



HAL
open science

Préparation des poudres catalytiques de taille nanométrique Pt-Mo, Ni-Mo par mécanosynthèse pour application pile à combustible

Christophe Desreumaux

► **To cite this version:**

Christophe Desreumaux. Préparation des poudres catalytiques de taille nanométrique Pt-Mo, Ni-Mo par mécanosynthèse pour application pile à combustible. Matériaux. 2007. dumas-01196790

HAL Id: dumas-01196790

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01196790>

Submitted on 10 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET METIERS
PARIS**

MEMOIRE pour l'obtention du

**Diplôme d'Ingénieur CNAM Matériaux Spécialité
Métallurgie**

présenté et soutenu par

Christophe DESREUMAUX

Avril 2007

**Préparation des poudres catalytiques de taille
nanométrique Pt-Mo, Ni-Mo par mécanosynthèse pour
application pile à combustible.**

JURY :

M. Serge VIDAL

M. Pascal GOUEREC

M. Renaud CAPLAIN

M. Jean-François FAUVARQUE Co-directrice du Mémoire

M. Jean-Pierre CHEVALIER Directeur de Mémoire

REMERCIEMENTS

Ce Mémoire d'Ingénieur CNAM Matériaux a été réalisé au sein du Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris, au Chaire de Matériaux Industriels, et au Chaire d'Electrochimie Industrielle.

Ma reconnaissance s'adresse, tout particulièrement, à Monsieur Jean-Pierre CHEVALIER, Professeur titulaire du Chaire Matériaux Industriels, ainsi qu'à Monsieur Jean-François FAUVARQUE, Professeur titulaire du Chaire d'Electrochimie Industrielle. Je tiens à les remercier vivement, pour m'avoir accueilli dans leurs équipes respectives, m'avoir encadré et aidé durant le stage.

Je leur suis fort reconnaissant de leur confiance et de m'avoir permis, en me proposant cette étude, d'élargir mes connaissances scientifiques et techniques dans des domaines tout aussi innovants qu'intéressants. Je les remercie pour leurs soutiens.

Je dois aussi ma gratitude à Monsieur Renaud CAPLAIN, Professeur responsable des matériaux céramiques. Ses conseils, son enseignement, son investissement au niveau expérimental, m'ont guidé par leurs richesses scientifiques et techniques. Il m'a suivi avec beaucoup d'enthousiasme et a consacré une partie précieuse de son temps, et je l'en remercie fortement.

Je remercie chaleureusement Geneviève LEPINASSE qui, grâce à son dynamisme, à son aide et à sa joie de vivre, a rendu ce travail fort agréable. Nos fréquentes discussions auront été très instructives et motivantes. Ses nombreux conseils et interventions ont été très importants pour le bon déroulement du projet. Je lui dois beaucoup et la remercie.

Je remercie bien entendu toute l'équipe d'Electrochimie et toute l'équipe de Métallurgie, qui m'ont très bien accueilli et conseillé sur différents domaines. En particulier, Jean-Luc. Grâce à son aide précieuse, j'ai appris à réaliser les montages électrochimiques. Je remercie Mohamed et Gérard, Laurent par leurs conseils qui ont tout aussi été importants. A toutes les personnes omises, je leur adresse mes vifs remerciements.

Le projet du Mémoire a été élaboré avec la collaboration du réseau PACO (projet PALCAM). Pour les sociétés EDF, PSA, Eras Labo et le LEPMI et la Chaire Polymère du CNAM qui ont apporté leur soutien. Je leur exprime toute ma reconnaissance.

Je remercie également Monsieur Pascal GOUEREC qui me fait l'honneur de participer au jury de ce Mémoire.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Serge VIDEL, responsable du laboratoire ERAS Labo, pour avoir bien voulu être membre du jury, et m'avoir proposé de poursuivre les études dans son laboratoire.

Enfin, tout cet aboutissement, je le dois à ma famille, mes parents et frères et sœurs qui ont toujours été là pour m'encourager et m'aider. Je leur suis pleinement reconnaissant, merci.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	6
PARTIE 1 PARTIE THEORIQUE	7
Chapitre 1 La Pile à Combustible	7
I. Fonctionnement d'une pile à combustible à membrane anionique et propriétés des électrodes.....	7
I.1. Principe général d'une pile à combustible	7
I.2. Problèmes technologiques d'une pile à combustible	9
I.3. Electrodes.....	10
II. Comment rendre plus performants les sites catalytiques des électrodes.....	11
II.1. En intervenant sur la nature des catalyseurs.....	11
II.2. En intervenant sur les alliages catalytiques.....	11
II.3. En intervenant sur la taille des particules.....	12
II.4. En intervenant sur la morphologie.....	12
II.5. En intervenant sur les dispersions.....	12
III. Conclusion.....	14
Chapitre 2 Le procédé de mécanosynthèse.....	15
I. Introduction.....	15
II. Appareillage.....	15
III. Mécanismes.....	16
III.1. Réduction de la taille des poudres.....	16
III.2. Formation des alliages bimétalliques forcés par mécanosynthèse.....	18
IV. Conclusion.....	18
PARTIE 2 PARTIE EXPERIMENTALE.....	19
Chapitre 1 Obtention des poudres catalytiques.....	19
I. Introduction.....	19
I.1. Objectifs.....	19
I.2. Démarche suivie.....	19
I.3. Méthodes de mesures.....	20
I.4. Paramètres des essais.....	20
II. Réduire la taille et disperser les particules du molybdène.....	21
II.1. Sans agents.....	21
II.1.1. Observation du comportement des particules lors du broyage.....	21
II.1.2. Etude de l'influence des paramètres de broyage.....	22
II.1.2.1. Conditions de réalisations des essais.....	22
II.1.2.2. Résultats des essais.....	23
II.1.2.3. Influences et réglages des différents paramètres.....	25
II.1.3. Conclusion et limites du procédé.....	30
II.2. Avec agents PCA (Process Control Agents).....	32
II.2.1. Rôles des agents de contrôles PCA.....	32
II.2.2. Essais de broyages avec PCA.....	32
II.2.2.1. Choix du PCA.....	32
II.2.2.2. Paramétrage des essais.....	33
II.2.2.3. Analyses des résultats.....	34
II.2.3. Optimisation des paramètres.....	41
II.2.4. Bilan sur l'optimisation des paramétrages.....	43
II.2.5. Conclusion sur l'emploi des agents PCA NaF ou NaCl.....	44
II.3. Emploi d'un agent dispersant : aluminium.....	44
II.3.1. Mécanisme de dispersion des particules et choix de l'agent dispersant.....	44
II.3.1.1. Principe de la dispersion des particules de taille nanométrique.....	44
II.3.1.2. Choix de l'agent dispersant.....	45

II.3.1.3.	Mécanismes du broyage du molybdène avec agent dispersant aluminium	45
II.3.2.	Partie expérimentale.	46
II.3.2.1.	Effets de l'introduction de l'agent dispersant aluminium lors du broyage de molybdène.	46
II.3.2.2.	Etape d'optimisation des paramètres de la méthode de broyage avec agent dispersant aluminium et agent PCA NaF ou NaCl.	49
II.3.3.	Conclusion.	60
Chapitre 2	Formation des alliages bimétalliques forcés par mécanosynthèse.	62
I.	Validation du protocole de mécanosynthèse en réalisant le catalyseur Ni-Mo.	62
I.1.	Rappel du protocole.	62
I.2.	Conditions des essais.	63
I.3.	Résultats et analyses.	63
I.3.1.	Transformation et évolution des composants lors du broyage.	63
I.3.1.1.	Evolution lors du broyage.	63
I.3.1.2.	Effets des agents PCA, NaCl et NaF.	66
I.3.2.	Etape d'élimination des agents.	66
I.3.2.1.	Elimination de l'agent PCA.	66
I.3.2.2.	Lixiviation de l'agent dispersant aluminium.	66
I.3.2.3.	Piste d'approfondissement de l'étude : le nickel de Raney.	70
I.3.2.4.	Récupération des particules de taille nanométrique (filtration).	72
I.3.3.	Caractérisation des poudres catalytiques récupérées.	73
I.3.3.1.	Morphologie.	74
I.4.	Conclusion expérimentale.	76
II.	Application du procédé de broyage pour réaliser les alliages Pt-Mo.	77
II.1.	Conditions des essais.	77
II.2.	Résultats.	78
II.2.1.	Composés intermétalliques Pt-Mo, amorphisation.	78
II.2.2.	Morphologie.	79
II.2.3.	Performances catalytiques.	81
II.3.	Conclusions expérimentales.	82
Chapitre 3	Performances de la poudre obtenue.	83
I.	Vérification de l'efficacité catalytique des alliages : caractérisation des poudres Mo-Ni, Pt-Mo.	83
II.	Performances électrochimiques des particules.	84
II.1.	Fabrication des électrodes.	84
II.1.1.	Préparation des couches de diffusion et des couches actives des électrodes anodes.	84
II.1.2.	Réalisation des couches actives Ni-Mo, Pt-Mo.	84
II.1.2.1.	Réaliser la solution active pulvérisée.	84
II.1.2.2.	Disperser les particules de façon homogène.	85
II.2.	Vérification par mesures électrochimiques.	87
II.3.	Résultats et performances électrochimiques.	88
II.3.1.	Particules Ni-Mo.	88
II.3.2.	Particules Pt-Mo.	89
II.4.	Conclusion et recherche d'amélioration.	90
CONCLUSION		93
BIBLIOGRAPHIE		95
ANNEXES		102
SYNTHESE		136

INTRODUCTION

C'est souvent sous la pression du besoin que naissent les innovations.

C'est ce qui se vérifie encore aujourd'hui dans le domaine de l'énergie et des matériaux.

Depuis la prise de conscience des limites des énergies fossiles, des problèmes posés à l'environnement par l'utilisation de ces types d'énergie, on a vu se développer des projets de recherche sur des nouvelles sources énergétiques: géothermie, énergie nucléaire, biocarburant,,et pile à combustible.

L'idée de la pile à combustible n'est pas neuve mais les recherches la concernant se sont accélérées depuis une décennie.

Participant à ce mouvement, le CNAM de PARIS travaille sur un projet de pile à combustible basse température (PEMFC) qui a fait l'objet d'avancements non négligeables. Deux objectifs essentiels guident ces recherches en vue d'une industrialisation de la pile : réduire les coûts de fabrication des électrodes de platine, et améliorer leurs performances.

Ce sont ces deux préoccupations qui constituent la trame de ce projet relatif à la confection des électrodes de la pile à combustible.

Les recherches effectuées par l'équipe de P. GOUEREC au laboratoire INRS-Energie et matériaux au Québec sur une méthode de fabrication par mécanosynthèse ont donné en ce sens de bons résultats. Par ce procédé il serait permis d'espérer pouvoir broyer des particules jusqu'à des tailles nanométriques. La forte activité de surface des particules nanométriques permettrait d'augmenter les performances catalytiques des électrodes. En outre les alliages ainsi formés par un broyage haute énergie permettrait de diminuer le taux de platine employé, ce qui réduirait le coût de production de l'électrode anode tout en limitant les effets de pollution du platine par le CO.

Reprenant le procédé utilisé par cette équipe de recherche canadienne le projet de ce mémoire consiste à élaborer des alliages actifs Pt-Mo et Mo-Ni de taille nanométrique par mécanosynthèse destinés à la confection d'une électrode anode.

Après avoir, dans un premier chapitre, abordé l'étude des principes de fonctionnement de la pile à combustible pour pouvoir en déduire les caractéristiques exigées des poudres catalytiques, nous consacrerons le deuxième chapitre de cette partie théorique à l'analyse des mécanismes de la mécanosynthèse dont la maîtrise sera nécessaire pour mener à bien ce projet.

La deuxième partie de ce mémoire développera les aspects expérimentaux du projet.

Son premier chapitre comportera une étude expérimentale de la mécanosynthèse pour proposer ensuite une amélioration de la méthode qui sera appliquée à l'élaboration des poudres catalytiques ainsi qu'à l'obtention des alliages forcés de Mo-Ni et Pt-Mo qui fera l'objet du deuxième chapitre.

Enfin, dans un troisième chapitre, une étude des propriétés des poudres obtenues et de leurs performances électrocatalytiques permettra d'évaluer les résultats des travaux effectués.

PARTIE 1 PARTIE THEORIQUE

Chapitre 1 La Pile à Combustible.

I. Fonctionnement d'une pile à combustible à membrane anionique et propriétés des électrodes.

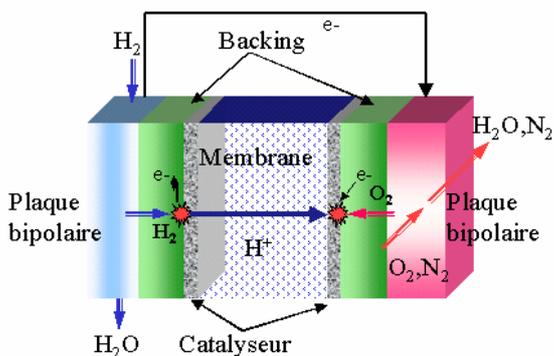
I.1. Principe général d'une pile à combustible.

Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible consiste à provoquer une réaction d'oxydoréduction électrochimique afin de transformer directement l'énergie chimique de la réaction (enthalpie libre de réaction ΔG) en énergie électrique selon un équilibre électrochimique : $\Delta G + nFE_{eq} = 0$ où $\Delta G < 0$

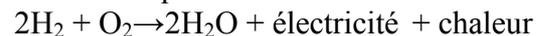
E_{eq} : la force électromotrice de la pile à l'équilibre (intensité de courant nulle)

n : le nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques

F : la quantité d'électricité associée à une mole d'électrons ($F = 96500 \text{ C} = 1 \text{ faraday}$).



Cette réaction d'oxydoréduction fait réagir l'hydrogène et l'oxygène pour produire de l'électricité, de l'eau et de la chaleur selon la réaction chimique :



Cette réaction s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) qui seront les conductions électroniques, séparées par un électrolyte solide qui sera le conducteur ionique.

Figure 1 : Principe de fonctionnement de la pile à combustible.

Cette structure favorise, aux interfaces électrolyte/électrode, les réactions d'oxydation de l'hydrogène (à l'anode) et de réduction de l'oxygène (à la cathode). L'électrolyte solide ou membrane va permettre le transfert ionique. On voit apparaître des membranes acceptant le transfert de H^+ : membrane protonique (milieu acide) ou acceptant le transfert de OH^- : membrane anionique (milieu alcalin). Ces membranes empêchent les réactifs de se mélanger et les électrons de traverser le cœur de la pile. Les réactions aux interfaces électrode/électrolyte sont différentes selon le type de membrane.

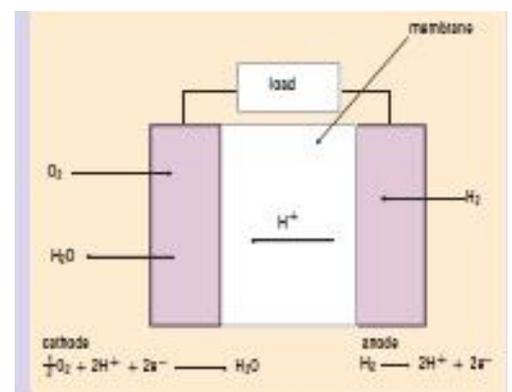
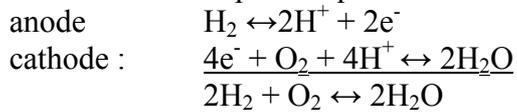
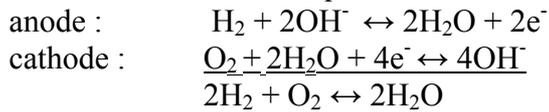


Figure 2 : Principe d'une pile en milieu acide.

Avec la membrane protonique les réactions sont :



Avec la membrane anionique les réactions sont :



Une couche de matériaux catalyseur va être déposée sur le conducteur électronique : réactions électrochimiques d'oxydation de l'hydrogène ou de réduction de l'oxygène, sont ainsi favorisées et ne peuvent se produire seulement qu'à ces sites confinés appelés points triples (catalyseur/électrolyte/gaz).

Le fonctionnement de la pile à combustible à membrane dépend de l'état du contact entre le gaz, le conducteur électrique (électrode) et le conducteur ionique (membrane).

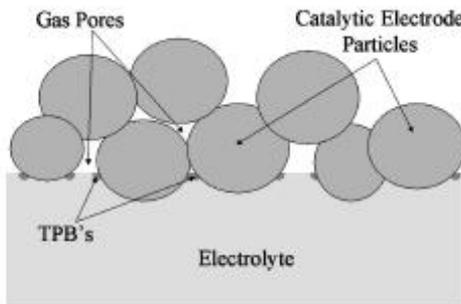


Figure 3 : Schéma simplifié d'une interface électrode/électrolyte dans la pile à combustible, illustrant les réactions aux points triples (TPB).

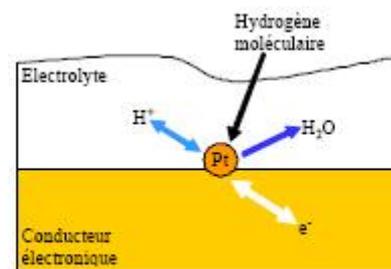


Figure 4 : Principe de la réaction catalytique dans l'électrode volumique

Les phénomènes mis en jeu lors du fonctionnement de la pile intervenant principalement au niveau de l'interface électrode/membrane et précisément aux points triples, sont directement dépendants des matériaux, de leurs propriétés et de leurs structures.

Ces phénomènes sont :

- Transport de gaz et liquide dans les pores.
- Transport des ions dans le polymère.
- Transfert de chaleur.
- Conduction des électrons.
- Production d'eau liquide.
- Réaction électrochimique sur les sites catalytiques.
- Evaporation.

Pour qu'ils s'opèrent dans de bonnes conditions il faut :

- une continuité physique avec l'électrolyte pour assurer la conduction des ions.
- une continuité physique avec le conducteur électronique qu'est l'électrode pour assurer la conduction des électrons e⁻.
- une structure poreuse capable d'assurer la diffusion de l'hydrogène ou de l'oxygène moléculaires.
- une structure hydrophobe de la cathode pour assurer l'élimination de l'eau formée.
- une structure thermique conductrice pour assurer l'évacuation de la chaleur de réaction.

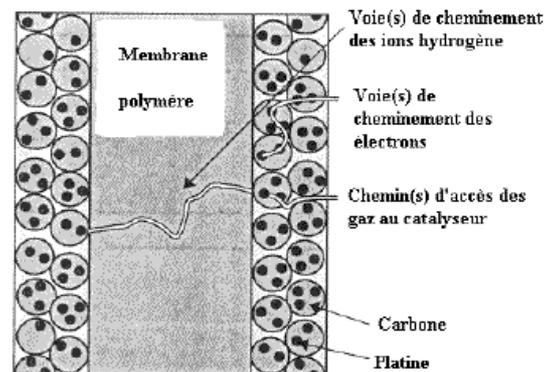


Figure 5 : Transfert des ions dans un ensemble électrode/membrane/électrode (EME)

Ces exigences vont rendre les réalisations des interfaces et de l'ensemble électrode-membrane-électrode EME complexes.

I.2. Problèmes technologiques d'une pile à combustible.

Les problèmes fondamentaux sont donc dépendants des matériaux employés et sont en relation avec la caractéristique courant-tension de la pile. La courbe de polarisation est la suivante :

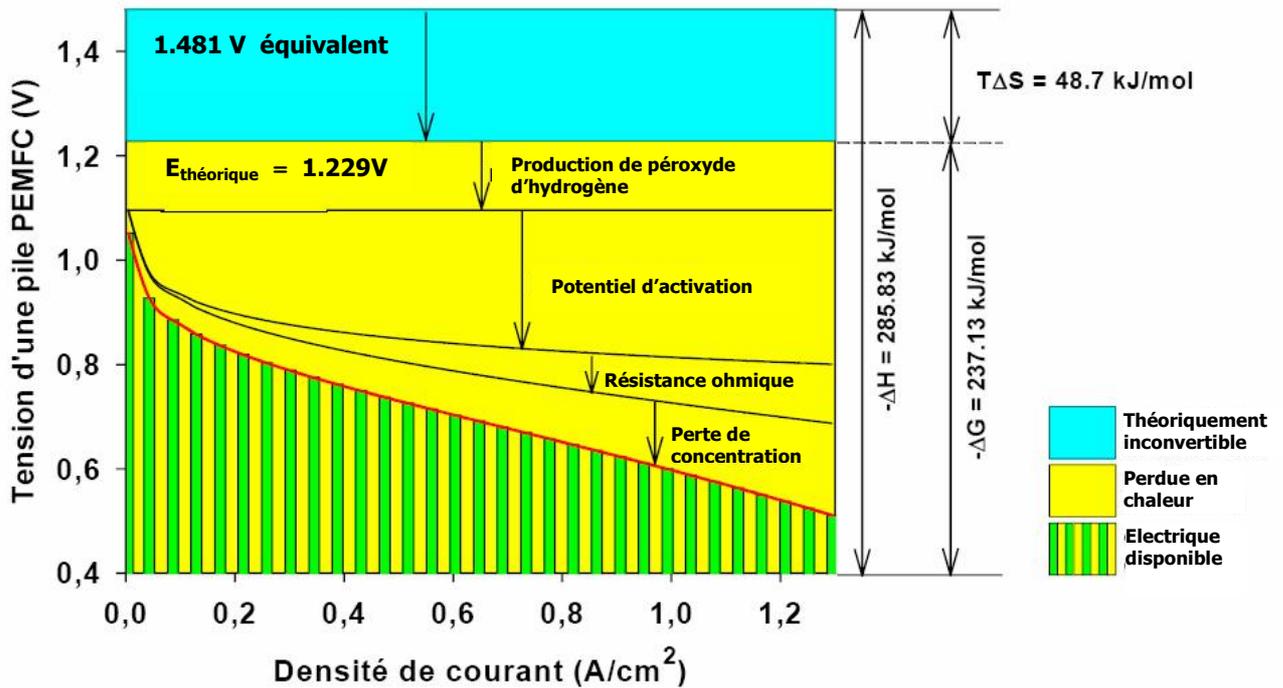


Figure 6 : Courbe de polarisation [103]

Le potentiel d'une pile en fonctionnement est gouverné suivant la formule :

$$E = E_{\text{théorique}} - (\uparrow_{\text{act}} + \text{production H}_2\text{O}_2) - \uparrow_{\text{ohm}} - \uparrow_{\text{conc}}$$

Avec $E_{\text{théorique}}$ le potentiel théorique entre le potentiel d'une électrode à oxygène et celui d'une électrode à hydrogène de la réaction en circuit ouvert à 298 K, \uparrow_{act} le potentiel d'activation de la pile en circuit fermé, \uparrow_{ohm} la résistance ohmique et \uparrow_{conc} la perte de concentration. Plus de détails sont donnés en annexe 1.

Les problèmes à résoudre sont :

- La chute de tension due aux transferts de charges ou transferts des électrons au niveau des électrodes. Cette réaction est cinétiquement lente. Il est nécessaire de trouver des matériaux d'électrodes qui catalysent la réaction pour limiter la perte de tension.
- La perte linéaire correspondant à la chute ohmique à travers la membrane. Il faut donc trouver des membranes qui soient de meilleurs électrolytes qui conduisent mieux les ions H^+ ou OH^- .
- La limitation par le transport de matière. Il faut que le gaz arrive suffisamment vite jusqu'à la surface de l'électrode pour pouvoir réagir. L'augmentation de la cinétique de réaction implique un matériau d'électrode à haute surface active.

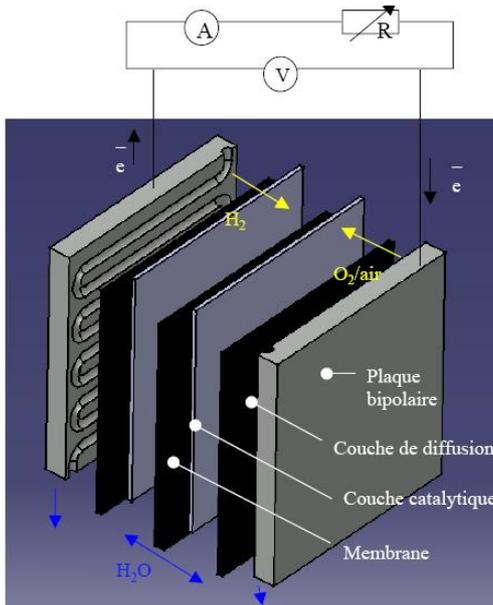
Dans l'objectif d'améliorer les performances de la pile à combustible type membrane anionique développée au laboratoire d'électrochimie industrielle du CNAM de PARIS, des études des différentes parties de la pile ont été réalisées. Cependant, la suite de ce projet ne reposant que sur la partie catalytique de la pile, seules les électrodes anodes sont étudiées ici. Mais il est certain que la conception de la membrane comme celle de la pile en général reste importante.

I.3. Electrodes.

L'électrode est composée de trois parties : un répartiteur de gaz, une couche de diffusion et une couche active.

- Le répartiteur sert de collecteur des électrons issus de la réaction électrochimique d'oxydation de l'hydrogène. Il fournit les électrons pour la réaction de réduction d'oxygène. Il sert aussi de support mécanique pour le cœur de la pile. Ces répartiteurs sont donc de très bons conducteurs électroniques. Ils peuvent être sous forme de grille, de mousse, de plaque en nickel ou en acier inoxydable, ou sous forme de tissu de carbone.
- La couche de diffusion est une couche composée de carbone et de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Elle a pour fonction de véhiculer les gaz vers la couche active et permet l'évacuation de l'eau formée pendant le fonctionnement de la pile. Elle possède donc des zones hydrophobes qui évitent le noyage de l'électrode, et des zones hydrophiles qui permettent d'amener de l'eau avec les gaz hydratés. Elle a aussi pour fonction d'amener le courant (conduction électronique) vers la couche active.
- La couche active est en contact direct avec l'électrolyte polymère. Elle est le siège des réactions électrochimiques et donc des points triples. Elle a pour rôle de faciliter la réaction d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène. Elle est composée de catalyseurs supportés par des particules de carbone et du PTFE hydrophobe.

Figure 7 : Fonctions des différentes parties d'une pile à combustible [103]



PARTIE	FONCTIONS	MATÉRIAUX	PROPRIÉTÉS
Plaque bipolaire	<ul style="list-style-type: none"> Acheminer les gaz Conduire les e^- 	Métal / graphite / polymère	$R_{\text{électrique}} \downarrow$ $R_{\text{chimique}} \uparrow$
Couche de diffusion	<ul style="list-style-type: none"> Acheminer les gaz uniformément Drainer l'H_2O Empêcher la perte du Pt 	Papier/Toile de carbone PTFE (typ.35%)	Porosité \uparrow $R_{\text{électrique}} \downarrow$ Hydrophobe
Couche catalytique	<ul style="list-style-type: none"> Supporter le catalyseur Réactions EC 	Poudre de carbone Platine Polymère sulfoné	Bonne surface d'adhérence (Pt) Catalyseur $R_{\text{protonique}} \downarrow$
Membrane polymère	<ul style="list-style-type: none"> Conduire les ions H^+ 	Polymère sulfoné	$R_{\text{protonique}} \downarrow$ $R_{\text{mécanique}} \uparrow$ $R_{\text{chimique}} \uparrow$ $R_{\text{électrique}} \uparrow$
Circuit externe	<ul style="list-style-type: none"> Conduire les e^- anode \rightarrow cathode 		

Donc dans une pile à combustible PEMFC le gaz n'est pas en contact direct avec le catalyseur, il se solubilise dans l'électrolyte hydraté avant de diffuser vers le site catalytique. La particule de catalyseur est active lorsque la double percolation ionique et électronique est assurée.

Les catalyseurs sont de nos jours très développés. Les choix de leur nature, de leur morphologie, de leur structure sont essentiels pour avoir une efficacité maximale.

II. Comment rendre plus performants les sites catalytiques des électrodes.

L'activité des couches actives donc des sites catalytiques dépend fortement de la méthode de fabrication et des propriétés intrinsèques des matériaux choisis. Leur meilleur rendement possible sera recherché.

II.1. En intervenant sur la nature des catalyseurs.

Il est demandé au catalyseur :

- de présenter une grande activité
- une stabilité chimique et structurale donc d'avoir une parfaite immunité contre la corrosion
- une bonne conductibilité électrique
- de bonnes propriétés electrocatalytiques
- une bonne tenue mécanique
- aucun effet néfaste pour la santé.

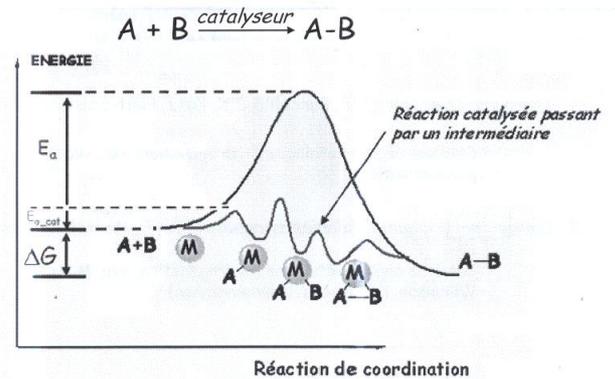


Figure 8 : Effet des catalyseurs sur l'énergie de réaction

Le platine fortement employé dans les domaines électrochimiques, catalyseur inerte et stable chimiquement et électrochimiquement, possède une très bonne électroactivité. Cependant les sites d'adsorption de l'hydrogène présents à sa surface sont vite pollués et bloqués par l'adsorption du monoxyde de carbone. Ce monoxyde de carbone s'adsorbe de façon irréversible sur le platine et de ce fait empêche la réaction d'oxydation de l'hydrogène. De plus le platine est excessivement cher (220000 \$/kg). Pour réduire le coût des électrodes, plusieurs pistes de développement du catalyseur sont donc exploitées ayant pour objectif de diminuer la quantité de platine employée en améliorant l'activité de l'électrode.

II.2. En intervenant sur les alliages catalytiques.

De nouveaux matériaux sont développés pour pallier ces problèmes rencontrés avec le platine. L'empoisonnement du platine se réalise particulièrement lors de l'oxydation du méthanol sur le platine en milieu acide.

Un deuxième métal de transition va être ajouté avec le platine, ceci va permettre :

- la désorption des espèces poisons et de ce fait d'augmenter la surface active du platine disponible
- de favoriser la formation de dioxyde de carbone au détriment de l'empoisonnement par le monoxyde de carbone sur le platine

Le second métal va modifier les propriétés électroniques du platine, entraînant une diminution de la couverture en CO_{ads} par rapport à la couverture de H_2_{ads} .

Le ruthénium, le molybdène semblent intéressants pour l'oxydation de CO et H_2 ; d'autres éléments tels que l'étain, le tungstène, le fer sont aussi étudiés pour former les alliages.

La fabrication des alliages bimétalliques contribue à assurer l'amélioration catalytique comme l'oxydation de H_2 et CO. La proportion idéale entre platine et éléments promoteurs n'est pas forcément évidente à définir. L'activité catalytique, le coût, les oxydations CO et H_2 sont à contrôler.

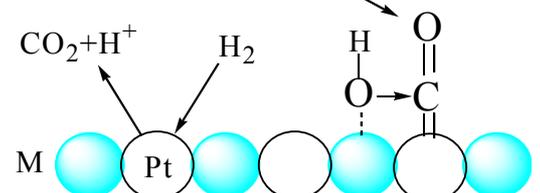
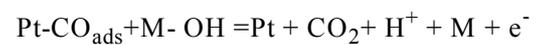


Figure 9 : réactions d'adsorption et de désorption du CO sur un alliage bimétallique

II.3. En intervenant sur la taille des particules.

Lorsque la taille des particules catalytiques diminue, pour une même quantité de matière, la proportion d'atomes en surface augmente et leur nombre tend vers le nombre total d'atomes présents dans la particule. La surface active des particules peut donc être augmentée en réduisant la taille des particules jusqu'au domaine nanométrique. Les surfaces des électrodes sont activées et le nombre de contacts triples est plus élevé. Les mouvements des atomes sont, de plus, accélérés, ce qui augmente les cinétiques des réactions.

II.4. En intervenant sur la morphologie.

De même, une structure poreuse augmente le nombre de sites catalytiques et ainsi la surface spécifique des particules : donc la sélectivité sera améliorée. En effet, les propriétés d'adsorption des matériaux poreux reposent sur la présence de pores de dimension moléculaire qui exercent sur toutes molécules situées dans leur environnement immédiat une attraction dont la force dépend entre autres de la taille des pores, de leur géométrie, de leur connectivité mais aussi du nombre et de la nature des sites actifs présents à leur surface. Cette propriété remarquable en fait des candidats potentiels pour le piégeage et la séparation des fluides.

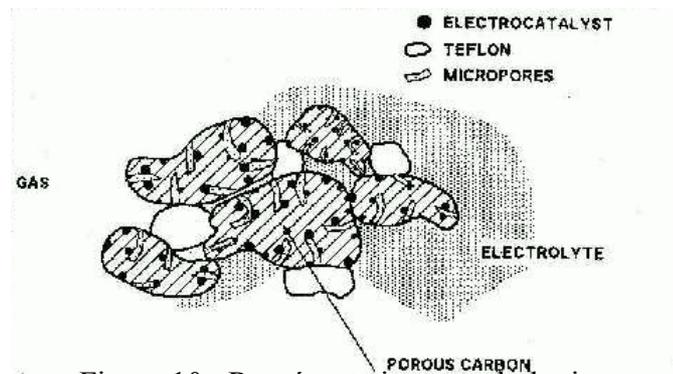


Figure 10 : Représentation morphologique d'une couche active

II.5. En intervenant sur les dispersions.

L'activation de surface est fortement amplifiée lorsque les particules catalytiques de taille nanométrique sont dispersées sur un support de carbone. La répartition des sites actifs sur la surface va jouer un rôle primordial sur les performances catalytiques. La surface active formée va dépendre de la méthode de dépôts employée mais aussi des paramètres structuraux des particules catalytiques.

Il y a apparition de deux types de dispersions qui interagissent sur les performances : la dispersion des atomes dans les structures des particules catalytiques et la dispersion des sites catalytiques dans les couches actives ou la répartition des points triples formés.

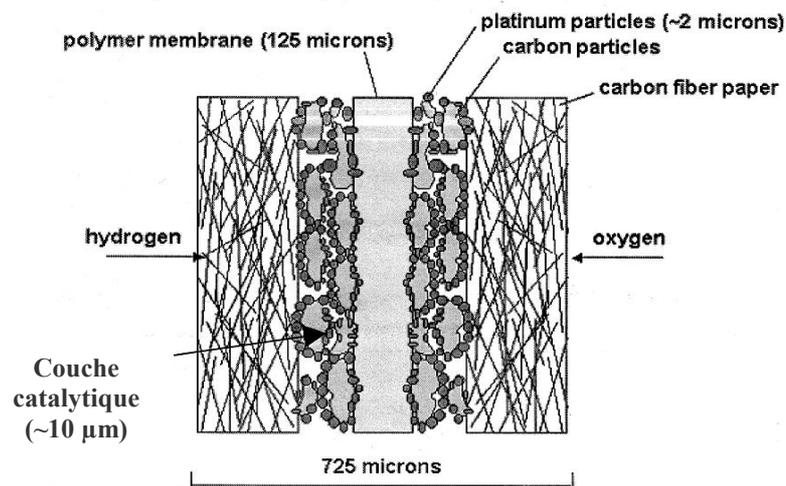


Figure 11 : Répartition des sites actifs dans la pile à combustible

- La dispersion structurale est fonction de la distribution des atomes dans la structure, des positions atomiques, des distances interatomiques. Le nombre d'atomes en surface est un facteur essentiel intervenant sur le nombre de sites actifs par particules et donc sur la réactivité des particules. Ainsi, l'efficacité des particules et la quantité de matière peuvent être optimisées. Ceci montre l'importance d'employer des particules catalytiques de taille nanométrique. En effet, plus les tailles des particules sont réduites, plus le nombre d'atomes en surface est important

Ainsi la structure cubique face centrée du platine pour les particules de taille nanométrique tend vers une structure cubo-octaèdre dont les énergies de surface sont minimisées. Les surfaces vont posséder un nombre de sites actifs ou d'atomes différents. Le tableau suivant montre l'effet de la réduction de la taille sur la dispersion. La proportion du nombre d'atomes de surface sur le nombre d'atomes total croît plus la taille des particules est faible. Ainsi, les particules de 586 atomes qui correspondent à des tailles de 2,5 nm vont offrir une dispersion presque deux fois plus élevée que celles de 4033 atomes (particules de taille de 5 nm).

Taille des particules (nm)	2,5	3	4	5
Nombre d'atomes sur une arête	4	5	6	7
Total	586	1289	2406	4033
Sommets	24	24	24	24
{111}/{111} arêtes	24	36	48	60
{111}/{100} arêtes	48	72	96	120
{100} faces	24	54	96	150
{111} faces	152	296	488	728
Dispersion	0,464	0,374	0,313	0,268

Tableau 1 : Proportions entre le nombre d'atomes de surface et le nombre d'atomes total pour différentes tailles de particules.

La répartition des atomes de différentes natures dans le cas des catalyseurs bimétalliques intervient aussi sur les performances.

Grgur et al [102] montrent que l'électro-oxydation de H₂ et H₂/CO sur le Pt-Mo supporté par du carbone dépend de la composition des surfaces des nanoparticules et qu'il existe une composition optimale pour les performances catalytiques.(annexe 2)

En ce qui concerne les alliages bimétalliques Pt-Mo, l'alliage de composition Pt₇₇Mo₂₃ apparaît intéressant pour l'oxydation de H₂ + CO. La composition la plus adaptée ne semble pourtant pas réellement faire l'unanimité, ainsi Porit et Cell [116] donne une composition optimale pour Pt₈₀Mo₂₀, Pt₇₅Mo₂₅ et Gouérec pour Pt₅₀Mo₅₀ [23].

- La répartition des catalyseurs au sein des particules de carbone est aussi à prendre en compte. La méthode pour faire supporter des particules catalytiques de taille nanométrique sur du carbone intervient sur les performances des particules catalytiques Pt-Mo/C

L'homogénéité dans la couche active de carbone améliore aussi les performances électrochimiques.

Cette dispersion va être dépendante des agglomérats de particules de taille nanométrique. Ainsi il est impératif de diminuer aussi, la taille et le nombre des agglomérats de composés intermétalliques. Ce qui permet, à la fois une meilleure répartition des sites actifs et une plus forte efficacité de ces sites vis-à-vis des réactions électrochimiques. Cette distribution va minimiser les effets de surtension locale ou de sous-tension provoqués par la mauvaise répartition des triples contacts sur la couche active.

III. Conclusion.

Les phénomènes physico-chimiques qui réagissent au cœur de la pile à combustible rendent celle-ci complexe. Les transferts de masse, de chaleur, de charges et les transferts électrochimiques demandent une attention particulière surtout aux interfaces électrodes/membrane où les réactions se déroulent. Des améliorations sont continuellement apportées pour une meilleure rentabilité des éléments.

Cette nécessité d'accroître l'efficacité de la couche active tout en réduisant son coût va demander le développement de nouveaux matériaux et ceci tout en optimisant les différents points évoqués tels que la distribution des sites actifs, des points triples, les tailles des particules, la composition des composés actifs et de la couche, la morphologie....

Le remplacement du platine ou la réduction de la quantité utilisée est une solution. Ceci étant, le coût total d'une électrode fabriquée dépend de :

- coût de la matière première
- coût de production
 - o énergie
 - o matière perdue
 - o usure du matériel
 - o durée de fabrication
 - o personnel
- coût de durée de vie.

De ce fait, les alliages bimétalliques sont étudiés pour le matériau de l'anode tel que l'alliage Pt-Mo.

Le but du projet présenté ici est de vérifier la méthode de mécanosynthèse, et, par sa mise en place, d'élaborer des poudres catalytiques Pt-Mo et Ni-Mo ayant des tailles nanométriques. Les aspects coûts, performances catalytiques et électrochimiques seront aussi abordés.

Il semble toutefois important de signaler que beaucoup d'études ont montré que le domaine catalytique reste de nos jours avec de nombreuses incertitudes et incompréhensions, en particulier sur les mécanismes des particules métalliques, les paramètres de surfaces, morphologies et structures affectent les performances des catalyseurs principalement leurs réactivités, sélectivités et stabilités.

Chapitre 2 Le procédé de mécanosynthèse.

I. Introduction.

Les techniques d'élaboration d'alliages à haut point de fusion ne sont pas nombreuses (dispositif de fusion par induction-lévitation, plasma HF...). Elles vont permettre de garder en fusion les métaux. Toutefois, les différences entre les points de fusion des éléments de l'alliage souhaité pouvant être éloignées, ces techniques ne pourront pas réaliser tous les alliages. De plus, ces techniques vont nécessiter des puissances élevées pour monter et garder les fours ou le matériel aux températures souvent élevées. Ces techniques ne sont pas économiques.

La synthèse par voie chimique peut être très vite compliquée et risquée. Elle diffère suivant l'alliage.

Employée principalement pour réduire la taille des poudres, la mécanosynthèse est rendue plus attractive. Elle permet de former de nouvelles phases, équilibrées ou non équilibrées (amorphes, quasi-cristallins, nanocristallins...), de nouveaux alliages ou de nouveaux matériaux avancés difficilement réalisables voire impossible à obtenir par des procédés habituels. De plus, intervenant sur la morphologie des poudres, les effets catalytiques seraient améliorés. Et tout ceci dans des conditions peu onéreuses.

La complexité des procédés synthèse et plasma pour atteindre certains alliages met en avant le choix de la mécanosynthèse.

II. Appareillage.

Les broyeurs à haute énergie existant sur le marché permettent tous des répétitions de chocs mécaniques sur les particules, avec des énergies plus ou moins différentes suivant le broyeur. Plusieurs types de broyeurs ont été créés (Annexe 3) :

Le broyeur de type « attriteur » est un broyeur de type industriel de capacité 10 Tonnes de poudre. Il va maintenir de la poudre avec plus de 1000 billes de 0,2 à 1 cm de diamètre dans un caisson vertical. L'ensemble est agité par des éléments fixés à l'axe en rotation. Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre. La température moyenne du creuset peut atteindre 150 C [119 Kimura]. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de quelques heures.

Le broyeur planétaire est un broyeur à billes plus adapté à la recherche et développement.

Son principe est de faire tourner des jarres sur elles-mêmes, satellites d'un plateau tournant en sens opposé. Des forces centrifuges vont se créer en chaque bille et vont coexister, variant en intensité et en direction. Deux cas se présentent suivant l'énergie appliquée. En forte énergie, les billes vont suivre la paroi puis se détacheront en étant projetées violemment sur la paroi opposée (figure 12). Tandis qu'en faible énergie, elles resteront accolées à la paroi sans pouvoir s'en détacher. Ainsi billes et poudre subissent des frottements et des collisions en proportion variable selon l'énergie apportée.

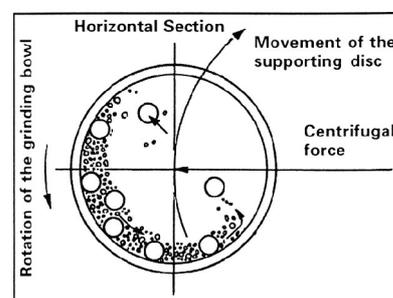


Figure 12 : Représentation des mouvements des billes dans le broyeur planétaire.

La température moyenne de la jarre est comprise entre 50 C et 120 C. Suivant la vitesse des billes, l'élévation locale de température est comprise entre 60 et 300 C [112 Eckert]. Pour éviter que

l'échauffement soit trop important, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos. L'état stationnaire est stabilisé après 24 h à 100 h de broyage, suivant les matériaux broyés.

Les broyeurs vibratoires vont avoir des capacités maximales de 250g de poudre. Le broyage est réalisé que par choc des billes sur la poudre.

- dans les broyeurs SPEX, six billes de 1 cm de diamètre sont agitées avec la poudre suivant trois directions perpendiculaires les unes aux autres. La température moyenne du creuset est de l'ordre de 60 C [115 Koch]. L'élévation locale de température peut atteindre 200 C [113 Chen]. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de 24 h.

- dans les broyeurs vibratoires verticaux, une seule bille de 2 à 7 cm de diamètre va frapper la poudre verticalement, grâce à l'entretien des oscillations verticales du socle du broyeur. La température moyenne du creuset est de l'ordre de 30 C. La durée moyenne des broyages est de l'ordre d'une semaine.

Type de broyeur	ATTRITEUR	PLANETAIRE	VIBRANT
Mouvement des billes	Frottement	Frottement et Choc	Choc
Vitesse des billes (m/s)	0 – 0,8	2,5 - 4	< 3,9
Energie cinétique (10^{-2} J/bille)	< 1	1 - 40	< 12
Fréquence des chocs (Hz)	> 1000	100	200
Puissance de choc (W/g/bille)	< 0,001	0,01 – 0,8	< 0,24
Température moyenne d'enceinte (C)	150	50 - 120	60

Figure 13 : Caractéristiques des différents broyeurs.

Le type du broyeur sera choisi en fonction des besoins (industriel – recherche). Leurs spécificités sont résumées dans le tableau figure 13.

Ces broyeurs vont se différencier suivant leurs paramètres, leur capacité, et principalement en fonction des limites en termes de puissance des chocs.

La contamination par l'usure des billes fait partie des critères importants. Elle est plus ou moins forte selon le type de broyeur utilisé. Les billes et les creusets utilisés sont le plus souvent en acier, plus rarement en carbure de tungstène.

Les broyages vont permettre d'obtenir des poudres constituées du matériau souhaité.

Des mécanismes vont apparaître suivant les énergies des chocs, les températures, les types de matériaux.

III. Mécanismes.

III.1. Réduction de la taille des poudres.

La mécanosynthèse est un procédé qui se base sur les réactions répétées entre des nouvelles surfaces propres et des surfaces polluées des poudres. Soudages à froid, conséquences des frottements, et, fissurations puis fragmentations, conséquences des chocs, vont être les phénomènes clés de la technique de mécanosynthèse.

Les écrasements répétés des poudres engendrent des déformations plastiques. Ces déformations forcent les dislocations à se déplacer au sein de la structure. Les chocs localisés sur différents endroits et par différentes énergies font apparaître une densification du matériau irrégulière et inhomogène. Les contraintes ainsi formées facilitent donc la fissuration des particules puis leur fragmentation.

La poudre broyée subit une réduction de taille et des nouvelles surfaces apparaissent sur les poudres.

En parallèle, les frottements entre particules et billes écaillent les surfaces. Les contacts entre les surfaces fraîches et celles plus ou moins oxydées auront tendance à se souder entre elles à froid. Il y a donc agglomération des particules. Lors du broyage, les phénomènes de réduction de taille et d'agglomération sont ainsi en compétition. Lorsqu'un matériau est fragile, les grains se fracturent facilement et la poudre devient fine. S'il est ductile, les grains s'aplatissent pour adopter une structure lamellaire qui s'affine au cours du temps, mais la poudre reste grossière. Dans les deux cas, la structure finale de la poudre est similaire : elle est constituée d'agglomérats de sous-grains nanométriques fortement désorientés les uns par rapport aux autres.

Au démarrage du broyage, les fragmentations sont prédominantes. Puis, une agglomération s'effectue. Les agglomérats constitués de combinaisons variées de chaque élément vont d'abord se densifier de façon non homogène tout en grossissant et se déformant. Ils peuvent atteindre trois fois la taille des composants initiaux.

Au fur et à mesure, les particules plus fines résistent de plus en plus à l'énergie des chocs. Le phénomène de soudage à froid devient prédominant par rapport au phénomène de fracturation. Les particules plus larges se réduisent pendant que les particules plus fines s'agglomèrent. De ce fait, une homogénéisation des tailles et des structures se réalise. A cet état, chaque particule contient substantiellement tous les ingrédients initiaux dans les mêmes proportions, et les particules tendent à une saturation de la dureté.

Un équilibre s'est mis en place. La structure des particules est solidement raffinée et leur taille n'évolue plus. La taille limite ou état stationnaire dépend de la nature des matériaux broyés. Ainsi il a été montré que plus le matériau est ductile, plus la taille limite est élevée. Elle peut varier de 6 à 30 nm. (figure 14)

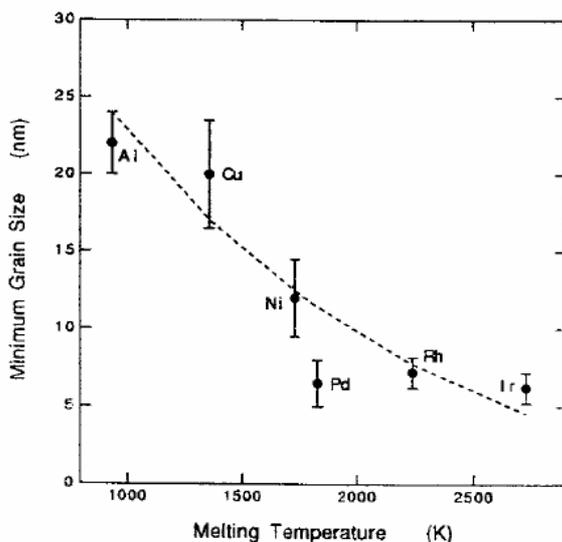


Figure 14 : Variation, avec la température de fusion, de la taille des domaines diffractants assimilée à la taille limite moyenne des grains de poudre d'éléments purs [Eckert 92].

Les états stationnaires sont atteints suite à une accumulation de défauts cristallins tels que dislocations, défauts d'empilement, lacunes ..., ce qui, à la fois, nécessite une haute énergie et les éloigne de leur état d'équilibre thermodynamique. Cependant, les plus petites particules vont résister aux déformations sans se fracturer. L'énergie nécessaire pour réduire leur taille sera de moins en moins atteignable et de plus en plus élevée. Et, elle va donc principalement être perdue en chaleur.

Or plus la température est élevée plus l'état stationnaire se rapproche de l'état d'équilibre thermodynamique.

La mécanosynthèse met donc en compétition :

- Les endommagements des particules accompagnés par les déplacements forcés d'atomes Ce qui éloigne le système de son état d'équilibre thermodynamique. Une homogénéisation se réalise pour former un "mélange balistique".
- et un équilibre vers l'état thermodynamique par l'augmentation de température, une restauration thermique entre les chocs est favorisée par les nombreux défauts accumulés.

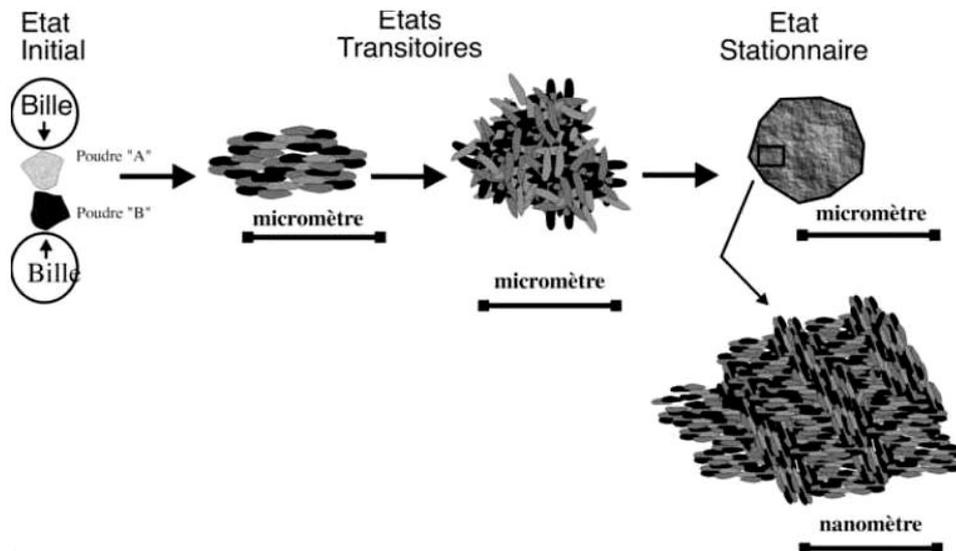


Figure 15 : Etats successifs des éléments aux cours du broyage.

La mécanosynthèse est la conséquence de cisaillements le long des plans et directions de glissement, de localisation et de fréquence aléatoires et d'échanges atomiques avec les lacunes par sauts thermiquement activés. Un état stationnaire est bien atteint quel que soit l'état de départ, ordonné ou désordonné. Les conditions de broyage déterminant l'énergie de collision et la température sont d'une importance primordiale pour l'obtention en basse température d'un état hors équilibre recherché.

III.2. Formation des alliages bimétalliques forcés par mécanosynthèse.

La mécanosynthèse aide à la formation d'alliages. Les éléments broyés ensemble peuvent être difficilement voire non miscibles entre eux. Les particules formées par ces éléments auront une structure raffinée qui tend à diminuer les distances de diffusion. De plus, l'accumulation des défauts cristallins va favoriser la diffusion de chacun des éléments au sein des particules obtenues et ceci sans nécessiter forcément une température élevée. Ainsi l'alliage va être formé.

Les alliages entre éléments non miscibles vont donc être forcés et obtenus à température ambiante ou à faible température. On peut donc voir apparaître des alliages dont les éléments possèdent des températures de fusion respectives très éloignées rendant la fabrication quasiment irréalisable par un autre procédé.

IV. Conclusion.

Pour obtenir un alliage forcé Pt-Mo ou Ni-Mo de taille nanométrique, deux points paraissent essentiels. Il faut favoriser la diminution de la taille des particules en évitant une augmentation de température significative, et, favoriser la formation de solutions solides par l'apport d'une énergie de chocs importante qui augmente la température. Cette compétition entre énergie de chocs et température ou état d'équilibre thermodynamique et état hors d'équilibre, ainsi que le nombre élevé de paramètres peuvent rendre difficile l'obtention d'une poudre convenable.

Les conditions de broyage seront déterminantes pour trouver un compromis satisfaisant.

PARTIE 2 PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre 1 Obtention des poudres catalytiques.

I. Introduction.

Les performances des poudres catalytiques sont directement dépendantes de leur morphologie. La taille des particules et leur forme, leur porosité (nombres, formes, tailles des pores) caractérisent leur surface spécifique et déterminent leurs performances. Il faut que les particules aient une surface active la plus élevée possible. Puisque les particules fines donnent de meilleures performances catalytiques, il sera nécessaire d'atteindre les tailles de particules nanométriques.

Mais lors du broyage, des phénomènes tels que l'agglomération des particules, la pollution en carbure de tungstène, la formation d'alliages indésirables devront limiter la réduction de la taille des particules. On est confronté aux problèmes de température et d'énergie déjà évoqués. La hausse de température favorise le soudage entre particules et limite les réductions de taille. Et l'énergie élevée favorise, elle, la fracturation et la réduction des tailles limites.

Ces deux phénomènes : réduction de taille et effets indésirables engendrés par le nombre de collisions, les distances de projections, les frottements des billes et des poudres dépendent des paramètres de broyage. Le réglage des paramètres va donc être un souci constant lors des différents essais.

I.1. Objectifs.

Les principaux objectifs attendus par ces essais sont donc :

- obtenir des poudres de tailles nanométriques,
- optimiser la dispersion des poudres ou particules,
- former les alliages Pt-Mo, Ni-Mo.

Pour atteindre ces trois objectifs, taille, dispersion et alliage, différents modes opératoires vont être élaborés.

I.2. Démarche suivie.

La première série d'essais concerne la taille et la dispersion des particules.

Lors d'une première étape, un simple broyage du molybdène est réalisé afin de comprendre l'influence des paramètres sur les phénomènes et de réduire leurs marges de manœuvres, pour optimiser le procédé de mécanosynthèse. On vérifiera que l'emploi d'agents PCA (Process Control Agent) est utile pour améliorer le produit final. Une seconde étape met donc en évidence les effets des différents agents sur le comportement des particules. Enfin une dernière étape consiste à vérifier l'utilité d'un agent dispersant.

Ainsi, atteindre la taille nanométrique des particules, limiter les agglomérations et la pollution, sont les objectifs principaux de la première partie expérimentale.

La méthode mise au point sur le molybdène est ensuite appliquée, lors d'une deuxième série d'essais, avec les alliages Ni-Mo et Pt-Mo. Ces alliages vont servir d'éléments catalytiques pour l'anode d'une pile à combustible. Une étude sur les performances des particules accompagnera ces deux séries d'essais. Un mode opératoire est attendu.

I.3. Méthodes de mesures.

Lors du broyage la taille des particules va être réduite, le contrôle de la taille se fait par la méthode de Debye-Scherrer par mesure de diffraction X. Cette méthode est expliquée en annexe 1.

Les billes en carbure de tungstène vont être, au cours du broyage, plus ou moins sollicitées et s'user. L'usure va polluer la poudre. Cette pollution est une contrainte à limiter. Cette pollution est mesurée par l'intensité des pics de carbure de tungstène obtenus par diffraction X. Et enfin, pour faciliter la dispersion des particules il est nécessaire de limiter le soudage à froid et l'agglomération en réduisant les tensions de surface des particules renforcées par la diminution des tailles. Ceci est contrôlé par des observations de la morphologie au moyen d'un microscope électronique à balayage et par microscopie à transmission.

I.4. Paramètres des essais.

Des paramètres ont été réglés de façon à réduire les coûts de production des catalyseurs : l'atmosphère de broyage est réalisée sous air. Les billes et la jarre choisies sont en carbure de tungstène pour minimiser l'usure.

Le broyeur utilisé est un broyeur planétaire haute énergie.



Figure 16 : Broyeur planétaire et ses différentes parties.

La technique de mécanosynthèse demande le réglage de nombreux paramètres.

Les paramètres sont les suivants :

- type de broyeur,
- matériau des billes et de la jarre,
- type de moyen de broyage (bille, rouleau),
- atmosphère de broyage (air, azote, gaz inerte),
- environnement de broyage (sec ou humide),
- ratio masse bille/masse poudre,
- température de broyage,
- durée de broyage,
- ratio durée broyage/durée pause,
- vitesse de broyage.

Les essais sont faits avec du molybdène ($\blacktriangledown = 44 \mu\text{m}$, phase \Leftrightarrow pur à 99,9%).

Ainsi, compte tenu du type de broyeur mis à disposition, les paramètres maîtrisables se limitent aux paramètres ratio des masses, durée, et vitesse des broyages.

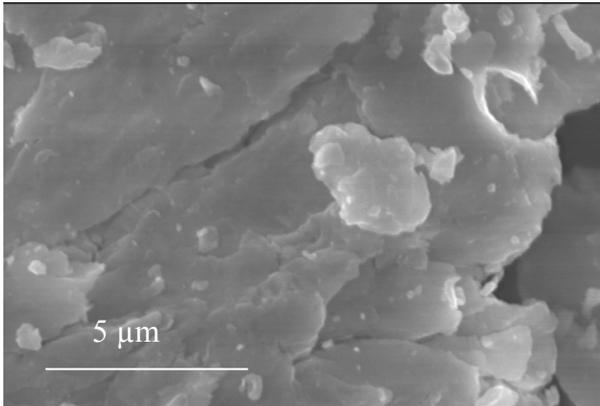
Les marges des paramètres sont rappelées dans le tableau (figure 40).

Le réglage du paramétrage a été affiné par différentes vérifications, de façon à ce que les poudres soient broyées avec une forte énergie tout en minimisant la montée trop élevée en température et la pollution par l'usure des billes. Ces conditions impliquent une haute vitesse de rotation, un ratio masse billes sur masse poudre élevé, un refroidissement du système et une matière de jarre et bille de faible usure.

II. Réduire la taille et disperser les particules du molybdène.

II.1. Sans agents.

II.1.1. Observation du comportement des particules lors du broyage.



Ainsi on remarque que les particules vont se casser à partir de 10 minutes de broyage (figure 17), s'aplatir et s'assembler pour former des agglomérats dont la taille est supérieure à celle des poudres initiales de 5µm.

Les séparations entre les particules formant ces agglomérats deviendront inexistantes. Les surfaces assez rugueuses sont presque continues avec très peu de petites particules accolées (figure 18).

Figure 17 : Agglomérat de particules de molybdène après 10 minutes de broyage.

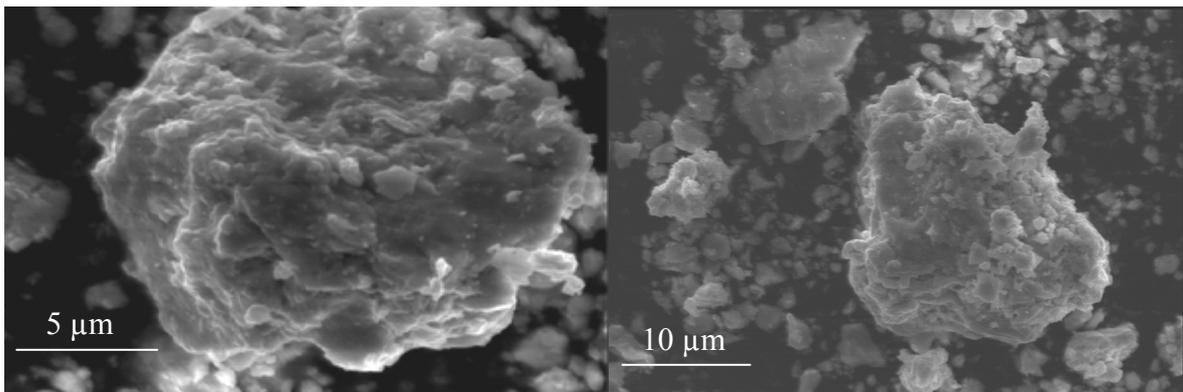


Figure 18 : Agglomérats des particules de molybdène après 30 minutes de broyage.

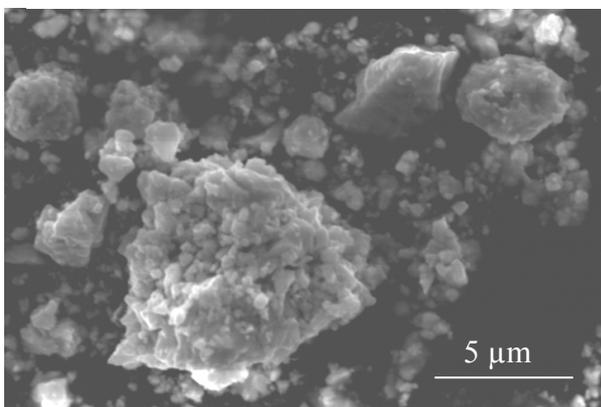


Figure 19 : Agglomérats des particules de molybdène après 60 minutes de broyage

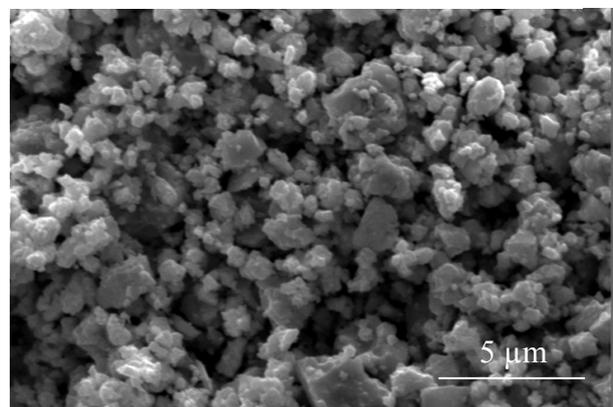


Figure 20 : Agglomérats des particules de molybdène après 280 minutes de broyage

Il y a là un phénomène de soudage à froid qui reforme les grains.

Ces agglomérats se recassent ensuite (figure 19). La taille des agglomérats diminue, tandis que leur quantité augmente.

Ceci étant répété, les agglomérats qui formaient des blocs assez uniformes vont, au fur et à mesure, être remplacés par des regroupements de particules. Les particules deviendront de plus en plus nombreuses et fines ($< 1\mu\text{m}$), à environ 280 minutes les tailles des agglomérats seront de l'ordre de 1 à 3 μm . (figure 20)

Cependant, le phénomène d'amas de ces fines particules va devenir de plus en plus important, les agglomérats de 1 à 3 μm vont se regrouper et former des amas de taille dépassant 70 μm à partir de 280 minutes de broyage. A 380 minutes, la taille des amas composés de particules inférieures à 1 μm , est d'environ 100 μm . (figure 21)

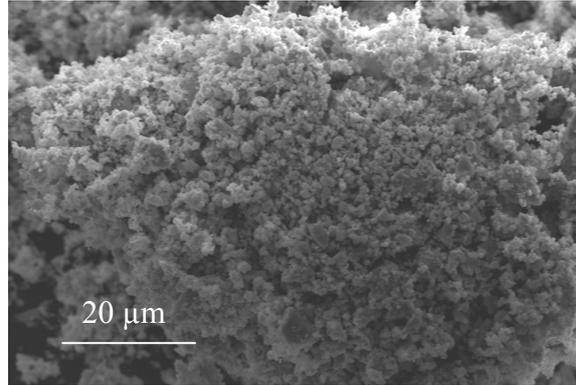


Figure 21 : Amas de fines particules de molybdène après 380 minutes de broyage.

Le but étant d'obtenir des particules de tailles nanométriques bien dispersées, il est donc nécessaire de limiter ces agglomérats et amas par le réglage des paramètres.

II.1.2. Etude de l'influence des paramètres de broyage.

II.1.2.1. Conditions de réalisations des essais.

Les essais sont réalisés en faisant varier la masse bille, le ratio masse-bille/masse-poudre, les vitesses et le diamètre des billes. Le ratio temps de broyage/temps de pause est fixé à 15 minutes de broyage/10 minutes de pause.

Masse Mo (g)	Masse Billes (g)	Nombre de billes	Diamètre Billes (mm)	Ratio Masses Billes/Poudre	Vitesse (tr/min)	Cycle (durées (s) Broyage/Pause)	Durée (min)
4	80	10	10	20	500	15 ; 10	0 - 120
6	120	15	10	20	500	15 ; 10	0 - 360
6	122	2	20	20	500	15 ; 10	0 - 120
6	120	15	10	20	500	15 ; 10	120- 360
6	240	30	10	40	500	15 ; 10	0 - 120
6	248	4	20	40	500	15 ; 10	0 - 60
6	248	30	10	40	500	15 ; 10	60-240
6	248	4	20	40	250	15 ; 10	0 - 120
6	248	4	20	40	600	15 ; 10	0 - 120
6	240	30	10	40	250	15 ; 10	0 - 120
6	248	4	20	40	500	15 ; 10	0 - 120
6	248	4	20	40	500	15 ; 10	0 - 120
6	248	4	20	40	400	15 ; 10	0-120
6	240	30	10	40	600	15 ; 10	0-120
6	240	30	10	40	400	15 ; 10	0-120

Figure 22: tableau de paramétrage des broyages effectués sur des particules de molybdène

II.1.2.2. Résultats des essais.

II.1.2.2.1. Taille des particules obtenues.

Les résultats obtenus à chaque prise d'essai sur la taille de particules et l'usure des billes sont résumés dans le tableau de l'annexe 4.

Avant 3 heures de broyage la taille reste supérieure à 10 nm. Il faut dépasser 6 heures de broyage pour pouvoir atteindre des tailles légèrement inférieures. Avec des billes de diamètre 5 mm, la taille atteinte à 6 heures de broyage est de 7 nm, cependant des grosses particules sont encore présentes.

Lors du broyage, les billes et la jarre vont s'user plus ou moins vite suivant les cas. Il est important de réduire au maximum cette pollution due à l'usure, qui est néfaste au produit final et réduit la durée de vie du matériel. Le choix de la matière du matériel est fonction de l'application. Il est préférable d'employer une matière identique à la poudre broyée. Dans notre cas, le carbure de tungstène ne devrait pas réduire l'effet catalytique de la poudre. Cette pollution est bien sûr fonction des paramètres.

Ce qui est recherché ici est : de limiter l'agglomération, de réduire la taille des agglomérats et des particules le plus rapidement possible tout en minimisant l'usure.

II.1.2.2.2. Apparition d'un alliage entre le molybdène et le carbure de tungstène des billes.

La mécanosynthèse par un apport d'énergie élevée provoque dans certaines conditions la création d'alliage forcé.

L'analyse par diffraction X des poudres durant le broyage a permis de montrer la formation d'un alliage entre le molybdène et le carbure de tungstène.

Les mesures et calculs des paramètres de mailles permettent de confirmer la formation du composé intermétallique Mo-WC. Celui-ci s'est formé dans certaines conditions de broyage.

C'est notamment le cas après 3 heures d'un broyage de molybdène à 500 tr/min avec 175 billes de 5 mm. A 360 minutes l'alliage Mo-WC acquiert une structure de même type que celle du carbure de tungstène à savoir cubique face centrée alors que le molybdène possède une structure cubique centrée. Le tableau suivant donne les tailles des mailles et les rayons atomiques obtenus pour 180 minutes et 360 minutes de broyage.

Durée (min)	Paramètre de maille a (Å)			Rayon atomique (Å)		
	a 110 Mo CC	a WC111 CFC	a Alliage CFC	r 110 Mo CC	r WC111 CFC	r Alliage CFC
180	3,14	4,91	4,06	1,361	1,736	1,434
360	3,15	4,92	4,12	1,363	1,738	1,456

Figure 23 : Paramètres des structures

Les proportions des alliages carbure de tungstène – molybdène sont présentées dans le tableau suivant, calcul réalisé en suivant la loi de Vegard : $r_{(A-B)} = r_A + k \%B$ où r_A est le rayon atomique de l'élément A, $r_{(A-B)}$ le rayon atomique de l'alliage A-B.

Ainsi les résultats sont résumés par le tableau ci-dessous :

Composition de l'alliage formé	% WC calcul	%WC mesure	%Mo
Après 180 min de broyage	19,66%	19,65%	80,35%
Après 360 min de broyage	24,80%	24,80%	75,2%

Figure 24 : Proportion atomique de molybdène et de carbure de tungstène dans l'alliage Mo-WC

Les particules polluantes de Mo-WC se réduisent en même temps que celles de molybdène. Elles pourraient très bien améliorer les effets catalytiques. Ce point n'est pas forcément ennuyeux. Une étude sur cet alliage serait nécessaire pour le confirmer. Ceci étant, l'usure des billes est à minimiser. La durée de vie du matériel est aussi un critère à prendre en compte pour le réglage des paramètres, l'objectif étant d'atteindre des poudres de tailles nanométriques pour le molybdène ; cet alliage forcé est donc à éviter.

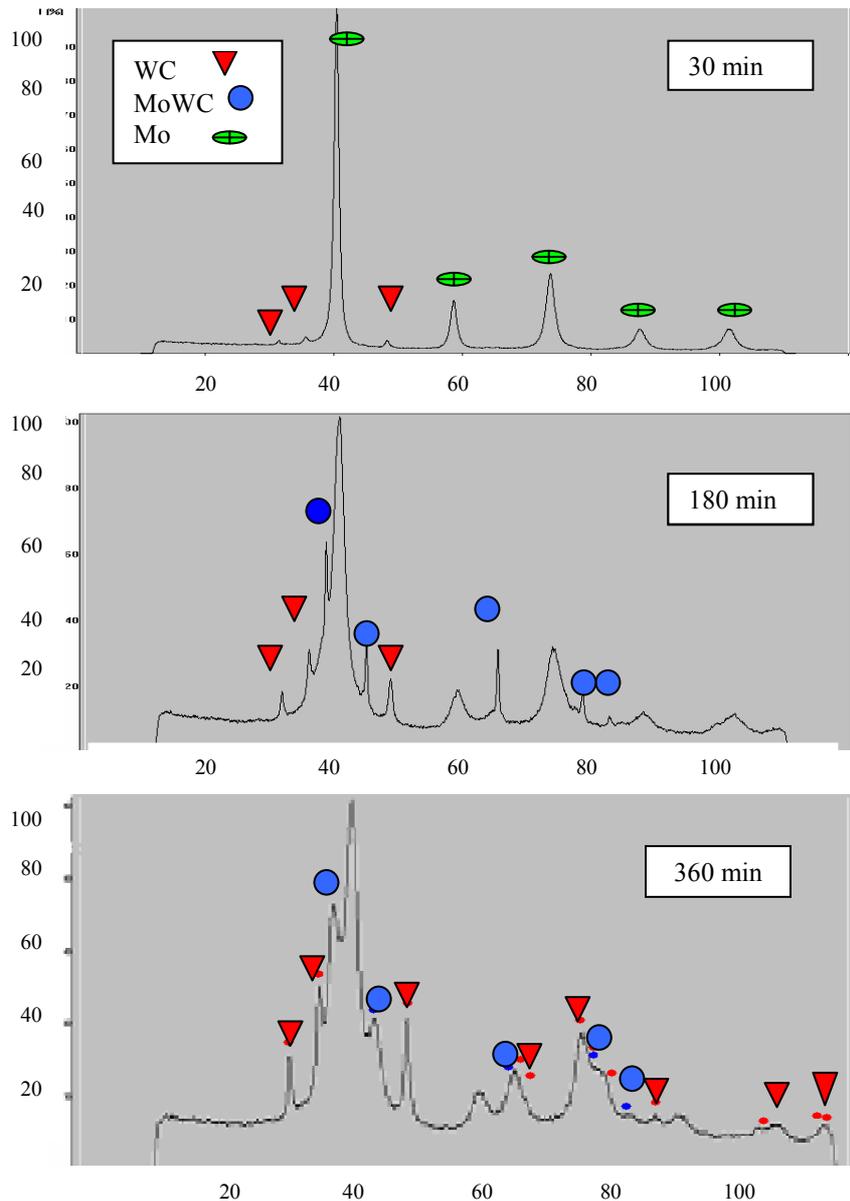


Figure 25 : Formation d'alliage Mo-WC et pollution au cours d'un broyage de 5 g de molybdène seul à 500tr/min et des billes de 5mm.

La question qui reste posée ici : est-il possible de broyer les particules de molybdène jusqu'à des tailles nanométriques sans la formation du Mo-WC ?

II.1.2.3. Influences et réglages des différents paramètres.

II.1.2.3.1. Influence des paramètres.

II.1.2.3.1.1 Réversibilité.

A chaque remise en route du broyeur, l'option de réversibilité de l'appareil a été activée. Ce qui permet de changer le sens de rotation de la jarre et des billes, et ainsi à la poudre de se détacher des billes et des parois.

II.1.2.3.1.2 Remplissage de la jarre.

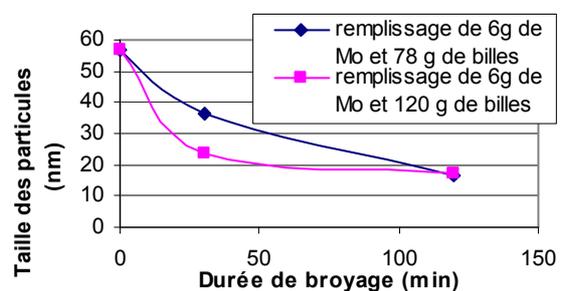
Le paramètre de remplissage a déjà été optimisé par le fournisseur du broyeur. Ainsi les conditions optimales sont 1/3 d'espace vide et 2/3 de remplissage utile, afin de permettre de meilleurs mouvements de billes.

La composition du volume utile peut être modulée en fonction des volumes respectifs des billes et de la poudre, et donc du ratio masse billes/masse poudre.

Comme la masse de la poudre est fixée à 6g pour minimiser les coûts des essais, les seuls paramètres de remplissage qui modifieront les résultats sont le diamètre des billes et la quantité de billes.

La vitesse de réduction de la taille des particules dépend du remplissage de la jarre (figure 26).

Figure 26 : Influence de la composition du remplissage utile sur la vitesse de réduction de la taille des particules.



II.1.2.3.1.3 Ratio masse billes/masse poudre.

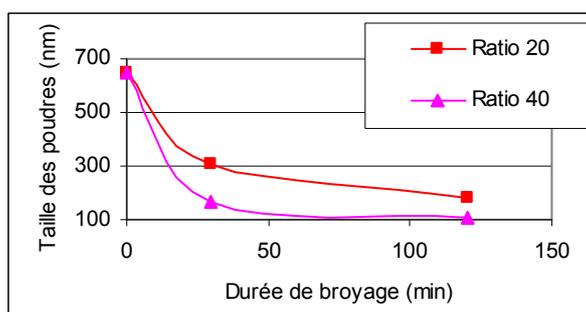


Figure 27 : Influence du ratio masse billes/masse poudre sur la taille des particules.

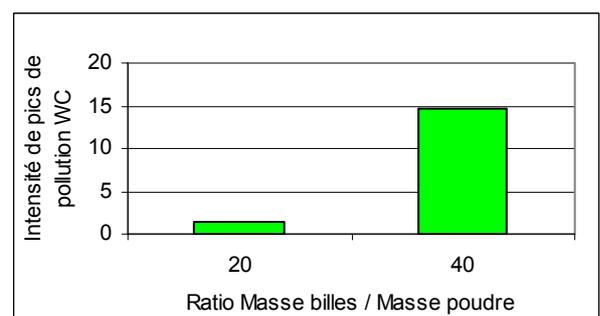


Figure 28 : Influence du ratio masse billes/masse poudre sur la pollution en WC.

Avec un ratio masse billes sur masse poudre plus élevé, on peut atteindre une taille de particules plus faible, et ceci plus rapidement (figure 27). Toutefois, comme le montre la figure 28, un ratio plus élevé signifie une plus forte masse de billes ce qui aggrave le phénomène de pollution des poudres. Un optimum reste à trouver.

Pour éviter l'usure élevée des billes le ratio masse billes/masse poudre ne dépassera pas 60. De même pour avoir un broyage efficace et pas trop lent le ratio ne sera pas inférieur à 30. Ces valeurs sont des limites arbitraires qui peuvent bien sûr être modifiées.

II.1.2.3.1.4 Nombre de billes.

La pollution totale est plus élevée avec un plus grand nombre de billes cependant l'usure de bille sera moins forte.

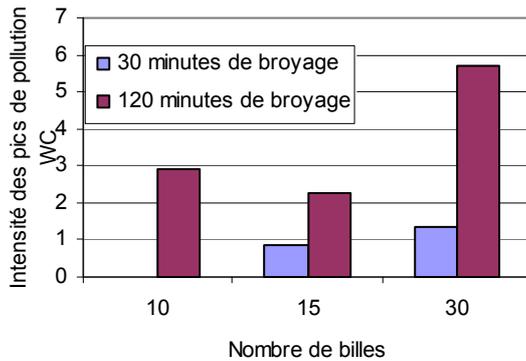


Figure 28 : Pollution totale en WC en fonction du nombre de billes de diamètre 10 mm.

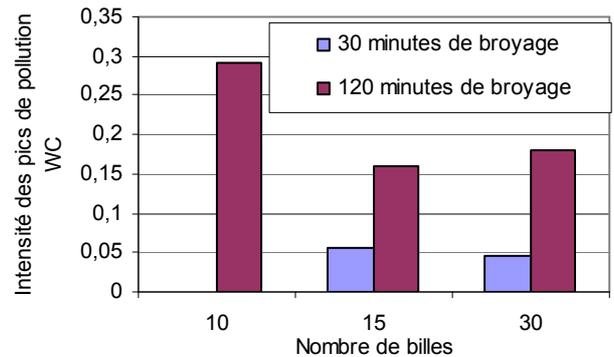


Figure 29 : Usure d'une bille de WC suivant le nombre de billes utilisées de diamètre 10 mm

Le nombre de billes règle le nombre de chocs et leur fréquence sur les particules. Recherchant l'énergie la plus forte le nombre de billes est fixé au nombre maximal conseillé par le fournisseur. Des quantités de billes sont fixées à :

- 250 billes pour le diamètre 5 mm
- 30 billes pour le diamètre 10 mm
- 5 billes pour le diamètre 20 mm.

II.1.2.3.1.5 Diamètre des billes.

Les résultats ont montré que pour atteindre des tailles de particules plus faibles, les billes de diamètres 5 mm semblent plus adaptées. De plus, pour une même masse de billes, plus les diamètres sont petits, plus les particules atteignent rapidement un seuil limite.

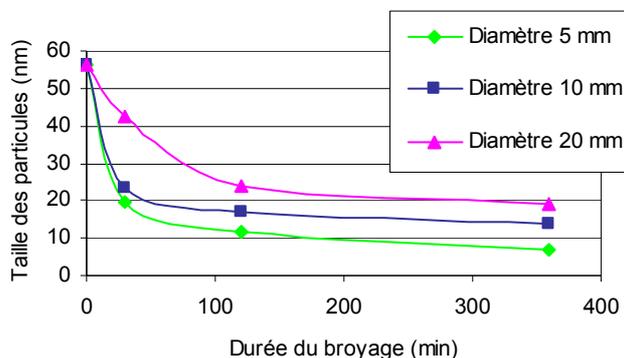


Figure 31: Evolution de la taille des particules durant le broyage pour différents diamètres dans les mêmes conditions de broyage.

La pollution dépend de l'énergie de choc et de frottements d'une bille et du nombre de billes. Une petite bille pollue moins qu'une grosse bille pour laquelle l'énergie de chocs est plus importante. Mais comme le nombre de petites billes doit être plus élevé pour un même résultat, la pollution

devient sensiblement identique (voir figures 32 et 33) de même, si la durée de broyage est augmentée.

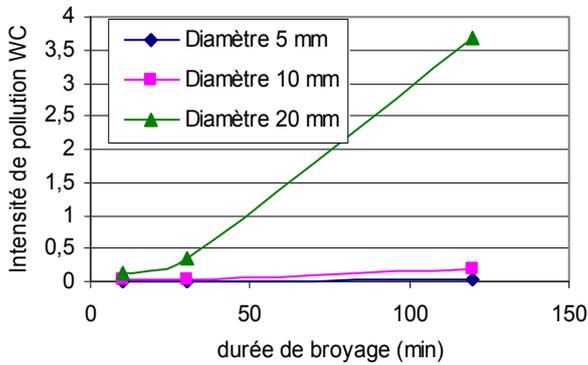


Figure 32: Evolution de l'usure d'une bille de carbure de tungstène pour différents diamètres lors d'un broyage.

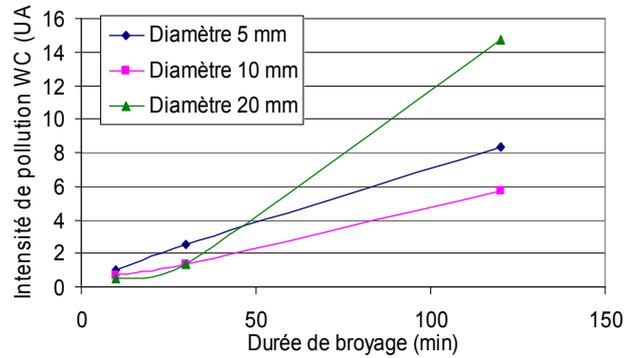


Figure 33: Evolution de la pollution totale de carbure de tungstène pour différents diamètres lors d'un broyage.

En définitive, le choix s'est porté sur les petites billes qui permettent d'atteindre des tailles plus faibles plus rapidement. Par exemple, il faut 6 heures de broyage pour atteindre la taille de 15 nm avec des billes de 10 mm alors qu'une heure suffit avec des billes de 5 mm. Et à une heure de broyage avec ces billes de diamètre 5 mm, la pollution est légèrement inférieure à celle obtenue avec les billes de diamètre 10 mm. La différence de temps est encore plus importante avec des billes de diamètres 20 mm.

Ces résultats ont été confirmés par les analyses par microscope électronique à balayage. Ces analyses montrent en outre que les billes de petit diamètre semblent favoriser le soudage des particules, donc le grossissement des agglomérats, et la réduction de la taille des particules individuelles. Ceci est sans doute dû à une élévation de température locale conséquence des chocs plus nombreux et du peu de matière emmagasinant l'énergie.

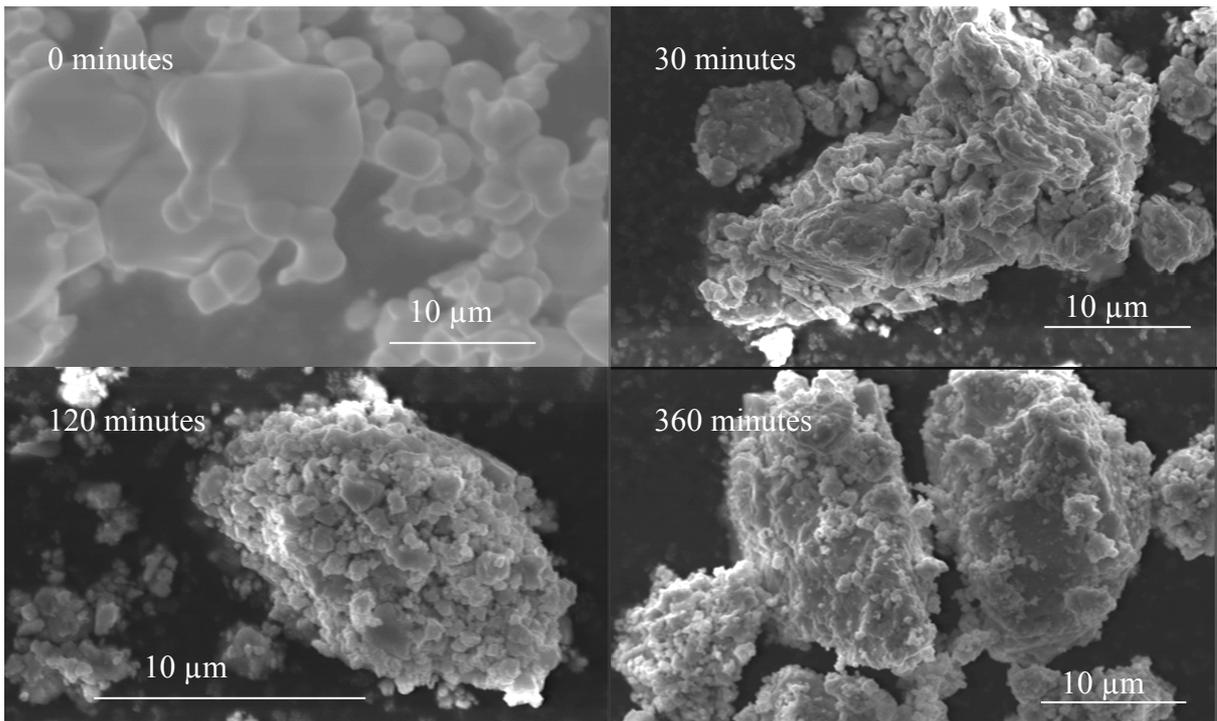


Figure 34 : Evolution de la morphologie au cours d'un broyage de poudre (240 g) de molybdène à 500 tr/min et 30 billes de diamètre 10 mm

Les photos permettent de remarquer la présence de particules de tailles inférieures au micron. Cependant les agglomérats restent toujours présents, même après 6 heures de broyage et peuvent atteindre quelques dizaines de microns.

II.1.2.3.1.6 Vitesse de rotation.

La vitesse de broyage règle l'énergie des chocs et limite plus ou moins l'accolement des billes sur les parois. Suivant les cas, la poudre reste contre les parois. L'énergie de frottement et l'usure dépendent de cette vitesse.

On peut diminuer sensiblement la taille des particules en augmentant la vitesse de rotation de la jarre toutefois au delà de 400 tr/min la réduction de taille devient peu significative. Un optimum semble donc atteint vers 400 - 450 tr/min.

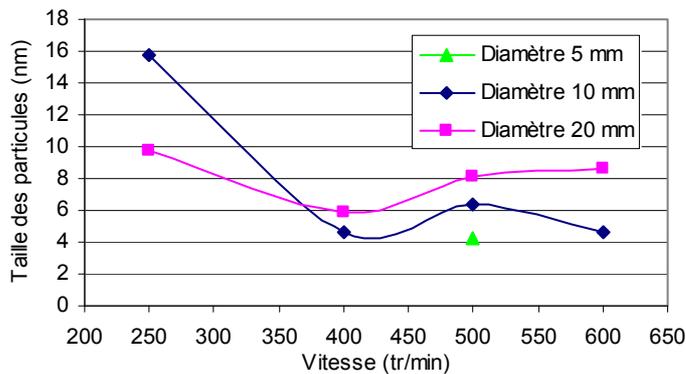


Figure 35 : Evolution de la taille des particules en fonction de la vitesse de broyage pour 120 minutes de broyage, ratio de 40 : masse billes / masse poudre (dont 240 g de billes).

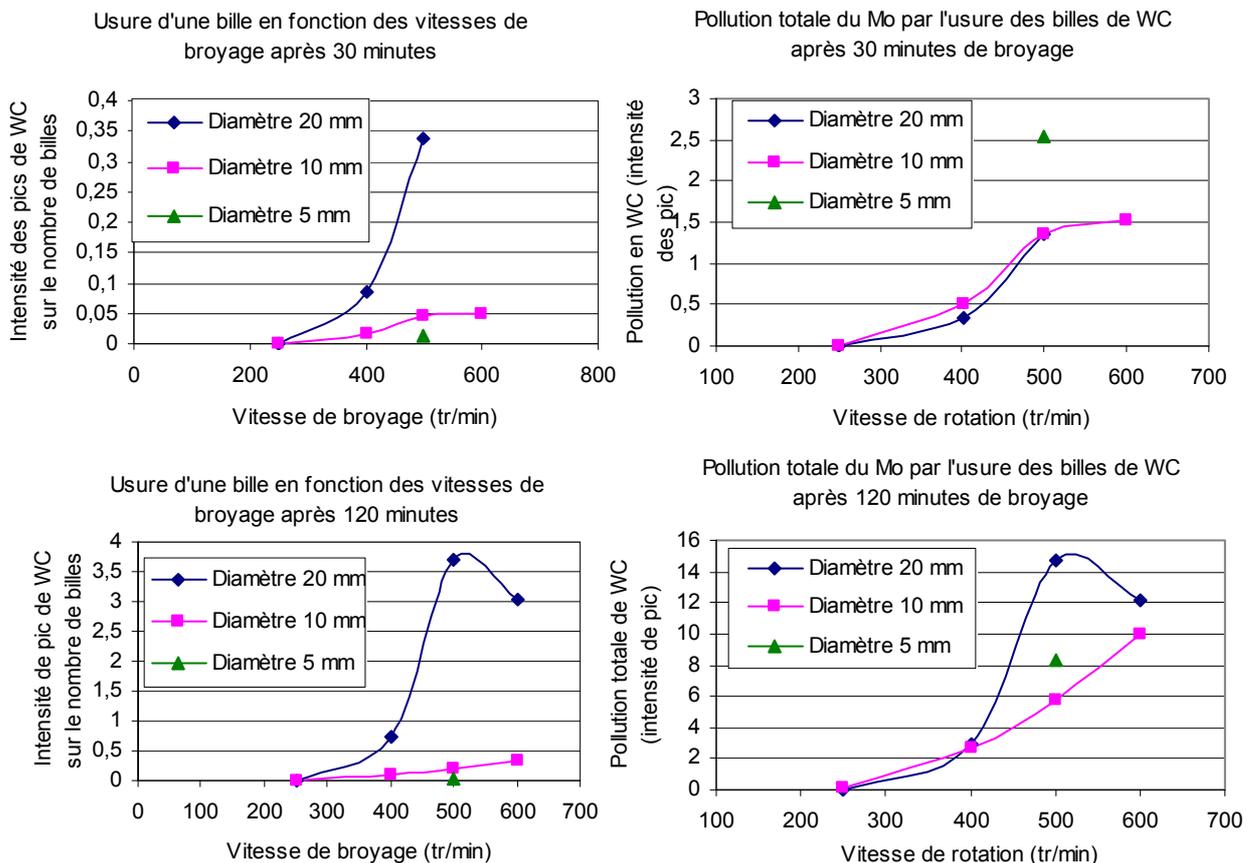


Figure 36 : Pollution par WC et usure des billes pour différentes durées de broyage en fonction des vitesses

Comme le montrent les graphiques ci-dessus, la pollution totale est très élevée avec des billes de diamètre de 20 mm entre 400 tr/min et 600 tr/min. A 500 tr/min, pour un broyage de 2 heures une bille de diamètre 5 mm s'use 40 fois moins qu'une bille de diamètre 10 mm et 750 fois moins qu'une bille de diamètre 20 mm.

Pour limiter la pollution, il semble préférable de travailler à des vitesses inférieures à 400 tr/min ou de réduire la durée de broyage.

Diamètre bille (mm)	Vitesse (tr/min)	Durée limite d'étape	Nombre de billes
5	450		250
	600		250
10	450		30
	600	4 heures	30
20	450	1 heure	5
	600	15 minutes	5

Figure 37 : Paramètres utilisés lors de la première série d'essais : valeurs limites testées.

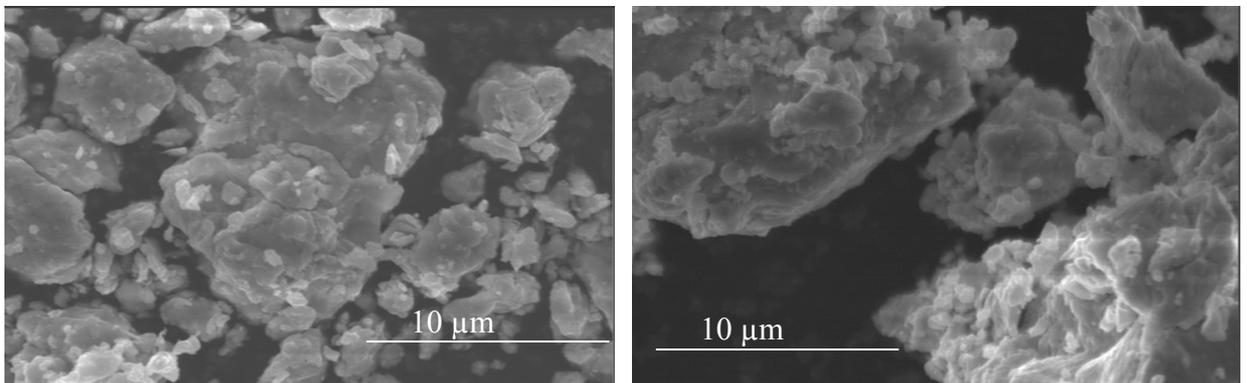


Figure 38 : Broyage de molybdène durant deux heures : 250 tr/min à gauche et 600 tr/min à droite ; avec des billes de diamètre 20 mm sur les deux guichets.

Des observations effectuées par microscope électronique à balayage à deux heures de broyage, on peut remarquer que plus la vitesse de broyage est élevée, plus les particules ont tendance à se souder et former des agglomérats plus volumineux mais composés de particules plus fines, le nombre d'agglomérats se réduit donc.

II.1.2.3.1.7 Durée de broyage.

Le broyeur peut être réglé de façon à broyer en continu et ceci sur une longue durée. Les chocs provoquent une augmentation de la température, ce qui, localement, favorise les soudages entre particules, mais peut aussi faciliter la formation d'alliages lorsque plusieurs éléments sont en présence.

Pour la réduction de la taille, il est préférable de minimiser la température. Cela implique d'imposer des temps de pause au cours du cycle.

Le ratio temps de broyage/temps de pause est fixé dans un premier temps à 15 minutes de broyage pour 10 minutes de pause.

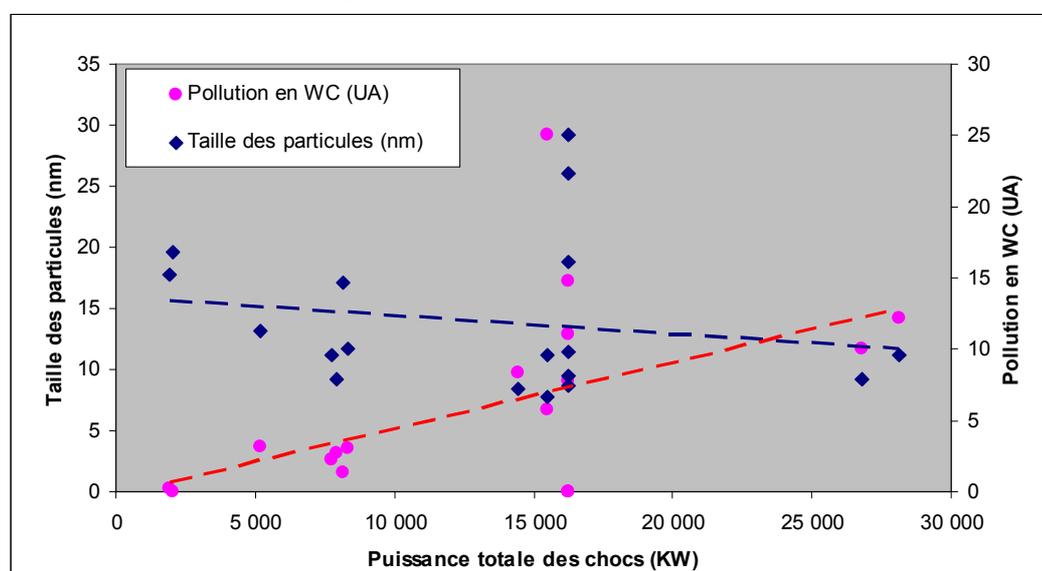
II.1.2.3.1.8 Nature des poudres.

La nature de la poudre broyée influe également sur les résultats. Il a été montré que la taille des grains obtenus dépend de la température de fusion du produit à broyer. En effet, on obtient des tailles plus fines en broyant des éléments de plus haute température de fusion. (figure 14)

II.1.2.3.1.9 Energie / Puissance de broyage.

Une estimation des énergies des chocs durant les broyage a été calculée et se trouve en annexe 12. Les approximations sont toutefois nombreuses. Cependant, les lois sont bien fonction des différents paramètres employés. La courbe suivante montre qu'il y a bien une relation entre la taille ou la pollution en WC avec l'intensité de broyage (ou puissance de chocs). Elle met aussi en évidence que la loi de la puissance ne permet de différencier que les broyages de puissance différente. Elle n'est pas suffisante pour optimiser les tailles et les usures. Sur une même puissance une large gamme de tailles ou de pollutions peut être obtenue. D'autres paramètres interviennent sur les résultats. L'intensité de broyage n'est donc pas prise en compte dans les essais qui suivront.

Figure 39 : Taille de particules et pollution en WC en fonction de la puissance totale des chocs.



II.1.3. Conclusion et limites du procédé.

Les essais de broyage du molybdène ont permis d'une part de paramétrer le procédé pour réduire au mieux les poudres en taille nanométrique. Les valeurs des paramètres optimaux déterminées à la suite de ces essais sont :

- pour atteindre les tailles les plus faibles possibles, le broyage doit être terminé avec des diamètres de 5 mm les seuils limites étant plus élevés qu'avec les autres diamètres.
- La pollution va conditionner les choix du paramètre ainsi il faut limiter l'utilisation des gros diamètres de 20 mm.
- La quantité de billes est fixée à :
 - ◆ 250 billes pour un diamètre de 5 mm
 - ◆ 30 billes pour un diamètre de 10 mm
 - ◆ 5 billes pour un diamètre de 20 mm.
- La masse de poudre doit être telle que le ratio masse billes/masse poudre soit entre 40 et 60.

- Les vitesses seront supérieures à 400 tr/min quel que soit le diamètre mais la durée de broyage avec les gros diamètres est à minimiser. Le tableau suivant donne des marges de paramétrage plus restreintes.

Paramètres	Marges machine	Marges réduites
Vitesse	100 – 600 tr/min	450 – 600 tr/min
Durée de broyage	1s à 1h	1 min à 10 min
Durée de pause	0s à 1h	5 min à 1 h
Nombre de répétitions	0 – 99	0 – 99
Réversibilité	Avec ou sans	Avec
Ratio masse billes/masse poudre	0 - > 500	40 - 60
Remplissage	0 ml à 80 ml	25 ml à 60 ml
Masse de poudre	0 g à 100g	2 g à 10 g
Nombre de billes	1 à 250	Maximum
Matière des billes et jarre	WC, Acier, ...	Carbure de Tungstène
Diamètre des billes	5 mm, 10 mm, 20 mm	5 mm, 10 mm, 20 mm
Taille initiale de la poudre	100 µm à 100 nm	50 µm à 100 nm
Agents	Avec ou sans	Avec ou sans
Atmosphère	Fixé sous air	Fixé sous air

Figure 40 : Tableau de marges de paramètres réduites .

D'autre part l'étude du broyage du molybdène a mis en évidence différents phénomènes plus ou moins limitants.

Il est nécessaire de broyer le molybdène au moins 6 heures, les tailles nanométriques sont atteintes mais sans aucune certitude d'avoir cassé toutes les grosses particules. Dans la plupart des cas, il reste des gros grains. De plus d'autres problèmes restent posés :

- l'agglomérat rapidement présent,
- la pollution en carbure de tungstène due à l'usure du matériel de broyage,
- la formation d'alliage par mécanosynthèse avec les particules d'usure,
- l'accolement de la poudre sur les parois et les billes

De leur résolution dépendra l'intérêt du procédé de mécanosynthèse pour l'obtention de particules d'une taille nanométrique.

Ces différents points sont plus ou moins réduits par les choix des paramètres mais sont toujours présents. Des agents permettent de limiter ces problèmes : les agents dits agents PCA, (Process Control Agent), et les agents dispersants. Les essais suivants vont montrer les intérêts de tels agents et les phénomènes engendrés par ceux-ci. Ces études devraient aboutir à une optimisation des paramètres avec ces agents.

II.2. Avec agents PCA (Process Control Agents).

Est-il possible d'obtenir, par le procédé de broyage planétaire, des particules de taille nanométrique dispersées ? Les premiers essais de broyage du molybdène seul n'ont pas permis de répondre positivement à cette question. Les particules ne sont pas toutes cassées (après 6 heures de broyage), des agglomérats se forment et se soudent entre eux, la poudre est polluée par du carbure de tungstène et il se crée un alliage Mo-WC. Il est donc nécessaire de trouver une autre méthode qui évite ou limite ces effets de broyage indésirables.

II.2.1. Rôles des agents de contrôles PCA.

Le broyage ne peut prendre effet sur la taille et sur les alliages que lorsqu'un équilibre est créé entre le soudage à froid et la fracturation des particules.

Il existe deux méthodes pour limiter le soudage.

La première est de diminuer la température de broyage. L'appareillage n'étant pas équipé de système de refroidissement, la baisse de température ne pourrait s'obtenir qu'en imposant des temps de pause.

La deuxième est d'ajouter un agent de contrôle PCA (Process Control Agent). Le plus souvent, les agents PCA sont des composants organiques qui agissent comme lubrifiant ou comme agents actifs de surface (ou surfactant). Le PCA est adsorbé sur la surface des particules, abaisse leur tension de surface et ainsi minimise le soudage à froid. Ce qui réduit les phénomènes d'agglomérations des particules.

De plus, l'agent PCA par intervention sur l'atmosphère, sur la surface des poudres et/ou des billes, a pour fonction chimico-physique de réduire les effets d'adhérence de la poudre sur les billes et les parois, et de diminuer la pollution de la poudre par les usures des billes.

Le choix du PCA va dépendre du produit final désiré. La quantité, la nature du PCA vont avoir une influence directe sur les caractéristiques des poudres broyées, ainsi que les conditions d'obtention de la poudre.

Les essais sans agent seront suivis d'essais avec agents PCA. L'intérêt de l'ajout de tels agents sera mis en évidence par comparaison des différents essais. Les marges des paramètres qui ont été déterminées par les essais sans agent seront confirmées par les résultats obtenus avec agents et si possible réduites.

II.2.2. Essais de broyages avec PCA.

II.2.2.1. Choix du PCA.

De nombreux agents PCA existent. Ils peuvent être soit liquide, (éthanol, méthanol,...), ou soit solide (sels organiques,..). Les plus utilisés sont l'acide stéarique, l'hexane, le méthanol, et l'éthanol, ils sont en général ajoutés de 1 à 10 % de la masse totale de la poudre broyée. Seuls des sels solides seront employés pour les essais. La majorité de ces PCA se décomposent lors du broyage en interagissant avec la poudre pour former d'autres composants. Ceux-ci vont subir des inclusions et/ou des dispersions entre les particules durant le broyage.

Il a été prouvé que les sels inorganiques KCl, NaCl, LiCl, NaF, NaH, agissent comme agents PCA lors du broyage en augmentant la surface spécifique des poudres. Or, les poudres finales à obtenir doivent être de taille nanométrique avec une surface spécifique la plus élevée possible, ce qui augmente les performances électro-catalytiques.

Dans notre cas, le développement de la poudre catalytique a été réalisé avec l'emploi de deux sels NaF et/ou NaCl, qui ont déjà donné de bons résultats en mécanosynthèse ([22] et [23]).

II.2.2.2. Paramétrage des essais.

Le broyage est réalisé en commençant par les plus grosses billes et en les remplaçant par des billes de plus en plus petites. Chaque diamètre est utilisé dans des situations « extrêmes », c'est-à-dire en broyant avec des vitesses de 600 tr/min ou 450 tr/min afin de favoriser au maximum les phénomènes à éviter pour atteindre des particules de tailles nanométriques exploitables et ainsi de pouvoir juger de l'efficacité des agents PCA.

Les premiers essais de broyage du molybdène sans agents ont montré qu'avec les billes de diamètre 5 mm, la taille est plus vite réduite et le seuil limite atteint est plus bas qu'avec les autres billes. Il est ainsi plus intéressant de finir le broyage par les faibles diamètres. La grande quantité imposée de billes de diamètre 5 mm favorise plus facilement la pollution. Pour limiter cette pollution avec ce diamètre, nous travaillons sur la vitesse et rajoutons donc 4 cycles de vitesse au lieu de 2 cycles pour les autres diamètres.

Le broyage se réalise en huit phases avec, à chaque phase, changement d'un paramètre.

Un cycle de broyage est mis au point en prenant en compte les limites de durée d'utilisation des vitesses pour chaque diamètre de billes défini dans la première série d'essais (voir tableau de la figure 41) :

Cette méthode devrait minimiser le temps et le nombre des essais.

Cycle	Temps de broyage (min)	Diamètre des billes	vitesse (tr/min)	durée des étapes (min)	nombre de billes	ratio masse billes/masse poudre	Ratio temps broyage/pause
1	10	20	600	10	5	51	10/15
2	30	20	450	20	5	51	10/15
3	60	10	600	30	30	40	10/15
4	90	10	450	30	30	40	10/15
5	100	5	600	10	250	48	10/15
6	220	5	450	120	250	48	10/15
7	280	5	350	60	250	48	10/15
8	370	5	400	90	250	48	10/15

Figure 41: Tableau de réglage des paramètres de cycles des essais de broyage molybdène et agent PCA

Durant un broyage, des changements de billes sont réalisés. Chaque diamètre est utilisé à plusieurs vitesses.

Dans cette méthode, plusieurs paramètres sont figés : la masse de poudre (molybdène et PCA) est de 6 g, le nombre billes est de 250 billes pour le diamètre 5 mm, 30 billes pour le diamètre 10 mm et 5 billes pour le diamètre 20 mm, le ratio durée de broyage/durée de pause est de 10 / 15.

Il est nécessaire de s'assurer de l'importance des agents. Le molybdène est donc broyé avec ce cycle sur 6 heures sans agent, et avec NaCl puis NaF. Les agents sont mélangés dans une proportion de 10 % de la masse totale broyée.

II.2.2.3. Analyses des résultats.

Les mesures et contrôles sont réalisés de la même manière que les premiers essais : diffraction X, méthode de Debye Scherrer pour la taille, intensité des pics de carbure de tungstène pour la pollution et observation par microscope électronique à balayage pour la morphologie. Ces mesures ont été réalisées au cours du cycle à chaque pause. Ce qui a permis de contrôler l'évolution de la taille et de la pollution des particules.

II.2.2.3.1. Résultats sur la taille et la pollution.

La première série d'essais a montré que la pollution de carbure de tungstène amenait à la formation d'alliage Mo-WC, tout ceci accompagné d'une réduction importante de la taille des particules de molybdène.

Des essais sont réalisés en conditions identiques avec agents NaF, NaCl ou sans agents. Ces essais permettront de confirmer les conclusions sur la première série d'essais et de comparer les trois situations.

La comparaison est faite ici par l'analyse des diagrammes obtenus durant les broyages. Les évolutions des tailles calculées par la méthode Debye-Scherrer, de la pollution de carbure de tungstène, et de la formation d'alliages en ressortent.

Analyse des diagrammes : étude de l'évolution dans les trois situations des particules de molybdène et de la pollution

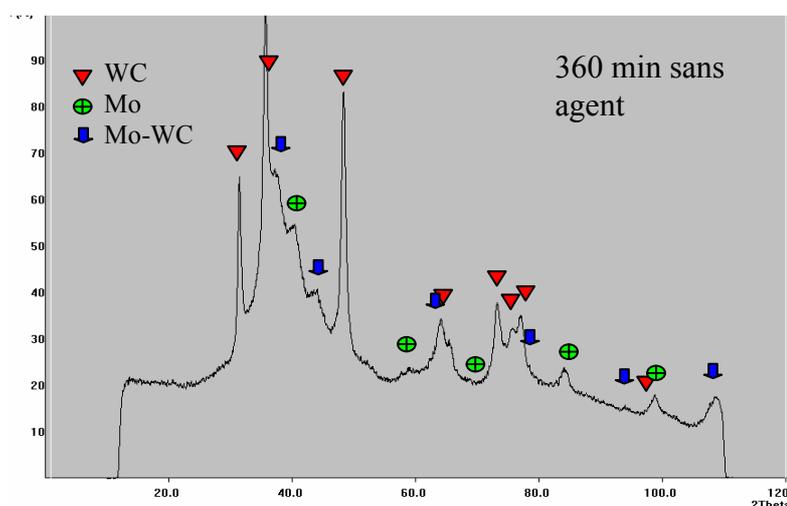
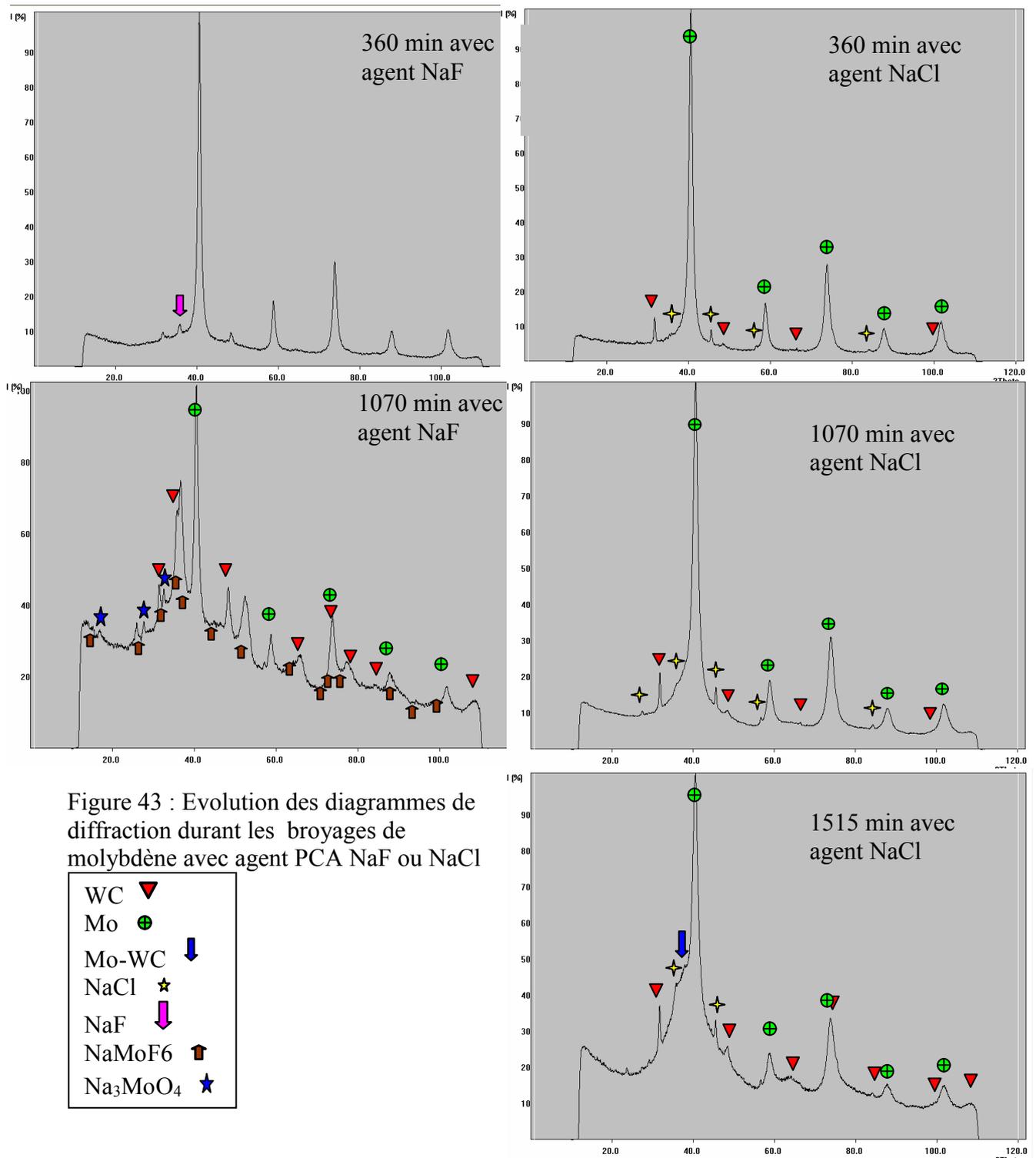


Figure 42 : Spectre donné après 360 minutes de broyage de molybdène sans agent

Sans agent, les particules de molybdène vont vite se réduire. Les pics des diagrammes s'élargissent et leur intensité diminue. Mais, en parallèle les pics des diagrammes de carbure de tungstène prennent de l'intensité. Une très forte pollution a lieu. A 220 minutes les pics de carbure de tungstène ont à peu près la même intensité que ceux du molybdène, puis à 280 minutes vont être plus importants et des pics autres que ceux du molybdène ou du carbure de tungstène apparaissent. A 360 minutes de broyage la pollution et la formation de Mo-WC augmentent encore.

Il y a bien donc là aussi une forte pollution et l'apparition du Mo-WC. La méthode Debye-Scherrer permet de confirmer l'obtention d'une taille de particules inférieure à 10 nm après 6 heures de broyage.



Avec agent NaF

L'ajout de sel NaF lors du broyage du molybdène réduit largement l'usure des billes. Les intensités des pics de carbure de tungstène restent assez faibles.

Les pics des sels NaF vont rester visibles jusqu'à 160 minutes environ. De 160 minutes jusqu'à 220 minutes les analyses montrent l'apparition de l'oxyde Na_2MoO_4 et une augmentation de la pollution en carbure de tungstène. Les pics du diagramme NaF se sont confondus avec ceux du molybdène. D'autres oxydes vont légèrement se former au cours du broyage : à 430 minutes NaMoO_2 , à 1070 min Na_3MoO_4 . Na_3MoO_4 , carbure de tungstène et molybdène restent toutefois les principaux alliages présents jusqu'à 1070 minutes.

Le sel NaF réduit ainsi la pollution en carbure de tungstène, favorise la formation d'oxydes en surface des particules de molybdène et évite la formation d'alliage entre molybdène et carbure de

tungstène. Il est néanmoins utile de prolonger la durée de broyage pour réduire la taille des particules obtenues.

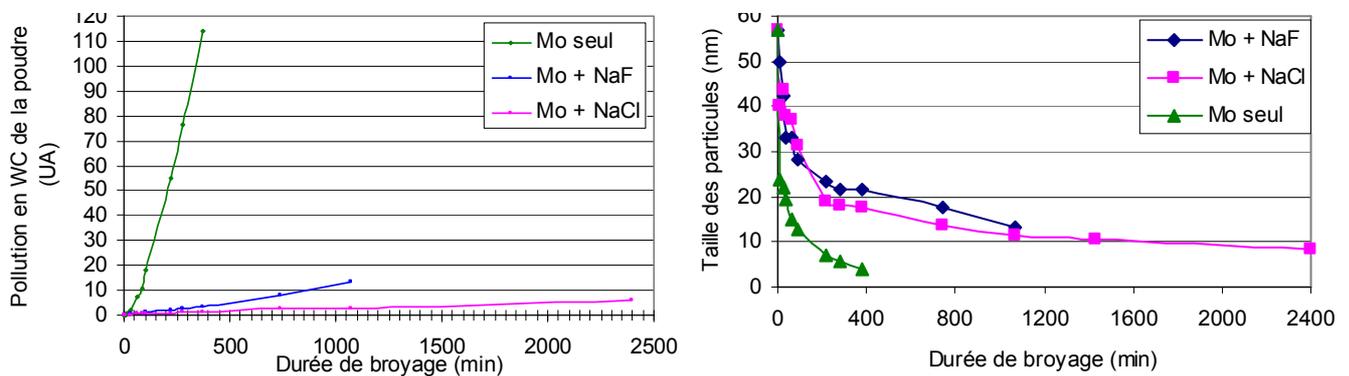
Avec agent NaCl

L'emploi de sels NaCl comme PCA permet de réduire très fortement la pollution. Ainsi, les pics de carbure de tungstène possèdent de faibles intensités jusqu'à 1070 min. Tout au long du broyage, les pics du sel NaCl sont présents, leur intensité va augmenter et leur largeur se réduire. Suivant la loi de Debye-Scherrer, les particules NaCl grossissent.

Vers 2400 min, Na_2O_2 apparaît. De plus, la pollution en carbure de tungstène devient non négligeable, et l'alliage Mo-WC carbure de tungstène se forme.

Les représentations graphiques des résultats obtenus sont les suivantes. Les trois situations sont comparées avec NaF, NaCl ou sans agent, les valeurs obtenues figurent en annexe 7 (essais 21 et 22).

Figure 44 : Taille des particules et pollution en WC avec et sans agents lors du cycle de broyage



La taille des particules obtenue après 6 heures de broyage est bien plus élevée avec agent que sans agent, environ 20 nm pour les particules avec agent, NaCl comme NaF, au lieu de 5 nm pour celles broyées sans agent. L'effet de fractionnement de la poudre par les billes est atténué.

Cependant la quantité de carbure de tungstène dans la poudre de poudre broyée est largement réduite (figure 44). Pour 6 heures de broyage le sel NaF donne une intensité de pics 40 fois moins élevée que sans agent et le sel NaCl dans les mêmes conditions donne une intensité de pics 60 fois moins élevée.

Ces sels permettent donc de réduire fortement l'usure des billes donc la pollution en carbure de tungstène, ce qui devrait de ce fait diminuer la probabilité d'obtenir des alliages entre carbure de tungstène et molybdène.

Sur la figure 44, on peut remarquer qu'un broyage de 6 heures est insuffisant pour atteindre une taille inférieure à 10 nm en employant ce type d'agent.

Afin de vérifier la possibilité de réaliser des poudres plus fines, les broyages avec ces sels ont été poursuivis en complétant le cycle avec une étape de vitesse de 450 tr/min et des billes de diamètre 5 mm. Il a été nécessaire de continuer le broyage jusqu'à 40 heures pour atteindre 8 nm avec NaCl et 10 nm avec NaF. La pollution reste toujours bien inférieure à celle obtenue sans agent.

II.2.2.3.2. Etude de l'évolution de la morphologie.

Pour mieux comprendre l'effet des agents NaF et NaCl des observations de l'évolution des poudres au cours du broyage ont été réalisées par microscope électronique à balayage avec et sans agents.

Dès 5 minutes de broyage les agents ont modifié le comportement entre les particules de molybdène. Des changements d'aspect de surface, de forme se remarquent aussi bien sur les particules que sur les agglomérats.

L'agent NaCl tend à rendre plus lisses, arrondies et séparées les particules de molybdène.

Les poudres d'agent NaF s'aplatissent, elles vont rendre les surfaces rugueuses et arrondir les particules de molybdène. Ce qui mène à des agglomérats dont les surfaces des grains de molybdène restent bien visibles.

Par contre sans agents les grains de molybdène tout en restant avec des arêtes nettes vont s'agglomérer et se souder. Il n'y a plus que des agglomérats de taille 10 à 20 μm .

A 10 minutes de broyage, dans les trois cas une agglomération s'est produite. Pour le NaCl les poudres de molybdène se sont regroupées sans se souder entre elles. Ces amas d'environ 50 μm vont facilement se fissurer. De plus les surfaces vont être recouvertes de fines particules de NaCl de 100 à 500 μm .

Avec l'agent NaF, le soudage semble tout de même se réaliser. Cependant, le nombre de particules plus fines (5 à 10 μm) augmente, les agglomérats de 10 à 30 μm possèdent des fissures assez importantes et les surfaces vont posséder une rugosité formée par des microbilles. Les plaques de NaF se retrouvent isolées.

Sans agent les particules sont toutes assemblées en agglomérats de taille 50 à 70 μm .

A 30 minutes les comportements sont à peu de chose près identiques à ceux remarqués à 10 minutes.

Ainsi, avec ou sans agents on peut remarquer une réduction des amas pour le NaCl ou des agglomérats pour le NaF et sans agents. Leur taille passe avec agents à environ 10 μm . Sans agents, les agglomérats se sont cassés, la taille varie de quelques microns à 20 μm . L'aspect des surfaces est modifié.

L'agent NaCl limitant le soudage à froid forme des amas de particules (< 500 nm) de NaCl et de particules de plus en plus fines (< 2 μm) de molybdène. Le nombre de particules de NaCl en surface s'est amplifié. L'agent NaF est toujours en forme de plaques séparées des particules Mo-NaF peu modifiées. Le soudage est bien plus marqué sans agents. Les surfaces vont être plus ou moins rugueuses et lisses. Les arêtes nettes n'existent plus.

Après 60 minutes de broyage, les agents NaCl comme NaF ne sont plus visibles. Une très importante modification des aspects de surface a eu lieu. Ainsi, la surface des amas de poudre Mo-NaCl est devenue toute lisse. Les particules de NaCl ne sont plus présentes sur ces surfaces. Le soudage à froid s'est réalisé. De nombreuses fissures apparaissent sur ces agglomérats qui ont une taille variant de 30 μm à 2 μm .

Les surfaces des agglomérats Mo-NaF semblent attaquées chimiquement, de nombreuses porosités augmentent leur rugosité. Ces agglomérats ont des tailles allant de 2 μm à 10 μm . Des particules inférieures à 1 μm sont séparées et les plaques de NaF sont disparues.

Le broyage sans agents réduit à 60 minutes les gros agglomérats. Leurs tailles sont inférieures à 10 μm . le nombre d'agglomérats plus fins augmente et les particules deviennent inférieures à 500 nm. A partir de la disparition des particules de NaCl et des plaques de NaF, donc après une heure de broyage, les agglomérats de NaCl et de Mo-NaF vont se modifier et suivre le même cheminement que les agglomérats de molybdène seul vu avant une heure de broyage. Agglomération et cassure

de ces agglomérats vont bien se voir. Le soudage est par contre bien moins marqué. Les particules vont se réduire en même temps.

Ainsi à 120 minutes de broyage, les très fines particules inférieures à 500 nm de molybdène vont s'assembler en un large amas de taille d'environ 100 µm de large et ceci sans l'ajout d'agent. Avec agent les particules restent séparées mais leur taille est plus élevée et il existe encore des agglomérats de particules soudées. La taille maximale des agglomérats est d'environ 10µm avec NaF et d'environ 5 µm avec NaCl.

A cette étape, l'intérêt des agents ne peut être que d'éviter cet énorme amas de très fines particules obtenues sans agent, qui ne fera que s'amplifier en continuant le broyage. Pour pouvoir le confirmer il est nécessaire d'augmenter la durée du broyage, des agglomérats étant encore présents.

En poursuivant le broyage de Mo-NaCl et de Mo-NaF la taille des particules se réduit. Les agglomérats auront des tailles inférieures à 10 µm voire 5 µm. Une homogénéisation des tailles va se faire dans les 2 cas.

A 180 minutes de broyage, sans agents, les particules se réduisent encore mais l'amas de particules devient de plus en plus large (>150 µm). Avec les agents, aussi bien avec NaCl que NaF les particules isolées et agglomérats se ressoudent faiblement tout en se réduisant en taille. Les agglomérats formés sont plus gros avec le NaF de 5 µm à 20 µm qu'avec NaCl où les particules se réassemblent moins et la taille des agglomérats ne dépasse pas 10 µm.

A cette étape, l'intérêt des agents ne peut être que d'éviter cet énorme amas de très fines particules obtenues sans agent, qui ne fera que s'amplifier en continuant le broyage. Pour pouvoir le confirmer il est nécessaire d'augmenter la durée du broyage, des agglomérats étant encore présents.

En poursuivant le broyage de Mo-NaCl et de Mo-NaF, la taille des particules se réduit. Les agglomérats auront des tailles inférieures à 10 µm voire 5 µm. Une homogénéisation des tailles va se faire dans les 2 cas.

A 1070 minutes, pour Mo-NaCl, les agglomérats sont de taille inférieure à 2 µm. Tandis que pour Mo-NaF, les agglomérats ont disparu et sont remplacés par des amas de très fines particules. Ces amas sont assez nombreux et leurs tailles varient de quelques microns à 10 µm. A ce niveau de broyage, Mo-NaF devrait avoir le même comportement que molybdène seul à 380 minutes.

Les très fines tailles de particules sont atteintes et ne devraient qu'augmenter la taille des amas. Toutefois les amas obtenus sont bien plus petits que lors du broyage du molybdène seul. Le mélange Mo-NaCl possédant encore des agglomérats est rebroyé.

A 1469 minutes les agglomérats sont encore présents.

Et à 2400 minutes, on voit apparaître des amas de particules fines de Mo-NaCl remplaçant les agglomérats. La taille maximale des amas est réduite à environ 3 µm. Une homogénéisation des tailles s'est réalisée.

Le broyage Mo-NaCl a été arrêté à 2400 minutes, la fine taille des particules ayant été atteinte.

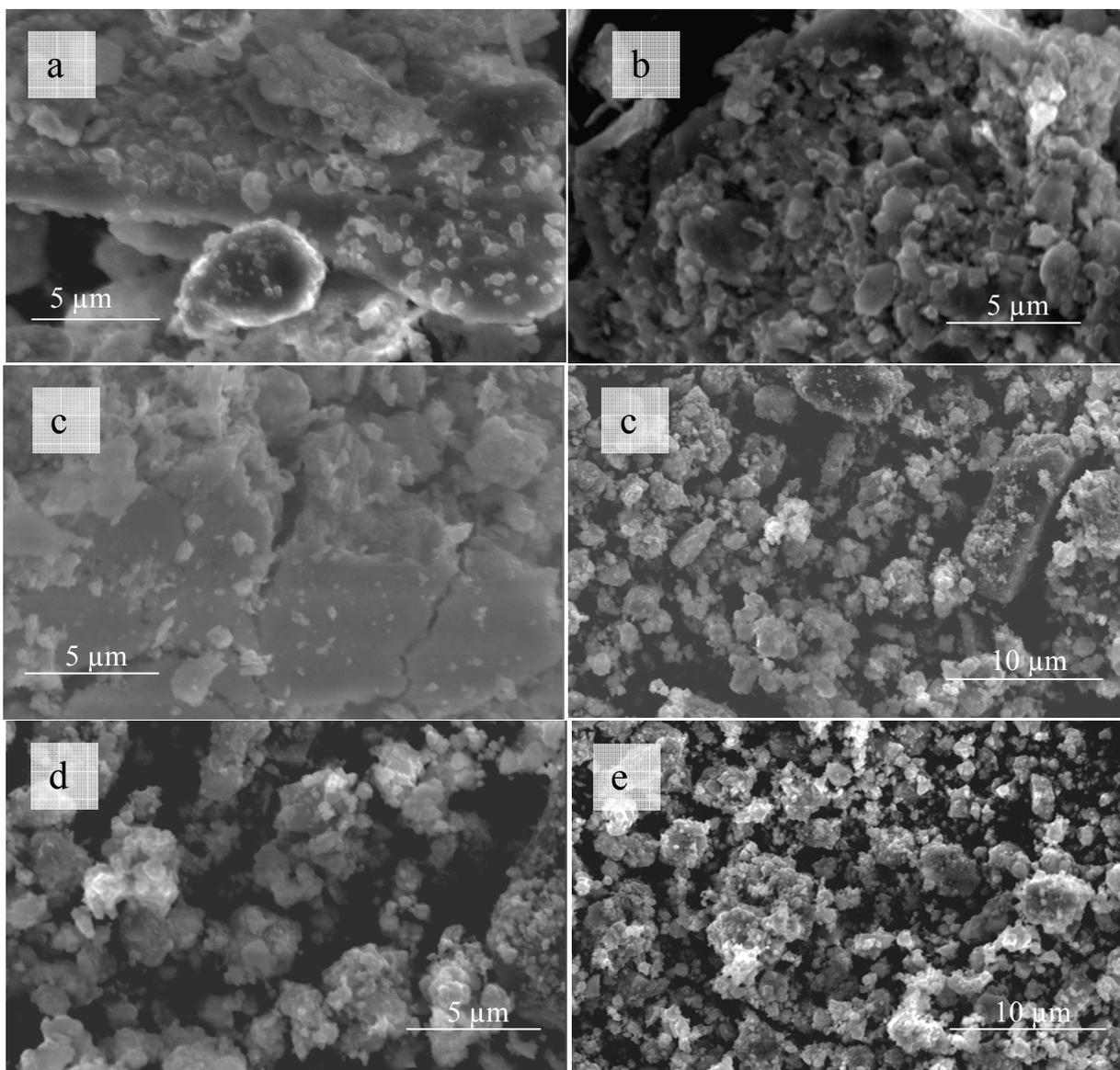


Figure 45 : Broyage du molybdène avec NaCl comme agent PCA

(a): après 10 minutes (b): après 30 minutes

(c) après 60 minutes (d) après 380 minutes (e): après 1070 minutes

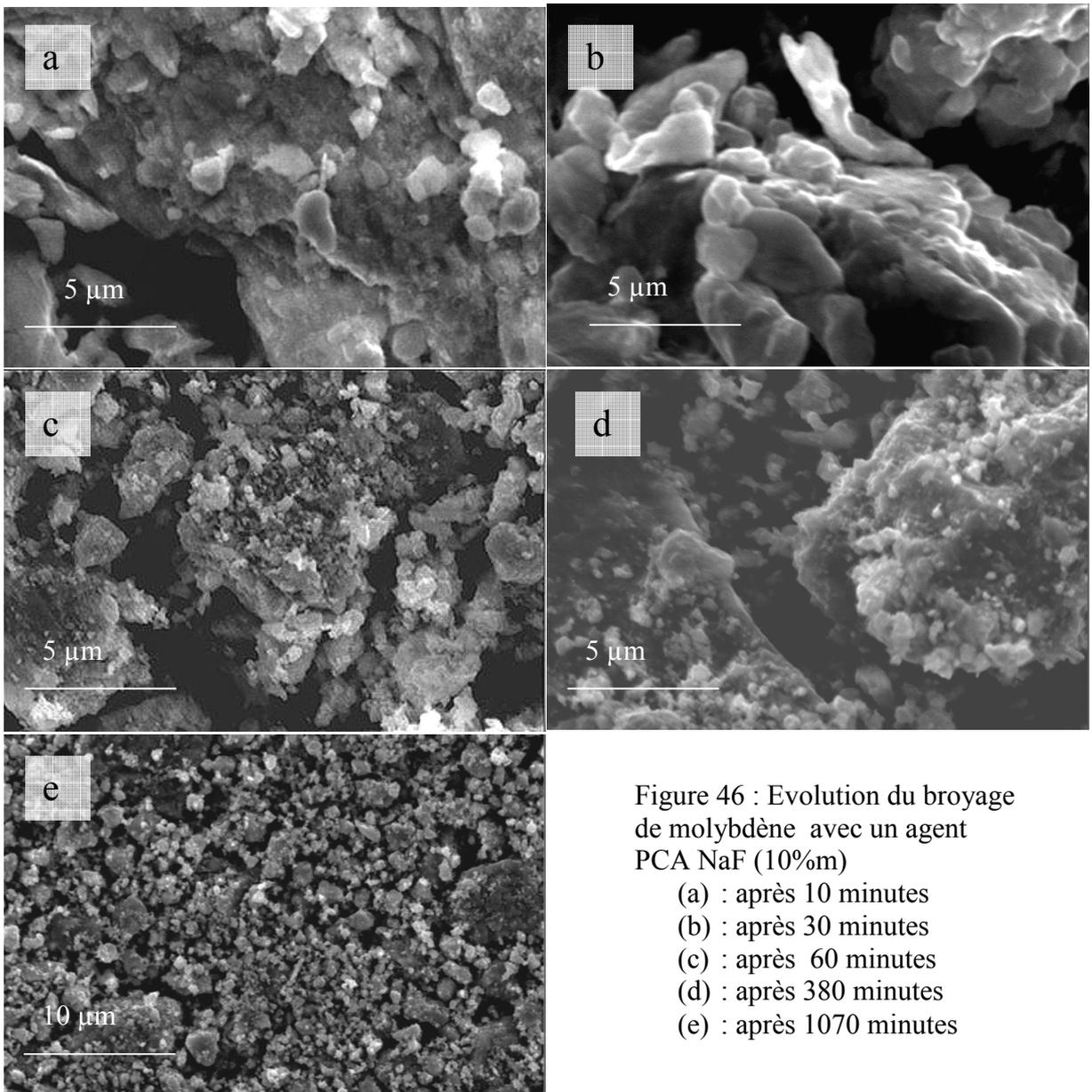


Figure 46 : Evolution du broyage de molybdène avec un agent PCA NaF (10% m)

- (a) : après 10 minutes
- (b) : après 30 minutes
- (c) : après 60 minutes
- (d) : après 380 minutes
- (e) : après 1070 minutes

Ainsi les agents NaF et NaCl, par des effets en surface sur les particules molybdène, vont faciliter les fissurations et restreindre les soudures à froid. Ce qui va limiter la formation d'agglomérats. Toutefois, les tailles des particules de molybdène vont moins vite se réduire. Il est donc nécessaire d'augmenter la durée de broyage. Sans agent, une durée de broyage de 360 minutes est suffisante ; avec NaF, il faut broyer 1070 minutes, et avec l'agent NaCl 2400 minutes.

Le fait que les arêtes des particules soient bien moins nettes avec agents devrait minimiser la pollution en carbure de tungstène. L'étude des analyses par diffraction X le vérifiera. L'agent NaF rend plus rugueuses les surfaces. Avec l'agent NaCl, elles restent assez lisses tout au long du broyage. Ce point est à retenir car le produit recherché doit posséder une surface spécifique la plus élevée possible. L'emploi de l'agent NaF paraît plus intéressant. Il est difficile d'évaluer la taille des particules de molybdène par microscopie électronique à balayage la comparaison des agents et leurs influences sur molybdène reste donc limitées.

II.2.2.3.3. Conclusion sur les analyses des résultats.

Lors du broyage, l'accolement des particules sur les billes et les parois semble inexistant avec l'emploi des agents.

Les sels NaCl et NaF par leurs fonctions surfactant ou lubrifiant vont ainsi interagir avec les surfaces des particules de molybdène. NaCl s'étale sur les surfaces en forme de billes et NaF forme des couches protectrices d'oxyde et de N_2MoF_6 . Ainsi ils permettent d'atténuer largement la pollution en carbure de tungstène.

Les agglomérats sont aussi minimisés, mais existent toujours. La dispersion des particules est plus importante avec ces agents que sans agents mais reste insuffisante. Une autre technique de dispersion va donc être nécessaire.

Les tailles des particules restent plus élevées et il est nécessaire d'augmenter la durée de broyage lors de l'utilisation d'un agent pour atteindre des tailles nanométriques attendues, ce qui peut mener à l'apparition d'alliages tels que Mo-WC qu'il faut éviter.

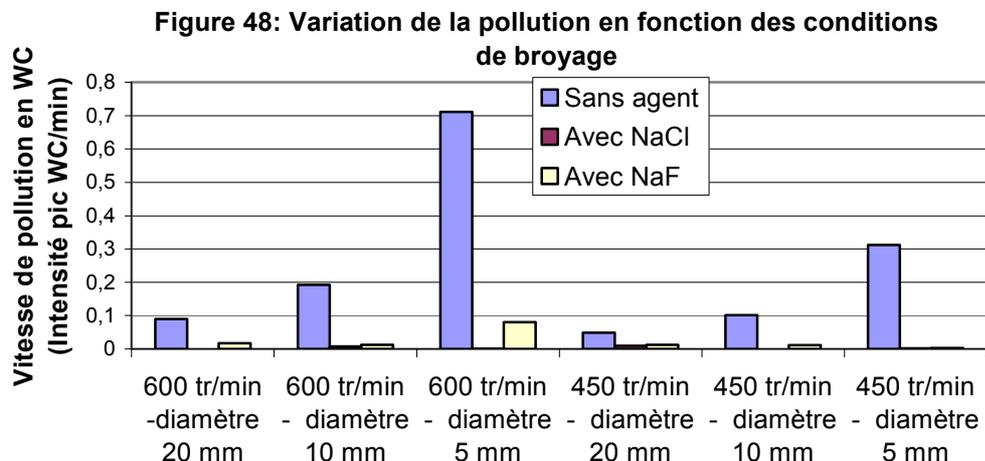
Comme cet alliage s'est créé dans le cas du broyage avec NaCl il devient important de poursuivre l'optimisation des paramètres. De plus, 2400 min de broyage est une durée longue. La minimisation de cette durée va être recherchée.

II.2.3. Optimisation des paramètres.

Dans les trois situations, le broyage a été réalisé en suivant un cycle de plusieurs étapes dont les paramètres varient. La comparaison générale du cycle entre les trois situations vient d'être faite. Afin de pouvoir affiner le paramétrage du broyage, une comparaison est réalisée entre les étapes. Seuls les paramètres diamètre et vitesse sont modifiés entre les étapes. La taille ayant été atteinte avec ou sans agent, l'étude et le réglage des paramètres seront principalement ciblés sur la diminution de la pollution. De plus, les courbes de la pollution en fonction du temps possédant une croissance linéaire, les pollutions de chaque étape peuvent être comparées entre elles (par la variation de la pollution sur la durée de l'étape). Cela ne reste qu'une tendance. La vitesse de pollution est donc calculée pour chaque paramétrage. Les valeurs sont les suivantes

Vitesse de pollutions D(WC)/tps	Sans agent	avec NaCl	avec NaF
600 tr/min-diamètre 20 mm	0,090	0,000	0,017
600 tr/min-diamètre 10 mm	0,192	0,007	0,012
600 tr/min-diamètre 5 mm	0,711	0,001	0,080
450 tr/min-diamètre 20 mm	0,049	0,010	0,013
450 tr/min-diamètre 10 mm	0,102	0,000	0,011
450 tr/min-diamètre 5 mm	0,312	0,002	0,003
350 tr/min-diamètre 5 mm	0,353	0,009	0,012
400 tr/min-diamètre 5 mm	0,414	0,005	0,004

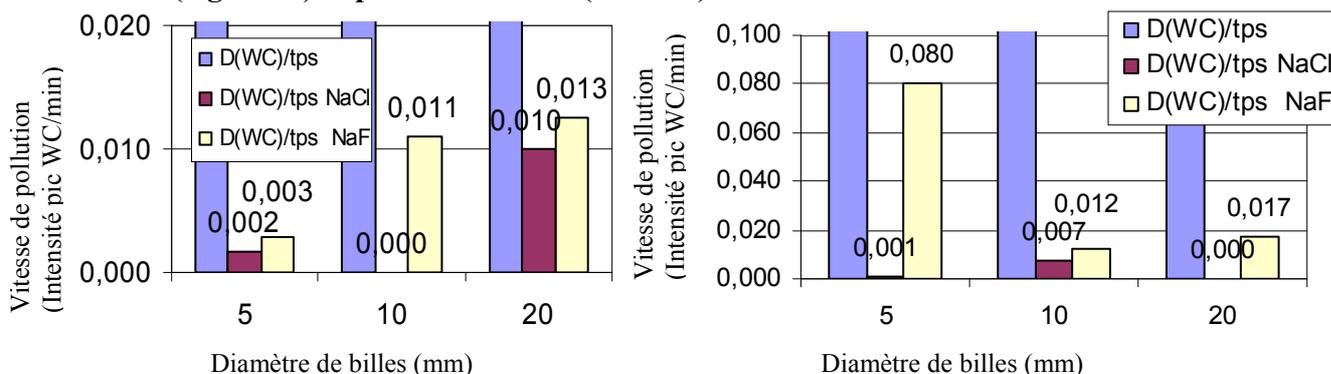
Figure 47 : tableau de variation des pollutions en WC avec ou sans agent, en fonction des vitesses des diamètres des billes



On peut déjà remarquer que la poudre de molybdène sans ajout d'agent va polluer plus rapidement qu'avec agent. De même, l'agent NaCl semble plus ralentir la pollution que l'agent NaF.

En fonction du paramètre diamètre des billes les résultats des vitesses de pollution sont les suivants :

Figure 49 : Variation des pollutions en WC en fonction des diamètres de billes pour 450 tr/min (à gauche) et pour 600 tr/min (à droite)



En fonction du paramètre vitesse de broyage les résultats sont les suivants :

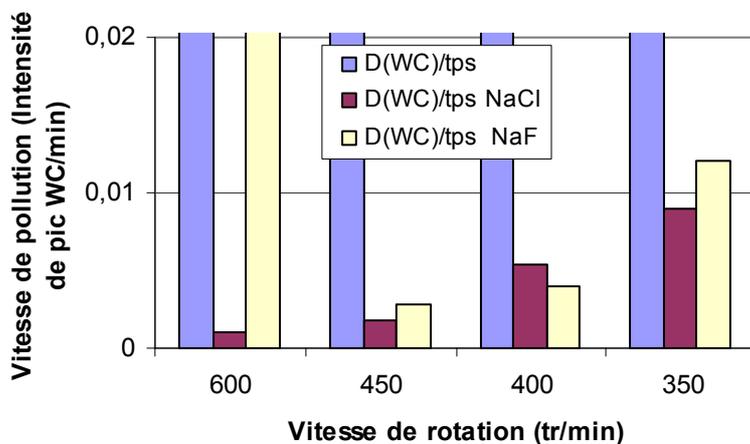


Figure 50 : Variation de la pollution en fonction de la vitesse de broyage avec des billes de diamètre 5 mm

Sans agent plus la vitesse de broyage est élevée, plus l'usure est forte; et, plus le diamètre des billes est élevé, plus l'usure est faible.

Sans agent la meilleure situation pour limiter la pollution serait donc un broyage en basse vitesse de 450 tr/min avec le diamètre de billes de 20 mm.

Les agents donnent des résultats différents ; il est intéressant de remarquer que le choix de la nature de l'agent employé va influencer sur les paramètres de broyage :

- Avec le sel NaCl comme agent PCA, on peut remarquer les tendances suivantes :
 Pour les diamètres 5 mm et 20 mm plus la vitesse est élevée, plus l'usure sera faible.
 Les billes de diamètre 10 mm suivent la loi inverse et vont s'user plus que les deux autres diamètres en haute vitesse et moins vite en basse vitesse.
 Ainsi les meilleures situations sont ici l'emploi du diamètre 5 mm à 600 tr/min ou le diamètre 10 mm à 450 tours minute.

- Avec l'ajout du sel NaF, l'usure des billes est, en général, plus faible en basse vitesse qu'en haute vitesse. Les billes vont à très haute vitesse, 600 tr/min, s'user bien plus vite qu'en

vitesse de 450 tr/min, 400 tr/min ou 350 tr/min. A 450 tr/min, l'usure est minimale. En dessous de cette vitesse, les billes s'usent plus rapidement quand la vitesse de broyage décroît

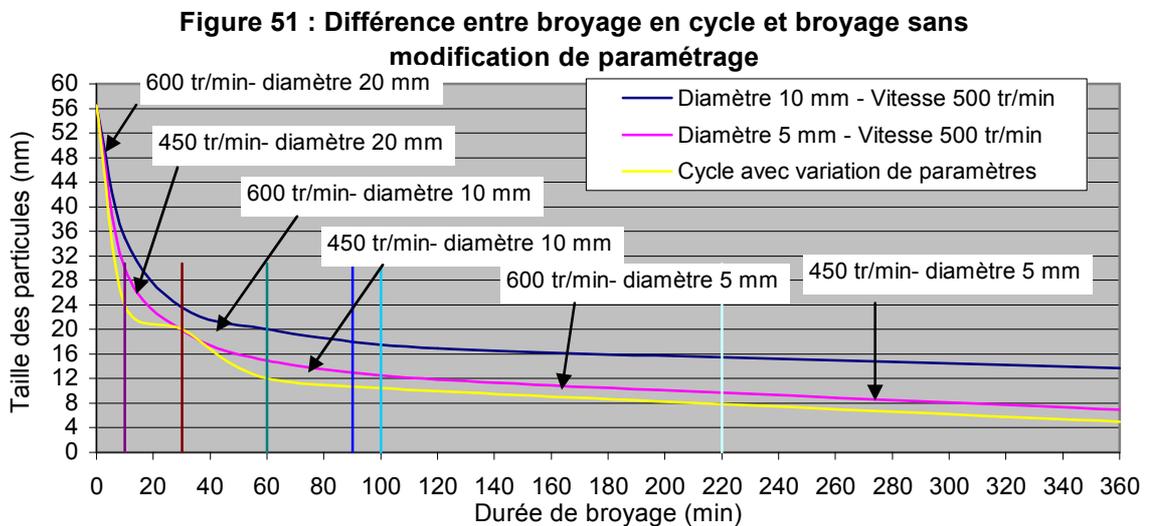
Avec NaF, le paramétrage le plus intéressant est de choisir un diamètre 5 mm et une vitesse de 450 tr/min.

Il serait intéressant de pouvoir vérifier en suivant la vitesse de réduction des tailles de particules l'influence de ces paramètres.

Seulement ces essais ne le permettent pas, ceci est dû aux modifications des caractéristiques des particules durant le broyage, particulièrement la densification, la taille et les défauts cristallins.

Ce qui est recherché pour la taille est de la réduire le plus rapidement en polluant le moins possible. En ayant fait varier ces paramètres cités précédemment, durant le broyage, on peut remarquer que les pentes des courbes des évolutions de tailles en fonction du temps varient et sont accentuées plus ou moins fortement par ces paramètres.

Il devient donc possible de réduire la durée de broyage voire de diminuer aussi le seuil minimal de la taille atteinte.



II.2.4. Bilan sur l'optimisation des paramétrages.

Avec des billes de diamètres de 5 mm, l'emploi de la vitesse 600 tr/min est à exclure lors de l'utilisation de l'agent NaF ou sans agent tandis qu'elle est conseillée lors de l'ajout de NaCl.

La vitesse de 450 tr/min reste la mieux adaptée dans la plupart des cas sauf lorsque l'agent NaCl est employé avec les billes de diamètres 5 mm ou 10 mm. Avec l'emploi d'un des deux agents, l'usure réaugmente lorsque les vitesses de rotation sont inférieures à 450 tr/min. A 450 tr/min, les billes de diamètre 5 mm polluent moins que les autres billes avec l'agent NaF. Pour l'agent NaCl, la pollution avec des diamètres 10 mm est moins forte.

Diamètre de billes(mm)	Vitesse NaCl (tr/min)	Vitesse NaF (tr/min)
5	450 - 600	450 - 500
10	450 -600	450
20	600	450 -500

Figure 52 : Limites des vitesses optimales pour chaque diamètre et pour chaque agent PCA

L'usure reste sensiblement moins forte avec l'agent NaCl qu'avec l'agent NaF pour aboutir à des marges de manœuvres plus larges et sans risque de forte pollution. Il est à rappeler que les comparaisons sont faites ici sur 360 min de broyage.

Les marges des paramètres pour lesquelles il ne risque aucune forte pollution quelque soit l'agent utilisé peuvent donc être réduites à une vitesse de rotation entre 450 et 500 tr/min, et des diamètres de billes entre 5 et 20 mm

Retrait des agents

Les agents pourront être retirés de la poudre finale. Ils vont être dissous dans l'eau distillée pendant une heure.

II.2.5. Conclusion sur l'emploi des agents PCA NaF ou NaCl.

L'utilisation d'agents PCA lors du broyage s'avère intéressante mais ne résout pas tous les problèmes.

L'emploi du PCA en limitant les phénomènes d'usures permet de réduire très sensiblement la pollution du molybdène lors du broyage et ceci quelle que soit la durée de broyage. De ce fait, leur emploi permet d'une part d'augmenter la durée de broyage, ce qui offre la possibilité de réduire d'avantage la taille des particules, et d'autre part de limiter la formation d'alliages entre molybdène et carbure de tungstène.

Cependant, ces agents PCA ne permettent pas de supprimer les amas et les agglomérations (même si ils les réduisent fortement). Les particules obtenues n'atteignent pas la dispersion souhaitée. Ce qui limite sérieusement leurs performances catalytiques.

Pour tenter de résoudre ce problème, une autre série d'essais sera effectuée.

Quant au choix de l'agent PCA, il est difficile de se prononcer sans essais complémentaires. Certes, l'agent NaF pollue plus facilement que l'agent NaCl, mais il pourrait rendre plus actives les surfaces des particules.

II.3. Emploi d'un agent dispersant : aluminium.

L'apport d'agent PCA tels que NaCl ou NaF réduit la taille des amas. Ceci étant, ces amas sont toujours présents et nombreux. Une autre technique envisagée est l'ajout d'agents dispersants.

Cette partie, a pour but de montrer les intérêts de ce type d'agent, d'en expliquer les mécanismes et de régler les paramètres de broyage pour aboutir à des particules de molybdène de taille nanométrique dispersées.

II.3.1. Mécanisme de dispersion des particules et choix de l'agent dispersant.

II.3.1.1. Principe de la dispersion des particules de taille nanométrique.

Les particules de taille nanométrique possèdent de fortes tensions de surface. Les forces d'attraction entre particules vont les rendre difficilement séparables.

Pour obtenir des particules de taille nanométrique dispersées, il est nécessaire de réduire les tensions de surface, c'est le rôle des surfactants PCA. Néanmoins, le broyage se poursuivant,

généralisant frottements et chocs, les surfactants perdent peu à peu leur efficacité. Les tensions de surface redeviennent prédominantes et les amas de particules réapparaissent.

La dispersion des nano-particules exige donc l'emploi d'une autre méthode. Cette méthode consiste en la division d'une substance en petites particules (nano)(phase dispersée) au sein d'une autre substance (phase dispersante); ces deux substances n'étant pas miscibles et pouvant se présenter à l'état solide, liquide ou gazeux.

II.3.1.2. Choix de l'agent dispersant.

Le principe de dispersion employé ici découle du procédé développé en 1966 par la Société INCO. Ce procédé ODS (Oxide Dispersion Strengthening) a permis par mécanosynthèse d'introduire de façon dispersée des fines particules d'oxyde pouvant atteindre des tailles inférieures à 10 nm dans une matrice d'un métal plus ductile.

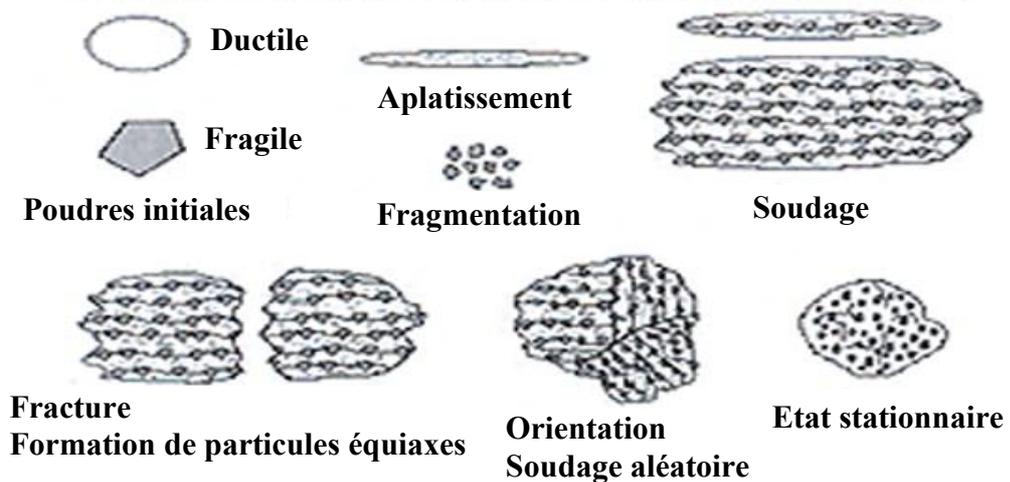
Plusieurs agents dispersants sont possibles tels que zinc, aluminium,... ; ils doivent servir de matrice par rapport aux particules qui sont souhaitées à des tailles nanométriques. Il faut donc éviter de prendre un élément miscible avec les éléments de ces particules.

L'élément dispersant doit être plus ductile que l'élément dispersé. Pour l'application étudiée, les particules réduites doivent être récupérées sans l'agent dispersant. Ainsi il faut que la matrice soit attaquant chimiquement sans trop de difficulté. Le choix se limite à l'emploi de l'agent dispersant aluminium qui sera facilement dissous par la soude.

II.3.1.3. Mécanismes du broyage du molybdène avec agent dispersant aluminium.

Les particules de taille nanométrique de molybdène sont dispersées de façon homogène dans une matrice formée par l'agent dispersant lors du broyage. Cette matrice sera ensuite dissoute pour ne récupérer que les particules de molybdène.

Figure 53 : Etapes de mécanosynthèse entre poudres ductile et fragile



La compressibilité des poudres intervient sur le mécanisme du broyage. Les particules ductiles ont plus tendance à s'aplatir et les particules fragiles à se fracturer. La technique de dispersion va mettre en jeu ces deux phénomènes. Les particules fragiles de molybdène sont broyées avec celles ductiles d'aluminium.

Le mécanisme de broyage est différent de celui déjà vu jusqu'ici. Les particules d'aluminium subissent au démarrage du broyage une forte déformation en s'aplatissant. Les particules de molybdène se fracturent et se cassent tandis que les particules d'aluminium aplaties se soudent entre elles tout en s'écrasant et s'accolant sur les surfaces des billes et des parois. En même temps, les fragments des particules de molybdène sont projetés sur les parois ou les billes. Les collisions des particules de molybdène forcent celles-ci à s'enfoncer dans les plaques ductiles d'aluminium déjà accolées aux parois.

On retrouve ainsi très vite des plaques d'aluminium renforcées par des particules de molybdène dispersées de façon inhomogène. Il y a création de composite à matrice d'aluminium. Il y aura entassement de ces composites Al-Mo. Les particules de molybdène vont donc être piégées entre les plaques d'aluminium. Le broyage va au fur et à mesure souder les particules composites en les déformant et en les rendant plus dures. Elles finiront par se fissurer et se casser. Les particules composites qui étaient jusqu'ici en plaques accolées dans un même sens les unes sur les autres se cassent et redistribuent dans des orientations différentes.

Les chocs continuent à provoquer déformation, fragmentation, ressoudage à froid. En conséquence les particules Al-Mo vont être de plus en plus petites et denses et en même temps, la répartition des particules de molybdène dans la matrice aluminium s'homogénéise et les tailles des particules de molybdène se réduisent.

Au final, le produit obtenu est une poudre de taille micrométrique de type composite à matrice aluminium renforcée par des particules molybdène. Les particules de molybdène atteignent des tailles nanométriques.

La récupération des particules de molybdène va demander une étape de dissolution de la matrice aluminium par NaOH. Cette étape est abordée plus loin.

II.3.2. Partie expérimentale.

Des essais sont effectués en broyant le molybdène avec aluminium, puis avec agents PCA. Une étape d'optimisation des paramètres est ensuite recherchée à partir des essais.

II.3.2.1. Effets de l'introduction de l'agent dispersant aluminium lors du broyage de molybdène.

Afin de mieux comprendre l'apport de l'aluminium, un broyage est lancé dans les mêmes conditions que sans agent puis avec agent NaF. Les conditions de broyage sont : 6g de poudre (4g de molybdène et 2g d'aluminium), 248 g de billes de diamètre 20 mm, vitesse 500tr/min.

II.3.2.1.1. Etude du broyage de molybdène avec l'agent aluminium.

II.3.2.1.1.1 Observations.

Très vite, l'aluminium s'étale sur les parois et y adhère. L'aluminium gris clair se confond avec le molybdène plus foncé après 2 heures de broyage. Des particules brillantes apparaissent dans la poudre après 4 heures de broyage.

Les surfaces aussi bien des billes que de la jarre restent tout au long des 6 heures de broyage bien recouvertes de poudre. Il est très difficile de la retirer même en fin de broyage. Cette adhérence va exiger l'emploi des agents PCA.

II.3.2.1.1.2 Analyses.

- Pollution en carbure de tungstène

L'agent dispersant réduit la pollution. Les billes recouvertes d'aluminium s'usent moins.

- Création d'alliage indésirable

Contrairement au broyage du molybdène seul, le Mo-WC ne se formera pas avec l'ajout de l'agent dispersant aluminium dans les conditions de broyage utilisées. Néanmoins après 6 heures de broyage l'aluminium et le molybdène forment le composé $Al_{3+x} Mo_{1-x}$. (Figure 54)

La formation d'un composé intermétallique dépend des pourcentages d'aluminium et de molybdène imposés (66%*m* de molybdène et 33%*m* d'aluminium) lors du broyage. Ce composé se réalise à basse température.

Le molybdène est toujours présent. Il apparaît donc dans la matrice d'aluminium des particules de molybdène et des alliages Mo-Al.

Beaucoup de poudres sont perdues par l'accolement de l'aluminium sur les parois. La formation des alliages ainsi que la pollution en carbure de tungstène dévalorisent le procédé. Il faudra l'améliorer.

II.3.2.1.2. Etude du broyage de molybdène avec agent dispersant aluminium et agent PCA.

Les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions avec ajout de l'agent NaF.

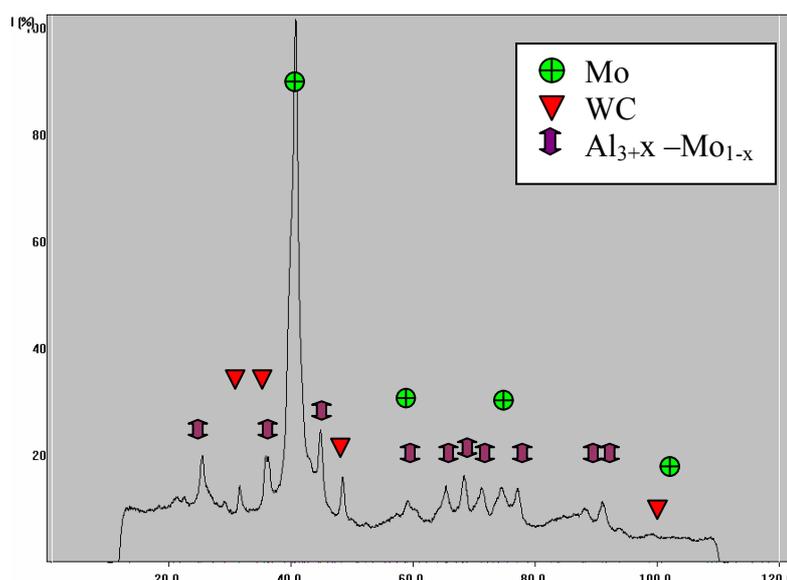


Figure 54 : Diagramme de diffraction X après 360 minutes de broyage d'un mélange molybdène (66%*m*) et aluminium (33%*m*) .

II.3.2.1.2.1 Observations.

Au début du broyage, les particules d'aluminium sont collées sur les parois. Contrairement au broyage molybdène et aluminium sans agent PCA, elles se détachent au fur et à mesure du broyage et vont se confondre avec les particules de molybdène. L'agent PCA NaF joue bien le rôle attendu de surfactant.

II.3.2.1.2.2 Analyses.

Les résultats obtenus donnent les courbes (figure 55). Les comparaisons entre diagrammes de diffraction X avec agent ou sans agent se trouvent en annexe 7.

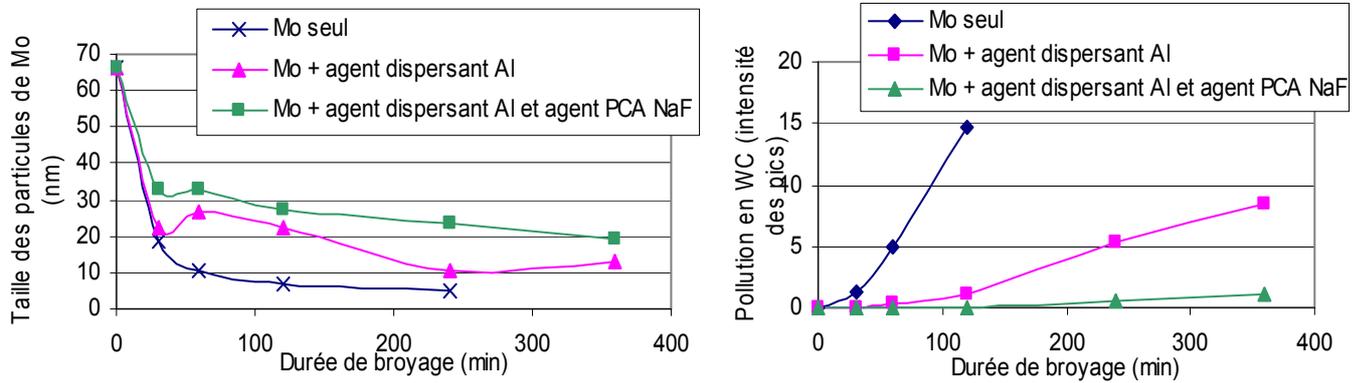


Figure 55 : évolutions des tailles des particules et des pollutions en WC lors des broyages de molybdène avec ou sans agents.

Le tableau suivant résume les observations faites par les comparaisons des broyages du molybdène sans agent, ou avec agent aluminium ou avec les deux agents aluminium et NaF.

	Taille des particules de molybdène broyé (nm)		Pollution en WC Différence d'intensités Pics à 2 heures	Formation de composés intermétalliques
	2h de broyage	6h de broyage		
Mo seul	7	5	15	Mo-WC
Mo + Al	22	12	1	$Al_{3+x}Mo_{1-x}$, Al_5Mo
Mo + Al + NaF	28	20	0	Faible

Figure 56 : Tableau comparatif entre les différents cas de broyage du molybdène avec ou sans agents

Les effets de l'agent PCA déjà remarqués lors des essais de broyage de molybdène seul se retrouvent ici (voir figure 44).

L'agent PCA NaF impose une durée de broyage plus longue pour atteindre une taille de particules identique à celle obtenue par un broyage de molybdène seul.

Là aussi, la pollution en carbure de tungstène est réduite en ajoutant du sel NaF.

L'agent NaF évite la formation des alliages obtenus avec agent dispersant aluminium ($Al_{3+x}Mo_{1-x}$).

A 4 heures de broyage il y a une légère apparition d'un pic d'alliage qui évoluera peu. Son intensité est toujours aussi faible à 6 heures de broyage. Sans agent PCA l'intensité de ce pic est environ 10 fois supérieure à celle avec agent dispersant seul.

Cette étape met en évidence différents points concernant la taille des particules obtenues, la pollution en carbure de tungstène ou la formation d'alliage. La durée du broyage étant faible, l'aspect morphologique sera abordé dans la partie d'optimisation des paramètres.

Les contraintes imposées par l'ajout de l'aluminium en tant qu'agent dispersant peuvent être minimisées par un agent PCA. L'agent PCA devient inévitable lors de l'emploi de l'agent dispersant aluminium.

Les deux types d'agents, agent PCA et agent dispersant, vont ainsi être ajoutés au molybdène et la durée du broyage prolongée.

II.3.2.2. Etape d'optimisation des paramètres de la méthode de broyage avec agent dispersant aluminium et agent PCA NaF ou NaCl.

II.3.2.2.1. Etape d'approche.

Les conclusions sur les paramétrages obtenus pour les broyages du molybdène seul ou du molybdène avec agent PCA, NaF ou NaCl peuvent être pris en compte ici. Une vérification est toutefois nécessaire car l'ajout d'aluminium modifie le comportement des particules de molybdène lors du broyage. Les objectifs de cette optimisations sont de :

- aboutir à des paramètres figés,
- réduire les tailles des particules,
- réduire la durée du broyage,
- minimiser la pollution de carbure de tungstène et d'alliage,
- obtenir des particules bien dispersées.

II.3.2.2.1.1 Conditions des essais.

Dans le but de mettre en place le plan d'expériences, un broyage plus long est effectué. Ce broyage est réalisé à faible énergie 450 tr/min, billes de diamètre 10 mm pendant 180 minutes puis 450 tr/min avec des billes de diamètre 5mm jusqu'à 3350 min (55h50). Le nombre de billes a été figé au nombre maximal pour chaque diamètre (250 billes pour le diamètre 5 mm et 30 billes pour le diamètre 10 mm). NaCl est choisi comme agent PCA. Les masses sont les suivantes : 3 g de molybdène soit 39%_m, 4 g d'aluminium soit 51%_m et 0,8 g de NaCl soit 10%_m. La vitesse est fixée à 450 tr/min.

II.3.2.2.1.2 Résultats du broyage.

Pour ces conditions d'essais, les analyses par diffraction X donnent un seuil limite de la taille minimale du molybdène à 9 nm pour 2400 minutes de broyage. L'usure est très faible à 2,7 UA (intensité de pic du carbure de tungstène) en comparaison avec les résultats obtenus sans agent avec des conditions de broyage différentes (figure 55).

L'évolution des pics de diffraction (annexe 7 essais Mo 22) durant les 3310 minutes met en évidence l'apparition des pics de carbure de tungstène après 1500 minutes de broyage. La pollution en carbure de tungstène semble faible, pourtant l'alliage de Mo-WC se forme à partir de 2400 minutes. A 3310 minutes les pics de Mo-WC sont larges et assez intenses. Ainsi les particules de taille nanométrique qui seront récupérées vont être, soit des particules de molybdène, soit des particules Mo-WC sur l'ensemble des essais réalisés pour l'instant.

L'apparition de cet alliage se réalise vers 2400 minutes, comme c'était le cas lors des essais effectués précédemment sur le molybdène et NaCl. Sans aucun agent, cet alliage apparaît après 6 heures de broyage, avec NaF il n'apparaissait pas avant 1070 minutes.

De plus la formation d'alliage Mo-Al n'a pas eu lieu avec ces conditions.

Une étude par microscope électronique à balayage a permis d'observer le comportement des particules de molybdène avec les particules d'aluminium.

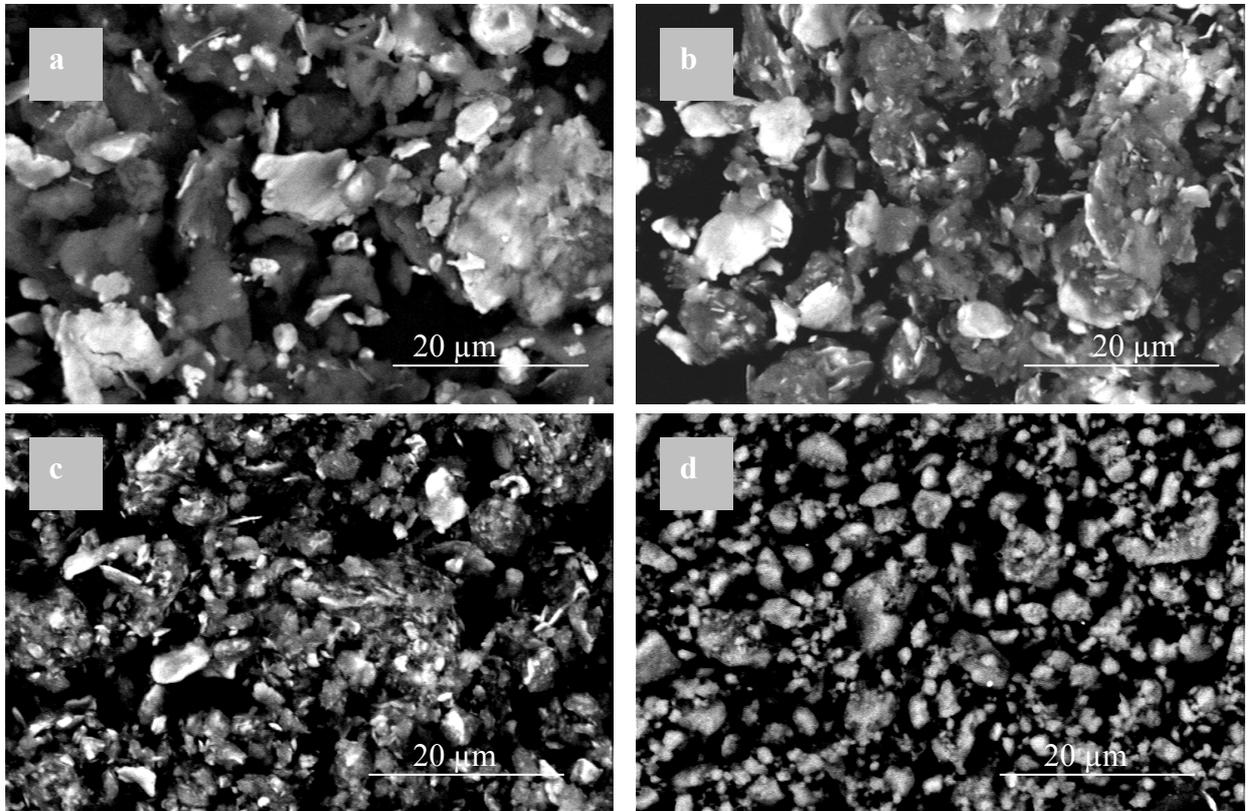


Figure 57 : Evolution du broyage de molybdène (parties claires) avec aluminium (parties foncées) (observation par microscope à balayage en rétrodiffusé) à (a) : 15 min ; (b) : 60 min ; (c) : 120 min ; (d) : 360 min

En effet, d'un point de vue morphologie, les analyses rétrodiffusées (figure 57) par microscope électronique à balayage ont montré que les particules de molybdène (aspect clair) se faisaient enrober par les particules d'aluminium d'aspect gris. Au cours du broyage, les particules de molybdène se réduisent et vont devenir de moins en moins visibles. A partir de 2 heures de broyage les particules de molybdène et d'aluminium sont déjà bien assemblées. Quelques particules de molybdène sont encore isolées. A 6 heures de broyage l'enrobage est presque total.

Les particules sont devenues toutes grisâtres avec des particules plus claires de molybdène qui se devinent en surface. A 12 heures de broyage les particules ne font plus qu'apparaître l'aluminium couleur homogène grisâtre. A partir de 25 heures de broyage en plus des particules enrobées Mo-Al des fines particules, sans doute de carbure de tungstène, très claires s'observent.

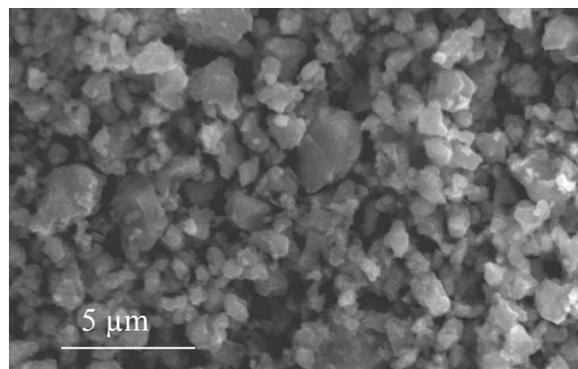


Figure 58 : Broyage de 25h de molybdène avec agents PCA et agent dispersant Al

Les particules de molybdène se réduisent. Elles passent d'environ 30 µm à 10 µm après 1 heure de broyage puis de quelques microns à 5 µm après 2 heures. En parallèle, l'aluminium enrobant au fur et à mesure le molybdène forme des agglomérats de taille maximale de 20 µm après 6 heures

de broyage. Ces agglomérats Al-Mo se réduisent en taille et s'homogénéisent. Après 15 heures de broyage, leurs tailles ne dépassent pas 10 µm. Après 25 heures, ces agglomérats ont des tailles inférieures à 5 µm. A 40 heures, l'ensemble est homogène. Le broyage molybdène-aluminium a formé des composites à matrice d'aluminium renforcée par des particules de molybdène. Les particules formées atteindront des tailles d'environ 1 µm voire inférieures au micron. Après 40 heures les particules composites reforment des amas plus importants.

Les particules de molybdène ainsi obtenues sont de taille nanométrique. Cela sera observé par microscope électronique à transmission lors de l'étape d'optimisation des paramètres.

Cette première analyse du broyage avec NaCl a mis en évidence les points suivants :

- formation de l'alliage Mo-WC vers 2400 minutes de broyage,
- reformation d'amas après 2400 minutes,
- accolement des particules aluminium ne s'opère plus.

A ce niveau de l'essai, il est nécessaire de passer à l'étape de récupération des particules nanométriques de molybdène dispersées au sein de la matrice d'aluminium.

II.3.2.2.1.3 Etude de l'étape de retrait des agents.

Une méthode de dissolution de l'agent dispersant aluminium est généralement employée après un broyage de 25h. Elle consiste à retirer les agents PCA par lavage pendant une heure, la poudre récupérée par filtration est ensuite dispersée dans de la soude (1M) durant 18 heures par agitation. L'aluminium va se dissoudre. Les particules de molybdène de taille nanométrique sont récupérées par filtration, filtre (Whatman n 5), et séchées à l'air et à température ambiante.

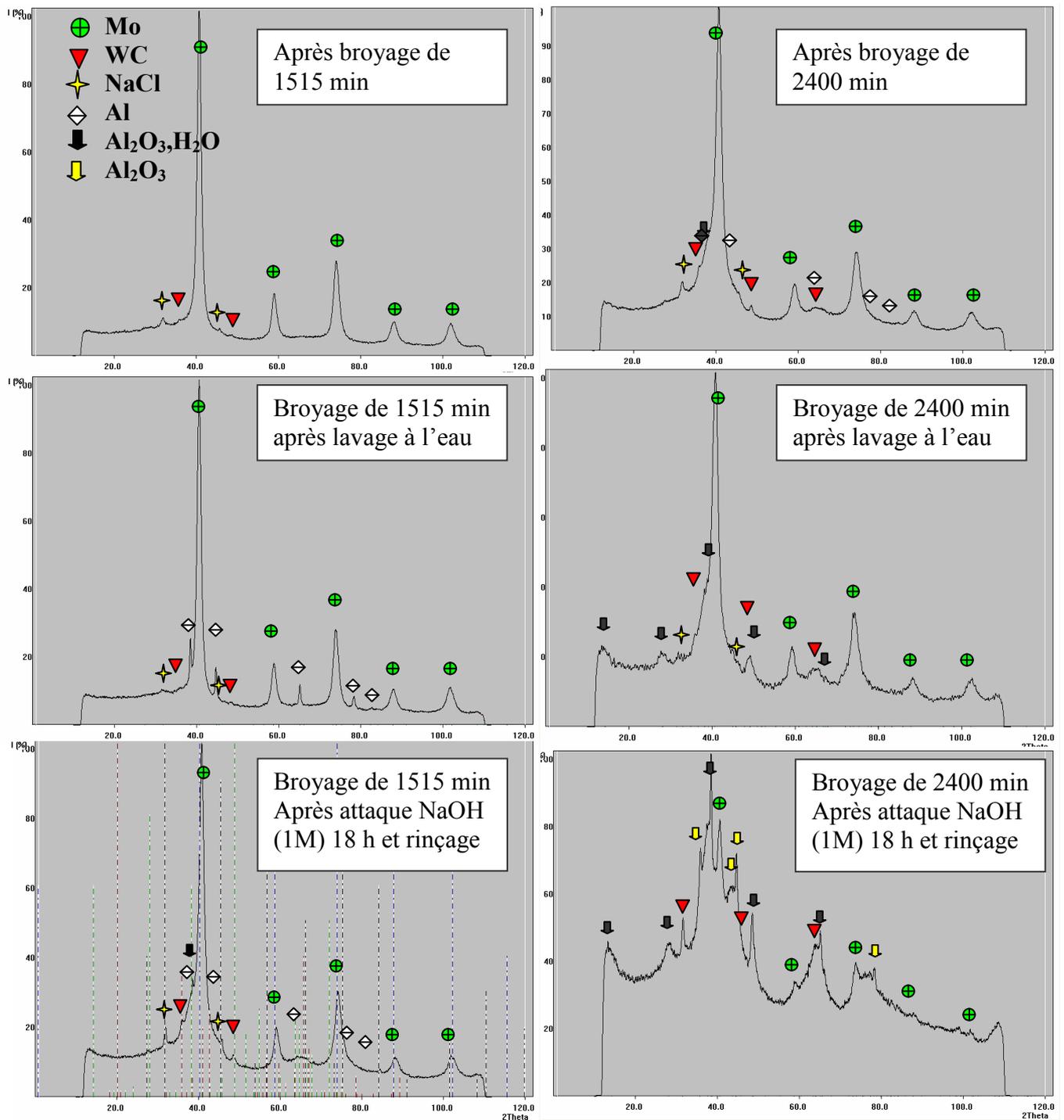


Figure 58 : Diffraction X réalisée sur le mélange de poudres de l'essai 22 : après broyage, après avoir retiré l'agent PCA NaCl puis après avoir retiré l'agent aluminium ; pour les broyages de 1515 min et 2400 min.

La dissolution de NaCl par de l'eau distillée va provoquer la réapparition des pics d'aluminium. Le sel NaCl est toujours présent mais en plus faible quantité. L'attaque par la soude NaOH (1M) réalisée, la poudre restante est rincée et filtrée. Les diagrammes montrent la présence d' $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A l'issue de ces opérations la poudre obtenue est analysée par microscope électronique à balayage. Les résultats ne sont pas suffisants pour réaliser des mesures inférieures à $1 \mu\text{m}$. Des observations par microscope électronique à transmission ont permis de bien mettre en évidence la présence de fines particules enrobées d'aluminium. Les agglomérats cependant sont toujours existants. L'attaque et/ou le rinçage n'ont donc pas été suffisants. Les particules ne sont pas séparées de la matrice d'aluminium.

La méthode de dispersion est toutefois appréciable. Les particules de taille nanométrique se sont bien séparées et ne forment plus les agglomérats denses de 1 à 2 μm ou plus.

Les poudres ne sont pas totalement retenues sur les filtres, il reste donc à optimiser la technique de dissolution (méthode, durée des attaques,...) et le mode de filtration.

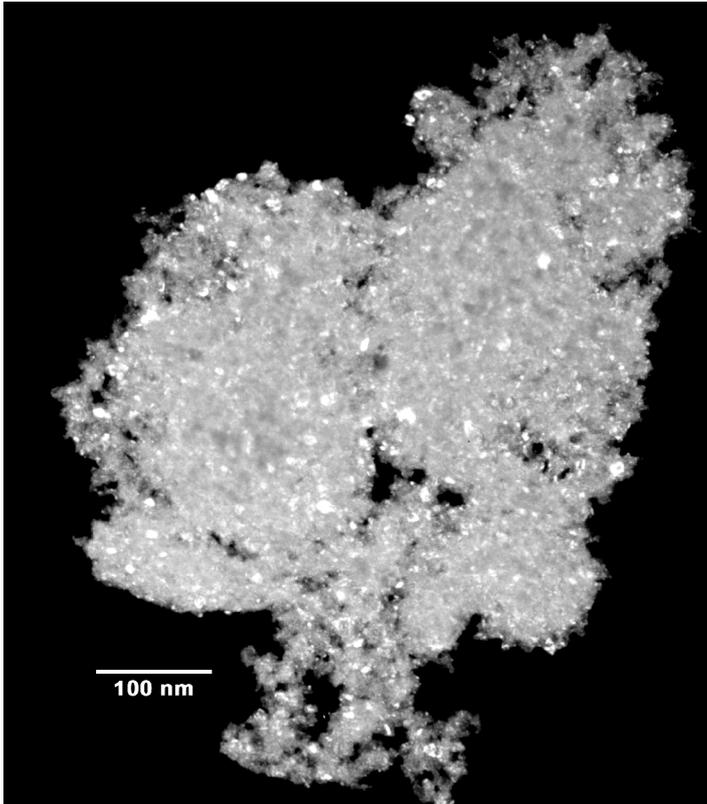


Figure 59 : Poudre récupérée après l'étape de lixiviation de l'aluminium. Microscopie électronique à transmission (fond sombre)

II.3.2.2.1.4 Conclusion.

Cette étape d'approche a montré que les particules de molybdène peuvent être réduites en taille nanométrique et dispersées. Mais le broyage s'accompagne malgré l'emploi des agents d'une pollution qui, certes réduite, reste quand même suffisante pour former des alliages non souhaités.

La partie optimisation qui suit prend en compte toutes les observations qui viennent d'être faites pour tenter d'optimiser la méthode de broyage. La méthode de dissolution des agents et de récupération des poudres sera optimisée dans le cadre de l'étude de la formation des alliages bimétalliques.

II.3.2.2.2. *Optimisation des paramètres de broyage.*

La méthode proposée par l'équipe de P.Gouérec [23] vient d'être vérifiée. Les principaux objectifs, taille nanométrique et dispersion des particules de molybdène, sont atteints. Dans l'optique de produire des poudres catalytiques les moins coûteuses et de meilleure qualité une étape d'optimisation de ce procédé est abordée maintenant.

La réduction des coûts de production est directement dépendante d'une bonne rentabilité du procédé et d'une meilleure qualité du produit. Donc la poudre doit être la moins polluée, la plus dispersée, et de taille nanométrique la plus faible possible et obtenue par un broyage le plus rapide. Il est aussi intéressant de fabriquer cette poudre en plus grande quantité par broyage. Ainsi pour diminuer les coûts de production, cette étape d'optimisation vise les objectifs suivants :

- réduire la pollution en carbure de tungstène donc l'usure des billes,
- réduire la durée de broyage,
- augmenter la quantité de particules de molybdène obtenue après le broyage.

II.3.2.2.2.1 Conditions d'essais.

Selon l'énergie que subiront les particules composites Mo-Al les contraintes et les défauts cristallins sont plus ou moins présents dans la matrice d'aluminium comme dans les particules de molybdène. Les particules de molybdène vont être réduites plus ou moins et vont se répartir différemment suivant les paramètres choisis. Les essais devraient permettre d'approcher les conditions optimales de broyage et de présenter une ébauche du mode opératoire.

Ce qui est recherché est d'atteindre la taille nanométrique la plus faible possible le plus rapidement et sans création d'alliage ni de pollution en carbure de tungstène. Plus l'énergie de broyage est haute, plus la taille minimale est atteinte rapidement. Les premiers essais seront effectués en suivant ce principe. Il est bien sûr possible de le remettre en question, en raison des phénomènes de soudage à froid. Mais, l'aluminium devrait permettre d'enrober les particules de molybdène et de réduire ces effets.

Le cycle est mis en place en modifiant : diamètre, vitesse de rotation, durée de broyage, pourcentages d'aluminium et de molybdène, nature d'agent PCA.

Ce cycle est celui de la partie broyage du molybdène avec agent PCA. L'usure des billes restant contraignante, les marges des durées de broyage, des diamètres et des vitesses étant bien définies précédemment (figure 36) sont respectées.

D'après les conclusions des essais avec PCA seul, le diamètre 20 mm ne peut être utilisé que durant 30 minutes à 600 tr/min, de même le diamètre 10 mm a une durée limitée avant une trop forte pollution ou usure. Des changements de diamètres seront faits durant les cycles de broyage en débutant avec le diamètre 20 mm pour finir avec le diamètre 5 mm qui permet d'abaisser plus le seuil de la taille.

Ainsi, au démarrage, le diamètre 20 mm est utilisé avec une vitesse de 600 tr/min pendant 30 minutes, puis, le diamètre 10 mm est utilisé pendant 90 minutes à 600 tr/min. Le diamètre 5 mm poursuit le broyage, la vitesse est fixée à 500 tr/min, jusqu'à 630 minutes de broyage, enfin le broyage se termine à la vitesse de 450 tr/min avec les billes de diamètre 5 mm. La durée totale de broyage dépendra de la taille mesurée par la méthode Debye Scherrer, du taux d'usure, et de l'apparition des alliages.

Sur les premiers essais l'influence du ratio quantité d'aluminium sur quantité de molybdène est mise en évidence. Le tableau plan d'expériences se trouve en annexe 7 bis B.

II.3.2.2.2.2 Etude des causes.

Une petite étude des causes des trois problèmes met en avance les remarques suivantes :

La pollution en carbure de tungstène est reliée à la durée de broyage, au diamètre des billes (les faibles diamètres polluent par leur grand nombre, les grands diamètres par leur énergie de chocs), à la vitesse et à la quantité de poudre par rapport à la quantité de billes (ratio masse billes / masse poudre). Les agents PCA interviennent sur l'usure. La prolongation du broyage vise à atteindre la taille nanométrique. Le ratio temps de pause/temps de broyage prolonge plus ou moins la durée, mais devrait permettre de diminuer la température et ainsi d'atteindre plus rapidement la taille minimale.

Les paramètres énergie, diamètre des billes, agents PCA, sont là aussi influents. La quantité de molybdène obtenue par cycle de broyage dépend de la quantité de poudre totale initiale aluminium et molybdène et de la pollution en Mo-WC. Ainsi une réduction de la proportion de poudre d'aluminium par rapport à la proportion de poudre de molybdène est étudiée. La poudre finale obtenue possède suivant les conditions de broyage une pollution de poudre Mo-WC. Celle-ci est à éviter. Les paramètres intervenant sur l'usure de carbure de tungstène sont également importants.

II.3.2.2.2.3 Méthodes de mesures.

Les méthodes de mesures sont les mêmes que pour les autres parties. La pollution est estimée par l'intensité des pics. Ici les proportions de pollution en carbure de tungstène sont calculées par pourcentage :

$$\% \text{ WC} = \frac{I_{\text{WC}}}{I_{\text{WC}} + I_{\text{Mo}} + I_{\text{MoWC}}}$$

Le même principe sera effectué pour obtenir les proportions de molybdène ou celles de Mo-WC.

Le pourcentage de molybdène (% Mo) représente la proportion de poudre de molybdène non polluée, il peut être utilisé pour évaluer la pollution totale en carbure de tungstène et en Mo-WC.

II.3.2.2.2.4 Résultats.

Les pourcentages de molybdène, de carbure de tungstène et de l'alliage Mo-WC ont été calculés sur l'ensemble des essais. Les résultats montrent bien l'influence des paramètres sur la vitesse de pollution et la création de l'alliage Mo-WC. Les paramètres des essais (de M22 à M33) se trouvent en annexes 7 bis.

Figure 60 : Evolution de la proportion de molybdène durant les différents essais de broyages.

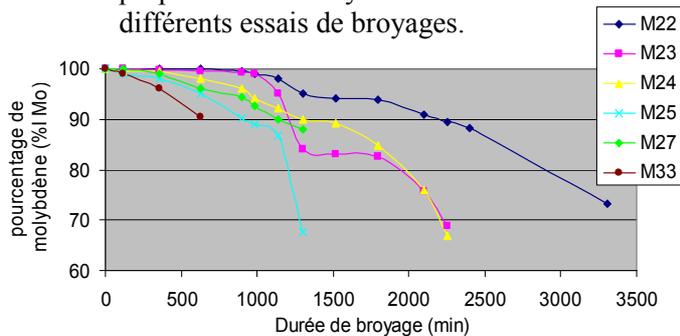


Figure 61 : Evolution de la taille des particules de molybdène durant les différents essais

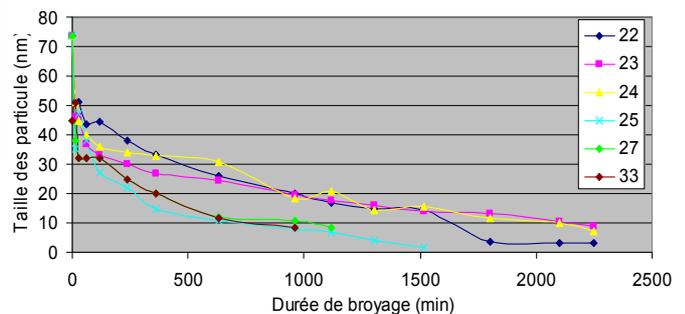


Figure 62 : Evolution de la proportion de carbure de tungstène durant les différents essais.

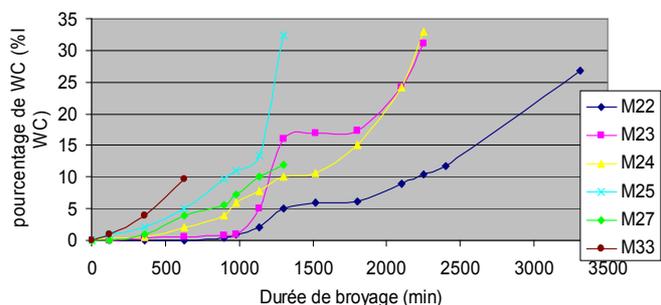
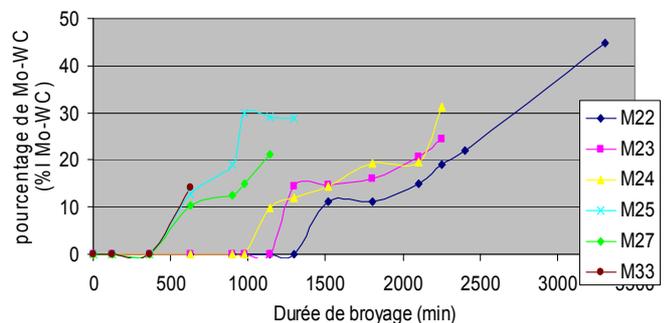


Figure 63 : Evolution de la proportion d'alliage Mo-WC durant les différents essais



La tendance des courbes est telle que la pollution est moins rapide avec plus d'aluminium et moins d'énergie de choc (figures 60 à 63). La taille des particules est moins vite réduite avec une plus forte quantité d'aluminium (figure 61). Ces différents points vont être vérifiés.

⇒ **Agent PCA.**

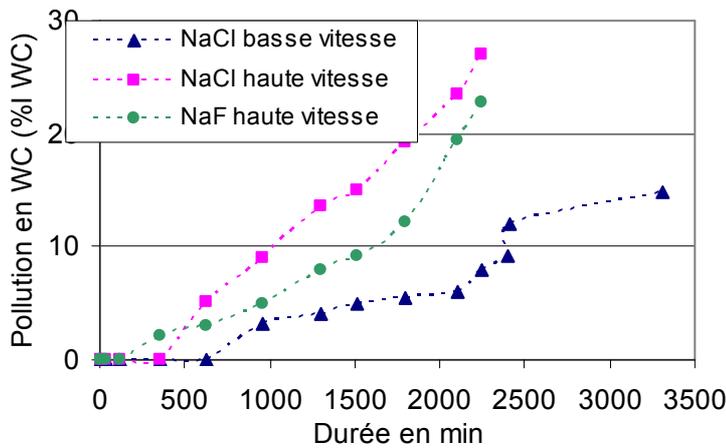
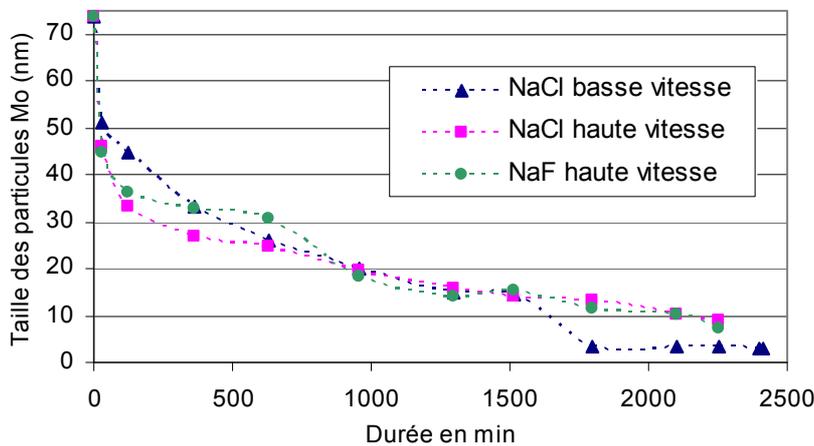


Figure 64 : lors des broyages de molybdène avec aluminium et agent NaCl ou NaF en basse vitesse (450 tr/min) et en haute vitesse (600 tr/min) : Pollution en carbure de tungstène (%WC) (courbe haut) Evolution des tailles des particules (courbe de bas)



Les essais pour évaluer l'influence des agents PCA, NaF et NaCl, sont d'abord réalisés. Le pourcentage de PCA est fixé à 10 % de la masse totale de poudre broyée. La masse totale de 5,5 g comprend 2,14 g de molybdène, 2,86 g d'aluminium et 0,55 g d'agent. Les courbes qui en ressortent mettent en évidence les conclusions suivantes :

Jusqu'à 1500 minutes de broyage la pollution en carbure de tungstène reste sensiblement identique avec PCA NaF qu'avec NaCl. Par contre après 1500 minutes le taux de pollution augmente plus rapidement avec NaF qu'avec NaCl. (figure 64).

La taille se réduit à la même vitesse et atteint environ la même valeur à 1500 minutes : 14 nm avec NaCl et 15 nm avec NaF.

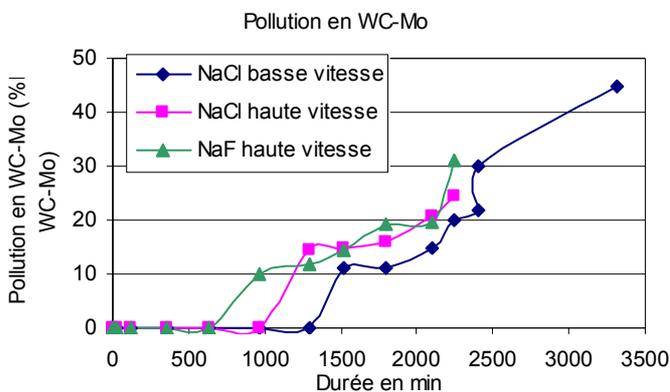


Figure 65 : Evolution de la pollution en Mo-WC durant un broyage de particules de molybdène avec aluminium et agent NaCl ou NaF

La formation en Mo-WC se réalise dans les deux cas. Seulement elle apparaît à environ 1300 minutes avec NaCl et avec NaF à environ 960 minutes et elle augmente plus rapidement avec NaCl. Ainsi avec NaF la durée limite est de 630 minutes et avec NaCl de 960 minutes dans les conditions de broyage employées ici.

Phénomènes d'inflammabilité / explosivité des poudres.

Les poudres lors des changements de diamètres des billes se sont enflammées. Ce changement nécessite une mise à l'air des poudres et des mouvements de ces particules broyées donc plus fines. Ce risque était prévisible

Les conditions nécessaires à l'inflammabilité de la poudre étaient réunies : présence d'un gaz comburant (pratiquement toujours l'oxygène de l'air), d'un produit pulvérulent combustible à l'état suffisamment divisé (au moins une partie des particules dont le diamètre est inférieur à 0,3 mm), d'une source d'inflammation. Les poudres peuvent s'enflammer par une simple étincelle électrostatique ou électrique.

Le mouvement des poudres fines broyées a dû créer une étincelle.

La formation d'un nuage de poussières combustibles va favoriser l'explosion. Les caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité des poudres dépendent de la forme, la granulométrie, la nature des poudres, la concentration du nuage de poussière, la température...

Ce risque est toujours présent même lors du broyage.

L'agent NaF semble favoriser ces phénomènes. Le choix de l'agent PCA pour les essais de réglage se limitera aux sels NaCl. Il sera toutefois nécessaire de tester le procédé avec l'agent NaF en raison de ces apports aux performances catalytiques.

↩ Influence de l'aluminium

Figure 66: Evolution de la pollution en WC-Mo en modifiant la quantité d'aluminium par rapport à la quantité de molybdène

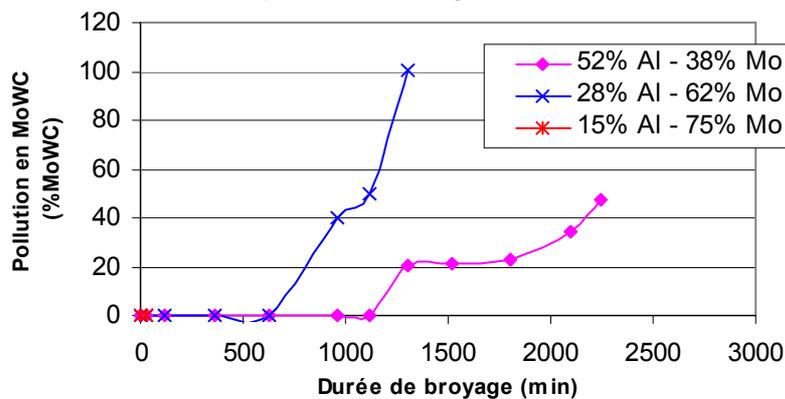
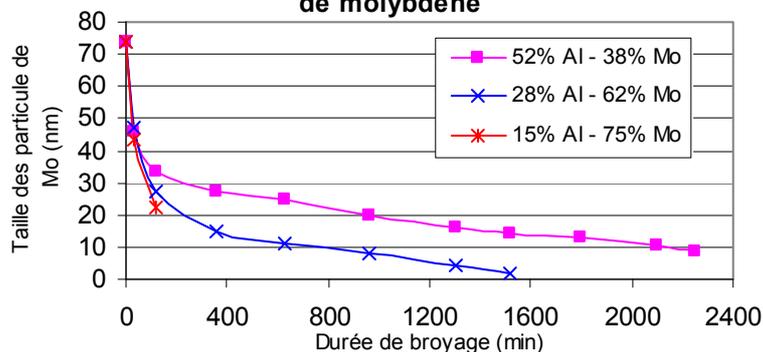


Figure 67 : Evolution de la taille en modifiant la quantité d'aluminium par rapport à la quantité de molybdène



L'aluminium a pour fonction d'enrober les particules de molybdène. La quantité totale de poudre broyée étant fixe, l'augmentation de la proportion d'aluminium oblige à diminuer la proportion de molybdène.

Une étude est faite ici pour rechercher à augmenter la quantité de poudre de molybdène broyée par rapport à celle d'aluminium. Pour cela, du molybdène en poudre est broyé avec de la poudre d'aluminium et de NaCl. Les essais sont faits à haute énergie avec le cycle déjà présenté (essais 23, 24, 25 annexe 7 bis). Seul le rapport pourcentage d'aluminium/pourcentage de molybdène varie.

Résultats :

Par l'étude des diagrammes de diffraction X de la poudre Mo-Al, on peut remarquer que la vitesse de réduction de la taille est atténuée quand le rapport masse Al/ Mo croît :

Mélange: 52%_m Al /38%_m Mo/ 10%_m NaCl (rapport Mo /Al = 0,75) → taille des particules de molybdène de 15 nm atteinte à 1200 min

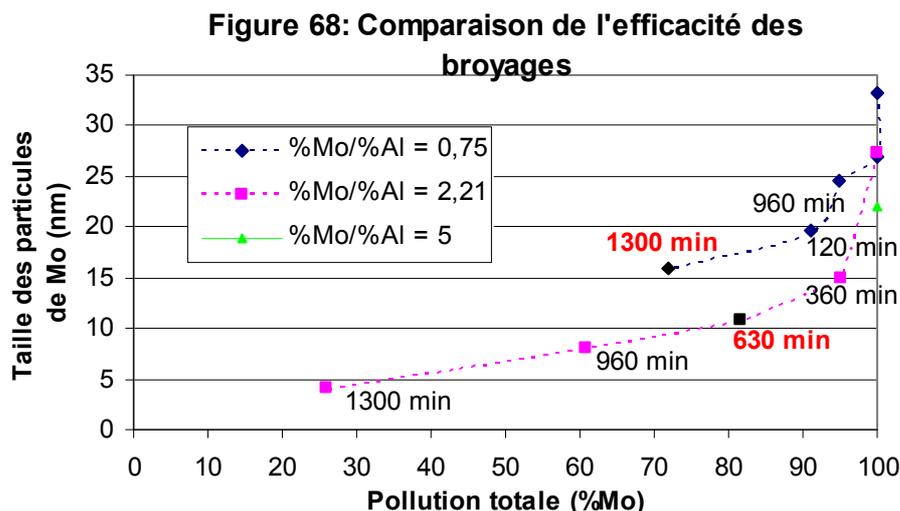
Mélange: 28%_m Al /62%_m Mo/ 10%_m NaCl (rapport Mo /Al = 2,21) → taille des particules de molybdène de 15 nm atteinte à 400 min

Ainsi la durée peut être réduite en broyant avec une proportion de molybdène plus élevée par rapport à celle d'aluminium.

Cependant avec 15%_m d'aluminium pour 75%_m de molybdène et 10 %_m d'agent PCA NaCl (rapport %Mo / %Al = 5) les essais ont dû être arrêtés, la prise de feu a été instantanée.

En ce qui concerne l'apparition de Mo-WC et la pollution en carbure de tungstène, la pollution en carbure de tungstène étant plus rapide, l'alliage apparaît plus vite avec un faible taux d'aluminium. Les limites de durée de broyage, pour éviter la création de Mo-WC, sont de 630 minutes pour un rapport %Mo / %Al de 2,21 (28% d'aluminium) et, 1300 minutes pour le rapport %Mo / %Al de 0,75 (52% d'aluminium).

Il est pourtant intéressant de voir que même avec une limite de durée plus courte, la taille et la pollution totale restent meilleures avec moins d'aluminium (%Mo / %Al de 2,21 (28% d'aluminium)). L'efficacité du broyage est plus grande.



A 630 minutes, pour le ratio %Mo / %Al plus élevé de 2,21, la taille du molybdène est de 11 nm avec une pollution de 18% et à 1300 minutes pour le ratio %Mo / %Al de 0,75 la taille est de 16 nm avec une pollution totale de 28%. Dans d'autres conditions de broyage, avec donc d'autres paramètres, cette tendance est toujours remarquée.

Les courbes ci-jointes ont été réalisées en reprenant les valeurs des tailles et des pollutions de WC juste avant l'apparition de l'alliage Mo-WC, et quel que soit le paramétrage des essais (agent PCA, vitesse, diamètres).

La taille obtenue des particules de molybdène est la taille atteignable donnant une efficacité de broyage optimale sans trop de perte en molybdène.

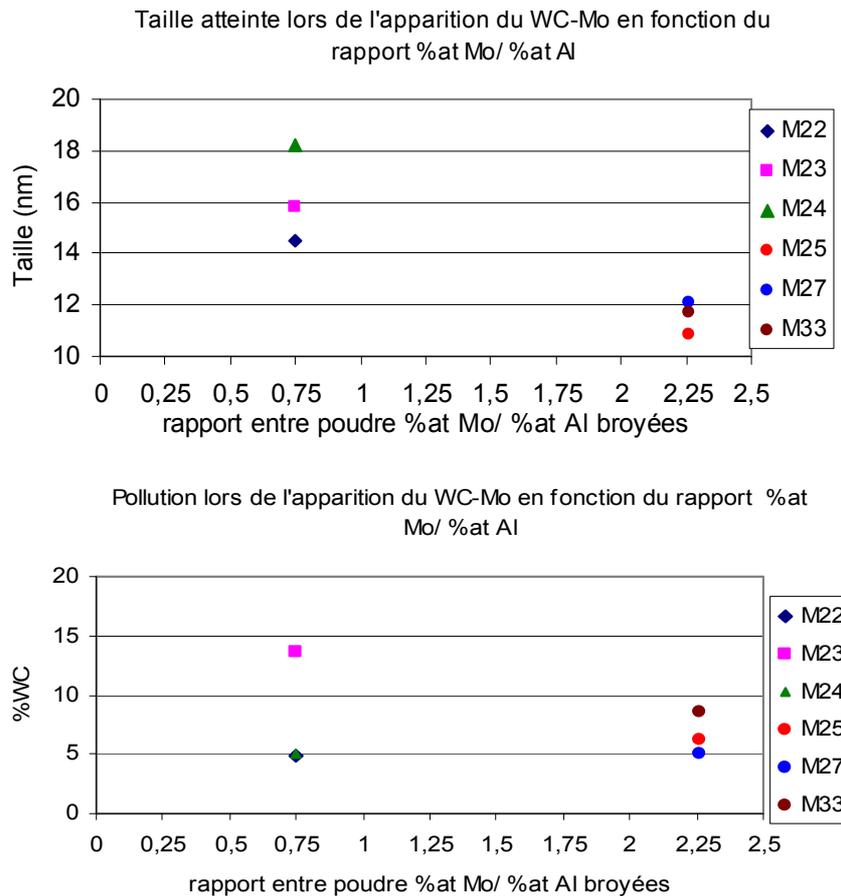


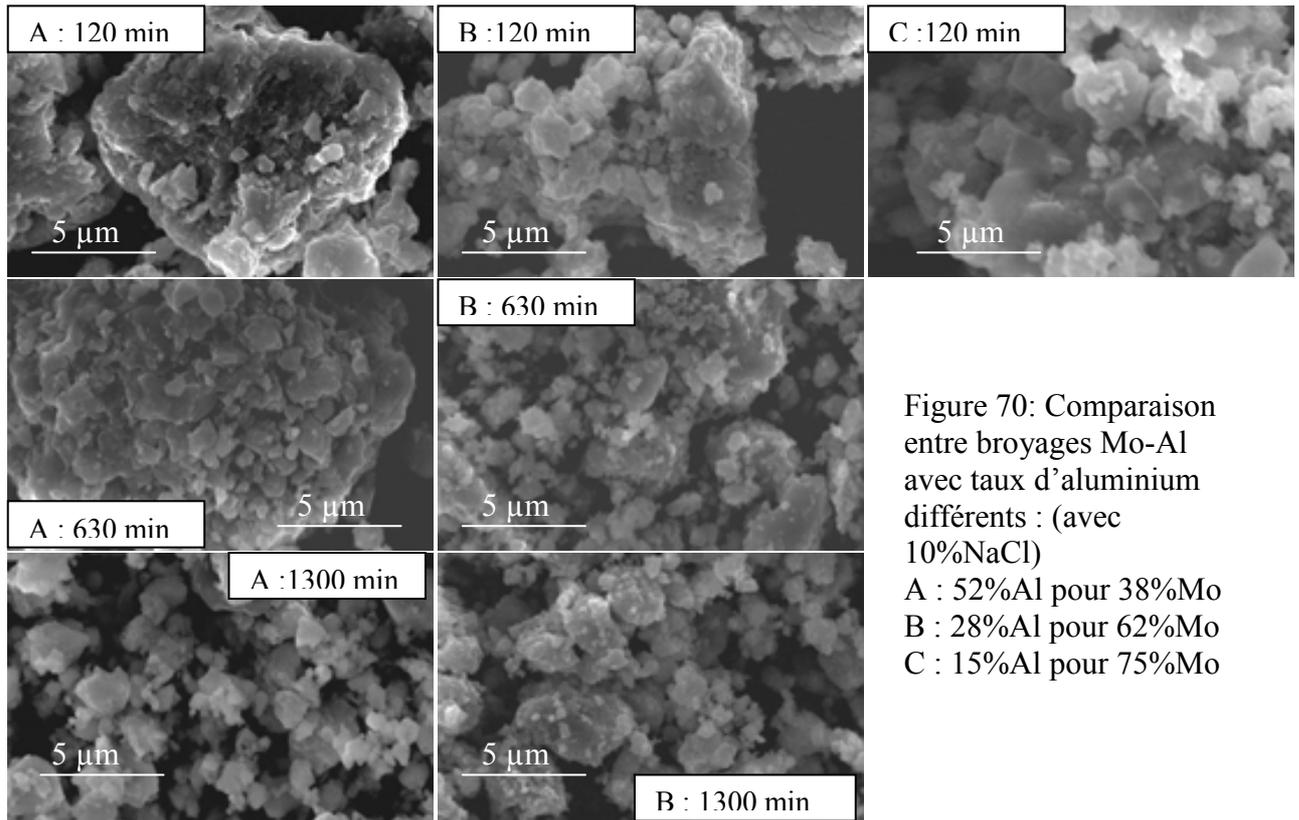
Figure 69 : Pollution en WC et Taille des particules de molybdène atteinte avant apparition de Mo-WC

On peut remarquer qu'avec moins d'aluminium les tailles atteintes avant l'apparition de Mo-WC sont toutes aux environs de 10-12 nm, tandis qu'avec plus d'aluminium les tailles atteintes varient de 14 à 18 nm et sont surtout plus dépendantes des paramètres. C'est vrai également pour la pollution en WC. Ainsi avec un taux d'aluminium plus élevé le Mo-WC s'est formé entre 5 % et 15% et avec moins d'aluminium, Mo-WC s'est formé entre 5% et 10%.

Morphologie

L'évolution de la morphologie des particules d'aluminium renforcées par les particules de molybdène de taille nanométrique est observée par microscope électronique à balayage. Le broyage avec moins d'aluminium est plus rapide. L'agglomération des particules Al/Mo est plus forte avec plus d'aluminium. A 630 minutes de broyage, les agglomérats sont de 5 µm à 10 µm tandis qu'avec moins d'aluminium ils ne dépassent pas 5 µm. A 1300 minutes on obtient une homogénéisation de la taille de ces agglomérats dans les deux cas. La présence de très fines particules et la porosité semblent s'amplifier lorsqu'il y a de moins en moins d'aluminium présent. On voit apparaître dans le cas de 28% d'aluminium pour 62% de molybdène des surfaces très rugueuses et poreuses avec de fines particules en surface et ceci très rapidement.

Les essais étant réalisés sous air, le changement de billes au cours du broyage provoque l'inflammation des poudres, mais aussi la pollution. Ce risque va imposer l'emploi d'un seul diamètre de bille durant tout le cycle du broyage. Les premiers essais ont montré que le diamètre 5 mm permet d'atteindre des tailles plus basses, sur une durée moins longue de broyage et par une énergie de choc plus faible donc un taux d'usure du matériel de broyage moins important. Le paramètre diamètre est donc figé à 5 mm.



II.3.3. Conclusion.

A l'issue de ces essais d'optimisation ont été obtenues des particules de molybdène dont la dispersion des tailles est comprise entre 10 et 12 nm. L'agglomération des particules Mo-Al comme le montre la figure 71 a été réduite à environ 5 µm alors que sans agent on obtenait un amas supérieur à 100 µm de particules de molybdène. La dissolution d'aluminium devrait permettre, par réduction des amas, de récupérer des particules nanométriques de molybdène dispersées. Mo-WC n'apparaît plus sur les diagrammes, annexe 7 bis F essais 27, ce qui correspond à un taux de pollution en WC d'environ 5 % d'intensité de pics.

Ces résultats ont été obtenus par une optimisation de la durée de broyage à 630 minutes avec des billes de 5 mm de diamètre, le broyage devant se terminer à 450 tr/min.

Pour obtenir ces résultats il a été broyé 28 %m d'aluminium pour 62 %m de molybdène avec 10%_m d'agent PCA. Ce taux d'aluminium a été minimisé afin de faciliter son extraction et d'augmenter la quantité de poudre de molybdène obtenue. Les deux agents PCA ayant les mêmes effets sur les tailles des particules, l'agent NaCl a été privilégié pour limiter le risque d'inflammation du mélange.

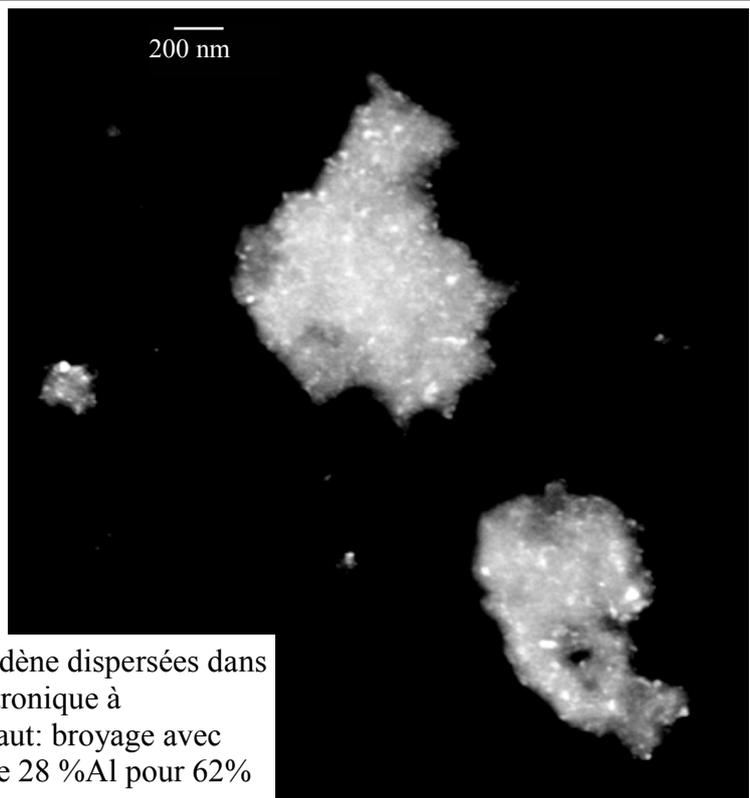
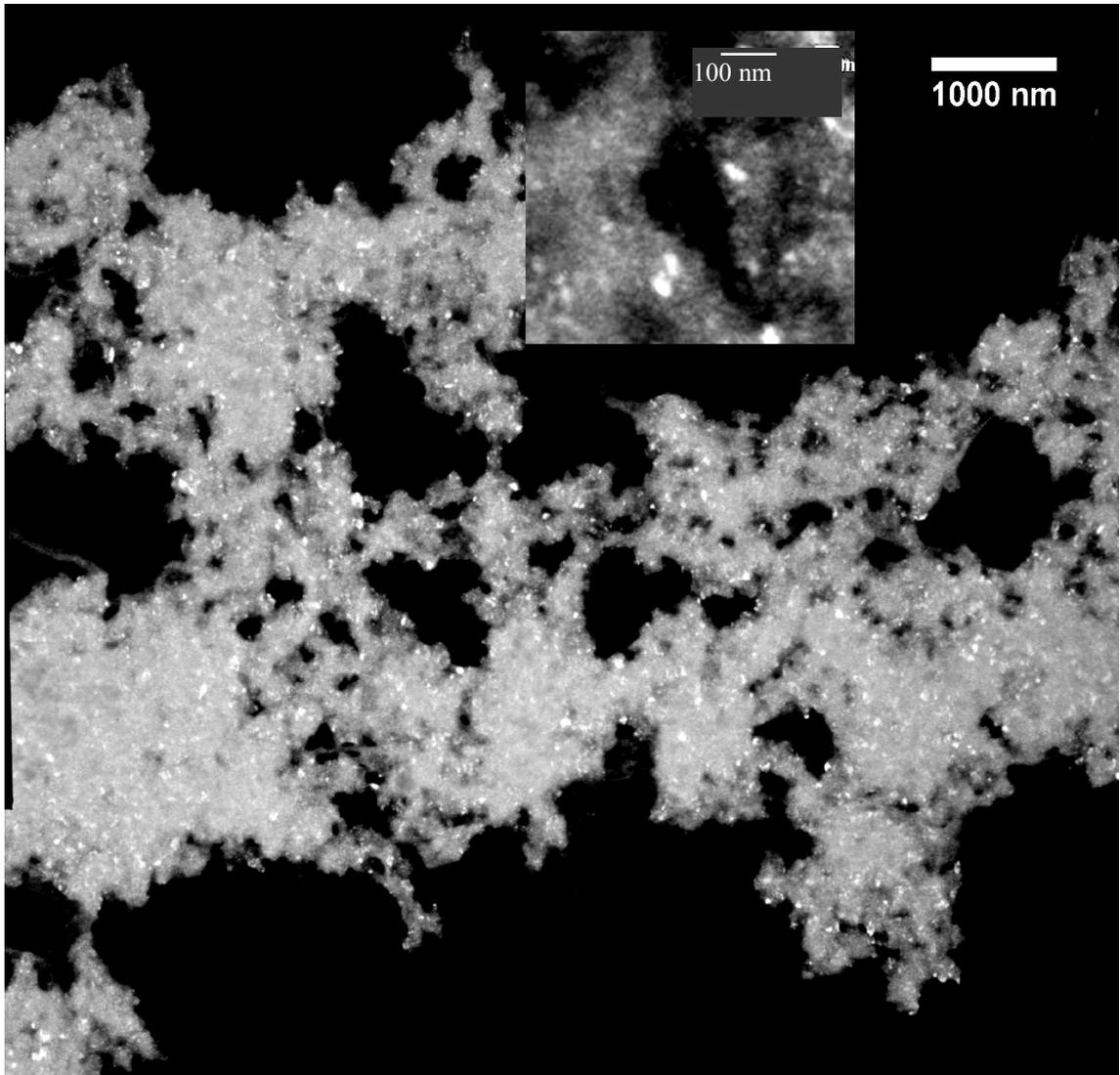


Figure 71 : particules de molybdène dispersées dans l'aluminium. Microscopie électronique à transmission fond sombre : en haut: broyage avec 52%Al pour 38% Mo et à droite 28 %Al pour 62%

Chapitre 2 Formation des alliages bimétalliques forcés par mécanosynthèse.

De nos jours, le catalyseur qui reste le plus performant et le plus employé est le platine. Cependant, son coût élevé et la pollution par le monoxyde de carbone lors de son utilisation vont limiter son efficacité dans le temps. Les alliages bimétalliques voire trimétalliques, obtenus en ajoutant au platine d'autres éléments métalliques, vont permettre de réduire ces deux inconvénients. (voir chapitre 1. II.2)

Leurs performances sont souvent moins élevées que pour un catalyseur platine mais leur durée de vie est plus longue et leur coût moindre.

Ceci étant, la réalisation de tels alliages Pt-Ru, Pt-Mo, Pt-Pd ...peut être difficile et coûteuse. Le choix du procédé de fabrication de ces catalyseurs est primordial pour minimiser leurs coûts. Des alliages à base de nickel sont à ce jour développés. Le nickel permet d'atteindre des performances catalytiques aussi élevées que le platine à moindres coûts. Le nickel de Raney est intéressant. Des alliages Ni-Mo auraient aussi donné de bons résultats électrochimiques. Le molybdène servant de dopant améliore l'activité du nickel de Raney mais il est nécessaire de limiter la proportion de molybdène pour diminuer les effets de surtension non souhaités.

La partie expérimentale suivante va consister à mettre en évidence l'apport du procédé de mécanosynthèse pour l'obtention de ces alliages bimétalliques (caractéristiques, performances et coût). Dans un premier temps, le paramétrage du broyage est vérifié et ajusté lors de la réalisation de l'alliage Ni-Mo. L'étude sera suivie d'une recherche de l'amélioration de la méthode de retrait de l'agent dispersant aluminium. L'utilisation de ce protocole à la réalisation des alliages Pt-Mo constituera la deuxième partie.

I. Validation du protocole de mécanosynthèse en réalisant le catalyseur Ni-Mo.

I.1. Rappel du protocole.

Les conclusions des analyses effectuées sur les broyages du molybdène avec agent dispersant aluminium et agent PCA sont les suivantes :

- les vitesses de broyage sont réduites entre 500 tr/min et 400 tr/min pour limiter l'usure des billes
- le diamètre des billes est fixé à 5 mm
- le taux d'aluminium peut être réduit mais un risque d'inflammation des particules d'aluminium est présent et le taux d'usure plus fort
- La quantité, la nature de l'agent PCA va dépendre du produit final recherché. Le taux d'agent NaCl ou NaF est fixé à 10% de la masse totale de poudre broyée.

Les résultats du broyage haute énergie peuvent évoluer par une simple modification des éléments initiaux (ajout d'autres éléments, proportions, volume...). Les conclusions obtenues avec le broyage du molybdène et aluminium ne sont pas forcément identiques par l'ajout du nickel ou du platine. Les essais suivants vont permettre de le vérifier.

Les hypothèses suivantes peuvent être toutefois émises : les fonctions des agents PCA et/ou dispersant aluminium sur les autres éléments devraient rester les mêmes. L'aluminium formant une matrice, la morphologie des particules (tailles finales, porosité, forme, ...) ne devrait pas, par

l'ajout d'autres éléments métalliques (nickel, platine, ...) non ductiles, être très différente de celle obtenue pour les particules de molybdène broyées avec les deux agents. Les chocs et frottements des billes entre particules et parois devraient être de même intensité ceci tant que les proportions quantités de billes/quantité d'aluminium et que les paramètres du broyage restent proches.

I.2. Conditions des essais.

Les essais déjà réalisés définissent les conditions de broyage, ici seules les proportions sont modifiées et la nature de l'agent PCA.

La quantité de poudre totale (aluminium, molybdène, nickel, agent PCA) est fixée à 6 g.

L'agent PCA représente 10 % de la masse totale. Les broyages du molybdène avec aluminium ont montré que l'agent NaF facilite l'inflammation des poudres d'aluminium au contact de l'air. De plus, le broyage du nickel avec de l'aluminium peut former l'alliage NiAl qui est extrêmement pyrophorique. La réduction des tailles ne peut que favoriser ce risque. NaCl est donc utilisé pour les essais comparatifs entre différentes proportions entre les éléments présents. NaF est ensuite testé.

Les proportions entre molybdène et nickel sont choisies dans le but de former MoNi ou MoNi₄, ces deux alliages ayant montré de bons résultats catalytiques électrochimiques [98]. Dans un premier temps les essais sont faits avec 20%at de molybdène pour 80%at de nickel et seule la proportion d'aluminium variera. Puis la proportion 50%at de molybdène pour 50% at de nickel sera testée.

Le tableau suivant récapitule les proportions des essais :

N d'essais	34	35	36	37	38	32
PCA à 10% _m	NaCl	NaCl	NaCl	NaF	NaF	NaCl
%at Al/ %at Ni	57/43	73/27	79/21	73/27	81/19	76/24
%at Al/%at Mo	85/15	91/9	94/6	91/9	85/15	69/31
%at Mo/%at Ni	20/80	20/80	20/80	20/80	43/57	59/41

Figure 72 : Tableau des proportions entre éléments présents par broyage

I.3. Résultats et analyses.

Les essais ont été analysés par diffraction RX. Les pics des diagrammes des alliages présents restent très proches. La difficulté d'analyse rend les résultats incertains. Cependant l'analyse sur plusieurs conditions de broyage montre des résultats similaires et l'évolution dans le temps permet de réduire cette incertitude. Le comportement des éléments entre eux lors du broyage a évolué différemment suivant les proportions utilisées.

Pour les essais avec proportion Mo/Ni de 20/80 la modification de la quantité d'aluminium va faciliter la formation des composés intermétalliques Al-Ni., leurs évolutions se remarquent sur la durée du broyage Mo-Ni-Al.

I.3.1. Transformation et évolution des composants lors du broyage.

I.3.1.1. Evolution lors du broyage.

Une comparaison est faite entre les évolutions des broyages avec NaCl et pour une proportion de 20 / 80 en Mo/Ni. Ces essais se diffèrent par la quantité d'aluminium. (55%_m de la masse totale de poudres broyées, 46%_m de la masse totale et 30% de la masse totale).

Essais	%m Al	%m Mo	%m Ni	%at Al	%at Mo	%at Ni
MoNi 34	30,2	20,1	49,7	51,3	9,6	39,1
MoNi 35	46,4	15,4	38,2	67,9	6,4	25,7
MoNi 36	54,5	13,1	32,4	75	5	20

Figure 73 : Tableau des proportions d'éléments broyés pour trois essais

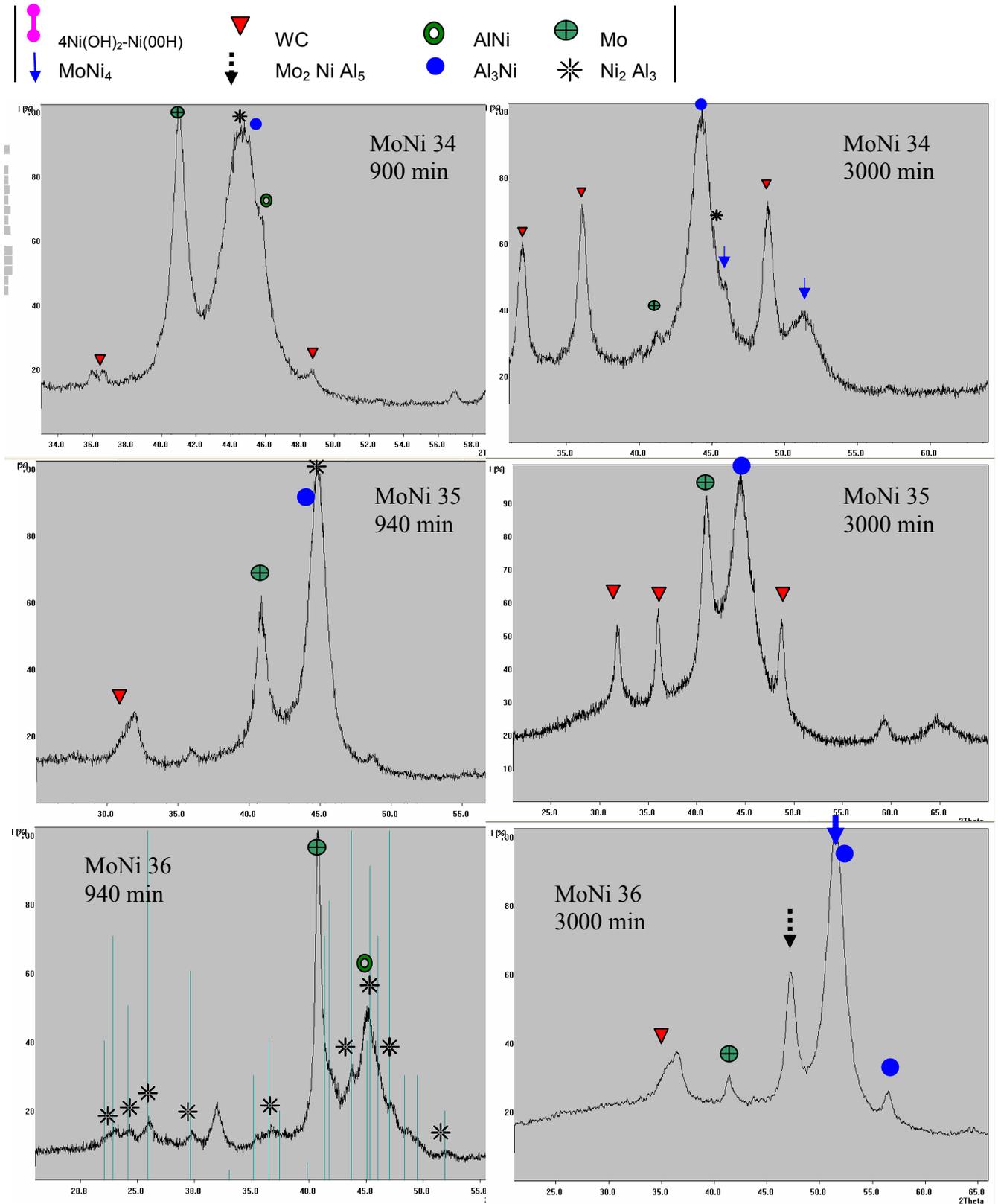


Figure 74 : Comparaison entre les diagrammes obtenus vers 940 minutes et 3000 minutes de broyage pour différentes proportions de molybdène, nickel, aluminium MoNi34 : 51%at Al ; MoNi35 : 68%at Al et MoNi 36 : 75%at Al

Le broyage fait apparaître rapidement l'alliage AlNi puis Al_3Ni_2 dès 30 min pour une faible quantité d'aluminium (51%at aluminium, ou une proportion Al/Ni de 57/43) et dès une heure pour 68%at d'aluminium (ou 73/27 en proportion Al/Ni). Cet alliage Al_3Ni_2 reste prédominant durant environ 1500 min de broyage pour la plus faible quantité d'aluminium (51%at) et 1000 min pour 68% d'aluminium.

Avec une plus grande quantité d'aluminium (75%at ou une proportion de Al/Ni de 79/21) Al_3Ni_2 est en plus faible quantité. Al_3Ni_2 disparaît ensuite pour être remplacé par Al_3Ni .

La quantité d'aluminium facilite la formation de cet alliage Al_3Ni . Ainsi lors du broyage les poudres d'aluminium s'accrochent aux poudres de nickel créant AlNi.

Dans un second temps, d'autres particules d'aluminium vont provoquer par l'apport d'énergie une transformation d'AlNi vers Al_3Ni_2 . Suivant la quantité d'aluminium mise par rapport à celle de nickel la vitesse des transformations varie plus ou moins rapidement.

Dans un troisième temps, Al_3Ni est formé par transformation de Al_3Ni_2 .

En parallèle les interactions entre particules de molybdène et d'aluminium ont lieu. Mais la formation d'alliage Mo-Al n'est pas remarquée durant le broyage. Des alliages Mo-Ni vont aussi se créer. Ils n'apparaissent que tardivement lors du broyage et semblent se former en présence de Al_3Ni .

Deux alliages Mo-Ni coexistent en fin de broyage. Quel que soit le pourcentage d'aluminium testé. $MoNi_4$ est présent dans le cas d'une proportion initiale molybdène/nickel de 20/80.

- Un alliage Mo_2NiAl_5 est mis en évidence dès 1400 min de broyage avec une grande quantité d'aluminium (75%at).
- Pour une quantité d'aluminium de 68%at il n'est pas détecté sur les diagrammes après broyage. Mais il est pourtant présent en plus faible quantité et mis en évidence après retrait de l'aluminium.
- Avec 51%at d'aluminium l'alliage Mo_2NiAl_5 n'apparaît pas, seul $MoNi_4$ est formé.

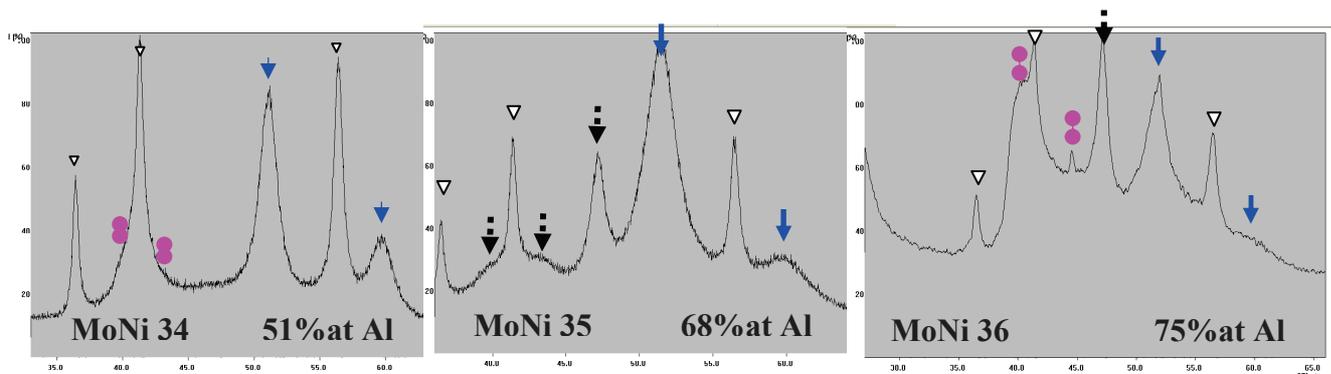


Figure 75 : Diagrammes de diffraction X après filtration des poudres Mo-Ni-Al obtenues avec différents taux d'aluminium (MoNi 34 : 51%at Al ; MoNi 35 : 68%at Al et MoNi 36 : 75%at Al)

Vérification structurale du composé formé Mo-Ni principal

D'après les diagrammes (figure 75) après filtrage, les pics correspondants aux composés se situent à $2\theta = 51,52$ et $59,68$. Ainsi par calcul, la structure de ce composé est cubique à face centrée, la maille est de 356 pm et le rayon atomique de 126 pm. Par la loi de Vegard et en supposant que cet alliage n'est composé que de nickel (CFC) et de molybdène (CC), le taux de nickel présent est calculé à 79 % at. Ainsi le composé intermétallique formé possède 21 % at de molybdène et 79 % at de nickel, soit $Mo_{20}Ni_{80}$ ou $MoNi_4$.

I.3.1.2. Effets des agents PCA, NaCl et NaF.

Les agents PCA modifient le comportement entre éléments broyés par leur intervention sur les surfaces et leurs réactions chimiques.

Les alliages sont plus ou moins favorisés suivant leur nature. Ainsi par l'ajout de l'agent NaCl on voit se transformer les alliages Al-Ni plus facilement qu'avec NaF. Les alliages Al_3Ni et Ni_2Al_3 n'ont pas été formés avec la présence de NaF. Ainsi au cours d'un broyage avec NaCl, Al Ni se transforme jusqu'à aboutir à Al_3Ni tandis qu'avec NaF il n'y a qu'apparition de Al Ni. Cet alliage restera présent jusqu'en fin de broyage.

Ce point est très important pour le procédé. Les alliages Al-Ni devront être retirés après broyage. Leur dissolution sera plus ou moins facile suivant leur composition. De plus la formation des alliages Mo-Ni en dépendra aussi.

Avec le NaF, Mo_2NiAl_5 semble se former plus rapidement qu'avec NaCl, AlNi étant prédominant sur les diagrammes $MoNi_4$ est non détectable lors du broyage. La durée du broyage pourrait être moins longue avec NaF.

Le comportement morphologique et l'étape d'élimination permettront de conclure sur l'efficacité de ces agents.

I.3.2. Etape d'élimination des agents.

Après broyage, les particules sont des agrégats de 1 μm à 2 μm formés de cristallites de composés intermétalliques Mo-Ni de taille nanométrique enrobés d'une matrice d'aluminium et d'alliage d'Al-Ni.

Le retrait des agents aussi bien PCA, NaCl ou NaF que le dispersant aluminium est obligatoire.

Cette étape qui a déjà été abordée succinctement dans le paragraphe molybdène avec agents dispersants, est étudiée ici.

L'élimination de ces agents impose des attaques chimiques sur les poudres métalliques. L'intérêt premier est de récupérer les particules nanométriques. Le deuxième intérêt, qui reste primordial pour le but final est d'améliorer les effets catalytiques des particules en attaquant leur surface. En effet, par cette lixiviation de l'agent aluminium il y a activation des poudres par l'augmentation de la porosité et de la surface spécifique.

I.3.2.1. Elimination de l'agent PCA.

Les sels NaCl comme NaF sont dissous dans de l'eau distillée. Durant une heure la solution est agitée. La poudre est ensuite récupérée par filtration de l'eau. Puis, l'agent dispersant y est dissous.

I.3.2.2. Lixiviation de l'agent dispersant aluminium.

L'élimination de l'aluminium pour les essais Mo-Al a été effectué en le dissolvant dans de la soude 1M sur une durée de 18 heures à température ambiante. Cette étape met en jeu une réaction de lixiviation par laquelle l'aluminium est extrait des alliages.

Cette méthode de lixiviation est mise en place, pour retirer le maximum d'aluminium pour séparer et récupérer les particules de taille nanométrique des alliages catalytiques Mo-Ni.

Le principe de lixiviation de l'aluminium comprend plusieurs étapes et plusieurs paramètres.

La poudre d'alliage est plongée dans une solution qui attaque l'aluminium ; ici NaOH a été employé mais KOH aurait pu être choisi. Lors de l'étape d'élimination des agents PCA, l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)_3 ou bayérite se forme par réaction entre eau et aluminium. Par la réaction de la soude sur l'hydroxyde d'aluminium, l'aluminate de sodium Al(OH)_4^- est formé. L'aluminium est donc dissous et les particules d'alliages peuvent être récupérées après rinçage des alliages par eau distillée.



Ce traitement peut se réaliser à des températures, des concentrations de soude et une durée différentes. La dissolution de l'aluminium implique plusieurs conditions.

1.3.2.2.1. Résultats obtenus avec cette méthode par rapport aux produits broyés (NaOH 1M - 18 Heures - température ambiante).

- la poudre obtenue par mécanosynthèse est très compacte. Les particules de molybdène, de nickel, ou des alliages MoNi ne seront pas forcément séparées complètement de l'aluminium qui les entoure,
- les alliages formés avec Al-Ni ou Al-Mo devraient être dissous ou l'aluminium extrait plus ou moins facilement des phases.

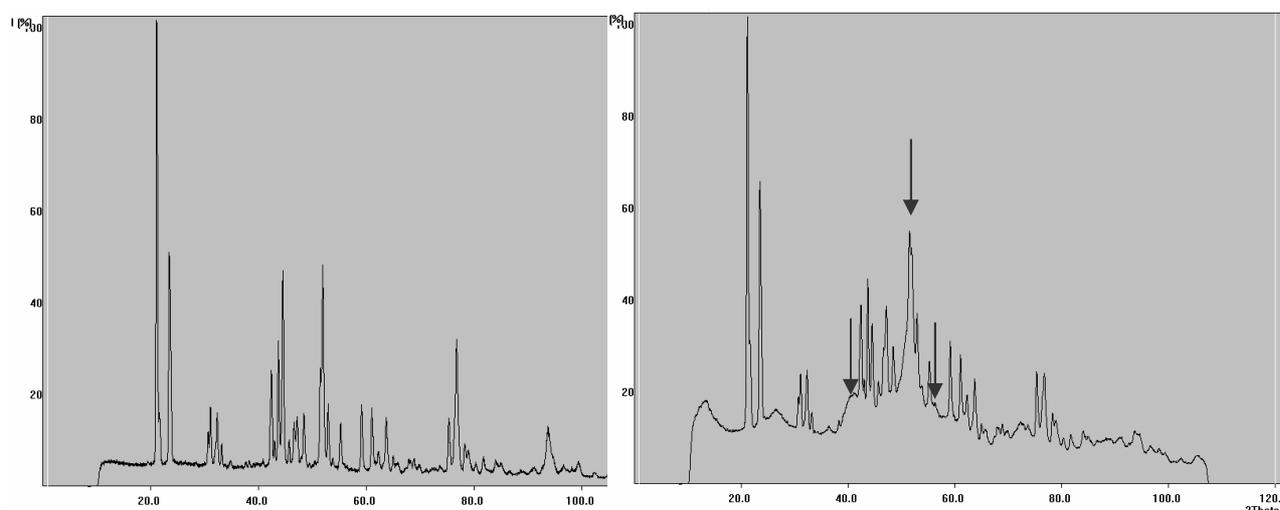


Figure 76 : Diagramme de droite : poudre Mo-Ni-Al attaquée avec de la soude (1M). Diagramme de gauche : poudre d'alumine lixiviée récupérée, lors de cette attaque.

Ces points sont confirmés par le diagramme de diffraction X réalisé après attaque du Mo Ni Al composé de 68 %m d'aluminium sur 32 %m d'autres éléments.

Sur ce diagramme l'alumine apparaît en grande quantité, les alliages Mo-Ni restent en faible teneur (repères).

Les observations par microscope électronique à transmission montrent des agrégats assez denses d'aluminium enrobant de très fines particules. (figure 78)

1.3.2.2.2. Amélioration des conditions de lixiviation de l'aluminium.

Les résultats obtenus avec l'attaque par NaOH 1M durant 18 heures à température ambiante ont montré que celle-ci n'était pas suffisante pour isoler les particules par élimination de l'aluminium. Cette étape d'amélioration ne sera ici qu'abordée, elle nécessite une étude plus importante. Les performances des catalyseurs en sont directement dépendantes.

I.3.2.2.1 Réduction du taux d'aluminium.

Lors des essais de broyage, il a été montré que le taux d'aluminium a une influence sur la durée, la taille des particules. De plus, cette quantité d'aluminium va modifier la nature des phases créées et leurs quantités. Des phases non souhaitées vont être formées, Ni-Al, Mo-Al et vont rendre plus ou moins difficile la lixiviation de l'aluminium. Les quantités d'aluminium broyées sont à réduire pour optimiser ces points.

Pour cette étape de dissolution de l'aluminium, il est logique que la durée de dissolution de l'aluminium soit fonction de la quantité présente dans le mélange ou l'alliage. De plus la morphologie des poudres broyées obtenues va être plus ou moins poreuse, la porosité dépendant du taux d'aluminium.

Ainsi le taux d'aluminium devrait influencer la rapidité du traitement.

Lors des analyses des phases présentes, trois phases Ni-Al ont été mises en évidence, NiAl, Al₃Ni₂ et Al₃Ni leur apparition évolue en fonction du taux d'aluminium utilisé.

La présence de ces phases dont les taux varient en fonction du pourcentage d'aluminium rend difficile la comparaison entre les résultats. Cependant, l'analyse des surfaces spécifiques sur un échantillonnage identique des poudres broyées et attaquées dans les mêmes conditions, montre que plus le taux d'aluminium broyé est élevé plus la surface spécifique est réduite.

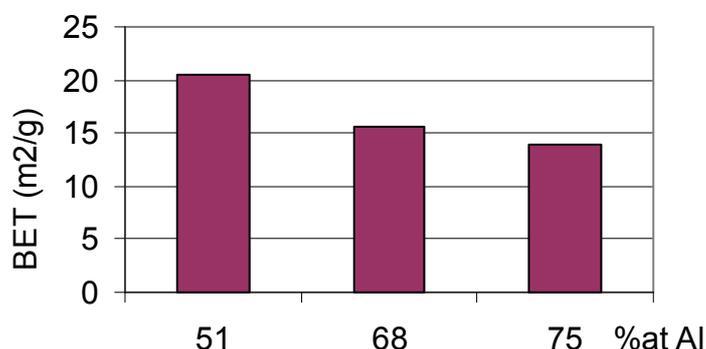


Figure 77: Surface Spécifique des alliages Mo-Ni obtenus avec des taux d'aluminium différents après broyage et attaque par NaOH 5M

I.3.2.2.2 Agitation de la solution NaOH + alliage.

La solution est agitée pendant 18 heures (agitation magnétique).

Afin d'augmenter les effets de la soude sur les particules et de forcer leur séparation, la solution NaOH après 2 heures et après 10 heures est passée sous ultrason durant 5 minutes, puis l'agitation est remise en fonctionnement après chaque passage aux ultrason.

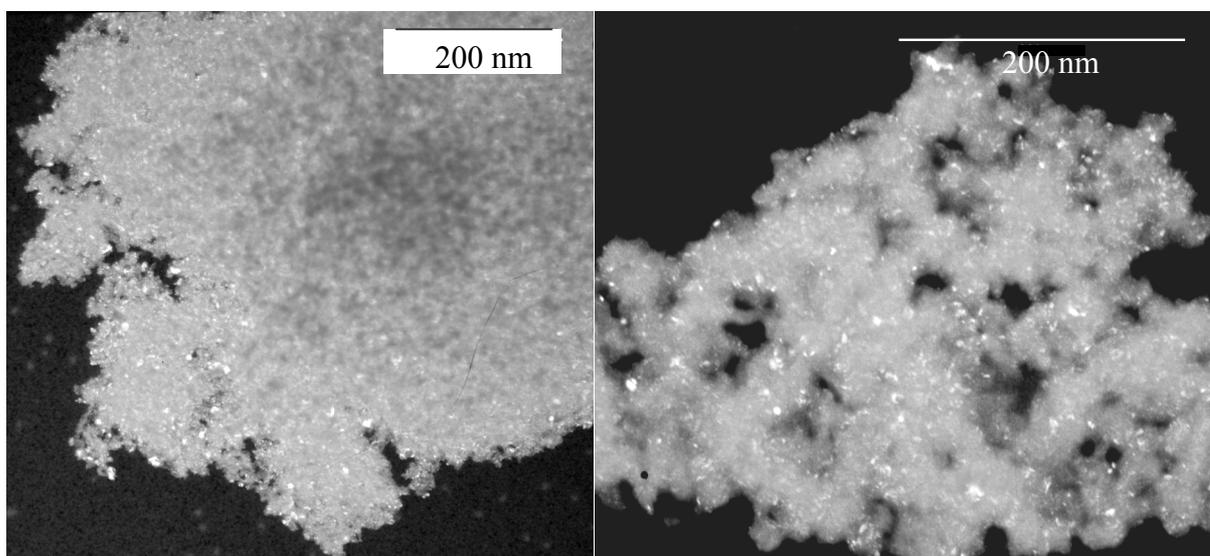


Figure 78 : agglomérats de particules de molybdène enrobées d'aluminium après attaque : sans passage sous ultrason (à gauche) et avec un passage sous ultrason (à droite) (Microscopie Electronique à Transmission fond sombre)

Ces photos montrent l'apport de l'agitation par ultrason.
 Les agglomérats obtenus sans ultrason sont plus denses et plus gros.
 Les étapes ultrason sont donc rajoutées au cours de l'attaque, au début, au milieu et à la fin.

I.3.2.2.3 Concentration de NaOH.

La concentration de la soude a une influence non négligeable sur les performances catalytiques des particules. Lors des observations après filtration, des particules Mo-Ni ayant été attaquées avec de la soude (1M) un léger dépôt a été décelé.

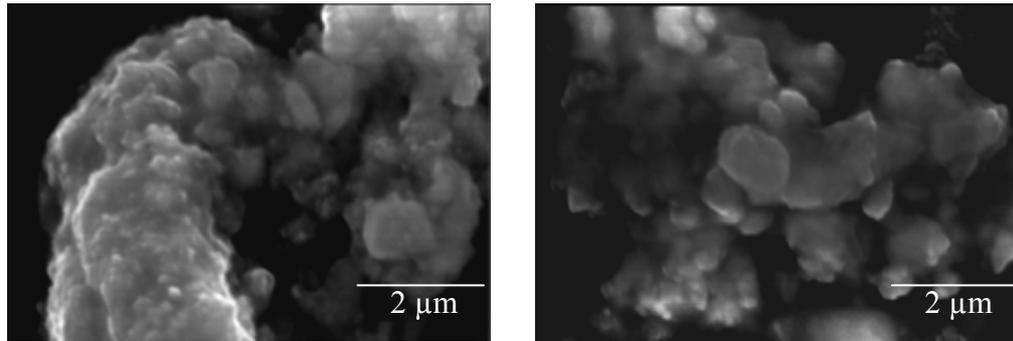


Figure 79 : Particules d'alliages Mo-Ni avec différents taux d'aluminium possédant après récupération un léger dépôt d'hydroxyde d'aluminium.

Ce dépôt entoure les particules et remplit donc les pores formés au cours de la lixiviation. La surface spécifique est de ce fait réduite avec pour conséquence une diminution de l'efficacité du catalyseur.

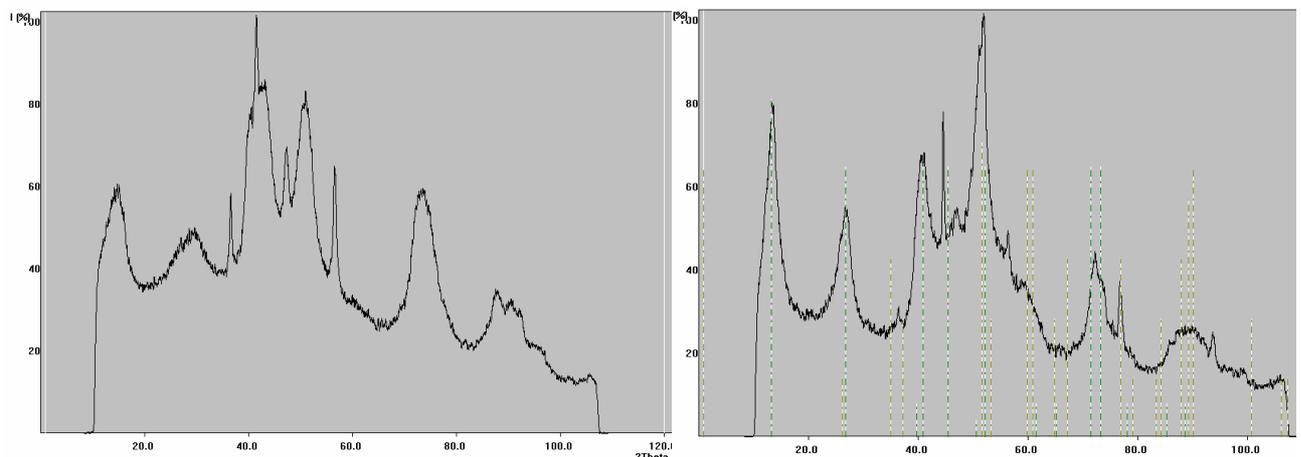
L'analyse par diffraction X a mis en évidence la présence d'aluminium, d'hydroxyde d'aluminium $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ et de bayérite en plus grande quantité.

Ceci signifie que les réactions entre aluminium et soude ont été insuffisantes et lentes entraînant la réaction suivante :

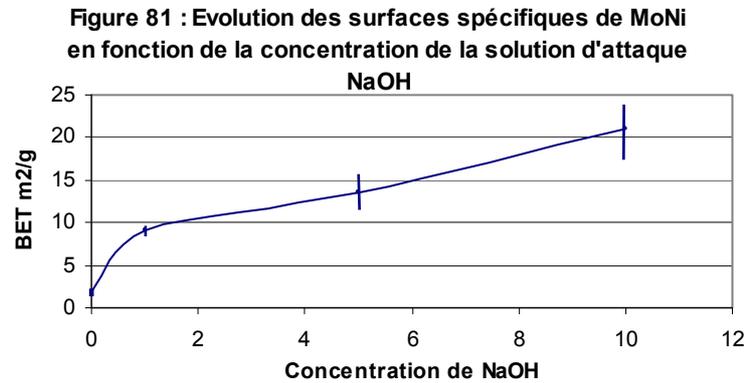


Il est donc nécessaire d'employer de la soude à concentration élevée pour éviter cette formation d'hydroxyde d'aluminium et favoriser la formation d'aluminate de sodium $Na^+[Al(OH)_4]^-$. Une vérification a été effectuée sur l'attaque d'un alliage par de la soude à différentes concentrations croissantes (1M, 5M puis 10 M).

Figure 80 : Diagrammes de diffraction X après filtration effectuée sur un échantillon d'alliage Mo-Ni-Al attaqué soit par de la soude 1M: voir figure 76, soit par de la soude 5M, à gauche, soit 10 M à droite (les pics repérés en vert correspondent à l'alumine, en jaune à Mo-Ni)



Afin de vérifier l'effet des concentrations en soude utilisée sur les performances des poudres, leurs surfaces spécifiques ont été mesurées. La courbe est la suivante :



I.3.2.2.3. Mode opératoire pour la lixiviation de l'aluminium.

Le mode opératoire qui sera utilisé pour les essais suivants est :

Avec de la soude 10 M, les poudres broyées sont laissées sous agitation magnétique ; après 3 heures la solution est passée aux ultrasons pendant 5 minutes puis remise sous agitation magnétique. Après 10 heures la solution est passée aux ultrasons pendant 5 minutes et est remise sous agitation magnétique durant 14 heures. Une dernière agitation par ultrasons est faite après ces 24 heures. Puis les particules sont laissées en suspension, leur récupération est ensuite effectuée. (voir chapitre I.3.2.4)

Les réactions étant exothermiques, une précaution a été prise pour diminuer la température. Les béchers sont placés dans un récipient d'eau froide renouvelée.

Des améliorations sont encore possibles. Suivant le produit catalytique recherché la température et la durée seront à modifier. Là aussi il est nécessaire de poursuivre cette étude.

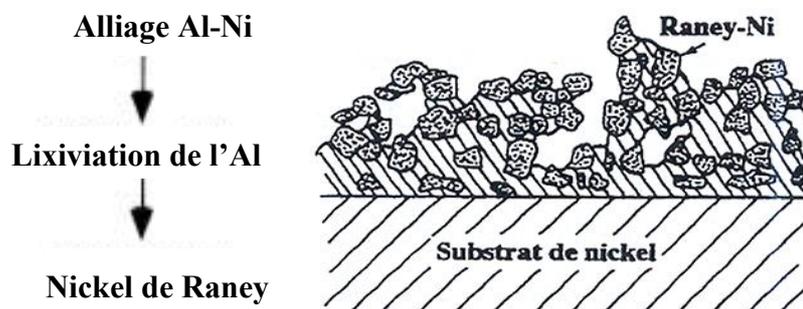
I.3.2.3. Piste d'approfondissement de l'étude : le nickel de Raney.

I.3.2.3.1. Définition du nickel de Raney.

Le nickel de Raney s'obtient dans presque les mêmes conditions. Un alliage Ni-Al est attaqué par un mélange de soude concentrée et d'hydroxyde alcalin (20 à 30 % en poids de la soude).



Figure 82 : Procédure de fabrication du nickel de Raney et schéma d'un revêtement de nickel de Raney.



La dissolution de l'aluminium de l'alliage initial produit un nickel à grande surface (40 à 120 m²/g) possédant une microstructure poreuse rappelant celle d'une éponge. L'activité et la sélectivité des catalyseurs nickel de Raney dépendent largement des conditions de température et

de concentration lors de l'attaque basique mais aussi de l'alliage Ni-Al attaqué. Son activité élevée réside dans la présence d' H_2 généré pendant l'attaque alcaline et adsorbé ou piégé au sein de la structure métallique. Les phases présentes dans l'alliage ont des propriétés de lixiviation distinctes et des porosités modifiées. La composition de l'alliage choisi est donc un facteur important.

Les alliages les plus couramment employés sont de 50 % aluminium, 50 % nickel en masse.

Le pouvoir catalytique peut encore être augmenté par l'ajout d'un troisième métal appelé « promoteur » (zinc, zirconium, molybdène, chrome, ...) au cours de l'étape d'activation correspondant à l'étape de lixiviation, l'aluminium est éliminé des phases $NiAl_3$ et Ni_2Al_3 présentes dans l'alliage. La majeure partie de l'aluminium qui n'est pas éliminé est sous forme de $NiAl$, la lixiviation est dite sélective.

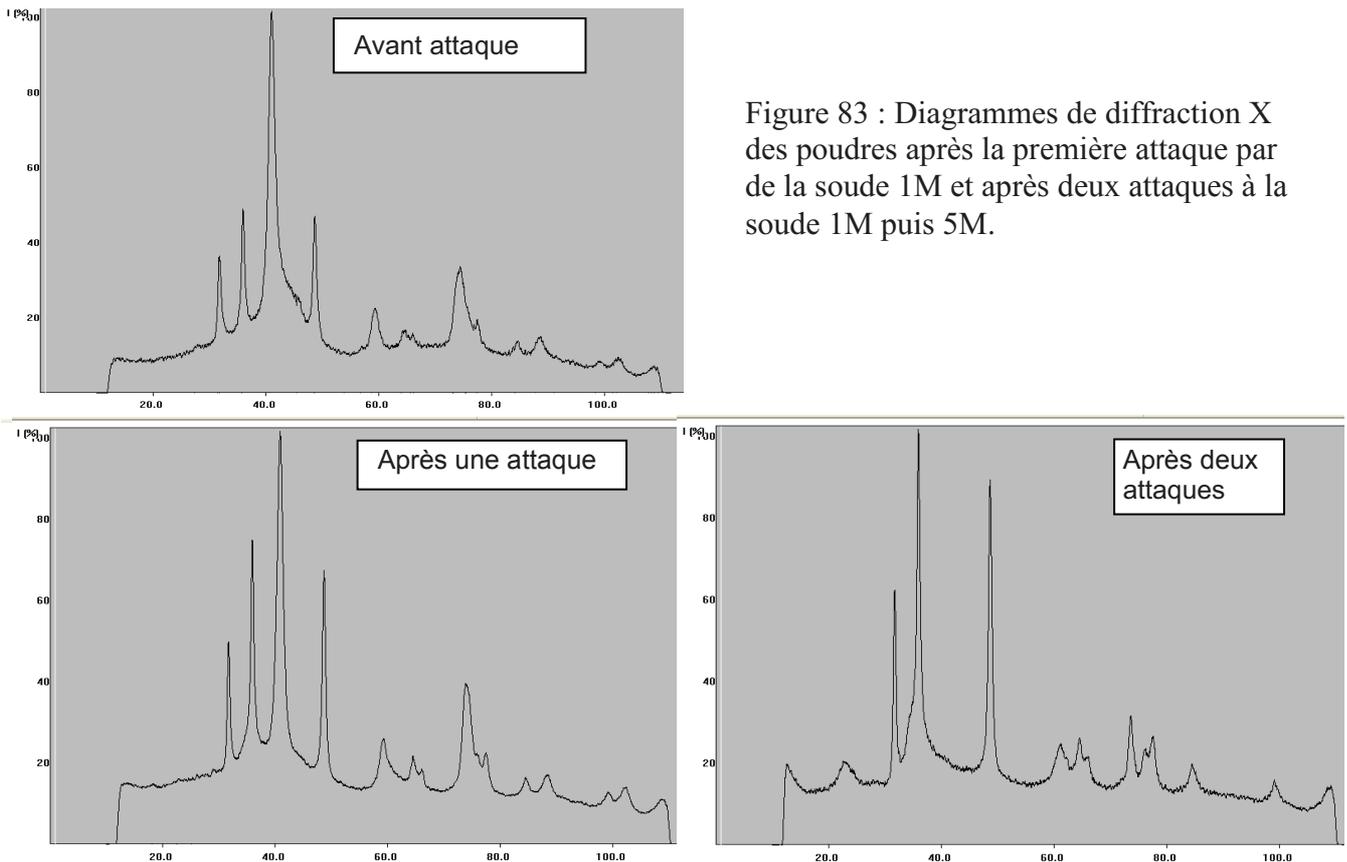
La phase $NiAl$ contribue à la stabilité thermique et structurale du catalyseur. Par la présence de cette phase, le nickel de Raney est assez résistant vis-à-vis de la décomposition (rupture ou vieillissement). Le nickel de Raney peut être employé pendant une longue période.

Cependant une attention particulière est à prendre : à sec, le nickel de Raney est extrêmement pyrophorique dû aux très petites tailles des cristallites de nickel formées. Les particules métalliques s'oxydent très rapidement au contact de l'air avec une réaction exothermique telle qu'elle peut entraîner l'ignition d'un solvant. Il faut donc le conserver sous eau (basique).

1.3.2.3.2. Résultats des essais.

Lors des différents essais un alliage a été réalisé avec un taux massique de molybdène de 23 %, de nickel de 16 % et d'aluminium 51 % pour 10 % de chlorure de sodium. Semblant très peu attaqué lors de la lixiviation avec NaOH (1M) différemment des autres alliages, cet alliage a subi un autre traitement. Après récupération et séchage à 100 °C sous air, il a été réattaqué par de la soude (5M). La poudre récupérée, initialement de couleur noirâtre, est devenue grisâtre. Une analyse EDS (annexe 15) a montré que la quantité de molybdène avait été largement réduite par la deuxième attaque. Il ne reste sur cette poudre que du nickel avec une pollution de carbure de tungstène, une faible quantité d'aluminium et des traces de molybdène.

Les diagrammes de diffraction X des poudres après les deux attaques 1M et 5M sont les suivants :



La comparaison des surfaces spécifiques mesurées par BET, des poudres correspondantes avant attaque puis après chaque attaque met en évidence une forte augmentation des performances catalytiques.

Traitements	Avant attaque	Après première attaque	Après deuxième attaque
BET (m ² /g)	1,9±0,2	11,7±0,3	68,6±0,5

Figure 84 : Tableau donnant les surfaces spécifiques obtenues après chaque traitement.

Ces résultats montrent que suivant les conditions de lixiviation la surface spécifique peut être augmentée et que, avec certaines proportions de poudres initiales, il est possible d'atteindre le nickel dit de Raney.

(Ce type de nickel présenté ici a été réalisé dans des conditions très proches de celles employées lors de nos essais par une double attaque, il n'est pas le but de notre étude).

I.3.2.4. Récupération des particules de taille nanométrique (filtration).

Les particules de taille nanométrique sont ainsi enrobées dans une matrice d'aluminium.

Cela va nécessiter à la fois l'élimination de l'aluminium comme le retrait des agents de contrôle PCA (NaF ou NaCl).

Après les deux étapes d'extraction des agents, la séparation des particules et de la soude liquide va exiger à la fois récupération, rinçage et séchage des poudres finales. Plusieurs méthodes ont été essayées, méthode par « décantation », par « centrifugation », ou par « filtration ».

I.3.2.4.1. La méthode par décantation.

La durée est très longue suivant la concentration, la taille finale. Au cours du temps, sans agitation, la poudre finit par se déposer au fond des béchers. Cette poudre déposée, le liquide (soude) est récupéré par aspiration avec une pipette. Le rinçage se fait ensuite avec de l'eau distillée, remplissage des béchers, agitation magnétique, puis mesure du pH et ultrason 3 minutes, et ceci répété jusqu'à un pH neutre, puis décantation pendant 5 à 12 heures sans agitation. La dernière étape de séchage est réalisée par ajout d'éthanol, agitation ultrason 3 minutes et par évaporation à 80 °C de l'éthanol.

La récupération peut être extrêmement longue à cause des temps de décantation de plus en plus longs. Cette méthode n'est pas efficace pour récupérer toutes les particules surtout lorsque celles-ci restent en suspension. En effet, dans un cas les particules sont restées en suspension dans la solution de soude durant plus de 4 mois.

La recherche d'une autre méthode a donc été nécessaire.

I.3.2.4.2. La méthode par centrifugation.

Elle consiste à faire tourner à grande vitesse, dans une centrifugeuse, les particules en solution. Celles-ci se séparent du liquide et s'accrochent au fond des cellules. Le liquide est ensuite retiré. Cette méthode n'a pas été concluante car les particules étaient agglomérées et la quantité de solution à centrifuger est trop élevée par rapport à la capacité de l'appareil, 300 ml pour 20 ml de cellule.

1.3.2.4.3. La méthode par ultrafiltration.

Enfin, l'emploi d'un appareil d'ultrafiltration a été plus concluant aussi bien sur la durée de filtration que sur le rinçage. La capacité de cet appareil est de 200 ml.

L'ultrafiltration va permettre de filtrer sur une membrane (filtre) ayant des pores de taille nanométrique et de recueillir les poudres retenues. Celles-ci vont être agitées lors de la filtration par un agitateur magnétique interne. La filtration est aidée par la mise en surpression avec apport d'un gaz (air, azote) à l'intérieur de la cellule fermée. Une sortie permet au liquide de s'échapper.

La membrane choisie doit d'une part résister à la soude 10 M et d'autre part la taille de ses pores doit empêcher que les particules nanométriques la traversent.

Les particules restent en suspension dans la solution sans s'agglomérer. La soude est rejetée et les particules se déposent sur la membrane.

Le rinçage peut se faire de la même manière, l'eau distillée remplaçant la soude. Les particules se remettent en suspension aussitôt l'agitateur réactivé. Le remplissage par de l'eau distillée est répété jusqu'à neutralisation de la solution rejetée.

Puis l'eau est remplacée par de l'éthanol qui s'évapore plus facilement et qui aide à la dispersion des particules. Après agitation, la filtration de l'éthanol est ensuite laissée une nuit sans agitation ni arrivée d'air, ceci pour éviter que les particules volatiles se dispersent dans la cellule. Ces particules peuvent être récupérées en retirant la membrane.

Mises dans un bécher, elles sont vraiment séchées en les étuvant à 80 °C sous air.

Par cette méthode, les particules sont bien séparées du liquide sans trop s'agglomérer. Le risque de pollution est moindre par rapport aux autres méthodes où le nombre de manipulations est plus important.

La solution retirée est plus transparente, ce qui signifie que la quantité de fines particules perdues est réduite.

Il est possible que les très fines particules < 2-3 nm passent à travers les filtres utilisés ici. D'autres filtres devraient permettre d'éviter cela.

1.3.3. Caractérisation des poudres catalytiques récupérées.

Les objectifs qui ont guidé le réglage des paramètres de broyage, c'est-à-dire la taille, la pollution, la morphologie, sont étudiés dans cette partie.

En ce qui concerne la pollution, la comparaison entre les différents essais n'a été possible qu'avant lixiviation. Une analyse quantitative serait nécessaire pour comparer la pollution en carbure de tungstène après élimination de l'aluminium, les pertes de particules de carbure de tungstène étant possibles.

Essais	%m Al	PCA 10%m	WC (UA) intensité de pic	
			à 1500 min	à 3000 min
32	50 %	NaCl	46	-
34	47 %	NaCl	45	67
35	68 %	NaCl	18	55
36	75 %	NaCl	0	0
37	68 %	NaF		0
38	47 %	NaF	0	0

Figure 85 : Pollution en WC obtenue sur chaque broyage de MoNiAl après 1500 min et 3000 min

Ainsi il en ressort les conclusions suivantes :

- plus il y a d'aluminium moins il y a de pollution en WC,
- l'agent NaF permet de réduire le taux de pollution,
- aucune formation d'alliage entre WC et un élément des poudres broyées, tel que Mo-WC, ne s'est formé et ceci sur toute la durée.

Cette dernière observation montre que la durée de broyage dans ces conditions opératoires n'est pas un paramètre limitant. Il est nécessaire d'éviter la formation des alliages Mo-Ni.

Toutefois, après filtration, une pollution des poudres par l'oxydation du nickel, $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ est observée. Ce qui rend très délicat l'application du procédé et va demander d'autres précautions.

I.3.3.1. Morphologie.

Les mesures des tailles ont été réalisées par la méthode Debye-Scherrer. Les composés intermétalliques diffèrent suivant le pourcentage d'aluminium, de plus, le nombre de phases et d'éléments présents ainsi que leur évolution au cours du broyage rendent plus qu'incertaines la largeur des pics et leurs correspondances. Les échantillons sont prélevés qu'en fin de broyage et après la filtration. Les résultats obtenus sont résumés par les tableaux suivants :

Figure 86 : Taille (nm) des composés intermétalliques présents à 3000 minutes de broyage

Essais	32 (NaCl)	34 (NaCl)	35 (NaCl)	36 (NaCl)	37 (NaF)	38 (NaF)
%m Al	50	47	68	75	68	47
Al ₃ Mo _{1-x}	13,5		11,5			
Al ₃ Ni		10	6			
Mo ₂ NiAl ₅				15	6,5	9
MoNi ₄		8,5		8	4,5	7

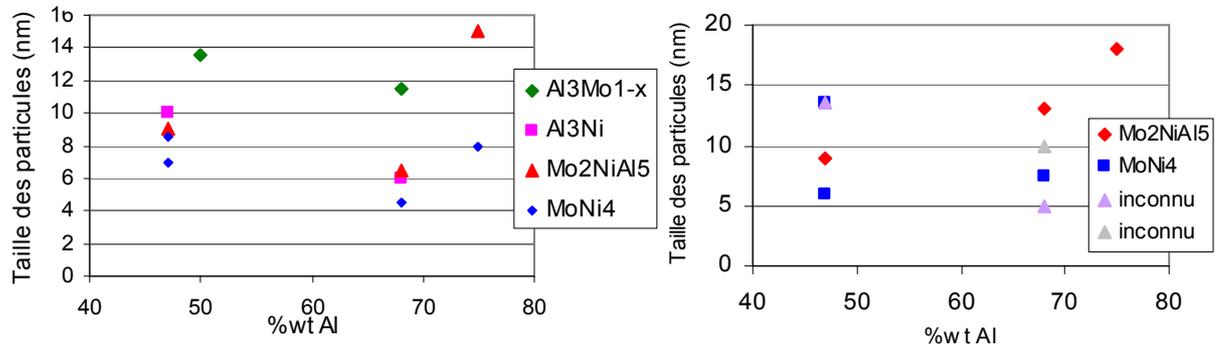
Figure 87 : Taille (nm) des composés intermétalliques présents après filtration

Essais	32 (NaCl)	34 (NaCl)	35 (NaCl)	36 (NaCl)	37 (NaF)	38 (NaF)
%m Al	50	47	68	75	68	47
Mo ₂ NiAl ₅			13	18		9
MoNi ₄		13,5	7,5			6
inconnu		13,5			5	
Inconnu					10	

Les particules de MoNi₄ possèdent des tailles variant d'environ 4 nm à 9 nm pour 3000 min de broyage. Après filtrage elles sont récupérées avec des tailles allant de 6 nm à 14 nm. Mo₂NiAl₅ possède des tailles plus élevées allant de 7 nm à 15 nm à 3000 min de broyage et des tailles de 9 nm à 19 nm après filtrage. Les différences entre les tailles des particules obtenues avant filtrage et après sont sans doute dues aux incertitudes des mesures sur les diagrammes de diffraction X.

La courbe montre que le pourcentage d'aluminium n'influe pas ou peu la taille MoNi₄ après comme avant lixiviation de l'aluminium.

Figure 88 : Taille des particules à 3000 minutes de broyage avant (courbe à gauche) et après (courbe à droite) filtration en fonction du taux d'aluminium.



L'agent NaF a permis une meilleure réduction de la taille des particules Mo-Ni. Avant comme après lixiviation des particules broyées pendant 3000 min, les tailles obtenues avec NaF sont comprises entre 5 et 10 nm tandis qu'avec NaCl les tailles atteintes varient de 6 à 15 nm. Par comparaison, MoNi₄ est à 13,5 nm avec NaCl et à 7 nm avec NaF.

La morphologie des poudres Mo-Ni-Al n'a rien de particulier. La poudre obtenue après broyage possède une taille d'environ 1 µm quelle que soit la composition, les agglomérats sont entre 1 µm et 2 µm.

Après lixiviation de l'aluminium et filtration, les observations par microscope électronique à balayage ont montré des amas d'environ 5 µm de fines particules de taille inférieure au micron. Ainsi les particules se sont regroupées, attirées entre elles. Il apparaît là un autre frein qui intervient sur les performances des électrodes des piles à combustible. Les particules des catalyseurs doivent être dispersées de façon homogène pour éviter les surtensions. Ce point sera abordé dans la partie performances des catalyseurs.

Les amas ont rendu inefficaces les mesures des tailles des particules par le procédé de granulométrie-laser. Les quelques mesures réalisées ont donné des valeurs supérieures à 1 µm. Les particules doivent être dispersées. Ce point est très délicat et nécessite aussi une plus longue mise au point.

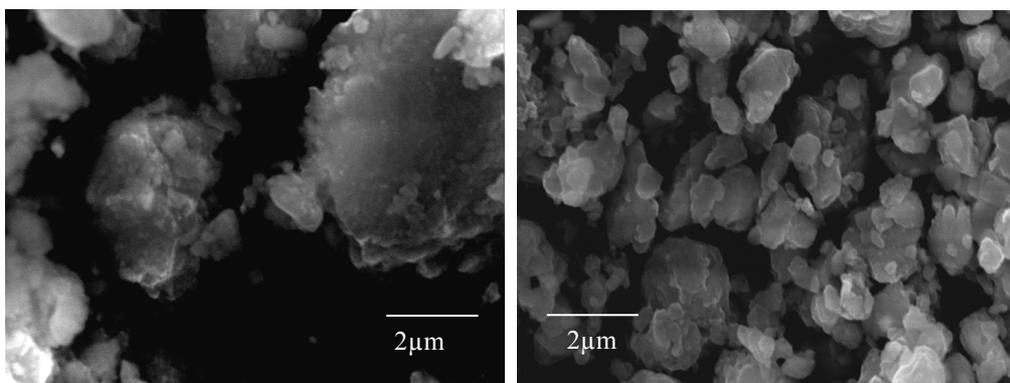


Figure 89 : Particules MoNiAl après 1500 minutes de broyage après filtration (à gauche) et avant filtration (à droite).

I.4. Conclusion expérimentale.

Le mode opératoire mis en place avec les essais Mo-Al semble convenir. Les résultats permettent de remarquer que la pollution est très limitée avec l'emploi de l'agent PCA NaF et que les tailles obtenues sont plus intéressantes qu'avec NaCl. La durée de broyage peut être réduite de moitié. En utilisant NaCl il est nécessaire d'augmenter le taux d'aluminium pour éviter l'usure des billes et diminuer la pollution à l'inverse de NaF.

Il est cependant important de faire attention aux propriétés pyrophores de l'aluminium et du nickel qui sont accentuées par la réduction de taille, l'emploi de NaF et la réduction du taux d'aluminium.

Ce taux d'aluminium a une très forte influence sur les propriétés finales des particules obtenues. Il intervient aussi bien sur les propriétés des cristallites récupérées que sur la méthode de fabrication.

Les propriétés, natures, structures, morphologies, tailles, porosités, surfaces spécifiques sont toutes dépendantes et semblent pour la plupart améliorées par **une réduction du taux d'aluminium**.

Le procédé de broyage peut être optimisé en réduisant ce taux d'aluminium :

- la durée de broyage en sera réduite, la quantité des particules récupérées peut être ainsi augmentée.
- la récupération des particules finales de taille nanométrique est améliorée car l'élimination de l'aluminium est plus rapide - les performances des particules améliorées, surfaces spécifiques augmentées.

L'usure et la pollution imposent l'emploi de NaF. Il faut cependant que les créations de phases entre aluminium et les autres éléments soient minimisées, en tenant compte des alliages recherchés. (En exemple dans le cas du nickel de Raney il doit y avoir formation d'alliage Ni-Al en assez grande quantité)

Le mode opératoire de broyage, de lixiviation et de récupération est maintenant appliqué afin de réaliser un alliage bimétallique Pt-Mo employé comme catalyseur pour pile à combustible. Les alliages obtenus Pt-Mo et Ni-Mo seront ensuite testés dans les piles à combustible. Pour cela il sera nécessaire de bien préparer les électrodes et en outre d'améliorer la dispersion des particules catalytiques qui sont récupérées en amas.

II. Application du procédé de broyage pour réaliser les alliages Pt-Mo.

Les essais précédents ont servi à mettre en place, vérifier et optimiser une méthode de mécanosynthèse dans le souci de répondre le plus efficacement possible aux exigences imposées par les électrodes de la pile à combustible. A ce stade de l'étude, les performances atteintes avec ce mode opératoire sont tout à fait remarquables. Les principaux problèmes rencontrés lors des broyages ont été écartés. Ce protocole de mécanosynthèse est donc employé ici pour réaliser des catalyseurs Pt-Mo. Cette étape comprend la formation des catalyseurs et la caractérisation des particules obtenues.

II.1. Conditions des essais.

Le platine étant onéreux, le nombre d'essais est réduit à 2.

Un premier essai consiste à vérifier si, par cette méthode de mécanosynthèse, il est en effet possible d'atteindre des tailles nanométriques pour un alliage de Pt-Mo, comme évoqué par P.Gouérec [23]. Leur type de broyeur étant différent, le réglage de notre appareillage ne va pas forcément donner des résultats identiques.

Avec les essais précédents sur Mo-Ni, il a été montré que les performances étaient meilleures en minimisant le taux d'aluminium broyé. Le deuxième essai est réalisé pour réduire les coûts de broyage et en même temps regarder l'effet de l'aluminium sur les alliages Pt-Mo.

Le choix des proportions est fait entre les différents éléments platine molybdène et aluminium.

Les proportions du premier essai sont sensiblement similaires aux proportions proposées par l'équipe de P.Gouérec. Les proportions utilisées pour le deuxième essai ont été choisies en suivant les diagrammes de phases binaires afin de tenter de minimiser la création des alliages Pt-Al et Mo-Al, tout en diminuant le taux d'aluminium.

Les taux d'aluminium, de platine et de molybdène correspondant aux deux essais sont les suivants :

	Pt % at	Mo % at	Al %at
Essai 1	10	10	80
Essai 2	23	23	54

Figure 90 : Proportions de poudres Mo, Al et Pt utilisées lors des broyages.

Les poudres initiales sont identiques pour le molybdène et l'aluminium. L'agent PCA choisi suite aux résultats obtenus avec Mo-Ni, est NaF à 10 % de la masse totale des poudres broyées. Le platine est de granulométrie de 3,5 μm pur à 99,95 % (Goodfellow). Les conditions de broyage sont celles imposées par le mode opératoire défini précédemment, c'est-à-dire vitesse de rotation de 450 tr/min, ratio durée de broyage/ durée de pause de 5 min/15 min. La quantité de poudre totale broyée est par contre réduite suite à la restriction de platine.

Les proportions atomiques entre le platine et le molybdène vont être identiques d'un essai à l'autre, ce qui correspond à un rapport Pt/Mo de 50/50. Les quantités massiques sont fixées à 1,5 g de platine et 0,75 g de molybdène pour les deux essais. Seules les quantités des deux types d'agents sont modifiées.

	Masse Al (g)	Masse NaF (g)
Essai 1	1,66	0,43
Essai 2	0,48	0,30

Figure 91 : Masses des agents pour chaque broyage

Les masses totales de poudres broyées ne vont pas être identiques, il est nécessaire de faire en sorte que le nombre de chocs que subiront les poudres soit identique et qu'il n'y ait pas trop de billes par rapport à la quantité de poudre broyée pour limiter l'usure et la pollution en WC. Le ratio masse bille/masse poudre a été fixé entre 40 et 50, pour ici à 45 suivant les essais antérieurs.

Pour le premier essai la masse totale de poudre est de 4,33 g, la masse totale de billes est fixée à 200 g et pour le deuxième essai la masse des poudres étant de 3,02 g la masse des billes est de 141g.

Les proportions des poudres broyées sont résumées dans le tableau suivant :

		Pt	Mo	Al	NaF	Pt/Mo	Pt/Al	Mo/Al
Essais 1	%m	35	17	38	10			
	%at	9	9	70	12	50/50	11/89	11/89
Essais 2	%m	49,6	24,4	16	10			
	%at	19	19	44	18	50/50	30/70	30/70

Figure 92 : Proportion des éléments et rapport entre les différents éléments pour chaque essai.

La durée de broyage est fixée dans les 2 cas à 3000 min, puis les poudres vont subir l'étape de lixiviation par NaOH (10 M) de l'aluminium, et ensuite filtrées par ultra-filtration.

II.2. Résultats.

II.2.1. Composés intermétalliques Pt-Mo, amorphisation.

Le broyage est effectué pour les deux proportions, taux élevé (38%_m) et taux faible (16%_m) d'aluminium. Les mélanges à forte teneur en aluminium semblent montrer une phase amorphe qui recristalliserait avec une cinétique rapide. Ce qui expliquerait que les poudres obtenues après 3000 minutes présentent des diagrammes de diffraction X différents avant et après filtration. Les diagrammes deviennent identiques après filtration et séchage des deux teneurs. (figure 93, et annexe 9 A et B)

Les pics de ces diagrammes correspondent à un seul composé intermétallique : un composé Pt-Mo-Al formé lors du broyage. Ce composé intermétallique possède une structure proche de celle du composé Pt₃Mo, cubique à face centrée, de maille 396 pm. L'évolution des diagrammes révèle sa présence à partir de 2575 minutes de broyage pour les deux taux d'aluminium. Très facilement décelable avec peu d'aluminium broyé, il reste assez confondu avec la présence d'autres composés pour le broyage avec un taux élevé d'aluminium.

Cette différence entre les deux broyages prouve qu'il y a formation d'autres alliages Al-Mo ou Al-Pt. Par analyse des diagrammes l'évolution des alliages Al-Pt apparaît. Dès 30 minutes, Al₂Pt est formé, puis AlPt₂ se crée et va être présent tout au long du broyage en grande quantité avec un taux élevé d'aluminium broyé et en faible quantité avec un taux faible d'aluminium broyé. En ce qui concerne les alliages Pt-Mo, Pt₂Mo semblent présent au début du broyage, puis le composé Pt-Mo-Al cité précédemment est formé.

L'attaque par la soude élimine une quantité d'aluminium bien plus importante avec un taux d'aluminium de départ plus élevé, mais cette quantité d'aluminium sera extraite par la dissolution

des composés Al-Mo et Al-Pt. Ceci ne se vérifie pas dans la situation du broyage avec un taux plus faible d'aluminium de départ.

Les pertes en platine et molybdène seront moindres en limitant la teneur en aluminium. Avec moins d'aluminium broyé, l'alliage final est déjà obtenu en fin de broyage. Ce qui devrait intervenir sur les coûts de réalisation des alliages.

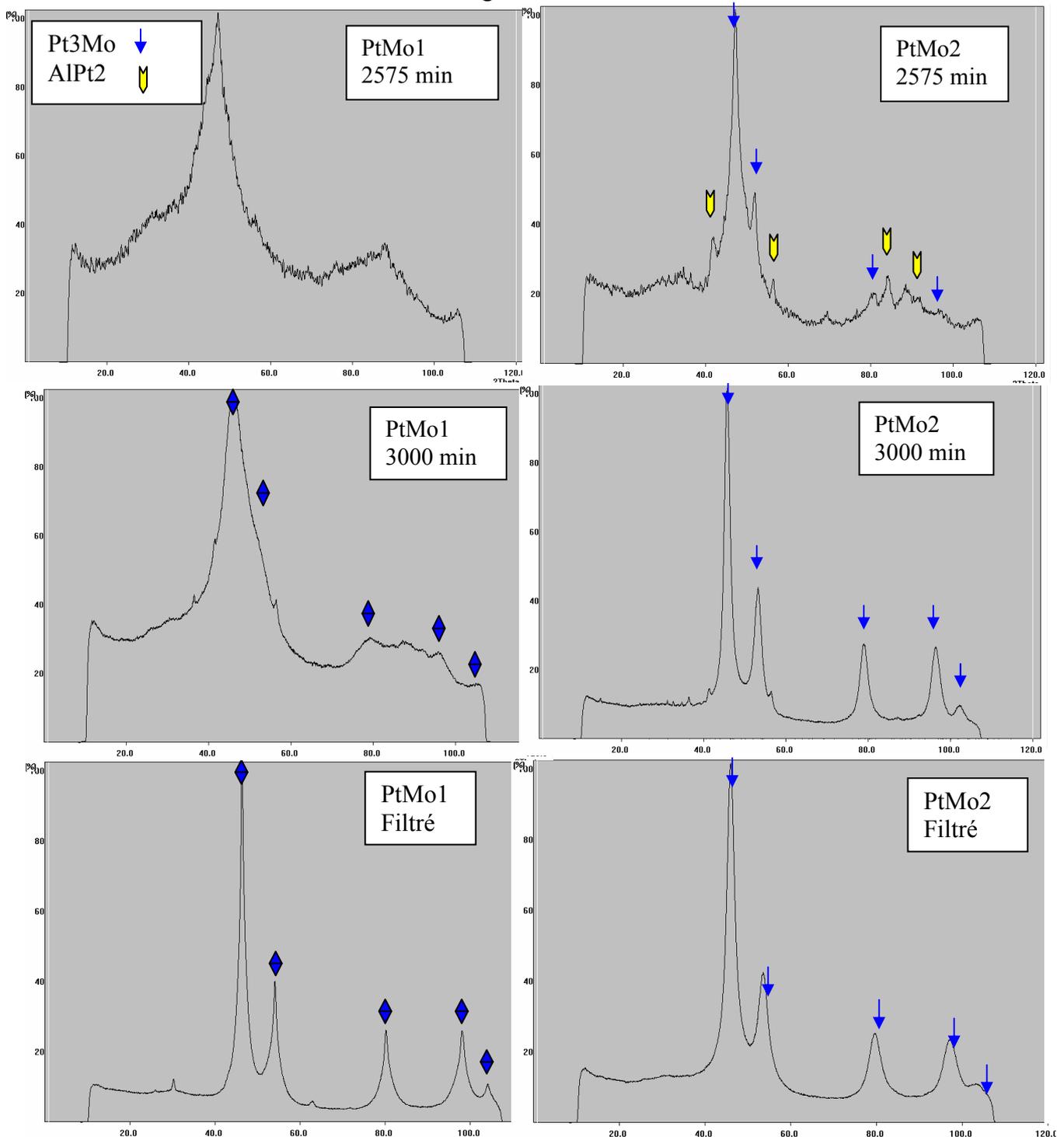


Figure 93 : Diagrammes de diffraction X en fin de broyage pour la série PtMo1 et la série PtMo2

II.2.2. Morphologie.

Les mesures des tailles des particules par la méthode Debye-Scherrer ne sont possibles qu'en fin de broyage et après filtration. Ainsi avec un taux élevé d'aluminium la taille des particules est de 8 nm et avec un taux faible la taille est de 7 nm.

Afin de valider ces mesures, les particules de plus haut taux d'aluminium sont observées par microscope électronique à transmission.

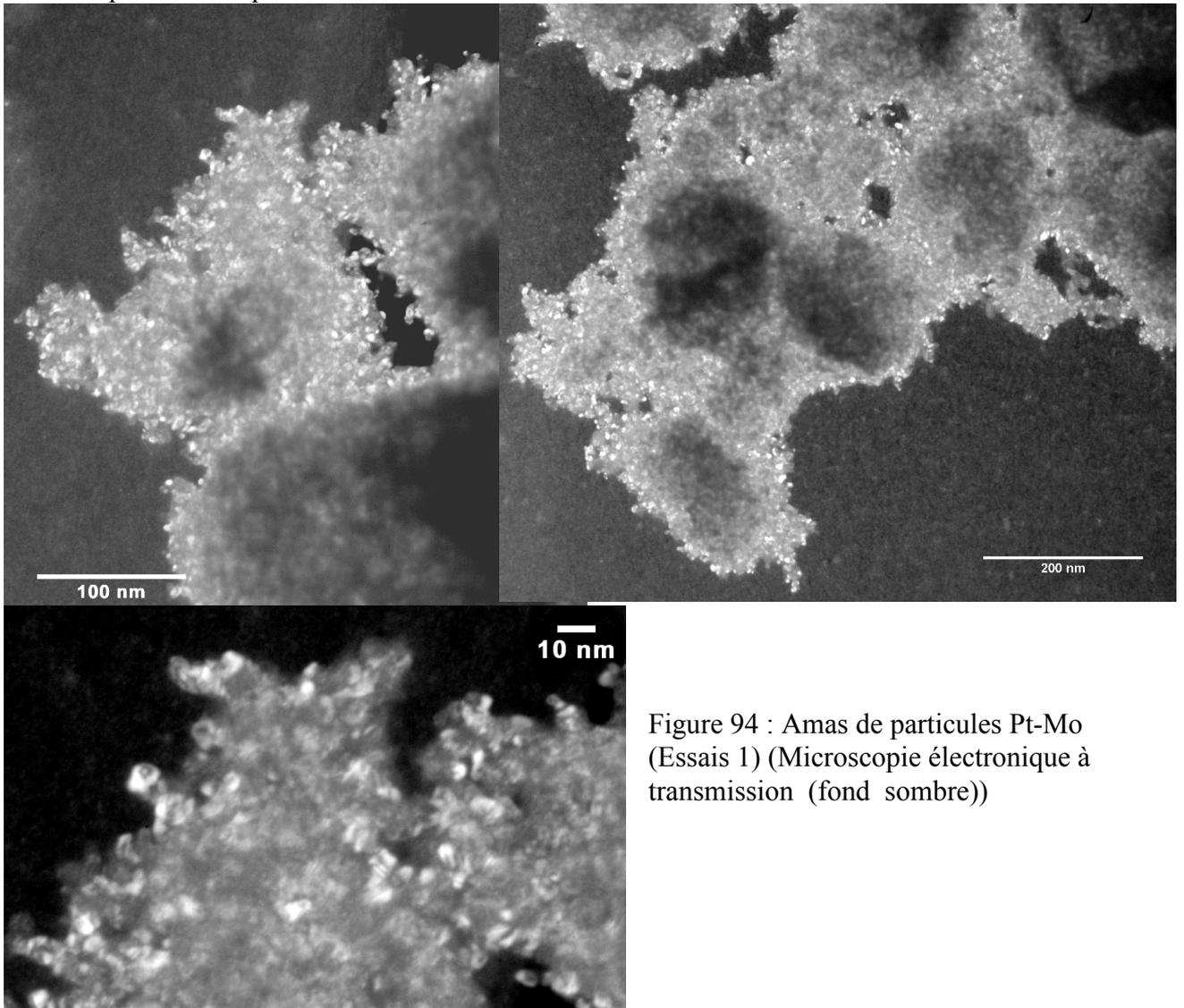
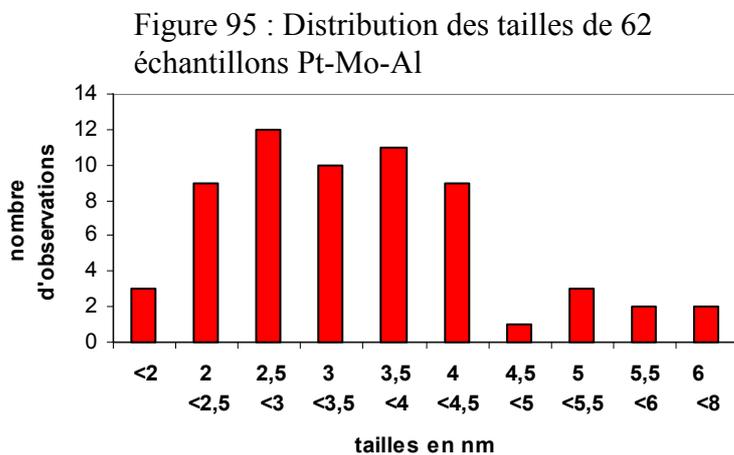


Figure 94 : Amas de particules Pt-Mo (Essais 1) (Microscopie électronique à transmission (fond sombre))

Une distribution des tailles des particules nanométriques a été effectuée avec 70 mesures, prises de façon aléatoire sur différents clichés. La valeur moyenne, son écart-type et les valeurs des tailles maximales et minimales sont donnés par le tableau et la courbe suivants :



Tailles (nm) des échantillons	Nombre d'échantillons
<2	3
2 < 2,5	9
2,5 < 3	12
3 < 3,5	10
3,5 < 4	11
4 < 4,5	9
4,5 < 5	1
5 < 5,5	3
5,5 < 6	2
6 < 8	2
Taille moyenne (nm)	3,45
écart type	1,23

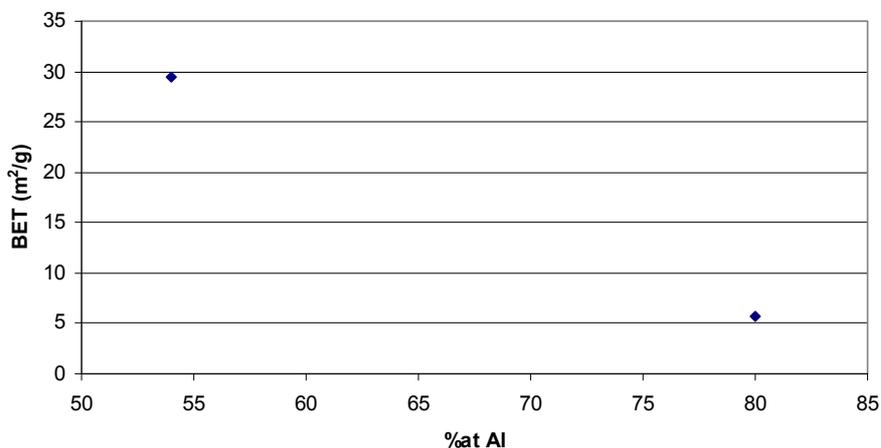
Les valeurs de tailles obtenues sont inférieures à 10 nm voire 5 nm variant de 2 nm à 4 nm. Ces valeurs montrent que les données calculées par la méthode Debye-Scherrer ne peuvent être prises que comme ordre de grandeur ou estimation de la taille réelle.

Les particules de Pt-Mo-Al sont séparées de la matrice d'aluminium. Elles se retrouvent accolées directement les unes sur les autres sans aucune zone d'autre nature. L'aluminium a bien été retiré, seul l'alliage ternaire Pt-Mo-Al est présent. Ces particules se sont regroupées en amas variant de 200 nm à 2 µm. Ces valeurs se recoupent avec les valeurs obtenues par granulométrie laser donnant une marge de 400 nm-1150 nm.

II.2.3. Performances catalytiques.

Afin de vérifier aussi l'influence du taux d'aluminium broyé, les surfaces spécifiques des deux poudres sont mesurées. Les mesures donnent la courbe suivante :

Figure 96 : Surface spécifique des alliages Pt-Mo-Al obtenus par broyage et attaqués par NaOH 10M



Il a été montré qu'avec un taux plus bas d'aluminium, la surface spécifique est augmentée. L'alliage Pt-Mo-Al final passe de 5,7 m²/g pour 80 % at d'aluminium mis lors du broyage à 31 m²/g pour 54 % at d'aluminium lors du broyage, ceci pour des poudres broyées et attaquées dans les mêmes conditions.

II.3. Conclusions expérimentales.

Finalement, ces résultats ont montré qu'il était possible de réaliser un alliage ternaire Pt-Mo-Al métastable, forcé par mécanosynthèse, ayant des tailles nanométriques allant de 2 à 5 nm et, ceci en suivant le protocole mis en place.

Il a été vu, pour le catalyseur Mo-Ni, que les performances dépendent du taux d'aluminium. Les comparaisons faites entre les deux essais pour la réalisation du catalyseur Pt-Mo mettent aussi en évidence la forte influence du taux d'agent dispersant aluminium sur résultats : performances, tailles, présence d'alliages Pt-Al, Mo-Al,...

Ainsi, sans changer la proportion de Pt/Mo, les broyages donneront plus ou moins rapidement le même composé intermétallique Pt-Mo-Al. Ce dernier sera plus vite présent avec moins d'aluminium.

La formation des alliages intermédiaires binaires Al-Mo et Al-Pt, est favorisée par un taux plus élevé d'aluminium. Leur présence va donc diminuer la quantité du composé Pt-Mo-Al formé et disponible au final.

Dans le cas du broyage platine-molybdène, les composés indésirables tels que Mo-WC n'ont pas été remarqués. La pollution par carbure de tungstène n'a pas été décelée sur les diagrammes obtenus par diffraction X. Le sel NaF comme agent PCA, choix découlant des résultats des réalisations de poudres Mo-Ni (figure 85), a donné des effets remarquables. Il réduit aussi bien pour la fabrication de Mo-Ni que celle de Pt-Mo l'usure du matériel. Ceci, permet à la fois d'éviter la formation de composé tel que Mo-WC, prolonger les durées de vie des billes et jarres, minimiser la pollution en WC, et permet de prolonger la durée de broyage. Cette prolongation de durée peut être intéressante pour atteindre des tailles plus faibles. Elle avait été limitée à 630 minutes de broyage afin de minimiser cette pollution. Elle est ici fixée à 3000 minutes, le broyage étant réalisé avec un ratio masse billes/masse poudre de 45, une vitesse de broyage de 450 tr/min et un ratio durée de broyage/ durée de pause de 5/10.

Les particules récupérées peuvent néanmoins être encore plus activées. L'étape d'attaque et de filtration n'est pas optimisée. De plus les particules se sont regroupées en amas. L'activation peut être améliorée par la dispersion des particules. Une étape de dispersion des particules catalytiques de taille nanométrique va être recherchée pour la réalisation de l'électrode. Cette étape est abordée lors de l'étude suivante relative aux performances électrochimiques des catalyseurs formés.

Chapitre 3 Performances de la poudre obtenue.

I. Vérification de l'efficacité catalytique des alliages : caractérisation des poudres Mo-Ni, Pt-Mo.

Comme vu précédemment, beaucoup de paramètres entrent en jeu ici.

Sur la poudre en elle-même, les structures des composés (cubique face centrée, cubique centrée...) interviendront différemment. Les répartitions des atomes des différents éléments au sein de la particule, et en particulier sur les surfaces, vont modifier les propriétés catalytiques. En concentrant autrement les sites actifs dans la particule, les performances changent.

La forme de la particule est aussi un paramètre important. Ainsi par une morphologie poreuse le nombre de sites actifs peut être augmenté, il en est de même en diminuant les tailles nanométriques des composés. Les propriétés morphologiques du matériau sont donc un point clé.

Cependant, il a été remarqué qu'une grande dispersion des particules sur les couches actives des électrodes améliorerait leurs propriétés. La méthode de fabrication de ces couches actives est aussi essentielle pour assurer à la fois de bonnes performances catalytiques comme électrochimiques et une bonne répétabilité du procédé.

La première partie concerne l'efficacité des poudres et la dernière partie aborde quelques vérifications électrochimiques effectuées sur une électrode comme anode de pile à combustible en montrant les difficultés rencontrées lors de la fabrication.

Activité des poudres.

L'activité de la poudre est caractérisée par l'interaction entre un fluide et sa surface. Les gaz ou liquide se fixent sur les centres actifs de la surface. Ces gaz vont soit inhiber les réactions, ce qui est le cas des poisons CO pour le platine, ou soit réagir et permettre d'accélérer les réactions ultérieures.

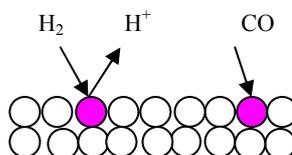
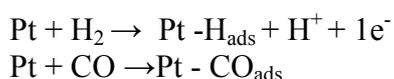


Figure 97 : Réaction des gaz sur les centres actifs de surface

La mesure de la surface accessible ou surface spécifique est réalisée par la méthode d'adsorption physique avec azote BRUNAUER, EMETT et TELLER (BET).

Les résultats vont dépendre de la pollution, des agglomérats et donc de la porosité. Lors de la réalisation des poudres peu de protections contre la contamination ont été prises. Les manipulations ont été faites sous air pour minimiser les coûts du procédé et faciliter la production. Il est impératif de décontaminer les surfaces. Les poudres ont donc subi un dégazage sous vide 10^{-3} - 10^{-4} Pa pendant quelques heures avant chaque mesure.

L'intérêt de cette méthode est ici, par la comparaison des résultats, de déterminer la configuration du procédé la plus efficace en terme de catalyseur. Les mesures sont faites sur les alliages Mo-Ni et Pt-Mo avant et après attaque par la soude. Les résultats et analyses sont donnés dans les chapitres concernés précédents. Il a été montré que l'activité finale de la poudre est meilleure lorsqu'il y a moins d'aluminium broyé. (figure 96)

II. Performances électrochimiques des particules.

Connaître les performances catalytiques des particules demande aussi d'évaluer leurs capacités à activer les réactions chimiques entre interfaces électrolytes et électrode lors de l'oxydation de l'hydrogène. Ceci implique l'étude électrochimique des alliages Ni-Mo et Pt-Mo fabriqués par mécanosynthèse. La comparaison des différents résultats obtenus permettra d'appréhender les apports positifs et les limites des alliages et du procédé de mécanosynthèse.

II.1. Fabrication des électrodes.

II.1.1. Préparation des couches de diffusion et des couches actives des électrodes anodes.

Les couches de diffusion sont composées de 30 % de PTFE sec et 70 % de noir de carbone. Une solution est réalisée dans l'éthanol, une pâte noire est obtenue puis travaillée. Elle est étalée sur le support mousse de nickel ou grille de nickel, puis pressée à 150 kg/cm². La couche de diffusion est ensuite étuvée 12 heures à 100 C.

Les couches actives des électrodes anodes sont réalisées habituellement avec des poudres catalytiques de platine supportées par du charbon actif vulcan XC72 (Cabot) platiné à 10 %. 62%_m de charbon platiné et 38 %_m de PTFE sec sont mélangés. La solution réalisée est ensuite pulvérisée sur la couche de diffusion insérée sur un support grille de nickel ou mousse de nickel. Le taux de platine déposé est de l'ordre de 0,17 mg/cm². L'ensemble est ensuite séché à 100 C pendant 12 heures. Les électrodes sont enfin compressées à 25 kg/cm².

II.1.2. Réalisation des couches actives Ni-Mo, Pt-Mo.

Ce protocole de réalisation de l'électrode décrit ci-dessus demande une poudre active déjà prête à l'emploi. Les particules de platine sont déjà supportées sur du charbon actif. Or, pour notre cas, après récupération des particules catalytiques, nous nous retrouvons avec des poudres d'alliages de taille nanométrique qui sont non supportées et, qui se sont surtout réagglomérées. Une étape de préparation des poudres est donc obligatoire. Ce point est capital. Les réactions électrochimiques en sont dépendantes.

II.1.2.1. Réaliser la solution active pulvérisée.

II.1.2.1.1. Problème de décantation des poudres.

Du fait d'une masse volumique plus élevée des poudres métalliques par rapport à celle de l'éthanol, il est difficile de maintenir les particules en suspension. Elles se déposent très rapidement. Ce qui aboutira à pulvériser une trop forte proportion d'éthanol en début de pulvérisation et une trop forte proportion du mélange poudres actives et PTFE en fin de pulvérisation. On obtiendra un dépôt non homogène, mal réparti des particules.

La méthode de dispersion des particules actives sur un support de carbone permet une meilleure répartition des particules sur la couche active.

II.1.2.1.2. Proposition d'amélioration.

Dans cette situation, pour réaliser les couches actives, deux méthodes d'élaboration ont été testées.

- Méthode par laminage ou pressage de pâte.

Cette méthode consiste à déposer une pâte « active » comprenant PTFE et particules actives dans les mêmes proportions que pour la méthode par pulvérisation. La quantité d'éthanol est réduite pour obtenir cette pâte. Celle-ci est ensuite travaillée, étalée puis accolée à la couche de diffusion. L'ensemble est pressé à 150 kg par cm² ou laminé puis mis en étuve pendant 12 heures à 100 C. Les électrodes obtenues par laminage ont fait preuve d'une moins bonne tenue mécanique.

- Méthode par frittage.

Cette méthode consiste à déposer une couche de poudre de Mo-Ni par compression. Un montage a permis de réaliser de fines couches assez denses. Cependant, des problèmes n'ont pas permis d'aller dans cette direction principalement les couches actives sont fragiles. La recherche de liant est nécessaire : les tests ont donné de bons résultats en employant du noir d'acétylène à 20 %m avec 80 %m de Mo-Ni. Cette méthode n'est pas à exclure : les couches actives seront obligatoirement plus poreuses. De plus, contrairement aux méthodes employées de pulvérisation cette méthode donne la possibilité de mieux contrôler la quantité de catalyseur déposée et donc l'épaisseur et l'homogénéité des couches. L'ajout des poudres PTFE et de carbone dans le mélange ou/et la compression simultanée de la couche de diffusion et de la couche active seraient des directions d'amélioration.

II.1.2.2. Disperser les particules de façon homogène.

II.1.2.2.1. Difficultés de dispersion des poudres nanométriques.

Les poudres récupérées après filtrations se retrouvent en agglomérats, ce qui diminue les surfaces spécifiques et va empêcher une bonne répartition des sites actifs sur la surface de la couche catalytique.

Il apparaît ici un problème difficile à résoudre. Trouver une méthode de séparation des particules nanométriques entre elles et les disperser sur les surfaces.

Après filtration, rinçage et séchage, les particules Mo-Ni et Pt-Mo se sont agglomérées à nouveau à cause des forces d'attraction amplifiées par la taille des particules (force de VAN DER WAALS, force électrostatique). La mise en suspension des particules devrait minimiser ces attractions. L'emploi de tensioactifs appropriés constitue une possibilité.

Avant filtration et après rinçage, des tests ont été réalisés en utilisant le métaphosphate de sodium. Pour 50 mg de poudre actifs, le mélange de 20 ml d'eau distillée, 5 ml d'éthanol et 5 mg de métaphosphate de sodium a donné des résultats de suspension corrects. L'agitation par ultrasons devrait améliorer la suspension. Cependant, cette méthode ne peut être employée que pour un éventuel stockage de la poudre. Un rinçage sera nécessaire lors de la réalisation de la couche active.

II.1.2.2.2. Proposition d'amélioration.

Les particules métalliques actives donnent de meilleures performances lorsqu'elles sont supportées par des charbons actifs. Ainsi, la méthode proposée consiste à disperser les particules actives sur du carbone par broyage.

Après ultrafiltration puis séchage les particules actives sont récupérées.

Une faible quantité de poudre Pt-Mo a été broyée avec de la poudre de charbon actif durant 15 minutes. La vitesse de broyage est fixée à 450 tours/minute avec un ratio masse bille/masse poudre de 30 pour des billes de diamètre 5 mm.

Ce traitement n'a été réalisé qu'avec les particules de Pt-Mo.

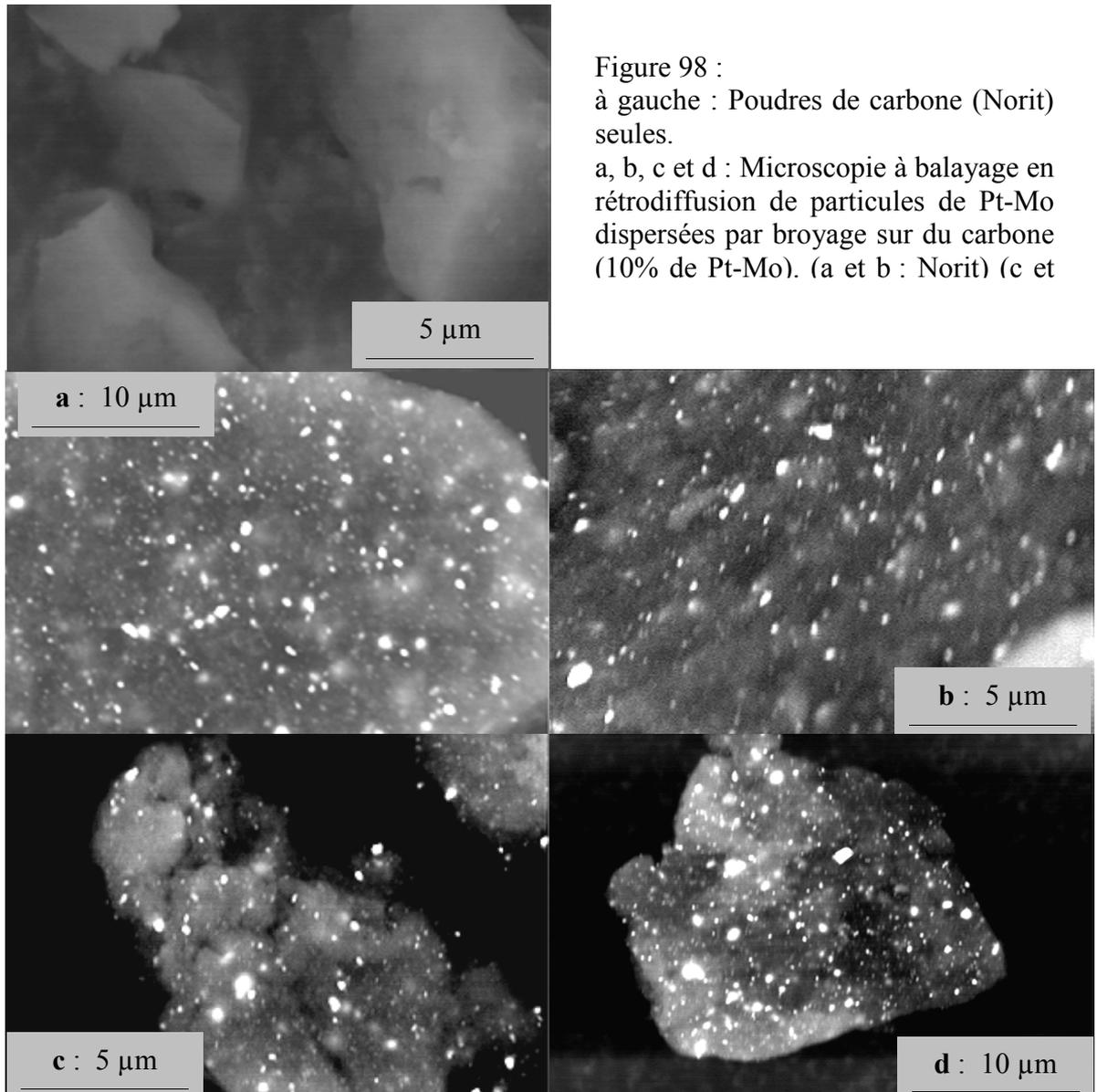
II.1.2.2.3. Apport de la méthode proposée d'élaboration des poudres catalytiques supportées.

Les agglomérats de particules de taille nanométrique de Pt-Mo ont été très vite cassés. Les particules Pt-Mo se sont, en plus, très bien dispersées au sein de la matrice de carbone et sur ses surfaces. Les essais ont été réalisés avec 10 %m de Pt-Mo pour 90 %m de carbone. Différents types de carbone ont été testés : du charbon Vulcan XC72 ayant une granulométrie de 500 μm à 1 μm , du noir d'acétylène, du charbon actif Norit.

Les résultats ont été satisfaisants sur chaque broyage.

Les particules catalytiques de Pt-Mo sont, maintenant, supportées par du charbon actif.

Les observations par microscopes électroniques à balayage et à transmission montrent la répartition des particules de Pt-Mo sur les poudres de carbone. (figures 98 et 99)



Cette méthode simple permet de disperser des sites actifs sur les supports de carbone.

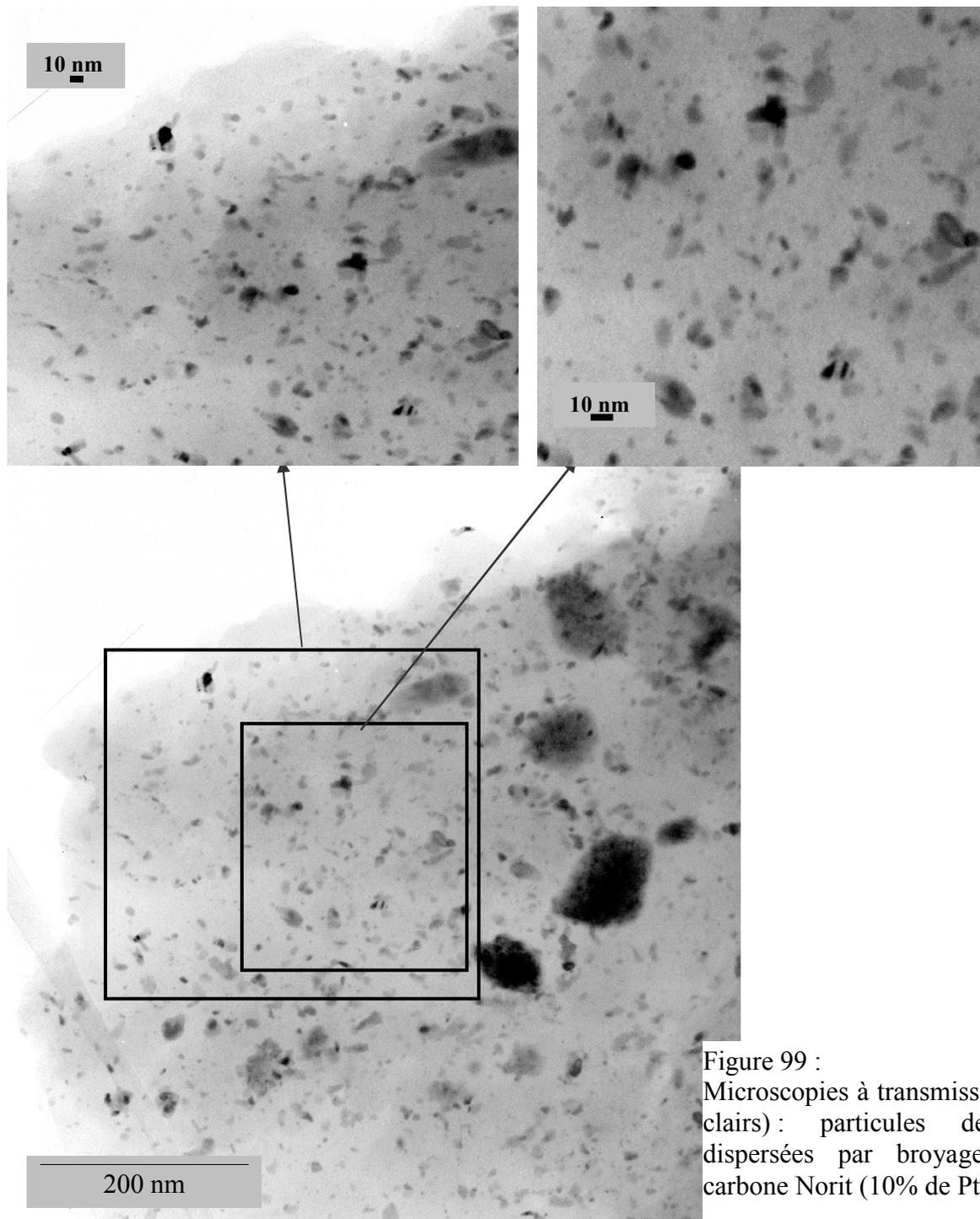


Figure 99 :
Microscopies à transmission (fonds clairs) : particules de Pt-Mo dispersées par broyage sur du carbone Norit (10% de Pt-Mo).

Aucune optimisation n'a encore été entreprise sur les paramètres de ce nouveau procédé : proportions, natures des charbons, ajout de poudre de PTFE, durée de broyage.

Cette méthode n'a été mise en œuvre que pour les alliages Pt-Mo.

L'étude de l'activité des surfaces des catalyseurs créés ainsi n'a pas été menée.

A ce niveau là, des études d'adsorption et de désorption des gaz dihydrogène et oxyde de carbone seraient intéressantes. Il n'a cependant pas été possible de réaliser des mesures de chimisorptions de ces gaz.

II.2. Vérification par mesures électrochimiques.

Les essais électrochimiques sont réalisés avec le système demi-pile. Cela consiste à mesurer l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du courant imposé. Ainsi la chute de potentiel

par rapport à l'électrode de référence Hg/HgO(+0,098 V/ENH) peut être évaluée. Cette chute doit être la plus faible possible. Les performances de l'interface électrode/électrolyte qui interviennent sur celles de la pile doivent être maximales et ceci se vérifie lorsque les polarisations de contact électrode/électrolyte sont minimisées. L'électrolyte est du KOH (1M) en contact avec la surface de la couche active. Il remplace la membrane. Le montage est présenté en annexe 11. Une contre-électrode permet le passage de courant entre l'électrode de travail et la solution. Pour connaître les performances de la pile, du dihydrogène est envoyé vers l'électrode. Les mesures sont faites sur les électrodes complètes comprenant contacteur, couche de diffusion et couche active.

II.3. Résultats et performances électrochimiques.

II.3.1. Particules Ni-Mo.

La fabrication des couches est rendue très difficile. La possibilité d'une mauvaise fabrication rend les résultats incertains.

La couche active est obtenue par réalisation d'une pâte Ni-Mo/PTFE .

Les différents alliages de Ni-Mo ont tous été testés et ont tous donné les mêmes tendances vis-à-vis des résultats électrochimiques, quels que soient les paramètres fixés employés (proportion Ni-Mo/PTFE, présence de carbone, laminage, compression, type de support mousse de nickel, grille de nickel, ou même avec ou sans couche de diffusion.....).

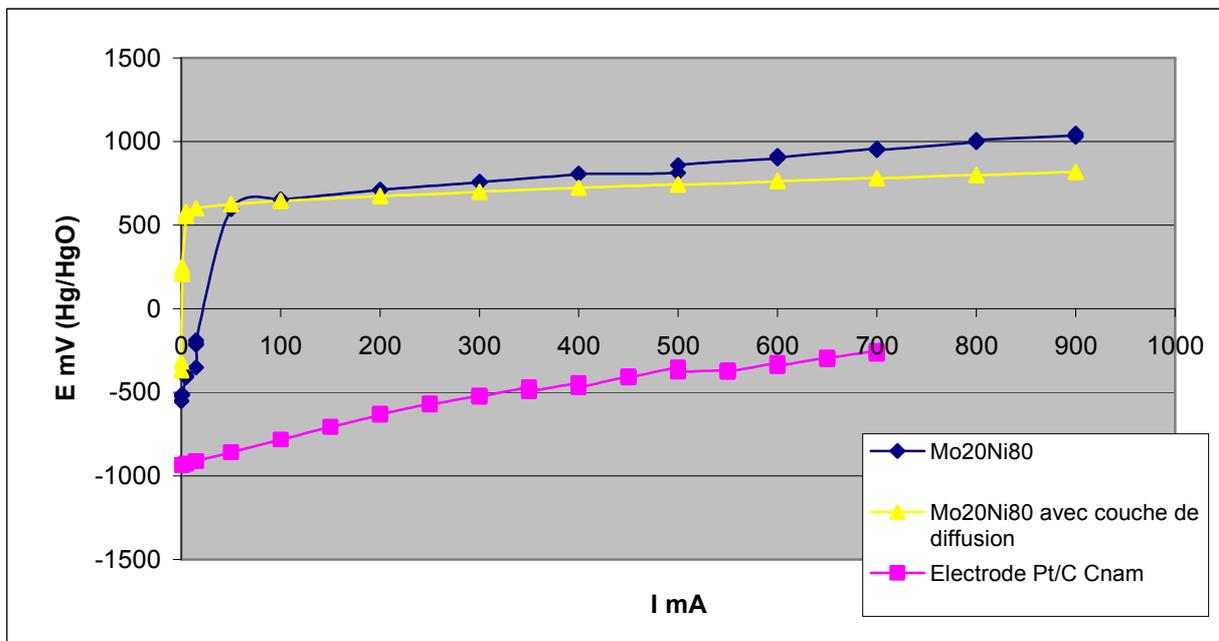


Figure 100 : Mesures sur demi-pile des potentiels électrochimiques d'électrodes à hydrogène.

Les résultats ont montré que la couche active de Ni-Mo était passivée (graphique ci-dessus). Celle-ci a été confirmée par la présence des éléments $Al_2O_3 - H_2O$ et particulièrement de $4 Ni(OH)_2 - NiOOH$ observés par diffraction X. Les couches de passivation ont été formées dans le milieu alcalin NaOH lors de l'étape de dissolution de l'aluminium.

La mesure des résistances ohmiques des surfaces et des épaisseurs a confirmé cette passivation. Les valeurs varient de 800Ω à quelques mégaohms comparées à celles de référence d'environ $20 m\Omega$ pour l'électrode commerciale E-TEK à 10 % de platine.

Ces mauvais résultats sont la conséquence de la passivation de la couche active et/ou de la mauvaise dispersion des particules.

Il est de ce fait nécessaire de revoir la méthode d'attaque de l'aluminium ou d'ajouter une étape d'activation des surfaces des électrodes.

Cette étape d'activation demanderait soit un traitement sous atmosphère réductrice NH_3 ou un traitement électrochimique qui limiterait la création de la couche passivée de $4 \text{Ni}(\text{OH})_2 - \text{NiOOH}$ et qui pourrait très bien se faire lors de l'attaque.

En envoyant du dihydrogène dans la solution les éléments métalliques, dont le nickel, devraient être moins oxydés.

II.3.2. Particules Pt-Mo.

Les particules Pt-Mo ont été dispersées par broyage sur du charbon actif.

Les problèmes de décantation qui ont été remarqués lors de la fabrication des électrodes de Ni-Mo, ont été évités pour les électrodes Pt-Mo. En effet, les particules dispersées sur du carbone sont restées en suspension dans la solution.

Les couches actives Pt-Mo sont déposées par la méthode de pulvérisation sur les couches de diffusion.

La solution comprend les particules de Pt-Mo/C (90 % charbon actif avec 10 % de particules Pt-Mo), du PTFE et de l'éthanol dans les mêmes proportions que celles utilisées habituellement pour les électrodes anodes Pt/C.

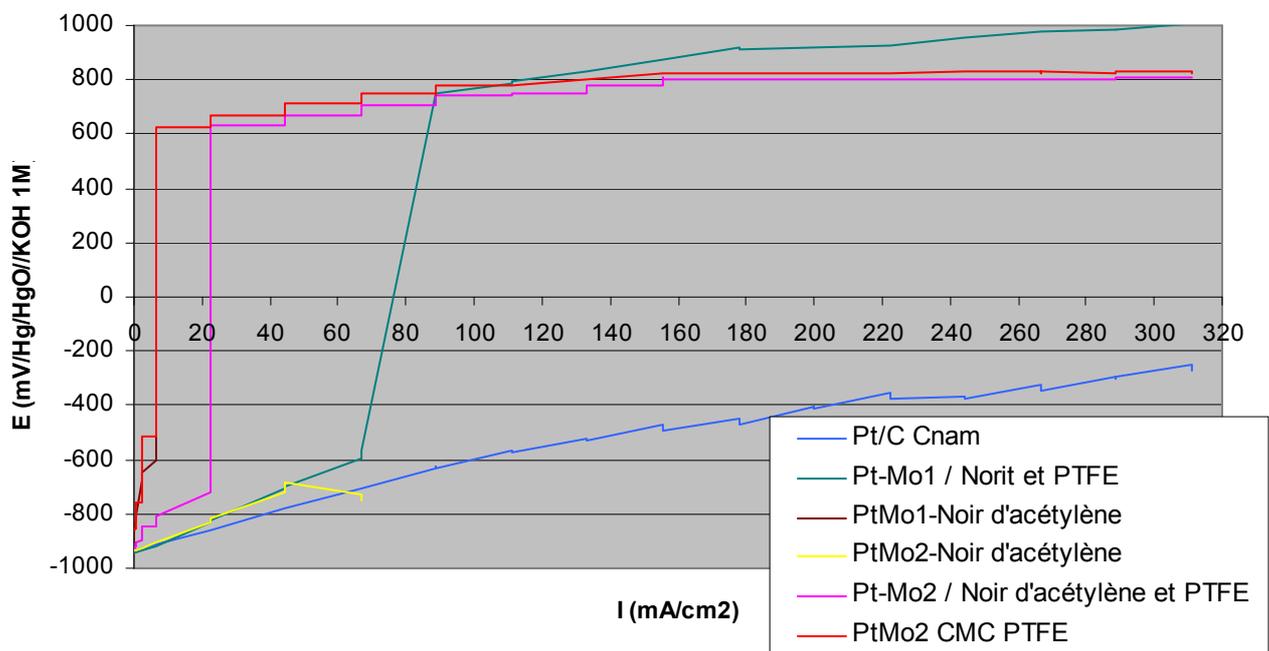
La fabrication des couches actives et des couches de diffusion reste néanmoins assez délicate.

Des électrodes sont faites avec 60 % de Pt-Mo/C et 40 % de PTFE. Seules sont modifiées les natures du carbone actif (noir d'acétylène ou carbone Norit,...) et des particules Pt-Mo (Pt-Mo1) de surface spécifique de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ou (Pt-Mo2) de surface spécifique $31 \text{ m}^2/\text{g}$. Elles possèdent toutes une surface de $2,25 \text{ cm}^2$, et ont une quantité de Pt-Mo-Al d'environ $0,1 \text{ mg}$.

Les résultats obtenus sur ces différents échantillons sont portés sur le graphique ci-dessous et comparés au résultat fourni par l'électrode Pt/C Cnam (courbe bleue, figure 101):

Le graphique suivant montre que les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants.

Figure 101 : Différence de potentiel mesurée par demi-pile sur plusieurs échantillons Pt-Mo/C.



Une chute de potentiel importante et brutale s'obtient trop rapidement, aux alentours de 70 mA/cm², pour le meilleur des échantillons Pt-Mo/C.

Le changement brutal de la pente de la courbe pourrait davantage s'expliquer par un défaut de fabrication de l'électrode qui devenant perméable se laisserait traverser par l'électrolyte KOH, que par une oxydation qui ne s'effectuerait que lentement. Il reste néanmoins possible que le défaut de fonctionnement pourrait également provenir d'une couche de diffusion trop poreuse ou fissurée. Dans tous les cas, ceci montre la grande attention qu'il y a à apporter à la fabrication de l'électrode, aux contrôles systématiques de ses éléments ainsi qu'à la fiabilité des mesures. Les essais devraient être renouvelés pour pouvoir évaluer plus exactement les performances électrocatalytiques des différentes particules Pt-Mo.

Cependant, il est encourageant de constater qu'en début de fonctionnement les électrodes Pt-Mo/C, qui utilisent moins de platine, donnent des résultats proches des électrodes Pt/C Cnam. (0,10 mg de Pt-Mo au lieu de 0,17 mg de platine).

II.4. Conclusion et recherche d'amélioration.

Le système de la pile à combustible, sa fabrication et les contrôles sont très complexes. Différents problèmes sont rencontrés, en majeure partie, liés à la conception des électrodes. Ces points vont avoir des répercussions aussi bien sur les mesures, que sur les performances des électrodes, ainsi que sur leur durée de vie, ou leur tenue mécanique... Incertitudes sur les propriétés obtenues des matériaux, sur les fonctionnements des systèmes de mesure, sur les méthodes de conceptions vont en être des conséquences directes. Ceci va impliquer la nécessité de tout révéifier en répétant réalisations et mesures, et sans forcément en trouver la ou les causes réelles. L'optimisation et l'analyse du matériau sont donc ralenties.

Dans la certitude qu'une augmentation des performances des électrodes, qu'une augmentation de leur répétabilité, qu'une diminution de leur marge d'incertitude, qu'une amélioration des méthodes de fabrication restent toujours possibles, les points remarqués lors de la réalisation de ce projet sont listés ci-dessous :

- Des paramètres de fabrication ou des caractéristiques finales des parties de l'électrode sont soit difficiles à contrôler, soit trop variables d'une fabrication à l'autre, soit incontrôlables. Ces paramètres sont :
 - pour la couche active : quantité pulvérisée, homogénéité de la dispersion des particules actives sur la couche, suspension lors des pulvérisations.
 - pour la couche de diffusion : épaisseur, homogénéité de la dispersion des solutions pour la réalisation des pâtes avec PTFE et Pt/C, vitesse de polymérisation des couches de diffusion ou de séchage, taux d'humidité lors des compressions et fabrications, pressions, température, état des produits employés (péremption).
 - pour le support de nickel : pression, épaisseur, oxydation.
- Trop forte sensibilité des matériaux à la manipulation lors des fabrications,
- Nécessité d'augmenter le nombre de mesures,

Des améliorations peuvent être apportées :
en développant les matériaux :

- Particules actives :
 - trouver le charbon actif le mieux adapté (surface spécifique, taille),
 - modifier les proportions entre Pt-Mo et charbon,
- Couches actives :
 - optimiser les proportions Pt-Mo/C et PTFE,

- optimiser la quantité de Pt-Mo/C déposé,
- améliorer la méthode de dépôts (pulvérisation, dispersion),
- modifier les éléments utilisés (PTFE, CMC, Nafion),
- optimiser le traitement (compression après étuve),
- augmenter pression et température de fabrication des électrodes

L'amélioration des différentes parties de l'électrode nécessiterait peut-être de fixer ou figer des paramètres voir d'industrialiser des étapes de réalisation. S'assurer d'une bonne conception par l'apport de contrôles intermédiaires des matières premières ou / et de ses différentes parties, par exemple, avant emploi de l'électrode diminuerait les doutes.

Un plan d'expériences serait peut-être intéressant pour ces optimisations.

BILANS : Relatifs aux coûts.

Un bilan des dépenses est établi (annexe 13 A, B et C). Il prend en compte principalement les derniers essais qui ont suivi le paramétrage conseillé par le protocole. Ce bilan donne les coûts et consommation des appareillages utilisés.

La durée de vie du matériel ainsi que les dépenses imposées pour une éventuelle industrialisation ou une production en plus grande quantité sont estimées.

L'acquisition d'un broyeur planétaire pulvérisette 6 (Fritsch) coûte environ 10 000 € pour un poste permettant le broyage de 10 à 30 g de poudre.

La sollicitation des billes et des jarres va imposer un renouvellement de ces dernières tous les 2 ans, ce qui coûtera à peu près 2 500 € par an.

En définitif, la poudre active obtenue Pt-Mo dépendra de la quantité perdue lors de l'attaque.

PtMo1

	Coût (€/g)	Quantité broyée(g)	Coût (broyage)(€)	Quantité (g)	Coût (€)/10g
Mo	0,6	0,74	0,444	1,70	1,02
Pt	121	1,5	181,5	3,44	416,28
Al	3,4	1,69	5,746	3,88	13,18
NaF	0,2	0,43	0,086	0,99	0,20
Poudre broyée	43,07	4,36	187,8	10	431
Poudre active récupérée	125,2	1,5	187,8	3,4	431
Poudre perdue	65,7	2,9			
Efficacité du broyage (%)	34,4				

PtMo2

	Coût (€/g)	Quantité broyée(g)	Coût (broyage)(€)	Quantité (g)	Coût (€)/ 10g
Mo	0,6	0,74	0,444	2,45	1,47
Pt	121	1,5	181,5	4,97	601
Al	3,4	0,48	1,632	1,59	5,40
NaF	0,2	0,3	0,06	0,99	0,20
poudre broyée	60,81	3,02	183,6	10	608
Poudre active récupérée	122,4	1,5	183,6	5,0	608
Poudre perdue	120,8	1,5			
Efficacité du broyage (%)	49,7				

Figure 102 : comparaison des coûts des poudres obtenues en fonction des taux d'aluminium

Relatifs aux risques

Lors des essais, les poudres fines d'aluminium comme celles de nickel se sont plusieurs fois enflammées. Il est important de minimiser ce risque en évitant d'ouvrir la jarre de broyage encore chaude et en limitant les mouvements de la poudre. Ce qui peut impliquer la nécessité de travailler sous gaz inerte.

Le risque d'inhalation de ces particules nanométriques n'est pas négligeable et présente un danger certain pour la santé. Le port d'un masque et de gants adaptés s'impose au minimum pour éviter d'aspirer ces poudres métalliques.

Lors des attaques à la soude 10 M, les réactions étant très exothermiques, les béchers doivent être à la fois refroidis et pas trop remplis. Il est possible de les refroidir en les plongeant dans un bain d'eau froide, voire même dans une glace fondante.

Ces protections spécifiques à la production de ces poudres nanométriques s'ajoutent bien entendu à celles déjà exigées en général en laboratoire de chimie.

CONCLUSION

Parvenir, par le procédé de la mécanosynthèse, à atteindre des particules de taille nanométrique en partant de différentes poudres métalliques de taille micrométrique et à forcer ces différents métaux, pas forcément miscibles, à s'allier en formant des composés intermétalliques hors état d'équilibre constituait un défi difficile à relever. Les caractéristiques demandées aux alliages Pt-Mo et Ni-Mo élaborés ainsi accentuaient encore cette difficulté.

Pourtant cette incertitude est aujourd'hui levée. Outre les complications rencontrées lors de l'étape de caractérisation électrochimique des particules catalytiques Pt-Mo et Ni-Mo obtenues, les objectifs attendus de ce projet ont été atteints.

En effet, une meilleure compréhension des phénomènes se produisant lors du fonctionnement du broyeur planétaire et de son paramétrage a permis de vite remarquer les contraintes et limites du broyage énergétique (agglomération, soudage à froid, pollution par usure des billes...). Mais ces limites ont pu être reculées par l'emploi lors du broyage d'agents dits PCA (Process Control Agent) et d'un agent dispersant.

Les agents PCA NaF et NaCl permettent de minimiser les soudures entre les particules, seule l'usure des billes va les différencier. En haute énergie, correspondant à 600 tr/min, NaCl est plus efficace tandis qu'en moyenne énergie (450 – 500 tr/min) NaF donne de meilleurs résultats. Si l'emploi de ces agents aide à diminuer la taille des agglomérats, il ne les supprime pas, au mieux ces agglomérats gardent des tailles limites minimales de 1 à 2 μm . Il sera donc impossible d'isoler les particules nanométriques.

Ce qui va nécessiter un apport complémentaire d'un agent dispersant : l'aluminium, pour récupérer ces particules.

La haute énergie des chocs va forcer les particules de platine et de molybdène ou de nickel et de molybdène à former des composés intermétalliques Pt-Mo ou Ni-Mo, qui seront directement enrobés par l'agent dispersant aluminium. Le composite formé atteindra une taille de 1 à 2 μm . Tandis que les composés intermétalliques se disperseront dans la matrice et continueront à se réduire jusqu'à des tailles nanométriques.

L'aluminium est, après broyage, dissous par de la soude. Les particules Pt-Mo ou Ni-Mo récupérées après filtration et rinçage ont été caractérisées. Les tailles atteintes des particules varient de 2,5 à 5 nm pour le Pt-Mo et de 5 à 10 nm pour les alliages Ni-Mo obtenus. Les activités de surface ont donné des résultats variant de 5 à 31 m^2/g pour le Pt-Mo, les alliages Ni-Mo restent avec des surfaces spécifiques d'environ 10 m^2/g . Cependant la méthode d'élaboration a permis d'optimiser les caractéristiques catalytiques de ces particules, ainsi avec les particules de Ni-Mo on aboutit à un nickel de Raney de 62 m^2/g . Mais, les particules de taille nanométrique s'agglomèrent de nouveau après filtration.

Le rebroyage de ces agglomérats avec des poudres de carbone permet de redisperser les particules.

Dans l'objectif d'une amélioration constante des performances, des optimisations ont été menées tout au long de la mise en place des procédés et des produits. La vérification et la validation ont ralenti ce projet mais ont mis en évidence l'importance de plusieurs paramètres intervenant sur l'augmentation des activités de surface des particules, entre autre le taux d'aluminium doit être le plus faible possible lors du broyage.

Ainsi des électrodes ont été réalisées et donnent des premiers résultats encourageants.

Dans une perspective d'une industrialisation de la pile à combustible à membrane anionique la technique de la mécanosynthèse qui a été ici affinée, peut apporter des éléments de réponse aux préoccupations de coût et d'efficacité. Elle a permis d'obtenir des particules de taille nanométrique et de réaliser des alliages, ce qui permet d'augmenter les performances catalytiques et de baisser les coûts. Toutefois, le projet n'a été mené que jusqu'à l'élaboration des poudres. Un approfondissement s'avère nécessaire.

Plusieurs points sont à améliorer pour s'affranchir de l'affaiblissement de l'activité des poudres obtenues :

- la réduction de la pollution des poudres lors des différentes étapes doit être accentuée,
- la caractérisation des particules obtenues (électrochimie, complément d'étude des alliages, capacité catalytique, taille), reste à approfondir,
- l'agglomération des particules reste un problème à résoudre, la dispersion reste à améliorer,
- l'emploi et le choix des agents PCA et ou dispersants qui influencent fortement les performances finales (activité des surfaces) sont à optimiser,
- l'étude du vieillissement des poudres et des alliages, des couches actives ainsi que la durée de vie du broyage, est aussi à prendre en considération.

Beaucoup d'autres directions d'améliorations, de vérifications, peuvent être listées. Le projet n'est pas complètement abouti pour se permettre de privilégier cette méthode de réalisation d'alliage par rapport à une autre mais celle-ci a prouvé qu'il était possible d'atteindre les différents objectifs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] : P.Stevens, E.Novel-Catin, AHammou, C. Lamy, M. Cassir, *Piles à Combustibles – Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie électrique D*(2000), 3340
- [2] :D.L.Zhang ; *Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling ;Process in Materials Science* 49 (2004) 537-560 ; Elsevier
- [3] :Koch CC, Cavin OB, McKamey CG, Scarbrough JO ; *Appl Phys Lett* 1983 ; 43 :1017-9
- [4] : Benjamin JS. *Met Trans* 1970 ;1 :2943-51.
- [5] : JB. Fogagnolo, EM. Ruiz-Navas, MH. Robert, J M Torralba ; *The effects of mechanical alloying on the compressibility of aluminium matrix composite powder ; Materials Science and Engineering A*355 (2003) 50-55.
- [6] : C.Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci* 46 (2001) 1-14
- [7] : C.Suryanarayana, E. Ivanov, VV Boldyrev ; *The science and technology of mechanical alloying ; Materials Science and Engineering A*304-306 (2001) 151-158
- [8] : C.Suryanarayana ; *Mechanical alloying and milling ; Progress in Materials Science* 46 1-184, (2001) ; department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado USA.
- [9] :JR Harris, J.A.D Wattis, J.V. Wood ; *A comparison of different models for mechanical alloying ; Acta mater* 49 (2001) 3991-4003.
- [10] : T. Aizawa, K. Kondoh ; *Nano-structured materials via bulk mechanical alloying ; Scripta mater.* 44 (2001) 1751-1755.
- [11] : M.Furukawa, Z.Horita, M.Nemoto, R.Z. Valiev, T.G. Langdon ; *Microhardness measurements and the Hall-Petch relationship in an Al-Mg alloy with submicrometer grain size ; Acta Mater.* Vol 44 n 11 4419-4629 (1996).
- [12] : M.F. Ashby and D.R.H. Jones ; *Engineering Materials* 1,p 105 Pergamon Press, Oxford (1980).
- [13] :M.Yekeler, A.Ozhan, L.G. Austin ; *Kinetics of fine grinding in a laboratory ball mill ; Powder Technology* 114 (2001) 224-228.
- [14] C.Heechan, L.Hoon, L.Yeongwoo ; *Some breakage characteristics of ultra-fine wet grinding with a centrifugal mill ; Int. J. Miner. Process.* 78 (2006) 250-261.
- [15]S.Van Dyck, L. Delaey, L. Froyen, L. Buekenhout ; The influence of mechanical alloying on the synthesis of Ni₃(Si, Ti) intermetallics ; *Acta mater.* 46, N 8 2831-2840 (1998).
- [16] : G.Lalande, M.C.Denis, D.Guay,J.P. Dodelet, R.Schulz ; *Structural and surface characterizations of nanocrystalline Pt-Ru alloys prepared by high-energy ball-milling. ; Journal of Alloys and Compounds* 292 (1999) 301-310.
- [17] : D.Oleszak, V.K.Portnoy, H.Matyja; *Phase transformations in nanocrystalline mechanically alloyed Ni-Mo Powders ; NanoStructured Materials,* Vol 12 p 621-624 (1999).
- [18] : M. Hiroshi, K.Junya, S.Fumio, K.Kantaro ; *Effects of rotational directection and rotation-to-revolution speed ration in planetary ball milling ; Mat. Sci. And Engineering A*332 (2002) 75-80.
- [19] : F.H.Froes, O.NISenkov, E.G.Baburaj ; *Synthesis of nanocrystalline materials- an overview ; Mat. Sci. And Engineering A*301 (2001) 44 -53.
- [20] : T.H. Courtney, D.Maurice ; *Process Modeling of the mechanics of mechanical alloying,* Spta Materiallia, Vol 34 n 1, 5-11 (1996).
- [21] : Young-Soon Kwon, Konstantin B. Gerasimov, Sok-keel Yoon ; *Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills ; Journal of Alloys and Compound* 346 (2002) 276-281.

- [22] : E.Ivanov, I.Konstanchuk, B.Bokhonov, V.Boldyrev ; *Comparative study of hydriding of Mg-NaF and Mg-NaCl mechanical alloys.* ; Journal of Alloys and Compounds 360 (2003) 256-265
- [23] : P.Gouérec, M.C. Denis, D.Guay, J.P.Dodelet, R.Schulz ; *High Energy Ballmilled Pt-Mo Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells and their Tolerance to CO*; Journa of the electrochemical Society, 147 (11) 3989-1998 (2000).
- [24] : P.Costa, *Structure et élaboration – Nanomatériaux* ; Techniques des l'ingénieur, traité Matériaux Métalliques M 4026.
- [25] : E.Ivanov, C.Suryanarayana ; *Materials and Process Design through Mechanochemical Routes* ; Journal of Materials Synthesis and Processing, Vol 8 n 3/4 (2000).
- [26] :T.Tada ; *High dispersion catalysts including novel carbon supports* ; Handbook of Fuel Cell – Fundamentals, Technology and applications, Vol 3, Ed : John Wiley & Sons (2003).
- [27] :L.Wonsik, S.I.Kwun ; *The effects off process control agents on mechanical alloying mechanisms in the Ti-Al system.* ; Journal of Alloys and Compounds 240 (1996) 193-199.
- [28] : Li Lu, Y.F. Zhang ; *Influence of process control agent on interdiffusion between Al and Mg durin mechanical alloying.* ; Journal of Alloys and compounds 290 (1999) 279-283.
- [29] : B.Huang, K.N.Ishihara, P.H.Shingu ; *Metastable phases of Al-Fe system by mechanical alloying* ; Materials Science and Engineering A231 (1997) 72-79.
- [30] : S.M.Zebarajad, S.A.Sajjadi, *Microstructure evaluation of Al-Al₂O₃ composite produced by mechanical alloying method* ; Materials and design (2005).
- [31] J.B.Zhou, K.P.Rao ; *Structure and morphology evolution during mechanical alloying of Ti-Al-Si powders systems.* Journal of Alloys and Compounds 384 (2004) 125 – 130.
- [32] D.M.Umbrajkar, M.Schoenitz, S.R.Jones, E.L.Dreizin ; *Effect of temperature on synthesis and properties of aluminum-magnesium mechanical alloys.* ;journal of Compounds 402 (2005) 70-77.
- [33] : H.T.Son, T.S.Kim, C.Suryanarayana, B.S.Chun ; *Homogeneous dispersion of graphite in a 6061 aluminum alloy by ball milling.* ; Materials Science and Engineering A348 (2003) 163-169.
- [34] : C.C. Koch ; *Top-down synthesis of nanostructured materials : mechanical and therma processing methods* ; Rev. Adv. Mater. Sci. 5 (2003) 91 – 99.
- [35] : M.H.Pinzon, A.Centeno, S.A.Giraldo ; *Role of Pt in high performance Pt-Mo catalysts for hydrotreatments reactions.* ;Applied Catalysts A :General 302 (2006) 118-126.
- [36] : R.O'Hayre, F.B.Prinz ; *The Air/Ptatinum/Nafion Triple-Phase Boundary : Characteristics, Scaling, and Implications for Fuel Cells.* ; Journal of Electrochemical Society, 151 (5) A756-A762 (2004).
- [37] : MA.Al-Saleh, Sleem-Ur-Rahman, S.M.M.J.Kareemuddin, A.S.Al-Zakri ; *Novel methods of stabilization of Raney-Nickel catalyst for fuel-cell electrodes.* ; J. of Powder Sources 72 (1998) 159-164.
- [38] : M.C. Denis, P.Gouérec, , D.Guay, J.P.Dodelet, G.Lalande, R.Schulz ; *Improvement of the high energy ball-milling prepartion procedure of CO tolerant Pt and Ru containing catalysts for polymer electrolyte fuel cells* ;Journal of Applied Electrochemistry 30 : 1243-1253 (2000).
- [39] : E.Ivanov, I.Konstanchuk, B.Bokhonov, V.Boldyrev ; *Hydrogen interaction with mechanically alloyed magnesiun-salt composite materials* ; Journal of Alloys and Compounds 359 (2003) 320-325.
- [40] : S.Bouaricha, J.P.Dodelet, D.Guay, J.Huot ; S.Boily, R.Schulz ; *Hydriding behavior of Mg-Al and leached Mg-Al compounds prepared by high-energy ball-milling* ; Journal of Alloys and Compounds 297 (2000) 282-293.

- [41] : P.Kedzierzawski, D.Oleszak, M.Janik-Czachor ; *Hydrogen evolution on hot and cold consolidated Ni-Mo alloys produced by mechanical alloying* ; Mat. Science and Engineering A300 (2001) 105-112.
- [42] : A.L.Ortiz, L.Shaw ; *X-ray diffraction analysis of a severely plastically deformed aluminum alloy* ; Acta Materialia 52 (2004) 2185-2197.
- [43] : A.Farghalli, X.Yuwei ; *Correlations between the minimum grain size produced by milling and material parameters.* ; Materials Science and Engineering A354 (2003) 133-139.
- [44] : Farghalli A.Mohamed ; *A dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling* ; Acta Materialia ; 51 (2003) 4107-4119.
- [45] : M. Abdellaoui, E. Gaffet ; *The physics of mechanical alloying in a planetary ball : mathematical treatment* ; Acta mater. Vol 43, n 3, 1087-1098 (1995).
- [46] : M. Abdellaoui, E. Gaffet ; *The physics of mechanical alloying in a modified horizontal rod mill : mathematical treatment* ; Acta mater. Vol 44, n 2, 725-734 (1996).
- [47] : Chang Sun Kong, Do-Young Kim, Han-Kyu Lee, Yong-Gun Shul, Tae-Hee Lee ; *Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells* ; Journal of Power Sources 108 (2002) 185-191.
- [48] : R.Schulz, J.Huot, G.Liang, S.Boily, G.Lalande, M.C.Denis, J.P.Dodelet ; *Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies* ; Materials Science and Engineering A267 (1999) 240-245.
- [49] : A.Wolowik, M.Janik-Czachor, Z.Wener, G.C.Wood, P.Skeldon, G.E.Thompson, J.R.Walton, X.Zhou ; *Inter-relationships between alloy composition, passive film composition and pitting behaviour of Al-Mo and Al-Mo-Si metastable alloys* ; Corrosion Science, Vol 40, n 4/5, 731-740 (1998).
- [50] : S.Lister, G.McLean ; *PEM fuel cell electrodes* ; review, Journal of Power Sciences 130 (2004) 61-76.
- [51] : C.Xiaoliang, Y.Baolian, H.Ming, Z.Jingxin, Q.Yaguang, Y.Jingrong ; *Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells.* ; Journal of Power Sources 79 (1999) 75-81.
- [52] : C.A.Marozzi, A.C.Chialvo ; *Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1 : Electrodeposited porous nickel electrodes* ; Electrochimica Acta 45 (2000) 2111-2120.
- [53] : C.A.Marozzi, A.C.Chialvo ; *Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 2 : Hydrogen evolution reaction on macroporous nickel electrodes* ; Electrochimica Acta 46 (2001) 861-866.
- [54] : N.P.Lebedeva, G.J.M.Janssen ; *On the preparation and stability of bimetallic PtMo/C anodes for proton-exchange membrane fuel cells.* ; Electrochimica Acta, october 2004.
- [55] : D.C.Papageorgopoulos, M.Keijzer, F.A.de Bruijn ; *The inclusion of Mo, Nb, and Ta in Pt and PtRu Carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes.* ; Electrochimica Acta in press, 2002.
- [56] : E.Passalacqua, F.Lufrano, G.Squadrito, A.Patti, L.Giorgi ; *Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells : effects on structure and performance* ; Electrochimica Acta 46 (2001) 799-805.
- [57] : M. Sherif El-Eskandarany ; *Mechanical Alloying for fabrication of advanced engineering materials* ; (2001) William Andrew publishing ; Caire Egypt.
- [58] : A. Iasonna, M. Magini ; *Power measurements during mechanical milling. An experimental way to investigate the energy transfer phenomena* ; Acta mater. Vol 44 n 3 p 1109-1117, (1996).

- [59] : M.Bououdina, Z.X. Guo ; *Comparative study of mechanical alloying of (Mg+Al) and (Mg+Al+Ni) mixtures for hydrogen storage.* ; Journal of Alloys and Compounds 336 (2002) 222-231.
- [60] : R. O'Hayre, D.M.Barnett, F.B.Printz ; *The Triple Phase Boundary, a mathematical model and experimental investigations for fuel cells* ; J. of Electrochemical Society, 152 (2) A439-A444 (2005).
- [61] : P.J.F.Harris ; *Growth and structure of supported metal catalyst particles* ; International Materials Reviews (1995) Vol 40 n 3.
- [62] : Y.T.Feng, K.Han, D.R.J.Owen ; *Discrete element simulation of the dynamics of high energy planetary ball milling processes.* ; Materials Science and Engineering A 375-377 (2004) 815-819.
- [63] : T.S.Ward, W.C.M.Schoenitz, R.N.Dave, E.L.Dreizin ; *A study of mechanical alloying processes using reactive milling and discrete element modeling* ; Acta Materialia 53 (2005) 2909-2918.
- [63] : A.Ioselevich, A.A.Kornyshev, W.Lehnert : *Statistical geometry of reaction space in porous cermet anodes based on ion-conducting degradation* ; Solid State Ionics 124 (1999) 221-237.
- [64] : N.P.Lebedeva, G.J.M.Janssen ; *CO oxidation and CO₂ reduction on carbon supported PtW bimetallic catalysts* ; Electrochimica Acta (fev 2006) ; ECN-RX 06.006.
- [65] : C.Y.Chen, C.S.Tsao ; *Characterization of electrode structures and the related performance of direct methanol fuel cells* ; International Journal of hydrogen Energy 31 (2006) 391-398.
- [66] : G.Liang, J.Huot, S.Boily, A.Van Neste, R.Schultz ; *Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂-Tm (Tm= Ti, V, Mn, Fe, and Ni) systems* ; Journal of Alloys and Compounds 292 (1999) 247-252.
- [67] : D.Fätay, A.Révész, T.Spassov ; *Particle size and catalyst effect on the dehydriding of MgH₂* ; Journal of Alloys and Compounds 399 (2005) 237-241.
- [68] : S.Bouaricha, J.P.Dodelet, D.Guay, J.Huot, J.Boily, R.Schulz : *Effect of carbon-containing compounds on the hydriding behavior of nanocrystalline Mg₂Ni.*
- [69] : T.V.Reshchenko, H.T.Kim, H.Lee, M.Jang, H.J.Kweon ; *Performance of a direct methanol fuel cell (DMFC) at low temperature : cathode optimization.* Journal of Alloys and Compounds (2005).
- [70] : T.Spassov, P.Solsona, S.Surinach, M.D.Baro : *Optimisation of the ball-milling and heat treatment parameters for synthesis of amorphous and nanocrystalline Mg₂Ni-based alloys.* ; Journal of Alloys and Compounds 349 (2003) 242-254.
- [71] : K.Hashimoto, T.Sasaki, S.Meguro, K.Asami : *Nanocrystalline electrodeposited Ni-Mo-C cathodes for hydrogen production* ; Materials Science and Engineering A 375-377 (2004) 942-945.
- [72] : M.Donten, H.Cesiulis, Z.Stojek ; *Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths.* ; Electrochimica Acta 50 (2005) 1405-1412.
- [73] : T.Tanaka, K.Yokota, N.Isomura, H.Dio, M.Sugiura ; *Effect of the addition of Mo and Na to Pt catalysts on the selective reduction of NO* ; Applied Catalysis B : Environmental 16 (1998) 199-208.
- [74] : Z.Qi, A.Kaufman ; *Low Pt loadin high performance cathodes for PEM fuel cells* ; Journal of Power Sources 113 (2003) 37-43.
- [75] : A.Ayad, J.Bouet, J.F.fauvarque : *Comparative study of protonic conducting polymers incorporated in the oxygen electrode of the PEMFC.* ; Journal of Power Sources 149 (2005) 66-71.
- [76] : A.Oliveira Neto, J.Perrez, W.T.Napporn, E.A.Ticianelli, E.ER.Gonzalez ; *Electrocatalytic Oxidation of Methanol : Study with Pt :Mo Dispersed catalysts.* J.Brazil Chem.Soc, Vol 11, n 1, 39-43, 2000.

- [77] : A.E.Aksoylu, Z.I.Onsan : *Interaction between nickel and molybdenum in Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts : II CO hydrogenation.* ; Applied Catalyst A : General 168 (1998) 399-407.
- [78] : J.Matos, J.L.Brito ; J.Laine : *Activated carbon supported Ni-Mo : effects of pretreatment and composition on catalyst reducibility and on ethylene conversion.* ; Applied Catalysts A : General 152 (1997) 27-42.
- [78] : M.C. Denis, G.Lalande , D.Guay, J.P.Dodelet, , R.Schulz ; *High energy ball-milling Pt and Pt-Ru catalysts for polymer electrolyte fuel cells and their tolerance to CO* ;Journal of Applied Electrochemistry 29 : 951-960 (1999).
- [79] : X.Cheng, B.Yi, M.Hang, J.Zhang, Y.Qiao, J.Yu ; *Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells* ;J. of Power Sources 79 (1999) 75-81.
- [80] : A. Pozio, L.Giorgi, E.Antolini, E.Passalacqua ; *Electrooxidation of H₂ on Pt/C Pt-Ru/C and Pt-Mo/C anodes for polymer electrolyte fuel cell.* ; Electrochimica Acta 46 (2000) 555-561.
- [81] : L.C.Ordonez, P.Roquero, P.J.Sebastian, J.Ramirez ; *Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation.* ; Catalysis Today 107-108 (2005) 46-52.
- [82] :V.Rao, P.A.Simonov, E.R.Savinova, G.V.plaksin, S.V.Cherepanova, G.N.Kryukova, U.Stimminig : *The influence of carbon support porosity on the activity of PtRu/Sibunit anode catalysts for methanol oxidation* ; Journal of Power Sources 145, (2005) 178-187.
- [83] : A.Havranek, K.Klafki, K.Wippermann ; *The influence of the catalyst coating and the ionomer content on the performance of DMFC anodes* ; Germany, Julisch, Institut für Werkstoffe und verfahren der Energietechnik (IWV3).
- [84] : P.Blazy, J.Yvon, El-Aid Jdid ; *Fragmentation –Aspects théoriques* ; Techniques de l'ingénieur J 3 050-1.
- [85] : F.Muller, W.Peukert, R.Polke, F.Stenger, ; *Dispersing nanoparticles in liquids* ; Int. J. Miner. Process. 74S (2004) S31-S41.
- [86] : J.Bystrzycki, T.Czujko, R.A.Varin, *Processing by controlled mechanical milling of nanocomposite powders Mg+X (X=Co, Cr, Mo, V, Y, Zr) and their hydrogenation properties.* ; Journal of Alloys and Compounds 404-406 (2005) 507-510.
- [87] : C.E.Quincoces, S.P.de Vargas, P.Gränge, M.G.Gonzalez ; *Role of Mo in CO₂ reforming of CH₄ over Mo promoted Ni/Al₂O₃ catalysts.*
- [88] : J.Huot, S.Bouaricha, S.Boily, J.P.Dodelet, D.Guay, R.Schulz : *Increase of specific surface area of metal hydrides by lixiviation* ; Journal of Alloys and Compounds 266 (1998) 307-310.
- [89] : S.S.Miljanic, A.D.Maksic, D.Lj.Stojic, M.P.Marceta Kaninski, M.MJaksic ; *Simultaneous hydrogen production and isotope separation factors on Pt-Mo electrodes along the phase diagram* ; University of Belgrade, Faculty of Physical Chemistry.
- [90] : J.M.Jaksic, M.V.Vojnovic, N.V.Krstajic : *Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni-Mo alloy electrodes.* ; Electrochimica Acta 45 (2000) 4151-4158.
- [91] : M.M.Moshksar, M.Mirzaee ; *Formation of NiAl intermetallic by gradual and explosive exothermic reaction mechanism during ball milling* ; Intermetallics 12 (2004) 1361-1366.
- [92] : F.Cardellini, G.Mazzone, M.Vittori Antisari ; *Solid state reactions and microstructural evolution of Al-Ni powders during high-energy ball milling.* ; Acta mater Vol 44 , n 4 pp 1511-1517.
- [93] : S.D. de la Torre, D.Oleszak, A.Kakitsuji, K.Miyamoto, H.Miyamoto, R.Martinez-S, F.Almeraya-C, A.Martinez-V, D.Rios-J ; *Nickel-molybdenum catalysts fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering* ; Materials Science and Engineering A276 (2000) 226-235.

- [94] :Joong-Pyo Shim, Yong-Suk Park, Hong-Ki Lee, Ju-Seong Lee : *Hydrogen oxidation characteristics of Raney nickel electrodes with carbon black in an alkaline fuel cell.* ; J. of Sources 74 (1998) 151-154.
- [95] :C.de Bellefon ; *Fiche catalyse-Le nickel de Raney n 44* ; L'actualité chimique. Avril 2000.
- [96] : Yong Zou, Kiyoshi Kusabiraki, Shigeoki Saji ; *Effect of Ni addition on formation of amorphous and nanocrystalline phase during mechanical alloying of Al-25at%Fe-(5,10)at%Ni powders* ; Materials Research Bulletin 37 (2002) 1307-1313.
- [97]: F. Bérubé: Synthèse et déposition par plasma H.F. de poudre Al-Ni-Mo; Université De Sherbrooke Canada (1997).
- [98] : L.M.Rodriguez-Valdez, I.Estrada-Guel, F.Almeraya-Calderon, M.A.Neri-Flores, A.Martinez-Villafane, R.Martinez-Sanchez ; *Electrochemical performance of hydrogen evolution reaction of Ni-Mo electrodes obtained by mechanical alloying* ; International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 1141-1145.
- [99] : P.Kedzierzawski, D.Oleszak, M.Janik-Czachor ; *Hydrogen evolution on hot and cold consolidation Ni-Mo alloys produced by mechanical alloying.* ; Materials Science and Engineering A300 (2001) 105-112.
- [100] : B.Grushko,S.Mi, J.G.Highfield ; *A study of the rich Al-rich region of the Al-Ni-Mo alloy system* ; Journal of Alloys and Compounds 334 (2002) 187-191.
- [101] : N.P.Lebedeva, G.J.M.Janssen ; *On the preparation and stability of bimetallic PtMo/C anodes for proton-exchange membrane fuel cells* ; Electrochimica Acta (Oct 2004) ; ECN-RX 04.097
- [102] : Branimir N. Grgur; *Anode catalysts for low temperature fuel cells; Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, (2005).*
- [103]: J.Hamelin, M.A.Leduc ; *Piles à combustible à membrane polymère* ; Institut de Recherche sur l'Hydrogène ; Trois-Rivières, Québec.(2003).
- [104] : Eckert J., L Shulz et K . Urban, J. Less-common Metals 166, 293 (1990) .
- [105] : Eckert J., J.C. Holzer, C.E Krill III et W .L. Johnson, J . App. Phys. 73, 2794 (1993).
- [106] : Chen Y., M. Bibolé, R. Le Hazif et G. Martin, Phys. Rev. B 48, 1 4 (1993).
- [107] : P.Pochet : *Etude expérimentale et modélisation des changements de phases sous broyage à haute énergie* ; Rapport CEA R 5753 ; Saclay (1997).
- [108] : G.Cognet : *Les piles à combustibles – La problématique des phénomènes de transfert* ; LEGI-INPG CNRS – ENSGI- INPG, Grenoble
- [109] : J.Lachaize ; *Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à Pile à Combustible (PAC) destinés à la traction.* ; thèse numéro d'ordre 2132 (2004) Institut National de Polytechnique de Toulouse , Systèmes automatiques.
- [110] : S.Galdeano ; *Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe,Co) dans une matrice de cuivre* ; Thèse année 2001, Université Paris 7
- [111] : J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. krill III, and W.L. Johnson, "*Structural and thermodynamical properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition*", J. Mater. Res. 7 (7) (1992), 1751-1761.
- [112] : J. Eckert, L. Schultz and K. Urban, "*Formation of quasicrystals by mechanical alloying*", Appl. Phys. Lett. 55 (1988), 117-119.
- [113] : Y. Chen, "*Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse*", Thèse de l'Université d'Orsay : rapport CEA R-5620 (1992)

- [114] : H. Kimura, *"Process design for solid state amorphization in high-energy ball milling"*, Sol. State Phen. 8-9 (1989), 47-60
- [115] : C.C. Koch, *"Materials synthesis by mechanical alloying"*, Annu. Rev. Mater. Sci. 19 (1989), 121-143
- [116] : E.Peyrelade : *Elaboration et caractérisations électrochimiques et physiques de matériaux d'anodes de PEMFC peu sensibles à l'empoisonnement par CO : étude d'alliages et de composites à base de platine-molybdène et de platine-tungstène.* ; Thèse spécialité électrochimie (2005) Matériaux et Génie des procédés ; INPG Grenoble.
- [117] : A.Lima : *Catalyseurs plurimétalliques pour l'électro-oxydation du méthanol dans une pile à combustible.* ; Thèse secteur Chimie Théorique, Physique, Analytique ; Université de Poitiers (1992).
- [118] : B.Pèrez Hernandez : *Réalisation et étude d'une maquette de pile à combustible à membrane anionique.* ; Thèse CNAM Paris Electrochimie Industrielle (2005).
- [119] : L.Akrour : *Membrane échangeuse anionique et application en pile à combustible* ; Thèse CNAM Paris Electrochimie Industrielle (2005).

ANNEXES

Annexe 1 :

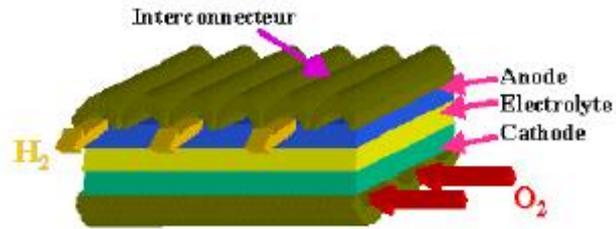
A : Matériaux et composants pour différents types de pile à combustible

Fuel cell	Electrolyte	Electrodes (anode/cathode)	Interconnector	Construction materials
Alkaline fuel cell (AFC)	conc. KOH in porous matrix	Ni/Ag (Pt/Pt) on porous Ni	Nickel	graphite, Inconel
Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)	proton exchange membrane	Pt on graphite	graphite sheet metal (stainless steel)	steel
Phosphoric acid fuel cell (PAFC)	conc. phosphoric acid in porous matrix	Pt/Pt	graphite	Inconel
Molten carbonate fuel cell (MCFC)	molten Li and K carbonate in porous matrix	Ni/NiO	Inconel	Inconel, Ni, ceramic
Solid Oxide fuel cell (SOFC)	yttrium stabilized zirconia $ZrO_2 (Y_2O_3)$	Ni cermet, $SrLaMnO_3$, other perovskites	chromium based alloys or chromium based ceramics	ceramic, Ni and Fe alloys

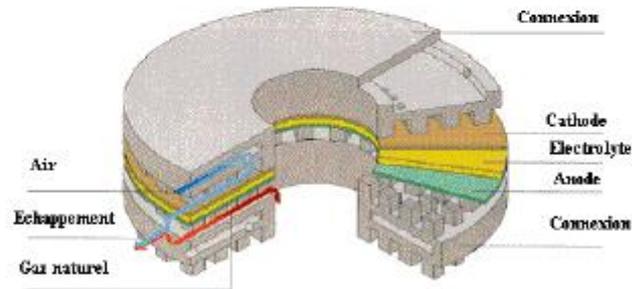
B : Les différents types de pile à combustible

	PEMFC	DMFC	PAFC	AFC	SOFC	MCFC
	Basse Température				Haute Température	
Température	70 à 100°C	70 à 90°C	150 à 220°C	50 à 250°C	700 à 1050°C	600 à 800°C
Electrolyte	Membrane en polymère solide	Membrane en polymère solide	Acide phosphorique liquide	Potasse (KOH) liquide	Céramique solide	Sel de carbonate fondu liquide
Combustibles possibles	Hydrogène	Méthanol	Hydrogène, gaz naturel (reformage)	Hydrogène	Hydrogène, gaz naturel, méthanol...	Hydrogène, gaz naturel, méthanol...
Gamme de puissance	1W à 10MW	1W à plusieurs kW	200kW à 10MW	1W à 100kW	1kW à 100MW	500kW à 10MW
Rendement Electrique	30 – 45%	30 – 45%	35 – 45% 75% en cogénération	55 – 60%	50 – 55% 70% en cogénération	50 – 60%
Applications	Spatial, Transport, Stationnaire, Equipements portable	Transport, Equipements portable	Stationnaire, Cogénération, Transport	Spatial, Défense, Equipements portables	Stationnaire Cogénération	Stationnaire, Cogénération
Principaux constructeurs	Ballard Nuevera Avane* Helion* (*français)	Siemens Hitachi Sanyo	Siemens Ifc (onsi) Fuji	Siemens Fuji Zevco Ifc	Siemens-Westinghouse Sulzer	IFC Hitachi Fuji

C : Systèmes complexes des piles à combustible:



- la technologie "cross flow" où le combustible et le comburant circulent de façon perpendiculaire comme le montre le schéma ci-après extrait du site Internet personnel de M. Nicolas Audinot :



- La technologie "counter flow" avec une circulation du carburant et du comburant à contre sens comme illustré dans le schéma suivant extrait du site Internet de la firme Sulzer :

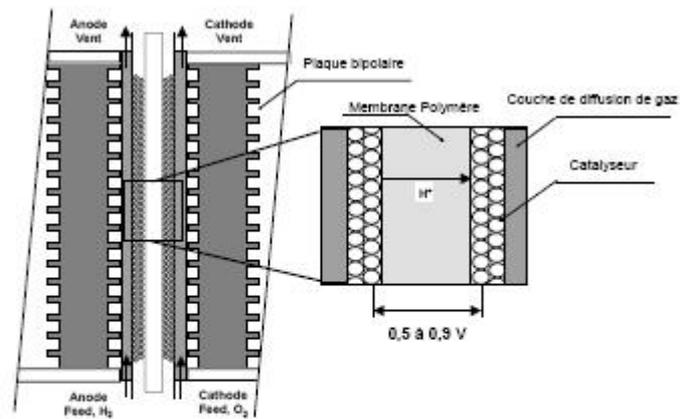
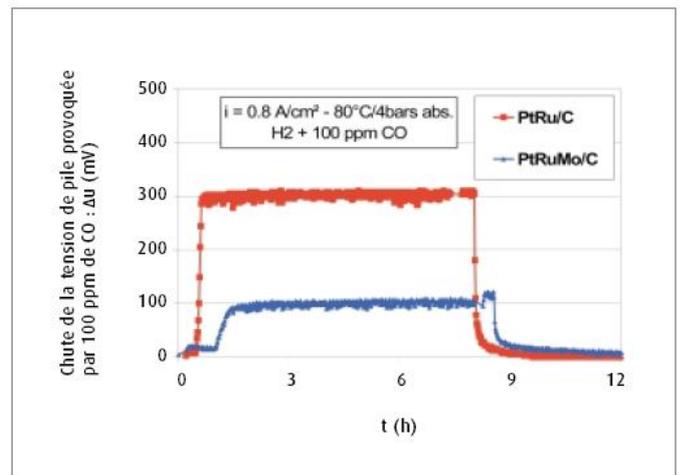
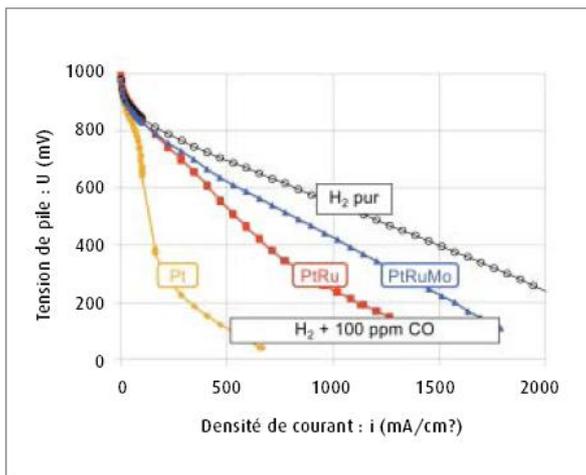


Figure 2 : Représentation schématique d'un cœur de pile PEMFC

D : Avantages et désavantages des piles à combustible PEMFC

	Technologies conventionnelles	Piles conventionnelles (batteries)	Autres types de piles à combustibles
AVANTAGES	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Conversion directe d'énergie ($E_{chimique} \rightarrow E_{électrique} + E_{thermique}$) ◆ Pas de parties mobiles ◆ Niveau de bruit ↓ ◆ Installation modulaire (selon charge) ◆ Sous-produit $\Rightarrow H_2O$ (+autres gaz contenus dans réactifs) 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Stockage d'énergie séparé des électrodes donc les électrodes restent intactes durant l'usage ◆ Recyclage plus facile (pas de métaux lourds) ◆ Optimisation indépendante de la puissance et du stockage 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Densité de puissance la + ↑ ◆ Opère à ↓ température (peut être nécessaire pour certaines applications)
DÉSAVANTAGES	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Dépense initiale (\$) ↑ ◆ Nouvelle technologie \Rightarrow manque d'infrastructures et mal connue du public 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Efficacité inférieure ◆ Système auxiliaire ◆ Dépense initiale (\$) ↑ 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Coût ↑ membrane polymère, catalyseur et machinage des électrodes de graphite ◆ Balance de l'eau critique ◆ Chaleur générée de ↓ qualité (cogénération difficile)

E : Effet du catalyseur sur la tolérance au CO



F : Electrochimie de la pile à combustible [103]

■ Potentiel théorique

□ Équation de Nernst

$$E_{\text{théorique}} = E^0 + \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \left(\frac{[P_{\text{H}_2}] \cdot [P_{\text{O}_2}]^{1/2}}{[P_{\text{H}_2\text{O}}]} \right)$$

$$E^0 = - \frac{\Delta G^0}{nF}$$

□ Énergie libre de Gibbs

Travail max ($T, P = \text{cst}$)

ΔG^0 = énergie disponible pour la conversion en électricité à pression standard

■ Potentiel pratique: effets de polarisation

□ Potentiel d'activation (η_{act})

→ Cinétique des réactions électrochimiques

→ Effet « double couche » (champs électriques locaux)

→ Production d' H_2O_2 ($10^{-8} \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$).

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0}$$

□ Pertes ohmiques (η_{ohm})

→ Passage H^+ (ex. au travers membrane polymère)

→ Passage e^-

→ R_{contact} diverses composantes

$$\eta_{\text{ohm}} = iR_{\text{contact}}$$

□ Chute de tension due aux pertes de concentration (η_{conc})

→ Lente diffusion au travers de la couche de diffusion

→ ↓ de P_{O_2} , P_{H_2} avec consommation

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

Annexe 2 :

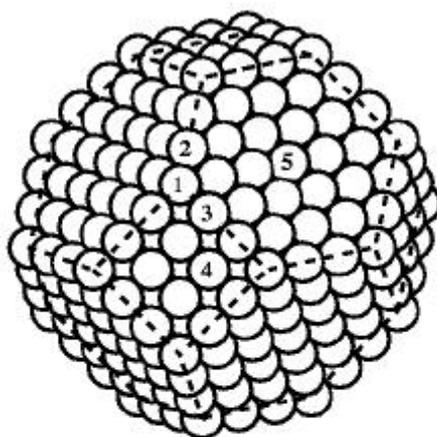


Figure 2. A fcc cubo-octahedral nanoparticle. The numbers label atoms at non-equivalent surface sites in the outermost layer of the particle. They have different numbers of nearest neighbors: atom 1: vertex (six nearest neighbors); atom 2: $\{111\}/\{111\}$ edge (seven nearest neighbors); atom 3: $\{111\}/\{110\}$ edge (seven nearest neighbors); atom 4: $\{100\}$ facet (eight nearest neighbors); and atom 5: $\{111\}$ facet (nine nearest neighbors).

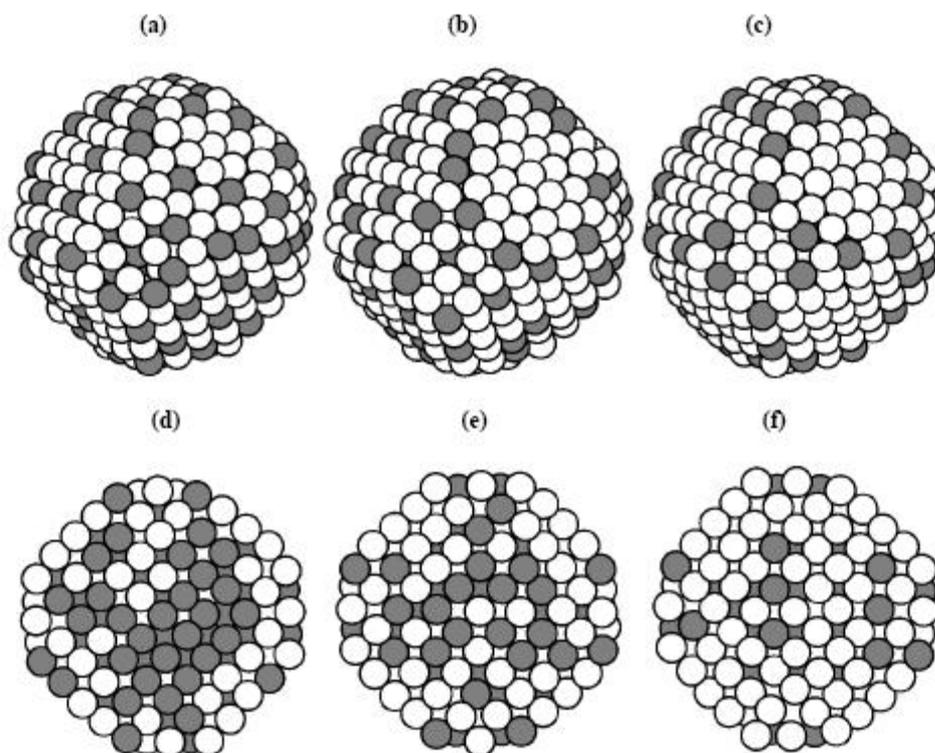
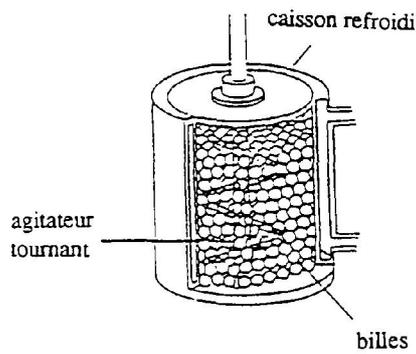


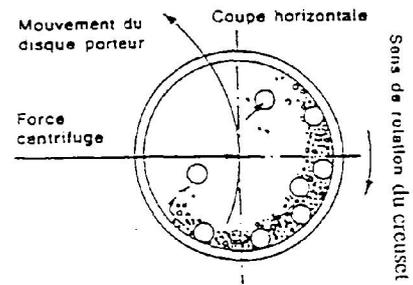
Figure 3. Snapshots of equilibrium cubo-octahedral Pt-Mo nanoparticles (containing 586 atoms) simulated at $T=600$ K. (a), (b), and (c) show external views of typical $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{40}$, $\text{Pt}_{70}\text{Mo}_{30}$, and $\text{Pt}_{80}\text{Mo}_{20}$ nanoparticles, respectively. (d), (e), and (f) show $[001]$ cross-sectional views of the same nanoparticles, respectively. In these snapshots, the open circles represent the Pt atoms and the gray circles stand for the Mo atoms.

Annexe 3 :

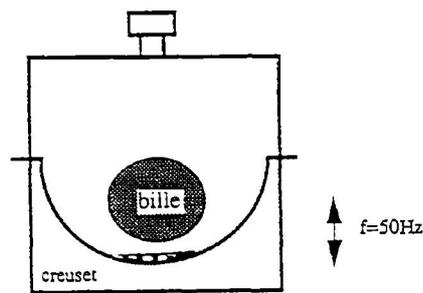
Principaux types de broyeurs



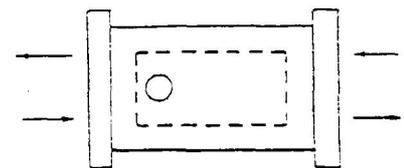
Attritor



Broyeur planétaire



Pulvérisette 0



SPEX vibreur

Annexe 4

Procédés de réalisation de nanoparticules

Types de procédés	Définitions
La voie physique	L'élaboration de nano-particules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset, pyrolyse laser) ou par bombardement. L'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition catalyseur sont des techniques plus spécifiques utilisées dans la fabrication de nanotubes de carbone. Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par PVD (Physical Vapor Deposition)
La voie chimique	Les techniques de fabrication par voie chimique les plus utilisées sont : <ul style="list-style-type: none">- les réactions en phase vapeur : réaction dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition).- Les réactions en milieu liquide,- Les techniques sol-gel.
Les méthodes mécaniques	Les techniques mécaniques d'élaboration des nanomatériaux sont : <ul style="list-style-type: none">- la mécanosynthèse, technique de broyage qui permet en particulier l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice,- les opérations de compactage et de frittage,- les techniques de forte déformation (torsion, extrusion,...) développées pour l'obtention de nanocristaux et nanostructures.

Annexe 5 :

A : Tableau de mesures des tailles des particules de molybdène (nm) Valeurs obtenues par la méthode Debye Scherrer valeur

Essais	Durée de broyage						
	0 min	10 min	30 min	60 min	120 min	240 min	360 min
Mo	56,50						
Mo-1	56,50	40,44	36,13		16,82		
Mo-2	56,50		23,55		16,95		13,68
Mo-3	56,50		42,39		24,05		
Mo-4	56,50						12,85
Mo-5	56,50	37,68	23,39		12,76		
Mo-6	56,50	42,43	27,84	19,57	12,97	10,49	
Mo-7	56,50		54,74	47,15	40,90		
Mo-8	56,50		43,51	40,37	33,94	27,38	20,19
Mo-9	56,50		22,93	19,08	22,93	10,50	11,56
Mo-10	56,50		44,00		33,26		
Mo-11	56,50				17,15		
Mo-12	56,50				31,42		
Mo-13	56,50				16,49		
Mo-14	56,50		27,37		16,17		
Mo-15	56,50		39,82		16,31		
Mo-16	56,50		18,82		12,77		
Mo-17	56,50		32,09		12,84		
Mo-18	56,50		19,79		11,82		7,00
Mo-19	56,50	24,00	20,00	12,00	10,00	6,00	5,00

B : Tableau de mesures des pollutions en WC des particules de molybdène Valeurs estimées par la différence des intensités du même pic du diagramme de WC entre deux durées de broyage (unité arbitraire UA)

Essais	10 min	30 min	60 min	120 min	240 min	360 min
Mo-1	0	0		3,2		
Mo-2		0,85		2,28		4,92
Mo-3		0,52		1,35		
Mo-4						9,32
Mo-5	0,68	1,35		5,73		
Mo-6	0	0,79	2,03	7,8	16,61	
Mo-10		0		0		
Mo-11				12,2		
Mo-12				0,17		
Mo-13				11,02		
Mo-14		1,35		14,75		
Mo-15		0,34		3		
Mo-16		1,52	4,24	10		
Mo-17		0,51		2,72		
Mo-18	1,01	2,54	4,07	8,3	14,23	29,16
Mo-19	0,9	1,18	7,63	25	59	114

Annexe 6:

TECHNIQUE DE CARACTERISATION DES POUDRES

Techniques de caractérisation employées pour cette étude, Méthode Debye-Scherrer, Diffraction Rx

Les poudres ont été broyées sur des intervalles réguliers, avec des prises tout au long de la durée. Ceci a permis d'analyser les changements de la poudre durant le broyage. Ainsi, par microscope électronique à balayage, l'évolution de la taille des particules, de la morphologie des agglomérats, a pu être étudiée.

Méthode Debye-Scherrer

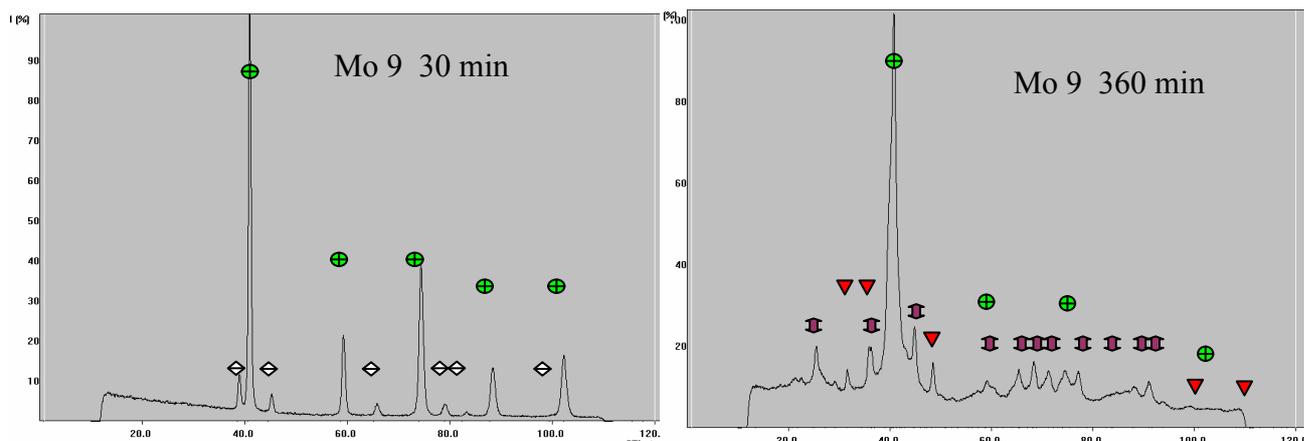
La taille L (nm) a été mesurée par diffraction Rx en utilisant la méthode Debye-Scherrer. Cette méthode consiste à mesurer ϵ la largeur à mi-hauteur des diagrammes obtenus.

La taille des poudres L sera :
$$L = \frac{0,9 \lambda}{\epsilon \cos \theta}$$

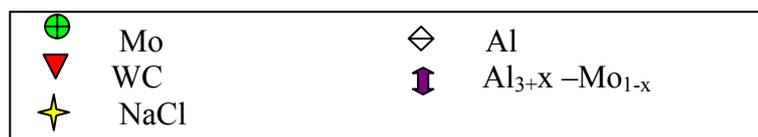
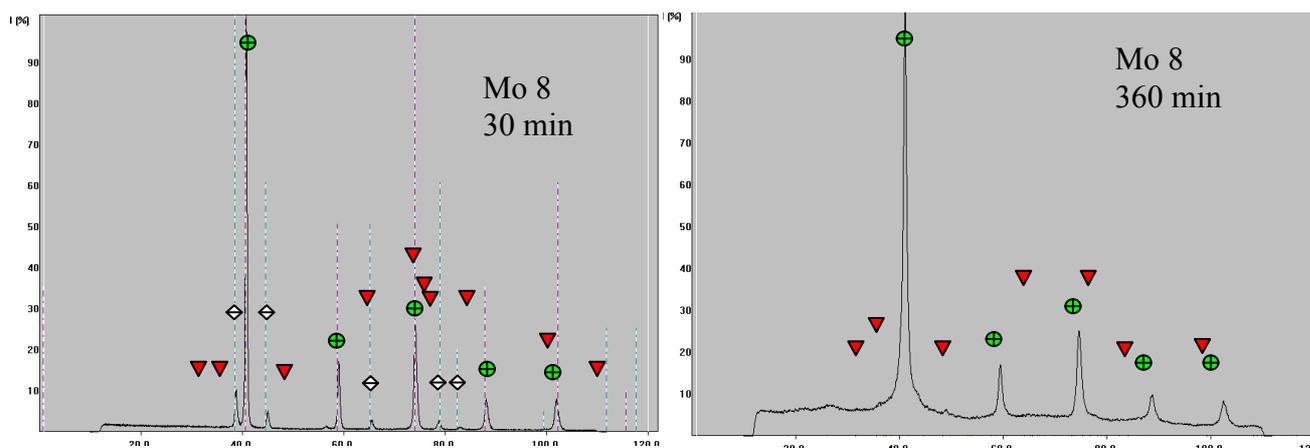
Avec λ la longueur d'onde () et θ le l'angle de bragg ().

Annexe 7 : BROYAGE DU MOLYBDENE AVEC AGENTS

Broyage du molybdène avec aluminium sans PCA



Broyage du molybdène avec aluminium et PCA



Annexe 7 bis :

BROYAGE DU MOLYBDENE AVEC AGENT ALUMINIUM ET PCA

A: quantité massique des poudres pour chaque essai

ESSAIS	Mo (g)	Al (g)	NaCl (g)	NaF (g)	Total
22	3	4	0,77	0	7,77
23	2,14	2,86	0,55	0	5,55
24	2,14	2,86	0,25	0,25	5,5
25	3,43	1,52	0,55	0	5,5
26	4,125	0,825	0,55	0	5,5
27	3,43	1,52	0,55	0	5,5
28	4,802	2,128	0,77	0	7,7
29	4,802	2,128	0,77	0	7,7
30	3,43	1,52	0,33	0,22	5,5
31	3,43	1,52	0,58	0	5,53
33	3,43	1,52	0,55	0	5,5

B : Paramétrage

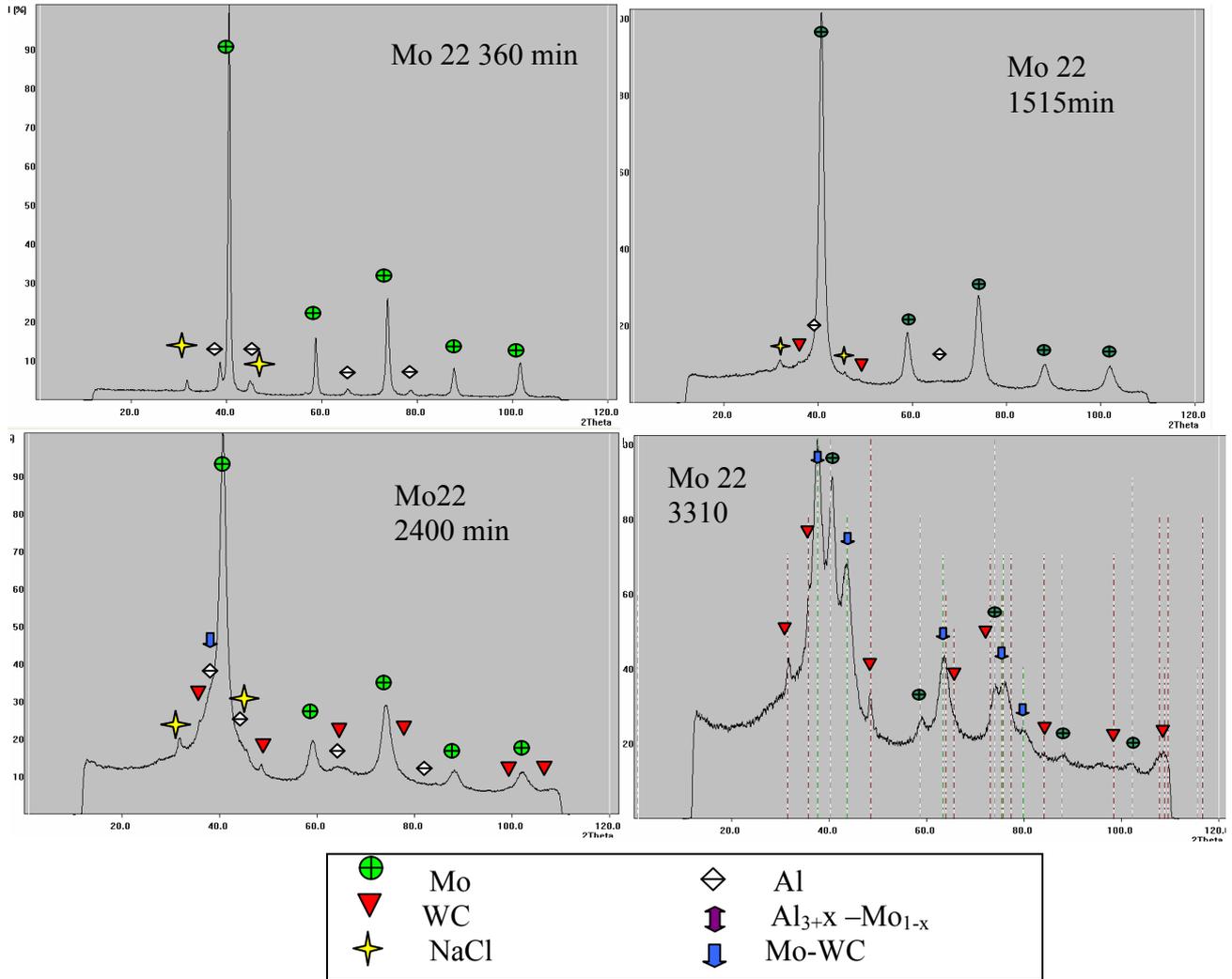
Notation dans le tableau paramétrage : vitesse (tr/min) – diamètre billes(mm) – ratio durée broyage (min) /durée pause(min)

ESSAIS	30 min	120 min	180 min	240 min	510 min	630 min	720 min	900 min	930 min	1115 min	1140 min	1300 min	2250 min
22	450 – 10 – 15/30			450 – 5 – 5/25				450 – 5 – 5/35					
23	600 – 20 – 5/15	600 – 10 – 5/25	500 – 5 – 5/30				450 – 5 – 3/25						
24	600 – 20 – 3/15	600 – 10 – 3/25	500 – 5 – 5/30				450 – 5 – 3/25				450 – 5 – 3/25		
25	600 – 20 – 5/15	600 – 10 – 3/25	500 – 5 – 5/30				450 – 5 – 3/25				450 – 5 – 3/25		
26	600 – 20 – 5/15	600 – 10 – 3/25											
27	500 – 5 – 5/15	500 – 5 – 5/27	500 – 5 – 5/35				500 – 5 – 5/20	500 – 5 – 5/25					
28	450 – 5 – 5/25		450 – 5 – 5/20			450 – 5 – 5/15							
29	500 – 5 – 5/12												
30	600 – 20 – 5/20		600 – 10 – 5/20										
31	550 – 5 – 5/15												
33	500 – 5 – 5/15												

Tableau C : Pourcentages massiques

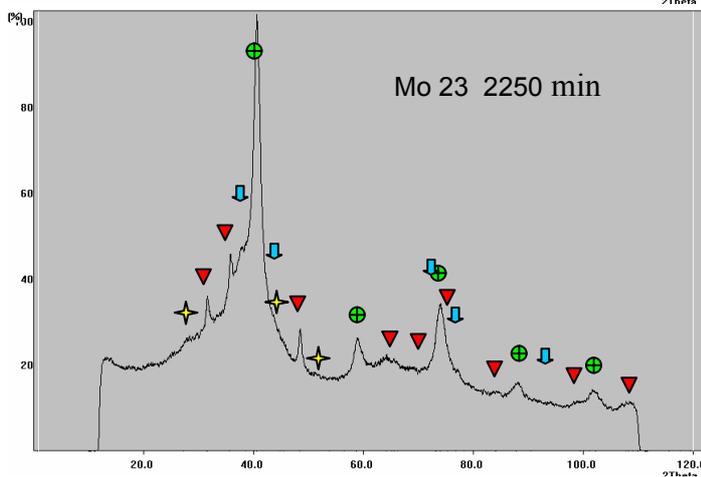
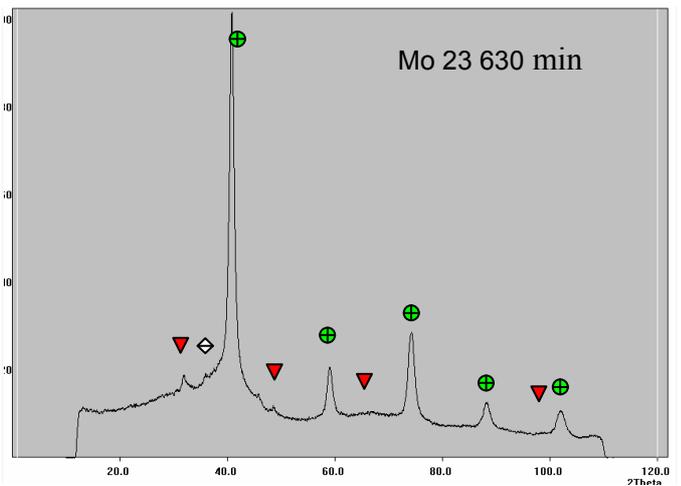
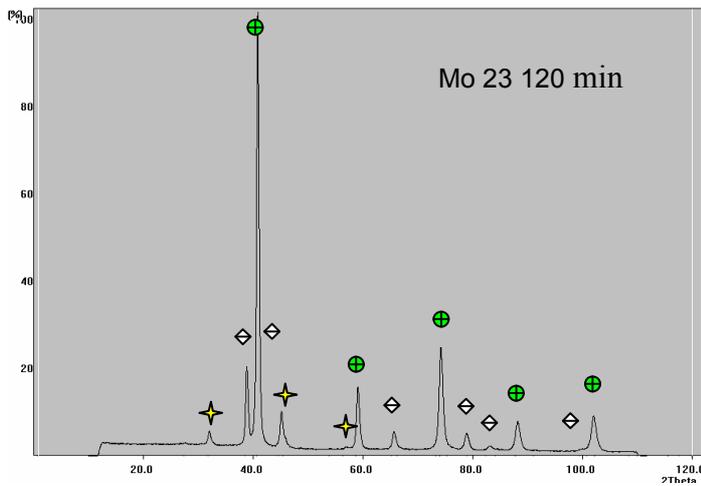
ESSAIS	Mo (g)	Al (g)	NaCl (g)	NaF (g)	Total	%Mo/%Al
22	38,6	51,5	9,9	0,0	100,0	0,75
23	38,6	51,5	9,9	0,0	100	0,75
24	38,9	52,0	4,5	4,5	100	0,75
25	62,4	27,6	10,0	0,0	100	2,26
26	75,0	15,0	10,0	0,0	100	5,00
27	62,4	27,6	10,0	0,0	100	2,26
28	62,4	27,6	10,0	0,0	100	2,26
29	62,4	27,6	10,0	0,0	100	2,26
30	62,4	27,6	6,0	4,0	100	2,26
31	62,0	27,5	10,5	0,0	100	2,26
33	62,4	27,6	10,0	0,0	100	2,26

C : Approche : Essais Mo22



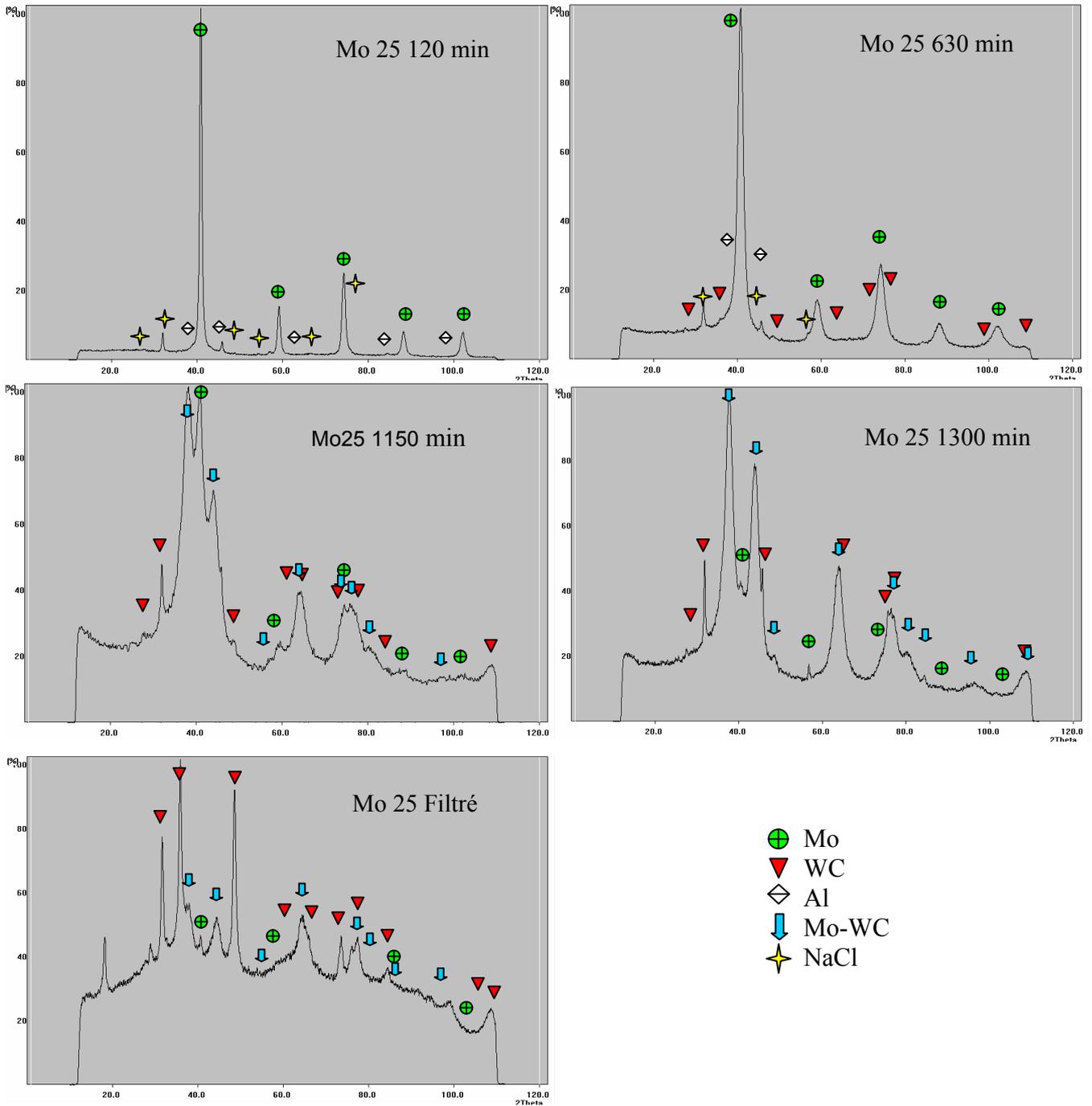
Approfondissement

D : Essais Mo 23

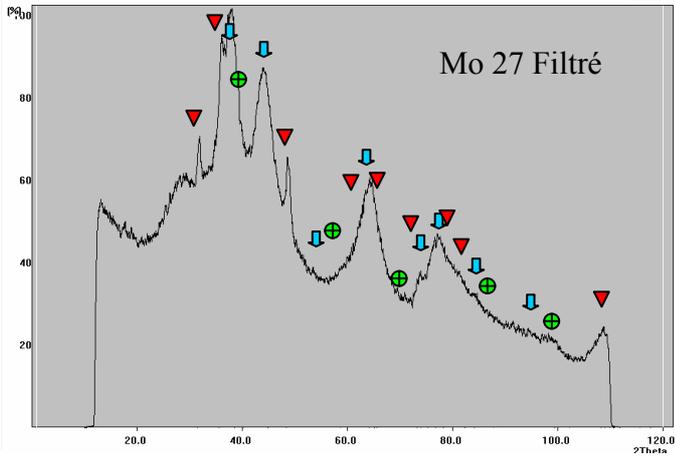
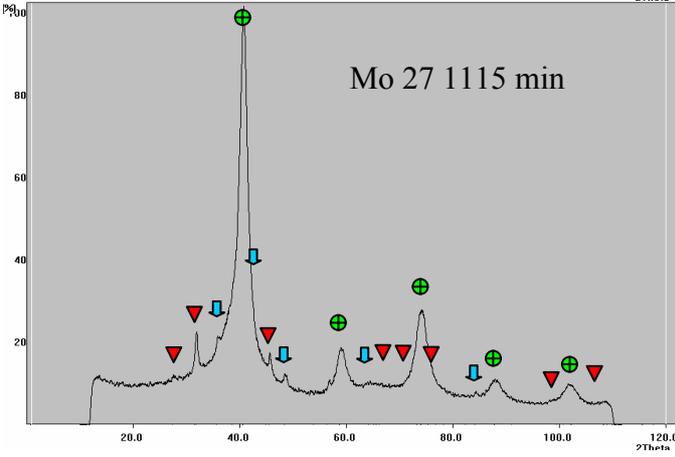
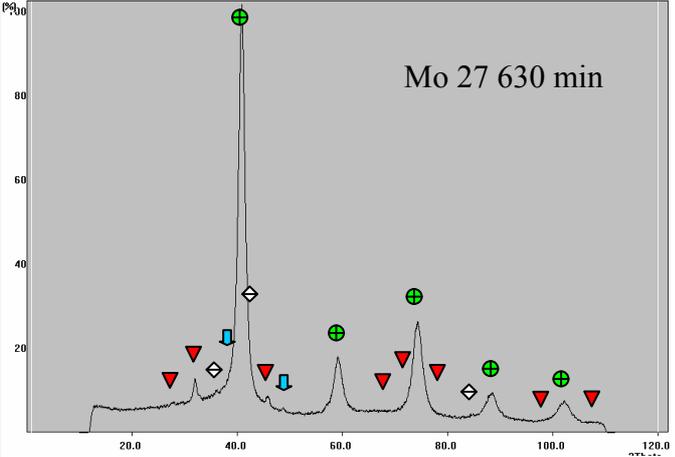
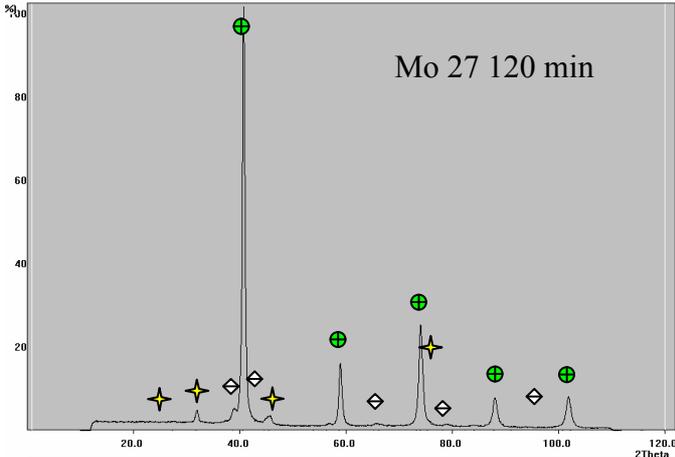


- ⊕ Mo
- ▼ WC
- ◇ Al
- ⇩ Mo-WC
- ★ NaCl

E : Essais Mo 25



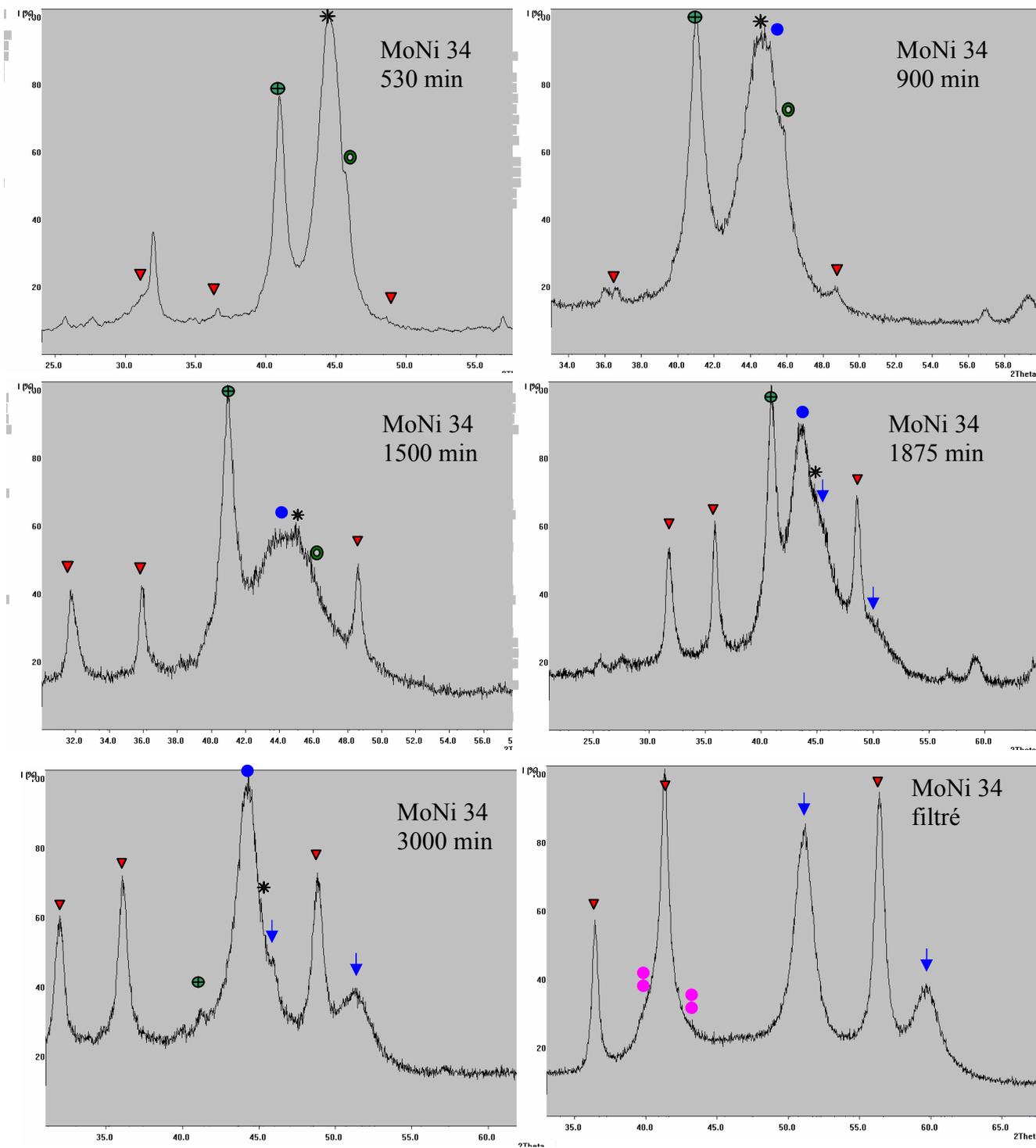
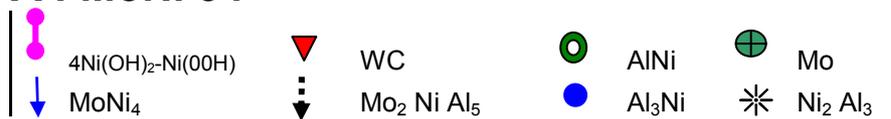
F : Essais Mo 27



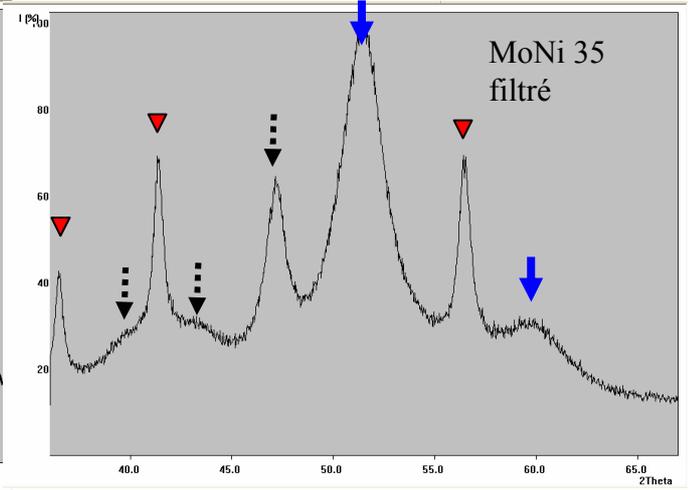
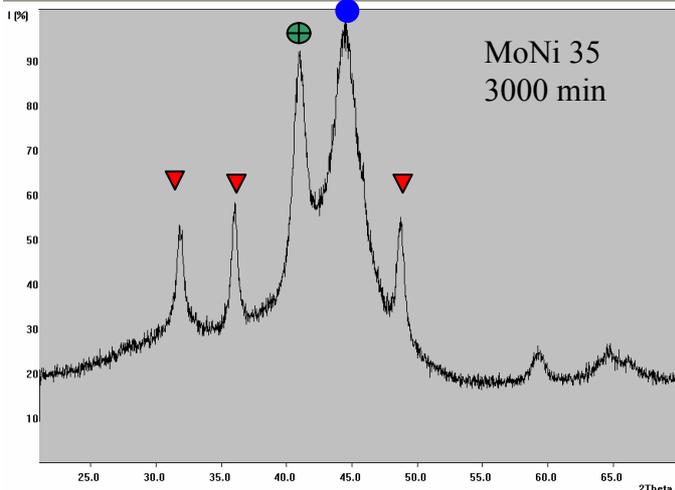
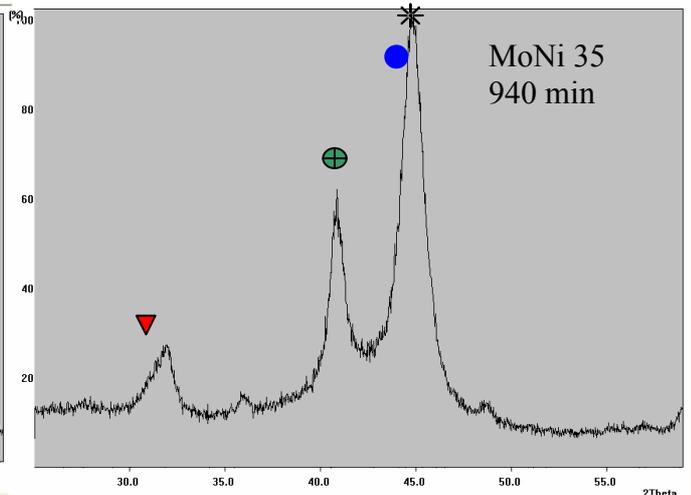
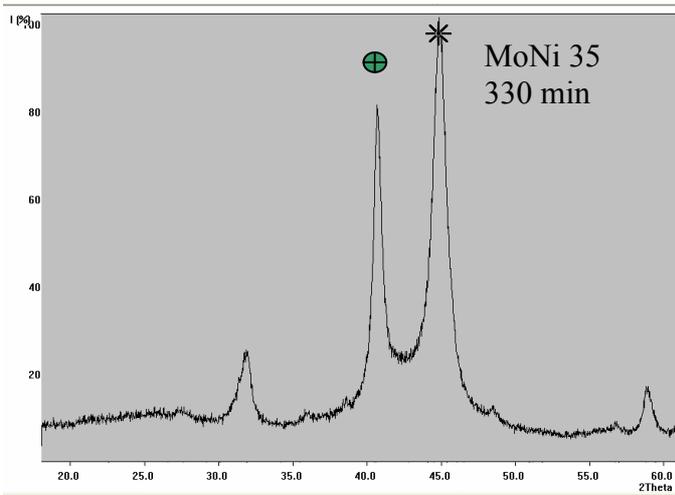
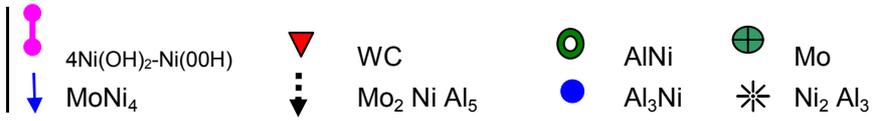
- ⊕ Mo
- ▼ WC
- ◇ Al
- ↓ Mo-WC
- * NaCl

Annexe 8 : BROYAGE DU MOLYBDENE et NICKEL AVEC AGENTS

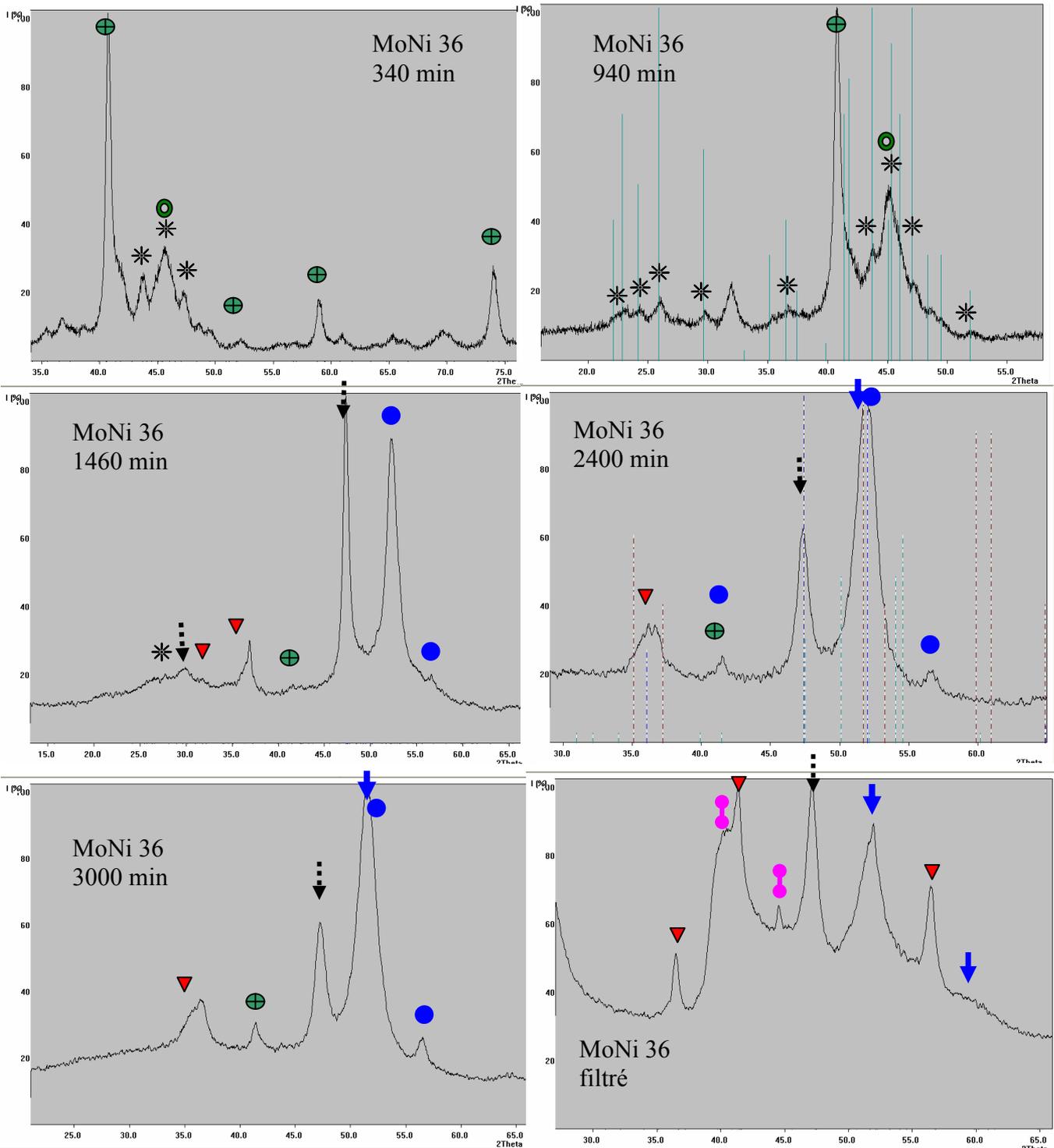
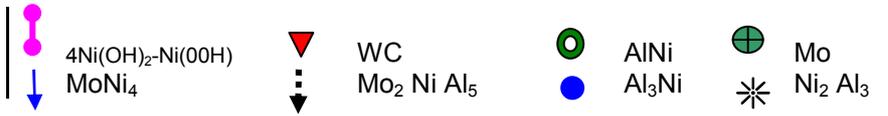
A : MoNi 34



B : MoNi 35

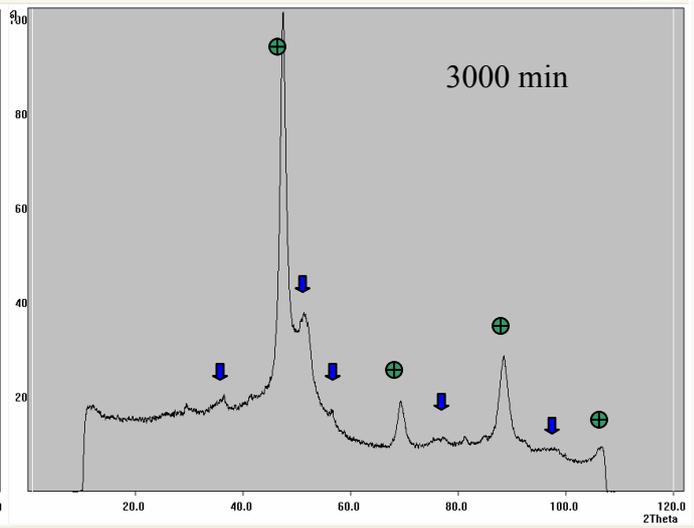
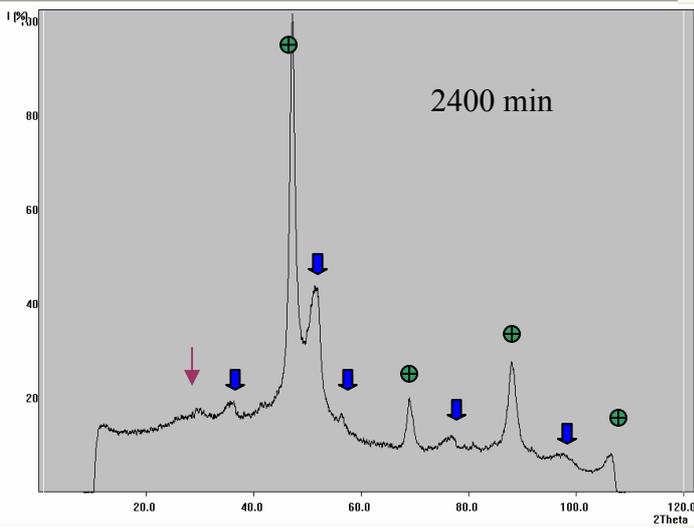
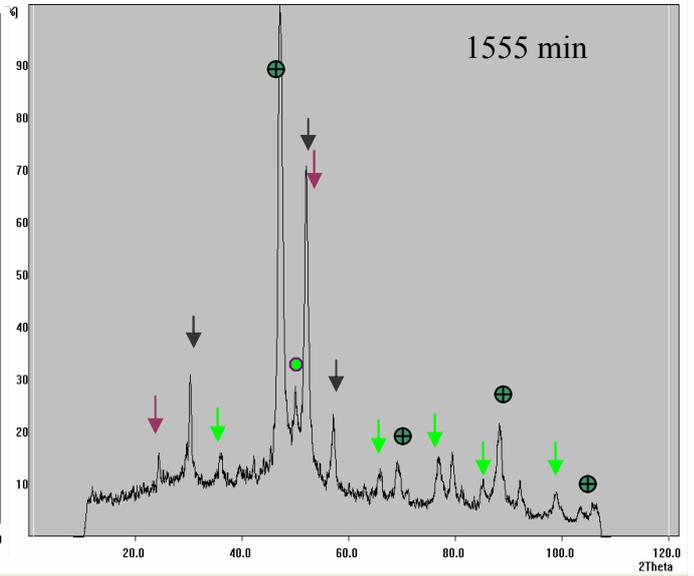
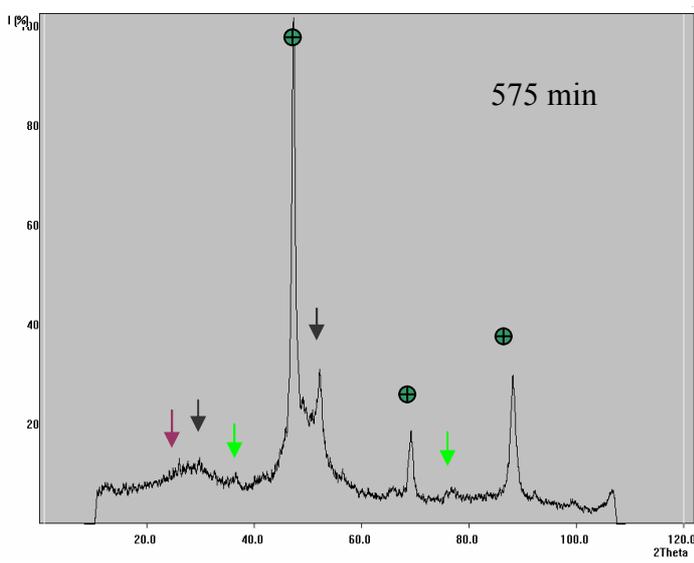


C : MoNi 36



D : MoNi 38

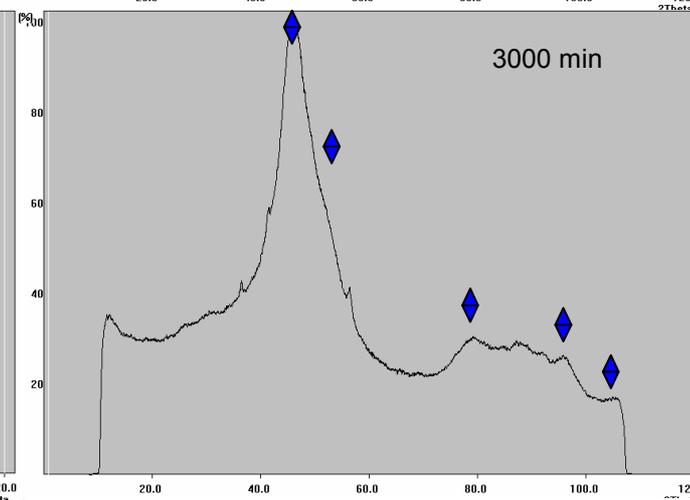
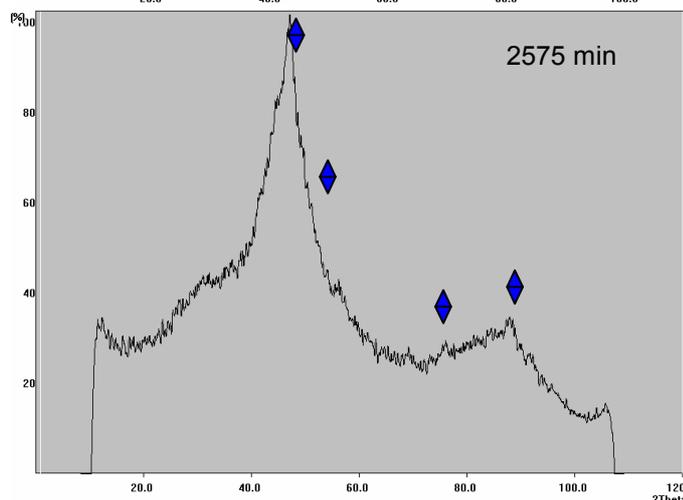
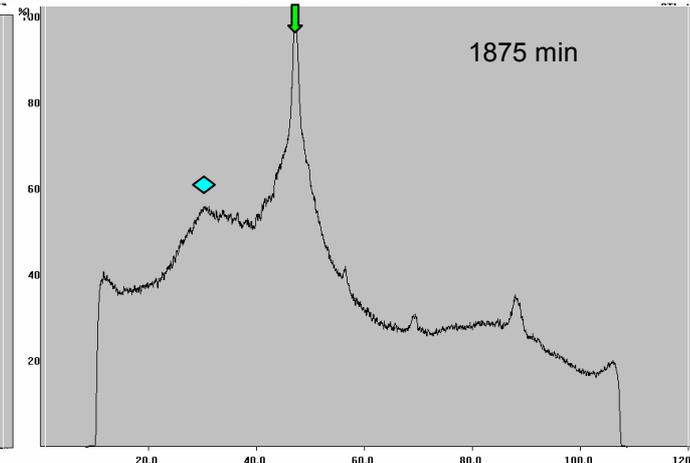
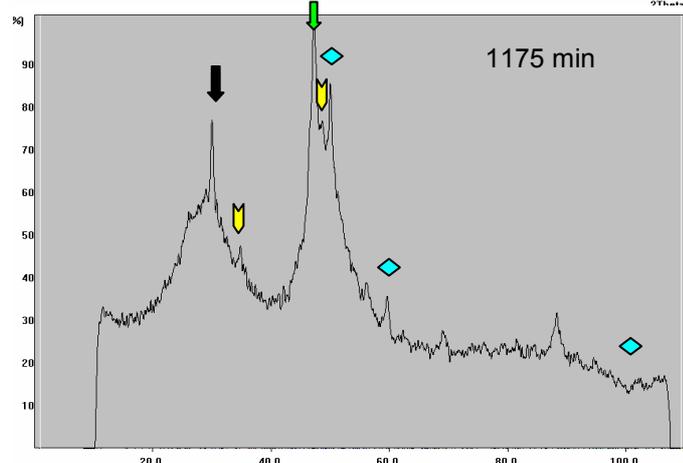
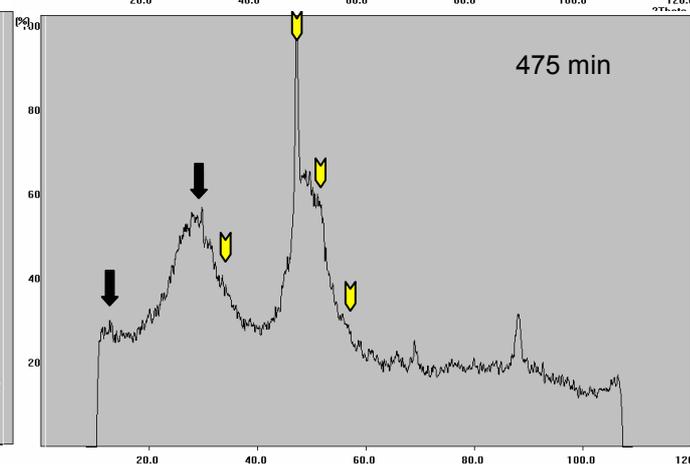
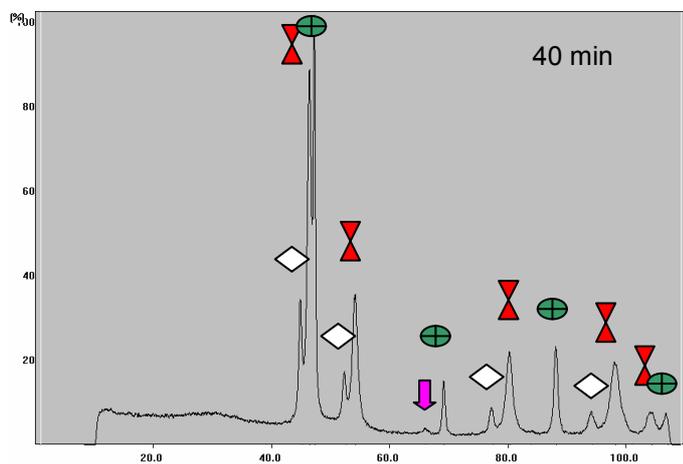
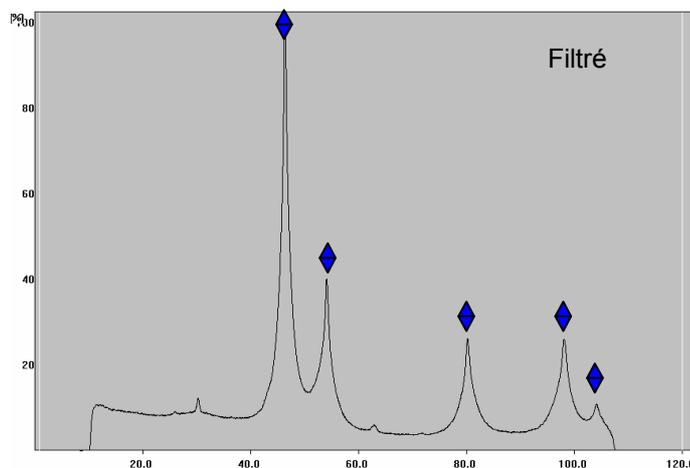
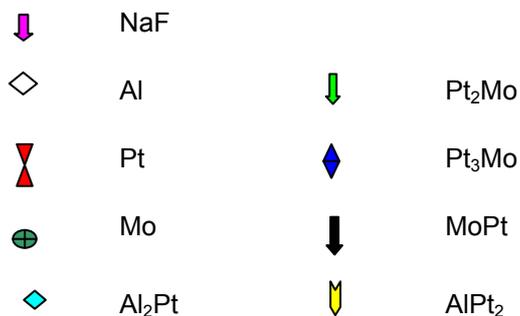
AlNi	↓
Mo-Ni	↓
Mo	⊕
Al ₃ Ni ₂	↓
Ni ₃ Mo	●
Al _{3+x} Mo _{1-x}	↓



Annexe 9 :

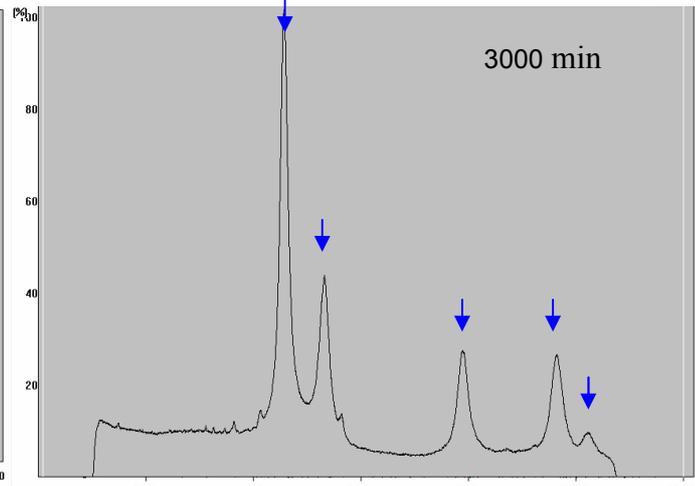
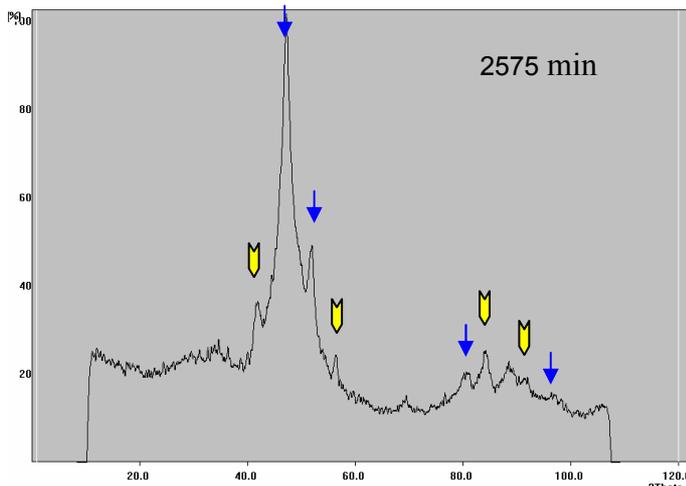
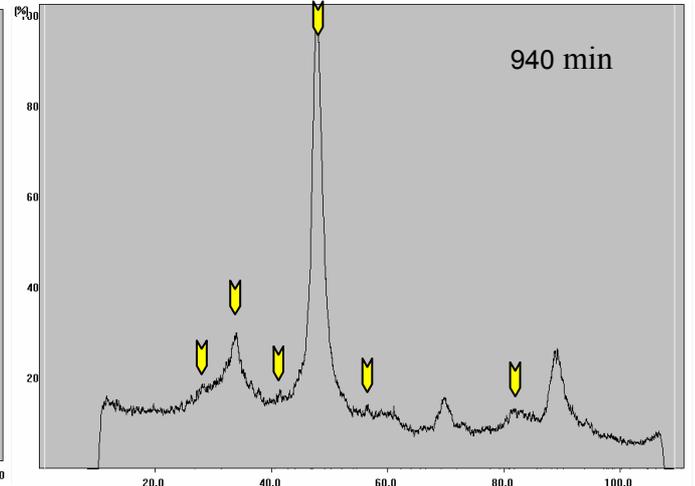
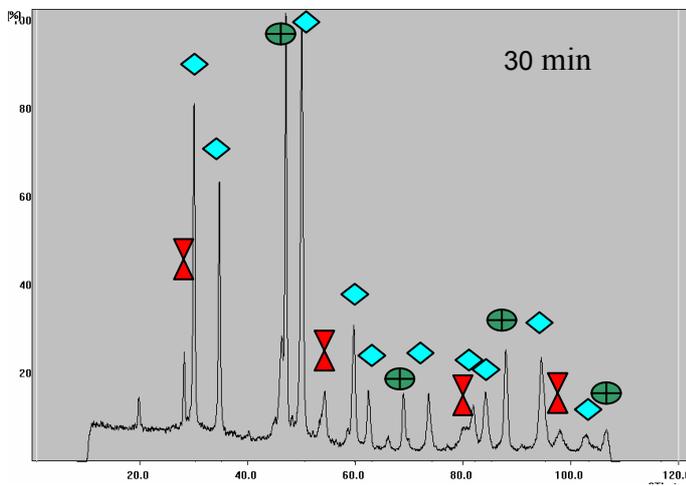
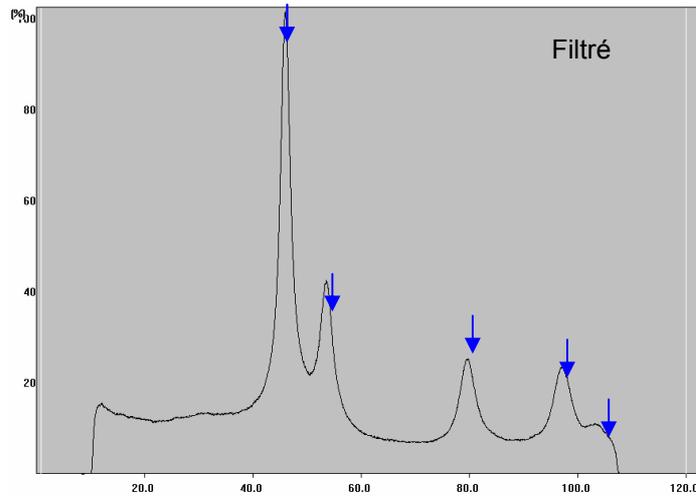
BROYAGE DU MOLYBDENE et PLATINE AVEC AGENTS

A : Broyage PtMo 1



B : Broyage PtMo 2

-  NaF
-  Al
-  Pt
-  Mo
-  Al₂Pt
-  Mo₃Pt
-  Pt₃Mo
-  AlPt₂



Annexe 10 :

Composés intermétalliques Mo-Ni-Al

A : Diagramme qualitatif de diffraction X pour une phase ternaire de type Mo_2NiAl_5 [SCHILLER et coll, 1995]

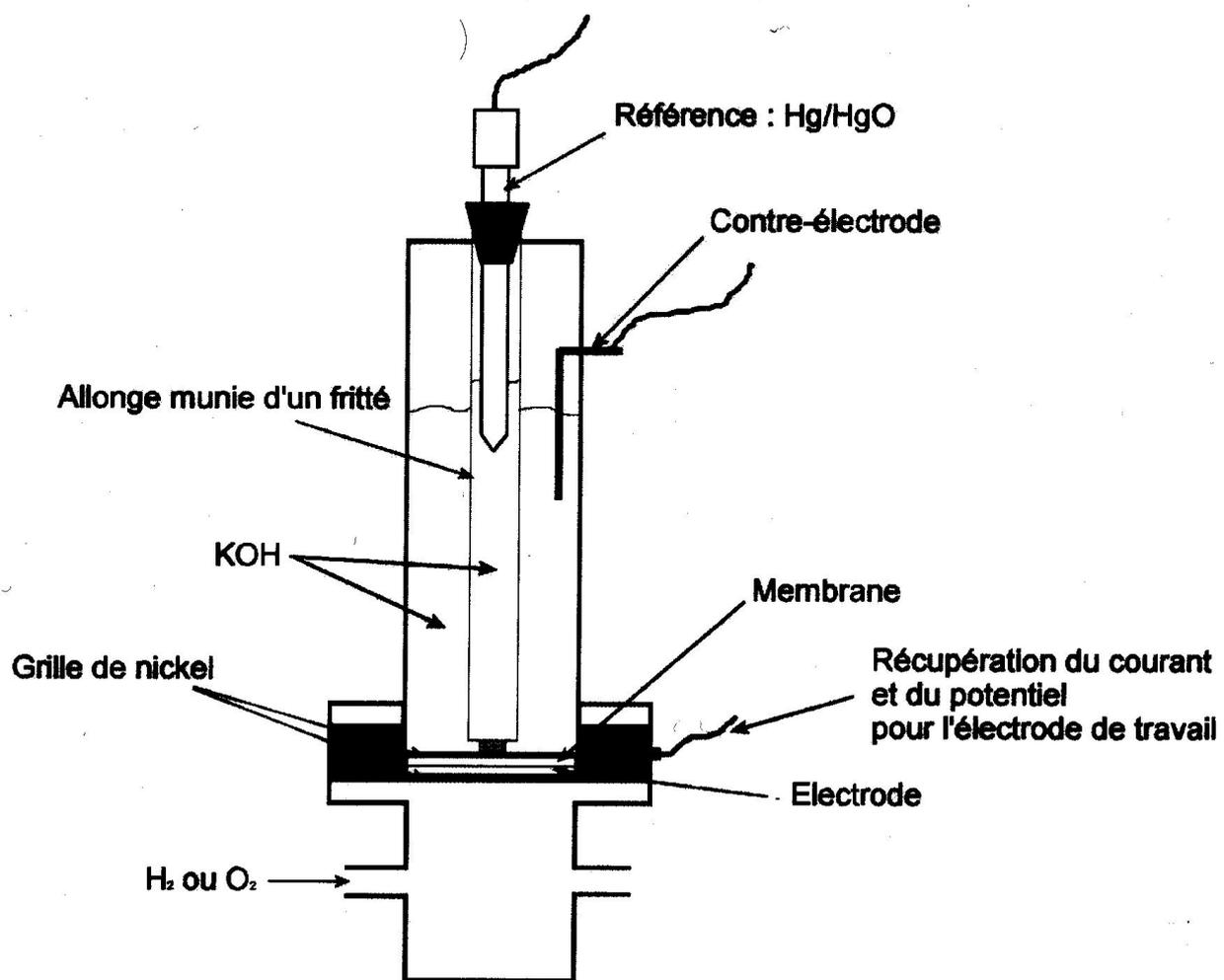
Intensité qualitative	Angle 2 θ (°) (anticathode de Co)	Angle 2 θ (°) (anticathode de Cu)	d_{hkl} calculé (Å)
Moyenne	23,3	21,1	4,21
Faible	27,4	23,2	3,83
Moyenne	30,2	25,8	3,45
Faible	39,6	33,4	2,68
Faible	42,4	36,4	2,47
Forte	47,4	40,2	2,24
Faible	48,2	41,4	2,18
Faible	49,6	42,7	2,12
Faible	50,8	43,1	2,10
Faible	67,8	55,6	1,65
Faible	79,8	66,8	1,40

B : Caractéristiques des composés intermétalliques du système Al-Ni

Phase	Structure des phases	Intervalle de solubilité maximale
Al	C.F.C	0-0,05%
NiAl_3	Orthorhombique	Comp. exacte
Ni_2Al_3	Hexagonale	36,3-40,8%
NiAl	C.C.	44-69,5%
Ni_3Al	C.F.C.	72,5-77%
Ni	C.F.C.	79-100%

Annexe 11 :

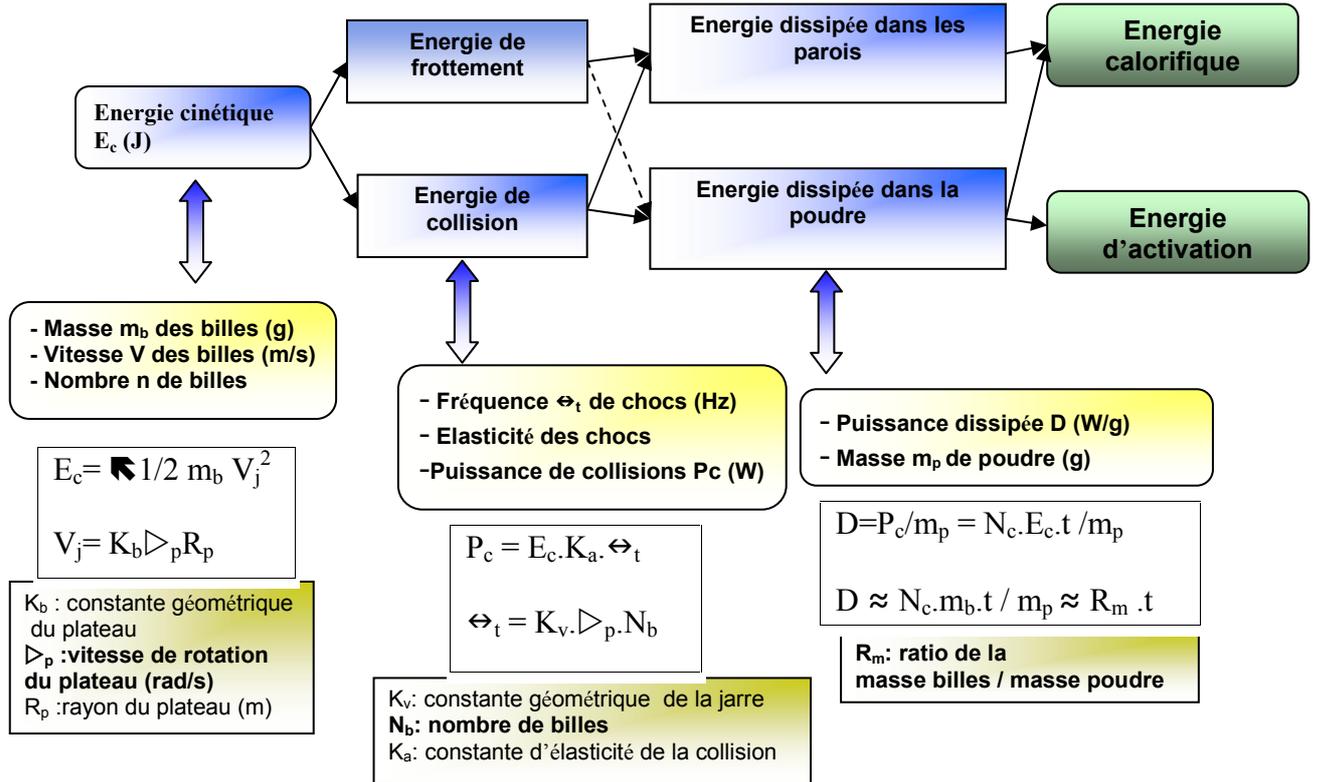
Schéma du montage demi-pile :



Annexe 12 : ENERGIE DE BROYAGE:

A :

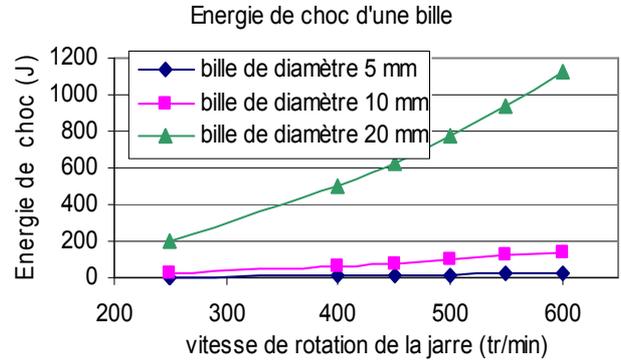
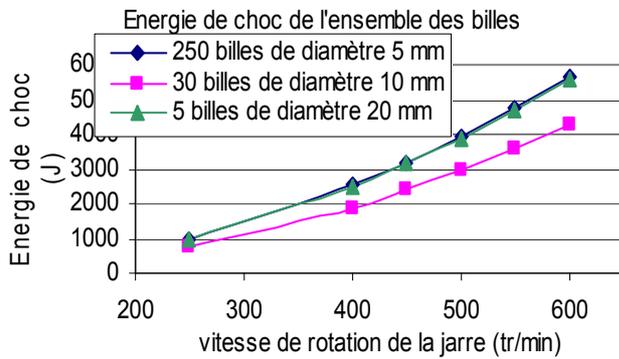
De ces mouvements, l'énergie se décompose en une énergie de frottement et une énergie de collision. Le principe de la mécanosynthèse est de transmettre ces deux énergies dans la poudre.



B : Energie des chocs pour différents paramètres du broyeur planétaire

Diamètre de bille (mm)	masse bille (kg)	rayon jarre (m)	nombre de billes	vitesse de rotation de jarre (tr/min)	Enégie d'un choc (J)	Puissance totale kW	Puissance par bille (kW)
5	0,00128	0,5	250	400	1 011	10 583	42
5	0,00128	0,5	250	450	1 279	15 069	60
5	0,00128	0,5	250	500	1 579	20 671	83
5	0,00128	0,5	250	550	1 911	27 513	110
5	0,00128	0,5	250	600	2 274	35 719	143
10	0,008	0,5	30	400	6 317	7 938	265
10	0,008	0,5	30	450	7 994	11 302	377
10	0,008	0,5	30	500	9 870	15 503	517
10	0,008	0,5	30	550	11 942	20 635	688
10	0,008	0,5	30	600	14 212	26 789	893
20	0,063	0,5	5	400	49 743	10 418	2 084
20	0,063	0,5	5	450	62 956	14 834	2 967
20	0,063	0,5	5	500	77 723	20 348	4 070
20	0,063	0,5	5	550	94 045	27 083	5 417

C : Energie en fonction de la vitesse de rotation, du nombre et du diamètre ou masse de bille employée



D : Résultats pour différents essais (première série sans agents)

ESSAIS	Diamètre de bille (mm)	masse bille (kg)	rayon jarre (m)	nombre de billes	vitesse de rotation de jarre (tr/min)	Energie d'un choc (J)	Puissance totale kW	Puissance par bille (kW)	Taille des particules (nm)	Pollution en WC (UA)
Mo-1	10	0,008	0,5	10	500	9 870	5 168	517	13	3,2
Mo-10	20	0,063	0,5	4	250	19 431	2 035	509	19,6	0
Mo-11	20	0,063	0,5	4	600	111 921	28 129	7 032	11,2	12,2
Mo-12	10	0,008	0,5	30	250	2 467	1 938	65	17,8	0,2
Mo-13	20	0,063	0,5	4	500	77 723	16 278	4 070	9,5	11
Mo-14	20	0,063	0,5	4	500	77 723	16 278	4 070	11,4	14,8
Mo-15	20	0,063	0,5	4	400	49 743	8 334	2 084	11,7	3
Mo-16	10	0,008	0,5	30	600	14 212	26 789	893	9,2	10
Mo-17	10	0,008	0,5	30	400	6 317	7 938	265	9,2	2,7
Mo-18	5	0,00128	0,5	175	500	1 579	14 470	83	8,4	8,3
Mo-2	10	0,008	0,5	15	500	9 870	7 752	517	11,2	2,3
Mo-3	20	0,063	0,5	2	500	77 723	8 139	4 070	17,1	1,4
Mo-4	10	0,008	0,5	15	500	9 870	7 752	517		
Mo-5	10	0,008	0,5	30	500	9 870	15 503	517	11,2	5,7
Mo-6	20	0,063	0,5	4	500	77 723	16 278	4 070	8,7	7,8
Mo-7	20	0,063	0,5	4	500	77 723	16 278	4 070	29,2	0
Mo-8	20	0,063	0,5	4	500	77 723	16 278	4 070	26,1	0
Mo-9	20	0,063	0,5	4	500	77 723	16 278	4 070	18,8	0
Mo-19	10	0,008	0,5	30	500	9 870	15 503	517	8	25

Annexe 13 :

A : Estimations des dépenses:

ESTIMATION DES CONSOMMATIONS MATERIEL

BILLES DE DIAMETRE 5 mm

	Durée de broyage (min)	Perte de masse de 250 billes (g)	usure d'une bille (mg/h)
	3000	0	0,02
	3000	2	0,10
Totaux rapportés à	3500	1	0,07
	1660	0,2	0,03
250 billes	186	3,2	17,2
une bille	1	0,01	0,1

Consommation de bille (mg/h)

Moyenne	0,054
Minimale	0,020
Maximale	0,100

Estimation de durée de vie d'une bille
Critères : bille usée à moitié inutilisable

masse d'une bille initiale (g)	1,28
Usure limite d'une bille (mg)	640

Durée de vie des billes	par heure	par an
Moyenne	11770	2
Maximale	32000	5
Minimale	6400	1

Prix : **8,9 €/bille**
Estimation des consommations coûts pour

	Bille (€/an)	250 billes (€/an)
Moyenne	4,5	1125
Minimale	1,8	450
Maximale	9	2250

JARRE

Durée de sollicitation (h)	perte de masse (mg)	usure de jarre (mg/h)
700	4000	6

Consommation de la jarre (mg/h)

Moyenne	3
Minimale	1
Maximale	7

Estimation de durée de vie d'une jarre
Critères de la Jarre : Etat de surface correct

Usure limite d'une jarre (mg)	50000
-------------------------------	--------------

Durée de vie de la jarre	par heure	par an
Moyenne	16700	2,5
Maximale	50000	8
Minimale	7150	1,5

Prix : **2500 €/jarre**
Estimation des consommations coûts pour la

	Jarre (€/an)
Moyenne	1000
Minimale	320
Maximale	1700

B :

PRIX DU MATERIEL

Broyeur		4 400 €	
Jarre WC		2 466 €	
Réducteur de jarre 200ml à 80ml		86 €	
Serrage couvercle à vanne		745 €	
Billes WC	diamètre 5 mm	2 225 €	8,9 €/bille
	diamètre 10 mm	633 €	21,1€/bille
	diamètre 20 mm	465 €	93 €/bille

Ultrafiltration 200ml			
	Cellule à agitation	972 €	
	filtres 1000 D PMNL ø 63,5 m	243 €	24,3 €/filtre

Acétylène Carbon Black	0,1 €/g
Pt (3,5 μ 99,95%)	121 €/g
Ni (2,2 - 3 μ)	0,3 €/g
Al (325 mesh, 99,97%)	3,4 €/g
Mo (3 -7 μ 99,95%)	0,9 €/g
Pd (0,25- 0,55 μ)	167 €/g

C : Estimation des coûts en vue de production en plus grande quantité (en gras rouge : coût actuel)

Consommation	Nombre de postes	volume utile de la jarre (ml)	Nombre de billes (diamètre 5 mm)	Coût total des billes diamètre 5 mm (€)	Coût du matériel (€)	Masse de poudre broyée (g)	Coût / masse broyée (€/g)
Planétaire Fritsch "pulvérisette 6"	1	80	250	2225	9091	10	930
	1	250	800	7150	14016	30	470
Planétaire Fritsch "pulvérisette 6"	2	80	500	4450	11316	20	580
	2	250	1600	14250	21116	70	300
Planétaire Fritsch "pulvérisette 5"	4	80	1000	8900	15766	45	500
	4	500	3200	28500	35366	140	300

Annexe 14 :

Protocole d'élaboration de particules d'alliages catalytiques de taille nanométrique par mécanosynthèse :

Paramétrage du broyeur planétaire utilisant soit une jarre de 80 ml, soit une jarre de 250 ml

volume utile de la jarre (ml)	volume des billes (ml) (1/3 volume de la jarre)	volume maximum de poudre (ml)	Ratio masse billes/masse poudres conseillé	Diamètre billes utilisées (mm)	Nombre de billes
80	27	27	40 à 50	5	250
250	84	84	40 à 50	5	800

volume utile de la jarre (ml)	masse d'une bille (g)	masse totale des billes (g)	masse minimale de poudres (g)	masse maximale de poudres (g)
80	1,28	320	5	10
250	1,28	1024	20	30

volume utile de la jarre (ml)	vitesse minimale (tr/min)	vitesse maximale (tr/min)	Durée de broyage (min)	Paramètre "Broyage" (min)	Paramètre "Pause" (min)
80	450	500	3000	5	10 à 15
250	450	500	3000	5	10 à 15

Le broyage se réalise avec l'ajout des agents

Nature	Agent PCA (Process Control Agent)		Agent dispersant
	NaF	NaCl	Al
Quantité utilisée %m masse totale de poudre broyée	10 %m	10 %m	30 %m à 50 %m
	Taux d'usure du matériel plus faible et propriétés meilleures avec NaF		Le plus faible taux possible Eviter la formation d'alliage entre l'agent et les autres éléments

Après Broyage :

Récupérer la poudre

Etape de dissolution des

agents :

Dissoudre l'agent PCA : dans de l'eau distillée agitée pendant une heure puis agiter la solution par ultrason 5 min et filtrer la poudre

Dissoudre l'agent Al : dans de la soude à concentration 10M laisser agiter la poudre et la soude pendant 10 heures Prendre les précautions nécessaires pour refroidir la solution Lorsque les réactions sont ralenties passer la solution sous ultrason 5 min puis refaire agiter la solution par agitateur magnétique 2 heures et repasser la solution 5 min sous ultrason

Etape de filtration :

Filtrer la solution NaOH (10M) et la poudre par ultrafiltration (millipore à membrane)
Rincer par eau distillée la poudre restante sur le filtre ceci répété jusqu'à avoir un pH neutre.
Récupérer les particules logiquement nanométriques déposées sur le filtre
Les sécher ou les laisser en suspension dans de l'éthanol ou autre

Annexe 15 :

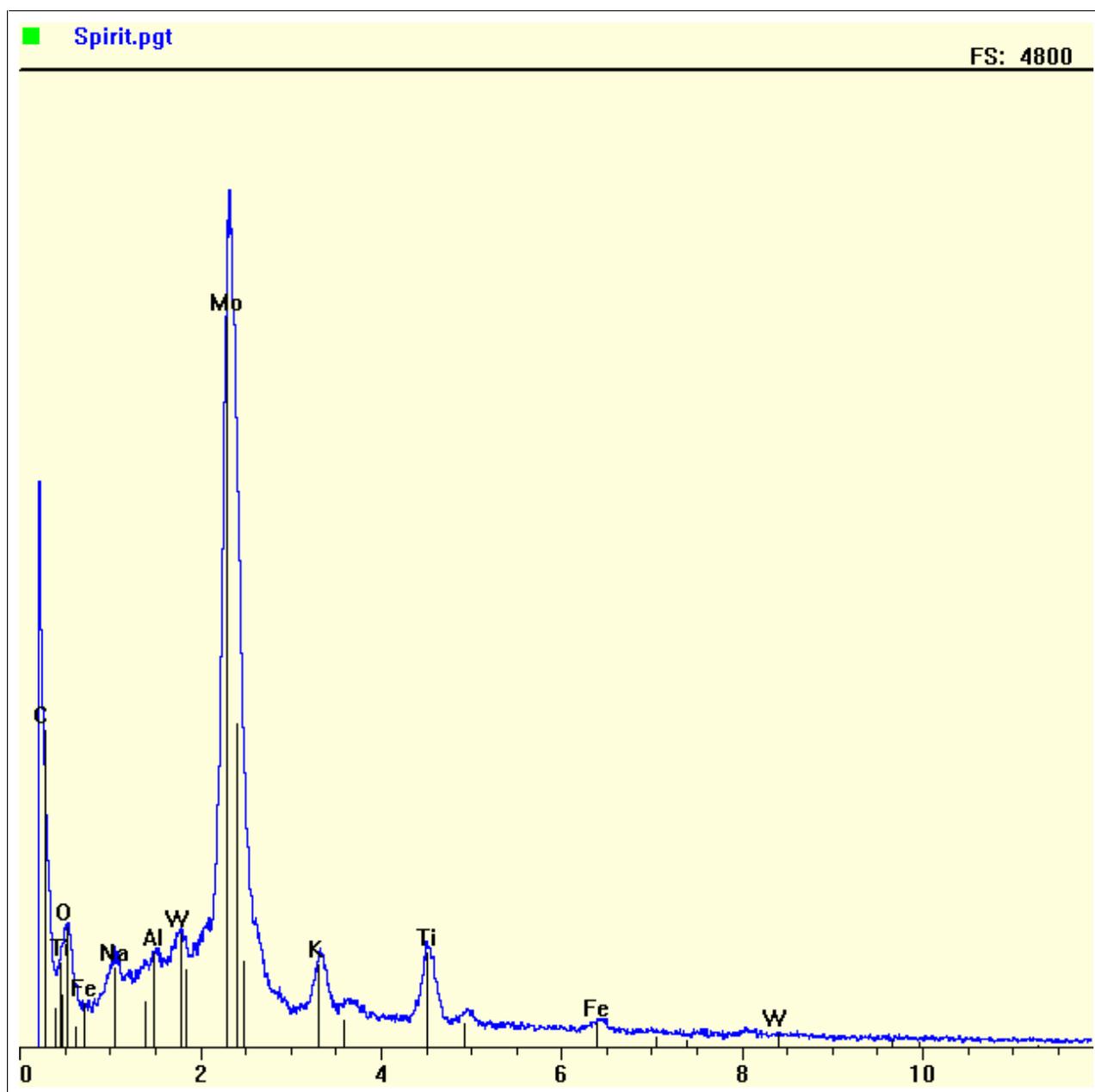
Analyse EDS par microscope électronique à balayage :

Princeton Gamma-Tech, Inc.
Spectrum Report
mercredi 1 février 2006

File: **ESSAIS broyage Mo23 (molybdène)**

Collected: janvier 27, 2006 11:48:29

Live Time:	249,19	Count Rate:	1226	Dead Time:	22,32 %
Beam	20,00	Beam	2,00	Takeoff	31,00
Voltage:		Current:		Angle:	



Princeton Gamma-Tech, Inc.

Spectrum Report

mercredi 1 février 2006

File: **ESSAIS broyage Mo23 (molybdène)**

Collected: janvier 27, 2006 11:48:29

Live Time: 54,88

Count Rate: 2500

Dead Time: 38,04 %

Beam 20,00

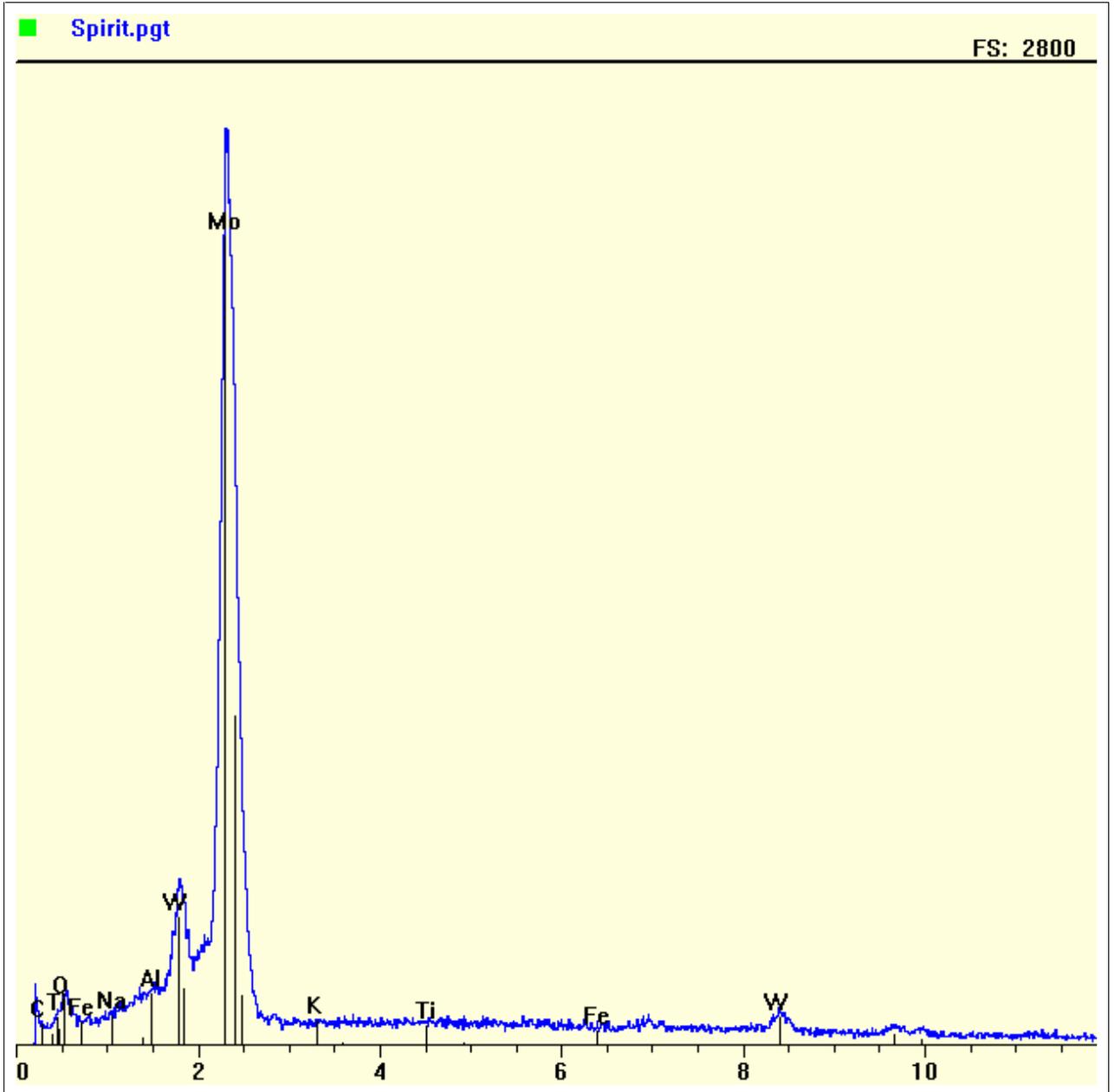
Beam 2,00

Takeoff 31,00

Voltage:

Current:

Angle:



Princeton Gamma-Tech, Inc.
Spectrum Report
mercredi 12 avril 2006

File: **premier filtrage Mo-Ni essais Mo-Ni32**

Collected: avril 12, 2006 14:17:18

Live Time: 130,96

Count Rate: 3271

Dead Time: 30,01 %

Beam 20,00

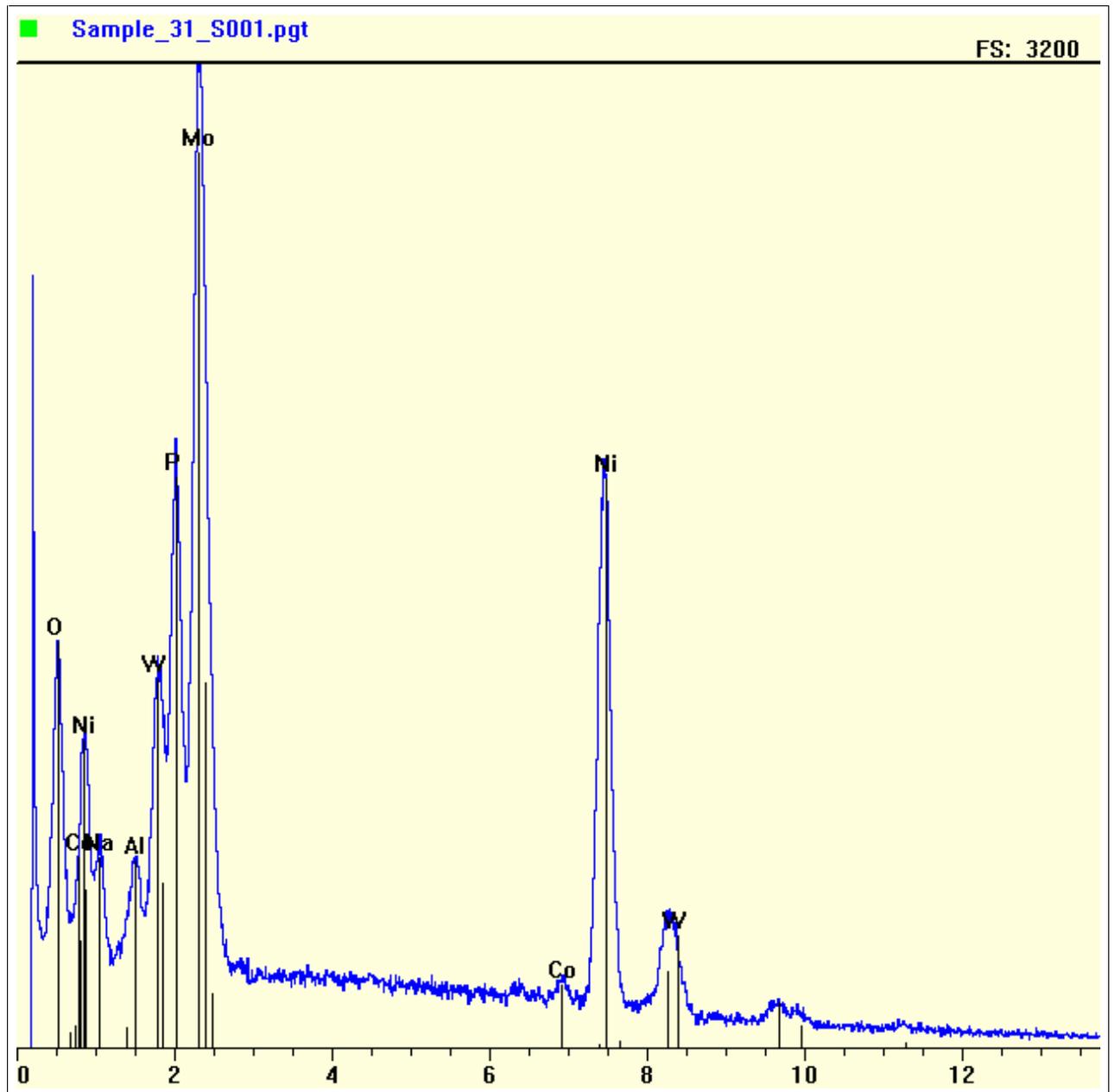
Beam 2,00

Takeoff 35,00

Voltage:

Current:

Angle:



Princeton Gamma-Tech, Inc.

Spectrum Report
mercredi 12 avril 2006

File: **2ième filtrage Mo-Ni essais Mo-Ni 32**

Collected: avril 12, 2006 14:17:18

Live Time: 107,54

Count Rate: 2381

Dead Time: 23,65 %

Beam 20,00

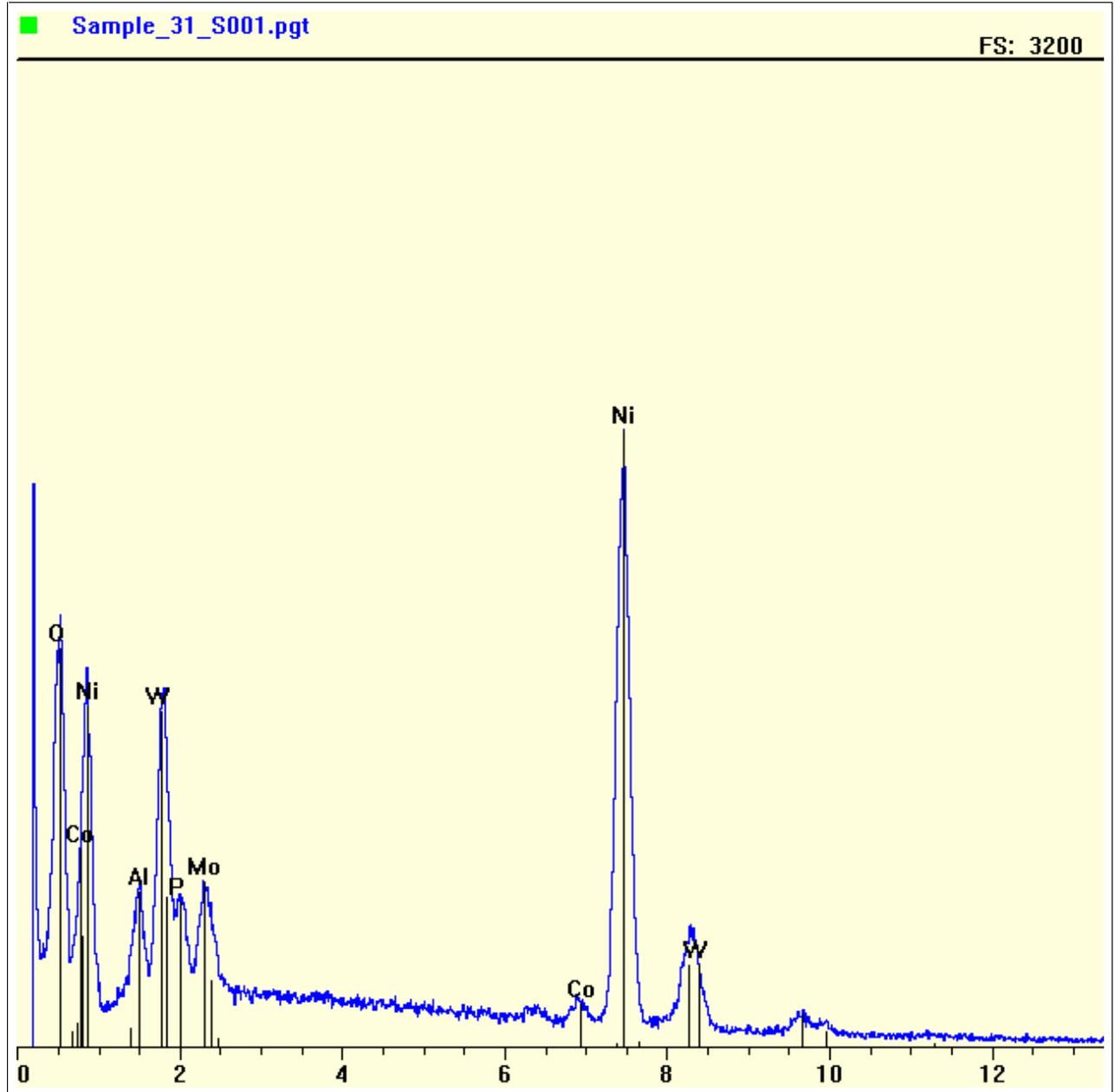
Beam 2,00

Takeoff 35,00

Voltage:

Current:

Angle:



SYNTHESE

La mécanosynthèse est une technique de broyage haute énergie. Les nombreux chocs entre billes et poudres vont engendrer déformations, fissurations, fractures puis soudages, et ceci de façon répétée. Ainsi, le broyage haute énergie va permettre de produire des poudres de taille nanométrique, mais aussi de réaliser des phases amorphes, des alliages forcés ou des solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique.

Cette technique réduit les coûts de réalisation de ces alliages.

Pour toutes ces raisons, la mécanosynthèse devient attrayante.

Elle est employée ici pour à la fois réaliser les alliages Mo-Pt et Mo-Ni pour catalyseurs de pile à combustible, et rendre leurs tailles nanométriques.

Abstact :

Mots clés :

Mécanosynthèse, nanoparticules, catalyseur, alliages forcés, pile à combustible.