

## INFLUENCE DU BROYAGE RÉACTIF AVEC MgO SUR LES PROPRIÉTÉS DU MAGNÉSIUM

Liv PALL<sup>1</sup>, Jean-Louis BOBET<sup>2</sup>, Ecaterina ANDRONESCU<sup>3</sup>

*În acest studiu, am investigat efectul măcinării mecanice asupra proprietăților pulberilor de magneziu cu adaos de oxid de magneziu.*

*Pulberile de magneziu, cu adaos de oxid de magneziu (10wt%) au fost măcinate în atmosferă reactivă de hidrogen (10 bar), timp de 10 ore, cu varierea a doi parametri: viteza de măcinare și numărul de bile folosite (i.e. raportul masic pulbere: bile). Proprietățile fizico-chimice ale materialelor obținute au fost studiate și comparate în funcție de parametrii de sinteză.*

*Rezultă că amestecul de pulberi măcinat la 250 rpm, cu 17 bile (raport de 1: 13), în condițiile de măcinare utilizate, prezintă o performanță mai bună din punct de vedere al dimensiunii particulelor și al suprafeței specifice.*

*Lors de cette étude, nous avons étudié l'effet du broyage mécanique avec un ajout d'oxyde de magnésium, sur les propriétés du magnésium.*

*Les poudres de magnésium avec ajout de 10wt% d'oxyde de magnésium ont été broyées par broyage mécanique réactif sous atmosphère d'hydrogène (10bar), pendant 10 heures, en variant deux paramètres : la vitesse de broyage et le nombre de billes utilisées (i.e. le rapport massique poudre : billes). Les propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus ont été étudiées et comparées en fonction des paramètres de synthèse.*

*Il apparaît que le mélange broyé à 250 rpm et avec 17 billes (ratio 1 : 13) a, dans les conditions de broyage utilisées, de meilleures performances en terme de : taille des particules et surface spécifique.*

**Keywords:** magnésium, oxyde de magnésium, broyage mécanique, surface spécifique

### 1. Introduction

Lors de cette étude, nous allons présenter les résultats en cyclage d'hydrogène obtenus pour des mélanges de poudre de magnésium avec ajout de MgO (10 wt%). L'ajout d'oxyde a deux objectifs principaux : limiter la croissance des grains de Mg et favoriser la diffusion de l'hydrogène aux joints de grains. L'oxyde de magnésium se

<sup>1</sup>Doctorante, Université Polytechnique de Bucarest, Roumanie/ Université Bordeaux I, ICMCB-CNRS, France ; e-mail : liv.pall@gmail.com

<sup>2</sup> Professeur, Université Bordeaux I, ICMCB-CNRS, France

<sup>3</sup> Professeur, Département Science et Ingénierie des Matériaux Oxydiques et Nanomatériaux, Université Polytechnique de Bucarest, Roumanie

présente également comme une potentielle alternative peu coûteuse aux catalyseurs les plus performants (métaux et oxydes de métaux de transition) [1].

## 2. Détails expérimentaux

### 2.1. Synthèse

L'oxyde de magnésium a été ajouté à hauteur de 10% massique dans le mélange initial. Les poudres de magnésium et d'oxyde de magnésium commerciales (pureté 99%) ont été broyées sous atmosphère d'hydrogène (10 bar) pendant une durée totale de 10 heures, dans un broyeur planétaire Fritsch P5. Les jarres et billes utilisées sont en acier inoxydable.

Le broyage réactif du magnésium (*RMG*, *Reactive Mechanical Grinding*) a été extensivement étudié dans la littérature, en utilisant des paramètres variés [2–5]. Pour déterminer les conditions optimales de broyage lors de notre étude, nous avons fait varier deux paramètres, la vitesse de broyage et le rapport masse échantillon : masse billes.

Les vitesses de broyage utilisées sont de 200, 250 et 300 rpm, pour un rapport masse échantillon/ masse billes de 1 : 13 (17 billes de diamètre 10mm).

Nous avons aussi fait varier le rapport masse échantillon/ masse billes, à une vitesse de broyage fixe de 250 rpm. Pour 6g de poudre, nous avons utilisé 8 billes (rapport mpoudre : mbilles de 1 : 6), 17 billes (1 : 13) et 34 billes (1 : 26).

### 2.2. Caractérisation des poudres

Le mélange broyé a été caractérisé par diffraction de rayons X et mesures de surface spécifique par la méthode BET pour en déterminer la composition et les propriétés de stockage de l'hydrogène (surface spécifique et diamètre moyen des pores).

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Philips PANalytical X'Pert de type PW1820 (ICMCB) ou PW1050 (UPB). Le diffractomètre utilise un montage  $\theta$ - $\theta$  en géométrie Bragg-Brentano. Toutes les mesures sont faites avec une anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1}=1,5405 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{K\alpha 2}=1,5443 \text{ \AA}$ ).

Les mesures de surface spécifique ont été effectuées avec un appareil Quantachrome Autosorb-1, à l'ICMCB et un appareil Micromeritics Gemini V, à l'UPB. La température de dégazage sous vide des échantillons a été fixée à 200°C dans les deux cas, avec une durée minimum de dégazage de 6h.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Diffraction de rayons X

Les poudres broyées à 250 rpm présentent le plus fort taux de conversion du Mg en  $\text{MgH}_2$ , ainsi qu'une taille des cristallites minimum pour le  $\text{MgH}_2$ . Sur les diffractogrammes de rayons X (fig.1), on note l'apparition des pics de  $\gamma\text{-MgH}_2$ .

Notons enfin que le taux de MgO déterminé par diffraction de rayons X est dans tous les cas très supérieur au taux nominal introduit (i.e. 10%).

L'oxyde supplémentaire pourrait provenir de l'oxyde présent en surface de la poudre de magnésium, mais il est à noter que la faible cristallinité de l'oxyde de magnésium, combinée à un coefficient d'absorption des rayons X plus faible (i.e.  $27,76 \text{ cm}^2/\text{g}$  contre  $39,09 \text{ cm}^2/\text{g}$  pour le Mg), ne permet pas d'avoir une estimation très précise.

#### 3.2. Surface spécifique (méthode BET)

Pour toutes les poudres étudiées, l'isotherme de sorption est de type III (fig.2), ce qui correspond à un matériau peu poreux [6]. En effet, les poudres de Mg utilisées sont peu poreuses et de plus, le magnésium est ductile. Ainsi, le matériau ne se broie pas aisément.

La formation *in situ* de  $\text{MgH}_2$  (fragile) facilite le broyage sans beaucoup augmenter la porosité, dans la mesure où il s'agit alors d'une rupture fragile. Toutefois, ces ruptures fragiles du matériau devraient s'accompagner d'une augmentation des valeurs des surfaces spécifiques, en fonction de l'efficacité du broyage (voir le tab. 1).

Si une très faible augmentation est observée entre les poudres broyées à 200 et 250 rpm (cette augmentation est toutefois incluse dans la marge d'erreur), on note une diminution sensible lorsque les poudres sont broyées à 300 rpm. Ceci confirme que les frictions deviennent prépondérantes, dans la mesure où celles-ci provoquent l'agglomération (soudure) des poudres. De plus, l'analyse granulométrique précédente a mis en évidence la disparition des très fines particules qui sont responsables de plus fortes valeurs de surface spécifique.

La présence d'une hystérèse sur l'isotherme d'absorption permet toutefois d'affirmer qu'il s'agit d'un matériau mésoporeux. Le diamètre moyen des pores (de 11 à 20 nm environ) se situe dans l'intervalle qui correspond à ce type de matériaux (2 à 50 nm). La théorie BJH permet de montrer que les tailles de pores restent quasi constantes en fonction de la vitesse de broyage (tab.1 ci-dessous).

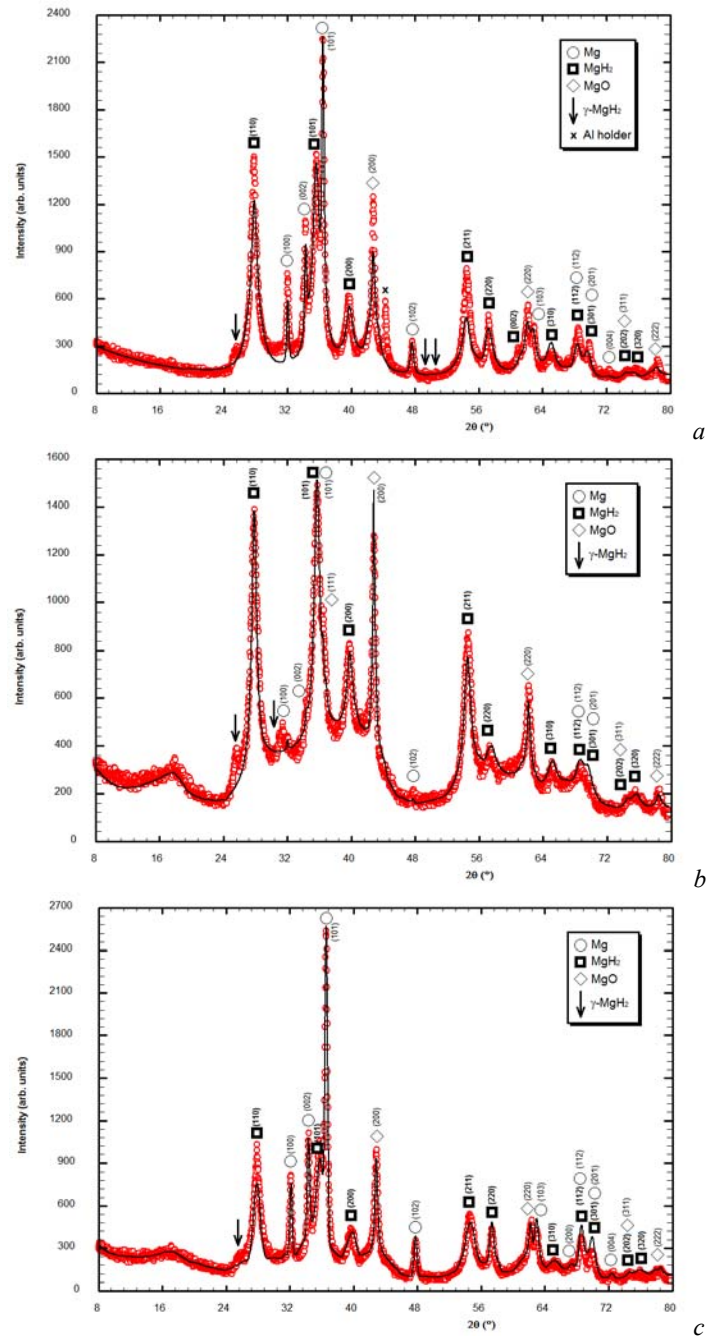


Fig. 1. Diffractogrammes de rayons X et affinement Rietveld des poudres de Mg broyées avec 10 wt% MgO pendant 10h à 200 rpm (a), 250 rpm(b) et 300 rpm(c)

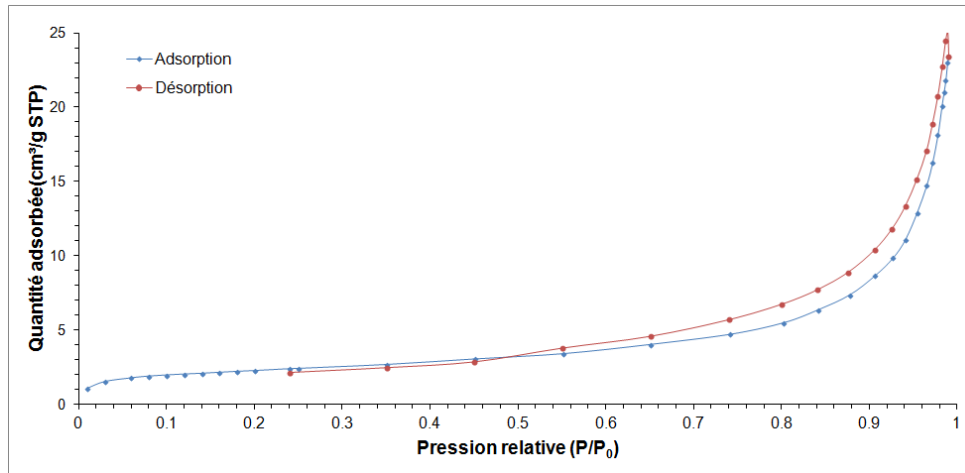


Fig. 2 Isothermes d'adsorption/desorption pour le mélange Mg+10wt%MgO, broyé pendant 10h à 200 rpm

Tableau 1

**Surface spécifique, diamètre moyen et surface totale des pores, calculés pour les différentes vitesse de broyage**

Vitesse de broyage	Surface spécifique (BET) (m²/g)	Diamètre moyen des pores (BJH) (nm)	Surface cumulative des pores (BJH) (m²/g)
200 rpm	8,2	19,8	7,3
250 rpm	8,4	11,2	6,8
300 rpm	6,5	13,9	5,3

La faible évolution de la surface spécifique entre 200 et 250 rpm peut paraître surprenante, dans la mesure où l'analyse granulométrique ainsi que la diffraction des rayons X indiquaient une diminution de la taille. Ce fait peut cependant s'expliquer par la diminution de la taille des pores avec celle des grains, avec toutefois la conservation de la surface totale des pores.

La surface spécifique diminue sensiblement avec le passage de 250 à 300 rpm, en raison de la taille de particules qui a augmenté (cf. analyse granulométrique et imagerie MEB précédente). De plus, le diamètre moyen des pores est légèrement plus grand, mais avec une surface totale nettement réduite.

Dans tous les cas, les diamètres des pores sont largement supérieurs au diamètre d'un atome d'hydrogène (0,4 Å) et permettront donc la diffusion de l'hydrogène dans les poudres. Notons enfin que plus la surface des pores est élevée, plus la diffusion devrait être aisée et donc plus la cinétique de sorption devrait être rapide. Ainsi, les échantillons broyés à 200 et 250 rpm pourraient présenter des cinétiques supérieures à ceux broyés à 300 rpm.

#### 4. Conclusion

Au cours de notre étude, nous avons réalisé le broyage mécanique réactif sous atmosphère d'hydrogène (10bar) des poudres de magnésium, avec ajout de 10wt% d'oxyde de magnésium. Le temps de broyage était de 10 heures, en variant deux paramètres la vitesse de broyage et le nombre de billes utilisées (i.e. le rapport massique poudre : billes). Nous avons par la suite étudié et comparé les propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus, en fonction des paramètres de synthèse.

Dans les conditions de broyage utilisées, le mélange broyé à 250 rpm et avec 17 billes (ratio 1:13) présente de meilleures performances en terme de teneur en  $\text{MgH}_2$  après broyage et surface spécifique. La présence d'une hystérèse sur l'isotherme d'absorption permet toutefois d'affirmer qu'il s'agit d'un matériau mésoporeux.

#### Remerciements

Ce travail a été financé par le Programme Opérationnel Sectoriel – Développement des Ressources Humaines 2007-2013 du Ministère Roumain du Travail, de la Famille et de la Protection Sociale, à travers le Contrat POSDRU/88/1.5/S/61178.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1]. *I.-H. Kwon, J.-L. Bobet, J.-S. Bae, M.-Y. Song*, Improvement of hydrogen-storage properties of Mg by mechanical grinding with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *Journal of Alloys and Compounds* 396 (2005) 264–268
- [2]. *M.Y. Song, S.N. Kwon, J.-L. Bobet, H.R. Park*, Enhancement of hydrogen-storage properties of Mg by reactive mechanical grinding with oxide, metallic element(s) and hydride-forming element, *Ceramics International* 37 (2011) 897–902
- [3]. *J.-L. Bobet, E. Akiba, Y. Nakamura, B. Darriet*, Study of Mg-M (M=Co, Ni and Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying - hydrogen sorption properties, *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 987-996
- [4]. *M.Y. Song, S.N. Kwon, S.-H. Hong, D. R. Mumm, J.-S. Bae*, Improvement of hydrogen-sorption characteristics of Mg by reactive mechanical grinding with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  prepared by spray conversion, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 2284 – 2291
- [5]. *J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz*, Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride *Journal of Alloys and Compounds* 293–295 (1999) 495–500.
- [6]. *F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol*, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*, P1050 pp.1-24