes Containing Catalysts" in Nanoparticles and Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008: p. 219-252.
5. Pham-Huu, C. and M.-J. Ledoux, *Carbon nanomaterials with controlled macroscopic shapes as new catalytic materials*. Topics in Catalysis, 2006. **40**(1): p. 49-63.
6. Chetty, R., et al., *PtRu nanoparticles supported on nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes as catalyst for methanol electrooxidation*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(17): p. 4208-4215.
7. Kakade, B., et al., *Electric Field Induced, Superhydrophobic to Superhydrophilic Switching in Multiwalled Carbon Nanotube Papers*. Nano Letters, 2008. **8**(9): p. 2693-2696.
8. Sreekumar, T.V., et al., *Single-Wall Carbon Nanotube Films*. Chemistry of Materials, 2002. **15**(1): p. 175-178.
9. Ishigami, N., et al., *Microreactor utilizing a vertically-aligned carbon nanotube array grown inside the channels*. Chemical Communications, 2007. **16**: p. 1626-1628.
10. Janowska, I., et al., *Structured silica reactor with aligned carbon nanotubes as catalyst support for liquid-phase reaction*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007. **267**(1-2): p. 92-97.
11. *Chasing the last elusive 1 or 2% (Claus sulphur recovery process used in petroleum refineries) (Special Reports: Sulphur Recovery in Refineries)*. Sulphur, 2007. **250**: p. 45.
12. Connock, L., *Approaching the limit: 99.9+% sulphur recovery (Special Reports: Sulphur Recovery in refineries)*. Sulphur, 1998. **257**: p. 34.
13. White, Z.S. and D. Johnson, Chem. Eng. Prog., 1980. **76**: p. 76.
14. Claus, C.F., British Patent, 1883. **5953**.

15. Wieckowska, J., *Catalytic and adsorptive desulphurization of gases*. Catalysis Today, 1995. **24**(4): p. 405-465.
16. Piéplu, A., et al., *Claus Catalysis and H₂S Selective Oxidation*. Catalysis Reviews - Science Engineering, 1998. **40**(4): p. 409-450.
17. Nguyen, P., et al., *Fe₂O₃/[beta]-SiC: A new high efficient catalyst for the selective oxidation of H₂S into elemental sulfur*. Catalysis Today, 2009. **141**(3-4): p. 397-402.
18. Ledoux, M.-J., *Silicon carbide supports. New improvements in sulphur recovery*. Sulphur, 2000. **269**: p. 41-47.
19. Vieira, R., et al., *Hydrazine decomposition over iridium supported on carbon nanofibers composite for space applications: near actual flight conditions tests*. Applied Catalysis A: General, 2005. **279**(1-2): p. 35-40.
20. Srivastava, A., et al., *Carbon nanotube filters*. Nature Materials, 2004. **3**(9): p. 610-614.
21. Pinault, M., et al., *Evidence of Sequential Lift in Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Multilayers*. Nano Letters, 2005. **5**(12): p. 2394-2398.
22. Janowska, I., et al., *Macronized aligned carbon nanotubes for use as catalyst support and ceramic nanoporous membrane template*. Catalysis Today, 2009. **145**(1-2): p. 76-84.
23. Solhy, A., et al., *MWCNT activation and its influence on the catalytic performance of Pt/MWCNT catalysts for selective hydrogenation*. Carbon, 2008. **46**(9): p. 1194-1207.
24. Xia, W., et al., *A highly efficient gas-phase route for the oxygen functionalization of carbon nanotubes based on nitric acid vapor*. Carbon, 2009. **47**(3): p. 919-922.
25. Martis, P., et al., *Optimization of cuprous oxide nanocrystals deposition on multiwalled carbon nanotubes*. Journal of Nanoparticle Research, 2009. **12**(2): p. 439-448.
26. Trépanier, M., et al., *Fischer-Tropsch synthesis over carbon nanotubes supported cobalt catalysts in a fixed bed reactor: Influence of acid treatment*. Fuel Processing Technology, 2009. **90**(3): p. 367-374.
27. Grzyb, B., et al., *SO₂ adsorptive properties of activated carbons prepared from polyacrylonitrile and its blends with coal-tar pitch*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **118**(1-3): p. 163-168.
28. Guillén, E., et al., *Pd-activated carbon catalysts for hydrogenation and Suzuki reactions*. Applied Catalysis A: General, 2009. **368**(1-2): p. 113-120.

29. Mohan, D., et al., *Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **310**(1): p. 57-73.
30. Amadou, J., et al., *Synthesis of a carbon nanotube monolith with controlled macroscopic shape*. Carbon, 2006. **44**(12): p. 2587-2589.
31. Mollavali, M., et al., *Relationship between surface acidity and activity of solid-acid catalysts in vapour phase dehydration of methanol*. Fuel Processing Technology, 2009. **In Press, Corrected Proof**.
32. Dasgupta, K., et al., *Self-standing geometry of aligned carbon nanotubes with high surface area*. Materials Letters, 2008. **62**(12-13): p. 1989-1992.
33. Ledoux, M.-J. and C. Pham-Huu, *Carbon nanostructures with macroscopic shaping for catalytic applications*. Catalysis Today, 2005. **102-103**: p. 2-14.
34. Duesberg, G.S., et al., *Hydrothermal functionalisation of single-walled carbon nanotubes*. Synthetic Metals, 2004. **142**(1-3): p. 263-266.
35. Sun, Z.-P., et al., *Highly dispersed Pd nanoparticles on covalent functional MWNT surfaces for methanol oxidation in alkaline solution*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(3): p. 557-561.
36. Bambagioni, V., et al., *Pd and Pt-Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol = methanol, ethanol, glycerol)*. Journal of Power Sources, 2009. **190**(2): p. 241-251.
37. Tessonnier, J.-P., et al., *Pd nanoparticles introduced inside multi-walled carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde*. Applied Catalysis A: General, 2005. **288**(1-2): p. 203-210.
38. Bagreev, A. and T.J. Bandosz, *On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Adsorbents*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(3): p. 530-538.
39. Primavera, A., et al., *The effect of water in the low-temperature catalytic oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon*. Applied Catalysis A: General, 1998. **173**(2): p. 185-192.
40. Ledoux, M.-J., et al., *Selective oxidation of H₂S in Claus tail-gas over SiC supported NiS₂ catalyst*. Catalysis Today, 2000. **61**(1-4): p. 157-163.
41. Lee, A.F., et al., *The Origin of SO₂ Promotion of Propane Oxidation over Pt/Al₂O₃ Catalysts*. Journal of Catalysis, 1999. **184**(2): p. 491-498.

42. Nguyen, P., et al., *High thermal conductive [beta]-SiC for selective oxidation of H₂S: A new support for exothermal reactions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **76**(3-4): p. 300-310.

Chapitre III. Développement d'un support de SiC. Application pour l'oxydation de l'H₂S en soufre et étude de la résistance à l'oxydation.

III.1. Publication: Silicon carbide support with tailored porosity for selective oxidation of H₂S into elemental sulphur

Résumé

Introduction

Durant les dernières décennies, les restrictions concernant les émissions de gaz soufrés dans l'atmosphère sont devenues de plus en plus drastiques, ce qui a incité au développement de nouveaux catalyseurs pour l'oxydation de l'H₂S en soufre élémentaire. L'H₂S est conventionnellement traité par le procédé Claus par réaction entre l'H₂S et le SO₂ avec une première étape thermique vers 1100°C et une deuxième étape catalytique autour de 240°C. Cependant, ce procédé limité thermodynamiquement ne permet pas d'éliminer les 3 % d'H₂S restants, et c'est donc grâce au procédé SuperClaus que l'on répond à ce problème avec une réaction d'oxydation catalytique de l'H₂S par l'oxygène en excès vers 240°C, qui produit du soufre et de l'eau.

Les supports de catalyseurs couramment utilisés, malgré leurs nombreuses qualités, posent néanmoins quelques problèmes car l'alumine (γ -Al₂O₃) a tendance à se sulfater, et le charbon actif (CA) voit sa porosité réduite par bouchage au cours de la réaction ce qui diminue d'autant le rendement de la réaction. C'est pourquoi, cet article présente le développement d'un nouveau support de catalyseur de SiC qui possède une forte inertie chimique et une porosité contrôlée et doit permettre d'apporter des solutions aux problèmes posés.

Partie expérimentale

Les supports de catalyseur utilisés pour cette étude se présentent sous forme d'extrudés de charbon actif "Xtrusorb700" provenant de Calgon Carbon Corporation, d'alumine mésoporeuse fournis par Akzo Nobel, et de carbure de silicium obtenus par la synthèse à mémoire de forme (SMS) développée par Sicat, de longueur 5 mm et diamètre 1 mm. La phase active d'oxyde de fer (α -Fe₂O₃) est déposée sur chaque support par la méthode d'imprégnation du volume d'une solution aqueuse de nitrate de fer (III) afin d'obtenir une charge en fer de 3 % en masse.

L'adsorption d'azote à 77K a permis de calculer la surface spécifique des échantillons par la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller) ainsi que le volume poreux et la distribution de taille de pores par la méthode BJH (Barret, Joyner, Halenda). Le volume poreux total des échantillons a été déterminé en mesurant le volume de liquide déplacé dans un pycnomètre. La structure cristalline des échantillons a été caractérisée par diffraction X de la raie K α d'une source de cuivre, et leur morphologie par microscopie à balayage (MEB) et en transmission (MET).

La réaction catalytique d'oxydation de l'H₂S en soufre élémentaire ($\text{H}_2\text{S} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$) a été réalisée dans un réacteur à lit fixe à pression atmosphérique à 230°C. Le catalyseur est placé sur de la laine de silice dans le réacteur en Pyrex disposé verticalement. Le mélange de gaz réactif (H₂S 1%, O₂ 2.5%, H₂O 30%, He q.s.p.) traverse le lit catalytique de haut en bas. L'oxygène est introduit en excès par rapport à l'H₂S comme l'indiquent les proportions précédentes. Finalement, les gaz en sortie de réacteur (O₂, H₂S, SO₂ et H₂O) sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Résultats et discussion

Les isothermes d'adsorption-désorption ont confirmé le caractère microporeux du CA et mésoporeux de l'alumine, et indiquent que le SiC est macroporeux. Par ailleurs, les mesures de pycnométrie révèlent un important volume macroporeux pour le CA en plus du volume microporeux, et pas de volume macroporeux pour l'alumine qui est exclusivement mésoporeuse. De plus, la branche de désorption de l'isotherme d'alumine qui est verticale et parallèle à la branche d'adsorption indique une distribution de mésopores très étroite avec des mésopores cylindriques et sans connexion entre eux. Les distributions de taille de pore corroborent la microporosité du CA et la mésoporosité de l'alumine, et dans le cas du SiC on observe une porosité bimodale avec des mésopores dont le diamètre est centré autour de 11 nm et des macropores dont le diamètre est centré autour de 55 nm. Des études complémentaires de tomographie (MET 3D) ont montré que les pores de 11 nm ont une forme d'encrier et que les pores de 55 nm ont une forme de canaux constituant un réseau de pores interconnectés. La pycnométrie couplée aux mesures d'adsorption révèle que les macropores constituent 90 % du volume poreux. Ainsi, le support de SiC propose une surface spécifique permettant de bien disperser la phase active et également un réseau de macropores favorisant le transport des espèces chimiques en présence.

Concernant les catalyseurs, on remarque que le catalyseur CA+Fe₂O₃ connaît une faible décroissance de 3 % de son volume microporeux suite au dépôt de la phase active, ce qui n'est pas le cas pour les autres catalyseurs dont le volume poreux reste constant. La grande surface spécifique du CA et de l'alumine permet d'obtenir une phase active hautement dispersée avec des diamètres de particules de quelques nanomètres. Quant au SiC, on observe le dépôt de nanoparticules de 5 nm de diamètre principalement dans les macropores en canaux.

Les tests catalytiques montrent que le catalyseur CA+Fe₂O₃ convertit très bien même à haute vitesse spatiale horaire (autour de 97 %), mais avec une faible sélectivité en soufre (< 25 %) ce qui se traduit par un rendement en soufre relativement bas. Ceci provient de limitations diffusionnelles engendrées par la microporosité avec laquelle la ré-adsorption des produits est importante, malgré la présence d'un important volume macroporeux. Avec le catalyseur Al₂O₃+Fe₂O₃ on obtient une conversion élevée, et une sélectivité en soufre moyenne (autour de 70 %) certainement due à la faible conductivité thermique des extrudés d'alumine (0.5 W.m⁻¹.K⁻¹ contre 4 W.m⁻¹.K⁻¹ pour les extrudés de SiC) qui engendre la formation de points chauds localement et oxyde le soufre en SO₂. Quant au catalyseur SiC+Fe₂O₃, il ne connaît pas de problème de ré-adsorption des produits car il ne possède pas de microporosité, et sa conductivité thermique empêche la formation de points chauds, ce qui lui confère une très bonne sélectivité autour de 93 %. Sa conversion est excellente grâce au dépôt des nanoparticules de Fe₂O₃ bien dispersées dans la macroporosité en canaux interconnectés et ouverts. Finalement le rendement en soufre est le meilleur des trois catalyseurs présentés et plus particulièrement à haute vitesse spatiale horaire.

De plus, deux des catalyseurs subissent une désactivation, par bouchage des micropores par le soufre pour le catalyseur CA+Fe₂O₃ et par limitation diffusionnelle pour le catalyseur Al₂O₃+Fe₂O₃. En effet, lorsqu'on augmente la vitesse spatiale horaire, on observe une diminution de la conversion du catalyseur l'Al₂O₃+Fe₂O₃, du fait que l'absence de macroporosité empêche le transport des réactifs et des produits au sein du lit catalytique à cause de la diffusion de Knudsen dans les mésopores. En outre, le frittage de la phase active à cause de la formation de points chauds, ainsi que la sulfatation de la phase active réduisent d'autant la conversion du catalyseur.

La caractérisation des catalyseurs après test montre qu'une partie des micropores du catalyseur AC+Fe₂O₃ est définitivement bouchée même après dégazage sous vide (0.05 mbar)

à 300°C, et en ce qui concerne le catalyseur Al₂O₃+Fe₂O₃, la diminution du volume poreux ainsi que la réduction de la surface spécifique semblent provenir de la sulfatation du support qui modifie la structure de la surface du support. En revanche, le catalyseur SiC+Fe₂O₃ conserve son volume macroporeux.

Conclusion

En résumé, la macroposité en canaux interconnectés du SiC confère au catalyseur supporté sur SiC un avantage décisif en termes de transport des réactifs vers le site catalytique et des produits hors du lit catalytique, en plus des nombreuses qualités de ce support (inertie chimique, conductivité thermique, résistance mécanique). Par ailleurs, le recyclage possible du catalyseur supporté sur SiC par récupération du support et éventuellement de la phase active (pour les métaux précieux par exemple) fait du SiC un support alternatif aux supports classiques de types oxyde ou charbon actif.

Silicon carbide support with tailored porosity for selective oxidation of H₂S into elemental sulphur.

Adrien Deneuve^{a*}, Patrick N'Guyen^b, Charlotte Pham^b, Matthieu Houllé^a, Dominique Bégin^a,
Cuong Pham-Huu^{a*}

*(a) Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, CNRS-Université de Strasbourg (UDS)
UMR 7515, 25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 08, France*

(b) Technical Center, Sicat, 1, rue du Brotsch, 67700 Otterswiller, France

*** To whom all correspondence should be addressed**

E-mail: adrien.deneuve@etu.unistra.fr

Tel. (33) 3 68 85 26 45, Fax. (33) 3 68 85 26 74

E-mail: cuong.pham-huu@unistra.fr

Tel. (33) 3 68 85 26 67, Fax. (33) 3 68 85 26 74

Abstract

The β -SiC catalyst supports exhibit interesting physical and chemical properties such as: a strong covalent bonding accounting for the mechanical strength, a high chemical inertness giving insensitivity to acid, base, sulphur, steam and thus possible recycling, a SiO₂ thin scale formation responsible for high dispersion and anchorage of the active phase, and a high thermal conductivity leading to few hot spots formation. In the context of reducing the release of harmful (sulphured) gases into the atmosphere, Fe₂O₃ supported on β -SiC has already shown both high conversion and selectivity in the selective catalytic oxidation of H₂S into elemental sulphur. With classical supports, deactivation of the catalysts occurs mainly by pore plugging for activated charcoal based catalyst and both by sulphating and sintering of the active phase and diffusion limitation for alumina based catalyst. The striking point in this

paper is the underlining of the tailored porosity of the SiC support allowing the easy diffusion of the reactants and products and thus accessibility to active sites. All of the described features of the SiC supports enhance the performances of the SiC based catalyst for the oxidation of H₂S into elemental sulphur at 230°C, under excess oxygen and steam, compared to activated charcoal and alumina based catalysts.

Keywords

Silicon carbide, tailored porosity, alumina, activated charcoal, hydrogen sulphide, catalytic oxidation

III.1.1. Introduction

Over the past decades, the legislation restrictions concerning the emissions of sulphur containing gases into the atmosphere have become more and more severe [1-3]. That's why a great interest focused on the improvement of catalysts for the oxidation of H₂S into elemental sulphur (last step in treatment of H₂S containing gases) had led to the recent development of the β -SiC ceramic support [4-8].

H₂S is conventionally treated by the well-known and highly expensive (high temperature) Claus process [9] to produce elemental sulphur and steam according to the reactions :



Tail-gas streams issued from refinery processes such as Claus units often contain and emit SO₂ and H₂S at levels exceeding permissible emission limits, which are currently set at 10 ppm H₂S and 250 ppm SO₂ (U.S.A.). Indeed, thermodynamics of the Claus process prevents the total conversion of H₂S into elemental sulphur, and thus about 3 % H₂S are still to be removed. Although various tail gas treatments have been developed, the majority of them are based on sorption technology. A smart complementary step consists in the direct oxidation of low concentration of H₂S into elemental sulphur by oxygen thanks to a catalytic process above the sulphur dewpoint. The Superclaus process was first developed in 1985 by Comprimo B.V. [11, 12], and then regularly upgraded to reach an efficiency of 99.5% at temperatures around 240°C. It is based on Fe and Cr catalysts supported on alumina or silica [13]. The main problems in the catalytic oxidation of H₂S are the very high activity of the catalyst leading to the formation of SO₂ and, thus, decreasing the selectivity of the exothermic reaction $\text{H}_2\text{S} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H = -222 \text{ kJ/mol}$) and the stability of the catalyst. In the presence of sulphur and steam, most of the used oxide supports, such as alumina, are sulphated with time leading to a decrease in activity [14] or even to the destruction of the catalyst.

Activated charcoal (AC) is also a very well-known catalyst commonly used for the treatment of sulphur containing gases either as an adsorbent [15] or as a catalyst. In this second case, depending on its chemical composition and particularly regarding its iron content, AC can be used as it is, activated with surface oxygen through HNO₃ treatment [16] or impregnated with nitrogen containing groups [17], heteroatoms, metals, or metal oxides [18]. The main qualities

of the activated charcoal are its high specific surface area allowing prime active phase dispersion and its resistance to acid, bases, sulphur and steam at moderate temperatures.

γ -Al₂O₃ is also a wide-spread catalyst support in the catalysis field and is employed for its high thermal stability up to 1100°C under oxidative or inert atmospheres. Additionally, its mechanical strength is admittedly one of the highest among oxide catalyst supports, and its high specific surface area may allow excellent active phase dispersion [19].

Silicon carbide has become a catalyst support of growing interest over the last decades thanks to its amazing chemical and physical properties: consistent specific surface area, controlled porosity, high thermal conductivity, mechanical strength and chemical inertness towards most chemicals. All of these properties, mainly resulting from the SiC synthesis process namely the Shape Memory Synthesis (SMS) [20] make SiC support attractive for catalytic application.

Thus, the aim of this article is to compare catalysts based on alumina, activated charcoal and silicon carbide impregnated with Fe₂O₃ as the active phase, and to show how the SiC catalyst is more efficient for the selective oxidation of H₂S into elemental sulphur under water steam and excess oxygen at 230°C thanks to its tuned porosity.

III.1.2. Experimental Part

III.1.2.1. Catalyst preparation

We report here the use of three different supports: extrudates of (AC), γ -Al₂O₃, and SiC with following dimensions: $\Phi = 1\text{mm}$, $L = 5\text{ mm}$.

- AC extrudates referred as to Xtrusorb 700 were purchased from Calgon Carbon (US).
- γ -Al₂O₃ extrudates were purchased from Akzo Nobel.
- β -SiC extrudates were synthesized by the « shape memory synthesis » Sicat process [21, 22]. Silicon and carbon black powder were mixed together and then extruded with addition of a phenolic resin (P39) to obtain the extrudates shape. Afterwards the extrudates are oven-dried at 150°C so that the polymer resin reticulates to maintain the extrudates shape. Finally, the extrudates are placed in the synthesis oven at 1300°C under flowing Ar and reaction between carbon and silicon proceeds. To get the final

β -SiC catalyst support, the as-synthesized extrudates undergo a supplementary calcination step to burn the carbon residues.

The iron oxide phase was deposited according to the incipient wetness method. The amount of iron nitrate nonahydrate Fe(NO₃)₃.9H₂O, required to get 3 wt.% Fe on the final catalyst, was dissolved into distilled water. The amount of solvent had previously been determined by wetting of the various supports and measuring the volume of solvent hold up by the support. Then the catalyst were dried 10 h at 100°C and calcined 2 h at 350°C to get the iron oxide phase : α -Fe₂O₃.

III.1.2.2. Characterization techniques

The surface area and porosity were investigated by adsorption-desorption of nitrogen at the temperature of liquid nitrogen i.e. 77K using a Tristar Micromeritics apparatus. Thus the specific surface area was calculated thanks to the Brunauer, Emmet, Teller (BET) method and the porosity was evaluated according to the isotherm datas on which the quantity of gas adsorbed was plotted as a function of the partial pressure. The pore volume and pore size distribution for pores smaller than 100 nm was computed from the adsorption branch of the isotherm by the Barret, Joyner, Halenda (BJH) method. Before measurement, the samples were outgassed until 0.05 mbar vacuum was obtained in order to remove impurities and moisture.

The pore size distribution has also been determined by mercury intrusion porosimetry under pressure using an Autopore III (MICROMERITICS) device. The intrusion volumes were measured at stepwise increasing pressures allowing to equilibrate at each pressure step.

Pycnometry measurements have been executed in order to measure the total pore volume of a porous matter. For this purpose, one has to measure the volume of "liquid displaced" by the introduction of the solid matter into the pycnometer (a glass container with accurately known volume), previously filled with a liquid. This liquid (water or ethanol) is chosen for its ability to completely wet the solid surface, and the total pore volume is calculated as follows:

Total pore volume = apparent volume of the solid – volume of "liquid displaced".

Structural characterization of the samples was done by powder X-Ray Diffraction (XRD) carried out with a Brüker Diffractometer Model D8 Advance, using a Cu K α radiation operated at 40 kV and 20 mA. The measurements were made with time scan of 1s and a small step scan ($2\theta = 0.02^\circ$). The nature of the crystalline phase in the sample was checked using the database of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

The morphology of the samples was examined by scanning electron microscopy (**SEM**) on a Jeol 6700-FEG microscope. The samples were fixed on the sample holder by a graphite tape and covered with a thin layer of carbon (carbon sublimation under vacuum) for examination.

The microstructure of the samples and the particle size of the active phase were investigated by transmission electron microscopy (**TEM**) on a Topcon 002B microscope working with an accelerated voltage of 200 kV and a point-to-point resolution of 0.17 nm. The samples were crushed into an agathe mortar, dispersed by ultrasounds in an ethanol solution for 5 minutes and a drop of the solution was deposited onto the holey carbon membrane of a copper grid for observation.

III.1.2.3. Selective Oxidation of H₂S

The desulphurization test was carried out with 1.7 g of catalyst deposited on quartz wool, in an all glass fixed bed reactor (internal diameter = 25 mm, length = 600 mm) working isothermally at atmospheric pressure as described on [Figure 1](#). The reactant mixture was H₂S 1 vol.%, O₂ 2.5 vol.%, H₂O 30 vol.%, and balance helium. The H₂S, O₂ and He flows were set by mass flow controllers (MFC) while the water steam was provided by means of a saturator kept at 70°C. The reaction temperature, controlled by a K-type thermocouple and a Minicor regulator, was set to 230°C during the whole time on stream. The outlet gas flow was monitored by a gas chromatography (GC, Varian 3800) equipped with a Chrompack CP-SilicaPLOT capillary column coupled with a thermal catharometer detector (TCD) allowing the separation of H₂S, O₂, SO₂ and water steam. All the lines were maintained at 120°C with a heating tape to avoid condensation before the chromatographic analysis and the sulphur produced condensed in the lower part of the reactor. The Weight Hourly Space Velocity (WHSV) was set to 0.025 h⁻¹ which is equivalent to a Hourly Space Velocity (HSV) of 1000 h⁻¹, and comparable with common industrial value ranging from HSV=1000 h⁻¹ to 1500 h⁻¹. Before the test, the reactor was flushed with helium at room temperature until no trace of

oxygen was detected at the outlet. The catalyst bed was heated up to 230°C by 10°C/min and then the helium flow was replaced by the reactant mixture.

The conversion of H₂S and the selectivity to a special product are defined as follows:

$$\text{conversion of H}_2\text{S} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{inlet}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{outlet}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{inlet}}} \times 100,$$

$$\text{selectivity to SO}_2 = \frac{[\text{SO}_2]_{\text{outlet}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{inlet}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{outlet}}} \times 100.$$

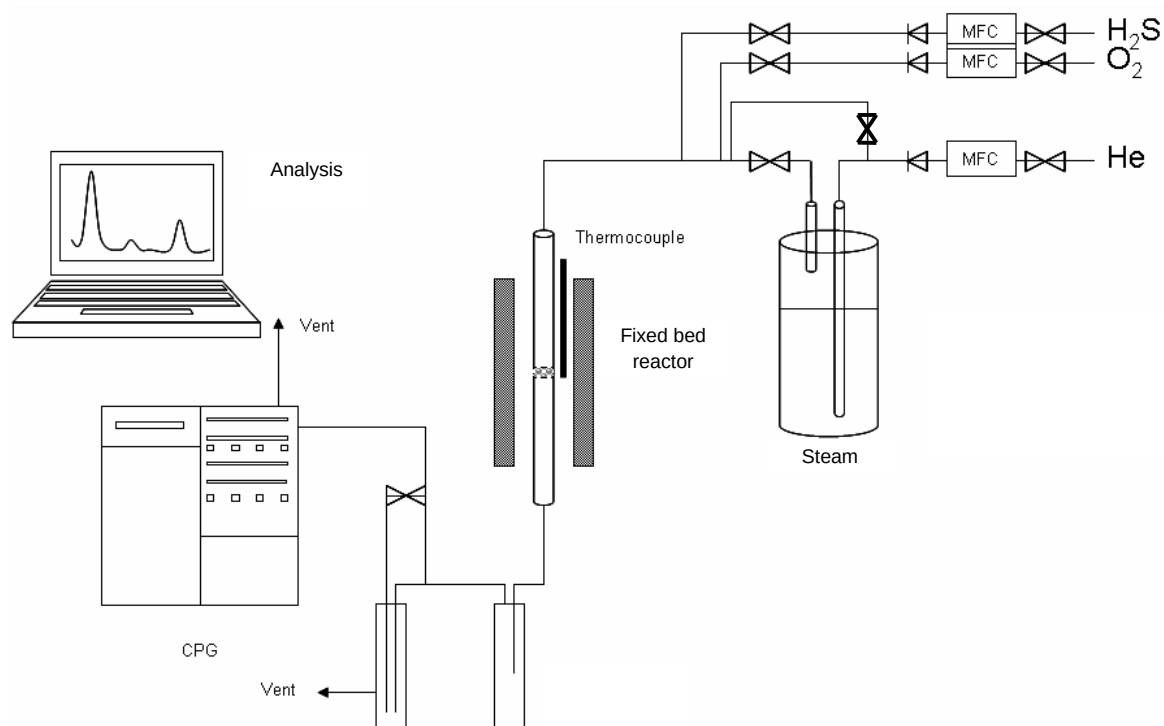


Figure 1. Experimental set-up

III.1.3. Results and Discussion

III.1.3.1. Catalysts characterisation

III.1.3.1.1. Supports

The adsorption-desorption measurements give an overview of the porosity type of the several supports as depicted in [Figure 2A](#). The pore size distributions of the AC, Al₂O₃, SiC supports are displayed on [Figure 2B, 2C, 2D](#) respectively. The isotherms of the AC support exhibit

adsorption at very low relative pressure which is typical of microporous matter. The pore size distribution shows the negligible contribution of mesopores but the pore size (equivalent diameter) detection is limited to 1.7 nm. Though, calculations on the pore volume accessible from the isotherm data (that is to say the cumulative pore volume of pores with width smaller than 100 nm) demonstrated that this pore volume mainly originate from micropores (pore width smaller than 2.5 nm).

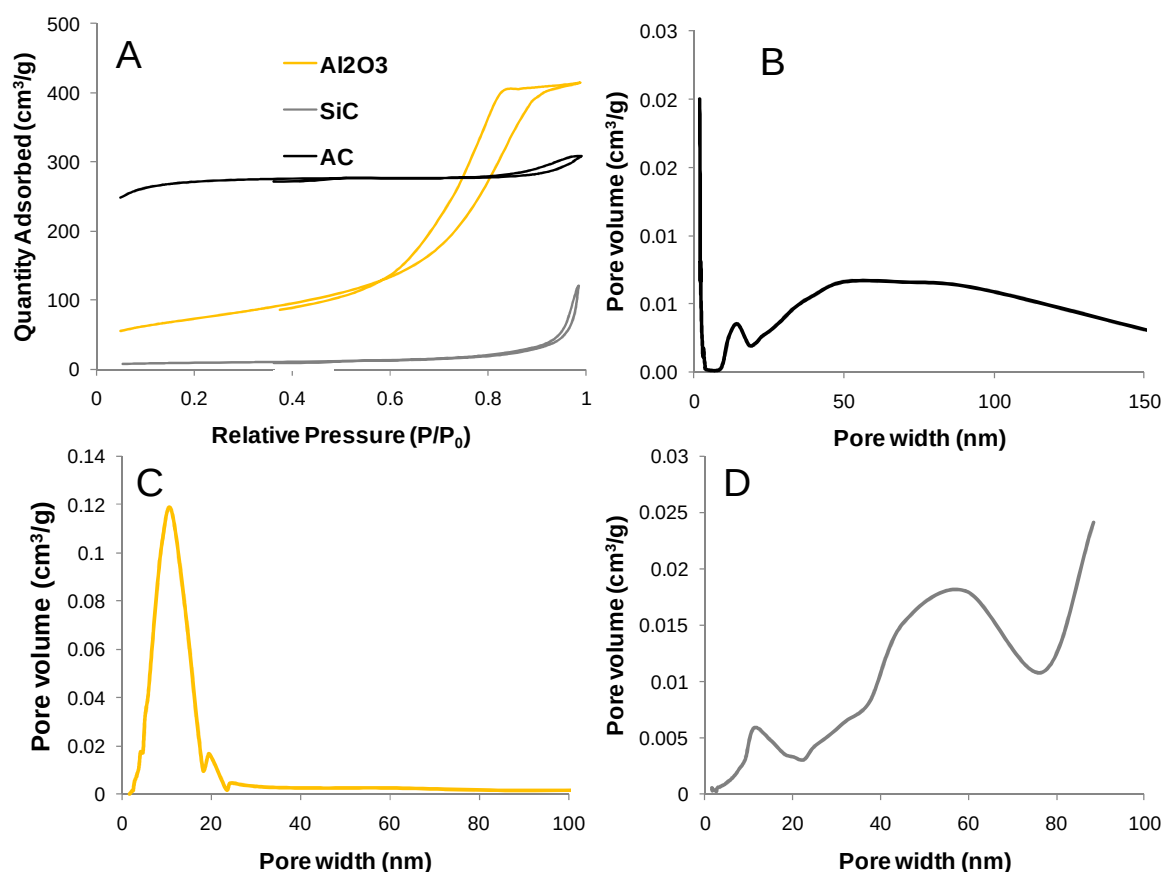


Figure 2. (A) Adsorption-desorption plots of AC, γ -Al₂O₃, SiC supports. Respective pore size distribution graphs of (B) AC, (C) γ -Al₂O₃, (D) β -SiC supports.

The isotherms of the alumina support show progressive adsorption with increasing relative pressure and an hysteresis phenomenon when it comes to desorption which is typical of mesoporous matter. Indeed, the desorption of nitrogen condensed by capillarity forces in the mesopores is not reversible [23]. The hysteresis branches of the isotherms which are vertical

and parallel indicate that the mesopores have a narrow pore size distribution with cylindrical mesopores not connected one to each other. Indeed, the pore size distribution displayed in Figure 2C evidences a narrow peak around 11 nm pore width confirming this mesoporous character of the used alumina.

The isotherms of the SiC support indicate that the adsorption is low at small relative pressure and increase only lately at relative pressure close to 1. This kind of isotherm is usually encountered with macroporous matter. But, in the case of SiC, the pore size distribution also evidences mesoporosity with a bimodal porosity centred at 11 and 55 nm. In addition, mercury porosimetry measurements confirm this bimodal meso-macroporosity with a distinct pore width around 10 nm and a second pore width ranging from 40 to 180 nm (Figure 3B dashed line). This pore size range is clearly evidenced on Figure 3A by the red circles that show channel pores with around 100 nm width.

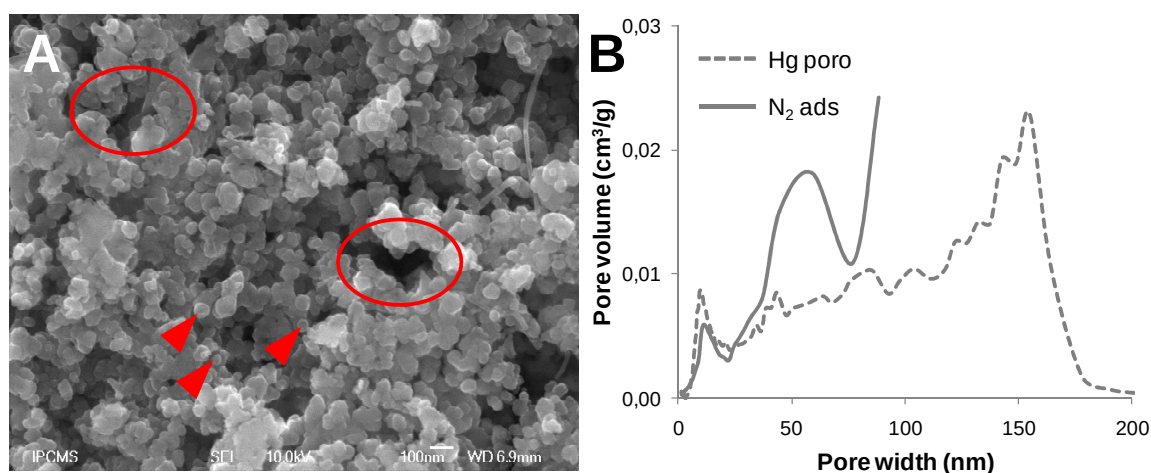


Figure 3. **(A)** SEM image of the surface of a SiC extrudate showing channel pores (surrounded with red circle) and elementary SiC particles originating from carbon black particles (pointed out with red arrows). **(B)** Overview of the pore size distribution measured by adsorption-desorption of nitrogen (full line) and by mercury porosimetry (dashed line)

Indeed, pore size distribution measurements and previously published TEM observations [24] lead to the conclusion that the internal structure of the SiC extrudates is composed of ink-bottled pores with 11 nm diameter and channel pores of 55 nm average diameter (shown in

Annexe 3). The ink-bottled pores are located inside the SiC elementary particles (**Figure 3A**) which have diameters ranging from 25 to 60 nm that originate from the transformation of the carbon black particle into silicon carbide. The channel pores constitute a network produced by the sintering of the elementary particles during the SiC synthesis that left empty spaces between the particles aggregates. The particular controlled meso-macroporosity of SiC extrudates is expected to be the most favourable for gas phase reaction such as hydrogen sulphide oxidation to elemental sulphur. To summarize, the mesoporosity provides a specific surface area which is high enough to disperse an active phase and the macroporosity connected to mesopores allows the diffusion of the reactants and products across the material and in particular nearby the active phase.

III.1.3.1.2. Catalysts

The adsorption-desorption measurements of nitrogen at the temperature of liquid nitrogen were coupled with liquid phase pycnometry to provide accurate pore volume data. Moreover, specific surface area characteristics for each support and catalyst are also shown in **Table 1**. The total pore volume (V_p total) is measured by pycnometry and the pore volume attributed to micro, meso and macropores is determined from the isotherms.

Firstly, based on the tables of Figure 2, it is to note that the AC support possesses a large macroporous volume of 0.55 cm³/g compared to its total pore volume of 0.96 cm³/g. This structural property of the AC support as it has already been evidenced by other research groups [25]. Concerning the alumina support, the total pore volume measurement made by pycnometry compared with the pore volume calculated from the adsorption data highlights that the Al₂O₃ support owns an exclusive mesoporous structure with no macropores. This kind of exclusively mesoporous alumina is wide-spread among catalysis works yet published [26]. The SiC support is mainly macroporous but has 10 % of its total pore volume constituted by mesopores.

	AC	AC+3%Fe	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ +3%Fe	SiC	SiC+3%Fe
S_{BET} (m ² /g)	880	860	260	266	30	30
V_p total (cm ³ /g)	0.96	0.93	0.65	0.65	0.58	0.58

Vp micro [0:2.5 nm]	0.41	0.38	---	---	---	---
Vp meso [2.5:50 nm]	---	---	0.64	0.64	0.06	0.06
Vp macro [>50 nm]	0.55	0.55	---	---	0.52	0.52

Table 1. Specific surface area (m²/g) and pore volume (cm³/g) characterizations of the supports and their corresponding catalysts.

Secondly, there is almost no difference between the supports and the associated catalysts with 3 wt% iron, except for the activated charcoal which undergoes a slight decrease of the microporous volume from 0.41 to 0.38 cm³/g, and of the specific surface area from 880 m²/g to 860 m²/g due to a slight micropore filling by the active phase. The very high values observed for the specific surface area of the AC support and catalyst leads to highly dispersed active phase with approximately 3 nm diameter particles [27, 28]. The alumina support provides an optimal value of the specific surface area, high enough to disperse the active phase [29, 30] and with only mesopores in order to avoid pore filling. For the SiC catalyst, the active phase is mainly located in the channel pores as observed by tomography [24] with the use of a water solvent. The following TEM image ([Figure 4](#)) shows the diameter of the particles close to 5 nm.

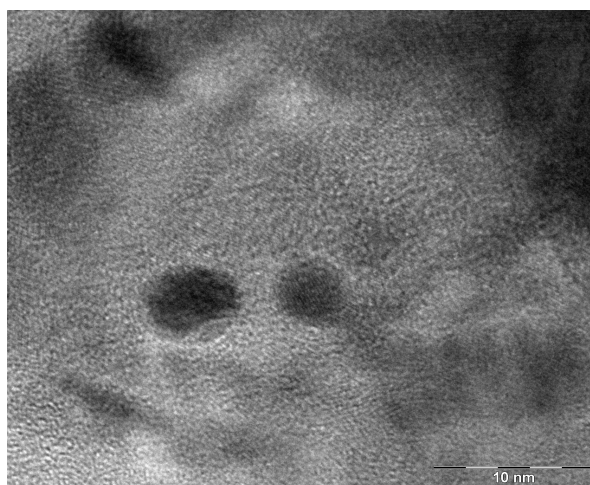


Figure 4. TEM image evidencing the active phase particle size deposited on the SiC support

The XRD measurements (**Figure 5**) don't exhibit any contribution of the Fe₂O₃ active phase on every fresh catalyst which is in good agreement with the small particle size, i.e. 5 nm and the good dispersion of the active phase on the supports [31, 32].

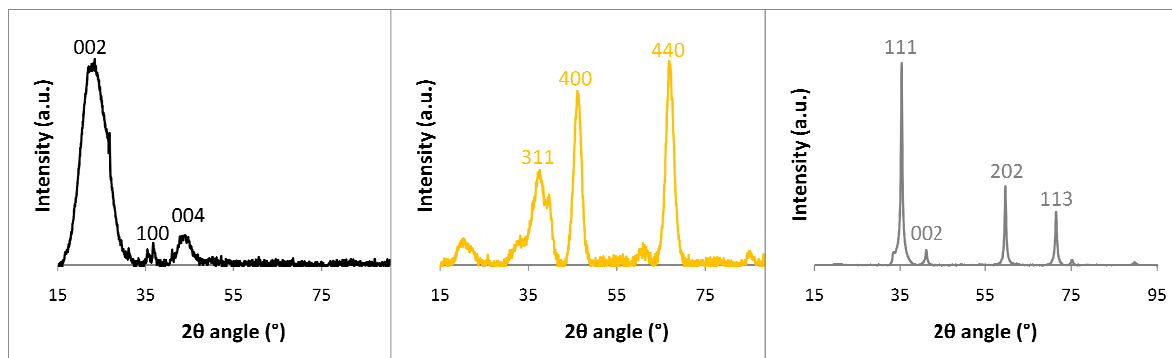


Figure 5. XRD patterns of the AC (black), γ -Al₂O₃ (orange) and SiC (grey) based catalysts respectively.

Thus, the catalytic performances of the catalysts will only differentiate from the nature and porous structure of each support.

III.1.3.2. Catalytic tests

III.1.3.2.1. Performances

The AC based catalyst is the most active with a total H₂S conversion of 99.5 % at WHSV=0.050 h⁻¹, and 95 % at WHSV=0.100 h⁻¹ with an extremely low associated sulphur selectivity, respectively 5 and 20 %. as depicted in **Figure 6A, B and D**. These results lead to the lowest total sulphur yield for the AC based catalyst among the tested catalysts whatever the reaction conditions (**Figure 6C**). Decreasing the reaction temperature (not shown) has no effect on the sulphur selectivity of the AC based catalyst, suggesting that no kinetic limitation is involved in the reaction process. The low sulphur selectivity observed on the AC based catalyst could be directly attributed to the problem of the intermediate product, i.e. sulphur, that couldn't freely escape from the support porosity to the gas phase medium. Indeed, due to

the presence of a large amount of micropores, the intermediate sulphur product remains for a longer time within the catalyst porosity and is further oxidized by an excess of oxygen to yield SO₂.

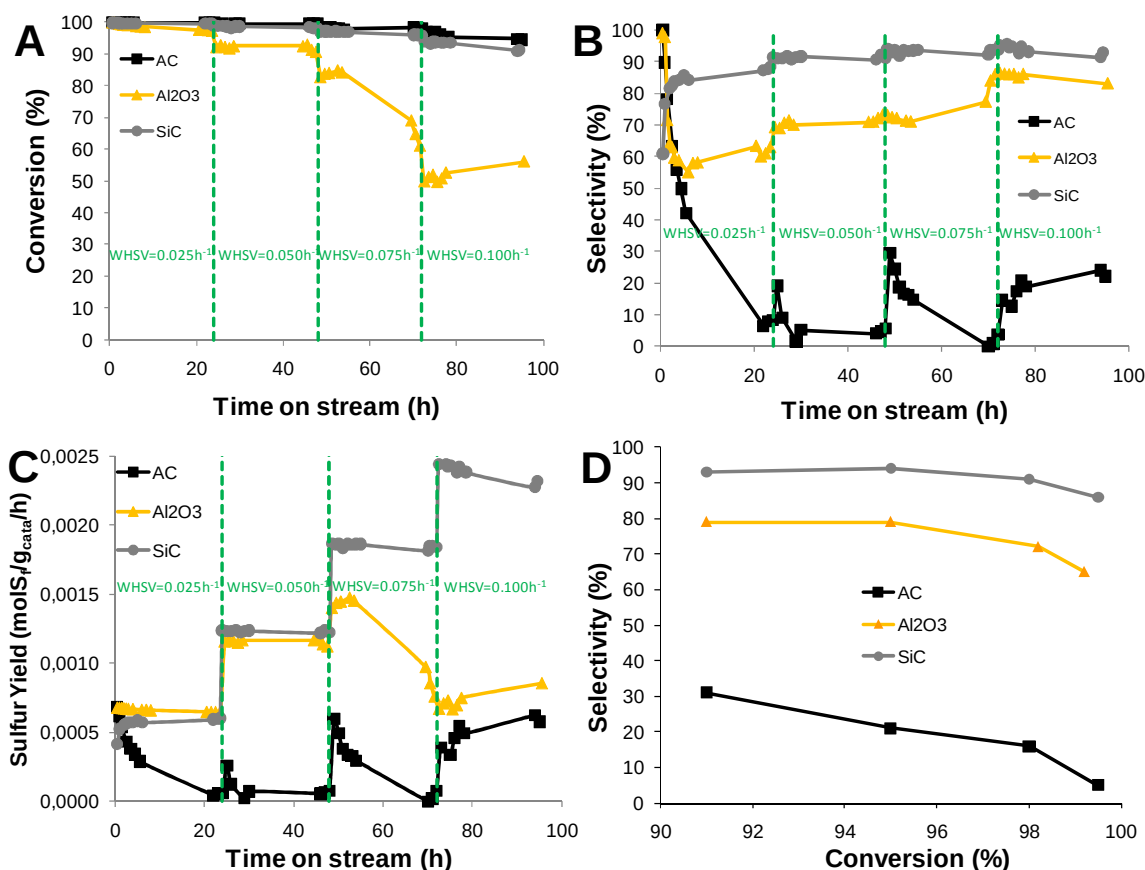


Figure 6. (C) Comparative sulphur yield with increasing weight hourly space velocity (WHSV from 0.025 to 0.100 h⁻¹) and (D) comparative selectivity at isoconversion of the three catalysts.

The alumina based catalyst also exhibits a high conversion of 98 % at WHSV=0.025 h⁻¹, along with medium sulphur selectivity of 60 % at WHSV=0.025 h⁻¹ (Figure 6A, B and D).

The SiC based catalyst shows a H₂S conversion level similar to those obtained on the AC and Al₂O₃ catalysts under similar reaction conditions. However, on the SiC based catalyst the sulphur selectivity is extremely high and amounted to 91 % at WHSV=0.050 h⁻¹ and increased to 93 % at WHSV=0.100 h⁻¹.

The relatively low sulphur selectivity on the alumina based catalyst is attributed to the formation of hot spots on the catalyst surface which strongly promote the secondary reaction leading to the formation of SO₂ [33]. The thermal conductivity for the alumina extrudates support is around 0.5 W.m⁻¹.K⁻¹ [32, 34, 35], which is lower compared to that of the SiC extrudates support, i.e. 4 W.m⁻¹.K⁻¹ [32]. Additionally, the increase of the space velocity above 0.050 h⁻¹ induces a lower conversion down to 52 %. Thereby, the associated sulphur yield is comparable with that of SiC catalyst for WHSV<0.050 h⁻¹, but much lower for WHSV>0.050 h⁻¹ (**Figure 6C**). Finally, the overall catalytic performances of the Al₂O₃ catalyst are inferior to that of SiC (**Figure 6D**).

Indeed, the tuned porosity of the SiC support avoids problems of re-adsorption of the products as evidenced on the microporous AC support resulting in very high selectivity to sulphur. The channel mesopores network coupled to macroporosity of the support prevents diffusion limitations that occur in mesoporous alumina. The conversion on the SiC support is also very high thanks to the channel pores network that prevents diffusion limitation. In addition, incipient impregnation with water has shown to lead to the deposition of the active phase into the open pores of the silicon carbide (and not into the ink-bottled pores), which renders the active sites more accessible. Therefore, the resulting sulphur yield (**Figure 6C**) is much higher than that of the other catalysts at high space velocity, and the overall catalytic performances (**Figure 6D**) are much superior as well.

III.1.3.2.2. Deactivation

The deactivation observed on the AC based catalyst doesn't depend on the space velocity and is mainly due to the micropores plugging by sulphur. The conversion of the alumina based catalyst strongly decreases while increasing the space velocity to reach only 52 % at WHSV=0.100 h⁻¹. The mesoporous character of the alumina support may be responsible for the decrease of the conversion because there are no macropores that would enhance the transport of the reactants to the active sites and the products off the active sites, through the catalyst core, thus leading to the observed loss of activity. This diffusion limitation probably originates from Knudsen diffusion according to which gas molecules frequently collide with the mesopores walls inside long and narrow mesopores. In the present case, alumina exhibits isotherms with vertical and parallel branches of hysteresis accounting for narrow pore size distribution of not connected cylindrical mesopores. Firstly, this narrow pore size distribution

of cylindrical mesopores with 11 nm diameter is in good agreement with the assumption of Knudsen diffusion occurrence. The Knudsen diffusion can be represented by the Knudsen flux which is proportional to pore radius [36]. To illustrate the assumption of the diffusion limitation in mesoporous alumina, previous work reported that an increase in the mean pore size of mesoporous alumina, in the reaction of reduction of SO₂ by CO, led to both higher conversion and selectivity [37]. Secondly, the absence of connection between the mesopores (no additional network of channel meso or macropores for instance) reinforces that hypothesis of diffusion limitation. Otherwise, on this kind of oxide support, the formation of hot spots on the catalyst surface due to the very exothermic nature of the H₂S oxidation, tend to promote sintering of the active phase. The occurrence of such a phenomenon results in a decrease of the number of the active sites and thus a decrease in the conversion. Additionally, another deactivation way may occur on alumina based catalyst, i.e. sulfation of the active phase, as already reported by Chun et al. [38] with TiO₂ catalyst supported on SiO₂ and used for the oxidation of H₂S into elemental sulphur in close experimental conditions. In our case, the introduction of O₂ in excess regarding the H₂S concentration and the introduction of 30 vol.% steam in the reactor make believe that the formation of iron sulphate is even more probable. But the main deactivation process on the alumina based catalyst seems to be related to the diffusion limitation as the catalyst experiences a gradual loss of conversion while the space velocity increases.

III.1.3.2.3. Catalysts after test

The pore size distribution, specific surface area and pore volume of the AC, Al₂O₃ and SiC based catalysts, “before” and “after” catalytic test, are displayed on [Figure 7](#).

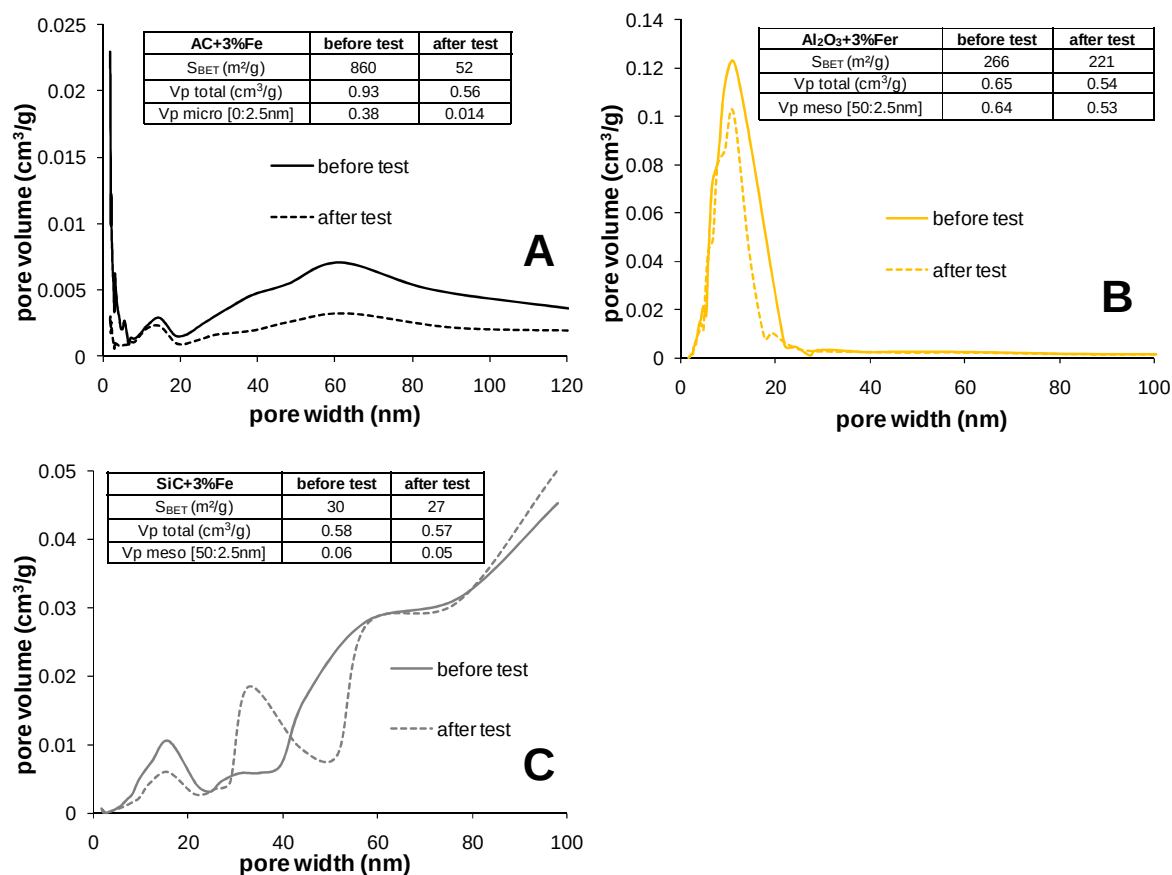


Figure 7. Specific surface area, pore volume and pore size distribution of (A) the AC based catalyst, (B) the Al₂O₃ based, (C) and SiC based catalyst, before and after test.

Experimentally, one can notice a remarkable diminution of both pore volume and specific surface area for the AC catalyst after test, evidencing exclusive micropore plugging. The outgassing of the samples “after test”, used for the adsorption-desorption measurement, is firstly done at room temperature. Secondly, another series of adsorption-desorption measurement on the catalysts “after test” was run with outgassing at 300°C under 0.05 mbar vacuum. After outgassing at room temperature, the AC catalyst exhibits almost complete micropore plugging and loss of the microporous specific surface area. But, after outgassing at 300°C, the specific surface area of the AC based catalyst reached 500 m²/g with a pore volume decreased from 0.93 to 0.76 cm³/g (microporous volume from 0.38 to 0.21 cm³/g) indicating that almost half of the micropores are stably plugged. Only partial regeneration of the catalyst porosity is thus possible.

The adsorption-desorption measurements run with outgassing at room temperature on Al₂O₃ based catalysts “after test” indicate a consistent diminution of the pore volume. This observation point reveals that the alumina based catalyst experiences a pore plugging. With outgassing at 300°C, the results remain the same and suggest that the pore plugging of the alumina based catalyst is stable and that no regeneration by means of heat treatment is possible. In addition, in such severe conditions (presence of sulphur and water), another issue on most of the oxidic supports used and especially alumina is the reaction between the reactants and the support that could lead to the destruction of the catalyst (i.e. sulfation) [39-41]. The observed decrease in the specific surface area and mesoporous volume may be due to the formation of Al₂(SO₄)₃. As already reported by Yu and Shaw [41], the appearance of aluminum sulfate on the alumina catalyst may cause the reaction regime to change from surface reaction control to pore-diffusion control. This may be in good agreement with the diffusion limitation caused by Knudsen diffusion into the mesopores previously cited. All of these observations lead to the conclusion that no regeneration of the alumina based catalyst is possible.

In the case of the SiC based catalyst, almost neither pore volume nor specific surface area diminution is observed. These results evidence no pore plugging, suggesting the occurrence of a phenomenon of evacuation of the product thanks to macropores. Moreover, the SiC chemical inertness prevents from the occurrence of side reactions and also from reaction of the active phase with the support. One can thus think of the re-use of the SiC catalyst support and even the active phase.

III.1.4. Conclusions

The features of the catalysts are summarized in [Table 2](#) in order to give a clear and complete overview from what has been observed. The “+” can be understood as a good feature, the “=” as average feature, and the “-” as a poor feature.

catalyst support behavior	AC	Al ₂ O ₃	SiC
active phase dispersion	+	+	+
active phase accessibility (close to catalytic site)	=	=	+

resistance to acides, bases, sulphur, steam	+	-	+
limited hot spot formation	-	-	+
mechanical strength	=	=	+
Recycling	=	-	+
reactants and products diffusion	=	-	+

Table 2. Advantages and drawbacks of the catalysts supports

The SiC extrudates already exhibited superior physical and chemical properties such as: strong covalent bonding accounting for mechanical strength, high chemical inertness giving insensitivity to acid, base, sulphur, steam and thus possible recycling. The SiO₂ thin scale formation is responsible for the high dispersion and anchorage of the Fe₂O₃ active phase, and the high thermal conductivity leads to few hot spots formation. However, the study of the tailored macroporosity allowing diffusion of the reactants and products and accessibility to active sites is the new striking point in the development of the catalyst.

Thus, a promising SiC catalyst support has been synthesized for the substitution of oxide or activated carbon supports in the selective H₂S oxidation reaction to elemental sulphur.

References

1. *Chasing the elusive last 1 or 2%. (Claus sulphur recovery process used in petroleum refineries) (Special Reports: Sulphur Recovery in Refineries)*. Sulphur, 1997. **250**: p. 45.
2. Connock, L., *Approaching the limit: 99,9+% sulphur recovery. (Special Reports: Sulphur recovery in Refineries)*. Sulphur, 1998. **257**: p. 34.
3. *Controlling Hydrogen Sulfide Emissions*. CRU Pub. Ltd., London, 1997. **250**: p. 45.
4. Cuong, P.-H., et al., *Synthesis and characterization of platinum-rhodium supported on SiC and SiC doped with cerium: Catalytic activity for the automobile exhaust reactions*. Applied Catalysis B: Environmental, 1994. **4**(1): p. 45-63.
5. Kizling, M.B., et al., *Characterization and catalytic activity of silicon carbide powder as catalyst support in exhaust catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 1992. **1**(3): p. 149-168.
6. Ledoux, M.J., et al., *New synthesis and uses of high-specific-surface SiC as a catalytic support that is chemically inert and has high thermal resistance*. Journal of Catalysis, 1988. **114**(1): p. 176-185.
7. Pham-Huu, C., et al., *n-Hexane and n-heptane isomerization at atmospheric and medium pressure on MoO₃-carbon-modified supported on SiC and [gamma]-Al₂O₃*. Applied Catalysis A: General, 1995. **132**(1): p. 77-96.
8. Moene, R., et al., *Coating of activated carbon with silicon carbide by chemical vapour deposition*. Carbon, 1996. **34**(5): p. 567-579.
9. ZareNezhad, B., *An investigation on the most important influencing parameters regarding the selection of the proper catalysts for Claus SRU converters*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009. **15**(2): p. 143-147.
10. Nguyen, P., *Optimisation du catalyseur supporté sur B-SiC pour la réaction d'oxydation directe de l'H₂S en soufre élémentaire, du laboratoire à l'industrie*. PhD Dissertation - University of Strasbourg, FRANCE, 2006.
11. van Nisselrooya, P.F.M.T. and J.A. Lagasb, *Superclaus reduces SO₂ emission by the use of a new selective oxidation catalyst*. Catalysis Today, 1993. **16**(2): p. 263-271.
12. van den Brink, P.J., et al., *Selective Oxidation Of Hydrogen Sulfide To Elemental Sulfur On Supported Iron Sulfate Catalysts*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1992, Elsevier. p. 123-132.
13. Lee, E.-K., et al., *Support effects in catalytic wet oxidation of H₂S to sulfur on supported iron oxide catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2005. **284**(1-2): p. 1-4.

14. Jagtap, N., et al., *Support modification to improve the sulphur tolerance of Ag/Al₂O₃ for SCR of NO_x with propene under lean-burn conditions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **90**(3-4): p. 416-425.
15. Bagreev, A. and T.J. Bandosz, *On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Adsorbents*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(3): p. 530-538.
16. Brazhnyk, D.V., et al., *Oxidation of H₂S on activated carbon KAU and influence of the surface state*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **70**(1-4): p. 557-566.
17. Bashkova, S., et al., *Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen*. Carbon, 2007. **45**(6): p. 1354-1363.
18. Mikhalovsky, S.V. and Y.P. Zaitsev, *Catalytic properties of activated carbons I. Gas-phase oxidation of hydrogen sulphide*. Carbon, 1997. **35**(9): p. 1367-1374.
19. Turco, M., et al., *Oxidative methanol steam reforming on a highly dispersed CuO/CeO₂/Al₂O₃ catalyst prepared by a single-step method*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **91**(1-2): p. 101-107.
20. Keller, N., et al., *Direct oxidation of H₂S into S. New catalysts and processes based on SiC support*. Catalysis Today, 1999. **53**(4): p. 535-542.
21. Ledoux, M.-J., et al., U.S. Patent, 1990. **4 911 070**.
22. Ledoux, M.J., et al., U.S. Patent, 1991. **5 468 370**.
23. Okada, K., et al., *Water Vapor Sorption on Mesoporous Gamma-Alumina Prepared by the Selective Leaching Method*. Journal of Porous Materials, 1997. **4**(4): p. 253-260.
24. Florea, I., et al., *Selective Deposition of Palladium Nanoparticles inside the Bimodal Porosity of γ -SiC Investigated by Electron Tomography*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(41): p. 17711-17719.
25. Kim, P., et al., *A novel method for the fabrication of ordered and three dimensionally interconnected macroporous carbon with mesoporosity*. Carbon, 2006. **44**(2): p. 389-392.
26. Zhao, R., et al., *Self-assembly synthesis of organized mesoporous alumina by precipitation method in aqueous solution*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **93**(1-3): p. 212-216.

27. Han, W., H. Liu, and H. Zhu, *Effect of activated carbon on the dispersion of Ru and K over supported Ru-based catalyst for ammonia synthesis*. Catalysis Communications, 2007. **8**(3): p. 351-354.
28. Li, X., D. Ma, and B.A.O. Xinhe, *Dispersion of Pt Catalysts Supported on Activated Carbon and Their Catalytic Performance in Methylcyclohexane Dehydrogenation*. Chinese Journal of Catalysis, 2008. **29**(3): p. 259-263.
29. Yin, D., et al., *Gold nanoparticles deposited on mesoporous alumina for epoxidation of styrene: Effects of the surface basicity of the supports*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **240**(1-2): p. 40-48.
30. Zhang, J., et al., *Characterizations and activities of the nano-sized Ni/Al₂O₃ and Ni/La-Al₂O₃ catalysts for NH₃ decomposition*. Applied Catalysis A: General, 2005. **290**(1-2): p. 87-96.
31. Nguyen, P., et al., *High thermal conductive [beta]-SiC for selective oxidation of H₂S: A new support for exothermal reactions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **76**(3-4): p. 300-310.
32. Nguyen, P., et al., *Fe₂O₃/[beta]-SiC: A new high efficient catalyst for the selective oxidation of H₂S into elemental sulfur*. Catalysis Today, 2009. **141**(3-4): p. 397-402.
33. Keller, N., C. Pham-Huu, and M.J. Ledoux, *Continuous process for selective oxidation of H₂S over SiC-supported iron catalysts into elemental sulfur above its dewpoint*. Applied Catalysis A: General, 2001. **217**(1-2): p. 205-217.
34. Murtezaoglu, K., et al., *Effective Thermal Conductivity of Monolithic and Porous Catalyst Supports by the Moment Technique*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1995. **40**(4): p. 720-725.
35. Poulier, C., D.S. Smith, and J. Absi, *Thermal conductivity of pressed powder compacts: tin oxide and alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 475-478.
36. Lee, H.-J., et al., *Influence of adsorption on the gas permeation performances in the mesoporous alumina ceramic membrane*. Separation and Purification Technology, 2006. **49**(1): p. 49-55.
37. Liu, Q., et al., *Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous [gamma]-alumina from boehmite sol*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **111**(1-3): p. 323-333.
38. Woo Chun, S., et al., *Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over TiO₂/SiO₂ catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **16**(3): p. 235-243.

39. Wakita, H., et al., *Effect of SO₂ and H₂S on CO preferential oxidation in H₂-rich gas over Ru/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2005. **283**(1-2): p. 53-61.
40. Fullerton, D.J., et al., *Deactivation and regeneration of Pt/[gamma]-alumina and Pt/ceria-alumina catalysts for methane combustion in the presence of H₂S*. Catalysis Today, 2003. **81**(4): p. 659-671.
41. Yu, T.-C. and H. Shaw, *The effect of sulfur poisoning on methane oxidation over palladium supported on [gamma]-alumina catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **18**(1-2): p. 105-114.

III. 2. Etude de la résistance à l'oxydation du SiC

Summary

Purpose

This part consists in the study of the behavior of silicon carbide under oxidative atmosphere at high temperature (from 600°C to 900°C) in order to investigate its possible use for catalytic reactions such as steam methane reforming. For this purpose, the statistics software "Statistica" has been used to minimize the number of experiments to run and extrapolate the results in the whole range. Thus, trends in terms of oxidation kinetics and influence of the parameters (O₂ and H₂O concentrations) may be highlighted.

Experimental details

The oxidation tests were conducted on SiC supports and SiC based catalyst with 0.5 wt.% Pd samples, by injection of a mixture of oxygen, nitrogen and steam through a tubular quartz reactor housed in a tubular furnace. After each heat treatment, the mass variation of the samples was measured.

Characterizations of the samples were carried out so as to estimate the surface modifications of the samples. Nitrogen adsorption measurements were used to calculate the specific surface area and pore volume of the samples, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) were used to check the thickness of the silicon oxide layer on the surface of the silicon carbide, and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was used to quantify the various elements on the surface of the samples.

The experimental plan is based on a central composite design with 4 factors corresponding to 4 variables, namely temperature in the range 600 to 900°C, O₂ concentration in the range 0 to 20 vol.%, H₂O concentration in the range 0 to 50 vol.%, and oxidation duration from 0 to 25 hours. This plan gives 26 experiments to run and would permit to establish a mathematical relation between the variables and the response in terms of mass variation.

Results and discussion

The first observation is that the mass variations are too low to cover the response space and provide consistent plots. Thus, the plots obtained thanks to quadratic models don't yield satisfactory results.

In order to display consistent trends, some data were extracted from the plan to show that no kinetic law could be deduced from the plot of the mass variation against the oxidation

duration for mass variations are too low. One can only say that the mass variation increases with time on stream, and that's why experiments at 900°C, and oxidation duration higher than 25 h were programmed.

The literature evidences two oxidation modes, namely active oxidation occurring at temperature higher than 1200°C and very low oxygen partial pressure, and passive oxidation occurring at lower temperature and higher oxygen partial pressure. In our case, considering the relatively high oxygen partial pressure (at least 5000 Pa) and the relatively low temperature (<1200°C), one can state that the passive oxidation takes place as follows:

$\text{SiC}_{(s)} + 3/2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_{2(s)} + \text{CO}_{(g)}$ with the formation of solid silicon oxide on the surface of the SiC. The kinetics for the formation of the oxide obeys the Deal-Grove model assuming that the reaction proceeds at the interface between the oxide and the substrate rather than between the oxide and the surrounding gases. The thickness of the oxide layer, obtained in steady state regime by considering the equality between the oxygen flux through the oxide layer and the oxygen consumed at the interface, is given by a quadratic equation with the oxide layer thickness as a function of time: $X_0^2 + AX_0 = B(t + \tau)$ in which X_0 is the oxide thickness, B the parabolic rate constant, B/A is the linear constant, t the oxidation duration (time on stream), τ a constant taking into account a pre-existing oxide layer. For short times, the linear oxidation regime prevails, whereas for longer times the quadratic oxidation regime prevails. Indeed, the kinetic plot (mass variation as a function of time) exhibits a breaking point of the slope at around 20 hours on stream at 900°C (under 12.5 % O₂ and 25 %H₂O). Finally, the conversion of SiC to SiO₂ reaches 34 mol.% after 95 h on stream on the SiC sample and 44 mol.% on the SiC-Pd catalyst evidencing the contribution of the Pd to the oxidation process. Indeed, Pd can dissociate molecular oxygen (O₂) to atomic oxygen which reacts more easily with the SiC.

The calculation of the oxide layer thickness, considering firstly the surface of the SiC support given by the BET method, secondly the SiO₂ fraction equal to twice the mass gain (passive oxidation), and thirdly the SiO₂ layer growth uniformly on the SiC surface, provides value close that observed with TEM (2.93 nm against 3 nm for the sample treated 12.8 h at 900°C).

The XPS measurements reveal both the continuous increase of the oxygen proportion and the decrease of the carbon proportion on the surface of the treated sample as the oxidation duration increases. Moreover, the envelopes for the Si2p^{3/2} are continuously shifted to higher binding energies and the contribution of the several bonds show the growing importance of oxygen containing bonds, which is in good agreement with the growth of the oxide layer.

As an indication, the activation energy was evaluated to 255 kJ.mol⁻¹, thanks to kinetic measurements at 750 and 900°C, which is consistent with already published values for β-SiC. Concerning the influence of the oxygen and steam concentration, one can only state that an increase in the O₂ concentration accelerates the oxidation process, whereas the H₂O concentration as seemingly no effect as it is a weak oxidant.

The observation of the aging of the SiC supports, thanks to adsorption, pycnometry and mercury intrusion measurements, evidences both a continuous decrease of the specific surface area of the samples and a continuous decrease of their porous volume on the overall pore size distribution due to the growth of the oxide layer thickness. In addition, the TEM images confirm the plugging of the pores because of the oxide layer growth, and show the sintering of the Pd active phase with particle sizes rising from 5 nm to 10 nm after 12.8 h at 900°C (12.5 %O₂, 25% H₂O).

Conclusion

The use of the software "Statistica" didn't give satisfaction, but trends have been evidenced in terms of kinetics by means of supplementary experiments at 900°C and with longer duration. The oxidation proceeds via a passive mode in a primary linear regime rapidly followed by a parabolic regime, and the activation energy was evaluated to 255 kJ.mol⁻¹. The growth of the oxide layer appears inhomogeneous, but the several characterization techniques make a strong connection between the mass variation of the samples, the observable oxide layer growth, the oxygen content on the surface of the samples, and the decrease of the specific surface area coming along with the decrease of the porous volume. Furthermore, pore plugging and active phase sintering have been observed, and to conclude with this one can extend the use of the SiC support for long time catalytic tests under oxidative atmosphere may be conducted below 750°C.

III.2.1. Objectifs

L'étude consiste déterminer le comportement du carbure de silicium sous atmosphère oxydante pour pouvoir étendre son utilisation à des domaines de températures élevées allant de 600°C à 900°C, ceci afin de déterminer si son utilisation est envisageable pour des réactions catalytiques telles que le reformage du méthane [1, 2]. Dans un premier temps, on a travaillé dans une gamme de **températures** comprises entre 600 et 900°C, avec des teneurs en **oxygène** allant de 0% (atmosphère neutre) à 20% (atmosphère ambiante), des taux d'**humidité** relative compris entre 0 et 50%, et des temps d'oxydation allant jusqu'à 25 h, sous flux continu de gaz. Le but étant de balayer un large domaine d'utilisation potentielle. Quatre types d'échantillons ont été utilisés : le SiC non décarbonisé (**SiC-ND**), le SiC non décarbonisé + 0.5 wt.% Pd (**SiC-ND+Pd**), le SiC décarbonisé (**SiC-D**) et enfin le SiC décarbonisé + 0.5 wt.% Pd (**SiC-D+Pd**). Le SiC non décarbonisé est constitué du produit brut issu du réacteur de synthèse du SiC, et contient une proportion non négligeable de carbone résiduel (jusqu'à 9% en masse). L'ensemble de ces échantillons permettra de connaître le comportement en oxydation du SiC ainsi que d'un catalyseur composé d'un support de SiC et d'une phase active métallique. Afin de minimiser le nombre d'expériences qui pourrait être très important, on a fait appel au logiciel d'étude **Statistica**. En effet, le logiciel choisit, à partir d'intervalles de travail définis, un certain nombre de points d'expérience à effectuer. Une fois les manipulations réalisées, le logiciel permet d'obtenir des courbes de résultats complètes par extrapolation à partir des points d'expérience définis. Ainsi, on doit pouvoir dégager des tendances, en termes de **cinétique d'oxydation** et d'influence des paramètres comme les concentrations d'O₂ et d'H₂O. L'intérêt est de limiter le nombre de manipulations grâce à l'extrapolation effectuée par le logiciel. Ces tests d'oxydation ont été réalisés dans des fours tubulaires classiques avec des réacteurs en quartz et après chaque expérience, la variation de masse des échantillons a été mesurée par pesée.

La seconde partie de cette étude est consacrée à la **caractérisation** des échantillons afin de pouvoir apprécier les modifications de surface des échantillons. Les techniques utilisées pour cette approche ont été les suivantes :

- la microscopie électronique à transmission afin de pouvoir estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur la surface du carbure de silicium
- les mesures d'adsorption (à l'azote) afin de pouvoir calculer les surfaces spécifiques et les volumes poreux avant et après oxydation

- la spectrométrie XPS afin de quantifier en surface les différents éléments chimiques présents et de pouvoir déterminer la nature des liaisons chimiques.

III.2.2. Description des catalyseurs frais et techniques de caractérisation

Les échantillons non décarbonisés possèdent une couleur noire provenant du carbone résiduel présent en surface n'ayant pas réagi lors de la synthèse du SiC. Les échantillons décarbonisés disposent d'une couleur grise caractéristique du β -SiC avec une légère coloration jaunâtre pour le SiC-D+Pd.

La surface spécifique a été mesurée à l'aide d'un sorptomètre Tristar (Micromeritics) utilisant comme adsorbant de l'azote à la température de l'azote liquide. Avant d'effectuer les mesures, les échantillons sont dégazés à 300°C à 0.01mbar afin de désorber les impuretés et l'humidité résiduelle (en particulier dans les pores). Les premiers résultats donnent une surface spécifique de 25 m²/g sur les catalyseurs frais avec une **distribution poreuse bimodale** indiquant deux types de mésopores/macropores de diamètres bien définis (publication III.1.). Un volume macroporeux conséquent a été mesuré par pycnométrie à eau liquide (publication III.1.).

Les observations de la structure des échantillons à l'échelle nanométrique ont été menées à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET) Topcon 002B-UHR avec une tension d'accélération de 200kV et une résolution point-à-point de 0,17 nm. Les échantillons sont broyés dans un mortier en agate puis mis en suspension dans un flacon avec de l'éthanol, et le flacon est plongé dans un bain à ultrasons quelques minutes afin de disperser le solide dans la solution avant de déposer une goutte sur une grille de cuivre. Les observations au MET indiquent la présence de carbone, en partie graphitique, sur les échantillons non décarbonisés comme le montre la **Figure 1**.

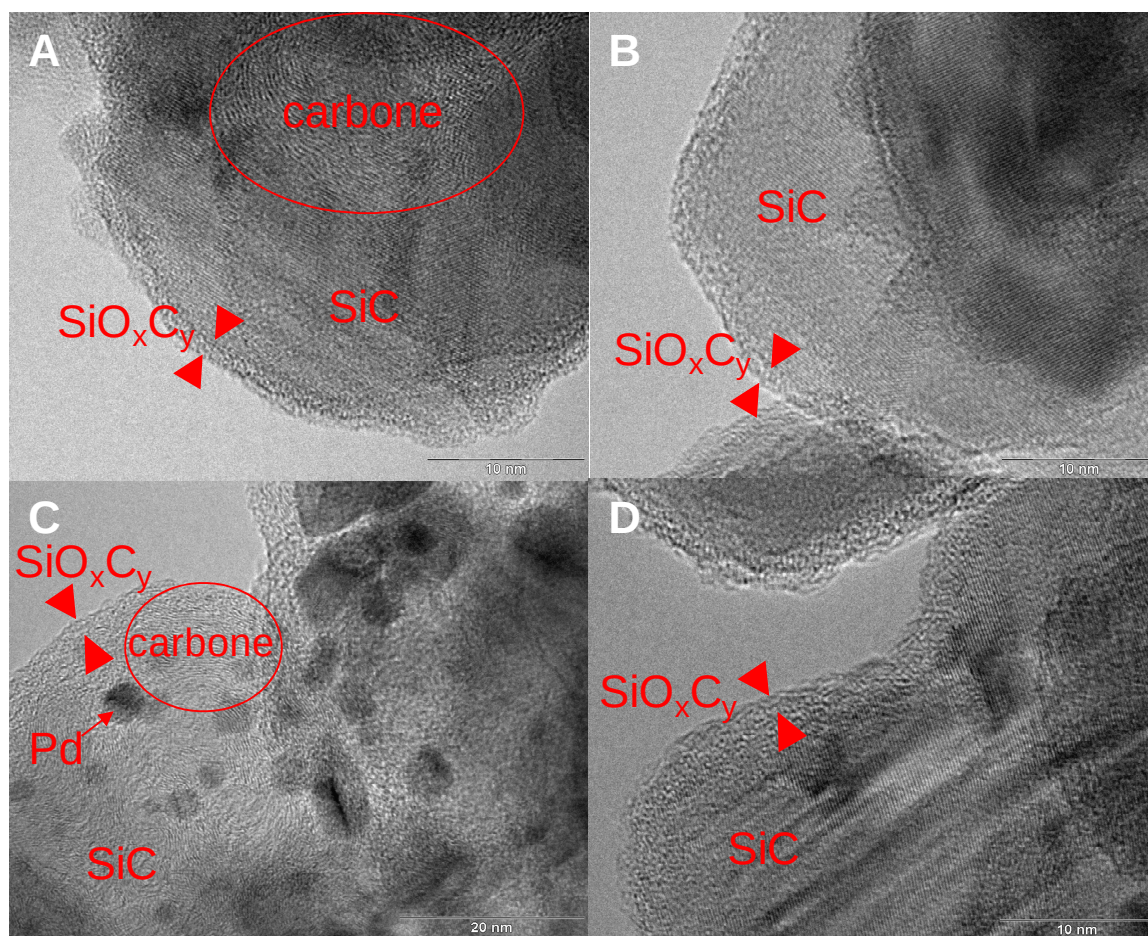


Figure 1. Images MET des catalyseurs frais SiC-ND (A), SiC-D (B), SiC-ND+Pd (C), SiC-D+Pd (D)

Sur l'ensemble des échantillons, l'épaisseur de la **couche de silice** (et/ou d'oxycarbure de silicium) formée en surface du SiC au contact de l'air ambiant est inférieure à 1.5 nm. Les observations ne permettent pas de mettre en évidence de variation d'épaisseur de la couche de silice d'un échantillon à l'autre (décarbonisé ou non, avec Pd ou sans Pd). Les particules de Pd observées possèdent un diamètre moyen relativement homogène proche de 5 nm, sans différence notable de taille pour les échantillons décarbonisés ou non décarbonisés.

Les mesures d'XPS ont permis de quantifier le pourcentage molaire de C, O, et de Si à la surface des échantillons à partir des enveloppes C1s, O1s et Si2p^{3/2} respectivement. En effet, cette technique de spectroscopie semble tout à fait adaptée à notre étude dans le sens où elle permet de caractériser et donc de connaître la nature des liaisons chimiques à la surface du matériau mais aussi de pouvoir quantifier le pourcentage de tel ou tel élément. Il convient de préciser que cette technique de « surface » ne permet pas d'effectuer des analyses allant jusqu'au cœur du matériau, mais se limite à une épaisseur de quelques nanomètres. Nous nous

sommes donc particulièrement intéressés à la quantification des éléments C, Si et O, et les spectres XPS après déconvolution nous ont permis d'étudier l'« enveloppe » Si2p^{3/2} (liaisons Si-C, Si-O_x / Si-O-C et Si-O₂ correspondant à des énergies de liaisons de 100.2, 101.5 et 103 eV respectivement) et l'enveloppe C1s (liaisons Si-C, Si-O-C et C=O ou O-C-O avec pour énergies respectives : 283.5, 284.5 et 287 eV respectivement). L'appareil utilisé est un VG Instrument avec comme source de rayons X la raie K α de l'aluminium, et le logiciel de déconvolution utilisé « Advantage ». Les échantillons ont été soit broyés puis déposés sur un porte-échantillon conducteur, soit directement déposés sous forme d'extrudés sur le même support. Comme indiqué dans le **Tableau 1** et de manière logique, les échantillons non-décarbonisés possèdent une contribution globale en carbone nettement plus élevée que les échantillons décarbonisés.

échantillon	%C	%O	%Si
SiC-ND	57	16	27
SiC-D	37	30	33

Tableau 1. Rapport atomique des 3 éléments C,O,Si sur catalyseur frais

Par ailleurs, la **contribution en oxygène** est plus élevée sur les échantillons décarbonisés du fait d'une oxydation partielle engendrée lors de l'élimination du carbone résiduel. Effectivement, les échantillons décarbonisés proviennent des échantillons non-décarbonisés auxquels on a imposé un traitement thermique de 3h à 700°C sous air.

III.2.3. Plan d'expérience : Statistica

Le principe consiste à établir une relation mathématique entre la grandeur caractéristique à considérer (réponse) et les variables du modèle. De ce fait, le plan d'expériences "**composite centré**" à 4 facteurs a été choisi sur la base de l'étude de quatre réponses : température, concentration d'O₂, concentration d'H₂O, temps d'oxydation. La gamme d'étude comprend des températures comprises entre 600 et 900°C, des concentrations d'O₂ entre 0 et 20 vol.%, des concentrations d'H₂O de 0 à 50 vol.% et des temps d'oxydation de 0 à 25 h dans un premier temps. Le plan d'expérience comprendra donc quatre variables indépendantes auxquelles on assignera trois valeurs : deux valeurs extrêmes (max et mini) et une valeur

centrale. Il suffit donc d'intégrer ces valeurs dans le logiciel et celui-ci propose toute une série de manipulations. Ainsi, on obtient un plan d'expérience avec 26 manipulations à réaliser dont deux fois le point central ($T = 750^{\circ}\text{C}$, $\%O_2 = 12.5$, $\%H_2O = 25$, $t = 12.8\text{h}$). Le point central permet de s'assurer qu'il n'y a pas de dérive chronologique au cours de la réalisation du plan d'expérience et de s'assurer de la répétabilité des manipulations. L'intérêt de ce logiciel est le gain de temps qu'il apporte en diminuant considérablement le nombre d'expériences à réaliser (26 au lieu de $3^4=81$) car il possède la capacité d'extrapoler, à partir des résultats qui lui sont nécessaires, dans une gamme qui couvre tout le domaine d'étude défini. Le **Tableau 2** présente l'ensemble des points d'expérience générés par le logiciel.

	Paramètres				variation de masse Δm (%)			
	T (°C)	%O ₂	%H ₂ O	t (h)	SiC ND	SiC ND+Pd	SiC D	SiC D+Pd
1	650	7.5	8.3	5.6	-8,83%	-7,17%	0,33%	-0,50%
2	650	7.5	8.3	20	-9,00%	-7,33%	0,67%	0,33%
3	650	7.5	41.6	5.6	-9,00%	-7,33%	0,00%	0,33%
4	650	7.5	41.6	20	-8,67%	-6,00%	0,33%	0,67%
5	650	17.5	8.3	5.6	-9,33%	-7,33%	-0,67%	0,00%
6	650	17.5	8.3	20	-8,00%	-6,67%	0,67%	0,67%
7	650	17.5	41.6	5.6	-9,00%	-6,67%	0,33%	1,00%
8	650	17.5	41.6	20	-9,00%	-6,67%	-0,33%	0,33%
9	850	7.5	8.3	5.6	-7,33%	-5,67%	0,67%	1,00%
10	850	7.5	8.3	20	-6,00%	-3,33%	2,67%	4,33%
11	850	7.5	41.6	5.6	-7,00%	-5,33%	1,33%	3,00%
12	850	7.5	41.6	20	-5,33%	-2,67%	3,00%	4,33%
13	850	17.5	8.3	5.6	-7,00%	-5,33%	1,67%	2,33%
14	850	17.5	8.3	20	-5,33%	-3,33%	2,67%	3,67%
15	850	17.5	41.6	5.6	-6,67%	-4,67%	1,67%	2,67%
16	850	17.5	41.6	20	-5,33%	-3,67%	3,33%	4,00%
17	600	12.5	25	12.8	-8,67%	-7,33%	0,00%	0,00%
18	900	12.5	25	12.8	-4,33%	-1,67%	4,33%	5,67%
19	750	5	25	12.8	-8,67%	-5,67%	0,33%	1,00%
20	750	20	25	12.8	-7,67%	-6,00%	1,00%	1,33%
21	750	12.5	0	12.8	-8,00%	-6,67%	0,33%	0,33%
22	750	12.5	50	12.8	-8,33%	-6,33%	0,33%	1,00%
23	750	12.5	25	2	-9,00%	-6,67%	0,33%	0,33%
24	750	12.5	25	23.6	-8,00%	-5,67%	1,00%	2,33%
25C	750	12.5	25	12.8	-7,33%	-6,00%	1,00%	1,00%
26C	750	12.5	25	12.8	-7,67%	-6,33%	1,00%	1,00%

Tableau 2. Plan d'expérience Statistica et résultats de variation de masse

Les résultats obtenus pour les variations de masse ne sont pas assez significatifs pour couvrir de manière uniforme l'espace des résultats et conduire à un tracé de courbe cohérent. Ainsi,

les **courbes de réponse basées sur un modèle quadratique** ne peuvent pas donner de résultat satisfaisant. Pour observer des tendances, on doit extraire un certain nombre de données du plan d'expérience pour tracer des courbes de tendances cohérentes sans profiter de l'extrapolation du logiciel. La variation de masse en fonction du temps d'oxydation à 750°C (température à laquelle on dispose d'un maximum de durées d'oxydation) n'est pas significative au point de mettre en évidence une loi de cinétique d'oxydation (**Figure 2A**). On observe simplement que le gain de masse augmente en fonction du temps. On observe également que le gain de masse augmente en fonction de la température (**Figure 2B**).

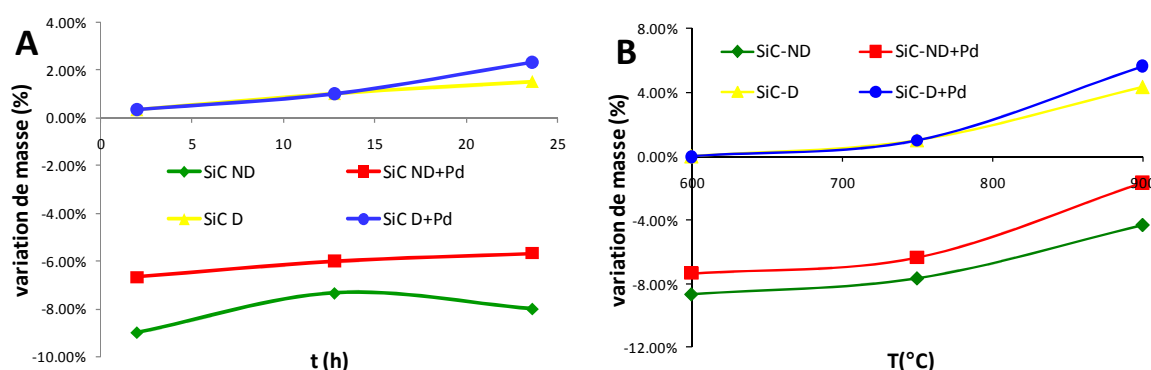
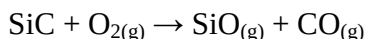


Figure 2. (A) Courbe de variation de masse à 750°C, 12.5 %O₂ et 25 %H₂O en fonction du temps, (B) Courbe de variation de masse à 12.8h d'oxydation, 12.5 %O₂ et 25 %H₂O en fonction de la température.

Il convient donc de procéder à de nouveaux tests d'oxydation à 750°C avec des durées d'oxydation supérieures (jusqu'à 95h) pour élargir notre domaine d'étude et ainsi pour étudier la cinétique d'oxydation et l'influence des paramètres (%O₂, %H₂O, T°). D'autres points d'expérience ont également été programmés avec des températures de 900°C et/ou des durées d'oxydation supérieures pour pallier à ce problème d'interprétation des résultats, et ainsi obtenir des variations de masse significatives.

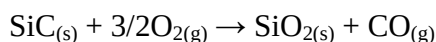
III.2.4. Cinétique d'oxydation

La littérature fait état de deux modes d'oxydation du carbure de silicium [3]. Le premier mode est l'**oxydation active** qui est caractérisée par une perte de masse selon la réaction suivante [4]:



Elle se déroule à des températures élevées (> 1200°C) et à basse pression d'O₂ [5] avec consommation de la matrice de SiC par l'oxygène et formation de SiO(g) et CO(g). On peut également assister, en présence de vapeur d'eau à la formation de Si(OH)_{4(g)} à partir de silice formée en surface du SiC selon la réaction suivante : $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Si(OH)}_{4(\text{g})}$.

Le deuxième mode est l'**oxydation passive** du SiC qui est caractérisée par un gain de masse selon la réaction suivante [4]:



Elle a lieu pour des températures plus faibles et à relativement haute pression d'O₂ [5] avec transformation du SiC_(s) en SiO_{2(s)}. Ceci induit la conservation du silicium à l'état solide avec un épaissement de la couche d'oxyde formée. L'épaississement de la couche d'oxyde est à l'origine de l'apparition d'une limitation diffusionnelle à travers la couche de silice qui gouverne la cinétique comme indiqué par la suite.

Dans le cadre de notre étude, on peut écarter l'hypothèse d'un mode d'oxydation active car la pression d'oxygène imposée est suffisamment élevée. En effet, la limite déterminée par Balat *et al.* [5] indique qu'à 1200°C, on est en mode d'oxydation passive si l'on est au dessus de 9 Pa de pression relative d'O₂. Et plus on augmente la température, plus la pression limite augmente. On peut donc en déduire que si la température est inférieure, 900°C par exemple, la pression limite diminue ou tout du moins n'augmente pas et ainsi on est bien en mode d'oxydation passive car la pression minimum des tests est de 5000 Pa (pour 5 vol.% d'O₂).

La cinétique de formation de l'oxyde dans le cas d'oxydation passive correspond à un modèle de type **Deal-Grove** [6]. Le modèle d'oxydation planaire de Deal-Grove décrit la croissance d'une couche d'oxyde à la surface d'un matériau. Ce modèle suppose que la réaction d'oxydation se produit à l'interface entre l'oxyde et le substrat, plutôt qu'entre l'oxyde et le gaz ambiant. Ainsi, il considère trois phénomènes subis par l'oxydant qui sont, dans l'ordre :

1. la diffusion du gaz ambiant vers la surface
2. la diffusion à travers la couche d'oxyde existante jusqu'à l'interface oxyde-substrat
3. la réaction avec le substrat

Le modèle suppose que chacune de ces trois étapes se déroule à une vitesse proportionnelle à la concentration d'oxydant : dans le premier cas selon la loi d'Henry, dans le second cas selon la première loi de Fick, et dans le troisième cas selon une réaction chimique du premier ordre

par rapport à l'oxydant. Il suppose également que le processus d'oxydation global est en régime permanent.

L'**épaisseur de la couche d'oxyde** est obtenue en écrivant l'égalité des trois flux, et sachant qu'en pratique le gaz ambiant ne limite pas l'apport d'oxydant, la première partie de la double égalité peut être abandonnée. Cette simplification laisse apparaître une simple équation quadratique avec l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps:

$$X_0^2 + AX_0 = B(t + \tau) \text{ où}$$

X_0 est l'épaisseur d'oxyde

B est la constante de vitesse parabolique

B/A est la constante de vitesse linéaire (voir équation ci-dessous)

t est le temps d'oxydation

τ est une constante qui prend en compte une couche d'oxyde initialement présente

On peut également réécrire cette équation de la manière suivante :

$$(t + \tau) = \frac{X_0^2}{B} + \frac{X_0}{B/A} \text{ avec } B = B_0 \exp(-E_a/kT) \text{ avec } E_a \text{ l'énergie d'activation de l'oxydation (k constante de Boltzmann).}$$

Et après la résolution de cette équation du second degré on a :

- pour des temps courts: $(t + \tau) \ll A^2/4B$, soit $X_0 \approx \frac{B}{A}(t + \tau)$ un **régime d'oxydation linéaire**
- pour des temps plus longs : $(t + \tau) \gg A^2/4B$, soit $X_0 \approx \sqrt{B(t + \tau)}$ un **régime d'oxydation parabolique**

On a représenté sur la **Figure 3** la cinétique d'oxydation des quatre types d'échantillons à 900°C en fonction du temps. On constate que la pente des courbes de variation de masse en fonction du temps est plus importante pour $t < 20h$, ce qui semble indiquer qu'un changement dans le processus d'oxydation intervient. Selon le modèle cinétique développé par Deal et Grove, on pourrait rencontrer une première partie d'oxydation en régime linéaire, et une deuxième partie en régime parabolique [6] ce qui expliquerait la rupture de pente. La pente est plus faible pour des temps supérieurs à 20h, du fait de la formation de la couche de silice qui ralentit le processus d'oxydation à cause de la limitation de la diffusion de l'oxygène vers

l'interface SiO₂-SiC. La présence de palladium sur les échantillons "SiC-ND+Pd" et "SiC-D+Pd" induit une augmentation de la vitesse d'oxydation du fait que ce métal a la capacité de dissocier l'oxygène moléculaire en oxygène atomique qui diffuse ainsi plus rapidement vers l'interface SiO₂/SiC. Enfin, l'oxydation est plus lente sur les échantillons non décarbonisés, car dans un premier temps le carbone résiduel de surface s'oxyde préférentiellement au SiC et de manière sacrificielle (préservation du SiC).

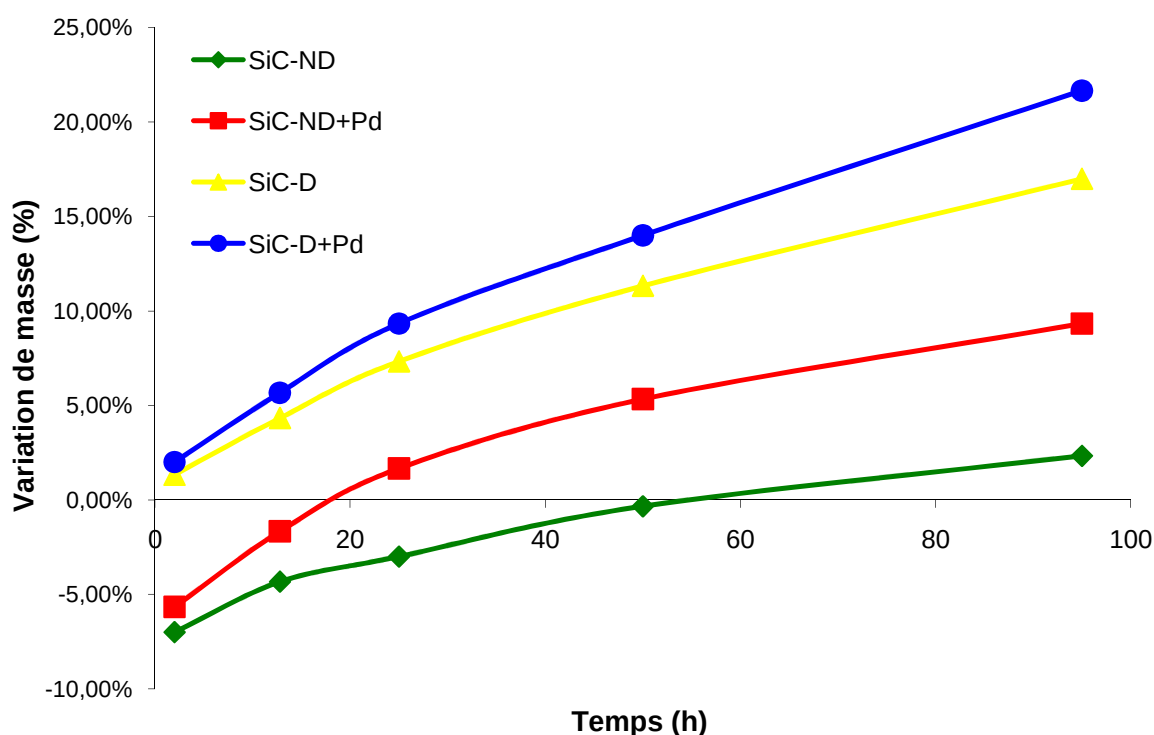


Figure 3. Cinétique d'oxydation du SiC à 900°C (12.5%O₂, 25%H₂O)

III.2.5. Calcul de l'épaisseur de la couche de silice théorique et de l'énergie d'activation

Le calcul a été mené en supposant l'oxydation en mode totalement passive. On considère que la surface accessible à l'oxydation est la surface spécifique calculée par la méthode BET, et que l'oxydation produit de la silice amorphe uniformément répartie à la surface de l'échantillon.

a. Pour 1 mole de SiC initial, on obtient après oxydation x mole de SiC et y mole de SiO₂

et le gain de masse s'exprime : $GM = (m_f - m_i) / m_i = [(x * M_{SiC} + y * M_{SiO_2}) - M_{SiC}] / M_{SiC}$

b. par conservation de la mole de silicium : $x + y = 1$

d'où $x = 1 - y$ et si on introduit dans l'expression de GM, on obtient :

$$GM = [(1 - y) M_{SiC} + y * M_{SiO_2} - M_{SiC}] / M_{SiC} \text{ et donc } y = 2 * GM$$

$$d'où n_{SiO_2} = n_{Si} * y = n_{SiCinitial} * y = m_{SiCinitial} * y / M_{SiC} = m_{SiCinitial} * 2 * GM / M_{SiC}$$

L'épaisseur de la couche de silice "e", pour un gramme de SiC de départ, est donnée par :

$$e = V_{SiO_2} / S = m_{SiO_2} / (\rho_{SiO_2} * S) = (n_{SiO_2} * M_{SiO_2}) / (\rho_{SiO_2} * S)$$

$$e = (m_{SiCinitial} * 2 * GM * M_{SiO_2}) / (M_{SiC} * \rho_{SiO_2} * S)$$

On prendra en exemple l'échantillon SiC D du point 18 (12.8h à 900°C sous 12.5 %O₂ et 25 %H₂O) caractérisé au MET et possédant un gain de masse de 4,3%.

$$\rho_{SiO_2} = 2.2E+06 \text{ g.m}^{-3} ; S = 20 \text{ m}^2/\text{g} ; M_{SiC} = 40 \text{ g.mol}^{-1} ; M_{SiO_2} = 60 \text{ g.mol}^{-1} ; GM = +4.3\% ;$$

$$e = (1 * 2 * 0,043 * 60) / (40 * 2.2E+06 * 20) = 2.93E-09 \text{ m}$$

$$e_{théorique} = 2.93 \text{ nm}$$

Le résultat nous indique une couche de silice d'une épaisseur théorique de 2.93 nm pour le SiC-D pt 18. Cette épaisseur est bien du même ordre de grandeur que celle de 3 nm observée expérimentalement par MET. Cependant, l'hypothèse selon laquelle l'oxydation est homogène sur toute la surface du SiC est plutôt démentie par les observations d'autres échantillons plus oxydés sur lesquels l'épaisseur de la couche d'oxyde est très variable.

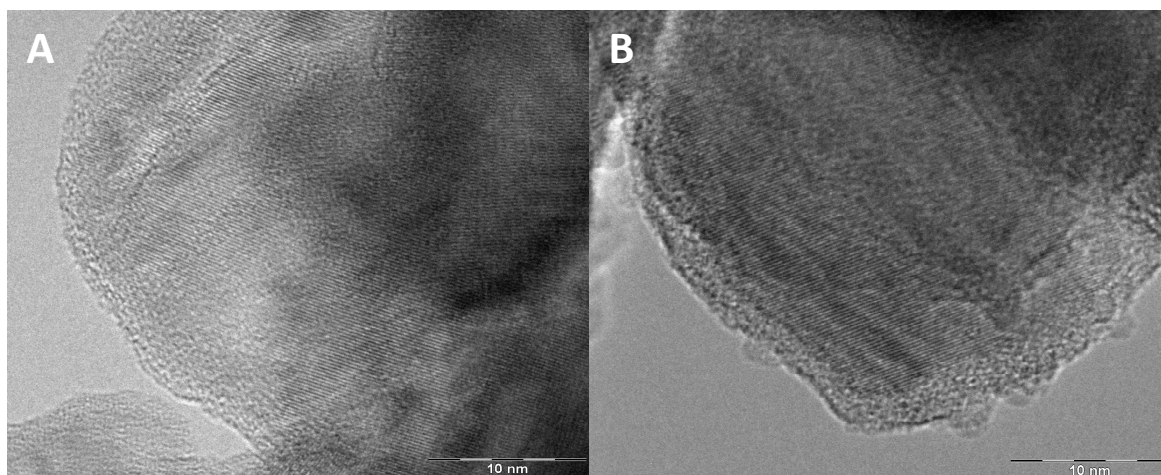


Figure 4. Images MET de (A) SiC-D frais, (B) SiC-D pt18

Les images MET représentées sur la **Figure 4** mettent en évidence **une couche de silice amorphe** en surface du SiC dont l'épaisseur de 1.5 nm sur le catalyseur frais varie quelque peu après oxydation. L'épaisseur de cette couche observée sur l'échantillon SiC-D 18 (**Fig. 4B**) atteint selon les endroits de 2 à 4 nm, ce qui montre que l'oxydation n'est pas homogène sur la surface du SiC.

Les données fournies par l'XPS confirment l'oxydation de la surface du SiC. Le **Tableau 3** présente les pourcentages atomiques des 3 éléments pour les échantillons frais décarbonisés ou non (D ou ND) ainsi que ceux correspondant au point 18 (D 18 broyé) ou sous forme d'extrudé (D 18 extrudé).

échantillon	C (%)	O (%)	Si (%)
ND broyé	56	17	27
D broyé	37	30	33
D 18 broyé	34	39	27
D 18 extrudé	13	41.5	45.5

Tableau 3 : Pourcentages atomiques du C, O et Si dans les échantillons de SiC frais et après oxydation (point 18)

On observe principalement une diminution de la quantité de carbone, et une **augmentation de la quantité d'oxygène** de surface du fait de l'oxydation. Autre observation très importante,

on a remarqué que le broyage des échantillons avait une grande influence sur les résultats: en effet, le broyage des échantillons a pour effet une forte augmentation de la contribution du carbone au détriment du silicium, le taux en oxygène variant peu. Il est tout à fait envisageable de supposer que ce carbone n'a pas réagi lors de l'étape de décarbonisation et reste emprisonné dans la matrice de SiC, d'où une contribution nettement plus forte pour les échantillons broyés. Afin d'approfondir ces remarques, on a donc déconvolué les différents pics afin d'analyser les contributions respectives des enveloppes C1s et Si2p^{3/2}. La **Figure 5** représente les spectres XPS de l'enveloppe Si2p^{3/2} sur les catalyseurs frais et ceux du point 18 montrant l'évolution significative en fonction de l'oxydation.

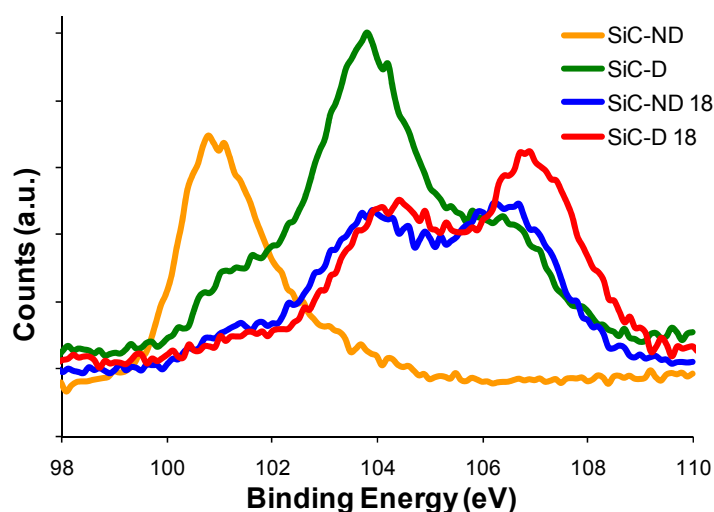


Figure 5 : Spectre XPS du silicium sur les catalyseurs frais et le point 18.

Plus l'enveloppe est déplacée vers la droite (vers les hautes énergies), plus l'échantillon contient d'oxygène à sa surface et effectivement cela correspond à l'oxydation croissante des échantillons représentés. De plus, les enveloppes comprennent plusieurs bosses qui sont associées à différents pics correspondant chacun à un type de liaison chimique de l'élément considéré avec un autre élément chimique. Ces différents types de liaisons sont présentés sur la **Figure 6** qui détaille les contributions des liaisons chimiques rencontrées avec d'une part le carbone et d'autre part le silicium.

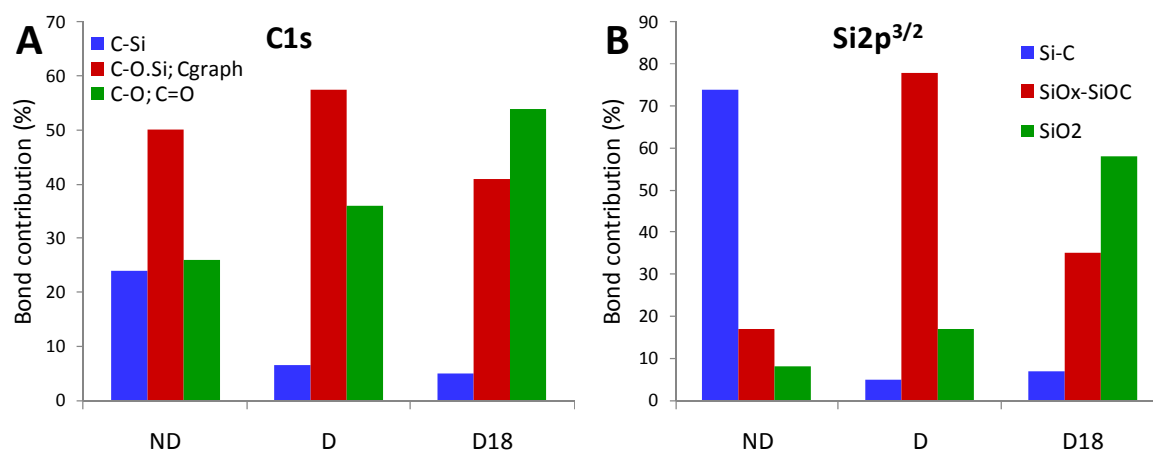


Figure 6. (A) Contribution des différentes liaisons dans le cas du spectre XPS du carbone, (B) contribution des différentes liaisons dans le cas du spectre XPS du silicium

On observe sur la [Figure 6A](#) que la contribution de la liaison C-Si (bleue) caractéristique du SiC diminue au fur et à mesure de l'oxydation des échantillons et que parallèlement la contribution des liaisons de type C-O ; C=O (verte) augmente. En ce qui concerne les liaisons chimiques du silicium Si2p^{3/2} ([Figure 6B](#)), la tendance est similaire avec une diminution progressive de la contribution de la liaison Si-C et une augmentation de la contribution de la liaison Si-O de la silice (SiO₂). La contribution des liaisons de type SiOxCy (SiOx ; SiOC) passe par un maximum avec l'échantillon de SiC décarbonisé « D » avant de diminuer à nouveau au profit de la liaison Si-O de la silice.

L'**énergie d'activation** de la réaction d'oxydation du SiC a pu être calculée grâce aux données obtenues à 750 et 900°C. Ainsi, on a pu tracer l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la racine carrée du temps. On en déduit les constantes de vitesse k_{750} à 750°C, et k_{900} à 900°C sachant que l'épaisseur est égale à une constante k multipliée par la racine carrée du temps ($e = k \cdot t^{1/2}$). Ensuite, sachant que $e(t) = (B_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot t)^{1/2}$, on fait le rapport des deux équations obtenues à 750°C et 900°C pour s'affranchir de B_0 (inconnue), et finalement on trouve que $E_a = 255$ kJ/mol. Cette valeur est en bonne adéquation avec les valeurs trouvées dans la littérature [6-10].

III.2.6. Influence des concentrations d'O₂ et H₂O

Les variations de masse observées à partir des points d'expérience (26 tests d'oxydation initiaux) se sont révélées insuffisantes pour déterminer l'influence des concentrations d'O₂ et H₂O. Cependant, à 900°C une importance dépendance de la variation de masse par rapport à la concentration en oxygène tend à se dessiner comme le montre la **Figure 7**. On observe un écart significatif pour chaque type d'échantillon à deux concentrations d'O₂ différentes, notées 12.5 et 30 en %. Quand la **concentration d'O₂** est élevée (30 vol.%), la variation de masse est plus importante qu'avec 12.5 vol.% d'O₂. De plus, si l'on se base sur la pente des courbes d'oxydation, on observe que celle-ci est plus élevée pour les échantillons traités en présence de 30% d'O₂. La vitesse d'oxydation dépend donc fortement de la concentration d'O₂.

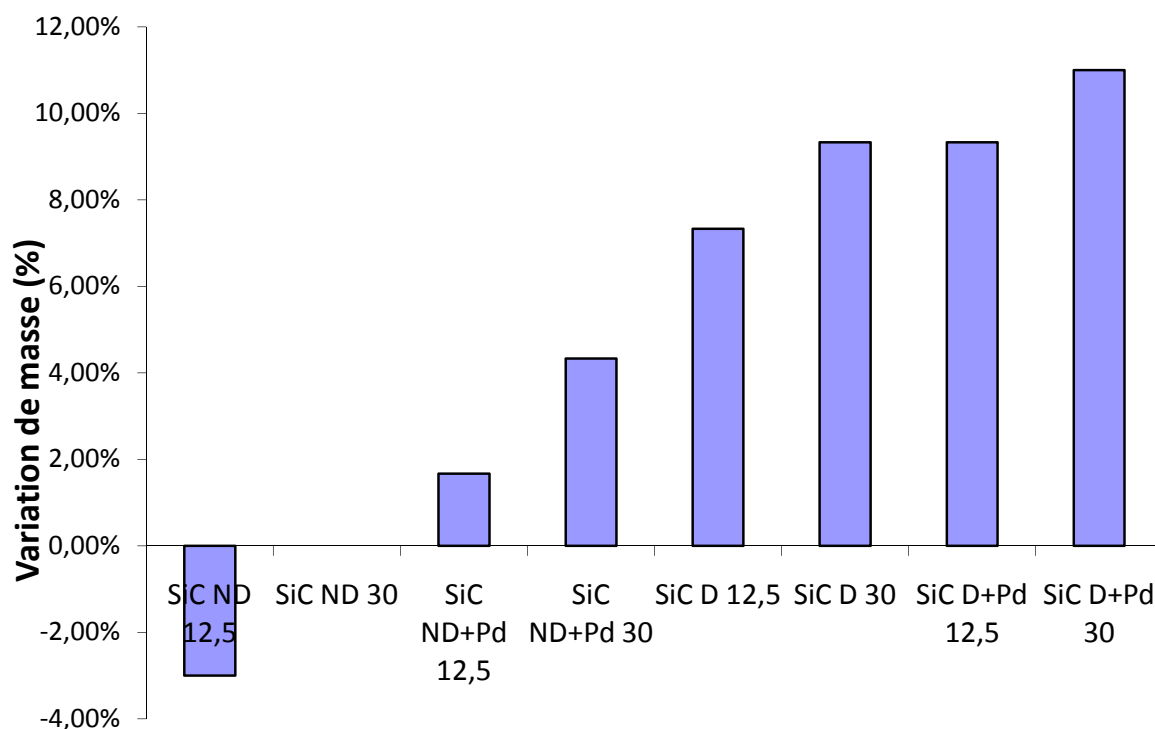


Figure 7. Comparatif de la variation de masse en fonction de la concentration (12,5% et 30%) en O₂ après 25 h d'oxydation à 900°C et 25% H₂O

Quant à l'influence de la **concentration d'H₂O**, il est impossible de dégager une tendance avec les données à notre disposition. On ne mesure pas d'influence significative de la concentration d'H₂O sur la variation de masse des échantillons à 750°C (et les données à

900°C sont insuffisantes en ce qui concerne les différentes concentrations d'H₂O). En effet, H₂O n'est pas un oxydant fort, avec un potentiel redox égal à -0.83 V (couple H₂O/H₂), contre 1.23 V pour le dioxygène (couple O₂/H₂O).

III.2.7. Vieillessement des supports et des catalyseurs

Afin d'évaluer la possibilité d'utiliser ces supports de catalyseur dans des procédés catalytiques à longue durée, il convient d'analyser leur stabilité chimique. Le principal point d'étude concernant le SiC réside dans sa résistance à l'oxydation sous atmosphère oxydante et/ou humide.

La mesure des surfaces spécifiques doit apporter des renseignements intéressants du fait que la croissance d'un film de SiO₂ devrait avoir comme conséquence le remplissage des mésopores notamment. Les mesures ont été effectuées sur les échantillons de SiC-D suivants : catalyseur frais, pt 18 (12.8h à 900°C), pt 31 (95h à 900°C). Les résultats de la [Figure 8](#) montrent une **diminution progressive de la surface spécifique** avec des valeurs de 25m²/g, 20m²/g, et 17m²/g en fonction du gain de masse.

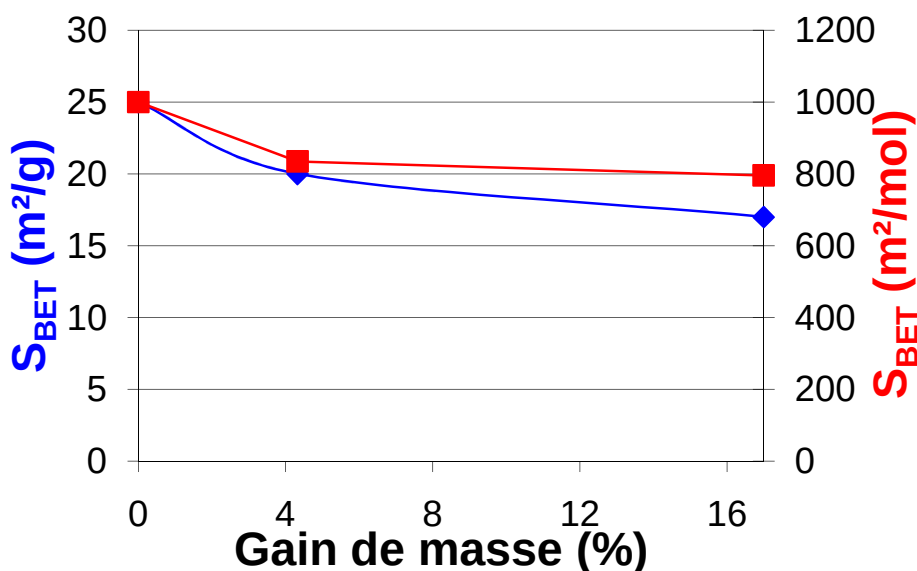


Figure 8. Surface spécifique des échantillons SiC-D en fonction du gain de masse

La diminution de la surface spécifique provient de la croissance de la couche de silice à la surface du SiC, qui s'accompagne d'une expansion volumique, ce qui a tendance à réduire la porosité. La mesure de la surface spécifique ramenée en m²/mol confirme que la diminution est bien due à une décroissance réelle de la surface accessible et non due à une variation de la masse volumique globale du support dont la proportion de SiO₂ augmente.

En ce qui concerne le volume poreux à proprement parlé, il a été mesuré par trois méthodes différentes : l'adsorption d'azote, la porosimétrie par intrusion de mercure et la pycnométrie à eau liquide. Le **Tableau 4** montre que les trois méthodes de mesure indiquent une diminution du volume poreux. Cette diminution de volume poreux est due à la **diminution de l'ensemble du volume poreux** comme l'indiquent les différentes techniques de mesures. L'adsorption, qui traite des pores de diamètre inférieures à 100 nm, indique une diminution du volume poreux de 0.045 cm³/g, alors que la pycnométrie, qui traite toute la gamme de taille de pores, indique une diminution du volume poreux de 0.065 cm³/g, ce qui montre bien que l'ensemble de la distribution poreuse est affectée.

	gain de masse	adsorption N ₂	intrusion Hg	pycnométrie
éch	Δm (%)	Vp (cm ³ /g)	TIV (cm ³ /g)	Vp (cm ³ /g)
SiC-D0	0	0.146	0.3561	0.58
SiC-D18	4.3	0.127	0.324	0.55
SiC-D31	17	0.111	0.269	0.515

Tableau 4. Volume poreux du SiC-D en fonction du gain de masse

L'analyse de l'échantillon SiC-D point 31 (oxydé 95h à 900°C sous 12.5%O₂ et 25%H₂O) pour lequel le gain de masse est égal à 17% permet de mettre en évidence l'augmentation d'épaisseur de la couche de silice et le **bouchage des pores**. Ces observations sont représentées sur la **Figure 8**.

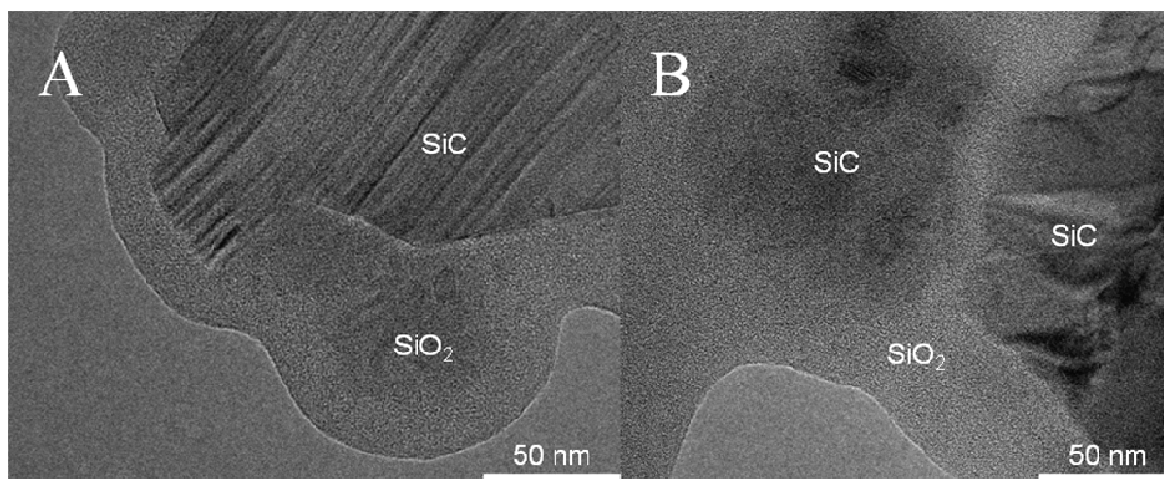


Figure 8. Images MET de SiC-D point31 (95h ; 900°C ; 12.5%O₂ ; 25%H₂O)

En effet, sur la [Figure 8B](#) on aperçoit nettement le remplissage d'un pore en forme de canal entre deux particules de SiC.

En ce qui concerne les catalyseurs comportant 0,5 wt.%Pd, les images MET de la [Figure 9](#) montrent que les particules de Pd subissent une augmentation de taille significative avec des valeurs initiales de 5 nm en diamètre pour le catalyseur frais contre 10 à 20 nm pour le catalyseur du point 18 du fait du **frittage** qui se produit à cette température (900°C) et en particulier en présence de vapeur d'eau.

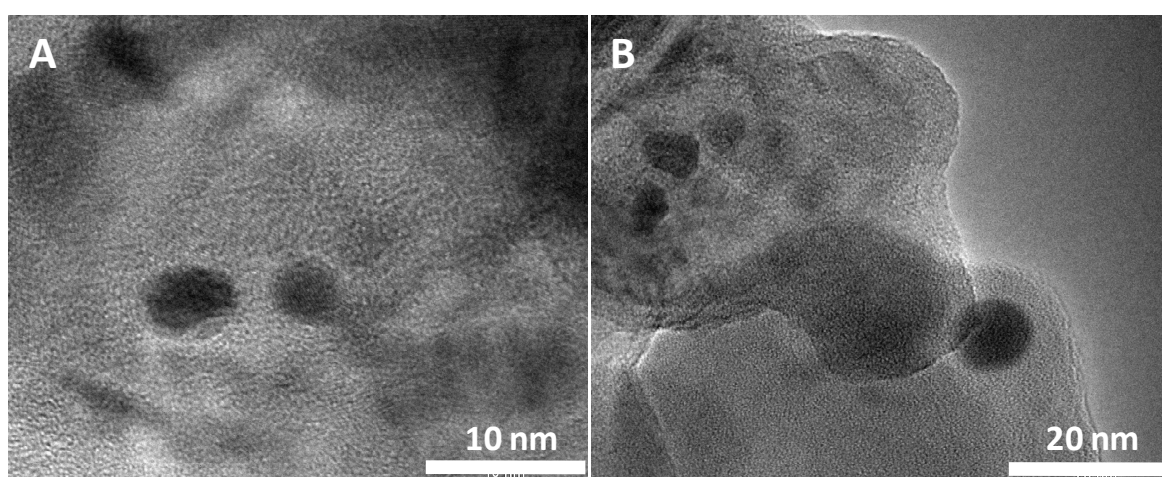


Figure 9. Images MET de (A) SiC-D+Pd frais, (B) SiC-D+Pd pt18

De plus, comme cela a été évoqué précédemment, des phases actives métalliques comme le palladium ont tendance à accélérer le processus d'oxydation en activant la formation de radicaux oxygénés.

III.2.8. Conclusion

L'utilisation du logiciel Statistica n'a pas donné pleine satisfaction, cependant on a pu dégager des tendances pour l'oxydation du SiC. En particulier la cinétique d'oxydation à 900°C permet de mieux comprendre le mécanisme de la réaction d'oxydation passive avec régime linéaire et parabolique. Grâce à des tests complémentaires à 750°C, on a pu notamment déterminer que l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation est de 255 kJ/mol. Concernant les observations au TEM, il apparaît que l'oxydation est inhomogène. Toutefois, elle a permis de faire le lien entre la prise en masse et la variation d'épaisseur de la couche de silice pour des tests effectués à 900°C. De plus, les mesures XPS montrent bien la disparition du carbone de surface, et l'oxydation du SiC avec formation puis épaissement de la couche d'oxyde SiO₂.

Enfin, la diminution de la surface spécifique et du volume mésoporeux au cours de l'oxydation traduit bien ce processus d'épaississement de la couche d'oxyde qui conduit au bouchage des pores.

Pour conclure sur cette étude de l'oxydation du SiC, on peut dire que l'utilisation du SiC en tant que support de catalyseur pour des réactions catalytiques de longue durée sous atmosphère oxydante sera limitée à des températures inférieures à 750°C.

Références

1. Song, C. and W. Pan, *Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios*. Catalysis Today, 2004. **98**(4): p. 463-484.
2. Laosiripojana, N. and S. Assabumrungrat, *Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **60**(1-2): p. 107-116.
3. Hou, X.-m., K.-C. Chou, and F.-s. Li, *A new treatment for kinetics of oxidation of silicon carbide*. Ceramics International, 2009. **35**(2): p. 603-607.
4. Pehrsson, P.E. and B.D. Thoms, *Surface oxidation chemistry of beta-SiC*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1997. **15**(1): p. 1-9.
5. Balat, M.J.H., *Determination of the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide in standard and microwave-excited air*. Journal of the European Ceramic Society, 1996. **16**(1): p. 55-62.
6. Fung, C.D. and J.J. Kopanski, *Thermal oxidation of 3C silicon carbide single-crystal layers on silicon*. Applied Physics Letters, 1984. **45**(7): p. 757-759.
7. Hou, X., G. Zhang, and K.-C. Chou, *Influence of particle size distribution on oxidation behavior of SiC powder*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **477**(1-2): p. 166-170.
8. Akashi, T., et al., *High temperature oxidation of sic powder in oxidizing atmosphere containing water vapor*. Key Engineering Materials, 2009. **403**: p. 197-200.
9. Rodríguez-Rojas, F., et al., *Oxidation behavior of pressureless liquid-phase-sintered α -SiC in ambient air at elevated temperatures*. Journal of Materials Research, 2008. **23**(6): p. 1689-1700.
10. Goto, T., *High temperature passive oxidation mechanism of CVD SiC*. Materials Science Forum, 2006. **522-523**: p. 27-36.

Chapitre IV. Développement d'un nouveau support composite aux propriétés nano et macroscopiques

L'intérêt des composites nano-macro synthétisés dans le cadre de cette thèse réside dans l'association des propriétés macroscopiques de la matrice hôte et des propriétés nanoscopiques (inaccessibles à l'échelle macroscopique) des nanostructures que l'on fait croître à la surface de la matrice. A la différence de nombreux composites constitués de manière plus classique d'une matrice et d'un renfort, les composites présentés sont plutôt issus de l'addition de deux types de matériaux d'échelles différentes.

Ce chapitre de thèse se propose d'étudier d'une manière approfondie l'influence des nanofibres de carbone sur les propriétés physiques du composite final en vue de son utilisation ultérieure comme support de catalyseur.

Dans un premier temps, on a étudié la synthèse de composites C/C constitués de nanofibres de carbone (NFC) supportées sur un feutre de carbone. L'optimisation des paramètres de synthèse a permis de cibler des conditions de synthèse optimales dans lesquelles on peut fixer le gain de masse de NFC désiré, et on a observé que le mécanisme de croissance des NFC est une superposition de deux mécanismes de croissance. Ces composites ont été synthétisés afin de réaliser un premier type de composite susceptible d'être utilisé en catalyse ou en renforcement mécanique.

Dans un deuxième temps, l'idée est venue de réaliser un support de catalyseur hybride innovant et utilisable dans une large gamme de réactions catalytiques, incluant des réactions en milieu oxydant où les NFC ne peuvent être employées à cause de leur faible résistance à l'oxydation. Le support hybride est synthétisé par simple transformation des nanofibres de carbone en nanofibres de carbure de silicium (NF-SiC) par une carburation des nanofibres de carbone en présence des vapeurs de SiO selon la méthode de synthèse à mémoire de forme. Le composite NF-SiC/SiC ainsi synthétisé présente une résistance à l'oxydation accrue par rapport aux nanofibres de carbone. De plus, il a été observé que la présence de NF-SiC permet également d'augmenter la résistance à l'oxydation du support hôte. Ce résultat est expliqué par le fait que les NF-SiC sont essentiellement formées sur les sites de défauts du support hôte permettant ainsi de bloquer l'adsorption d'oxygène sur ces sites et d'augmenter la résistance à l'oxydation du composite final.

IV.1. Synthèse des composites : nanofibres de carbone sur feutre de carbone

Summary

Purpose

The point in the synthesis of these nano-macro composite is the combination of the macroscopic properties of the host support and the nanoscopic properties (inaccessible at the macroscopic scale) of the nanowires grown on the support with a synergetic effect. Indeed, the fixation of the nanowires on the support would prevent from potential toxicity and pressure drop issues that might result from their intrinsic fluffy aspect.

Firstly, C/C composite were synthesized by means of the growth of carbon nanofibers (CNF) on a carbon felt, and the study of the synthesis parameters led to their optimization so that one can set the desired CNF amount on the carbon felt. These C/C composites aim at being used as a catalyst support or as a lightweight reinforcing material. Secondly, the SiC/SiC nanofiber composites were synthesized to provide an innovative catalyst support able to resist high temperature under oxidative atmosphere, with in mind the potential application for steam methane reforming. This second part is discussed in part IV.2.

Experimental section

The C/C composite were synthesized according to the CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) in a quartz tubular reactor housed in a tubular furnace. The nickel catalyst is deposited by incipient wetness of a nickel nitrate aqueous solution in order to get 2 wt.% Ni on the carbon felt. After drying and calcinating at 350°C, the nickel impregnated carbon felt is placed into the reactor for subsequent in situ reduction of the catalyst under H₂ at 400°C. Hence, the synthesis proceeds around 680°C under a mixture of ethane and hydrogen, and the influence of several parameters such as the hydrocarbon proportion, the gas linear velocity, the synthesis temperature, the growth catalyst and the synthesis duration, was studied.

Results and discussion

The ethane was chosen as the carbon source for security and practical reasons as it less flammable than other routinely used hydrocarbons such as ethylene, acetylene, or propane, and also less toxic than other commonly encountered carbon sources such as aromatic (toluene for instance). Moreover, ethane decomposes easier than many other hydrocarbons such as methane.

As far as hydrogen is concerned, many works consider it only as a carrier gas, but one can think that a too low concentration of hydrogen wouldn't prevent from an excess of carbon deposition on the active sites that would lead to deactivation. On the contrary, if too much hydrogen is involved the reaction CNF yield would decrease because of a too low

hydrocarbon concentration. That's why a balanced concentration of hydrogen, allowing the removal of CNF structural defects, was adopted at 80 vol.% (20 vol.% ethane).

The gas linear velocity is a determining factor of the carbon amount provided to the growth catalyst. An intermediate velocity of 12 cm.min^{-1} has been set, as a too high value would lead to a loss of unreacted hydrocarbon, and a too low value would lead to a shortage of the carbon supply.

The optimization works have shown that a synthesis temperature of 680°C led to a maximum CNF yield. Indeed, a too low temperature would lead to a low production of CNF, and a too high temperature would lead to the formation of pyrolytic carbon.

Finally, the choice of the growth catalyst may be the most important point in the CNF synthesis for the nature, the amount, the morphology and the size of the catalyst particles are determining factors. The most frequently used catalyst is nickel as it owns a good affinity with carbon that enables the hydrocarbons dissociation to next form a solid solution or metastable carbide phase and finally allow the deposition of carbon under the shape of CNF. The catalyst amount was set to 2 wt.% as it corresponds to the optimized CNF yield. Effectively, if the catalyst amount is higher than 2 wt.% the particle size increases and the yield drops. On the contrary, if the catalyst amount is lower, the decomposition of ethane decreases and thus the CNF yield too. The SEM observations demonstrate that the particle sizes range from 10 to 100 nm with a high proportion of particle sizes around 40 nm.

The study of the growth mechanism shows firstly a tip-growth mechanism which proceeds via the extraction of the particle from the substrate due to the growth of the CNF, and secondly an octopus like growth mechanism with the growth of several CNF on the same "firstly extracted" growth catalyst particle with big size ($> 80 \text{ nm}$).

The synthesized CNF, constituting a highly dense network on the surface of the carbon felt, exhibit "herring bone" morphology with graphite planes tilted from 45° to the CNF main axis, and well cristallized graphite sheets and few amorphous parts. Their diameter is centered around 30 to 40 nm which is good agreement with the fact that CNF adopt more or less the same diameter as the one of the catalyst particle size. In addition, the high length and the entanglement of the CNF may explain their strong anchorage on the carbon felt. The growth of the CNF on the carbon felt also allows to significantly increase the specific surface area of the C/C composite. Actually, the specific surface area can be tuned almost linearly between 0 and $120 \text{ m}^2/\text{g}$ as a function of the CNF synthesis duration (between 0 and 4 hours).

The productivity reaches 30 grams of CNF per grams of catalyst per synthesis hour. It is to note that the CNF yield depends on the catalyst particle size. In this connection, Chen *et al.*

have demonstrated that the optimal nickel particle size for the growth of CNF from methane decomposition is 34 nm. Given that the observed particle size on the carbon felt is around 30 to 40 nm, one can think that we are close to optimal synthesis conditions.

Moreover, the mechanical strength of the composite is much higher than that of the felt, and the sonication tests confirm the strong anchorage of the CNF and the support.

Finally, the chemical inertness of the CNF gives excellent resistance to reducing, and basic or acidic agents but limited resistance to oxidizing agents. This last remark gave rise to the conception of composites composed of a SiC support on which SiC nanowires were grown developed in the following part.

Conclusion

The study of the parameters of the reaction namely, ethane proportion towards hydrogen, gas linear velocity, synthesis temperature, growth catalyst, and synthesis duration, succeeded in the optimization of the synthesis conditions. At 680°C, with a 12 cm/min velocity, 20% ethane in hydrogen, and a nickel growth catalyst amount of 2 wt.% , the CNF having herring bone morphology are formed by both tip growth and octopus like growth mechanism. In addition, the CNF amount and the specific surface area of the composite can be tuned by setting the synthesis duration.

IV.1.1. Paramètres de la synthèse

La synthèse des nanofibres de carbone sur une structure hôte est réalisée par voie catalytique utilisant le nickel comme catalyseur de croissance. La croissance de nanofibres de carbone supportées dépend de nombreux paramètres comme : la **nature** et la **concentration d'hydrocarbure** utilisé comme source de carbone, la **vitesse linéaire de gaz** dans le réacteur en m. s^{-1} , la **température de synthèse**, la **nature**, la **charge**, la **morphologie** et la **taille des particules de catalyseur de croissance**. La **durée de synthèse** est également un paramètre à prendre en considération quand il s'agit d'évaluer la quantité de NFC produites et son influence sur les propriétés physiques du composite final.

L'hydrocarbure utilisé comme source de carbone est l'**éthane** et ce choix est effectué pour des raisons à la fois sécuritaire et pratique. En effet, parmi les nombreuses possibilités existantes, l'éthane est un des gaz les moins inflammables comme en témoigne la valeur relativement élevée de sa température d'auto-inflammation (**Tableau 1**) comparé à d'autres hydrocarbures légers couramment utilisés pour la synthèse de NFC comme l'éthylène [1], l'acétylène [2, 3], ou le propane [4].

Gaz	T°AI
C ₂ H ₆	515
C ₂ H ₄	425
C ₂ H ₂	305
C ₃ H ₈	475

Tableau 1. Températures d'auto-inflammation de quelques hydrocarbures légers

Comparé à d'autres source de carbone employées en tant que source de carbone pour la synthèse de NFC comme le CO [5], le toluène [6], ou le méthane [7], l'éthane est moins toxique que le CO, moins cancérigène qu'un aromatique, et se décompose plus facilement que le méthane. En ce qui concerne sa réactivité chimique, elle est suffisamment élevée pour concurrencer les autres sources de carbone et donner des rendements élevés [8].

Il est à noter également que lors des synthèses l'hydrocarbure est mélangé avec une source d'hydrogène. En ce qui concerne l'hydrogène, il est évoqué simplement en tant que gaz vecteur dans bon nombre de travaux. On peut penser notamment que l'hydrogène présent dans le mélange de synthèse permet d'éviter un dépôt excessif de carbone sur les sites actifs qui entraînerait une désactivation rapide du catalyseur et réduirait la quantité de nanofibres formée. En effet, si une trop grande proportion d'hydrogène empêche la décomposition de l'hydrocarbure en hydrogénant les espèces carbonées réactives, une trop faible proportion d'hydrogène conduit à la désactivation du catalyseur de croissance des NFC par formation de coke, ce qui est en particulier observé pour des synthèses de longues durées [9, 10]. Quoi qu'il en soit, il semble admis que la présence d'hydrogène dans le flux réactionnel permette d'éliminer les défauts de structure des nanofilaments carbonés [11] et de trouver un équilibre entre ces deux cas extrêmes pour que la synthèse de NFC ait lieu avec un rendement élevé [12]. Les travaux précédemment menés au laboratoire ont permis de mesurer l'influence de la proportion d'éthane sur le produit de synthèse en travaillant sur un support de feutre imprégné avec 1 wt.% d'un catalyseur de croissance à base de nickel. Le gain de masse le plus élevé est obtenu avec 15 à 20 vol.% d'éthane (complété par de l'hydrogène) dans le flux total [13] et c'est donc avec cette proportion que l'on travaillera.

En ce qui concerne la **vitesse linéaire d'écoulement** du mélange gazeux, elle influence directement la quantité de carbone mise à disposition du catalyseur de croissance. Si la vitesse linéaire est trop élevée, une partie de l'hydrocarbure ne pourra pas réagir avec le catalyseur de croissance d'où une perte de rendement. Inversement si la vitesse linéaire est trop faible, on observera un défaut d'approvisionnement des sites catalytiques induisant également une baisse du rendement. Les optimisations effectuées au laboratoire ont finalement amené à travailler avec un flux total de 150 mL.min^{-1} soit une vitesse linéaire de 12 cm.min^{-1} .

La **température** est également un des facteurs déterminant de la synthèse des NFC. Les travaux d'optimisation des paramètres de synthèse menés au laboratoire ont permis de mettre en évidence l'existence d'une température de synthèse pour laquelle le rendement en NFC est maximum. En effet, une température trop faible engendrera une faible production de produits carbonés car la décomposition de l'hydrocarbure (éthane) est faible. De plus, les produits carbonés générés seront largement amorphes ou peu structurés de qui rend le composite inapte pour une utilisation comme support de catalyseur. Dans le cas d'une température de synthèse trop élevée, la quantité de carbone déposé est trop importante engendrant une encapsulation des sites actifs par le carbone pyrolytique [14]. Dans les deux cas, l'apparition de carbone à la

surface du catalyseur conduit à la désactivation de celui-ci par encapsulation. La température optimale a été fixée à 680°C après les études menées précédemment au laboratoire.

La forme sous laquelle apparaît le **catalyseur de croissance** employé pour les synthèses de nanofibres revêt une importance cruciale car la nature, la charge de catalyseur, la morphologie et la taille des particules déterminent en partie le rendement, la pureté et la morphologie des NFC. La **nature des nanoparticules** du catalyseur de croissance peut notamment influencer de manière sélective la croissance de nanotubes ou nanofibres de carbone [15, 16]. Les catalyseurs les plus utilisés dans la croissance des nanofibres de carbone sont le nickel et les mélanges binaires contenant du nickel et un autre métal de transition tel que le cuivre, le cobalt, ou le fer [17]. Le nickel est traditionnellement employé pour la croissance de nanofibres de carbone [18-20], car il a une bonne affinité chimique avec le carbone et permet de dissocier les hydrocarbures pour ensuite former une solution solide ou une phase carbure métastable avec le carbone à l'origine du dépôt de carbone solide sous forme de NFC. De nombreuses études ont montré que la croissance des NFC était initiée à la surface des nanoparticules de nickel lors de la précipitation du carbone issu du carbure de nickel [21].

Le choix de la **charge de catalyseur** employée doit prendre en compte le rendement qu'engendrera la synthèse ainsi que d'éventuelles étapes de purification post-synthèse. Le rendement de la synthèse est directement influencé par le nombre de sites catalytiques actifs mais il faut noter que le nombre de sites actifs n'augmente pas proportionnellement à la charge de catalyseur. En effet, il est communément admis qu'au-delà d'une valeur critique de charge de catalyseur la taille des particules de catalyseur augmente. De plus, le flux d'hydrocarbure peut devenir insuffisant pour être en contact avec tous les sites actifs, et donc une partie du catalyseur devient inutilisée. A contrario, si la charge de catalyseur est très faible le rendement en pâtira car une partie de l'hydrocarbure ne réagira pas. La masse de nickel déposée sur le support hôte est fixée à 2 % de la masse de ce dernier, afin d'obtenir un bon compromis entre une production de NFC élevée et une charge suffisamment faible de catalyseur pour faciliter la purification post-synthèse des NFC obtenues.

Des études menées par Froment et coll. [22] ont suggéré que la **morphologie des particules** de catalyseur influençait la croissance des nanostructures, ce qui permettrait de former d'une manière relativement sélective soit des nanotubes soit des nanofibres. Le catalyseur de croissance des NFC se présente sous forme de **nanoparticules** de nickel d'aspect sphérique, configuration géométrique la plus favorable énergétiquement. Les nanoparticules sont dispersées sur l'ensemble des microfilaments du support de manière plus ou moins homogène

étant donné qu'il existe des zones où le catalyseur est peu présent comme l'indique la [Figure 1](#).

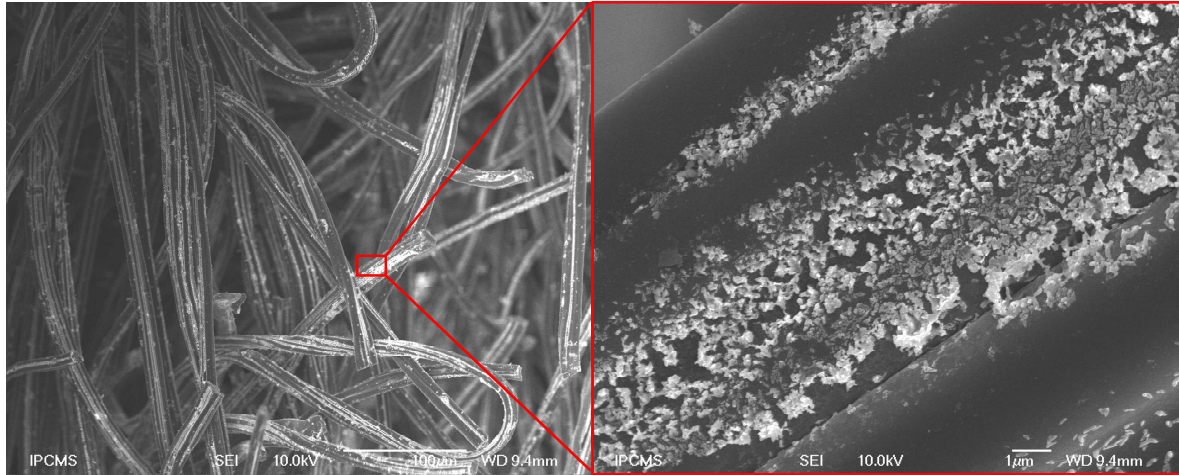


Figure 1. Images MEB montrant le dépôt de nickel à la surface des microfilaments du feutre de carbone.

La morphologie du dépôt est peu homogène après réduction compte tenu de la faible surface spécifique du support. Néanmoins, lors de la synthèse les phénomènes de carburation-décomposition en présence du mélange réactionnel conduiront à un éclatement de ces particules avec une croissance multiples permettant un recouvrement presque totale de la surface de la structure hôte.

Le **diamètre des particules** couvre une gamme allant de 10 à 100 nm avec une forte proportion de particules ayant un diamètre proche de 40 nm comme indiqué sur la [Figure 2](#).

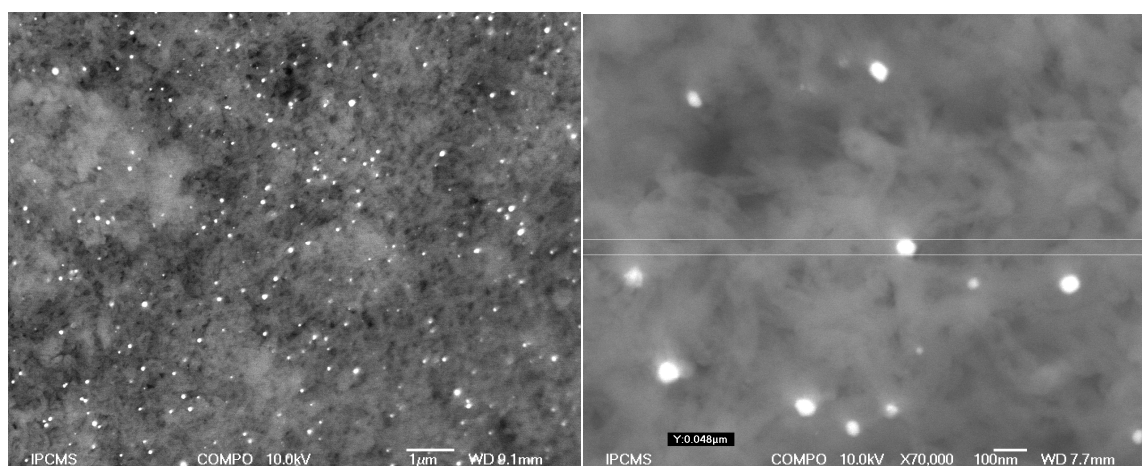


Figure 2. Image MEB en mode "compo" montrant des nanoparticules de nickel (les matériaux denses apparaissent en clair et les moins denses en foncé)

On peut penser que la taille relativement grande des particules de nickel contribue en partie à orienter préférentiellement la synthèse de nanofilaments carbonés vers des nanofibres plutôt que des nanotubes. D'une manière générale, les résultats de la littérature indiquent que le diamètre des NFC suit la même tendance que le diamètre de particules du catalyseur, c'est-à-dire qu'une éventuelle augmentation du diamètre des nanoparticules impliquerait une augmentation du diamètre des NFC synthétisées sur ce catalyseur [20]. Dans notre cas, il a été observé que le diamètre des NFC ne suit pas toujours le diamètre de la particule de catalyseur de croissance. En effet, comme nous allons voir plus loin la croissance des NFC est réalisée par un mécanisme appelé "octopus-like growth" dans lequel plusieurs NFC peuvent prendre naissance à partir d'une particule de nickel ayant un diamètre différent.

IV.1.2. Procédure expérimentale

Le nickel est déposé par une méthode d'imprégnation classique, appelée "imprégnation du volume poreux", à partir d'une solution aqueuse de nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à raison de 2 % en masse par rapport au support hôte macroscopique. L'imprégnation est suivie par une étape de séchage, d'abord à l'air libre pendant quelques heures, et à l'étuve à 100°C pendant 12 heures. Puis, on procède à une calcination sous air à 350°C pour décomposer le nitrate de nickel en oxyde de nickel. L'ensemble, feutre et oxyde de nickel, est placé dans un

réacteur tubulaire en quartz (diamètre interne = 4 cm) et ensuite enfourné dans le four de synthèse. Le quartz permet d'échapper aux problèmes de fluage que connaît le verre classique à la température de synthèse requise.

On impose une montée en température du four de l'ambiante à 400°C avec une rampe de 6°C.min⁻¹ sous argon afin de purger le réacteur de l'air contenu. Puis, le flux d'argon est remplacé par un flux d'hydrogène et l'oxyde de nickel est soumis à une réduction *in situ* sous un flux d'hydrogène ayant une vitesse linéaire de 8 cm.min⁻¹ (100 mL.min⁻¹) pendant 1 heure à 400 °C. Après réduction, la température du réacteur est montée de 400 à 680 °C (à raison de 6°C.min⁻¹) sous argon et à 680°C le flux d'hydrogène est remplacé par un mélange contenant de **l'éthane et de l'hydrogène en proportion 1:4** à raison de 12 cm.min⁻¹ pour réaliser la croissance des nanofibres de carbone. Après la synthèse, le réacteur est refroidi sous argon en une heure avant de décharger le composite.

IV.1.3. Mécanisme de croissance

Deux **mécanismes de croissance** des nanofilaments carbonés ont été admis par la communauté scientifique travaillant dans le domaine des nanomatériaux carbonés : croissance par la base ("root/base growth") ou croissance par extraction ("tip growth"). Lors de la croissance par la base, la particule de catalyseur reste attachée à la surface du substrat tandis que le nanotube ou nanofibre pousse du côté opposé au substrat [13]. Ce mode de croissance est généralement observé lorsque les particules du catalyseur sont en forte interaction avec la surface du substrat comme l'alumine. Dans le mode de croissance par extraction, la particule de catalyseur est extraite de la surface du substrat et se retrouve à l'extrémité du nanofilament qui n'est pas en contact avec le substrat. Ce mode de croissance est généralement observé dans le cas où il existe de faibles interactions entre le catalyseur et le support, avec la silice par exemple.

Il convient de citer parallèlement la croissance de type "octopus-like growth" (à l'image de la pieuvre) pour laquelle la croissance de nanofibres de carbone a lieu simultanément sur plusieurs faces cristallographiques précises d'une même particule métallique [23]. Les NFC croissent sur le même modèle que la "root/base growth" mais simultanément sur la même particule de catalyseur, comme le montre la **Figure 3**.

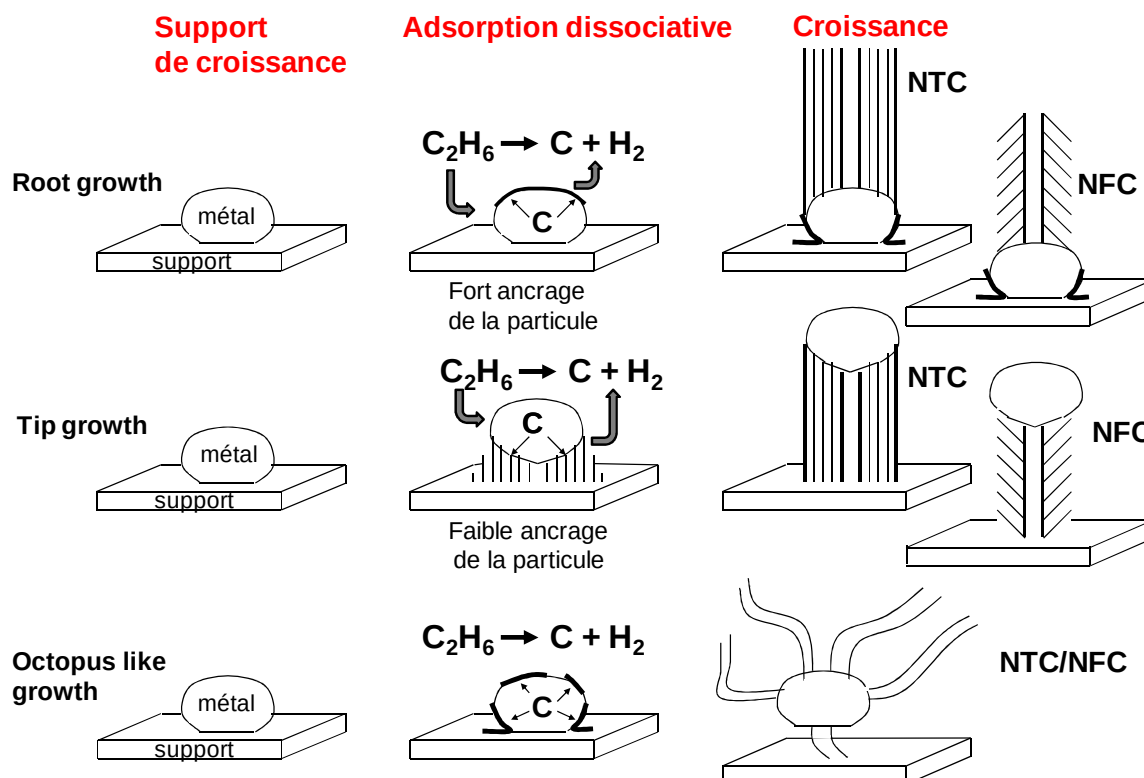


Figure 3. Représentation schématique des différents mécanismes de la croissance des NTC et des NFC par voie catalytique sur un substrat hôte.

Les recherches menées précédemment et celles issues du présent travail ont permis de montrer que la croissance des NFC sur le catalyseur de Ni est issue de deux mécanismes superposés : durant les premières minutes de synthèse les nanofibres sont formées par le mécanisme tip-growth avec extraction des petites particules de nickel à partir de la particule de départ (ou support) de taille plus grande. Dans un deuxième temps, un mécanisme par croissance en forme de pieuvre (octopus-growth) démarre à partir des particules extraites pour former un réseau de nanofibres dense recouvrant presque la totalité de la structure d'hôte macroscopique et ce malgré la relative faible dispersion des particules de catalyseur sur la surface de la structure hôte après réduction [23]. Une image de microscopie électronique à balayage de cette croissance est présentée en [Figure 4](#) pour illustrer le phénomène. De manière générale, ce mode de croissance n'est visible que dans le cas de grandes particules de catalyseur (taille > 80 nm) et donne préférentiellement des nanofibres de carbone. Dans ce mode de croissance la taille des NFC est différente de celle de la particule de catalyseur de croissance.

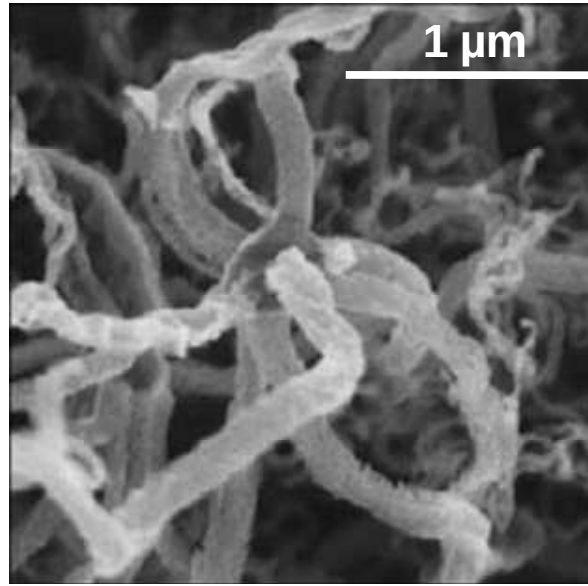


Figure 4 : Image MEB présentant la croissance de plusieurs NFC sur la même particule de nickel (au centre) selon le mécanisme "octopus-like growth".

IV.1.4. Caractérisations

Définitions :

Gain de masse = $(\text{masse}_{\text{composite}} - \text{masse}_{\text{support}}) / \text{masse}_{\text{support}}$ - en %

Rendement = $\text{masse}_{\text{NFC}} / \text{masse}_{\text{catalyseurNi}}$ - en $\text{g.g}_{\text{cata}}^{-1}$

Productivité = $\text{Rendement} / \text{temps}$ - en $\text{g.g}_{\text{cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$

Le matériau après synthèse est un composite constitué par la structure de départ, c'est-à-dire par les microfilaments du feutre de carbone, recouverte par un réseau dense de nanofibres de carbone (**Figure 5A**). Les jonctions opérées par les NFC entre les microfilaments (**Figure 5B**) indiquent que la longueur des nanofibres est relativement élevée, au minimum de plusieurs micromètres. De plus, un important enchevêtrement des NFC a pu être mis en évidence et on peut penser que celui-ci explique en partie le fort ancrage des NFC sur le support. Il est à noter également que les NFC synthétisées à partir de catalyseur de nickel ont une

morphologie plus régulière et homogène que celles synthétisées à partir de catalyseur bimétallique de type nickel-cuivre, nickel-fer, nickel-cobalt (résultats non présentés).

Les observations au MET indiquent une importante cristallisation des feuillets de graphite, et une faible quantité de parties amorphes en surface. Les nanofibres ont un diamètre homogène centré autour de 30 à 40 nm (**Figure 5C, 5D**). Les analyses par microscopie électronique à transmission (MET) indiquent que les nanofibres adoptent une **morphologie** de type arêtes de poisson ("herring bone") avec des plans de graphites orientés à environ 45° par rapport à l'axe de la nanofibre comme le montre la **Figure 5D**.

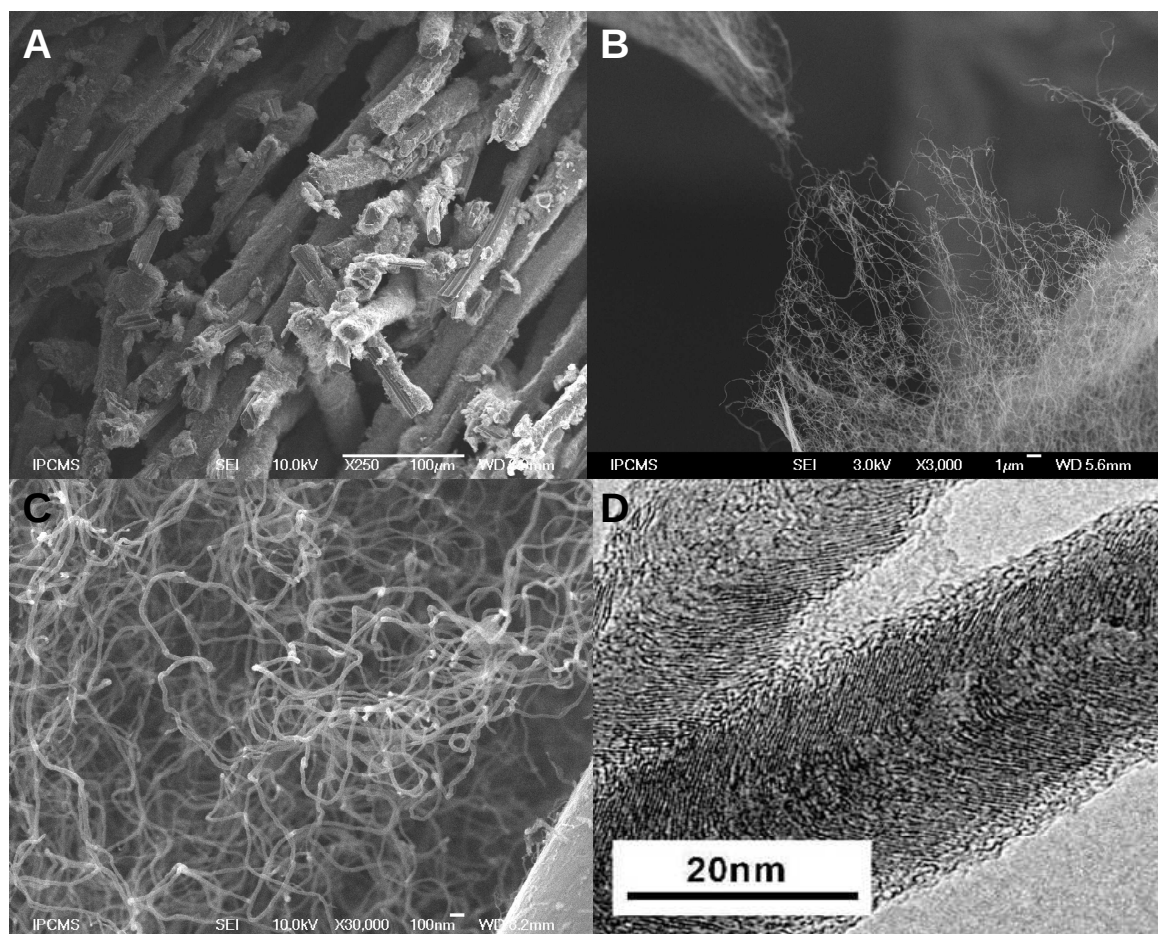


Figure 5. Observations au MEB (A, B, C) et MET (D) des nanofibres de carbone supportées sur feutre de carbone

La formation des nanofibres de carbone sur le support de feutre a permis d'augmenter d'une manière significative la **surface spécifique** du composite, passant ainsi de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ à environ $100 \text{ m}^2/\text{g}$ pour un gain de masse d'environ 200 % (Figure 6), ce qui correspond à une durée de synthèse de 3 h comme indiqué par la suite.

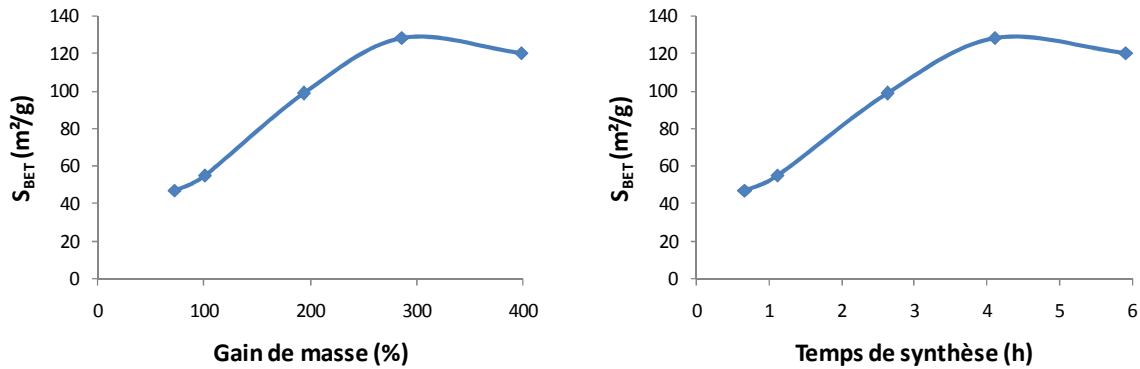


Figure 6. Surface spécifique (S_{BET}) du composite final ($\text{C}_{\text{feutre}}/\text{NFC}$) en fonction du gain de masse et du temps de synthèse

La surface spécifique augmente de manière quasi linéaire entre 100 et 200 % de gain de masse, ce qui est logique compte tenu de la grande différence de surface spécifique entre les NFC et le support. Par ailleurs, au-delà de 300 % de gain de masse, c'est-à-dire pour des durées de synthèse supérieures à 4 h, la surface spécifique se retrouve stabilisée autour de $120 \text{ m}^2/\text{g}$. Ceci peut s'expliquer en partie par la densification de la couche de NFC formée sur la surface du feutre de carbone au-delà de 300 % de gain de masse.

La **durée** de la synthèse est un paramètre d'importance lorsque l'on souhaite évaluer la capacité de production d'un pilote. Il est en effet particulièrement intéressant de savoir si le catalyseur se désactive au bout d'une certaine durée de synthèse. Expérimentalement, on a observé une augmentation quasi linéaire du gain de masse en fonction du temps de synthèse pour des durées inférieures à 8 heures comme indiqué sur la Figure 7.

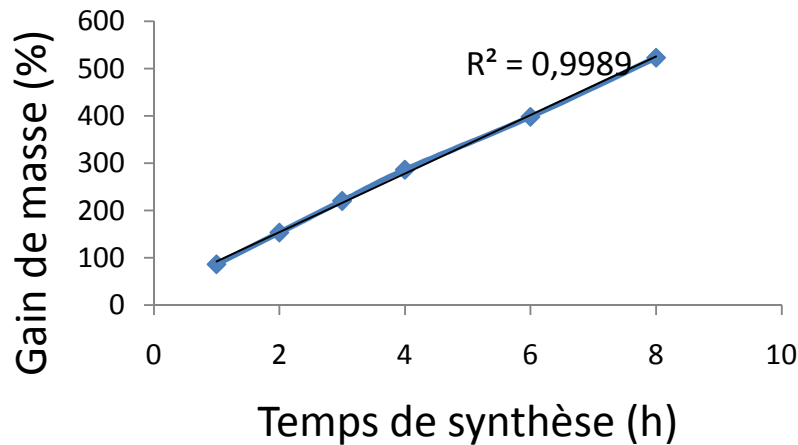


Figure 7. Gain de masse de NFC en fonction de la durée de synthèse

Le gain de masse semble correspondre à la formation en continue de NFC comme l'indiquent les observations au MEB, car s'il on avait formation de carbone amorphe le gain de masse serait fortement perturbé du fait de la passivation des sites actifs et la relation de linéarité entre le gain de masse et le temps de synthèse serait interrompue.

La **productivité** de la réaction atteint environ 30 g de NFC par gramme de catalyseur et par heure. Il est à noter que le rendement est fonction de la taille des particules et il est légitime de penser qu'il existe une taille de nanoparticules optimale donnant le meilleur rendement en NFC. Chen et coll. ont montré que des nanoparticules de nickel de 34 nm de diamètre donnaient un rendement maximal dans la synthèse de NFC par décomposition de méthane [9]. Etant donné que les nanoparticules déposées sur le feutre ont pour la plupart une taille avoisinant les 40 nm, on peut penser que l'on est proche du rendement optimal.

La **tenue mécanique** des composites obtenus est très largement supérieure à celle du feutre de départ. En effet, les NFC possèdent une rigidité très élevée et elles sont fortement ancrées sur le catalyseur [24] et également sur le support comme l'ont déjà démontré des tests de sonication [13]. En effet, on a observé des pertes de matière relativement faible, eg. < 5 wt. %, sur le composite après un traitement par sonication de trente minutes indiquant le fort ancrage des NFC sur la matrice hôte. La croissance des NFC sur le support tend à constituer un réseau dense de NFC enchevêtrées et avec des interconnexions entre les microfilaments qui apportent un surcroît de tenue mécanique au composite comme le détaillent les résultats publiés précédemment [25].

Enfin, l'**inertie chimique** des nanofibres de carbone est semblable aux autres matériaux carbonés graphitisés. Elle est excellente vis-à-vis de milieux réducteurs, basique et acide, mais elle est limitée en ce qui concerne la résistance à l'oxydation. Des mesures d'oxydation en température programmée ont montré que les NFC s'oxydent entre 600 et 650°C dans un mélange d'oxygène (10 vol.%) et d'hélium [8]. Cette dernière observation a fait naître l'idée de synthétiser des composites comportant des nanofibres de SiC obtenues par carburation de nanofibres de carbone sur un support de SiC.

IV.1.5. Conclusion

L'étude des paramètres de la synthèse des NFC, à savoir la concentration d'éthane par rapport à l'hydrogène, la vitesse linéaire de gaz dans le réacteur, la température de synthèse, la nature et la taille des particules de catalyseur de croissance, ainsi que la durée de synthèse, a permis d'optimiser la synthèse de NFC déposées sur la surface du feutre. La vitesse linéaire de gaz a été fixée à 12 cm.min⁻¹, la température à 680°C et la quantité de catalyseur de nickel à 2 wt.% (sous forme de nanoparticules) afin d'obtenir le meilleur rendement en NFC possible. Les NFC qui ont une morphologie de type "arête de poisson" sont formées par un mécanisme mixte par la base et par extraction. La quantité de NFC déposée sur la structure hôte, et par conséquent la surface spécifique finale du composite, peuvent être facilement contrôlées en jouant sur le temps de synthèse. De plus, l'introduction des NFC dans une structure hôte, en l'occurrence du feutre de carbone, a permis d'augmenter d'une manière significative la tenue mécanique du composite final. Tous ces avantages permettent d'envisager une utilisation efficace des composites C/C comme support de catalyseur présentant une forte accessibilité et une faible distance de diffusion par rapport aux supports traditionnels.

Références

1. Li, P., et al., *Synthesis of carbon nanofiber/graphite-felt composite as a catalyst*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **95**(1-3): p. 1-7.
2. Pérez-Cabero, M., I. Rodríguez-Ramos, and A. Guerrero-Ruiz, *Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor*. Journal of Catalysis, 2003. **215**(2): p. 305-316.
3. Shyu, Y.-M. and F. Chau-Nan Hong, *The effects of pre-treatment and catalyst composition on growth of carbon nanofibers at low temperature*. Diamond and Related Materials, 2001. **10**(3-7): p. 1241-1245.
4. Gong, Q.-m., et al., *Synthesis and characterization of in situ grown carbon nanofiber/nanotube reinforced carbon/carbon composites*. Carbon, 2005. **43**(11): p. 2426-2429.
5. van der Lee, M.K., et al., *Deposition Precipitation for the Preparation of Carbon Nanofiber Supported Nickel Catalysts*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(39): p. 13573-13582.
6. Hsieh, C.-T., et al., *Formation and field emission properties of carbon nanofibers by a simplified thermal growth*. Reviews on Advanced Materials Science, 2003. **5**(5): p. 459-463.
7. Takenaka, S., et al., *Ni/SiO₂ catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber*. Journal of Catalysis, 2003. **217**(1): p. 79-87.
8. Vieira, R., et al., *Hydrazine decomposition over iridium supported on carbon nanofibers composite for space applications: near actual flight conditions tests*. Applied Catalysis A: General, 2005. **279**(1-2): p. 35-40.
9. Chen, D., et al., *Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition*. Journal of Catalysis, 2005. **229**(1): p. 82-96.
10. Yu, Z., et al., *Parametric study of carbon nanofiber growth by catalytic ethylene decomposition on hydrotalcite derived catalysts*. Materials Chemistry and Physics, 2005. **92**(1): p. 71-81.
11. Pinheiro, P., et al., *Effect of hydrogen on the orientation of carbon layers in deposits from the carbon monoxide disproportionation reaction over Co/Al₂O₃ catalysts*. Carbon, 2000. **38**(10): p. 1469-1479.
12. Franklin, N.R., et al., *Patterned growth of single-walled carbon nanotubes on full 4-inch wafers*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(27): p. 4571-4574.

13. Vieira, R., *Synthèse et utilisation de nouveaux catalyseurs nanostructurés de décomposition de l'hydrazine pour des applications spatiales*. PhD dissertation, 2003. **Strasbourg University**(FRANCE).
14. Shi, R., et al., *Deposition mechanism of pyrolytic carbons at temperature between 800-1200 °C*. Carbon, 1997. **35**(12): p. 1789-1792.
15. Luo, G., et al., *Catalysts effect on morphology of carbon nanotubes prepared by catalytic chemical vapor deposition in a nano-agglomerate bed*. Physica B: Condensed Matter, 2002. **323**(1-4): p. 314-317.
16. Veziri, C.M., et al., *Growth and morphology manipulation of carbon nanostructures on porous supports*. Carbon, 2009. **47**(9): p. 2161-2173.
17. Zhou, J.-H., et al., *Structural characterization of carbon nanofibers formed from different carbon-containing gases*. Carbon, 2006. **44**(15): p. 3255-3262.
18. Jarrah, N., J.G. van Ommen, and L. Lefferts, *Development of monolith with a carbon-nanofiber-washcoat as a structured catalyst support in liquid phase*. Catalysis Today, 2003. **79-80**: p. 29-33.
19. Ting, J.-M. and R.-M. Liu, *Carbon nanowires with new microstructures*. Carbon, 2003. **41**(3): p. 601-603.
20. Kai-Hsuan, H. and et al., *Growth of carbon nanofibers on carbon fabric with Ni nanocatalyst prepared using pulse electrodeposition*. Nanotechnology, 2008. **19**(29): p. 295602.
21. Hoogenraad, M.S., *Growth and utilization of carbon fibrils*. PhD dissertation, 1995. **Utrecht University**(Netherlands).
22. Snoeck, J.W., G.F. Froment, and M. Fowles, *Kinetic Study of the Carbon Filament Formation by Methane Cracking on a Nickel Catalyst*. Journal of Catalysis, 1997. **169**(1): p. 250-262.
23. Pham-Huu, C., et al., *About the octopus-like growth mechanism of carbon nanofibers over graphite supported nickel catalyst*. Journal of Catalysis, 2006. **240**(2): p. 194-202.
24. Jarrah, N.A., et al., *Immobilization of a layer of carbon nanofibres on Ni foam - A new structured catalyst support*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**: p. 1946-1953.
25. Houllé, M., et al., *Mechanical enhancement of C/C composites via the formation of a machinable carbon nanofiber interphase*. Carbon, 2008. **46**(1): p. 76-83.

IV.2. Publication: Catalytic growth of silicon carbide composite with nanoscopic properties and enhanced oxidative resistance as catalyst support

Résumé

Introduction

Le carbure de silicium (β -SiC) poreux, possédant une surface spécifique moyenne (de 10 à 60 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), présente de nombreuses propriétés physico-chimique intéressantes (stabilité thermique, résistance mécanique, inertie chimique élevées...) dont une résistance à l'oxydation jusqu'à 700°C, ce qui permet de l'utiliser dans de nombreuses applications. Le carbure de silicium employé comme support de catalyseur, montre de nombreux avantages comparé aux matériaux traditionnels comme l'alumine et la silice. Cependant, l'oxydation du SiC se produit sous atmosphère oxydante au delà de 700°C, ce qui empêche d'étendre l'utilisation du SiC à des procédés catalytiques comme par exemple le reformage du méthane où la température peut atteindre 1000°C.

Les nanofilaments de silicium, couramment utilisés dans le domaine de l'électronique, ont montré une remarquable résistance à l'oxydation comparés à leur homologue de SiC massif. Quant aux nanofilaments de SiC (NFSiC), largement étudiés par ailleurs, aucune étude n'a été publiée concernant leur résistance à l'oxydation. En outre, des supports hiérarchisés comprenant des éléments de surface nanoscopiques et une structure macroscopique ont fait l'objet de nombreuses études de par leurs propriétés physiques singulières.

Ainsi, on a pensé que la synthèse de composite SiC/NFSiC pouvait répondre aux attentes concernant l'utilisation de tels supports nano-macro pour des réactions catalytiques à haute température et sous atmosphère oxydante. En effet, les NFSiC possèdent une grande surface externe avec absence de pores ce qui favorise la diffusion des réactifs et produits, et la mise en forme macroscopique du composite est conservée par rapport au support hôte initial de SiC (sous forme d'extrudés, mousse...) ce qui permet son emploi dans les réacteurs conventionnels. De plus, l'ancrage des NFSiC sur le support hôte évite leur relargage et ainsi d'éventuelles pertes de charge.

Partie expérimentale

Le support de SiC de départ est obtenu grâce à la synthèse à mémoire de forme (SMS) par réaction de $\text{SiO}_{(\text{g})}$ avec du carbone à 1350°C ce qui permet d'avoir une surface spécifique de $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Le carbone résiduel est éliminé par calcination sous air.

Le composite SiC/NFC est obtenu par dépôt chimique en phase vapeur d'éthane avec un catalyseur de croissance de nickel déposé sur le support hôte de SiC. La croissance des NFC est mise en œuvre à 680°C et leur quantité peut être fixée précisément.

La synthèse du composite SiC/NFSiC est mise en œuvre à partir du composite SiC/NFC par la méthode de SMS, ainsi les NFC sont carburées en NFSiC, et enfin le composite est calciné sous air pour éliminer les résidus de carbone.

L'ancrage mécanique des NFSiC est évalué par sonication du composite dans l'éthanol et mesure de sa variation de masse correspondant à la quantité de NFSiC dispersées dans l'éthanol. Des mesures d'adsorption-désorption d'azote ont permis de calculer la surface spécifique des échantillons grâce à la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller). La composition chimique de la surface des échantillons a été étudiée par spectroscopie photo-électronique X (XPS). La morphologie du support de SiC ainsi que celle des NFC et NFSiC a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET). La tomographie (MET en 3D) a également permis de reconstruire l'image d'échantillons en 3D. Pour se faire, des nanoparticules d'or sont déposées sur l'échantillon et un certain nombre d'images 2D sont prises alors que l'inclinaison du porte échantillon varie de -70° à $+70^{\circ}$. Un algorithme permet de reconstruire une image 3D grâce aux repères donnés par les particules d'or.

Résultats et discussions

Les images de microscopie montrent que la surface du support de SiC est recouverte de NFC de manière homogène. Les NFC, qui ont un diamètre moyen de 50 nm , possèdent un fort ancrage sur le support, et une structure en arête de poisson avec des plans de graphite prismatiques de haute réactivité chimique, favorable à la carburation en NFSiC. La surface spécifique du composite ainsi réalisé peut être fixée en fonction de la quantité de NFC produites.

Après la carburation, les NFSiC, qui conservent la morphologie des NFC, possèdent un diamètre moyen de 20 nm et on peut observer leur haute cristallinité par croissance le long de l'axe [111]. Une fine couche amorphe composée de SiO_xC_y et SiO_2 , formée par réaction avec l'air à température ambiante, recouvre la surface des NFSiC.

Le support de SiC possède une porosité bimodale avec un premier type de pores en canaux interconnectés de 55 nm de diamètre en moyenne, et une deuxième type de pores en encier de diamètre moyen 12 nm. Le composite SiC/NFSiC conserve cette porosité bimodale mais le volume poreux des pores en canaux diminue largement. La tomographie a également permis de montrer que les NFSiC, qui forment une interface continue avec le support de SiC, sont fortement ancrées sur ce support.

Le traitement d'oxydation à 1000°C sous air a montré que la vitesse d'oxydation du SiC est largement supérieure à celle du composite SiC/NFSiC ce qui peut être attribué à une plus grande densité de défauts structuraux sur le SiC. Par ailleurs, la vitesse d'oxydation diminue en fonction de la durée d'oxydation car le mécanisme obéit à un modèle de cœur rétrécissant, c'est-à-dire que le cœur de SiC rétrécit et que la diffusion de l'oxydant à travers la couche d'oxyde qui s'épaissit est de plus en plus limitante. Des mesures complémentaires sous vapeur d'eau indiquent peu de différence entre le SiC et le composite SiC/NFSiC du fait que l'eau est un oxydant nettement plus faible que l'oxygène. Les mesures d'XPS confirment cette résistance à l'oxydation accrue du composite par rapport au SiC avec des quantités d'oxygène de surface largement inférieures. En effet, après 100 h d'oxydation sous air, l'échantillon de SiC est presque totalement oxydé (il comprend 80% de SiO_2) contrairement au composite SiC/NFSiC dont la conversion en SiO_2 est de 50%. On observe en particulier un bouchage des pores du SiC du fait de l'expansion volumique de la couche d'oxyde en surface, et ce bouchage est moindre pour le composite SiC/NFSiC.

Cette résistance remarquable du composite par rapport au SiC peut être expliquée par un phénomène d'auto-inhibition de l'oxydation ("self-oxidation inhibition"). En effet, les NFSiC se retrouvent situées sur des sites de défauts ayant une forte affinité pour l'oxygène, sur lesquels a lieu préférentiellement le dépôt du catalyseur de Ni à l'origine de la croissance des NFC ensuite transformées en NFSiC. De plus, ces NFSiC sont moins fortement oxydées que le SiC massif du fait de leur courbure qui crée une compression à l'interface SiC/ SiO_2 à cause de l'expansion volumique de SiO_2 et qui freine la diffusion de l'agent oxydant vers l'interface.

Conclusions

On a pu mettre en évidence l'accroissement de la résistance à l'oxydation, dans des conditions drastiques d'atmosphère oxydante et haute température, d'un catalyseur de SiC par croissance de nanofilaments de SiC sur sa surface, tout en conservant la forme macroscopique du support hôte. La résistance à l'oxydation accrue peut être attribuée à un phénomène d'auto-inhibition de l'oxydation selon lequel la présence des NFSiC sur des sites sensibles permet d'empêcher l'adsorption de l'oxygène qui réagit ensuite avec le SiC. De plus, la courbure des NFSiC du fait de la taille nanométrique) renforce la résistance du composite. Ce type de catalyseur pourrait faire l'objet d'une application sous atmosphère oxydante et à haute température, comme par exemple le reformage du méthane, qui permet de produire du syngas (mélange CO/H₂) utilisé ensuite pour la synthèse de Fischer-Tropsch.

Catalytic growth of silicon carbide composite with nanoscopic properties and enhanced oxidative resistance as catalyst support

Adrien Deneuve^{a*}, Ileana Florea^b, Ovidiu Ersen^b, Patrick Nguyen^c, Charlotte Pham^c, Dominique Bégin^a, David Edouard^a, Marc-Jacques Ledoux^a, Cuong Pham-Huu^{a*}

(a) Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC), UMR 7515 CNRS-Université de Strasbourg (UDS), 25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 08, France

(b) Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504 CNRS-Université de Strasbourg (UDS), 23, rue du Loess, 67037 Strasbourg Cedex 02, France

(c) Technical Center, SiCat, 1, rue du Brotsch, 67700 Otterswiller, France

Website : www.sicatcatalyst.com

*** To whom all correspondence should be addressed**

E-mail: adrien.deneuve@etu.unistra.fr

Tel. (+33) 368 852 645, Fax. (+33) 368 852 674

cuong.lcmc@ecpm.u-strasbg.fr

Tel. (+33) 368 852 667, Fax. (+33) 368 852 674

Abstract

Resistance to oxidation is a major point in catalysis processes when it comes to the properties of catalyst supports that are exposed to harsh conditions such as high temperature and non negligible concentration of oxidative agents. Indeed, consistent oxidation often leads to the destruction of the support and loss of the catalyst material. Silicon carbide (SiC) has already proved to be very resistant to oxidation below 700°C, but some applications (such as steam methane reforming) require higher oxidative resistance. In this work, we report the synthesis of a new SiC composite made of a β -SiC host structure covered with SiC nanofibres which exhibits a significant improved oxidative resistance. Such increase of the oxidative resistance was explained by a defect-site inhibition mechanism induced by the presence of SiC nanofibres that was checked with and without the presence of an oxidative catalyst.

Keywords

Silicon carbide, Oxidative resistance, Nanofibres, Catalyst support, Composite

IV.2.1. Introduction

Porous silicon carbide, crystallized in a cubic structure (β -SiC), with medium specific surface area, $10\text{-}60\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[1], exhibits a high thermo-stability, high mechanical strength, high heat conductivity along with a chemical inertness and oxidative resistance up to 700°C and is employed in several applications^[2-6]. As catalyst support, silicon carbide shows several advantages compared to traditional materials such as alumina or silica, namely, hot spot avoidance for exothermic reactions owing to the relatively high thermal conductivity of the support, lack of secondary reactions between the support and the active phase, easy recovery of the active phase and support due to its high chemical inertness and finally a high variety of macroscopic shapes, i.e. extrudates, beads, foams which allows the easy adaptation of the support regarding the reaction of interest. However, oxidation also occurs on SiC-based materials under oxidant atmospheres at temperatures above 700°C ^[7-9]. Such phenomenon hampers the use of SiC-based materials as catalyst support in most of the oxidative reactions taking place at high temperatures, i.e. steam methane reforming (SMR), where typical working temperature is ranged from 800 to 1100°C , or in the automotive exhaust reaction, where typical working and regeneration temperature are ranged from 250 to 700°C ^[10, 11]. Therefore, it is of interest to find new SiC composite materials with improved oxidative resistance and high effective surface area.

Silicon nanowires (SiNW) with high aspect ratio have often been used in the field of electronic^[12, 13]. Reports dealing with the physical properties of these SiNWs have shown that such 1D material displays an unusual oxidative resistance compared to its bulk homologue^[14, 15]. The higher oxidative resistance of these SiNWs was attributed to an inhibition mechanism generated by the stress formation at the Si-SiO₂ interface during the oxidation process. Literature reports dealing with the synthesis and applications of SiC nanowires became extremely abundant over the last decade^[16-19]. However, as far as the reported works are concerned, no study dealing with the inhibition of the oxidative degradation on SiC nanowires (SiC-NW) has ever been reported. Hierarchical supports containing nanoscopic exposed surface and controlled macroscopic structure have received an over-increasing scientific and industrial interest owing to their peculiar physical properties. However, the intensive use of

these hierarchical structured catalysts is still limited and additional works are needed. In addition, the cooperative oxidative inhibition of SiC-SiC composites, resulting from the introduction of an additional nanoscopic network on the pristine macroscopic SiC material is also still missing. SiC-based material with medium heat conduction is also highly demanded for use in the exothermic or endothermic reactions where heat transfer efficiency is a key factor for both process performances and economics.

Herein, we report for the first time a new synthesis method for the fabrication of a hierarchical SiC-SiC composite, i.e. SiC nanofibers (SiC-NFs) decorating a macroscopic SiC host material, combining the physical properties, i.e. high external surface area, low diffusion pathway and absence of bottled pores, of the SiC nanowires with the macroscopic shaping of the SiC macroscopic host structure. Such SiC composite possesses an extremely high oxidative resistance for subsequent use as catalyst support in harsh reactions where carbon or SiC alone no longer survive. It is expected that such oxidative resistance improvement could have a high impact on the design of a new class of catalyst support materials performing catalytic reactions under harsh conditions. Moreover, the anchorage of a nanoscopic superstructure on the macroscopic host matrix facilitates the material transportation and handling by reducing the amount of fine formation linked with the nanoscopic morphology of the SiC nanofibers. The macroscopic shaping also allows its direct use in conventional reactors without problems linked with nanoscopic materials such as pressure drop ^[20] or catalyst matter leaching ^[10].

IV.2.2. Experimental

IV.2.2.1. Raw SiC material synthesis

The β -SiC support used in this work was synthesized by the SiCat company according to a gas-solid reaction involving SiO vapor and solid carbon ^[10, 21]. The reaction was carried out at a relatively low temperature (1350°C) which allows obtaining a β -SiC material with improved specific surface areas, i.e., $>20 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ instead of $0.1\text{--}1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ for commercial α -SiC. The support used in this work was of extrudate shape with a dimension of 5 mm length x 2 mm diameter, presenting a specific surface of $18 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Before use, the macroscopic SiC host material was calcinated in air at 800°C for 2 h in order to remove the residual carbon in its matrix.

IV.2.2.2. CNF/SiC material synthesis via catalytic route

The macroscopic SiC host structure (extrudates) was first covered with a dense and homogeneous network of carbon nanofibres (CNFs) synthesized via a chemical vapor deposition (CVD) technique using nickel as growth catalyst^[22, 23]. The nickel was deposited via an incipient wetness impregnation technique of a nickel nitrate precursor solution and the metal loading was set at 1 wt. %. The growth catalyst was then dried firstly at room temperature overnight and consecutively calcinated at 350°C under flowing air to get the corresponding nickel oxide. Next, the SiC support impregnated with nickel oxide was placed into a cylindrical quartz tube so that the nickel oxide could be reduced at 400°C under hydrogen flow to metallic nickel. Finally, the CNF growth was conducted at 680°C in flowing C₂H₆ and H₂ (100 mL.min⁻¹) for 2 h. The amount of the CNF weight intake can be finely tuned by varying the synthesis duration (see results below). Lastly, the sample was cooled down to room temperature under argon flow.

IV.2.2.3. SiC-NF/SiC material synthesis

The CNF/SiC composite was subsequently exposed to SiO vapor in an argon atmosphere according to a gas-solid reaction in order to transform the carbon nanofibres into SiC nanofibres. This C-to-SiC transformation was carried out in an electrical furnace at a temperature of 1350°C (heating rate of 2°C.min⁻¹) for 2h in flowing argon. The resulting SiC-based composite was then calcinated in air (200 mL.min⁻¹) at 800°C for 2h in order to eliminate the residual carbon^[10] (article shown in Annexe 4).

IV.2.2.4. Evaluation of the mechanical anchorage

The mechanical anchorage of the carbon nanofibers and the SiC nanofibers on the SiC macroscopic host structure was evaluated as follows: a known amount of the composite was immersed in a ethanol medium and submitted to a sonication for 30 minutes. After the sonication treatment, the sample was filtered and weighted again. The amount of the weight

loss during the sonication treatment was determined. The mechanical anchorage of the nanoscopic material on the macroscopic host structure was stated depending to the value of the weight loss during the sonication treatment.

IV.2.2.5. Characterization techniques

The morphologies of the carbon and ceramic materials were observed by scanning electron microscopy (SEM) on a JEOL 6700F microscope working at accelerating voltage of 10 kV. Before observations, the samples were covered by a thin layer of carbon to decrease the charging effects during the analysis. Transmission electron microscopy (TEM) observations were conducted on a TOPCON 002-B UHR microscope working at a accelerating voltage of 200 kV with a point-to-point resolution of 0.17 nm. The sample was crushed and dispersed in ethanol by sonication. A drop of the solution was deposited onto a copper grid with holey carbon membrane for analysis.

Specific surface areas of the different samples were determined by N₂ adsorption–desorption measurements at 77 K (MICROMERITICS TriStar 3000). Before the measurements, the samples were outgassed at 300 °C for 3 h in order to desorb impurities or moisture from their surface.

The XPS measurements were performed on a Multilab 2000 (THERMO VG) spectrometer using Al K_α radiation (1486.6 eV). To correct the charging effects on the samples, the C_{1s} peak at 284.2 eV was used as reference. After a Shirley background subtraction, the spectra were decomposed assuming several contributions, presenting a Doniach–Sunjic shape.

To perform the electron tomography of our samples, these latter were crushed into a very fine powder that was then dispersed in ethanol by an ultrasonic bath. After sonication, the suspension was dropped on a holey carbon copper grid and the solvent was evaporated before introducing it into the microscope chamber. Prior to the acquisition, a colloidal solution of calibrated gold nanoparticles (5 nm) was dropped on the grid. These nanoparticles are used as fiducial markers during the alignment procedure of the tilt series. A JEOL 2100F microscope equipped with a 2048 x 2048 pixels cooled CCD array detector, operating in bright field-mode, was used for the acquisition of the tilt series. The tilt range chosen was $\pm 70^\circ$, with an image recorded every 2° between -30° and 30° and every 1° elsewhere, yielding a total of

110 projected images. No apparent irradiation damage was observed on the specimen at the end of the acquisition. The treatment of the tilt series was performed using the weighted-back projection algorithm from the IMOD software. With our acquisition parameters and the characteristics of the sample, the overall spatial resolution of the reconstruction was estimated to be around 2 nm. To render a model of the computed volume, a segmentation procedure based on gray-level intensities of the voxels was used to separate the different constituents of the sample. Additional details on the experimental setup, volume reconstruction, and analysis can be found elsewhere^[24].

IV.2.3. Results and discussion

IV.2.3.1. Structural characterization of the samples

Representative SEM and TEM micrographs of the CNF/SiC material are presented in Figure 1 with different magnifications. SEM observations indicate that the SiC surface was completely covered by a dense network of carbon nanofibres with an average diameter of about 40 nm (Fig. 1A). A low magnification TEM micrograph (Fig. 1B) shows the homogeneous diameter distribution of the CNFs formed on the SiC extrudate surface and within the support porosity. The diameter of the CNF is centered at ca. 50 nm and is in good agreement with that determined by SEM analysis. High magnification TEM micrograph (Fig. 1C) indicates that the CNF is constituted by a hearing-bone microstructure where graphitic prismatic planes run with an angle along the nanofibre axis. According to its microstructure, the CNF surface is mostly constituted by graphite prismatic planes with high reactivity. Such high surface reactivity will be helpful during the carburization process by providing reactive sites for the SiO adsorption and the subsequent reaction.

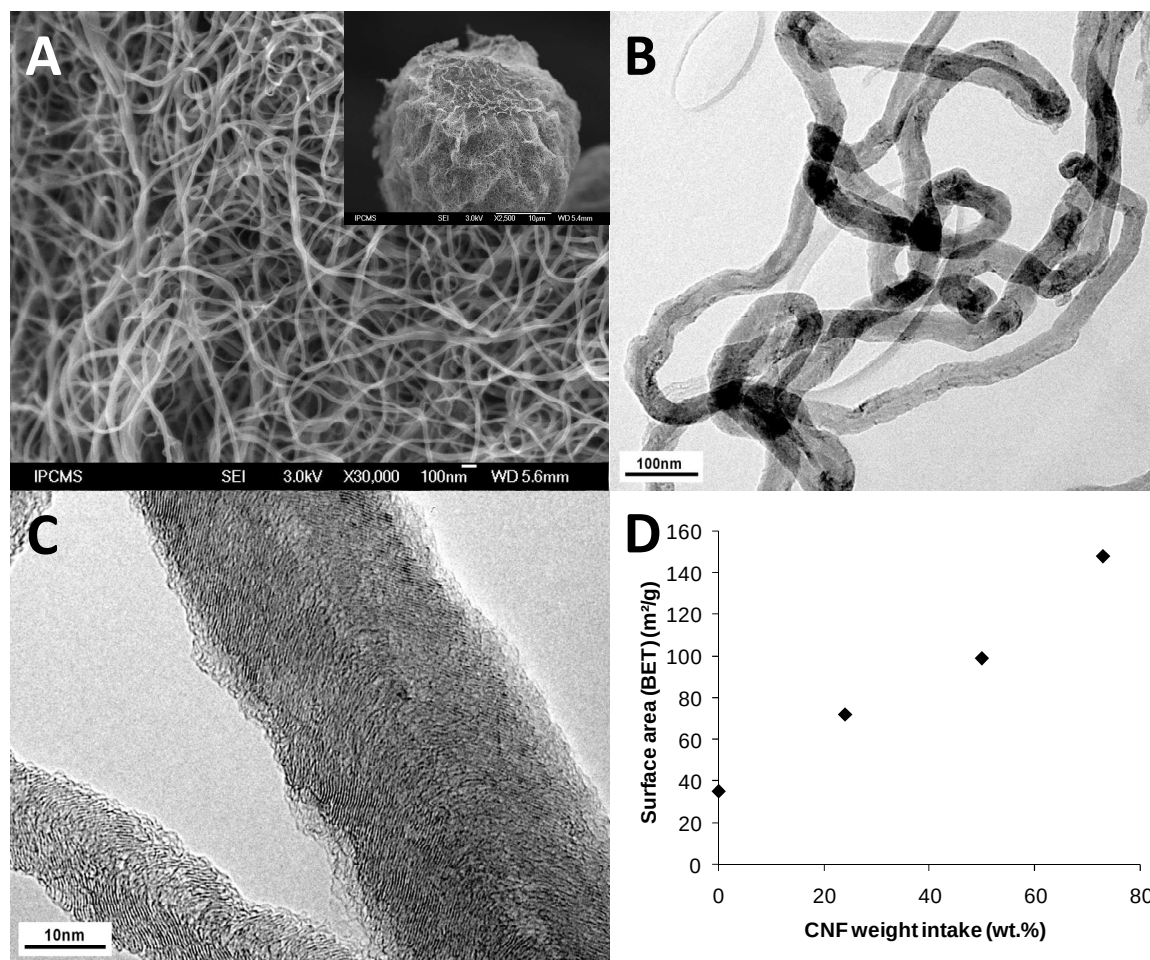


Figure 1. (A) SEM micrographs of the as-synthesized carbon nanofibers at different magnifications. The CNFs exhibit a homogeneous diameter of about 40 nm with length up to several micrometers leading to a high aspect ratio. (B-C) TEM micrographs of the CNFs showing herring-bone structure of the graphene planes. (D) Specific surface areas of CNF/SiC materials as a function of the CNF concentration.

The mechanical anchorage of the carbon nanofibres on the SiC surface was checked by submitting the sample to a sonication in an ethanol solution for 30 minutes. According to the results no carbon nanofibre loss was observed after the sonication treatment indicating the high mechanical anchorage of the CNFs on the SiC surface. It has been reported previously that on Ni catalyst particles, the CNFs were grown in an “octopus-like” structure from the different exposed faces of the nickel particles and that part of the as-grown CNFs deeply penetrated the SiC matrix leading to a strong anchorage^[25-27]. Similar results have also been

reported by Jarrah *et al.*^[28-30] during the CNF growth from a nickel foam host structure. Such strong anchorage of the CNFs into the SiC host matrix will be extremely helpful for the subsequent anchorage of the SiC nanofibres on the SiC host surface and will prevent the SiC nanofibres loss during the handling or transport, but also during catalytic operations.

The evolution of the CNF/SiC composite specific surface area (S_{BET}) as a function of the CNF loading on the pristine SiC support is also reported (Fig. 1D). The introduction of the CNFs into the SiC matrix led to a significant increase of the material specific surface area from 10 to $90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. This specific surface area increase was attributed to the incorporation of CNFs with high external surface area ($\approx 200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) not only originating from high geometric surface but also from CNFs surface roughness on the pristine ceramic support^[31, 32]. According to these results, one can see that the S_{BET} steadily increases with increasing CNF concentration in the composite so that the specific surface area of the CNF/SiC composite can be finely tuned regarding the downstream applications.

SEM analysis of the SiC-NF/SiC composite after the carburization process was carried out and representative SEM micrographs are presented in Figures 2A and 2B. Low magnification SEM analysis (Fig. 2A inset) shows the cross-section of a SiC extrudate covered by a dense layer of SiC nanowires on the outer surface. Medium and high magnification SEM micrographs (Fig. 2A and 2B) evidence the relatively smooth morphology of the SiC nanowires and the complete conservation of the initial CNF morphology after the carburization process. The SEM micrographs indicate the high homogeneity of the SiC nanofibres with diameters around 20 nm which is probably due the contraction of the CNFs into SiC-NF during the carburization process because of the difference of density of each material. It is worth mentioning that the high aspect ratio of the pristine CNFs was also completely preserved after the carburization process.

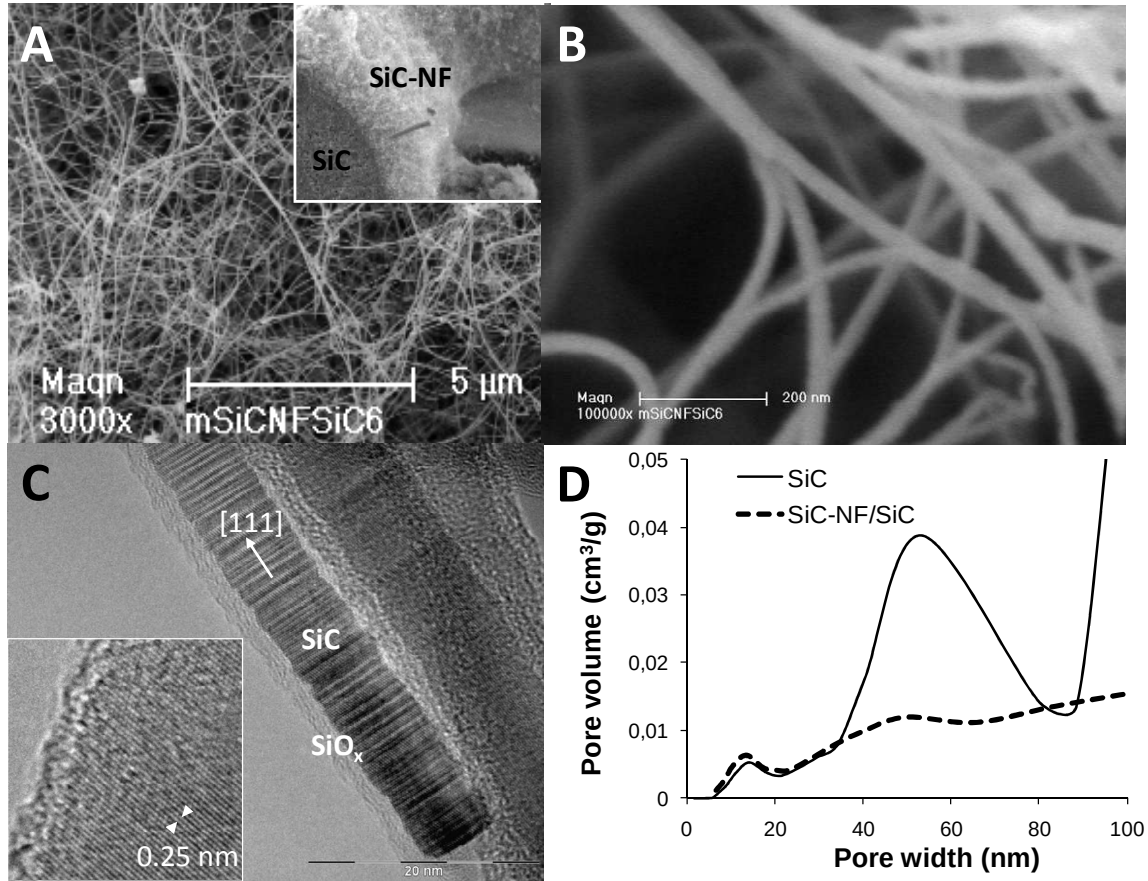


Figure 2. (A) SEM micrograph of the SiC nanofibers homogeneously covering the SiC extrudates after the carburization step. (B) SEM micrograph showing the fibrous structure of the SiC nanofibers and their relatively homogeneous diameter. (C) HR-TEM micrographs of a SiC nanofibers after carburization. The presence of a high amount of stacking faults along the $[111]$ axis can be observed as well as a small amorphous layer made of a mixture of SiO_2 and SiO_xC_y . (D) Pore size distributions of the pristine SiC and SiC-NF/SiC composite.

The microstructure of the as-synthesized SiC-NF/SiC composite was further investigated by transmission electron microscopy (TEM) (Fig. 2C). The high magnification TEM micrograph (Fig. 2C) confirms the high crystallinity of the formed SiC nanofibre along the easy growth $[111]$ axis^[33]. It is noteworthy that the SiC-NFs also contain a high amount of stacking faults along the $[111]$ axis, generated by the thermal stress during the growth as evidenced by TEM^[34]. TEM observations also indicate that the SiC-NF surface is also covered by a thin amorphous layer (Fig. 2C). This amorphous skin was expected to be formed when the sample comes into contact with air according to the high sensitivity of the SiC surface with oxygen

even at room temperature. XPS analysis indicates that this amorphous phase consisted in a mixture of SiO_xC_y and SiO_2 (60 and 40 at. %, respectively) which is in good agreement with former results obtained on bulk SiC synthesized under similar conditions^[35-37].

The pore size distribution curves of the pristine SiC and SiC-NF/SiC materials are also reported (Fig. 2D). The unprocessed SiC material exhibits a bimodal porosity resulting from the synthesis process. A first type of porosity, centered at around 55 nm, is coming from the inter-particle space between the different aggregated SiC units forming a porous network inside the extrudates. A second porosity, with an average pore size of 12 nm, results from the presence of ink-bottled pores. After the CNF growth and carburization steps, the SiC-NF/SiC composite exhibits a rather different profile: a strong decrease of the inter-particle porosity can be noted while an small increase of the number of pores with small diameters is also evidenced. This decrease of the inter-particle porosity can be explained by the filling of the SiC porous network by SiC nanofibers. Similarly, the growth of SiC-NFs also leads to an enhanced proportion of small size pores, mainly coming from the adsorption sites generated by the stacking faults. During the carburization process, a large drop of the specific surface area was observed: the specific surface area of the SiC-NF/SiC composite measured by the BET method was $22 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ whereas it was amounted to about $90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ on the CNF/SiC composite. A similar decrease of the specific surface area after carburization was observed with different CNF concentrations. The complete explanation regarding such specific surface area decrease during the C-to-SiC transformation remains unclear for the moment. The following hypothesis could be proposed to partly explain the observed results: the lost of the specific surface could be partially due to surface diffusion problems at this synthesis temperature, i.e. 1350°C , and also to the thickening of the final SiC nanofibers compared to that of the starting carbon nanofibers owing to the existence of the secondary reaction between the gaseous SiO and CO. The surface diffusion problems could also result to a pore filling or collapsing leading to a lower final specific surface area. The surface diffusion could also induce surface defects reorganization with lower adsorption sites compared to the pristine carbon nanofibers with higher defects.

The location of the SiC-NF with respect to the SiC host support and the morphology of the nanofibre-host matrix were also investigated by electron tomography (3D-TEM). Some representative sections through the reconstructed object are presented in Figure 3. According to these images, one can see that the SiC-NFs were well attached to the SiC host matrix. The enlarged image highlights the continuous interface between the SiC nanofibre and the bulk

SiC structure which confirms the homogeneous transformation of the CNFs into SiC-NFs during the carburization process. The observed result also confirms that during the growth, the CNFs deeply break into the SiC matrix thus leading, after the carburization process, to a homogeneous SiC-SiC interface. Such homogeneous interface provides a strong mechanical anchorage of the SiC nanofibres on the SiC host structure. In Figure 3A, the bridging of two SiC particles by a SiC nanofibre is clearly visible. A model of the reconstructed volume of the sample is presented in figure 3C which clearly shows the presence of a continuous interface between the SiC host matrix and the formed SiC nanofiber. According to the observed results, one can state that the SiC-NF/SiC composite is rather homogeneous. Such observation is of extreme interest as the strong anchorage of the SiC-NFs could phase-out the problems linked to nanoscopic material loss during catalytic operations (such as nanoscopic fine formation which are potentially harmful or the possible mechanical plugging of the setup). The NF-SiC/SiC composite was also successfully synthesized on other types of SiC host materials, i.e. foams or beads, which could significantly wider the range of catalytic applications for this kind of new hybrid catalyst supports.

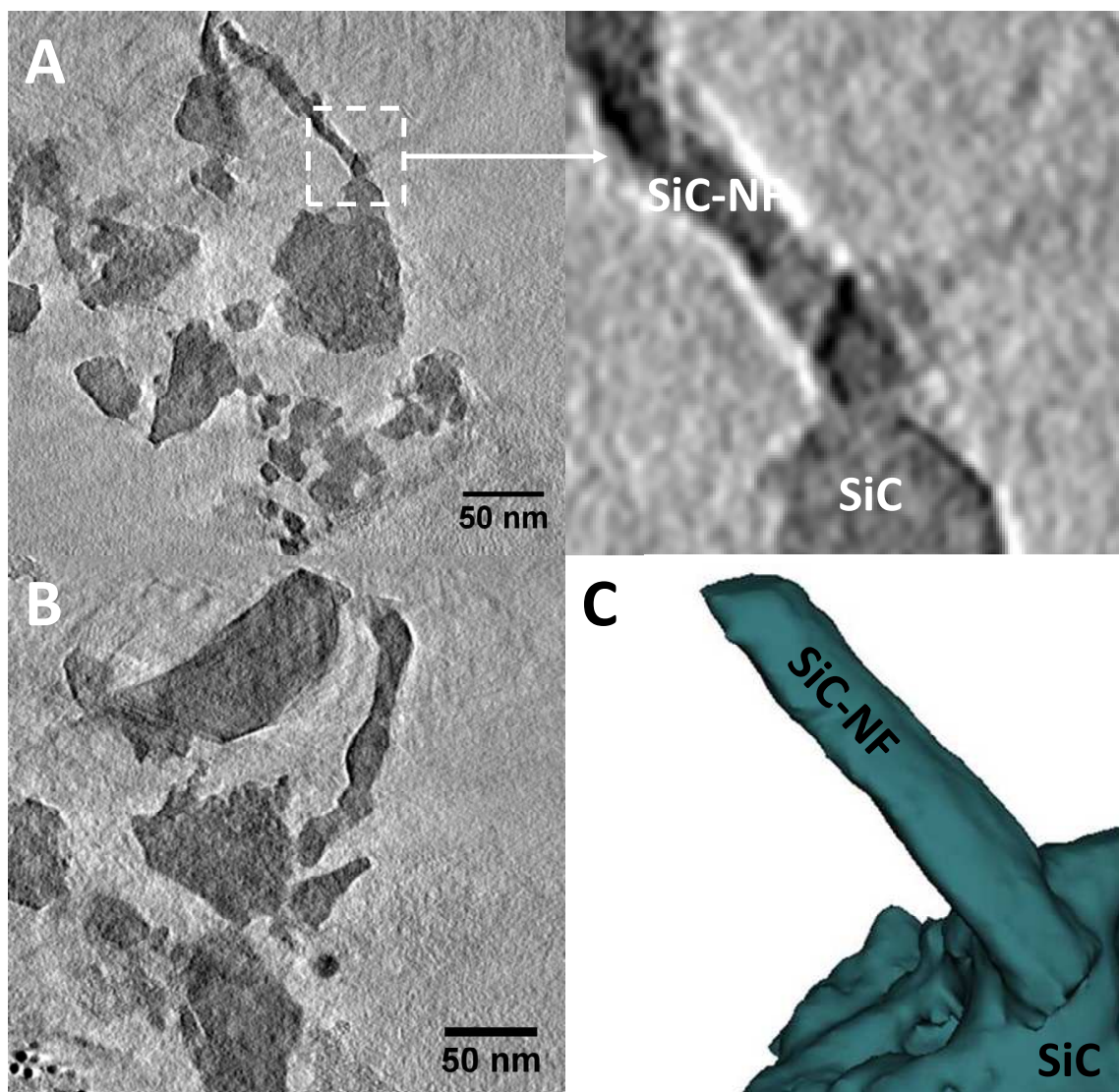


Figure 3. (A-B) Representative sections of through the computed volume showing the connection between SiC nanofibres and the SiC host structure. **(C)** 3D model of the SiC-NF/SiC material illustrating the homogeneous interface between a SiC nanofibre and the SiC host structure.

IV.2.3.2. Oxidative resistance of the samples

The oxidative behavior of the SiC and the SiC-NF/SiC composite were evaluated by submitting the samples to an oxidation under dry air at 1000°C which represents relatively harsh conditions that the catalyst could face in operation. According to the results, the SiC-

NF/SiC exhibits an extremely high oxidative resistance compared to its nanofibre-free counterpart (Fig. 4). The higher oxidation rate observed on the SiC versus the SiC-NF/SiC during the first 50 h of test could be attributed to the presence of a lower number of structural defects on the SiC-NF/SiC and not to a structural arrangement which could lead to a difference in term of oxidation. For the same oxidative treatment, the SiO₂ concentration on the SiC-NF/SiC material was about twice lower, at the steady-state, than the one found on the bulk SiC material. In addition, the formation of this SiO₂ layer on the pristine SiC surface gradually whitened the material whereas in the case of the SiC-NF/SiC the sample color remained dark grey (Fig. 4 inset). The rate of oxidation decreases as a function of the oxidation duration or as a function of the SiO₂ formed on the sample. Such phenomenon is attributed to the fact that the oxidation mechanism obeys to a shrinking core model where the diffusion rate of the oxidative reagent, i.e. oxygen, is inversely proportional to the formed oxide thickness. The SiO₂ concentration after 100 h of oxidative treatment at 1000 °C on the SiC-NF/SiC composite was amounted to about 50 wt. % and remained almost unchanged as increasing the oxidative duration. Such oxidative resistance is relatively high taken into account the relatively low specific surface area of the sample, i.e. 22 m².g⁻¹, and also the high oxidative temperature, i.e. 1000°C. It is expected that such SiO₂ concentration should be far lower under a real catalytic working conditions where the oxidative reagent is much lower.

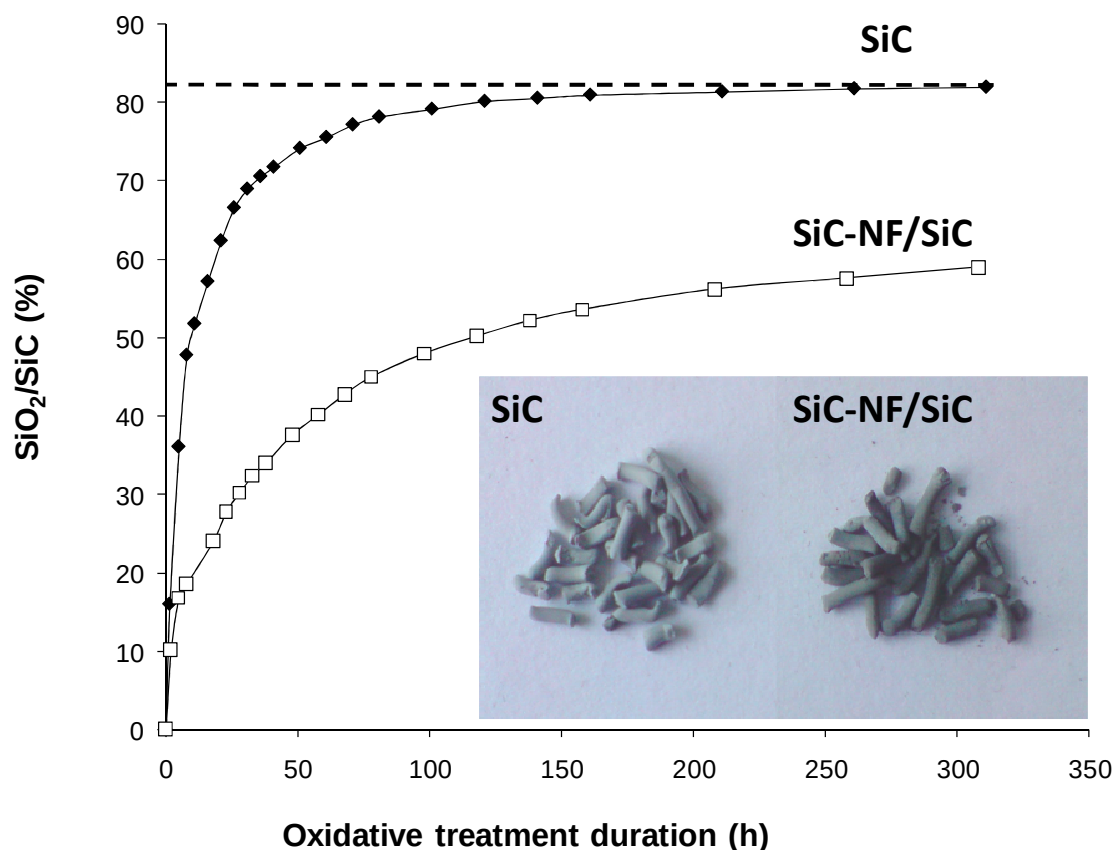


Figure 4. The SiO₂ concentration (wt. %) present on the SiC and SiC-NF/SiC composites as a function of the oxidation duration (1000°C in dry air). The SiC material reaches a plateau of oxidation rate only after a hundred hours on stream while the SiC-NF/SiC composite still continues to oxidize after 300 hours of oxidative treatment. Representative photographs of the oxidized SiC and SiC-NF/SiC samples showing the difference in color after the oxidative treatment.

The oxidative resistance of the SiC-based samples under steam, i.e. simulation of the steam reforming reaction, have also been evaluated and the results are presented in Figure 5. Water is a weak oxidant, and thus, one observes not much difference between the SiC host structure and the SiC-NF/SiC composite oxidation rate, and an oxidation rate that is much lower than in presence of oxygen for both samples. However, it is worth noting that the oxidative experiments were carried out under atmospheric pressure where the oxidative strength of steam is relatively low. Work will be conducted under higher total pressure in order to get

more insight about the oxidative resistance of this hybrid support under a more realistic steam reforming conditions.

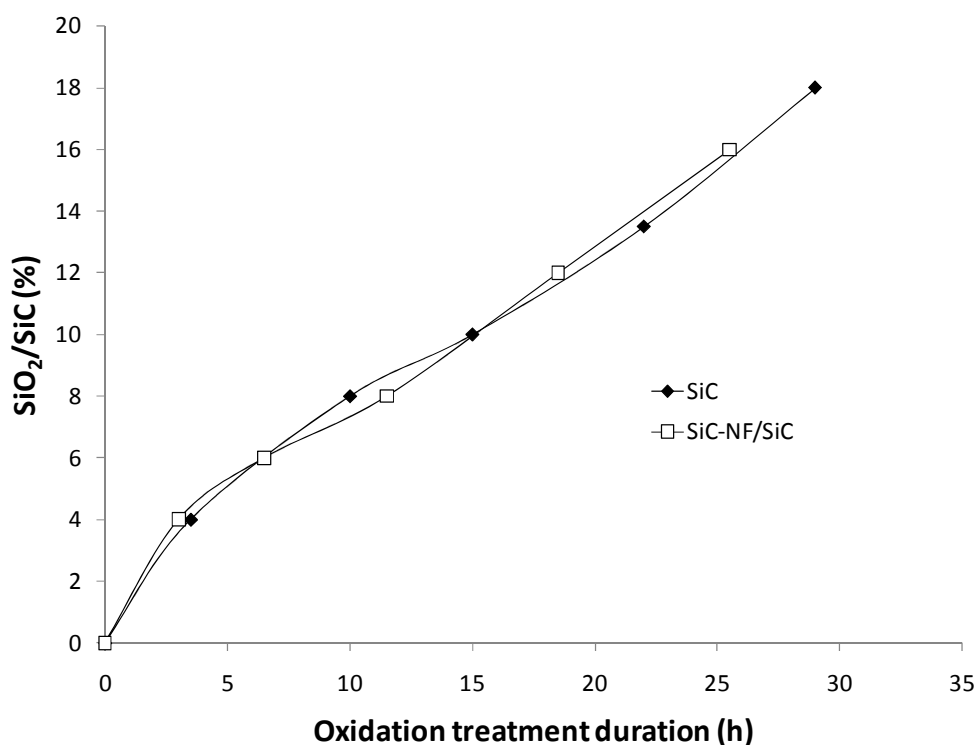


Figure 5. SiO_2 concentration (wt. %) on the SiC and SiC-NF/SiC composite as a function of the oxidation duration (1000°C in 20 vol.% H_2O : 80 vol.% N_2). The oxidation rate is much lower than under dry air, and thus no noticeable difference is evidenced between the SiC host structure and the SiC-NF/SiC composite.

The high oxidative resistance of the SiC-NF/SiC was also confirmed by the XPS analyses where the surface oxygen concentration was almost diminished by half compared to the one measured on the pristine SiC host structure (Fig. 6). The Si_{2p} peak at low binding energy, which is attributed to the Si atoms engaged in the SiC structure, was dominant in the XPS spectrum of the SiC-NF/SiC sample whereas on the SiC material the area of this peak was almost divided by a factor of three. The O_{1s} peak (not shown), which is linked to the SiO_2 species present on the samples, follows a reverse way and confirms the extremely high

oxidative resistance of the composite sample after the incorporation of SiC nanofibres on the macroscopic SiC material.

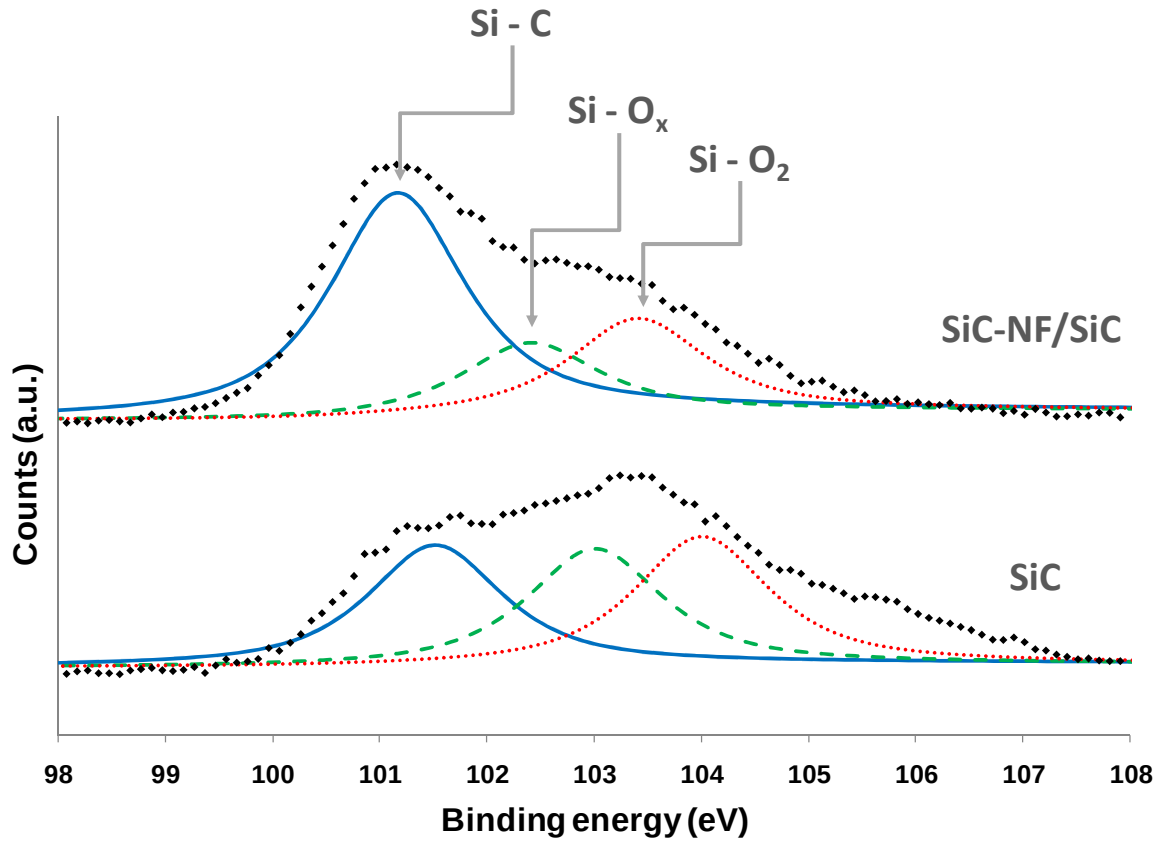


Figure 6. XPS Si_{2p} spectra recorded on the SiC and SiC-NF/SiC composite after being submitted to an oxidative treatment at 1000°C under static air for 400 hours.

In general, the material average particle size can be deduced from its specific surface area, assuming that the specific surface area originates from non-porous non-agglomerated spheroids, according to the following equation (1):

$$S_{BET} = 3/\rho \cdot R \quad (1)$$

where S_{BET} is the specific surface area measured by N₂ adsorption (m². g⁻¹), ρ is the material density (kg.m⁻³) and R is the initial radius (m). Following such equation, a SiC material with a specific surface area of 30 m².g⁻¹ corresponds to primary particles of about 60 nm. Taking into

account the fact that the oxidation rate at 800 °C is typically equal to a few nanometers per hour^[38], one should expect that the SiC with a surface area of 30 m².g⁻¹ is completely oxidized after around 100 hours on stream. Such results seem to fully apply in the present case for the pristine SiC material where the maximum SiO₂ amount, i.e. 80%, was obtained after about 90 h of test. However, for the SiC-NF/SiC composite, a large deviation from the theoretical prediction is observed despite the similarity between the specific surface areas. A tentative of explanation based on the self-oxidation inhibition via defects withdrawal will be proposed and discussed below in order to explain this higher oxidative resistance of the SiC-NF/SiC composite.

The microstructure of the SiC-based samples after calcination (air, 1000°C, 30 h) was investigated by TEM and the representative micrographs are presented in Figure 7. For comparison, TEM micrographs of the corresponding pristine SiC material before oxidative treatment are also presented in the same figure (Fig. 7A and 7B). The pristine SiC exhibits well separated SiC particles closely linked to each other with a thin layer of SiO₂/SiO_xC_y on the surface. One should note the complete absence of a SiO₂ phase bridging the different SiC particles. On the oxidized SiC sample, the extensive oxidation of the material after the calcination step leads to the formation of a thick layer of SiO₂ covering the small islands of SiC and plugging the porosity formed by the interconnected SiC particles (Fig. 7C and 7D). Selected Area Diffraction Pattern (SADP) of the nodule confirms the SiC nature of the material which remains encapsulated by the surrounding SiO₂ layer (Inset of Fig. 7D). According to the results obtained above, one can state that the extensive oxidation of the SiC material has a detrimental effect on several points of view: (i) a reduction of the pore entrance by the formed SiO₂ layer which significantly reduces the access of the reactants to the active phase localized within the porosity of the catalyst and (ii) an active phase encapsulation by the progressive expansion of the SiO₂ phase as a function of the oxidation degree. The active phase encapsulation by an extensive oxidation of the support is mostly linked with the extended growth of the oxide layer with higher apparent volume within the porosity of the support material. Thus, the result is a pore plugging which inhibits the reactants access to the active sites located far inside the porous system of the support. Such results have already been reported by Boutonnet-Kizling *et al.*^[39] where evidences of an encapsulation of an active phase of rhodium by the formed silica layer are presented. In particular, such phenomena are extremely unfavorable for the catalytic use of the material at high temperature and under oxidative atmospheres.

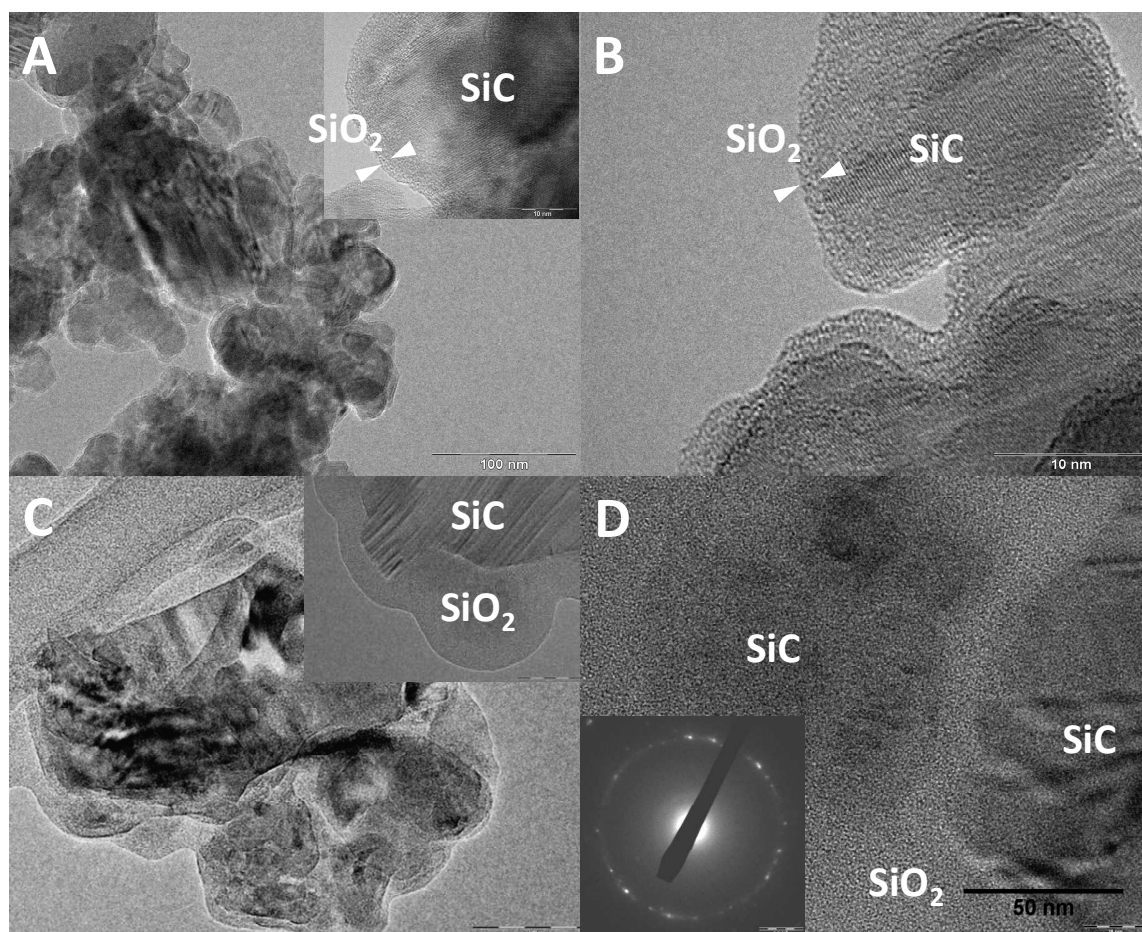


Figure 7. TEM micrographs of the SiC material before **(A-B)** and after **(C-D)** oxidative treatment (1000°C, air, 3h). After oxidation, the low magnification TEM micrographs show the extensive growth of SiO₂ from the SiC surface **(C)**, sometimes leading to the complete filling of the inter-particle space **(D)** resulting in a plugging of the porous network. Inset: Selected Area Diffraction Pattern of the SiC nodule confirming the structure of the β -SiC.

The support pore size modification after the oxidative treatment is presented in Figure 8. On the SiC extrudate support the pore size is strongly decreased (Fig. 8A) after the oxidative treatment which could be unambiguously attributed to the pore plugging by the extended SiO₂ layer as observed by TEM presented in Fig. 7. On the other hand, the pore size distribution on the SiC-NF/SiC is less affected (Fig. 8B) by the oxidative treatment due to the low rate of SiO₂ formation which prevents the pore plugging. It is also worth noting that on the SiC

support, the pore size with diameter ranging from 40 to 100 nm is the most affected while on the SiC-NF/SiC all the pore size distribution range is affected after the oxidative treatment, but at a lower level. The following hypothesis could be advanced to explain such results: the larger pores are mostly linked with the SiC portion which is mainly not covered by the SiC-NF and thus, it is more prone for oxidation resulting to a pore volume decrease. On the other hand, the medium pore size distribution in the SiC-NF/SiC is mostly linked with the SiC-NF network with higher oxidative resistance and thus, remains unmodified after the oxidative treatment.

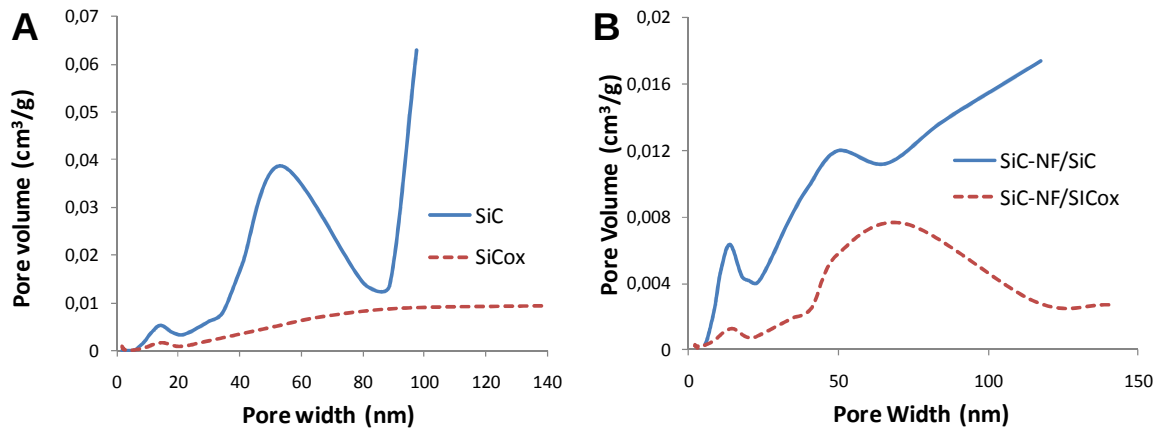


Figure 8. (A) Pore size distribution of the SiC host structure before (SiC) and after 400 h oxidation at 1000°C (SiC_{ox}), and (B) pore size distribution of the SiC-NF/SiC composite before (SiC-NF/SiC) and after 400h oxidation at 1000°C (SiC-NF/SiC_{ox}), showing the partial pore plugging due to the oxidation.

IV.2.3.3. Increase of the oxidative resistance by self-oxidation inhibition

Literature reports dealing with the high oxidative resistance of Si nanowires (SiNWs) can be used to explain the oxidative behavior of the SiC-NFs^[9, 13, 15]. The literature results have shown that the oxidation rate of SiNWs strongly depends on the wire curvature and diameter regardless the oxidation conditions^[14, 15, 40]. Liu *et al.*^[15] have proposed a model equation (2) for the oxidation of silicon nanowires based on a Deal-Grove's planar oxidation model^[41] showing the dependence of the reaction rate towards the nanowire diameter:

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{1}{N} \frac{C^*}{[1/k_s + (1/h) (r/R) + (x_0/D) \ln (R/r)]} \quad (2)$$

in which x_0 is the oxide thickness; N is the oxide density; C^* is the oxidant solubility in the oxide; k_s is the interface reaction rate constant; h is the surface mass transfer constant of oxidant ($1/h \ll 1/k_s$, and can be neglected); D is the diffusivity of the oxidant in the oxide; r is the Si core radius and R is the outer radius of an oxidized column.

The smaller the core radius of the nanowire (unreacted part), the lower the oxidation rate as shown on Figure 9B. The ratio $R/r = \zeta$ can also be related to the strain energy E_s exerted by the growth of a new oxide at the Si/SiO₂ interface and associated to a volume expansion near the interface in equation (3).

$$E_s = \frac{\pi Y \delta^2 n}{2} \left(\frac{\zeta^n - 1}{(\zeta^n + 1)^2} - \frac{\zeta^{-n} - 1}{(\zeta^{-n} + 1)^2} - \frac{2n \ln(\zeta)}{(\zeta^n + 1)(\zeta^{-n} + 1)} \right) \quad (3)$$

in which $n = 1/(1-\nu)$ with ν the Poisson coefficient of the oxide, Y the Young's modulus of the oxide and δ the radial expansion at the Si/SiO₂ interface. The strain energy exhibits a clear increase as the core radius diminishes accounting for the influence of the curvature of the interface (Fig. 9C).

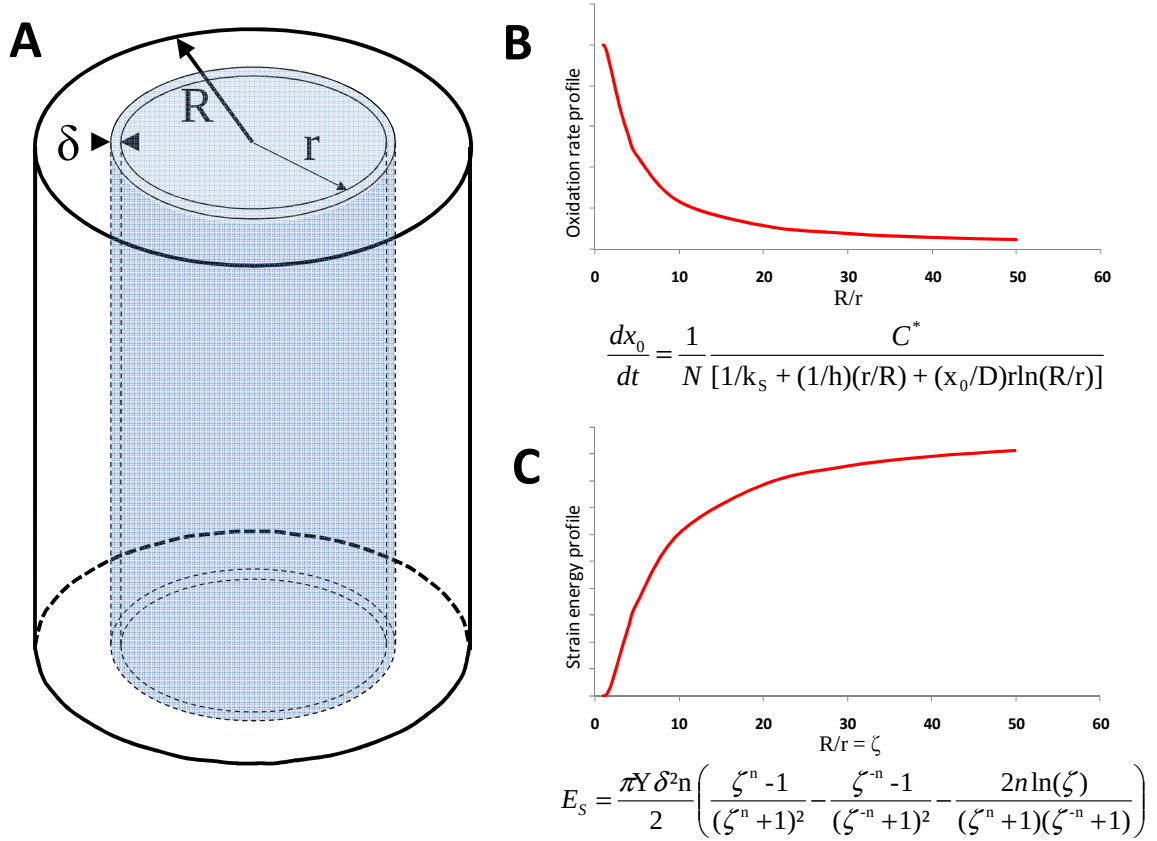


Figure 9. (A) Schematic representation of the oxidation on a SiC nanofiber with a shrinking SiC core. (B) Oxidation rate profile of the SiC-NF as a function of the R/r ratio showing the oxidation rate decrease as the SiC core shrinks. (C) Strain energy profile at the SiO_2/SiC interface as a function of ζ showing the increasing strain within the material as the SiC core shrinks.

Apparently, the two-dimension self-limiting oxidation is governed by the decrease of the oxidant diffusion rate through the SiO_2/Si interface. Such diffusion rate decrease can be explained by the increase of stress through the SiO_2/Si interface due to the two-dimensional non-uniform deformation of the oxide around the starting Si nanowire. These two characteristics of the nanowire oxidation highlight a supplementary limitation to oxidation that occurs compared to a planar (bulk) configuration. It is expected that in the present case, the same self-oxidation inhibition phenomenon operates, preventing further oxidation of the SiC-NFs. However, this self-oxidation inhibition not only operates on the SiC nanofibres but also influences in a large extent the oxidative resistance of the whole SiC composite i.e.

macroscopic host structure. Such phenomenon has never been reported so far in the literature and could present an interesting alternative to improve the oxidative resistance of a macroscopic ceramic material. It is expected that such discovery could allow developing new ceramic composite materials with outstanding oxidative resistance which could find applications in numerous domains going from high performance light-weight ceramic to catalysis where high temperature reactions are required.

The inhibition of the oxidation when SiC-NFs are present can be explained by a self-growth defect inhibition mechanism. In general, it is commonly admitted that oxidation starts from defect sites where steps are present. Indeed, such sites have a high affinity for oxygen adsorption which further proceeds to oxygen incorporation and oxidic phase formation^[42, 43]. It is expected that during the deposition of the CNF growth catalyst, i.e. Ni, the metal particles were preferentially localized on such defect sites due to their higher affinity. As a result, during the growth process, the CNFs grown from the Ni sites filled-up the defect sites. The same phenomenon is expected for the SiC nanofibres formed after the carburization process. This defect site inhibition strongly decreases the number of available sites for oxygen adsorption and results in an improvement of the overall oxidative resistance of the material compared to the macroscopic host structure alone. A representative scheme of this mechanism is described in Figure 10.

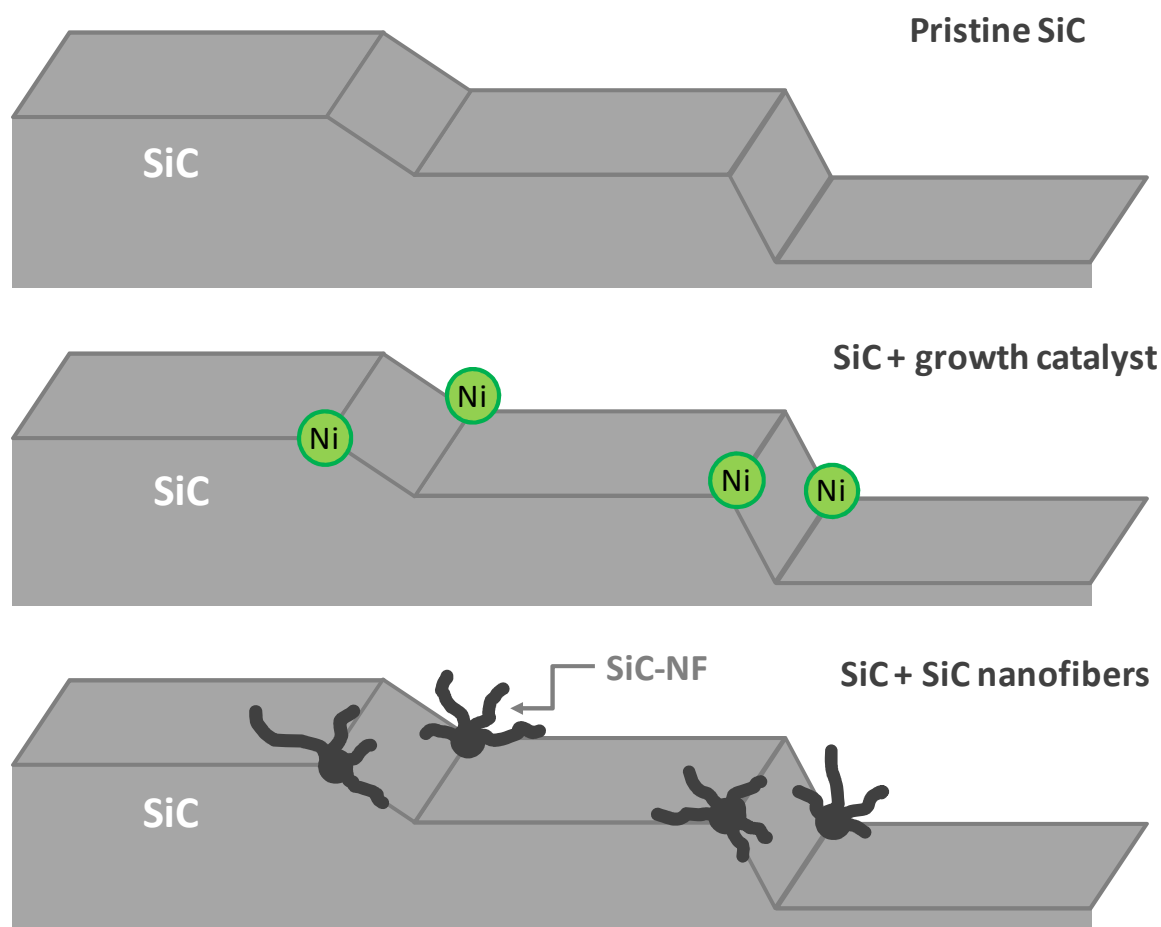


Figure 10. Schematic representation of the defect-site inhibition mechanism. On the pristine SiC, the deposition of an active phase (here, nickel as growth catalyst) is preferentially localised on kinds which are privileged oxygen adsorption sites. After the CNF growth and carburization steps, the formed SiC nanofibers mask the presence of these defect sites, thus preventing further oxidation of the support.

In the field of catalysis, the presence of an active phase also strongly influences the oxidative behavior of the whole catalyst by providing active sites for oxygen dissociation which further increase the oxidation rate of the support. In order to check such phenomenon, the oxidative resistance of the SiC-NF composite was tested in the presence of an oxidative catalyst, i.e. palladium nanoparticles with 0.5 wt.% loading. The results were compared with those obtained on the pristine SiC loaded with the same amount of palladium. The results obtained are presented in Figure 11. The oxidative conditions were kept similar to those employed for the SiC materials without catalyst. According to the results, the presence of palladium slightly

increases the oxidation rate for both catalysts. This relatively small increase of the oxidation rate could be attributed to the relatively high reaction temperature used which induces a strong sintering of the particles, thus leading to a lower oxygen decomposition rate. Again, the observed results confirm the extremely high oxidative resistance of the SiC-NF/SiC composite even with the presence of an oxidative catalyst.

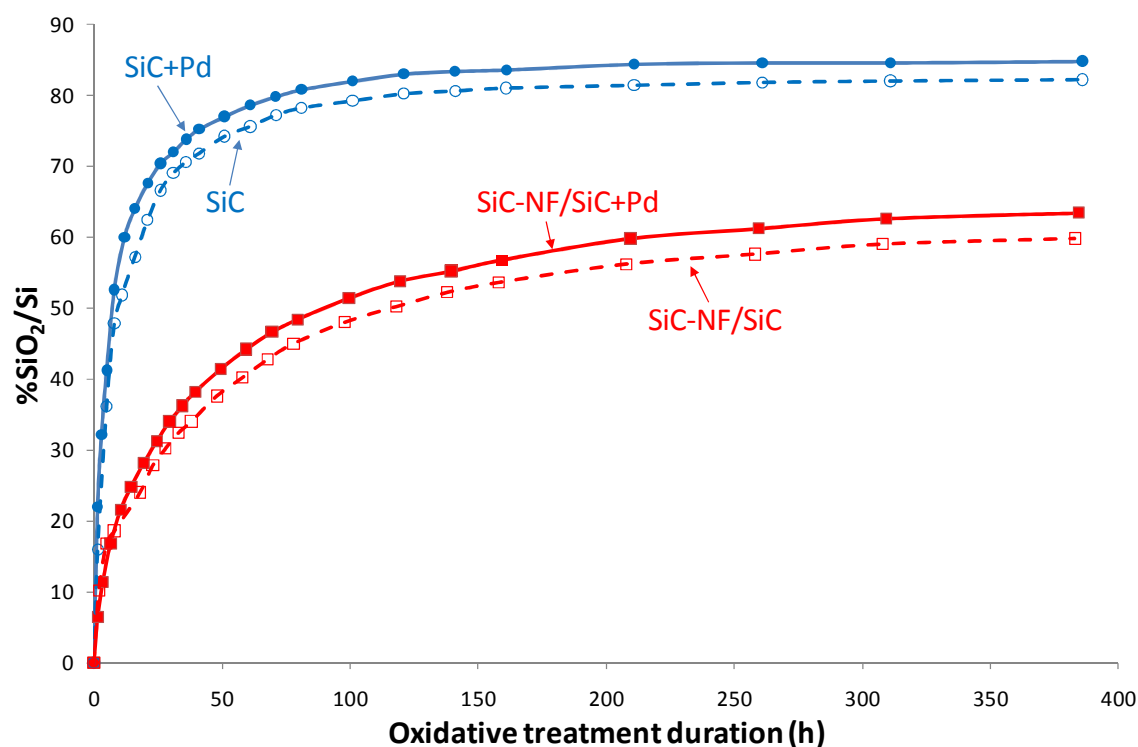


Figure 11. Oxidative behaviour of the SiC and SiC-NF/SiC composite in the presence (full lines) or absence (dotted lines) of 0.5 wt. % of palladium as a function of the oxidation duration.

IV.2.4. Conclusion

In conclusion, we have shown for the first time that the introduction of a network of SiC nanofibres on the macroscopic SiC host structure allows a significant improvement of the oxidative resistance of the overall material, even under relatively harsh conditions. The two-step synthesis, based on the growth of carbon nanofibers on a macroscopic SiC structure that

are further transformed into SiC nanofibers allows to control the nanofibre content in the composite and to retain the initial shape of the fibrous network. The strong increase of the observed oxidative resistance, by almost a factor of two, could be attributed to a defect-site inhibition mechanism. Indeed, it is thought that the preferential growth of SiC-NFs on defect sites will remove the easy oxygen adsorption sites during the oxidation process and thus, improve the overall oxidative resistance of the sample. The composite can be prepared with different size and shape, i.e. extrudates, beads, foams, allowing it to be fully used in different catalytic processes. Such improvement in terms of oxidative resistance could be extremely helpful for subsequent uses of this composite material as catalyst support for reactions carried out at high temperature and under oxidative atmospheres, namely, steam reforming of methane or automotive exhaust reactions. The synthesis gas produced by steam reforming could be used for methanol or Fischer-Tropsch synthesis. The present work has shown how the control of the nanoscopic structure localization can lead to a significant progress in the material composite generation which in turn, can be rapidly exploited in the field of high reaction temperatures where the demand is high. Work is ongoing concerning the use of this new support for the steam reforming of methane (SMR) process and will be presented soon.

Acknowledgements.

The SiCat company is gratefully acknowledged for financial support and for providing SiC samples. Thierry Romero and Pierre Bernhardt (LMSPC) are gratefully acknowledged for performing SEM and XPS experiments. The SEM and TEM experiments were carried out at the facilities of the ICPMS (UMR 7504 CNRS).

References

1. Ledoux, M.J. and C. Pham-Huu, *Silicon carbide: A novel catalyst support for heterogeneous catalysis*. CATTECH, 2001. **5**(4): p. 226-246.
2. Ivanova, S., et al., *Efficient synthesis of dimethyl ether over HZSM-5 supported on medium-surface-area beta-SiC foam*. ChemSusChem, 2008. **1**(10): p. 851-857.
3. Keller, N., C. Pham-Huu, and M.J. Ledoux, *Continuous process for selective oxidation of H₂S over SiC-supported iron catalysts into elemental sulfur above its dewpoint*. Applied Catalysis A: General, 2001. **217**(1-2): p. 205-217.
4. Yu, W., et al., *Heat transfer to a silicon carbide/water nanofluid*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2009. **52**(15-16): p. 3606-3612.
5. Zeng, Z.Y., et al., *Electrochemical investigation on silicon/titanium carbide nanocomposite film anode for Li-ion batteries*. Thin Solid Films, 2009. **517**(17): p. 4767-4771.
6. Zhang, E.L., et al., *Synthesis and photoluminescence property of silicon carbon nanowires synthesized by the thermal evaporation method*. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 2009. **41**(4): p. 655-659.
7. Hou, X. and K. Chou, *Model of oxidation of SiC microparticles at high temperature*. Corrosion Science, 2008. **50**(8): p. 2367-2371.
8. Hou, X., K.C. Chou, and F.S. Li, *A new treatment for kinetics of oxidation of silicon carbide*. Ceramics International, 2009. **35**(2): p. 603-607.
9. Zhu, Y.T., et al., *Kinetics of thermal, passive oxidation of Nicalon fibers*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(3): p. 655-660.
10. Vanhaecke, E., et al., *1D SiC decoration of SiC macroscopic shapes for filtration devices*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(39): p. 4654-4662.
11. Yoshida, K., et al., *Oxidative steam reforming of methane over Ni/ α -Al₂O₃ modified with trace noble metals*. Applied Catalysis A: General, 2009. **358**(2): p. 186-192.
12. Nehari, K., et al., *Influence of band structure on electron ballistic transport in silicon nanowire MOSFET's: An atomistic study*. Solid-State Electronics, 2006. **50**(4): p. 716-721.
13. Zhu, X., et al., *Silicon nanowire NVM cell using high-k dielectric charge storage layer*. Microelectronic Engineering, 2008. **85**(12): p. 2403-2405.

14. Cui, H., C.X. Wang, and G.W. Yang, *Origin of self-limiting oxidation of Si nanowires*. Nano Letters, 2008. **8**(9): p. 2731-2737.
15. Liu, H.I., et al., *Self-limiting oxidation for fabricating sub-5 nm silicon nanowires*. Applied Physics Letters, 1994. **64**(11): p. 1383-1385.
16. Li, Z., et al., *Large-scale synthesis and raman and photoluminescence properties of single crystalline β -SiC nanowires periodically wrapped by amorphous SiO₂ nanospheres*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **113**(1): p. 91-96.
17. Li, Z., et al., *Effects of Fe and Ni on the yield and morphology of the 1D SiC nanostructures prepared by chemical vapor reaction*. Journal of Crystal Growth, 2008. **310**(20): p. 4401-4406.
18. Wei, J., et al., *Large-scale synthesis and photoluminescence properties of hexagonal-shaped SiC nanowires*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **462**(1-2): p. 271-274.
19. Zhao, H., et al., *Silicon carbide nanowires synthesized with phenolic resin and silicon powders*. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 2009. **41**(4): p. 753-756.
20. Edouard, D., et al., *Pressure drop measurements and hydrodynamic model description of SiC foam composites decorated with SiC nanofiber*. Catalysis Today, 2009. **141**(3-4): p. 403-408.
21. Lee, D.B., et al., *Air oxidation of SiC fibers prepared from carbon fibers and SiO vapor*. Metals and Materials International, 2003. **9**(3): p. 299-302.
22. Ledoux, M.J., et al., *New catalytic phenomena on nanostructured (fibers and tubes) catalysts*. Journal of Catalysis, 2003. **216**(1-2): p. 333-342.
23. Nhut, J.M., et al., *Synthesis and catalytic uses of carbon and silicon carbide nanostructures*. Catalysis Today, 2002. **76**(1): p. 11-32.
24. Florea, I., et al., *Selective deposition of palladium nanoparticles inside the bimodal porosity of β -SiC investigated by electron tomography*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(41): p. 17711-17719.
25. Houille, M., et al., *Mechanical enhancement of C/C composites via the formation of a machinable carbon nanofiber interphase*. Carbon, 2008. **46**(1): p. 76-83.
26. Pham-Huu, C., et al., *About the octopus-like growth mechanism of carbon nanofibers over graphite supported nickel catalyst*. Journal of Catalysis, 2006. **240**(2): p. 194-202.

27. Vieira, R., M.J. Ledoux, and C. Pham-Huu, *Synthesis and characterisation of carbon nanofibres with macroscopic shaping formed by catalytic decomposition of C_2H_6/H_2 over nickel catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2004. **274**(1-2): p. 1-8.
28. Jarrah, N., J.G. Van Ommen, and L. Lefferts, *Development of monolith with a carbon-nanofiber-washcoat as a structured catalyst support in liquid phase*. Catalysis Today, 2003. **79-80**: p. 29-33.
29. Jarrah, N.A., et al., *Immobilization of a layer of carbon nanofibres (CNFs) on Ni foam: A new structured catalyst support*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(19): p. 1946-1953.
30. Jarrah, N.A., J.G. van Ommen, and L. Lefferts, *Mechanistic aspects of the formation of carbon-nanofibers on the surface of Ni foam: A new microstructured catalyst support*. Journal of Catalysis, 2006. **239**(2): p. 460-469.
31. Jimenez, V., et al., *Influence of the nature of the metal hydroxide in the porosity development of carbon nanofibers*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **336**(1): p. 226-234.
32. Nhut, J.M., et al., *Carbon composite-based catalysts: New perspectives for low-temperature H_2S removal*. Studies in Surface Science and Catalysis, 2002. **143**: p. 983-991.
33. Wu, R., et al., *Twinned SiC zigzag nanoneedles*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(17): p. 6233-6237.
34. Shen, G., et al., *Synthesis, characterization and field-emission properties of bamboo-like β -SiC nanowires*. Nanotechnology, 2006. **17**(14): p. 3468-3472.
35. Eck, J., et al., *Behavior of SiC at high temperature under helium with low oxygen partial pressure*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(15): p. 2995-3004.
36. Keller, N., et al., *Towards the oxygenated phase coverage rate of β -SiC surface*. Diamond and Related Materials, 2008. **17**(11): p. 1867-1870.
37. Shimoda, K., et al., *Influence of surface structure of SiC nano-sized powder analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy on basic powder characteristics*. Applied Surface Science, 2007. **253**(24): p. 9450-9456.
38. Moene, R., M. Makkee, and J.A. Moulijn, *High surface area silicon carbide as catalyst support characterization and stability*. Applied Catalysis A: General, 1998. **167**(2): p. 321-330.

39. Boutonnet Kizling, M., et al., *Surface oxidation of silicon carbide: quantitative measurement and Rh effect*. Materials Chemistry and Physics, 1992. **30**(4): p. 273-277.
40. Buttner, C.C. and M. Zacharias, *Retarded oxidation of Si nanowires*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(26).
41. Deal, B.E. and A.S. Grove, *General relationship for the thermal oxidation of silicon*. Journal of Applied Physics, 1965. **36**(12): p. 3770-3778.
42. Gavrikov, A., et al., *First-principles-based investigation of kinetic mechanism of SiC(0001) dry oxidation including defect generation and passivation*. Journal of Applied Physics, 2008. **104**(9).
43. Severino, A., et al., *Preferential oxidation of stacking faults in epitaxial off-axis (111) 3C-SiC films*. Appl. Phys. Lett. , 2009. **95**(11): p. 111905.

Chapitre V. Conclusion générale et perspectives

V.1. Conclusion générale

L'industrie nécessitant une optimisation permanente des procédés catalytiques, il est d'un grand intérêt économique d'améliorer le rendement des réactions catalytiques. Pour ce faire, le développement des supports de catalyseurs peut apporter une large contribution à cette recherche d'efficacité. L'objectif de ce travail de thèse a donc consisté à développer des catalyseurs à base de supports de carbone et de carbure de silicium afin d'obtenir des performances supérieures à celles obtenues avec les catalyseurs actuellement utilisés. Les performances des catalyseurs préparés à partir de ces supports sur lesquels on a déposé une phase active d'oxyde de fer Fe_2O_3 sont testées en désulfuration ultime (étape de traitement du gaz naturel). La réaction se déroule selon l'équation suivante : $\text{H}_2\text{S} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ avec formation de SO_2 comme produit indésirable issu de l'oxydation totale. On a également procédé à des caractérisations complémentaires, notamment concernant la résistance à l'oxydation, afin de définir une plus large gamme d'utilisation des supports.

La **première étape de développement** des supports de catalyseur a été consacrée à l'élaboration d'un support macroscopique composé de nanotubes de carbone afin d'améliorer les performances catalytiques fournies par des supports carbonés plus classiques, et de mettre en évidence la pertinence d'introduire un support constitué de nanofilaments de carbone non poreux.

L'étude de l'activité catalytique des catalyseurs a été axée sur la comparaison de la structure des supports avec l'emploi d'un solide microporeux : le charbon actif, d'un feutre de carbone composé de microfilaments, et enfin d'un assemblage de nanotubes de carbone sous forme de papier buvard (bucky paper). Finalement, les nanotubes de carbone avec un très haut rapport d'aspect (20 000) et une mise en forme macroscopique de papier buvard peuvent être employés comme support de catalyseur dans une configuration classique de réacteur lit fixe sans engendrer de problème de perte de charge ou de relargage de matière. Le catalyseur d' α - Fe_2O_3 supporté sur ce papier buvard, qui possède d'excellentes flexibilité et résistance mécanique, fait montre d'une activité catalytique très élevée comparé aux catalyseurs supportés sur charbon actif et feutre de carbone. L'absence de pores en encier permet d'expliquer la forte activité et la sélectivité du catalyseur, et la stabilité dans le temps provient de la forte interaction entre la phase active et le support favorisée par la présence de groupements oxygénés en surface des NTC.

La **deuxième étape de développement** des supports de catalyseur a consisté à caractériser et tester un support de SiC avec de nombreuses qualités physico-chimiques (inertie chimique, conductivité thermique, résistance mécanique) et une porosité constitué de macropores interconnectés. Le SiC peut être utilisé sous différentes formes macroscopiques dans des réacteurs possédant de gros volumes, donc à l'échelle industrielle.

L'étude de cette porosité particulière, contrôlée par la méthode de synthèse à mémoire de forme, a permis de mettre en évidence ses avantages en catalyse par rapport aux supports traditionnels tels que le charbon actif microporeux et l'alumine mésoporeuse (très largement utilisés industriellement à l'heure actuelle). En effet, ce réseau poreux permet d'éviter les problèmes de limitation diffusionnelle rencontrés avec l'alumine, ainsi que les problèmes de ré-adsorption des produits de la réaction comme cela se produit avec le charbon actif. De plus, le catalyseur supporté sur SiC est recyclable, à la fois pour le support de SiC et pour la phase active.

Une **étude complémentaire de résistance à l'oxydation** du support de SiC est présentée afin d'identifier le mode d'oxydation et d'envisager l'utilisation du support de SiC à d'autres réactions catalytiques sous atmosphère oxydante à des températures élevées.

L'utilisation du logiciel Statistica, qui devait permettre de limiter le nombre de manipulations d'oxydation, n'a pas donné pleine satisfaction. Cependant l'étude de la cinétique d'oxydation à 900°C a permis de mettre en évidence un mécanisme de réaction d'oxydation passive qui suit le modèle d'oxydation de type Deal Grove avec en régime linéaire puis parabolique. Grâce à des tests complémentaires à 750°C, on a pu notamment déterminer que l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation est de 255 kJ/mol. Les observations au TEM démontrent que l'oxydation est inhomogène. Toutefois, elles ont permis de faire le lien entre la prise en masse et la variation d'épaisseur de la couche de silice pour des tests effectués à 900°C. De plus, les mesures XPS montrent bien la disparition du carbone de surface et l'augmentation de l'oxygène de surface, du fait de l'oxydation du SiC avec formation puis épaissement de la couche d'oxyde SiO₂. Enfin, la diminution de la surface spécifique et du volume mésoporeux au cours de l'oxydation traduit bien ce processus d'épaississement de la couche d'oxyde qui conduit au bouchage des pores. L'influence de la proportion des gaz réactifs montre que la vitesse d'oxydation augmente fortement avec la concentration d'oxygène et que la quantité de vapeur d'eau n'a pas d'effet notable sur la réaction.

On peut conclure que l'utilisation du SiC en tant que support de catalyseur pour des réactions catalytiques de longue durée sous atmosphère oxydante sera limitée à des températures inférieures à 750°C.

Enfin, **la troisième étape de développement** des supports de catalyseur a permis de synthétiser des composites nano-macro comprenant un support hôte et des nanofilaments obtenus par croissance à la surface du support hôte. En effet, ces composites sont susceptibles de créer une synergie entre le support et les nanofilaments permettant d'obtenir à la fois les avantages du support et également les avantages des nanofilaments.

Dans un premier temps, on a synthétisé des composites $C_{\text{feutre}}/\text{NFC}$. L'étude des paramètres de la réaction que sont : la proportion d'éthane par rapport à l'hydrogène, la vitesse linéaire de gaz dans le réacteur, la température de synthèse, la nature et la taille des particules de catalyseur de croissance, ainsi que la durée de synthèse, a permis d'optimiser la synthèse de NFC déposées à la surface du feutre. La vitesse linéaire de gaz a été fixée à 12 cm.min^{-1} , la température à 680°C et la quantité de catalyseur de nickel à 1 wt.% (sous forme de nanoparticules) afin d'obtenir le meilleur rendement en NFC possible. Les NFC qui ont une morphologie de type "arête de poisson" sont formées par un mécanisme mixte par la base et par extraction. De plus, grâce à l'étude et à l'optimisation des paramètres de synthèse on peut obtenir des composites avec une surface spécifique et une quantité de NFC déterminées, et avec une tenue mécanique largement supérieure au feutre de départ.

Dans un deuxième temps, des composites SiC/NFSiC ont été élaborés à partir de composites SiC/NFC que l'on a ensuite carburés. Ces composites ont été soumis à une large étude d'oxydation qui a révélé une résistance à l'oxydation accrue par rapport au SiC seul.

L'accroissement de la résistance à l'oxydation peut être attribuée à un mécanisme d'auto-inhibition dû à la présence de NFSiC sur des sites de défauts de surface où le nickel s'est déposé avant la croissance des NFC qui ont ensuite été transformées en NFSiC. En effet, les NFSiC dont la résistance est supérieure au SiC massif du fait de leur courbure (morphologie cylindrique) bloquent l'accès de l'oxygène sur ces sites particulièrement sensibles, ce qui améliore la résistance d'ensemble du composite. Le composite peut prendre différentes formes (extrudés, mousses, perles) ce qui le prédispose à être employé pour divers procédés catalytiques, et en particulier pour des réactions menées à haute température sous atmosphère oxydante comme le reformage du méthane.

V.2. Perspectives

Le papier buvard (buckypaper) a prouvé son efficacité pour la réaction d'oxydation catalytique d' H_2S en soufre élémentaire. Pourtant, l'émergence de technique de dopage des NTC laisse présager l'apparition d'une nouvelle génération de nanotubes. Le papier buvard dopé avec des éléments tels que le bore ou l'azote peut ainsi proposer une alternative en tant que support de catalyseur en catalyse hétérogène, en électro-catalyse, ou pour des dispositifs de filtration. En effet, s'il l'on prend l'exemple d'un buckypaper dopé à l'azote, on peut penser que la présence d'atomes d'azote sur la surface des nanotubes de carbones dopés à l'azote (N-NTC) confère un caractère donneuse d'électrons et/ou basique (au sens de Lewis) à cette surface, grâce au doublet non liant de l'azote qui n'est pas engagé dans une liaison covalente avec un atome de carbone. Expérimentalement, le buckypaper de N-NTC donne des résultats intéressants pour l'oxydation catalytique d' H_2S en soufre élémentaire sans avoir besoin de déposer une phase active. On peut imaginer que la présence d'azote sur la surface des N-NTC active l'oxygène en formant des espèces de type O^{2-} nettement plus oxydante. Les résultats seront publiés incessamment.

Concernant l'étude sur la porosité du SiC, il peut être intéressant d'étudier l'influence de la taille des macropores sur la réactivité catalytique d'un catalyseur supporté sur SiC. Des tests d'oxydation catalytique de l' H_2S en soufre élémentaire ont été menés avec deux types d'extrudés de SiC possédant des macroporosités centrées autour de 70 et 400 nm, mais aucune amélioration significative n'a pas été observée en comparaison des extrudés déjà présentés (porosité plutôt centrée autour de 100 nm). Par ailleurs, un troisième type d'extrudés avec une macroporosité centrée autour de 1000 nm a montré des performances inférieures. Cependant, des améliorations demeurent possibles étant donné que la porosité du support peut être particulièrement bien contrôlée.

Des tests catalytiques menés avec le support $\text{C}_{\text{feutre}}/\text{NFC}$ pourraient permettre de mettre en évidence l'amélioration des performances du catalyseur supporté sur le composite par rapport au catalyseur supporté sur le feutre de carbone seul, en s'appuyant également sur des caractérisations telles que la localisation du dépôt de phase active sur les NFC et/ou sur le feutre. Ces composites relativement simples à synthétiser peuvent être employés dans un large domaine d'application grâce à la forte inertie chimique du carbone et donner de bons résultats catalytiques grâce à leur structure non poreuse constituée de filaments à haut rapport d'aspect.

Enfin, la synthèse de composite SiC/NFSiC, qui montrent une résistance accrue à l'oxydation, doit permettre de mettre en œuvre des réactions catalytiques à haute température et sous atmosphère oxydante comme le vapo-reformage du méthane. Le syngas produit pourra ensuite être utilisé pour la synthèse de Fischer-Tropsch afin de produire des hydrocarbures de synthèse.

Annexe

Annexe 1: Liste des travaux et publications

Articles publiés

- 1) “Densification de composites carbonés par SPS : utilisation de nanofibres comme agent liant”

M. Houllé, A. Deneuve, J. Amadou, C. Estournès, M-J. Ledoux, C. Pham-Huu

Matériaux et Techniques 2007, vol 95, p281-287

- 2) “Mechanical enhancement of C/C composites via the formation of a machinable carbon nanofiber interphase”

Matthieu Houllé, Adrien Deneuve, Julien Amadou, Dominique Bégin and Cuong Pham-Huu

Carbon 2008, vol 46, p76-83

- 3) “1D SiC decoration of SiC macroscopic shapes for filtration devices”

Estelle Vanhaecke, Svetlana Ivanova, Adrien Deneuve, Ovidiu Ersen, David Edouard, Gauthier Winé, Patrick Nguyen, Charlotte Pham and Cuong Pham-Huu

Journal of Material Chemistry 2008, vol 18, p4654-4662

- 4) “Selective Deposition of Palladium Nanoparticles inside the Bimodal Porosity of β -SiC Investigated by Electron Tomography”

Ileana Florea, Matthieu Houllé, Ovidiu Ersen, Lucian Roiban, Adrien Deneuve, Izabela

Janowska, Patrick Nguyen, Charlotte Pham and Cuong Pham-Huu

Journal of Physical Chemistry 2009, vol 113, issue 41, p17711-17719

- 5) “Catalytic growth of silicon carbide composite with nanoscopic properties and enhanced oxidative resistance as catalyst support”

Adrien Deneuve, Ileana Florea, Ovidiu Ersen, Patrick Nguyen, Charlotte Pham, Dominique Bégin, David Edouard, Marc-Jacques Ledoux, Cuong Pham-Huu

Applied Catalysis A: General 2010, vol 385, p52-61

Articles en cours de publication

6) “Bucky paper made from vertically-aligned carbon nanotubes as a new catalyst support”

Adrien Deneuve, Kun Wang, Izabela Janowska, Kambiz Chizari, David Edouard, Ovidiu Ersen, Marc-Jacques Ledoux, Cuong Pham-Huu

Applied Catalysis

7) “Use of silicon carbide as a catalyst support with tailored porosity for conversion of H₂S into elemental sulphur: advantages compared to alumina and activated charcoal”

Adrien Deneuve, Patrick N’Guyen, Charlotte Pham^b, Matthieu Houllé, Dominique Bégin, Cuong Pham-Huu

Applied Catalysis

Posters et Communications

1) “Macro-shaping of carbon nanofibers : towards the design of new structured catalysts

supports” Louis B., Pham-Huu C., Amadou J., Houllé M., Dintzer Th., Begin D., I. Janowska, Ledoux M.J., Vieira R., Ziessel R.

Carbocat II St Petersburg (Russie) juil 2006

2) “Elaboration de composites C/C/C renforcés par des nanofibres de carbone”

M. Houllé, A. Deneuve, J. Amadou, D. Bégin, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu

Matériaux 2006, Dijon (France) nov 2006

3) “High strength C/C composite generated by catalytic route”

M. Houllé, J. Amadou, A. Deneuve, D. Bégin, C. Pham-Huu

Europacat VIII Türkü (Finlande) sept 2007

4) “Synthesis of nano-macro SiC/SiC composites”

A. Deneuve, E. Vanhaecke, C. Pham-Huu

Elcass meeting, Bad Aibling (Allemagne) jan 2008

5) “New catalyst design for conversion of H_2S into elemental sulphur : Iron supported on C and SiC”

A. Deneuve, M. Houllé, P. Nguyen, J.-M. Nhut, C. Pham-Huu

Carbocat III, Berlin (Allemagne) nov 2008

6) “Analytical electron tomography of the SiC pore oxidation at the nanoscale”

I. Florea, L. Roiban, A. Deneuve, K. Chirazi, I. Janowska, D. Ihiawakrim, C. Hirlimann, C. Pham-Huu, O. Ersen

E-MRS, Strasbourg (France) juin 2010

Annexe 2: Contribution du doctorant aux publications

II. Publication: Bucky paper with improved mechanical stability made from vertically-aligned carbon nanotubes for desulfurization process

Contribution du doctorant:

- Préparation des catalyseurs
- Caractérisations : adsorption, XPS, MEB, MET
- Tests catalytiques
- Rédaction

Contribution des autres auteurs:

- Synthèse des NTC alignés et du buckypaper
- Caractérisation : Zeta potential
- Rédaction

III.1. Publication: Use of silicon carbide as a catalyst support with tailored porosity for conversion of H₂S into elemental sulphur: advantages compared to alumina and activated charcoal.

Contribution du doctorant:

- Préparation des catalyseurs
- Caractérisations
- Tests catalytiques
- Rédaction

IV.2. Publication : Catalytic growth of silicon carbide composite with nanoscopic properties and enhanced oxidative resistance as catalyst support

Contribution du doctorant:

- Synthèse des composites SiC/NFC, SiC/NFSiC
- Caractérisations : ancrage des nanofilaments, adsorption, XPS, MEB, MET
- Tests d'oxydation
- Rédaction

Contribution des autres auteurs:

- Caractérisation : Tomographie (TEM 3D)
- Rédaction

Annexe 3: "Selective Deposition of Palladium Nanoparticles inside the Bimodal Porosity of β -SiC Investigated by Electron Tomography". Ileana Florea, Matthieu Houlle, Ovidiu Ersen, Lucian Roiban, Adrien Deneuve, Izabela Janowska, Patrick Nguyen, Charlotte Pham, and Cuong Pham-Huu. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol.113, p.17711-17719.

Annexe 4: "1D SiC decoration of SiC macroscopic shapes for filtration devices". Estelle Vanhaecke, Svetlana Ivanova, Adrien Deneuve, Ovidiu Ersen, David Edouard, Gauthier Wine, Patrick Nguyen, Charlotte Pham and Cuong Pham-Huu. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, vol.18, p.4654–4662.

Selective Deposition of Palladium Nanoparticles inside the Bimodal Porosity of β -SiC Investigated by Electron Tomography

Ileana Florea,[†] Matthieu Houllé,^{*,‡} Ovidiu Ersen,^{*,†} Lucian Roiban,[†] Adrien Deneuve,[‡] Izabela Janowska,[‡] Patrick Nguyen,[§] Charlotte Pham,[§] and Cuong Pham-Huu[‡]

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504 du CNRS, Université de Strasbourg, 23, rue du Loess, 67037 Strasbourg Cedex 02, France, Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC), European Laboratory of Catalysis and Surface Science (ELCASS), UMR 7515 du CNRS, ECPM, Université de Strasbourg, 25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 08, France, and SiCat Technical Center (STC), 1, rue du Brotsch, 67700 Otterswiller, France

Received: June 25, 2009; Revised Manuscript Received: August 18, 2009

Silicon carbide (SiC) is a ceramic material that has received intensive consideration during the past decade owing to its attractive properties and the diversity of its applications, ranging from microelectronics to catalysis. In particular, new β -SiC materials with high specific surface area are of great interest to the area of industrial catalysis. The aim of the present article is to report the direct visualization of the porous network of β -SiC in a nanometer range using the ability of electron tomography (ET) but also to determine the precise localization of active phases with respect to the porosity of this support. Focus is set on the use of ET to get more insight about the filling mode during sample preparation and, finally, the dispersion and accessibility of the active phase. Thus, an intensive study of the impact of the impregnation solvents on the active phase localization has also been carried out and selective deposition of the active phase within the porous network of SiC is evidenced. In addition, the catalytic activity and selectivity of the synthesized samples were compared toward the liquid phase hydrogenation of cinnamaldehyde.

Introduction

Silicon carbide (SiC), a ceramic material formed by covalent bonding between Si and C in a face centered cubic structure, with medium specific surface area has received an overincreasing interest in the field of catalysis.^{1–8} The relatively high specific surface area (20–45 m²·g^{−1}) of this support was attributed to the synthesis method which generated a large porosity inside the material, consisting essentially of meso- (4–50 nm) and macropores (>50 nm), respectively.⁹ Such porosity is thought to enhance the diffusion of the reactants and products in and out of the material during catalytic reactions. Up to date, merely only techniques based on the adsorption of specific gases such as nitrogen, argon, helium, or krypton were used to determine the porosity of materials, which gives indirect access to the size distribution of the pores. However, the real connectivity and the shapes of the SiC pores are still lacking, as the most employed characterization techniques are not able to yield direct visualization and analysis of such porosity. Thus, it is of great interest to develop and use techniques which could grant direct access to the in depth porosity of the support on one hand but also to visualize the active phase with respect to this porosity on the other hand. Such results are interesting, as they could allow one to build a direct relationship between the catalytic reactivity and the active phase morphology and localization which is helpful for the catalytic understanding point

of view. Transmission electron microscopy (TEM) has become an essential technique to characterize and obtain thorough data about the microstructure of various nanoscale materials. However, information concerning the spatial distribution of the different components of the material is still missing due to the fact that the TEM technique used in a classical manner gives generally projections of a three-dimensional (3D) structure on a 2D plane. Thus, overlapping and superimposition effects lead to a significant loss of structural and morphological information and such a drawback causes the interpretation of the results to be complex and sometimes ambiguous. In this framework, the 3D-TEM imaging consists in the volume reconstruction of an object from a series of classical TEM projections recorded at different orientations with respect to the electron beam in one of the various TEM modes.^{10,11} The 3D-TEM technique has been introduced into the field of material from the pioneering works of de Jong's group.¹² The interest of this technique in the field of materials is further promoted by the implementation of new experimental modes allowing a reduction of the diffraction contrast (unwanted in tomography), such as the recording of images in the high-angle annular dark field mode (HAADF).¹³ Recently, 3D-TEM has been extensively used to image the localization of metal nanoparticles and magnetic compound nanowires inside the carbon nanotube channel which allow one to have a direct correlation between the synthesis method and the final microstructure of the casted material at the nanometer scale.^{14,15} The results obtained have highlighted the fact that nanowire microstructure, i.e., porosity and particle size, was significantly varied along the wire length which was probably linked with the synthesis conditions, i.e., crystallization in a confinement medium. Such results have not been so far investigated and the access to them allows one to get more

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: matthieu.houllé@ulp.u-strasbg.fr (M.H.); ovidiu.ersen@ipcms.u-strasbg.fr (O.E.).

[†] Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504 du CNRS, Université de Strasbourg.

[‡] Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC), European Laboratory of Catalysis and Surface Science (ELCASS), UMR 7515 du CNRS, ECPM, Université de Strasbourg.

[§] SiCat Technical Center (STC).

insight about the synthesis conditions on the material microstructure and the influence of this later on the downstream application.

The aim of the present article is to report the direct visualization of the porous network of β -SiC in a nanometer range using the ability of TEM tomography but also to determine the precise localization of active phases with respect to the porosity of this support. Focus is set on the use of TEM tomography to get more insight about the filling mode during sample preparation and, finally, the dispersion and accessibility of the active phase. It is noteworthy that such investigation in the common field of catalysis and nanotechnology has scarcely been reported so far in the literature. de Jong and co-workers have reported results on the localization and shape of $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Pd/SiO_2 catalysts using TEM tomography.^{16,17} The corresponding results allow one to get more insight about the localization of the active phase versus the support porosity. However, such investigation has not been carried out with SiC-based support. It is thought that, in the field of catalysis, the access to the active phase distribution within the support porosity network could help in the understanding of the diffusion and deactivation mode which set a basis for developing a new generation of materials and catalysts. Such results also allow one to build a direct relationship between the active phase localization and the catalytic activity and selectivity which could allow the optimization of the catalyst performance.

Experimental Section

Synthesis of the SiC Support. The medium surface area β -SiC support was synthesized by the SiCat company according to a gas–solid reaction involving SiO vapor and solid carbon. The reaction was carried out at relatively low temperature compared to the one usually employed for synthesizing α -SiC (1350 °C instead of 1800 °C). This synthesis method and the relatively low reaction temperature allow obtaining β -SiC with medium to high specific surface area, i.e., $>20 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ instead of $0.1\text{--}1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ for α -SiC.¹⁸ Such a relatively high specific surface area allows deposition of a metallic active phase with reasonable dispersion for further catalytic reactions with improving activity and selectivity as well. The as-synthesized SiC was further calcinated in air at 700 °C for 3 h in order to remove the unreacted carbon inside the solid matrix. During such calcination, a more homogeneous layer of SiO_2 was built up on the ceramic surface which confers to the material a high chemical interaction with the deposited active phase.

Pd/SiC Catalysts for Probing the Active Phase Localization. Palladium impregnation using different solvents was used as a probe test to study the localization of the active phase as a function of the solvent nature and the pore specificity. The Pd/SiC catalyst was obtained by impregnating the support with an aqueous solution of palladium salt ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) using an incipient wetness impregnation method, i.e., pore volume filling. After impregnation, the wet solid was allowed to dry at room temperature for 2 h and oven-dried at 100 °C for 2 h. The solid was further calcinated in air flow ($200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) at 350 °C for 2 h in order to decompose the salt precursor into the oxide phase. The reduction was carried out in flowing hydrogen ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) at 300 °C for 2 h. Two solvents were used for the impregnation, namely, distilled water and ethanol, in order to check the influence of the solvent nature on the active phase localization.

Electron Tomography. The samples studied by electron tomography were prepared according to the following process: the samples were crushed in a mortar into a very fine powder.

The powder was then dispersed in ethanol by an ultrasonic bath for 5 min. After sonication, the solution was dropped on a holey carbon copper grid and the solvent was evaporated at room temperature for a few minutes before introducing it into the microscope chamber. Prior to the acquisition procedure, a drop of a solution containing calibrated gold nanoparticles (5 nm) was deposited on the grid supporting the sample. These gold nanoparticles were used afterward as fiducial markers for the fine alignment of the tilt series before the volume calculation. The acquisition of the tilt series for 3D-TEM analysis was performed in bright-field mode on a JEOL 2100 F microscope using the GATAN acquisition software and a 2048×2048 pixels cooled CCD array detector. It allows varying in an automatic manner the tilt angle step by step, to correct the focus of the image and to keep the object under study within the field of view. The range of the tilt angles was varied from -70 to 70° , with an image recorded every 2° between -30 and 30° and every 1° elsewhere, giving a total of 110 images. The total acquisition time was about 40 min, and no apparent irradiation damage was observed on the specimen at the end of the acquisition. The treatment of the tilt series for preliminary image processing and the reconstruction procedure was performed using the IMOD software from the University of Colorado¹⁹ which uses a weighted-back projection algorithm to compute the volume reconstruction of the specimen. With our acquisition parameters and characteristics of the specimen, the spatial resolution of the reconstruction was estimated to be around 1.5 nm in the directions perpendicular to the electron beam using the relations given in the article from Midgley et al.²⁰ In the parallel direction, the resolution is worsened by a factor of 1.1 due to the limited maximum tilt angle. Generally, we consider that the information limit of 3D analysis is in our case about 2 nm. To model the computed volume, we finally used a segmentation procedure based on the gray-level intensities of the voxels, followed by surface rendering methods. More details on the experimental setup, volume reconstruction, and analysis can be found elsewhere.^{21–23}

Zeta Potential Measurements. The zeta potential measurements and pH titration were carried out on a Nanozetasizer (MALVERN Instruments). The detailed description of the technique can be found elsewhere.²⁴ Each sample was treated in an ultrasonic bath for 20 min before analysis. The sample, in a powder form, was homogeneously dispersed in distilled water, and all measurements were performed at 25 °C. The acid titration was carried out with an aqueous solution of HCl ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), while the basic titration was carried out with an aqueous solution of NaOH ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). The point of zero charge (PZC) for the sample is given by the intersection of the curve with the zeta potential axis.

Powder X-ray Diffraction (XRD). The crystallinity of the as-synthesized β -SiC was characterized by means of XRD. The diffraction patterns were recorded on a D8 Advance apparatus (BRUKER) equipped with an ultrarapid Vantec detector using the Cu K α radiation ($1.54 \text{ \AA}$).

Surface Area and Porosity Measurements. The specific surface area of the support was measured by the BET method using N_2 adsorption at liquid N_2 temperature, while mercury intrusion was used for the determination of the pore size distribution. For the BET measurements, the sample was outgassed at 200 °C for 1 h in order to desorb the impurities or moisture from its surface. The specific surface area was calculated by applying the BET and t-plot methods.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The XPS measurements were performed on a Multilab 2000 (THERMO VG)

spectrometer equipped with Al K α anode ($h\nu = 1486.6$ eV). The C $_{1s}$ peak at 284.2 eV was used to correct the different XPS peaks from charging effects. All of the spectra were decomposed assuming several contributions, each of them having a Doniach–Sunjic shape and a Shirley background subtraction.

Liquid Phase C=C Bond Hydrogenation. The hydrogenation of cinnamaldehyde was performed in a glass reactor at atmospheric pressure and low temperature. A 3 g portion of catalyst was loaded in the reactor filled with 600 mL of purified dioxane and continuously fed with hydrogen. A 20 mL portion of cinnamaldehyde (Fluka) was subsequently added, and the reactor was heated at 80 °C. Samples of the liquid phase were periodically withdrawn from the reactor and analyzed by gas chromatography (VARIAN 3800) on a capillary column (CARBOBOND 50m) coupled with a FID detector. The hydrogen flow was controlled by a mass flow controller (AALBORG) and set at 60 cm 3 /min for the first 8 h and then switched to 100 cm 3 /min for the following 8 h. The catalytic phase was kept at 80 °C and left under magnetic stirring (500 rpm). Dioxane was used as the solvent, as previous studies have shown that it prevented the formation of byproduct in the liquid phase contrary to ethanol or isopropanol.

Results and Discussion

SiC Characteristics. β -SiC was synthesized by a gas–solid reaction involving SiO vapor and solid carbon at a temperature of 1300 °C which is low enough to avoid sintering which consecutively decreases the overall specific surface area of the ceramic sample.^{3,25} The SiC material was crystallized in the face centered cubic system according to the X-ray diffraction (XRD) pattern. It is worth noting that no diffraction peak corresponding to the SiO $_2$ phase has been observed, which indicates that such a phase, if present, was not crystallized enough to be detected by XRD. It is well-known that SiC is not stable in air, in a thermodynamic sense, because it rapidly reacts with oxygen with a negative change in free energy. However, this oxidation was rapidly slowed due to the formation of a SiO $_2$ layer acting as a diffusion barrier, preventing further oxidation of the material up to relatively high temperature (>800 °C).^{26,27}

The surface reactivity, i.e., hydrophilic or hydrophobic character, was probed by means of the zeta potential measurements which allow one to get more insight about the nature of the charge behavior of the solid surface. The zeta measurements were carried out on different SiC samples: the pristine SiC after synthesis and air calcination at 700 °C in order to remove the unreacted carbon, the same after NaOH washing in order to remove the SiO $_2$ layer, and finally the same after high-temperature calcination in air in order to fully oxidize the accessible SiC surface (Figure 1).

According to the zeta potential change as a function of the pH of the solution, a large difference was observed between the SiC-containing oxygen samples, i.e., SiC as synthesized and air calcination at 700 °C and the same after air calcination at 900 °C on one hand, and the same after washing with NaOH on the other hand. On the pristine and oxidized SiC samples, the presence of acidic groups was clearly evidenced, since the zeta potential remains negative over the whole pH scale from pH 2 to pH 12. Deprotonation of the functional groups occurs whenever the sample is in contact with water, thus leaving a negatively charged surface. Such a negatively charged surface significantly interacts with the metal cations of the precursor, leading to a good anchorage and dispersion of the metal precursor phase on the support surface. It has been reported in the literature that the oxidation at elevated temperature, i.e., >800

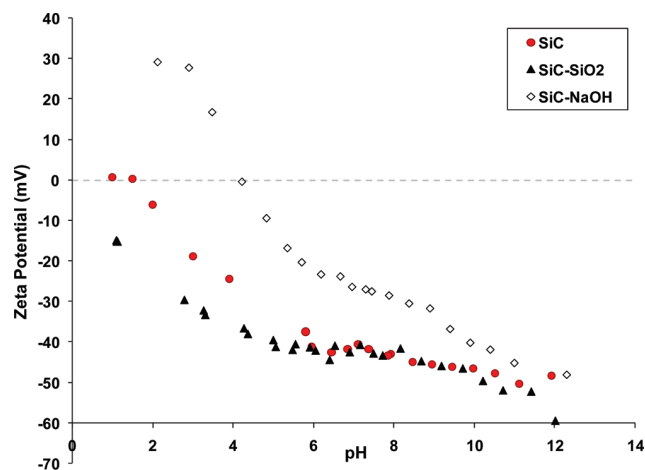


Figure 1. Zeta potential measurements on the different SiC-based materials as a function of the solution pH at room temperature.

°C, enhances the surface hydrophilicity by introducing acidic groups, both Lewis and Brønsted, on the material surface from Si–O–C, Si–O–Si, and different hydroxyl species.^{28,29} In the presence of such adsorption sites, the water molecules tend to form a more and more strongly interacting water monolayer on the oxidized surface. The presence of hydrogen bonds between the oxidized SiC surface (SiO $_2$ and/or SiO $_x$ C $_y$) and the water molecules coordinated in a tetrahedral structure may be responsible for the high stability and wetting of the adsorbed water layer.

On the contrary, a large zeta change is observed on the SiC sample after washing with a solution of NaOH in order to dissolve the oxygen-containing groups on its surface. The PZC is significantly shifted above a pH 4 value. Initially, the PZC of SiC is near pH 1–2 due to the presence of a layer of SiO $_2$ or SiO $_x$ on the SiC surface.^{30,31} However, when the oxide layer was removed from the SiC surface, by NaOH washing, the PZC was shifted to higher pH values, i.e., pH > 4, due to the lowering of the oxygen content on the material surface.³²

The specific surface area of the SiC sample measured by means of the BET method was 18 m 2 ·g $^{-1}$ and consisted only of meso- and macropores, as no trace of micropores was evidenced (corresponding to a pore volume of 0.19 mL·g $^{-1}$). Further investigations by mercury intrusion ended up by a pore size distribution clearly showing the presence of two kinds of pores with diameters centered at 12 and 55 nm, respectively (Figure 2).³³ It is also reported elsewhere that the interaction between the adsorbed nitrogen molecules and the surface sites increases with the hydrophilic character of the surface.³⁴

The XPS Si $_{2p}$ spectrum recorded on the SiC sample after synthesis and air calcination at 700 °C for residual carbon removal is presented in Figure 2 (inset). The Si $_{2p}$ peak located at low binding energy (ca. 101 eV) represents the Si atoms engaged in the SiC compound, whereas the two other Si $_{2p}$ peaks located at higher binding energy were expected to be linked with the SiO $_x$ C $_y$ and SiO $_2$ phases.³⁵ According to the relative intensity of the different Si $_{2p}$ peaks, one can conclude that oxygen-containing Si compounds were present in a large amount on the topmost layer of the SiC material after calcination. Such observation is in agreement with those reported elsewhere on the oxidation state of the SiC surface.³⁶

SiC Support Investigation by 3D-TEM. The 3D TEM was carried out in several zones of the sample in order to get an average overview of the porosity distribution. In Figure 3, traditional 2D TEM micrographs of the ceramic material are

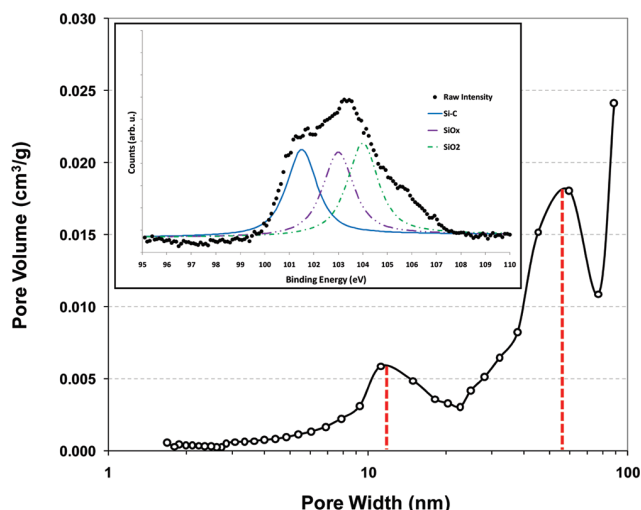


Figure 2. Pore size distribution measured by N₂ adsorption at liquid nitrogen temperature. Inset: XPS Si_{2p} spectrum showing the presence of SiC and two oxygen-containing compounds on the SiC surface, i.e., SiO_xC_y and SiO₂.

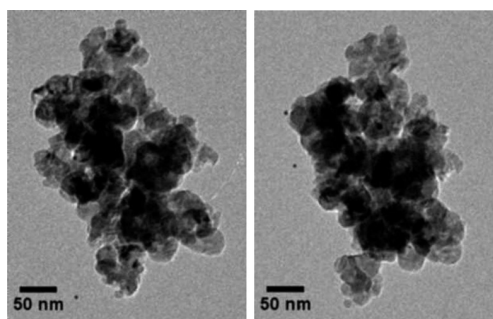


Figure 3. Typical 2D-TEM images of the SiC material from the tilt series used to compute the reconstruction, corresponding to tilt angles of 0 and 20°, respectively. The dark circular spots are 5 nm-sized colloidal gold particles deposited before the acquisition to use as fiducial markers in the alignment process of the tilt series.

presented, showing the presence of several SiC nanoparticles connected to each other with an apparent porosity. Thanks to the ability of the 3D-TEM to achieve a 3D representation of the object under study, thin slices can be extracted from the computed volume at a chosen depth and orientation, thus avoiding superimposition effects. Three representative sections through the reconstructed volume of the sample obtained by 3D TEM are presented in Figure 4. Thus, analyzing the volume slice by slice, it is then possible to unambiguously distinguish the two types of pores with distinct characteristics within the sample: the first porosity consists of a network of interconnected channels between SiC particles with an average diameter of 55 nm (noted as C_{pore}). The second kind of porosity is made of isolated pores located within the ceramic nanoparticles (noted as R_{pore}) and having an ink-bottled shape (single narrow entrance (≈ 12 nm) and wider volume inside). Such a pore was formed from an individual nanoparticle of carbon black employed in the synthesis: during the transformation, the carbon slowly diffused from the inner volume of the particle to the surface to react with Si (SiO) according to a core shrinking model (CSM) transformation.³⁷ Subsequently, the residual carbon inside the nanoparticle was burned out during the decarbonization process (calcination of the material in air at 700 °C), leaving an ink-bottled pore. A modeling of the SiC analyzed sample obtained by selecting from the whole reconstructed volume the parts corresponding to the full material is presented in Figure 5A and

gives a global view of the porosity network in the ceramic material. Figure 5B shows a zoom in this modeling and allows one to better visualize the interconnection between the two porosities as well as the 3D characteristics of the R_{pore} in terms of shapes and entrances. From surface modeling, an overall porosity of $40 \pm 5\%$ has been calculated and the estimated specific surface area belonging to each type of pore was measured by counting the voxels located at the SiC surface and belonging to the two porosities. The contribution of both kinds of pores to the total specific area is more or less similar: the C_{pore} represents about $11 \pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, whereas the R_{pore} accounts for about $8 \pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figure 5C). These results were compared with the global values determined by the BET method, i.e., $18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.³³

Palladium Nanoparticles Localization inside the SiC Catalyst Matrix by 3D-TEM. The localization of the palladium particles, deposited by means of an incipient wetness impregnation method using an aqueous solvent, with respect to the SiC porosity was investigated by the same technique. Figure 6A presents one of the typical 2D-TEM images from the tilt series recorded on a Pd/SiC sample and used to reconstruct its volume. Analyzing some transverse sections through the reconstruction, we observe that the palladium nanoparticles were exclusively localized inside the channel porosity (C_{pore}) of the support and no particles were found inside the ink-bottled pore (R_{pore}). Such selective localization indicates that palladium supported on SiC carrier exhibits an extremely high accessibility compared to other supports where the main porosity is constituted by an ink-bottled pores with high restriction for reactant diffusion in and products diffusion out during the course of the reaction (Figure 6B–D).

From the estimated specific surface area of the different porosities, it is expected that when aqueous solution impregnation is employed about 45% of the available specific surface of the support (in particular the surface of the R_{pore}) is not used to disperse the metal active phase. The high dispersion of the palladium particles on the SiC surface was attributed to the presence of oxygenated groups (thin outside layer of SiO₂–SiO_xC_y) on the support surface which exhibit high interactions with the deposited precursor. Such results are crucial for the downstream catalytic applications, as part of the support surface is lost for the active phase dispersion which, in turn, calls for new impregnation methods in order to use the entire specific surface available for this support. An example of a high-resolution TEM image obtained at the SiC surface is presented in Figure 7A, showing the presence of this outside layer. According to this image, the oxygen containing Si layer is relatively thin, 5 nm, in good agreement with the hypothesis dealing with the presence of a thin protective layer of SiO_x at the surface.³⁸ The oxygenated groups linked with silicon were also analyzed by means of the XPS, and the Si_{2p} spectrum is presented in Figure 7B.

Considering the results above, one can state that the entire porosity of the SiC support was not effectively used due to a partial wetting of the SiC surface or gas displacement by liquid (liquid–gas interface) and only part of it (the open surface proposed by the C_{pore}) was involved in the active phase deposition. Such observation is of extremely high interest in order to design and optimize new support microstructure which could improve metal anchorage and surface availability for subsequent catalytic uses.

The selective deposition of the active phase can be explained by the wetting behavior of the material, involving hydrophobic or hydrophilic surfaces with respect to the impregnating solution. Differences in the oxidation behavior will lead to pores with

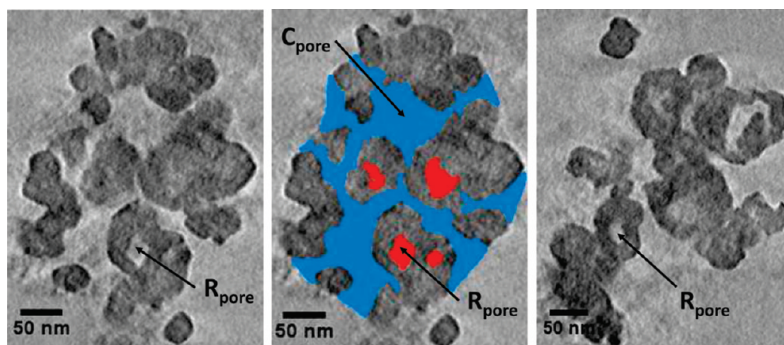


Figure 4. Representative sections through the reconstructed volume of a SiC sample showing the presence of two kinds of pores inside the ceramic sample: C_{pore} (interconnected porosity formed by the channels separating the SiC particles) and R_{pore} (distant pores located within the ceramic nanoparticle with a single and narrow pore entrance).

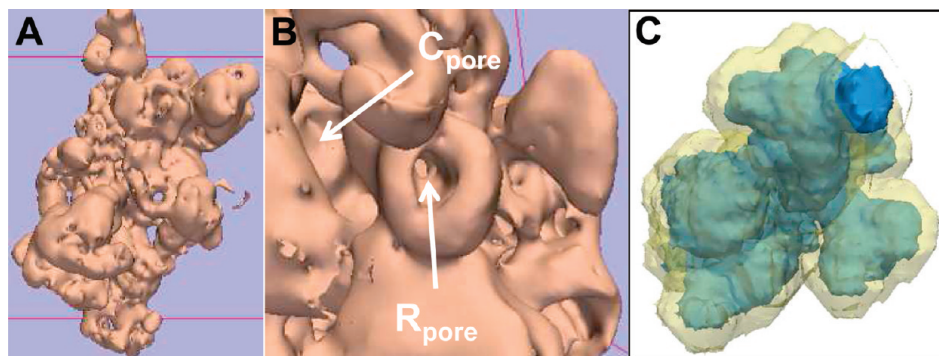


Figure 5. (A) 3D modeling of the SiC ceramic material showing the interconnection between the first pore network with bigger diameter and the second type of pore with a roughly cylindrical shape. (B) Zoom in the SiC 3D modeling allowing a better visualization of a peculiar round-shaped pore (R_{pore}) with a narrow entrance connected to the C_{pore} porosity. (C) Modeling of both R_{pore} and C_{pore} porosities (in blue) inside a SiC sample (in yellow); all of the represented pores are interconnected.

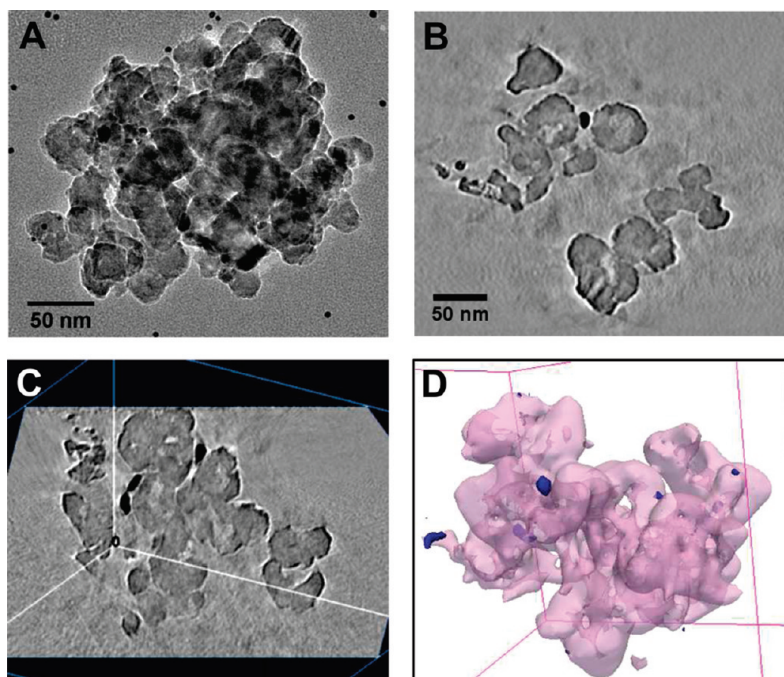


Figure 6. (A) Typical 2D-TEM image of Pd/SiC with palladium nanoparticles deposited through an aqueous solvent. (B, C) Sections through the reconstructed volume of the same sample obtained by electron tomography showing the exclusive localization of the Pd nanoparticles inside the interconnected channel of the support. No trace of palladium has been detected within the R_{pore} with an ink-bottled shape. (D) 3D modeling of the Pd/SiC sample, with the Pd nanoparticles in blue and the SiC matrix in pink.

different surface properties: C_{pore} with high oxygen content and thus with a hydrophilic behavior through the formation of a SiO_2 layer, and R_{pore} with lower oxygen content presenting a

hydrophobic behavior and the presence of an oxycarbide phase SiO_xC_y . The hydrophilicity of a surface is related to its affinity to water through hydrogen bond formation.³⁹ On the other hand,

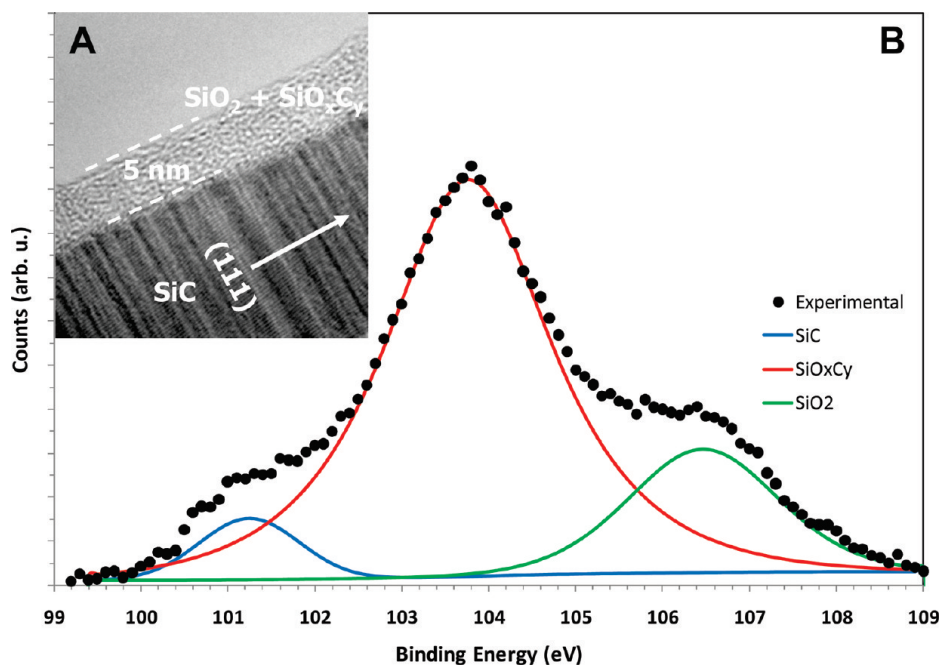


Figure 7. (A) High-resolution TEM micrograph of the SiC topmost surface showing the presence of a thin layer of $\text{SiO}_2\text{--SiO}_x\text{C}_y$ which provides interactions with the deposited active phase salt precursor. (B) XPS Si_{2p} spectrum of the SiC topmost layer showing the presence of SiO_2 and Si_xO_y .

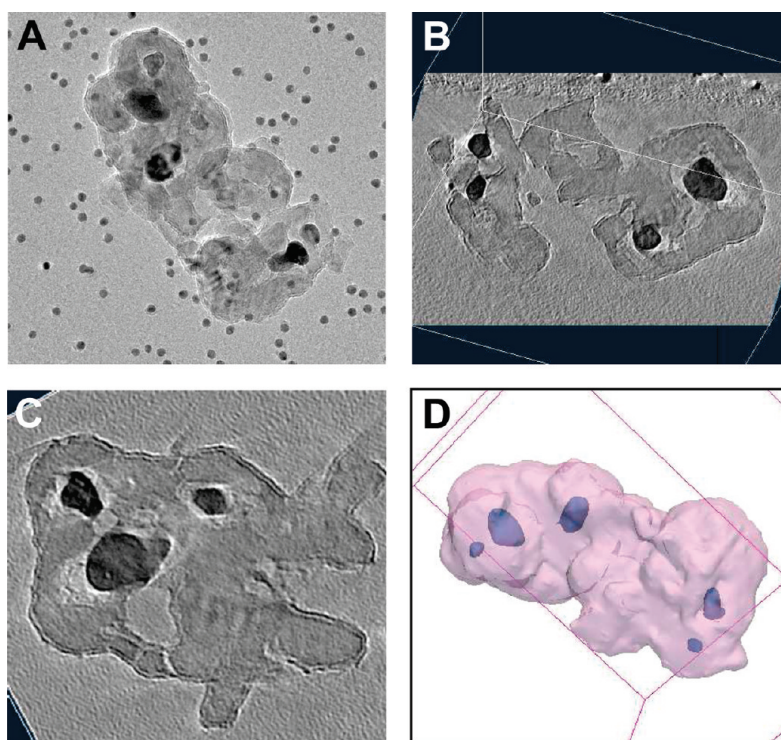


Figure 8. (A) Typical 2D-TEM image used to reconstruct the volume of the first analyzed fragment of Pd/SiC when the impregnation was performed with an ethanol solution following classic thermal treatments. The black dots randomly distributed on the micrograph are calibrated gold beads used for image alignment. (B, C) Representative sections through the reconstruction obtained by electron tomography for the first fragment, showing the preferential localization of the palladium particles within the ink-bottled pores, R_{pore} . (D) 3D modeling of the whole Pd/SiC system, with the Pd nanoparticles in blue (average size 10 nm) and the SiC matrix in pink.

the hydrophobicity is defined as a repulsive force between nonpolar molecules and water.^{40,41} According to such an assumption, one should expect that when aqueous solution is employed the C_{pore} will be wetted in an homogeneous manner while the R_{pore} will remain free of solvent and, thus, lead to a specific localization of the active phase inside the C_{pore} as stated above.

In order to verify the hypothesis advanced above dealing with the difference in the wetting behavior of the two porosities characterized by hydrophobic and hydrophilic surfaces, another catalyst was prepared using ethanol instead of water as the solvent. Such a method using two different solvents was successfully employed to deposit nickel nanoparticles inside the channel and on the outer surface of carbon nanotubes based on

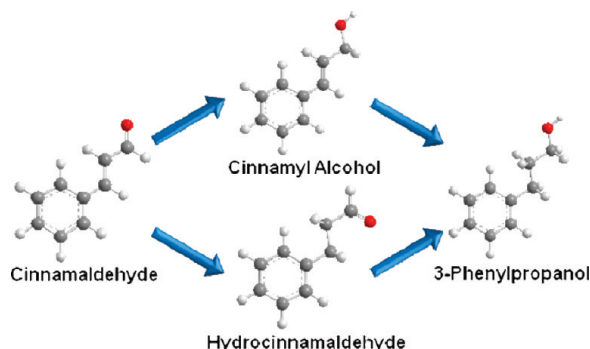


Figure 9. Reaction pathway of cinnamaldehyde (CAL) leading to the formation of hydrocinnamaldehyde (HCAL) and cinnamyl alcohol (COL) by partial hydrogenation or to the fully hydrogenated molecule 3-phenylpropanol (PP) in the case of primary product readsorption.

the surface facility wetting. Owing to the lower surface tension of the ethanol solvent ($22 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ compared to $73 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ for water), the whole surface, hydrophilic and hydrophobic, of the SiC will be wetted. In this case, one should expect to find palladium particles randomly dispersed onto the two kinds of pores of the support. Analyzing the reconstructions obtained by electron tomography in the same way of the previous sample, the palladium deposition with ethanol solution leads to the formation of palladium particles inside the ink-bottled pore R_{pore} (Figure 8). Some particles are sometimes also found in the C_{pore} , in agreement with the order of penetration of the ethanol solution in the porous network, first in the C_{pore} and then in the R_{pore} . Moreover, the palladium particles (in the R_{pore}) formed by impregnation of the SiC support with ethanol exhibits a bigger size compared to those obtained with an aqueous solution, i.e., $>10 \text{ nm}$ versus 5 nm . Taking into account the hydrophobic character of the internal surface of the R_{pore} , an Ostwald ripening process will be favored due to the low interactions between the palladium particles and the support surface and lead to the formation of larger palladium particles. On the contrary, smaller particles are observed inside the C_{pore} channel compared to larger palladium particles on the R_{pore} surface. The strong interactions between the active phase and the hydrophilic surface of the

support, due to the presence of the oxygenated groups, are suggested to explain the high metal particle dispersion on the C_{pore} surface.

Liquid Phase C=C Bond Hydrogenation. The different localization of the palladium active phase with respect to the dual porosity of the SiC support could have a non-negligible effect on the final catalytic activity of the catalyst regarding diffusion phenomena, especially when the reaction is carried out in a liquid phase. The Pd/SiC catalysts, impregnated with water and ethanol solvents, were tested in the liquid-phase C=C bond hydrogenation of cinnamaldehyde. Depending on the rate of hydrogenation and diffusion out of the products from the active sites, different products can be obtained according to the reaction pathway presented in Figure 9.

Palladium catalyst is well-known to catalyze first the C=C bond hydrogenation, leading to the formation of hydrocinnamaldehyde (HCAL), whereas consecutive reaction by primary product readsorption leads to the formation of the totally hydrogenated product, phenyl-propanol (PP). Previous results obtained under similar reaction conditions on the Pd supported on a high specific surface area activated charcoal have shown that due to the high rate of readsorption the selectivity toward the primary hydrogenated product (HCAL) was relatively low. The results obtained as a function of time on stream are presented in Figure 10. The C=C bond hydrogenation activity obtained on the Pd/SiC catalyst in an extrudate shape, noted SiC_EtOH (R_{pore} deposition with relatively big particles), was relatively high along with a complete selectivity toward the PP product approaching 99%. Similar results have already been reported on the Pd supported on carbon nanotube or nanofiber supports.^{42–44} Moreover, this result is in good agreement with previously reported results concerning big particles of active phase localized on nonpolar surfaces,⁴⁵ which is the case in the R_{pore} system where the oxycarbide phase is predominant. On the other hand, on the SiC_H₂O catalyst (C_{pore} deposition with small Pd particles), both the C=C bond hydrogenation activity and selectivity were lower, indicating that active site accessibility and/or products desorption were lowered in this case. Such results were attributed to the adsorption properties of the CAL molecule on the palladium sites which led to a simultaneous

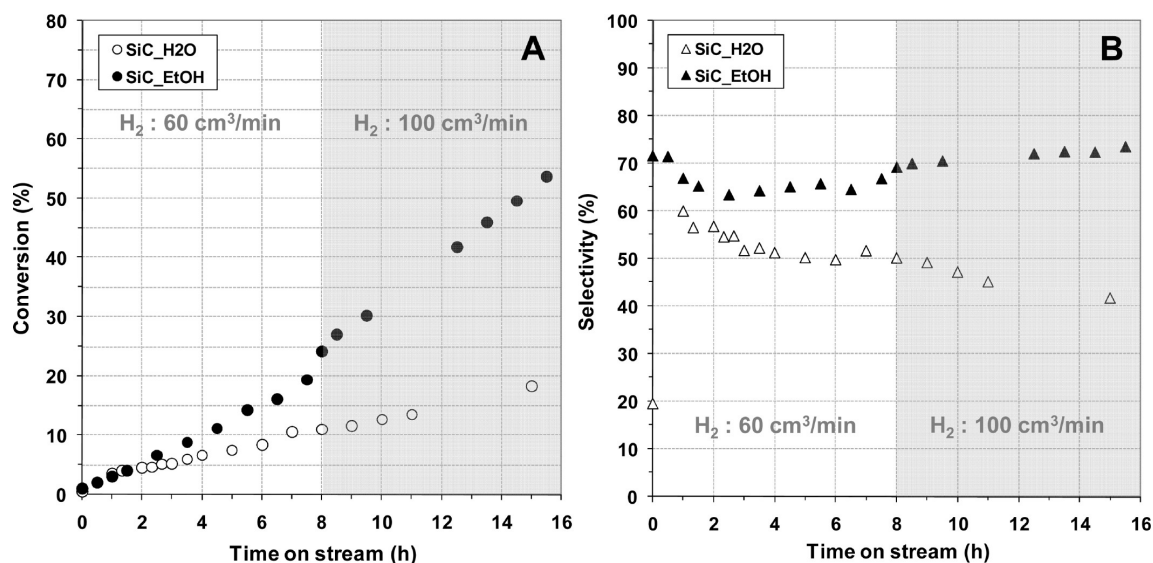


Figure 10. (A) Conversion vs time on stream for both SiC_H₂O and SiC_EtOH catalysts. The catalyst prepared by impregnation with ethanol exhibits a better activity than the one made with water only. (B) Selectivity in hydrocinnamaldehyde vs time on stream for both catalysts. The selectivity SiC_EtOH remains quite stable even after the change in hydrogen flow, whereas the SiC_H₂O shows a constant drop even at higher hydrogen flow.

hydrogenation of both the C=C and C=O bonds, leading to the formation of the PP product. Again, these results are in line with those previously reported concerning small particles on polar surfaces.⁴⁵

The results obtained on the hydrogenation of cinnamaldehyde corroborate the hypothesis of having two porosities C_{pore} and R_{pore} with different surface chemistries. The C_{pore} is thought to be more oxygen-rich owing to a more oxidized state (presence of a higher proportion of SiO_2), while the R_{pore} porosity might be made of a larger amount of oxycarbide phase SiO_xC_y due to the lower accessibility of oxygen during the calcination process.

Conclusions

TEM tomography was successfully employed to investigate the spatial distribution and connection of the porous network of the medium surface area β -SiC synthesized through the gas–solid reaction. The results clearly show the presence of two kinds of pores within the SiC matrix: one was formed by an interconnected network with an average diameter of 55 nm, while the second was made of ink-bottled pores with a narrow entrance (<15 nm). A palladium active phase deposited through an incipient wetness impregnation method using water as the solvent leads to an exclusive localization of palladium nanoparticles within the interconnected channel, and no trace of palladium has been detected within the ink-bottled pores. When water is replaced by a lower surface tension solvent (ethanol), the wetting seems to be enhanced and, thus, leads to a deposition of palladium nanoparticles preferentially inside the ink-like bottled pores. However, due to the low interaction between the hydrophobic surface and the salt precursor, higher palladium particles were obtained, i.e., >10 nm instead of 5 nm for those prepared by aqueous impregnation on more hydrophilic pores. The obtained results underline once again the uniqueness of the electron tomography when relevant information on the morphology, internal structure, or spatial distribution of a nanometer scale material are required. In the field of catalysis, such information is of extremely high interest in order to optimize the selective distribution and the accessibility of the active phase with respect to support microstructure. Work is in progress to check the oxidative behavior of the C_{pore} and R_{pore} during air calcination by using a combination of 3D-TEM and energy filtered TEM (EFTEM) techniques in order to verify the different hypothesis advanced above regarding the SiC pore surface oxidation state. Finally, the catalytic C=C bond hydrogenation carried out on both types of catalyst evidences the influence of the active phase localization on both the catalytic activity and C=C bond hydrogenation selectivity.

Acknowledgment. The authors would like to thank SiCat for financial support of the present work and for supplying the support samples. TEM and TEM tomography were carried out at the Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS, UMR 7504 of the CNRS). M.H. would like to thank the French Research Ministry for his Ph.D. grant during his stay at the LMSPC.

Supporting Information Available: Two movies are available: the first corresponding to a rotation around the rendered SiC object only and the second corresponding to a rotation around the Pd/SiC system. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

(1) Lednor, P. W. Synthesis, stability, and catalytic properties of high surface area silicon oxynitride and silicon carbide. *Catal. Today* **1992**, *15*, 243–261.

(2) Fino, D.; Saracco, G.; Specchia, V. Development of a catalytic trap for diesel particulate removal. *Ind. Ceram.* **2002**, *22*, 37–43.

(3) Ledoux, M. J.; Hantzer, S.; Pham-Huu, C.; Guille, J.; Desaneaux M.-P. New synthesis and uses of high-specific-surface SiC as a catalytic support that is chemically inert and has high thermal resistance. *J. Catal.* **1988**, *114*, 176–185.

(4) Ledoux, M. J.; Pham-Huu, C. Silicon carbide: A novel catalyst support for heterogeneous catalysis. *CATTECH* **2001**, *5*, 226–246.

(5) Nguyen, P.; Edouard, D.; Nhut, J. M.; Ledoux, M. J.; Pham, C.; Pham-Huu, C. High thermal conductive β -SiC for selective oxidation of H_2S : A new support for exothermal reactions. *Appl. Catal., B* **2007**, *76*, 300–310.

(6) Vanhaecke, E.; Ivanova, S.; Deneuve, A.; Ersen, O.; Edouard, D.; Wine, G.; Nguyen, P.; Pham, C.; Pham-Huu, C. 1D SiC decoration of SiC macroscopic shapes for filtration devices. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4654–4662.

(7) Keller, N.; Pham-Huu, C.; Estournès, C.; Ledoux, M. J. Low temperature use of SiC-supported NiS₂-based catalysts for selective H₂S oxidation: Role of SiC surface heterogeneity and nature of the active phase. *Appl. Catal., A* **2002**, *234*, 191–205.

(8) Moene, R.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. Novel application of catalysis in the synthesis of catalysts. *Catal. Lett.* **1995**, *34*, 285–291.

(9) Savin-Poncet, S.; Ledoux, M. J.; Pham-Huu, C.; Bousquet, J.; Madani, B. 2005, PCT WO 2005/073345.

(10) Ziese, U.; de Jong, K. P.; Koster, A. J. Electron tomography: a tool for 3D structural probing of heterogeneous catalysts at the nanometer scale. *Appl. Catal., A* **2004**, *260*, 71–74.

(11) Weyland, M.; Midgley, P. A. Electron tomography. *Mater. Today* **2004**, *7*, 32–40.

(12) de Jong, K. P.; Koster, A. J. Three-dimensional electron microscopy of mesoporous materials - Recent strides towards spatial imaging at the nanometer scale. *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 776–780.

(13) Midgley, P. A.; Weyland, M.; Thomas, J. M.; Johnson, B. F. G. Z-Contrast tomography: a technique in three-dimensional nanostructural analysis based on Rutherford scattering. *Chem. Commun.* **2001**, *90*, 7–908.

(14) Ersen, O.; Bégin, S.; Houllé, M.; Amadou, J.; Janowska, I.; Grenèche, J. M.; Crucifix, C.; Pham-Huu, C. Microstructural investigation of magnetic CoFe_2O_4 nanowires inside carbon nanotubes by electron tomography. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1033–1040.

(15) Ersen, O.; Werckmann, J.; Houllé, M.; Ledoux, M. J.; Pham-Huu, C. 3D electron microscopy study of metal particles inside multiwalled carbon nanotubes. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1898–1907.

(16) Gommès, C. J.; de Jong, K.; Pirard, J.-P.; Blacher, S. Assessment of the 3D localization of metallic nanoparticles in Pd/SiO₂ cogelled catalysts by electron tomography. *Langmuir* **2005**, *21*, 12378–12385.

(17) de Jong, K. P.; van den Oetelaar, L. C. A.; Vogt, E. T. C.; Eijssbouts, S.; Koster, A. J.; Friedrich, H.; de Jongh, P. E. High-resolution electron tomography study of an industrial Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ hydrotreating catalyst. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10209–10212.

(18) Rodríguez-Reinoso, F.; Narciso, J. Synthesis of SiC and Si₃N₄: An overview. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 209–211.

(19) Mastrorade, D. N. Dual-axis tomography: An approach with alignment methods that preserve resolution. *J. Struct. Biol.* **1997**, *120*, 343–352.

(20) Midgley, P. A.; Weyland, M. 3D electron microscopy in the physical sciences: The development of Z-contrast and EFTEM tomography. *Ultramicroscopy* **2003**, *96*, 413–431.

(21) Möbus, G.; Doole, R. C.; Inkson, B. J. Spectroscopic electron tomography. *Ultramicroscopy* **2003**, *96*, 433–451.

(22) Ersen, O.; Hirlimann, C.; Drillon, M.; Werckmann, J.; Tihay, F.; Pham-Huu, C.; Crucifix, C.; Schultz, P. 3D-TEM characterization of nanometric objects. *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 1088–1098.

(23) Midgley, P. A.; Dunin-Borkowski, R. E. Electron tomography and holography in materials science. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 271–280.

(24) Hunter, R. J. *Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications*; Academic Press: London, 1981.

(25) Ledoux, M. J.; Hantzer, S.; Pham-Huu, C.; Guille, J.; Dubots, D. U.S. Patent 4.914.070, 1990.

(26) Keller, N.; Pham-Huu, C.; Ledoux, M. J.; Estournès, C.; Ehret, G. Preparation and characterization of SiC microtubes. *Appl. Catal., A* **1999**, *187*, 255–268.

(27) Keller, N.; Pham-Huu, C.; Roy, S.; Ledoux, M. J.; Estournès, C.; Guille, J. Influence of the preparation conditions on the synthesis of high surface area SiC for use as a heterogeneous catalyst support. *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 3189–3202.

(28) Elder, P.; Krstic, V. D. Effect of surface area on densification of β -SiC powders below 2000°C. *J. Mater. Sci. Lett.* **1989**, *8*, 941–943.

(29) Hase, T.; Lin, B. W.; Iseki, T.; Suzuki, H. Shrinkage of β -SiC powder treated with a mixed acid of HF and HNO₃. *J. Mater. Sci. Lett.* **1986**, *5*, 69–70.

- (30) O'Sullivan, D.; Poorteman, M.; Descamps, P.; Cambier, F.; Leriche, A.; Thierry, B. Optimisation of alumina-silicon carbide dispersions and the fabrication of nanocomposite ceramic materials. *Key Eng. Mater.* **1995**, 99/100, 247–256.
- (31) Sun, J.; Gao, L. Dispersing SiC powder and improving its rheological behaviour. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, 21, 2447–2451.
- (32) Cerovic, L. S.; Milonjic, S. K.; Todorovic, M. B.; Trtanj, M. I.; Pogozev, Y. S.; Blagoveschenskii, Y.; Levashov, E. A. Point of zero charge of different carbides. *Colloids Surf., A* **2007**, 297, 1–6.
- (33) Shi, Y. F.; Meng, Y.; Chen, D. H.; Cheng, S. J.; Chen, P.; Yang, H. F.; Wan, Y.; Zhao, D. Y. Highly ordered mesoporous silicon carbide ceramics with large surface areas and high stability. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 561–567.
- (34) Guerfi, K.; Lagerge, S.; Meziani, M. J.; Nedellec, Y.; Chauveteau, G. Influence of the oxidation on the surface properties of silicon carbide. *Thermochim. Acta* **2005**, 434, 140–149.
- (35) Binner, J.; Zhang, Y. Characterization of silicon carbide and silicon powders by XPS and zeta potential measurement. *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, 20, 123–126.
- (36) Shimoda, K.; Park, J. S.; Hinoki, T.; Kohyama, A. Influence of surface structure of SiC nano-sized powder analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy on basic powder characteristics. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 9450–9456.
- (37) Moene R. Ph.D. dissertation, University of Delft, 1995.
- (38) Benaissa, M.; Werckmann, J.; Hutchison, J. L.; Peschiera, E.; Guille, J.; Ledoux, M. J. High-resolution transmission electron microscopy study on SiC grown from SiO and C*: crystal growth and structural characterization. *J. Cryst. Growth* **1993**, 131, 5–12.
- (39) Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*; Wiley: New-York, 1976.
- (40) Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*; Academic Press: London, 1985.
- (41) Tanford, C. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*; Wiley: New York, 1973.
- (42) Amadou, J.; Chizari, K.; Houllé, M.; Janowska, I.; Ersen, O.; Bégin, D.; Pham-Huu, C. N-doped carbon nanotubes for liquid-phase C=C bond hydrogenation. *Catal. Today* **2008**, 138, 62–68.
- (43) Tessonnier, J.-P.; Pesant, L.; Ehret, G.; Ledoux, M. J.; Pham-Huu, C. Pd nanoparticles introduced inside multi-walled carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde. *Appl. Catal., A* **2005**, 288, 203–210.
- (44) Toebes, M. L.; Prinsloo, F. F.; Bitter, J. H.; Van Dillen, A. J.; De Jong, K. P. Influence of oxygen-containing surface groups on the activity and selectivity of carbon nanofiber-supported ruthenium catalysts in the hydrogenation of cinnamaldehyde. *J. Catal.* **2003**, 214, 78–87.
- (45) Plomp, A. J.; Vuori, H.; Krause, A. O. I.; de Jong, K. P.; Bitter, J. H. Particle size effects for carbon nanofiber supported platinum and ruthenium catalysts for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Appl. Catal., A* **2008**, 351, 9–15.

JP905968N

1D SiC decoration of SiC macroscopic shapes for filtration devices†

Estelle Vanhaecke,^a Svetlana Ivanova,^a Adrien Deneuve,^a Ovidiu Ersen,^b David Edouard,^a Gauthier Winé,^a Patrick Nguyen,^c Charlotte Pham^c and Cuong Pham-Huu^{*a}

Received 22nd April 2008, Accepted 4th July 2008

First published as an Advance Article on the web 22nd August 2008

DOI: 10.1039/b806785f

The synthesis of a hierarchical support, constituted of a network of SiC nanofibers deposited on a SiC foam host resulting in a ceramic material with a controlled macroscopic shape and associated high specific surface area superior to $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, has been reported for the first time. The new composite combines the nanoscopic properties of the SiC nanofibers' network and controlled macroscopic shape and open porosity, typical of a SiC foam structure. The introduction of the nanostructures onto the host material allows a dramatic increase in the effective surface area which is extremely useful for the chosen field of application. This new type of material has been efficiently employed as a diesel particulate filter at high space velocity and without a detrimental pressure drop. In addition, the combination of such a hierarchical structure with high thermal conductivity could give rise to unexpected results in the field of heterogeneous catalysis where the mass and heat transport limitations still need to be improved.

Introduction

The past decade has witnessed growing scientific interest in the synthesis and use of carbon nanotubes for numerous potential applications which are the basis of the nanotechnology field.^{1–5} In order to meet the potential applications which carbon nanomaterials are expected to fulfil, the problems of handling and structuring of these materials should be overcome. Indeed, carbon nanomaterials, *i.e.* nanotubes and nanofibers, are fluffy materials with an extremely high specific volume which render difficult their handling and transport. In addition, the nanoscopic shaping of these materials renders them unusable for fixed-bed catalytic processes due to the important pressure drop across the bed length. The macroscopic shaping of carbon nanotubes and/or carbon nanofibers has recently been reported by several groups in the literature in order to make these materials as competitive as the traditional supports for conventional chemical processes.^{6–12} Another drawback of using carbon nanomaterials in catalytic processes is their high sensitivity to oxidation, and thus the catalytic applications are mainly confined to reductive atmospheres or to low temperature ranges in oxidative atmospheres in order to reduce the support loss by oxidation. Indeed, carbon nanofibers or nanotubes start to oxidize in air at temperatures above 500°C and a significant loss of the material should be expected by surface or bulk combustion with a direct consequence of deteriorating catalyst body and

activity. In addition, the presence of the active phase containing noble metals could significantly decrease the temperature of the support combustion which finally leads to loss of the catalytic performance. Therefore, it is of interest to find new composite materials with nanoscopic properties along with macroscopic shaping and high oxidative resistance in order to improve the materials' catalytic performance at high temperatures and oxidative atmospheres. The oxidative resistance of the support could also allow the oxidative regeneration of the catalyst, *i.e.* against coke poisoning, without problems encountered with the loss of support by surface combustion.

High thermal conductivity, high resistance towards oxidation, high mechanical strength and chemical inertness, properties required for use as heterogeneous catalyst supports, are exhibited by silicon carbide (SiC), and allow it to be a promising candidate to replace conventional industrial supports for several catalytic reactions.^{13,14} The main drawback of SiC, synthesized by conventional high temperature processes, namely the very low specific surface area, *i.e.* close to $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, was overcome by the considerable attention focused on new preparative methods, allowing higher specific surface area SiC to be obtained in an industrial-like scale.^{15–18} Today, the main catalytic research has been devoted to the use of silicon carbide in a macroscopic and traditional shape and size, *i.e.* extrudates, beads or foam, whereas the use of silicon carbide of a nanoscopic size is still scarce despite some recent scientific efforts devoted to the synthesis of SiC nanotubes, nanofibers and nanocables.^{19–23}

It is noteworthy that all the methods reported up to now were devoted to the synthesis of nanoscopic SiC and no attention has been focused on the macroscopic shaping of these materials. Such an approach was very similar to that which happened with carbon nanotubes a decade ago. This renders them unusable for conventional applications, especially in catalysis, where the need for macroscopic shaping is increased. Indeed, as far as the literature results are concerned almost no studies dealing with the synthesis and use of nanostructured SiC composite with

^aLaboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, UMR 7515 du CNRS, Université Louis Pasteur, European Laboratory of Catalysis and Surface Sciences (ELCASS), 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France. E-mail: cuong.lcmc@ecpm.u-strasbg.fr; Fax: (+) 33 3 90 24 26 74; Tel: (+) 33 3 90 24 26 76

^bIPCMS—Groupe Surfaces et Interfaces, 23, rue du Loess, BP 43 F-67034 Strasbourg, France

^cSiCAT SA, 1 rue du Broetsch, 67700 Otterswiller, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Support; characterisation; and diesel particulate filtration. See DOI: 10.1039/b806785f

macroscopic shaping has been reported. It is thought that SiC nanomaterials with high external surface areas, *i.e.* nanoscopic structures, and open porosity (absence of ink-bottled pores) could lead to new performance as structure bed catalysts by providing a higher accessibility of the reactants to the active sites and also to a high rate of product evacuation owing to the low diffusional distance.

Nowadays the eminent example of catalytic support used in the industry is a packed bed (spherical particles, extrudates and powder). However, packed beds induce important pressure drops at high flow, due to the low porosity (in the range 0.3–0.6). These problems encountered with conventional packings (spherical particles, extrudates, powder) could be overcome by using so called structured bed catalysts, *i.e.* foams, monoliths or even only coatings.²⁴ Amongst these different structured catalysts, solid foam represents the most appropriate material due to its open porosity, up to 95%.²⁵ This new foam material has a highly permeable porous structure with high porosity (0.6–0.95), which enables a considerable reduction of the pressure drop even at high gaseous space velocity. Moreover these porous structures present a high effective contact surface (m^{-1}) along with a relatively high specific surface area (*ca.* $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) between the fluid and solid phases. Nowadays the ceramic-based (Al_2O_3 , cordierite, SiC *etc.*) and metal based (aluminum, copper *etc.*) cellular foams are widely used in a large range of applications, especially employed in thermal applications.²⁶ Foam structures have also received more and more scientific and industrial interest as catalyst supports during the past decade, especially in catalytic processes which are limited by mass or heat transfer.^{27,28} Thus, the main reasons why reticulated foams are so attractive in the catalysis field is their high effectiveness in heat and mass transfer properties, and a low pressure drop (large open porosity) combined with high specific surface area. However, foam structures have a relatively low surface interaction for performing good anchorage and dispersion of the active phase. In the case of this study, SiC foam presents a medium surface area [specific surface ($10\text{--}20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)] due to a natural wash-coat layer of SiO_2 and SiO_xC_y phases (but low compared to classical packing, *i.e.* extrudates). In this context, the addition of the nanometric size SiC nanorods or nanofibers presented in this work could significantly increase the surface interaction for subsequent better active phase dispersion while keeping the same hydrodynamic properties leading to more homogeneous mass and heat transfers with a low pressure drop. In addition, the nanometric size of the SiC nanorods or nanofibers could significantly decrease the mass transfer limitation which could modify in a great manner the overall activity and selectivity of the reaction when used in a fixed-bed reactor.

The aim of this study is to report for the first time the synthesis of SiC nanofibers with controlled macroscopic shape for several downstream applications including the catalysis and filtration domains. The as-synthesized SiC-based composite was characterised by several techniques including powder X-ray diffraction (XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), pressure drop measurements and ^{29}Si MAS-NMR. The ability of the material to be used as an efficient filter in diesel particulate filtration, and especially for nanoparticle filtration, was also evaluated and presented.

Results and discussion

SiC composite synthesis

The SiC nanofibers supported on the macroscopic SiC host structure, *i.e.* foam, composite were synthesized in two steps: firstly a network of carbon nanofibers (CNFs) was grown on the SiC host structure by a catalytic CVD method and then the resulting CNFs/SiC composite was subsequently carburized with SiO vapour to form the final ceramic composite.

The SiC was obtained according to the gas–solid reaction^{13,14,18} with an average pore (window) size of $1900 \mu\text{m}$. The ceramic material was impregnated with an aqueous solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ with the theoretical loading set to 1 wt%. The solid was oven dried at 100°C for 2 h and calcined in air at 350°C for 2 h. The reduction was carried out *in situ* in flowing hydrogen at 400°C for 2 h. After the reduction the hydrogen flow was replaced by a mixture of $\text{C}_2\text{H}_6\text{--H}_2$ (60/40 ml per minute) and the reaction temperature was increased from 400 to 680°C (heating rate of $20^\circ\text{C min}^{-1}$).⁸ After synthesis over 4 h the reactor was cooled down to room temperature under the reactants' mixture. Before discharging, the reactor was flushed with helium flow for 30 min. The CNFs' yield was around 10 g of CNFs per g of Ni per hour at a synthesis temperature of 680°C .

SiC nanofibers were synthesized by the reaction between the CNFs with the SiO vapours under an argon atmosphere at 1300°C for 4 h in an electrical oven. The C-to-SiC transformation was accompanied by a consecutive release of CO which was actively flushed out from the reaction zone by argon flow, and thus shifting the reaction equilibrium towards the formation of SiC.¹³ The relatively low synthesis temperature allows the conservation of the composite specific surface area unlike the high temperature synthesis where only very low specific surface area, *i.e.* 0.1 to $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, α -SiC is obtained. After synthesis the composite was calcined in air at 600°C for 2 h in order to remove the residual carbon from the matrix.

XRD and surface area characterisations

The efficiency of the carburization process and the crystallinity of the obtained materials were characterised by XRD as presented in Fig. 1. The residual carbon was further burned off by calcination in air at 700°C for 2 h (heating rate of 5°C min^{-1}). According to the XRD results the SiC is crystallised in a face centered cubic structure (fcc), β phase. However, some diffraction lines corresponding to the hexagonal phase were also observed. These diffraction lines were attributed to the presence of stacking faults along the growth axis (111), which induce a periodical hexagonal structure inside the material.^{6,7} The stacking faults can be clearly visualised by the high resolution TEM micrograph of the material as presented in Fig. 5B.

The formation of the CNFs on the SiC foam surface induces a significant increase in the specific surface area of the pristine SiC host material from 10 to $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. This significant improvement after the carbon nanofibers' deposition was directly attributed to the increase in the external surface area of the carbon material which provides an increase in the number of adsorption sites and thus leading to the surface area enhancement.^{29,30} During the carburization process a slight decrease of the specific surface area was observed, 50 instead of $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,

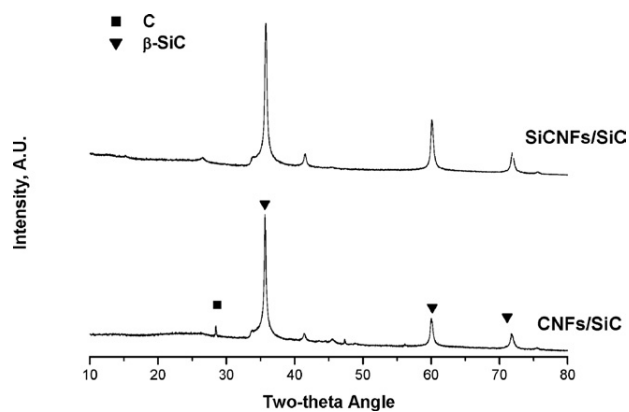


Fig. 1 XRD patterns of the CNFs/SiC foam and the same sample after carburization at 1250 °C. The residual carbon in the composite was removed by calcination at 700 °C in air for 2 h (heating rate of 5 °C min⁻¹).

which could be assigned to surface diffusion problems at high temperature and to the phenomenon of so called thickening of the SiC-based composite due to the presence of secondary synthesis reactions. The surface area loss by surface diffusion phenomena could be attributed to surface reorganisation at lower energy levels by filling or by collapsing of the pores. Similar results were reported by Elder and Krstic³¹ and Hase *et al.*³² in which it was observed that SiC started to sinter, by surface diffusion, at a temperature far lower than the theoretical sintering temperature. However, the sintering process was proportional to the surface energy of the material. The surface energy increases as the specific surface area of the material increases which is in a good agreement with the material processed in the present work. The thickening of the SiC nanofibers compared to the pristine carbon nanofibers could also originate from the specific surface area loss.

SEM morphology investigation

SEM micrographs of the CNFs/SiC foam composite are presented in Fig. 2A and show the presence of highly entangled carbon nanofiber structures with extremely high aspect ratios forming a dense web-like network on the surface of the SiC host structure. The as-synthesized fibers are well dispersed on the

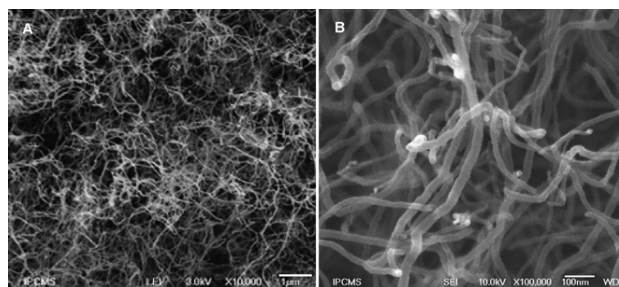


Fig. 2 (A, B) SEM micrographs with different magnifications showing the relative regular diameter of the as-synthesized carbon nanofibers. The CNFs have an average diameter centered between 30 to 50 nm and lengths of several tenths of micrometers.

outer surface of the host matrix which confirms the high dispersion of the growth catalyst and high gaseous accessibility. It is noteworthy that the carbon nanofibers were strongly anchored on the ceramic macroscopic host structure as no weight loss was observed after sonication of the composite over 30 min. The high mechanical anchorage of the carbon nanofibers on the ceramic host structure could be explained by the nature of the fibers and their growth mechanism, *i.e.* an octopus-like growth process, which allows part of the formed carbon nanofibers to penetrate the host structure, and thus yielding a strong anchorage of the nanoscopic structure on the surface of the macroscopic support.

The as-synthesized CNFs/SiC foam composite was further carburized according to the gas–solid reaction,^{13,14,33} for more details see the ESI†. Before carburization the sample was studied by TEM in order to ensure the nickel catalyst particles removal by means of acidic treatment. Statistical TEM analysis reveals that most of the CNFs growth Ni catalyst (1 wt%) was removed by the acidic treatment. However, some remaining nickel-based particles can be observed but they are completely encapsulated by the graphene layers during the cooling step of the synthesis and are no longer accessible for the further treatment steps. It is also noteworthy that during the carburization process the remaining Ni particles underwent transformations with SiO vapour and formed the NiSi₂ phase with no catalytic activity.

SEM micrographs of the SiC-NFs/SiC foam composite are presented in Fig. 3 with different magnifications. The low magnification SEM micrograph shows the complete conservation of the nanofibers' morphology when going from C to SiC. It could be underlined here the enormous advantage of the synthesis method for the hierarchical composite structure preservation with morphology conservation.

The high magnification SEM micrograph indicates that the SiC nanofibers were formed by a stacking of several SiC nanoparticles, with an average size of 50 to 70 nm along the fiber axis. The average diameter of the SiC nanowires is slightly increased when compared to the starting CNFs, *i.e.* 30–50 nm. Such an observation could be attributed to an epitaxial post-growth on the pristine surface of the SiC nanowires according to the following chemical reaction:

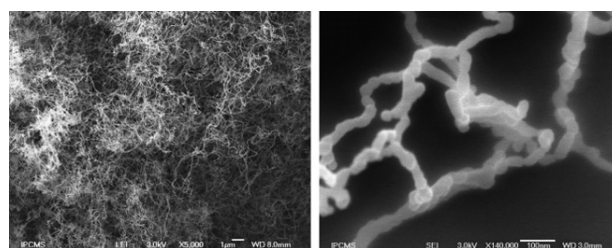


Fig. 3 SEM micrographs with different magnifications of the SiC-NFs/SiC foam composite synthesized by a gas–solid reaction between SiO vapours and CNFs at 1350 °C. The high magnification SEM micrograph indicates the presence of SiC nanoparticles stacked one on another along the fiber axis.

Similar observations have been already reported by Hu *et al.*³⁴ during the gas–solid reaction between the multi-walled carbon nanotubes and SiO vapour.

TEM characterisation

The TEM micrograph (Fig. 4A) of the as-synthesized CNFs indicates the formation of carbon nanofibers with a fish-bone microstructure and graphene planes very well graphitized and oriented with an angle of 75° along the fiber axis. However the existence of carbon nanofibers with bigger diameters, *i.e.* >40 nm, and graphene planes with less ordered structures could be observed (Fig. 4B). A thin layer of amorphous carbon is also formed on the surface of the nanofiber. Such amorphous carbon layers were expected to be created during the cooling step of the synthesis. Indeed, during the cooling step, the residual temperature was still high enough to decompose the gaseous hydrocarbon to atomic carbon but not high enough to allow the precipitation of ordered carbon structures. Similar results have already been reported by Ermakova *et al.*³⁵ during the synthesis of carbon nanotubes on the iron-based catalyst.

The microstructure of the SiC material was observed using a high resolution TEM technique and the corresponding images are presented in Fig. 5. The TEM study allows the determination

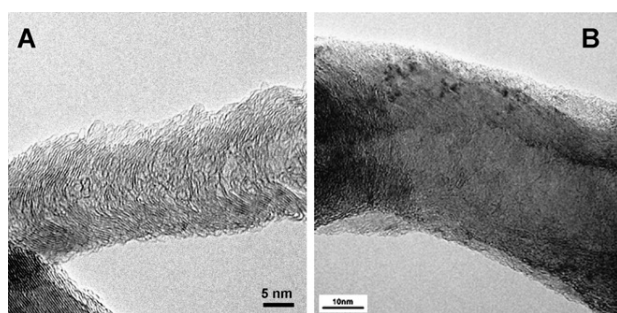


Fig. 4 (A,B) TEM micrographs of the carbon nanofibers formed on the macroscopic SiC host structure before further carburization. The high resolution SEM micrograph provides evidence of the fish-bone microstructure of the carbon nanofiber with prismatic planes exposure.

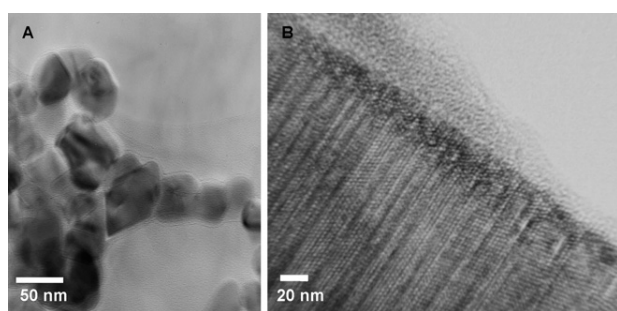


Fig. 5 (A) Low magnification TEM image of SiC nanofibers formed by stacked SiC nanoparticles. Statistical TEM observations reveal the slight increase of the average diameter of the nanofiber from C-to-SiC. (B) High resolution TEM image of the SiC nanofiber showing the presence of a high stacking faults density along the (111) growth axis which is responsible for the diffraction lines corresponding to the side hexagonal phase in the material.

of the microstructure relationship between the starting CNFs and the final β -SiC material. The TEM observations clearly indicate the modification of the CNFs microstructure after carburization. However the morphology, *i.e.* nanofibers' shape, remained similar in accordance with the SEM observations. Low magnification TEM micrographs show a similar microstructure between the starting CNFs and the final SiC, in the form of nanowires with curvature and highly entangled each others. However, at high resolution a large difference can be observed between the two materials. The relatively clean microstructure of the starting CNFs was no longer observed and the SiC nanofibers consisted of stacked SiC nanoparticles, *i.e.* nanochain structure, with an average diameter of around 50 nm (Fig. 5A). The formation of the SiC nanochains was expected to proceed in two steps. In the first step of the carburization process the SiC nanowires were formed by gas–solid reaction between the SiO vapour and the carbon nanofibers. As the reaction advances, an additional gas–gas growth of SiC onto these primary nanowires takes place and leads to the formation of a new superstructure, *i.e.* bead structure. Along the reaction the beads become bigger and bigger and, finally, lead to the formation of a SiC nanochain structure with high stacking faults along the (111) growth direction (Fig. 5B). Similar two-step growth mechanisms have been suggested by Wei *et al.*³⁶ and Hao *et al.*³⁷ to explain the formation of SiC nanochains with a periodically beaded superstructure. However a different morphology of the SiC, *i.e.* periodical beads instead of nanochains, in this work has been observed compared to the reported works^{36,37} and could be explained principally by the difference in the synthesis conditions.

It is significant to mention that along with the SiC nanochains some SiC nanowires were also observed in the composite (Fig. 6A). High resolution TEM observations clearly show the right orientation of the SiC planes along the (111) direction (Fig. 6B).

The vapour–liquid–solid (VLS) mechanism³⁸ cannot be taken into account in the present work in which, if such a mechanism is operating, one should expect to find a solid catalyst on the top of the whisker. TEM observations carried out on different samples have not shown evidence of such a solid on the top of the SiC-based material. A work published previously has shown that the SiC formation was limited by the SiO concentration in the reaction medium.³⁹ The observed mechanism belongs to the shrinking core model (SCM) which has been developed by Hurst *et al.*⁴⁰ and by Falconer and Schwartz⁴¹ for oxide materials reduction. When such a mechanism is followed, the reactive surface at the beginning of the reaction offers higher surface area

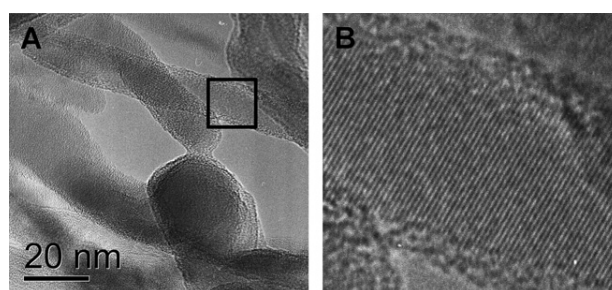


Fig. 6 (A, B) High resolution TEM images of the SiC nanofibers.

and then, continuously shrinks with the progressive coverage of carbon nanofibers by SiC, thus limiting the diffusion of SiO and CO in and out of the material.

It is noteworthy that the as-synthesized SiC nanobeads do not exhibit an empty porosity at the center observed for the traditional SiC material. This could be explained by the fact that the SiC nanobeads are formed by slowly shrinking the bear central porosity to yield the bulk material. Such shrinkage could be partly responsible as well for the loss of the specific surface area after the carburization process.

The high resolution TEM image also gives evidence of the presence of a large number of stacking faults along the growth axis [111] of the SiC. The preferential growth of SiC along the [111] direction is due to the lowest surface energy of the (111) plane. The structure of SiC is based on the stacking of close packed layers of silicon and carbon atoms along the [111] or [0001] direction utilizing corner-sharing SiC tetrahedra resulting in a regular 3-layer repeat sequence ABCABC... The stacking sequences sometimes may break the periodicities, resulting in stacking faults. SiC generally contains stacking faults along the [111] direction. The high number of stacking faults observed in our sample was attributed to the low synthesis temperature which favours the misalignment sequence along the growth axis.^{6,7}

The TEM micrograph also reveals that the SiC nanofibers were constituted of several SiC nanoparticles with different crystalline orientations. All the different orientations within the SiC nanofibers were attributed to the simultaneous formation of several nucleus sites during the carburization process leading to the generation of polycrystalline SiC nanoparticles. TEM observation indicates that the surface of the SiC nanofibers was covered by a thin amorphous layer at *ca.* 2–3 nm (Fig. 5B). This amorphous layer was expected to be formed when the sample comes into contact with air according to the high sensitivity of the SiC surface to oxygen even at room temperature. XPS analysis reveals that this amorphous phase was constituted of a mixture of SiO₂ and SiO_xC_y. The oxygen-containing layer will play a role in natural wash-coating during the deposition of the catalytically active phase onto the ceramic surface.¹⁸ Indeed, it has been observed that the catalytic active phase, *i.e.* metal, oxide or sulfide, deposited on SiC surface exhibits a relatively high degree of dispersion even despite of the chemical inertness of the ceramic support.¹⁴ Such a high dispersion was attributed to the existence of peculiar metal–support interactions which led to the formation of discrete nanoparticles on the support surface despite the chemical inertness of the support.

Pressure drop experiments

Pressure drop is a very important parameter for the characterisation of catalytic supports employed in industrial applications. In fact the knowledge of the pressure drop induced by the support is essential for successful design and high performance of the industrial systems, especially in the case of high space velocity applications where the pressure drop problem could be detrimental to the safety and performance of the operating unit. The introduction of the nanoscopic material into the macroscopic host matrix generally will develop a pressure drop due to the open space narrowing through the composite. From this point of

Table 1 Influence of the support morphology on the composite characteristics, BET surface area and the effective surface area

Characteristics of support	SiC extrudates	SiC foam	SiC foam with 5% SiCNFs	SiC foam with 39% SiCNFs
Cell diameter		1900 μm	1900 μm	1900 μm
Apparent mass, ρ_{app}	770 g l^{-1}	103 g l^{-1}	107.5 g l^{-1}	169 g l^{-1}
Open porosity, ε	0.38	0.94	0.937	0.902
Strut diameter or equivalent strut diameter	3 mm	157 μm	161 μm	211 μm
Specific surface area, $a_{\text{c,g}}$	1461 m^{-1}	1530 m^{-1}	1560 m^{-1}	1852 m^{-1}
Specific surface interaction, BET	34 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	10 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	19 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	50 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

view the measurements of the pressure drop with and without the nanofibers are necessary and will be studied and discussed below.

The experimental setup used has already been presented in a previous work.⁴² The reactor (I.D. = 25.4 mm) was packed with 3 mm SiC extrudates particles or SiC foam with or without nanofibers to have a total bed height of 4 cm (see Table 1 for the main characteristics of each bed). The facility is maintained in a hermetic regime to prevent any gas leaks. The single-phase (air flow) pressure drop is measured across the whole packed bed section with differential pressure sensors and the results are presented in Fig. 7.

The results show that in the case of extrudate beds, the pressure drop is important at low space velocities and becomes even larger when the gas velocity increases. At high gas velocities, for example 3 m s^{-1} , the pressure drop was near $1 \times 10^4 \text{ Pa m}^{-1}$ for the foam, whereas it was 9 times higher for the extrudate beds. Richardson *et al.*⁴³ have observed similar results and quote a factor of 10 between the pressure drop of the foam type supports and spherical particle fixed-beds. When the SiC

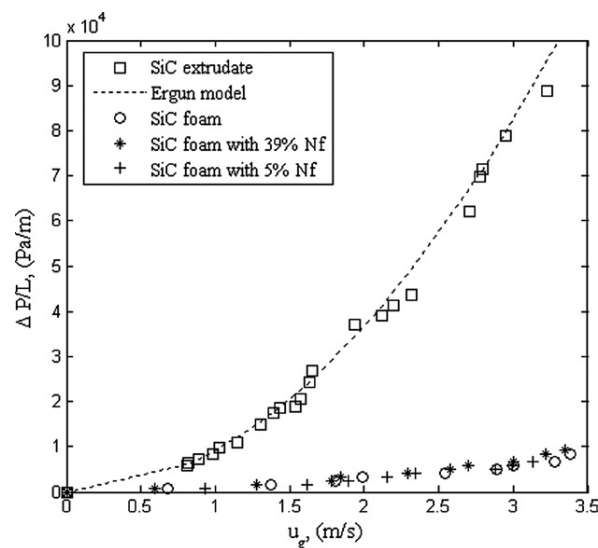


Fig. 7 Pressure drop as a function of linear gas space velocity of the bare SiC foam, extrudates and the SiC-NFs/SiC foam composites with different amounts of nanofibers.

nanofibers are applied the specific surface area increases but the pressure drop remains unchanged. This result clearly shows that even with a high effective specific surface area (value derived from the BET measurements shown in Table 1), the pressure drop through the SiC-NFs/SiC foams is lower than that observed for the packed bed of extrudates. This result confirms the preliminary statement that the nanofibers supported on foam host structure are good candidates for use as a supports in catalytic applications with short contact times (*i.e.* high reactant flows).

The introduction of the nanoscopic properties onto the macroscopic host matrix hardly influences the pressure drop, as shown in Fig. 7. To explain this phenomenon, the pressure drop on the SiC-NFs/SiC foam composite has been estimated by the cubic cell model developed previously in the laboratory⁴² which gives a good agreement between estimated pressure drops and experimental data. In the pressure drop simulations, cell diameter is constant and only foam apparent density and, as a consequence, porosity change. As seen from Table 1, the porosity hardly decreases with the nanofibers' deposition. The calculated equivalent strut diameter increases and, as estimated by Ergun's equation, only a low enhancement of the pressure drop is induced.

To clarify the influence of the nanofibers' deposition on the bare strut diameter microscopic observations have been carried out. The SEM image (Fig. 3) shows a complete coverage of the SiC foam surface by a dense web network constituted of entangled SiC nanofibers. Thus for modeling the pressure drop (Fig. 8) on foam covered by nanofibers, it is sufficient as a first approximation to consider that the nanofibers are homogeneously distributed and increase the apparent strut diameter.

As seen from the figure the approach is well adapted to the experimental data and permits a better future process design only with simple knowledge of the apparent density (and thus porosity) to estimate the pressure drop.

The most important conclusion that comes out from this pressure drop study is that the introduction of SiC nanofibers

allows a significant improvement in the overall BET specific surface area and effective surface area of the solid without introducing an additional pressure drop which could be detrimental for the low contact time reactions.

Mechanical anchorage

Another important characteristic of the present ceramic composite is the mechanical stability and the degree of anchorage of the nanofibers on the host matrix. The dust formation during preparation and especially application is an important factor that should be taken into account as such phenomenon could give rise to material loss with time on stream and as a consequence, the loss of the overall efficiency of the system.

The mechanical anchorage of the nanofibers on the SiC foam surface was checked by submitting the sample to a sonication treatment for 30 min in an ethanolic solution. According to the results no SiC nanofiber loss was observed after the sonication treatment demonstrating the high mechanical anchorage of the carbon nanofibers on the SiC foam host structure. Previous results have shown that the carbon nanofibers were formed *via* an octopus-like growth mechanism from a single nickel catalyst particle.⁴⁴ It is expected that part of carbon nanofibers are deeply infiltrated in the SiC matrix, and thus lead to stronger anchorage of the nanomaterial network to the SiC host structure. As a confirmation of this hypothesis the synthesis duration has been increased resulting in a higher number of carbon nanofibers. At higher carbon nanofibers numbers the macroscopic ceramic host structure is made fragile and results in complete destruction of the shape at the end of the synthesis. The shape destruction is attributed to the deep penetration of the formed carbon nanofibers, which leads to the dislocation of the macroscopic structure and, as a consequence, the loss of this later by grain boundary breaking. Similar results have already been reported by other authors in the literature where carbon nanofiber formation could lead to the destruction of a reactor walls.⁴⁵

Oxidative resistance improvement by C-to-SiC transformation

The oxidative resistance is an important drawback for carbon-based materials which needs to be improved or solved in order to allow the effective use of these composite materials in an aggressive environments, *i.e.* high temperature and oxidative atmospheres. The improvement of the oxidative resistance of the material when going from CNFs/SiC to SiC-NFs/SiC (C-to-SiC) was studied by Temperature-Programmed Oxidation (TPO)[†] and the results are presented in Fig. 9A. The C-to-SiC transformation allows a significant increase in the oxidation temperature from 550 to 700 °C. SiC is well known to possess a higher oxidative resistance compared to carbon-based materials and starts to oxidize at 700 °C. In addition, during the oxidation SiC also develops a oxidized surface layer which protects it against further oxidation. Indeed, the first layers of SiO₂ formed on the SiC surface play a role of diffusion barrier and thus, prevents or slows the oxygen diffusion into the ceramic bulk matrix according to the core shrinking model.⁴⁶ From these results, one should note that despite the very similar specific surface, the final nano-macro shaped ceramic composite is far more resistant to oxidative treatment which renders it an interesting

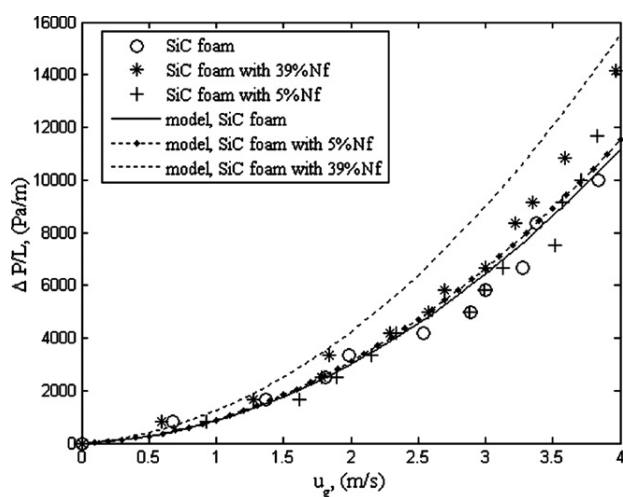


Fig. 8 Experimental data and simulated pressure drop results comparing the starting SiC foam and the SiC-NFs/SiC foam composite as a function of linear space velocity.

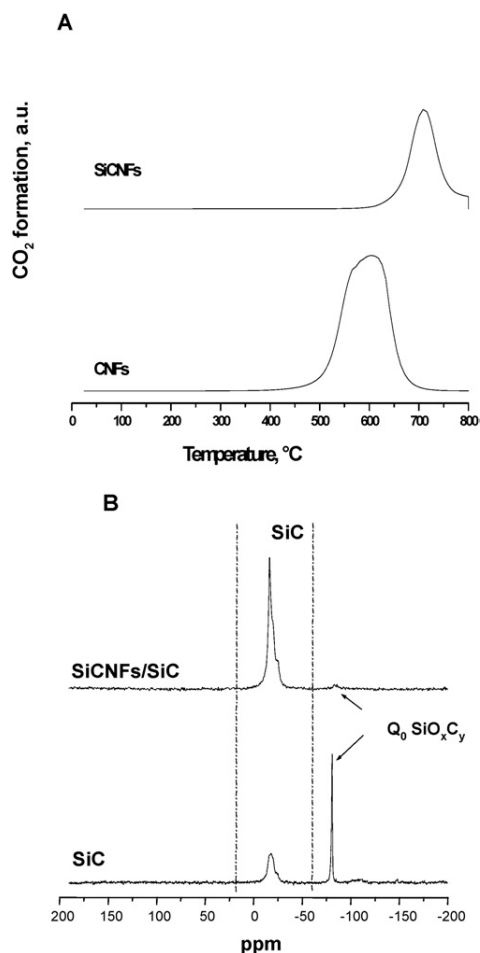


Fig. 9 (A) TPO spectra of the CNFs/SiC and SiC-NFs/SiC composites showing a significant improvement in terms of the oxidative resistance of the ceramic-based composite. (B) ^{29}Si NMR spectra of the pristine SiC foam and the SiC-NFs/SiC composite showing a significant reduction in SiO_2 formation on the composite after oxidative thermal treatment.

candidate for use as a catalyst support in high temperature reactions under oxidative atmospheres.

Oxidative resistance improvement by nanostructured ceramic addition

The deposition of a network of SiC nanofibers on the SiC foam structure also significantly improves the oxidative resistance of the ceramic material compared to the pristine SiC support under similar oxidative conditions. The oxidative resistance of the SiC-based composites was studied by ^{29}Si MAS-NMR in order to give access to the chemical environment and the geometry of the silicon engaged inside the ceramic structure (Fig. 9B). The ^{29}Si NMR spectrum of the ceramic composite was compared to that of the bare SiC foam support. Both samples have been preliminarily treated at 900°C for 2 h in air. According to the results one should state that the introduction of the SiC nanofibers onto the pristine SiC foam surface led to a significant reduction of the surface oxidation testified by the ^{29}Si peak at -80 ppm attributed to SiO_2 and/or SiO_xC_y layer⁴⁷ on the pristine SiC surface. Up to

now, the improvement of the SiC-based composite in terms of oxidative resistance compared to the pristine host matrix was not well understood. An additional study using high resolution TEM technique coupled with EELS is in progress in order to clarify this point.

The carbon and oxygen concentration on the two forms of SiC, *i.e.* SiC and NF-SiC/SiC, are investigated by means of XPS technique and the results are presented in Fig. 10. The XPS results clearly give evidence of the significant reduction of the Si–O surface contribution on the NF-SiC/SiC compared to that observed on the pristine support and confirms NMR results about the higher oxidative resistance of the NF-SiC-based material.

The following hypothesis could be proposed to explain the observed results: the homogeneous growth of the SiC nanofibers modifies the microstructure of the pristine SiC host, thus modifying the oxygen adsorption and/or diffusion and finally resulting in the oxidation of the composite. The microstructures of the SiC beads inside the nanofibers could also modify the oxidative behavior of the material. Work is on going in order to get more insight about the high oxidative resistance of the SiC-based composite.

The nano–macro composite C-NFs/SiC and SiC-NFs/SiC can be synthesized in different shapes, *i.e.* grains, extrudates, beads, foam with different pore openings and structures depending on the downstream applications. Some examples of these

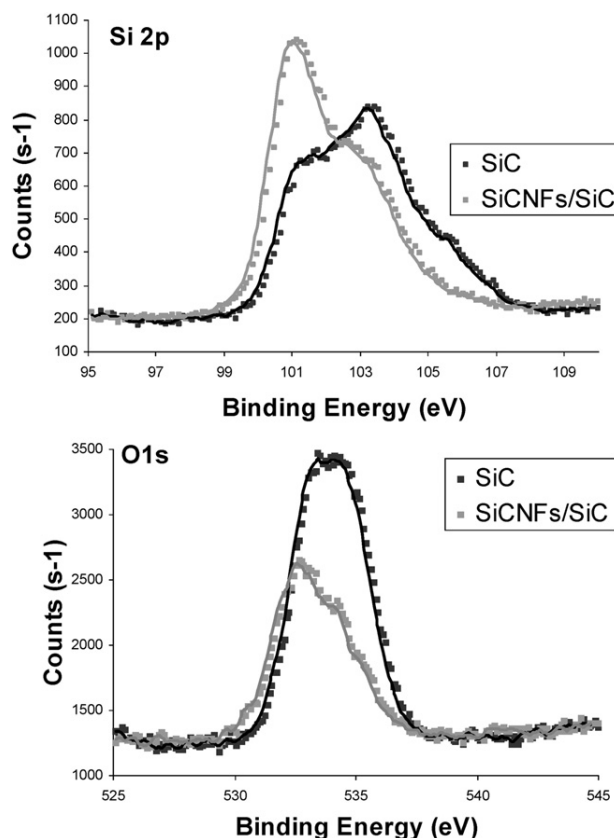


Fig. 10 XPS spectra of Si_{2p} and O_{1s} recorded on the SiC foam and the NF-SiC/SiC foam which evidences the lower degree of surface oxidation in the presence of nanofiber ceramic.

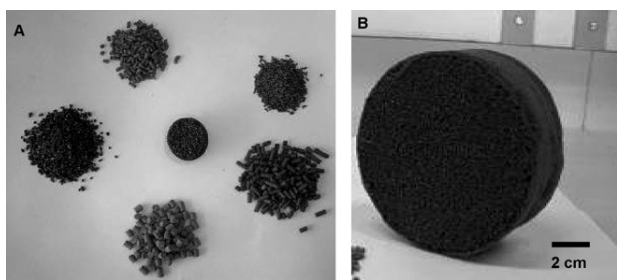


Fig. 11 (A, B) Macroscopic sizes and shapes of different SiC nanofiber composites, *i.e.* foams, extrudates, grains.

composites are presented in Fig. 11A. The carbon nanofibers' growth rate hardly changes as a function of the SiC macroscopic shapes. This result is attributed to the absence of micropores which could induce diffusion into the SiC host structure. By tuning the synthesis duration one can efficiently control the final surface area of the C-NFs/SiC composite from 50 to more than 150 m² g⁻¹ depending on the downstream applications. Such carbon-ceramic composite can be directly employed as a support for low temperature liquid and gas-phase reactions or to be carburized for high temperature oxidative reaction applications.

The macroscopic shape of the materials can be controlled on a large range, from centimetre size to several dozen centimetres in size or even more, depending on the downstream application. It is noteworthy that the SiC nano-macro composites can be tailored even after synthesis to obtain the desired shape for the downstream reactions. For example, a macroscopic piece of the foam-based ceramic composite with a diameter up to 100 mm and length of 500 mm can be synthesized for subsequent use in diesel particles filter devices (Fig. 11B).

All the samples were synthesized by a gas-solid reaction between the composite carbon nanofibers/SiC host structure and the SiO vapour at 1300 °C in flowing argon.

Diesel particulate filtration

The SiC-NFs/SiC foam composite was further integrated in a bench test as a filter for diesel particulates. Fibrous aerosol filters allow the particulates' interception by a combination of several means, *i.e.* available filter surface, inertial particle impact on the filter surface, Brownian diffusion of particles inside the filter, porosity and the particulate size inside the aerosol. The diameter of the fiber which constituted the filter plays an important role in the filtration efficiency according to the work reported by Viswanathan *et al.*⁴⁸ The experimental setup is described in detail in the ESI.† The filtration efficiency of the SiC-NFs/SiC foam composite is presented in Fig. 12. According to the results the filtration efficiency, especially for the small soot particles, *i.e.* < 0.2 μm, was significantly improved in the case of the nano-macroscopic composite compared to that of the SiC foam. The high filtration efficiency for small particulates is attributed to the high surface contact between the filter, *i.e.* high effective surface area and tortuosity, and the aerosol passing through, which significantly improve the particles interception. The high efficiency of the ceramic composite filter for nanoparticle filtration is an extremely important fact as generally

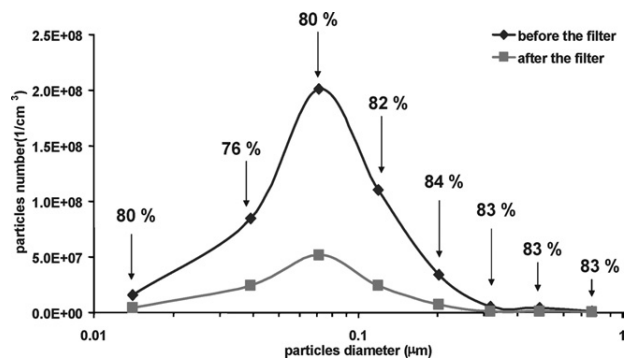


Fig. 12 Filtration efficiency of the diesel particulates (DPs) issued from a diesel car engine (for details see the ESI†). The space velocity was fixed at 250 000 h⁻¹ (linear velocity 5 m s⁻¹). The filter was constituted of a cylinder of SiC foam (45 ppi) with a length of 50 mm and a diameter of 100 mm.

traditional filters fail to retain nanoparticles. Such nanoparticle filtration efficiency can be effectively transmitted to gasoline engines where the main part of the emitted particles are in the nanoscopic range. According to the literature results, the filtration efficiency increases as a function of the filter thickness and the diameter of the fibers which constitute the filter.⁴⁹ The open porosity of the filter, due to the combination of a macroscopic structure and nanoscopic material coated on the external surface, can also lead to a very small pressure drop during the filtration step according to the differential pressure measured at the entrance and exit of the filter despite the relatively high gaseous linear velocity.

Conclusions

In summary, it is the first time that the direct synthesis of SiC nanostructures with direct macroscopic shaping has been reported. The present method allows a rapid and complete coverage of the macroscopic SiC foam by a dense and homogeneous network of carbon nanofibers which were further transformed into the corresponding SiC nanofibers. The introduction of the network of carbon nanofibers onto the SiC foam host structure led to a significant increase in the overall specific surface area of the final CNFs/SiC composite, from 10 to 60 m² g⁻¹. After carburization, a slight decrease in the specific surface area is observed, 50 instead of 60 m² g⁻¹, essentially due to surface diffusion at high temperature and also to the thickening of the final SiC nanofibers due to the dual growth mechanism. It is noteworthy that the specific surface area obtained in the present work is the highest ever obtained for macroscopic shaped ceramics. It is very important to insist that the current method of preparation could open the door to a wide variety of composite supports with dual properties, *i.e.* nanoscopic surface properties combined with controlled macroscopic shaping, which could find useful application as a catalyst support in the field of heterogeneous catalysis as well as in the field of nanomaterial filtration.

A simple pressure drop model using the standard Ergun's equation and based on a cubic lattice approach for the foam structure is used. This model allows the prediction of

experimental data on the foam structure with or without nanofibers. The experimental data and calculated pressure drops show that the introduction of the nanoscopic material into the macroscopic host matrix hardly has an influence on the pressure drop in spite of the dramatic improvement of the effective surface area of the composite.

The as-synthesized ceramic composite supports can be also doped before carburization with various elements which strongly modify either the chemical properties of the support or its intrinsic specific surface area depending to the reactions. The catalytic evaluation of this new nano-macroscopic support will be conducted with methane reforming as an example of a reaction in high oxidative media and with high mass and heat transfer limitations.

Finally, the high efficiency of the nano-macro ceramic composite as a filter for fine and ultrafine soot particles holds great promise for developing of the new filtration systems, especially for ultrafine particle retention as in the case of a gasoline exhaust engine. These nano-macro ceramic composites can also be effectively employed as filters for the capture of microorganisms such as viruses. The possibility of selective grafting of photocatalysts onto such composite surfaces could also open the door for direct destruction of viruses by capture followed by UV-light irradiation or by thermal treatment. It is also noteworthy that the high thermal resistance of the ceramic composite allows it to be employed as a filter in an aggressive media such as high temperature and/or acidic or basic environments.

Acknowledgements

The present work is financially supported by Sicat SA Otterswiller, France. Dr Th. Dintzer (LMSPC) is gratefully acknowledged for performing SEM experiments. P. Bernhardt (LMSPC) is also gratefully acknowledged for performing XPS analysis. Dr S. Rigolet and Dr Cl. Marichal (LCPM) are gratefully acknowledged for performing ^{29}Si NMR analysis and for helpful discussion.

References

- 1 *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*, ed. T. W. Ebbesen, CRC Press, Boca Raton, 1997.
- 2 P. M. Ayajan, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 1787.
- 3 K. P. de Jong and J. W. Geus, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 2000, **42**, 481.
- 4 J. M. Nhut, R. Vieira, L. Pesant, J. P. Tessonnier, N. Keller, G. Ehret, C. Pham-Huu and M. J. Ledoux, *Catal. Today*, 2002, **76**, 11.
- 5 C. N. R. Rao and A. Govindaraj, *Nanomaterial Synthesis*, RSC, Cambridge, 2005.
- 6 N. A. Jarrah, J. G. van Ommen and L. Lefferts, *Catal. Today*, 2003, **79–80**, 29.
- 7 N. A. Jarrah, J. G. van Ommen and L. Lefferts, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1590.
- 8 R. Vieira, M. J. Ledoux and C. Pham-Huu, *Appl. Catal., A: Gen.*, 2004, **274**, 1.
- 9 S. Rul, C. Laurent, A. Peingney and A. Rousset, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**, 1233.
- 10 E. Ochoa-Fernandez, D. Chen, Z. Yu, B. Totdal, M. Ronning and A. Holmen, *Catal. Today*, 2005, **102–103**, 45.
- 11 P. Li, T. Li, J. H. Zhou, Z.-J. Sui, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan and D. Chen, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **95**, 1.
- 12 E. Garcia-Bordeje, I. Kvende, D. Chen and M. Ronning, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1589.
- 13 M. J. Ledoux, J. Guille, S. Hantzer and D. Dubots, US Pat., 4 914 070, 1990.
- 14 M. J. Ledoux and C. Pham-Huu, *Catal. Today*, 1992, **15**, 263.
- 15 M. A. Vannice, Y. L. Chao and R. M. Friedman, *Appl. Catal.*, 1986, **20**, 91.
- 16 P. W. Lednor, *Catal. Today*, 1992, **15**, 243.
- 17 R. Moene, H. T. Boon, J. Schooman, M. Makkee and J. A. Moulijn, *Carbon*, 1996, **34**, 567.
- 18 M. J. Ledoux and C. Pham-Huu, *CATTECH*, 2002, **4**, 226.
- 19 G. Gundiah, G. Madhav, A. Govindaraj, M. Seikh and C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1606.
- 20 C. Pham-Huu, N. Keller, G. Ehret and M. J. Ledoux, *J. Catal.*, 2001, **200**, 400.
- 21 V. Raman, G. Bhatia, S. Bhardwaj, A. K. Srivastava and K. N. Sood, *J. Mater. Sci.*, 2005, **40**, 1521.
- 22 H. F. Zhang, C. M. Wang and L. S. Wang, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 941.
- 23 Y. J. Hao, J. B. Wagner, D. S. Su, G. Q. Jin and X. Y. Guo, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 2870.
- 24 A. Cybulski and J. A. Moulijn, *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, New York, NY, 1998.
- 25 J. Banhart, *Prog. Mater. Sci.*, 2001, **46**, 559.
- 26 T. J. Lu, H. A. Stone and M. F. Ashby, *Acta Mater.*, 1998, **46**, 3619.
- 27 J. T. Richardson, D. Remue and J. K. Hung, *Appl. Catal., A: Gen.*, 2003, **250**, 319.
- 28 L. Giani, G. Groopi and E. Tronconi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 4993.
- 29 Y. J. Hao, G. Q. Jin, X. D. Han and X. Y. Guo, *Mater. Lett.*, 2006, **60**, 1334.
- 30 V. Raman, G. Bhatia, A. K. Mishra, S. Bhardwaj and K. N. Sood, *Mater. Lett.*, 2006, **60**, 3906.
- 31 P. Elder and V. D. Krstic, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1989, **8**, 941.
- 32 T. Hase, B. W. Lin, T. Iseki and H. Suzuki, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1986, **5**, 69.
- 33 M. J. Ledoux, S. Hantzer, C. Pham-Huu, J. Guille and M.-P. Desaneaux, *J. Catal.*, 1988, **114**, 176.
- 34 L. Hu, Y. X. Li, X. X. Ding, C. Tang and S. R. Qi, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **397**, 271.
- 35 M. A. Ermakova, D. Yu. Ermakov, A. L. Chuvilin and Gennady G. Kuvshinov, *J. Catal.*, 2001, **201**, 183.
- 36 J. Wei, K. Z. Li, H. J. Li, Q. G. Fu and L. Zhang, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **95**, 140.
- 37 Y. J. Hao, J. B. Wagner, D. S. Su, G. Q. Jin and X. Y. Guo, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 2870.
- 38 E. I. Givarginov, *J. Cryst. Growth*, 1975, **31**, 20.
- 39 N. Keller, C. Pham-Huu, S. Roy, M. J. Ledoux, C. Estournès and J. Guille, *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**, 3189.
- 40 N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones and B. D. McNicol, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1982, **24**, 233.
- 41 J. L. Falconer and K. A. Schwartz, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1983, **25**, 141.
- 42 M. Lacroix, P. Nguyen, D. Schweich, C. Pham-Huu, S. Savin-Poncet and D. Edouard, *Chem. Eng. Sci.*, 2007, **62**, 3259.
- 43 J. T. Richardson, Y. Peng and D. Remue, *Appl. Catal., A: Gen.*, 2000, **204**, 19.
- 44 C. Pham-Huu, R. Vieira, B. Louis, A. Carvalho, J. Amadou, T. Dintzer and M. J. Ledoux, *J. Catal.*, 2006, **240**, 194.
- 45 M. S. Hoogenraad, PhD thesis, Utrecht University, 1995.
- 46 S. Yagi and D. Kunii, in *Fifth Symposium (International) on Combustion*, Reinhold, New York, 1955, p. 231.
- 47 K. Guerfi, S. Lagerge, M. J. Meziani, Y. Nedellec and G. Chauveteau, *Thermochim. Acta*, 2005, **434**, 140.
- 48 G. Viswanathan, D. B. Kane and P. J. Lipowicz, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 2045.
- 49 *Aerosol Technology*, ed. W. C. Hinds, Wiley-Interscience, New York 1999.

