



Office de la Propriété

Intellectuelle  
du Canada

Un organisme  
d'Industrie Canada

Canadian  
Intellectual Property  
Office

An agency of  
Industry Canada

CA 2269902 C 2007/03/27

(11)(21) 2 269 902

(12) BREVET CANADIEN  
CANADIAN PATENT

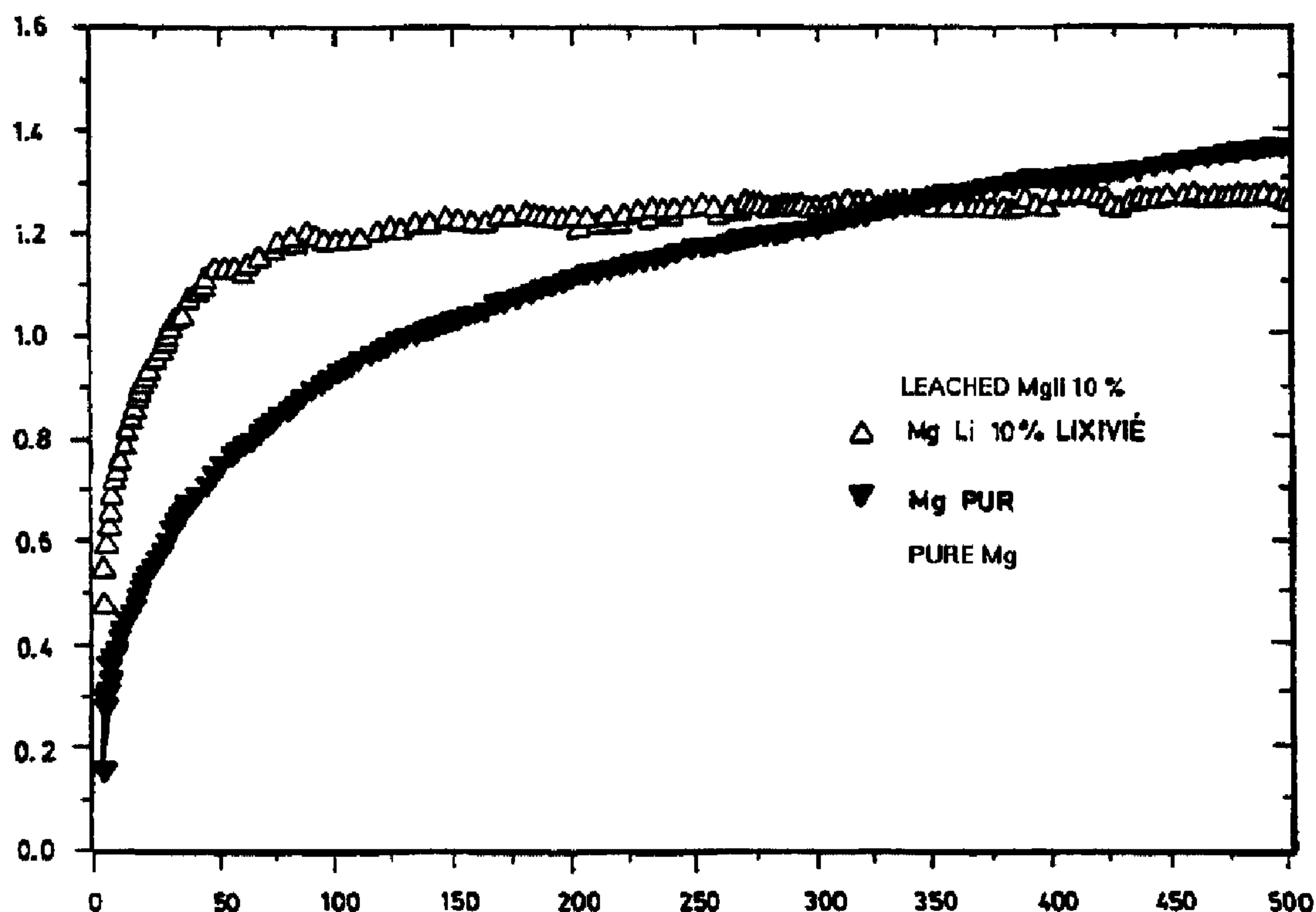
(13) C

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1998/01/21  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1998/07/30  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2007/03/27  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1999/04/26  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: CA 1998/000042  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1998/032885  
(30) Priorité/Priority: 1997/01/24 (US08/788,301)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C22B 3/04* (2006.01),  
*B01J 25/00* (2006.01), *B01J 32/00* (2006.01),  
*B01J 37/06* (2006.01), *B22F 1/00* (2006.01),  
*B22F 9/04* (2006.01), *B22F 9/16* (2006.01),  
*C01B 3/00* (2006.01), *C22C 1/08* (2006.01),  
*C22C 3/00* (2006.01), *H01M 4/38* (2006.01),  
*H01M 4/90* (2006.01), *H01M 4/92* (2006.01),  
*H01M 8/06* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:  
SCHULZ, ROBERT, CA;  
LALANDE, GUY, CA;  
HUOT, JACQUES, CA;  
DENIS, MARIE-CHANTAL, CA;  
...

(54) Titre : MATERIAUX NANOCRISTALLINS LIXIVIES, LEUR FABRICATION ET LEURS USAGES DANS LE SECTEUR ENERGETIQUE  
(54) Title: LEACHED NANOCRYSTALLINE MATERIALS, METHOD FOR MAKING THEM AND USES IN THE ENERGETIC SECTOR



(57) Abrégé/Abstract:

Des matériaux nanocristallins lixiviés ayant une grande surface spécifique sont particulièrement utiles pour stocker de l'hydrogène ou pour la fabrication d'électrodes pour la catalyse ou l'électrocatalyse, telles que celles utilisées dans les piles à combustible. Ces matériaux peuvent être fabriqués en préparant un matériau nanocristallin constitué d'un composite ou d'un alliage métastable d'au

(72) **Inventeurs(suite)/Inventors(continued):** LIANG, GUOXIAN, CA; VAN NESTE, ANDRE, CA; GUAY, DANIEL, CA; DODELET, JEAN-POL, CA

(73) **Propriétaires(suite)/Owners(continued):** HYDRO-QUEBEC, CA

(74) **Agent:** ROBIC

(57) **Abrégé(suite)/Abstract(continued):**

moins deux éléments chimiques distincts. Pour être nanocristallin, le matériau doit avoir une structure cristalline avec des cristaux de taille inférieure à 100 nm. Le matériau nanocristallin ainsi préparé est alors soumis à une lixiviation de façon à éliminer partiellement ou totalement au moins un des éléments du composite ou de l'alliage. Cette lixiviation donne au matériau résultant une structure poreuse et, de là, la grande surface spécifique requise.

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C22B 3/04, C22C 1/08, B22F 9/04, C22C 3/00, H01M 4/38, B01J 32/00</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/32885</b> (43) Date de publication internationale: 30 juillet 1998 (30.07.98)																																																																						
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CA98/00042 (22) Date de dépôt international: 21 janvier 1998 (21.01.98)		(81) Etats désignés: CA, JP, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).																																																																							
(30) Données relatives à la priorité: 08/788,301 24 janvier 1997 (24.01.97) US		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avec revendications modifiées et déclaration.</i>																																																																							
(71) Déposant: HYDRO-QUEBEC [CA/CA]; 75 boul. René-Lévesque Ouest, Montreal, Quebec H2Z 1A4 (CA).																																																																									
(72) Inventeurs: SCHULZ, Robert; 688 Bel Horizon, Ste-Julie, Quebec J0L 2S0 (CA). LALANDE, Guy; 4776 Bréboeuf, Montreal, Quebec H2J 3L3 (CA). HUOT, Jacques; 104 boul. des Haut-Bois, apt. 404, Ste-Julie, Québec J0L 2S0 (CA). DENIS, Marie-Chantal; 2325 West boul. de Maisonneuve, apt. 4, Montreal, Quebec H3H 1L6 (CA). LIANG, Guoxian; 2240 chemin Ste-Foy, apt. 108, Ste-Foy, Quebec G1V 1S5 (CA). VAN NESTE, André; 1127 Beaupré, Ste-Foy, Québec G1W 4B6 (CA). GUAY, Daniel; 329 Brixton, St-Lambert, Québec J4P 3A5 (CA). DODELET, Jean-Pol; 14, Charles de Longueuil, Ste-Julie, Québec J0L 2S0 (CA).																																																																									
(74) Mandataire: ROBIC; 55 St-Jacques, Montreal, Quebec H2Y 3X2 (CA).																																																																									
(54) Title: LEACHED NANOCRYSTALLINE MATERIALS, METHOD FOR MAKING THEM AND USES IN THE ENERGETIC SECTOR																																																																									
(54) Titre: MATERIAUX NANOCRISTALLINS LIXIVIES, LEUR FABRICATION ET LEURS USAGES DANS LE SECTEUR ENERGETIQUE																																																																									
(57) Abstract																																																																									
<p>The invention concerns leached nanocrystalline materials having a large specific surface area particularly useful for storing hydrogen or for making electrodes for catalysis or electrocatalysis, such as those used in fuel cells. These materials can be made by preparing a nanocrystalline material consisting of a metastable composite or alloy of at least two distinct chemical elements. To be nanocrystalline, the material should have a crystalline structure with crystals less than 100 nm. in size. The prepared nanocrystalline material is then subjected to a leaching so as to eliminate partly or totally at least one of the elements of the composite or alloy. This leaching gives the resulting material a porous structure and, hence the required large specific surface area.</p>																																																																									
<table border="1"> <caption>Approximate data points from the graph</caption> <thead> <tr> <th>Time (x-axis)</th> <th>LEACHED MgLi 10% (y-axis)</th> <th>Mg Li 10% LIXIVIÉ (y-axis)</th> <th>Mg PUR (y-axis)</th> <th>PURE Mg (y-axis)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0.5</td><td>0.5</td><td>0.15</td><td>0.3</td></tr> <tr><td>25</td><td>1.1</td><td>1.1</td><td>0.4</td><td>0.7</td></tr> <tr><td>50</td><td>1.2</td><td>1.2</td><td>0.6</td><td>0.9</td></tr> <tr><td>75</td><td>1.25</td><td>1.25</td><td>0.8</td><td>1.1</td></tr> <tr><td>100</td><td>1.28</td><td>1.28</td><td>1.0</td><td>1.2</td></tr> <tr><td>150</td><td>1.32</td><td>1.32</td><td>1.2</td><td>1.3</td></tr> <tr><td>200</td><td>1.35</td><td>1.35</td><td>1.3</td><td>1.35</td></tr> <tr><td>250</td><td>1.38</td><td>1.38</td><td>1.4</td><td>1.4</td></tr> <tr><td>300</td><td>1.4</td><td>1.4</td><td>1.45</td><td>1.45</td></tr> <tr><td>350</td><td>1.42</td><td>1.42</td><td>1.5</td><td>1.5</td></tr> <tr><td>400</td><td>1.44</td><td>1.44</td><td>1.55</td><td>1.55</td></tr> <tr><td>450</td><td>1.46</td><td>1.46</td><td>1.6</td><td>1.6</td></tr> <tr><td>500</td><td>1.48</td><td>1.48</td><td>1.65</td><td>1.65</td></tr> </tbody> </table>				Time (x-axis)	LEACHED MgLi 10% (y-axis)	Mg Li 10% LIXIVIÉ (y-axis)	Mg PUR (y-axis)	PURE Mg (y-axis)	0	0.5	0.5	0.15	0.3	25	1.1	1.1	0.4	0.7	50	1.2	1.2	0.6	0.9	75	1.25	1.25	0.8	1.1	100	1.28	1.28	1.0	1.2	150	1.32	1.32	1.2	1.3	200	1.35	1.35	1.3	1.35	250	1.38	1.38	1.4	1.4	300	1.4	1.4	1.45	1.45	350	1.42	1.42	1.5	1.5	400	1.44	1.44	1.55	1.55	450	1.46	1.46	1.6	1.6	500	1.48	1.48	1.65	1.65
Time (x-axis)	LEACHED MgLi 10% (y-axis)	Mg Li 10% LIXIVIÉ (y-axis)	Mg PUR (y-axis)	PURE Mg (y-axis)																																																																					
0	0.5	0.5	0.15	0.3																																																																					
25	1.1	1.1	0.4	0.7																																																																					
50	1.2	1.2	0.6	0.9																																																																					
75	1.25	1.25	0.8	1.1																																																																					
100	1.28	1.28	1.0	1.2																																																																					
150	1.32	1.32	1.2	1.3																																																																					
200	1.35	1.35	1.3	1.35																																																																					
250	1.38	1.38	1.4	1.4																																																																					
300	1.4	1.4	1.45	1.45																																																																					
350	1.42	1.42	1.5	1.5																																																																					
400	1.44	1.44	1.55	1.55																																																																					
450	1.46	1.46	1.6	1.6																																																																					
500	1.48	1.48	1.65	1.65																																																																					

## (57) Abrégé

Des matériaux nanocristallins lixiviés ayant une grande surface spécifique sont particulièrement utiles pour stocker de l'hydrogène ou pour la fabrication d'électrodes pour la catalyse ou l'électrocatalyse, telles que celles utilisées dans les piles à combustible. Ces matériaux peuvent être fabriqués en préparant un matériau nanocristallin constitué d'un composite ou d'un alliage métastable d'au moins deux éléments chimiques distincts. Pour être nanocristallin, le matériau doit avoir une structure cristalline avec des cristaux de taille inférieure à 100 nm. Le matériau nanocristallin ainsi préparé est alors soumis à une lixiviation de façon à éliminer partiellement ou totalement au moins un des éléments du composite ou de l'alliage. Cette lixiviation donne au matériau résultant une structure poreuse et, de là, la grande surface spécifique requise.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**MATERIAUX NANOCRISTALLINS LIXIVIES, LEUR FABRICATION ET**  
**LEURS USAGES DANS LE SECTEUR ENERGETIQUE**

**Domaine Technique de l'invention**

La présente invention a pour objet de nouveaux matériaux nanocristallins présentant une grande surface spécifique.

Elle a également pour objet un procédé de fabrication de ces nouveaux matériaux, incluant une préparation d'un composite ou alliage de structure nanocristalline suivie par une lixiviation de ce composite ou alliage.

10 L'invention a aussi pour objet l'usage desdits nouveaux matériaux nanocristallins à grande surface spécifique dans le secteur énergétique, et plus précisément pour le stockage de l'hydrogène et/ou la fabrication d'électrodes pour la catalyse ou d'électrocatalyse, telles que celles utilisées dans les piles à combustible ou pour la production d'hydrogène.

L'invention a enfin pour objet certains composites ou alliages de structure nanocristalline utilisables comme produits intermédiaires pour la mise en oeuvre dudit procédé.

20 Dans la description qui suit, le terme "nanocristallin" est utilisée pour désigner un matériau constitué de cristallites dont la taille des grains est inférieure à 100 nm.

**Arrière plan Technologique**

Il est connu de fabriquer des composites ou alliages de structure nanocristalline par broyage mécanique intense, par cristallisation d'un matériau amorphe précurseur obtenu par trempe rapide, ou par condensation en phase vapeur. A titre d'exemples de fabrication par broyage mécanique intense, on peut se référer à la demande de brevet internationale publiée sous le n° WO-A-96/23906 ou à la demande de brevet européen publiée sous le n° EP-A-671.357.

30 Si les matériaux nanocristallins ainsi obtenus par broyage mécanique ont des avantages, ils ont habituellement des surfaces spécifiques inférieures à 1 m<sup>2</sup>/g, ce qui les rend inutilisables pour certaines applications où

une grande surface spécifique est requise, comme c'est le cas par exemple pour obtenir un bon effet de catalyse ou d'électrocatalyse.

Il est également connu que l'on peut obtenir des matériaux ayant une grande surface spécifique en procédant une lixiviation d'alliages traditionnels contenant dans leur structure un élément chimique lixiviable. Ainsi, il est connu que la lixiviation d'un alliage de NiAl permet d'obtenir du nickel de Raney de grande surface spécifique. Toutefois, pour des raisons thermodynamiques, cette technologie est limitée à un nombre restreint de composés, de structure et de composition très spécifiques.

10 Le document Chen Y. et al, "Production of rutile from ilmenite by room temperature ball-milling - induced sulphurisation reaction", Journal of Alloys and Compounds, 245 (1996), p.54-58, décrit un procédé où le minéral d'ilménite  $FeTiO_3$  est mélangé avec une poudre de soufre, soumis à un broyage mécanique intense dans un creuset, traité thermiquement puis lixivié dans une solution acide afin d'éliminer le  $Fe_9S_{10}$  qui se forme lors du traitement thermique et obtenir du rutile  $TiO_2$ . Dans le procédé de ce document, la taille des cristaux, qui est de 20 nm après broyage, croît lors du traitement thermique intermédiaire. Cependant, la taille des cristaux après traitement thermique, c'est-à-dire avant lixiviation, n'est pas divulguée.

20 Pour des traitements thermiques à température moins élevées comme par exemple 400°C, il apparaît dans ce document que le caractère métastable du matériau ( $FeS_2$ ) peut être conservé.

### Résumé de l'invention

Dans le cadre de la présente invention, il a été découvert que les deux technologies ci-dessus mentionnées peuvent être combinées avec succès. Plus précisément, il a été découvert qu'en préparant des matériaux nanocristallins à base de composites ou d'alliages métastables et en faisant subir à ceux-ci une lixiviation en phase liquide ou gazeuse, il est possible de préparer de nouveaux matériaux nanocristallins métastables qui présentent une très grande surface spécifique les rendant très utiles et efficaces, notamment dans le secteur énergétique.

L'invention telle que décrite de façon large ci-après a donc pour premier objet un procédé de fabrication de matériaux nanocristallins ayant une grande surface spécifique, caractérisé en ce que:

- dans une première étape, on prépare un matériau nanocristallin constitué d'un composite ou alliage métastable d'au moins deux éléments chimiques distincts, ce matériau ayant une structure cristalline avec des cristaux de taille inférieure à 100 nm; et
- dans une seconde étape, on soumet le matériau nanocristallin ainsi préparé à une lixiviation de façon à éliminer partiellement ou totalement au moins un des éléments du composite ou de l'alliage, cette lixiviation donnant au matériau résultant une structure poreuse et, de là, une grande surface spécifique.

L'invention telle que décrite a pour second objet les matériaux nanocristallins obtenus par ce procédé. Ces matériaux ont une structure cristalline avec des cristaux d'une taille inférieure à 100 nm. Ils ont aussi une surface spécifique supérieure ou égale à  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ , et, de préférence; supérieure ou égale à  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ .

L'invention telle que décrite a pour troisième objet certains usages des nouveaux matériaux nanocristallins ainsi fabriqués dans le secteur énergétique.

Lorsque les matériaux en question comprennent au moins une phase ou un élément chimique connus pour absorber de façon réversible l'hydrogène, ils sont utilisables pour le stockage de l'hydrogène. Leur grande surface spécifique améliore de façon sensible tout cinétique d'absorption/désorption.

Lorsque les matériaux en question comprennent au moins une phase ou un élément chimique utilisables comme catalyseurs ou électrocatalyseurs, ces matériaux sont utilisables pour la fabrication d'électrodes. Leur grande surface spécifique améliore de façon substantielle leur efficacité.

L'invention telle que revendiquée est toutefois restreinte à un procédé de fabrication d'un matériau nanocristallin ayant une grande surface spécifique, du type dans lequel:

- dans une première étape, on prépare un matériau nanocristallin constitué d'un composite ou alliage d'au moins deux composés ou éléments chimiques distincts, le matériau ainsi préparé ayant une structure nanocristalline avec des cristaux de taille inférieure à 100 nm; et
  - dans une seconde étape, on soumet ledit matériau nanocristallin à une lixiviation de façon à éliminer partiellement ou totalement au moins un desdits éléments ou composés du composite ou de l'alliage, cette lixiviation donnant au matériau résultant une structure avec une grande surface spécifique, caractérisé en ce que le composite ou alliage préparé à la première étape est de type métastable et en ce que les composés ou éléments chimiques distincts qui le composent incluent au moins un élément métallique et au moins un élément non métallique choisi dans le groupe constitué par H, C, N, O, F, Cl, P et S.
- 10

L'invention telle que revendiquée couvre aussi les matériaux nanocristallins obtenus par ce procédé spécifique et leurs usages.

L'invention et ses divers avantages seront mieux compris à la lecture de la description détaillée et non limitative qui suit, et des exemples pratiques de réalisation annexés.

#### Description détaillée de l'invention

20 Tel que précédemment expliqué, le procédé selon l'invention comprend deux étapes.

La première consiste à préparer un composite ou alliage métastable de plusieurs éléments chimiques distincts, dont la structure est nanocristalline et les cristaux sont de taille inférieure à 100 nm. Cette première étape consiste donc à préparer, par une technique "hors d'équilibre", un alliage nanocristallin ou un nanocomposite ayant une micro structure à l'échelle nanométrique.

D'un point de vue pratique, la préparation de cet alliage ou composite peut être effectuée de diverses façons.

Ainsi, le matériau nanocristallin peut être préparé par broyage mécanique intense. Si les éléments sont fortement solubles l'un dans l'autre, on obtiendra une solution solide ou un alliage nanocristallin. Si les éléments ont une chaleur de mélange positif et donc une faible solubilité l'un dans l'autre, on obtiendra un nanocomposite dont les éléments chimiques seront finement imbriqués l'un dans l'autre.

Cette technique de fabrication par broyage mécanique intense est connue et fait l'objet de plusieurs demandes de brevets dont la Demanderesse est copropriétaire. A ce sujet, on peut se référer à la demande internationale 10 ainsi qu'à la demande européenne auxquelles il a été fait référence dans la préambule du mémoire descriptif.

Lorsque un matériau nanocristallin est ainsi produit, il se présente sous la forme d'une poudre. La préparation de cette poudre peut s'effectuer en une seule étape ou en deux étapes. Dans ce dernier cas, le matériau nanocristallin peut être préparé en soumettant à un premier broyage mécanique intense le ou les éléments non lixiviables choisis jusqu'à l'obtention d'une poudre nanocristalline. On ajoute alors l'élément à lixivier à la poudre ainsi obtenue et on soumet le tout à un second broyage mécanique intense.

Le matériau nanocristallin peut également être préparé par trempe 20 rapide (solidification depuis un état liquide), suivie, si nécessaire, d'un traitement thermique du matériau précurseur obtenu si celui-ci n'est pas cristallin.

Le matériau nanocristallin peut aussi être préparé par condensation en phase vapeur. Cette condensation peut être effectuée suite à une évaporation dans un gaz inerte, en vue de former des agglomérats qui se déposent. Elle peut aussi être effectuée sous vide par pulvérisation cathodique suivie d'une condensation de la vapeur produite sur un substrat. Dans tous les cas, la seule exigence est que le produit ainsi obtenu ait une structure nanocristalline.

La deuxième étape du procédé selon l'invention consiste à lixivier 30 au moins un des éléments chimiques du matériau nanocristallin précédemment produit, en vue de l'éliminer et donner au matériau résultant une structure

poreuse et, de là, une plus grande surface spécifique. A ce sujet, on comprendra que la taille la plus fine des pores ou aspérités ainsi obtenues est de l'ordre de quelques nanomètres, puisque la structure du matériau nanocristallin sujette à la lixiviation est elle-même nanocristalline. D'un point de vue pratique, cette lixiviation peut être effectuée de diverses manières: en phase liquide, en phase gazeuse ou par polarisation anodique. Elle peut aussi être partielle ou entière, en fonction des besoins.

Selon l'invention l'élément à lixivier est choisi dans le groupe constitué par H, C, N, O, F, Cl, P et S. La lixiviation de cet élément est effectuée 10 par traitement thermique ou pyrolyse en présence ou non d'un gaz capable de réagir avec ledit élément pour former un autre gaz et éliminer celui-ci, ou encore par réaction avec une phase liquide ou gazeuse. Ainsi, lorsque l'élément à lixivier est du carbone, un traitement thermique à l'air ambiant permettra à celui-ci d'être lixié sous la forme d'un dioxyde de carbone alors qu'un traitement sous hydrogène pourra conduire à la formation de méthane.

Plutôt qu'un des éléments ci-dessus mentionnés, la lixiviation en phase gazeuse peut être effectuée en utilisant, comme élément additionnel, un composé organométallique.

Il est aussi possible d'utiliser une combinaison des éléments ci-20 haut mentionnés.

La présente invention permet d'obtenir de façon simple, flexible à grande échelle des matériaux nanocristallins ayant une grande surface spécifique, ce qui les rend particulièrement utiles pour la catalyse, l'électrocatalyse et la production et le stockage d'énergie (piles à combustible, stockage de l'hydrogène, etc...).

Ainsi, l'invention peut être utilisée pour la fabrication d'électrodes pour la catalyse et l'électrocatalyse, comme par exemple, les électrodes utilisées dans les électrocatalyseurs pour la production d'hydrogène, la production du chlorate de sodium ou les électrodes utilisées dans les piles à 30 combustible.

L'invention peut également servir à la fabrication de matériaux absorbants et/ou adsorbants, qui nécessitent de grandes surfaces spécifiques, pour être efficaces. Ce peut être par exemple, des hydrures métalliques ou des matériaux de stockage de l'hydrogène, des matériaux poreux, mésoporeux, des tamis moléculaires ou des membranes pour la filtration.

Lorsque le matériau nanocristallin selon l'invention est destiné à être utilisé pour la catalyse, il est de préférence obtenu par lixiviation d'un matériau nanocristallin se présentant sous la forme d'un composite ou d'un alliage de type

10

A-X-Y

dans laquelle:

- A est Pt, Ru ou un composé de Pt ou de Ru;
- X est au moins un élément choisis dans le groupe constitué par Ru, Ge, Si, W, Sn, Ga, As, Sb, Mo, Ti, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, V, Pd, Ag, In, Os, Ir, Au, Pb, C, Cd, N, P, Bi, Nb et Zr; et
- Y est au moins un élément choisi dans le groupe constitué par H, C, N, O, F, Cl, P et S; ou
- Y est une combinaison des divers éléments Y ci-dessus énumérés avec au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Al, Mg, Zn, Li, Na, K, Ca, Ti, Zr, Mo, U et leurs oxydes.

On comprendra que, dans la formule qui précède, Y est l'élément lixiviable.

Lorsque le matériau nanocristallin selon l'invention est destiné à être utilisé pour le stockage de l'hydrogène, il est de préférence obtenu par lixiviation d'un matériau nanocristallin de formule:

A'-X'-Y'

dans laquelle:

- A' est Mg, Be ou un composé de Mg ou Be;
- X' est au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Li, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, O, Si, B et F; et

- Y' est au moins un élément choisi dans le groupe constitué par H, C, N, O, F, Cl, P et S, ou est un composé organométallique dans lequel l'élément métallique est un des métaux énumérés dans la définition du X' ou un métal choisi dans le groupe constitué par Ru, Rh, Pd, Ir et Pt, et la partie organique est lixiviable (ce composé organométallique peut être, par exemple, une phthalocyanine); ou
- Y' est une combinaison des éléments Y' ci-dessus énumérés avec est au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Al, Mg, Zn, Li, Na, K, Ca, Ti, Zr, Mo et leurs oxydes.

10                   Là encore, on comprendra que Y' est le matériau lixiviable.

D'un point de vue pratique, la quantité d'éléments à lixivier combinée aux autres éléments du composite ou de l'alliage ainsi préparée peut être extrêmement variable. Cette quantité est de préférence choisie de façon à ce que le pourcentage atomique du ou des éléments à lixivier dans le composite ou l'alliage soit supérieure à 2% et inférieur à 95%. On préférera toutefois minimiser la quantité d'éléments à lixivier.

Des exemples d'applications de l'invention pour le stockage de l'hydrogène et la fabrication d'électrodes pour piles à combustibles vont maintenant être donnés en se référant aux figures annexées.

20

#### Brève description des figures

La figure 1 représente des courbes de polarisation où les catalyseurs recouvrant l'anode sont du Pt obtenu par lixiviation d'un composite nanocristallin de structure  $(PtCl_2)_{0.2} (Al_4C_3)_{0.8}$  et le catalyseur de marque E-TEK®, en présence et en absence de monoxyde de carbone;

la figure 2 représente les courbes d'absorption d'hydrogène en fonction du temps (exprimé en seconde) pour un alliage nanocristallin de formule  $Mg_2Ni$  et un alliage nanocristallin de même formule contenant en plus une petite quantité de C dont une partie a été lixiée;

30

les figures 3a et 3b sont des photographies de particules nanocristallines de formule MgLi 10% en poids, respectivement avant et après lixiviation du Li;

la figure 4 représente les courbes d'absorption d'hydrogène en fonction du temps (exprimé en seconde) pour du Mg nanocristallin pur et pour du Mg nanocristallin obtenu par lixiviation d'un composite noncristallin de formule MgLi 10%.

### Applications aux piles à combustible

#### Exemple 1

Un mélange de 2,21 g d'une poudre de  $\text{PtCl}_2$  et d'E 4,79 g d'une 10 poudre d' $\text{Al}_4\text{C}_3$  correspondant à une composition moyenne  $(\text{PtCl}_2)_{0.2}(\text{Al}_4\text{C}_3)_{0.8}$  a été broyée sous argon pendant 40 h dans un creuset de WC avec 3 billes de WC dans un broyeur de marque SPEX 8000<sup>®</sup>. Les billes pesaient environ 30g et le rapport en poids des billes sur le poids total des poudres (7 g) était de 4:1.

Le compose nanocristallin ainsi obtenu a alors été déposé très lentement et doucement dans un becher d'eau sous atmosphère inerte. On a ensuite rajouté NaOH en agitant mécaniquement le mélange jusqu'à une concentration de 1 M (cet ajout lent est nécessaire car  $\text{Al}_4\text{C}_3$  réagit de façon axothermique avec l'eau et forme avec celle-ci des hydrocarbures susceptibles 20 d'inflammation ou d'explosion).

On a alors filtré, rincé puis séché le produit lixivié ainsi obtenu.

La produit a alors été appliqué comme catalyseur sur l'anode d'une pile à combustible à raison de 4 mg/cm<sup>2</sup>. La cathode de cette pile était faite d'ELAT<sup>®</sup> (0.37 mg Pt/cm<sup>2</sup> et 0.6 mg NAFION<sup>®</sup>/cm<sup>2</sup>).

Des essais de polarisation ont été effectués dans les conditions d'opération suivantes:

T cellule:	80°C
T eau/anode:	110°C
T eau/cathode:	110°C
30 pression H <sub>2</sub> :	30 psi
pression O <sub>2</sub> :	60 psi

A titre de comparaison, des essais similaires ont été effectués en présence de 110 ppm de CO, et des essais comparatifs avec et sans CO ont été effectués avec un catalyseur de type PtRuOx (E-TEN®). Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 1.

### Application au stockage de l'hydrogène

#### Exemple 2

##### Partie (a) - essais comparatifs

10

Dans un creuset en acier de 55 ml d'un broyeur de marque SPEX 8000®, on a placé deux billes d'acier de 1/2 pouce de diamètre et une bille d'acier de 9/16 pouce de diamètre. Le poids total des billes était de 28,680 g. Un mélange de stoechiométrie 2Mg + Ni d'un poids total de 3,158 g a été chargé dans le creuset. Le tout a été mis sous argon et scellé. La charge a alors été broyée durant 150 heures. La formation d'un alliage intermétallique nanocristallin Mg<sub>2</sub>Ni a été confirmé par diffraction X.

La cinétique d'absorption d'hydrogène a alors été mesurée avec un système de titration d'hydrogène. La figure 2 montre la courbe d'absorption à 20 300°C sous une pression de 200 psi, après un cycle d'absorption/désorption.

##### Partie (b) - essais selon l'invention

En utilisant les mêmes matériaux que dans la partie (a) et le même mélange avec en plus 5% en poids de graphite, on a procédé à la préparation d'un alliage nanocristallin. Dans ce cas, le broyage a été effectué à chaud (200°C) durant 8 heures.

La figure 2 montre la vitesse d'absorption de cette poudre à 300°C sous une pression 200 psi après un cycle d'absorption/désorption. On constate 30 que la cinétique d'absorption est très supérieure à celle obtenue à la partie (a) et ce bien que le broyage a été plus court (mais à chaud).

Ceci peut s'expliquer de la façon suivante: après broyage, la proportion de carbone mesurée était de 5,2% en poids. Après quelques cycles d'absorption/ désorption d'hydrogène, la proportion de carbone est descendue à 3,7% poids. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que, au cours des, cycles successifs d'absorption/désorption à chaud, une partie du carbone présent a été lixivié possiblement sous forme de méthane CH<sub>4</sub>, ceci augmentant "naturellement" la surface spécifique de l'alliage et, de là, son efficacité (la figure 2 est tout à fait illustrative de cette augmentation de cinétique d'absorption).

10

### Exemple 3

En procédant comme dans l'exemple 2, on a préparé un matériau nanocristallin de composition MgLi 10% en poids. Pour ce faire, on a utilisé comme produit de départ 3,3 g de Mg et 0,331 g de Li.

La charge a été broyée durant 50 heures. La poudre obtenue a été lixiviee dans de l'eau distillée sous agitation magnétique puis ultrasonique.

La surface spécifique de la poudre ainsi obtenue avant et après lixiviation ont été mesurées. Les surfaces spécifiques ainsi mesurées étaient les suivantes:

avant lixiviation: 1,1118 m<sup>2</sup>/g

après lixiviation: 11,4688 m<sup>2</sup>/g

La morphologie des particules avant et après lixiviation est présentée sur les figures 3a et 3b. Comme on le voit, la lixiviation augmente substantiellement la surface spécifique et, comme il a été démontré à l'exemple 2, l'efficacité du matériau pour le stockage de l'hydrogène.

La figure 4 montre la vitesse d'absorption de la poudre nanocristalline ainsi obtenue après lixiviation (courbe Δ). Pour fins de comparaison, les résultats obtenus avec de la poudre de Mg nanocristallin pur

30

sont également donnés (courbe ▼). Ces essais ont été effectués à 400°C sous une pression de 36 bars. Comme on peut le voir, la cinétique d'absorption de la poudre de Mg lixiviée est très supérieure à celle de la poudre de Mg non lixiviée.

**REVENDICATIONS**

1. Procédé de fabrication d'un matériau nanocristallin ayant une grande surface spécifique, du type dans lequel:

– dans une première étape, on prépare un matériau nanocristallin constitué d'un composite ou alliage d'au moins deux composés ou éléments chimiques distincts, le matériau ainsi préparé ayant une structure nanocristalline avec des cristaux de taille inférieure à 100 nm; et

– dans une seconde étape, on soumet ledit matériau nanocristallin à une

10 lixiviation de façon à éliminer partiellement ou totalement au moins un desdits éléments ou composés du composite ou de l'alliage, cette lixiviation donnant au matériau résultant une structure avec une grande surface spécifique, caractérisé en ce que la composite ou alliage préparé à la première étape est de type métastable et en ce que les composés ou éléments chimiques distincts qui le composent incluent au moins un élément métallique et au moins un élément non métallique choisi dans le groupe constitué par H, C, N, O, F, Cl, P et S.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que:

– la ou les éléments lixivés dans la seconde étape incluent la ou lesdits

20 éléments non métalliques H, C, N, O, F, Cl, P et S; et

– la lixiviation de ce ou ces éléments est effectuée par traitement thermique ou pyrolyse ou par réaction avec une phase liquide ou gazeuse.

3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que:

– le ou les éléments lixivés dans la seconde étape sont choisis dans les groupes constitués par, d'une part, Mg, Li, Na, K, Ca, Ti, Zr, Mo et Zn et, d'autre part, les éléments non métalliques H, C, N, O, F, Cl, P et S; et

– la lixiviation de ce ou ces éléments est effectuée par traitement thermique ou pyrolyse, par réaction avec une phase liquide ou gazeuse ou par une

combinaison de traitement thermique ou pyrolyse et réaction avec une phase liquide ou gazeuse.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que:

- dans la première étape, le matériau nanocristallin fabriqué, est constitué d'un alliage ou d'un composite incorporant un composé organométallique comprenant un métal et une partie organique, et
- dans la deuxième étape, on lixivie la partie organique du matériau par traitement thermique ou pyrolyse ou par réaction avec une phase liquide ou gazeuse.

10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que:

- dans la première étape, la matériau nanocristallin est préparé sous forme de poudre par broyage mécanique intense.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que:

- dans la première étape, le matériau nanocristallin est préparé en soumettant à un premier broyage mécanique intense le ou les composés ou éléments du matériau jusqu'à l'obtention d'une poudre nanocristalline, en ajoutant le ou les composés ou éléments à lixivier à la poudre ainsi obtenue et en soumettant la tout a un second broyage mécanique intense:

20 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que:

- dans la première étape, le matériau nanocristallin est préparé par trempe rapide.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que:

- dans la première étape, le matériau nanocristallin est préparé par condensation en phase vapeur.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que:

– dans la première étape, la quantité d'élément ou composé à lixivier combine au(x) autre(s) élément(s) ou composé(s) du composite ou de l'alliage est choisie de façon à ce que le pourcentage atomique dudit élément ou composé à lixivier dans ledit composite ou alliage soit compris entre 2 et 95%.

10. Matériau nanocristallin à grande surface spécifique, caractérisé en ce qu'il a une structure cristalline avec des cristaux de taille inférieure à 800 nm et une surface spécifique supérieure ou égale à  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ , et 10 en ce qu'il est fabriqué par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11. Usage pour le stockage de l'hydrogène d'un matériau nanocristallin selon la revendication 10, comprenant au moins un élément ou composé chimique connu pour absorber de façon réversible l'hydrogène.

12. Usage comme catalyseur ou électrocatalyseur d'un matériau nanocristallin selon la revendication 10, comprenant au moins un élément ou composé chimique connu comme étant utilisable comme catalyseur ou électrocatalyseur.

1 / 10

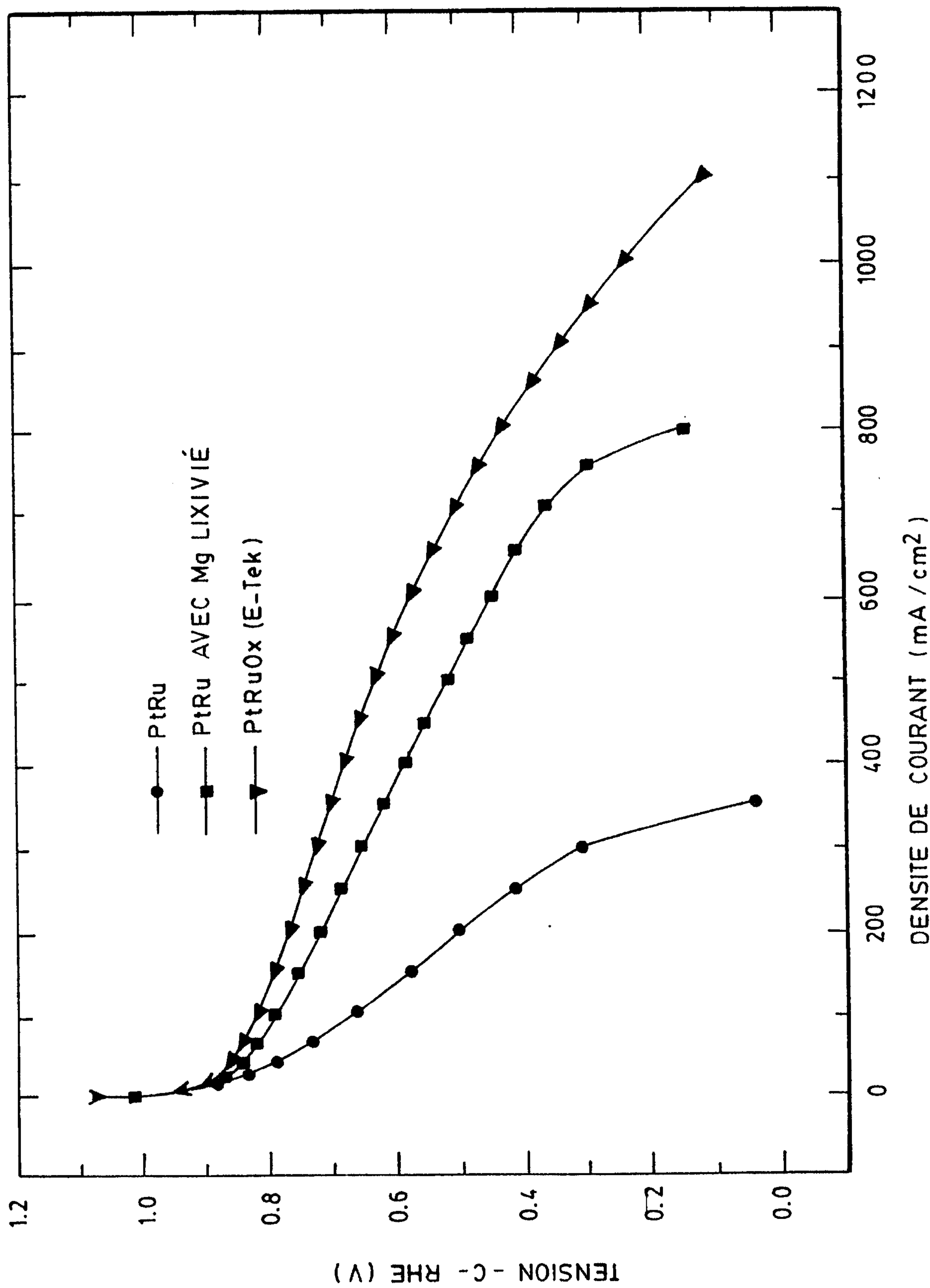


FIG. 1

2 / 10

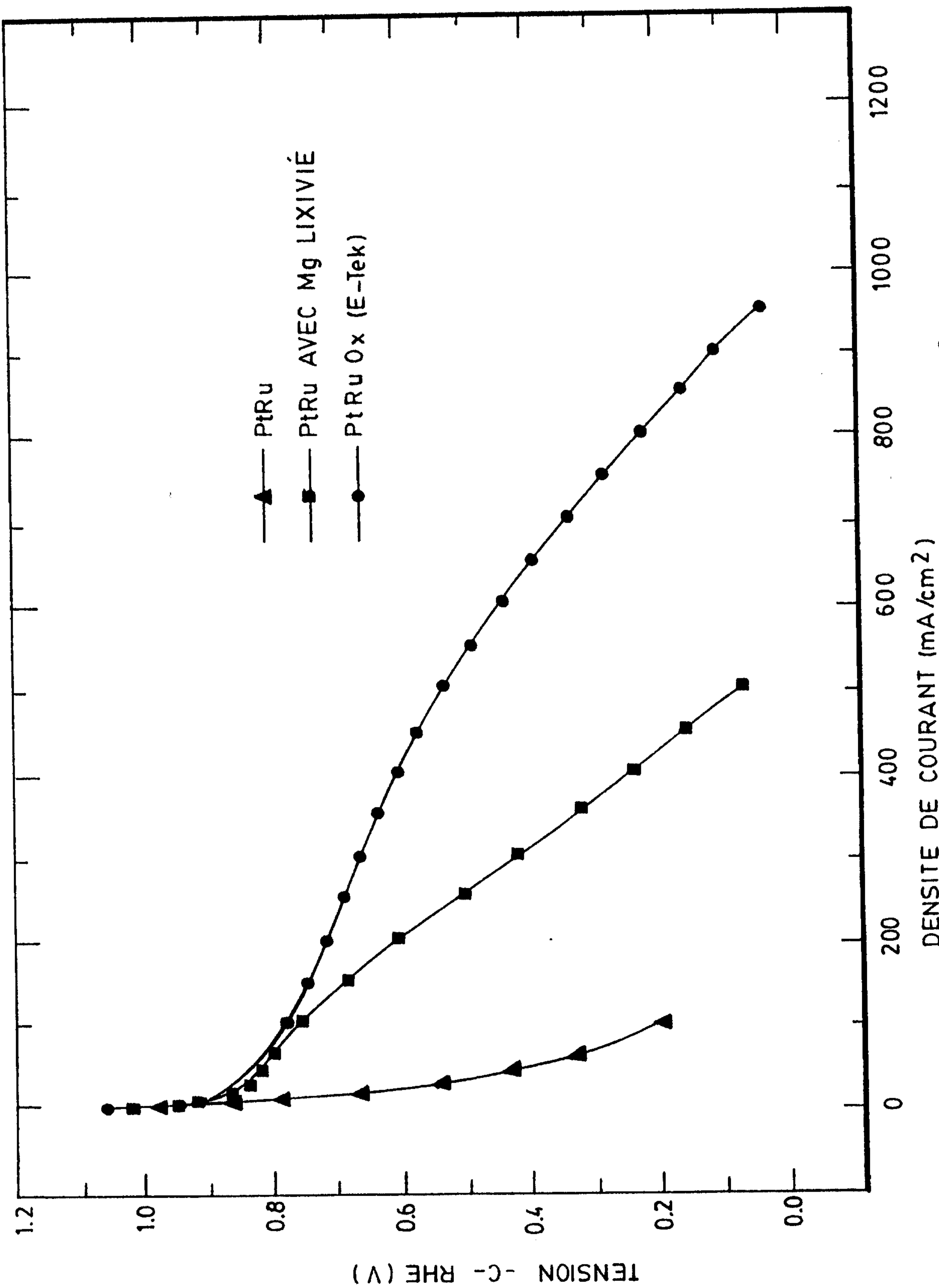


FIG. 2

3 / 10

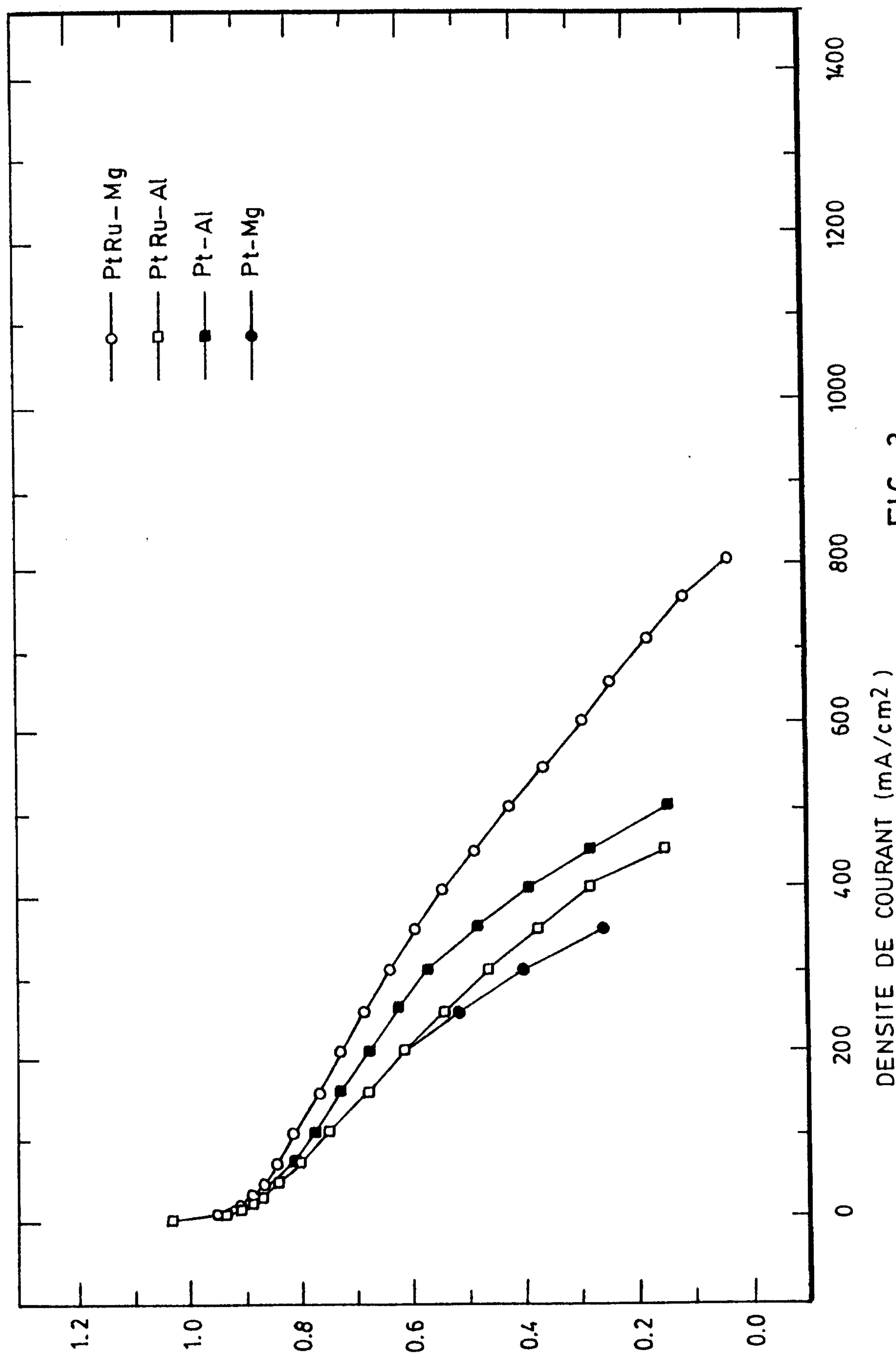


FIG. 3

4 / 10

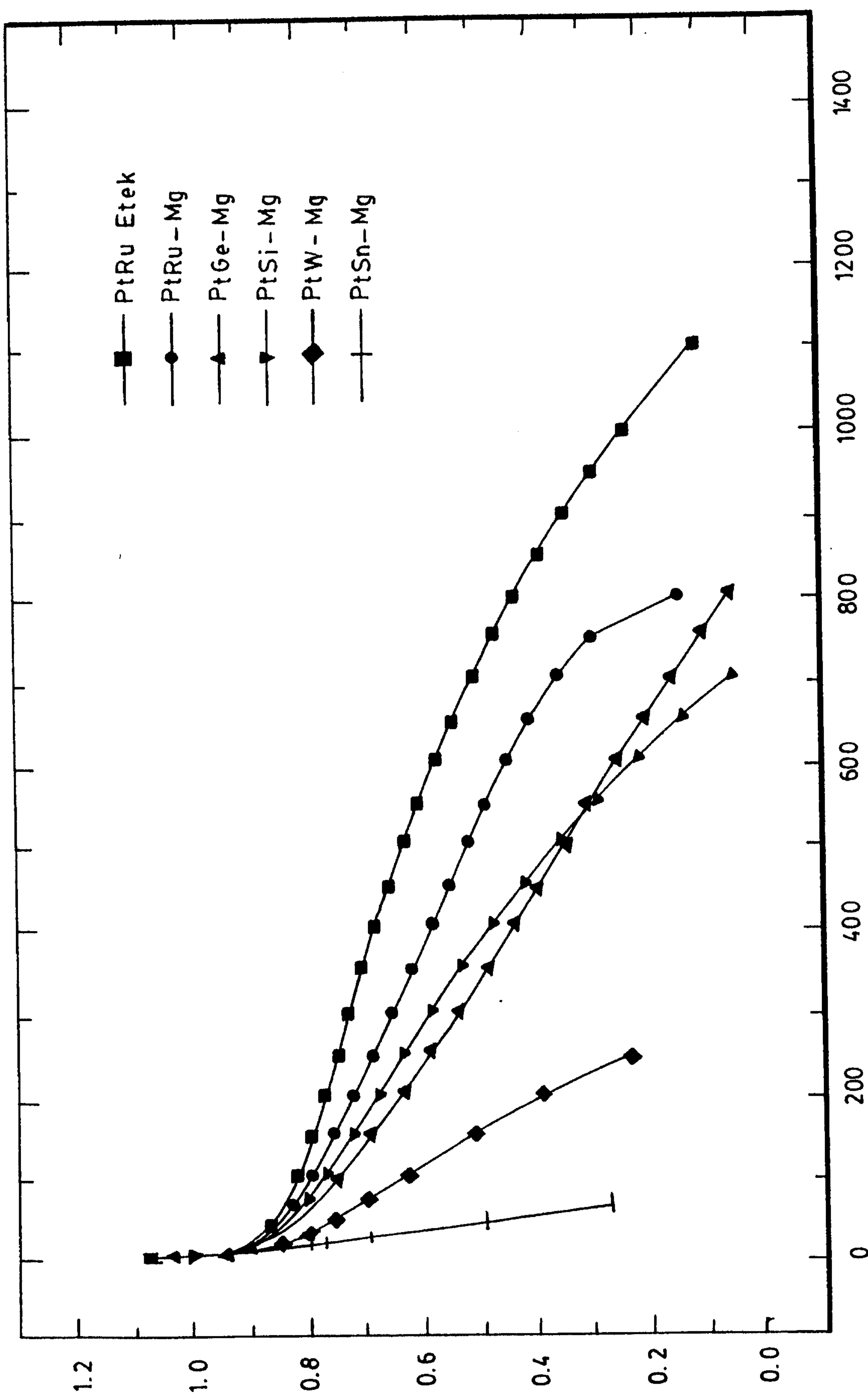


FIG. 4

DENSITE DE COURANT (mA/cm<sup>2</sup>)

5 / 10

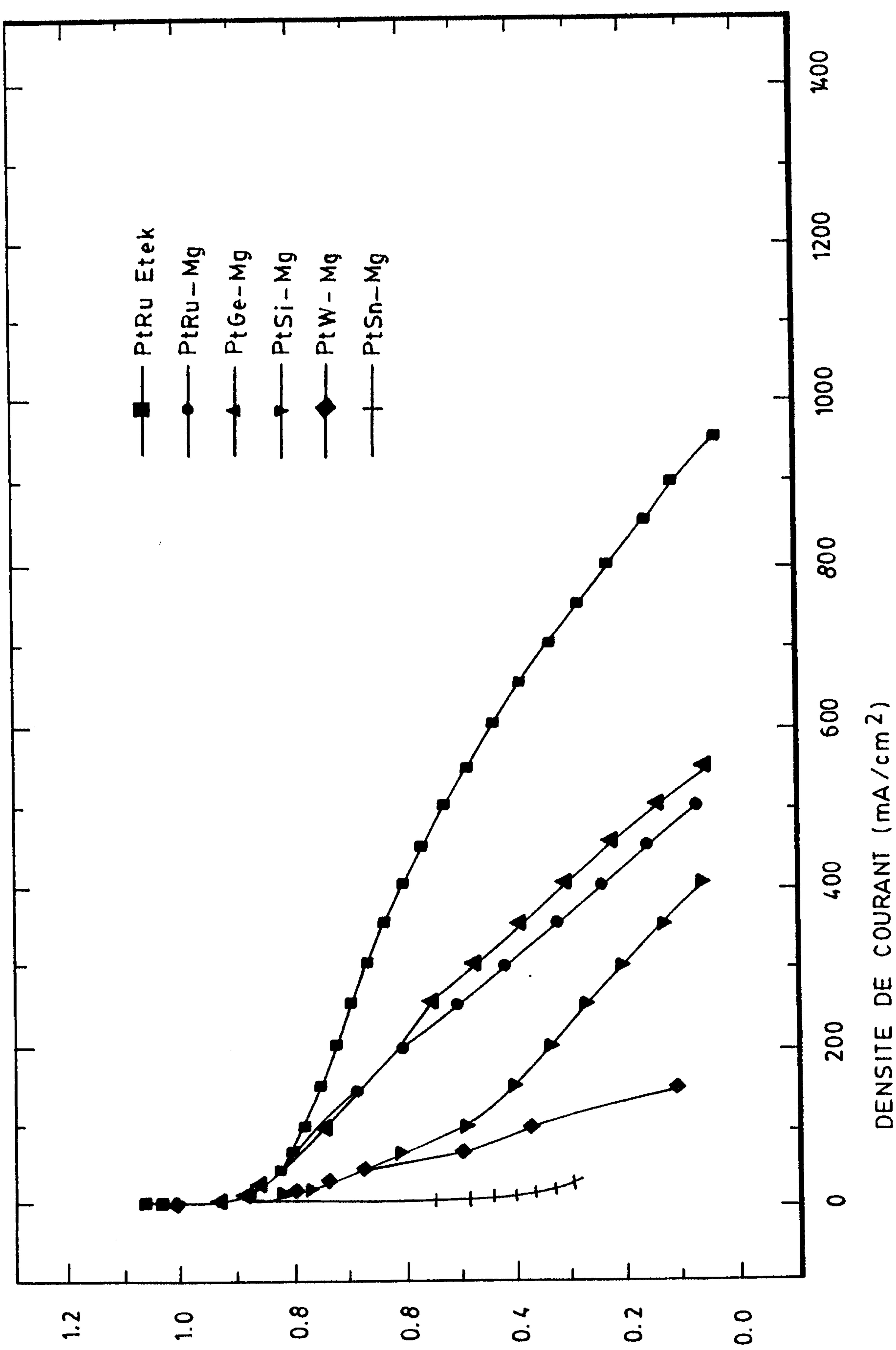
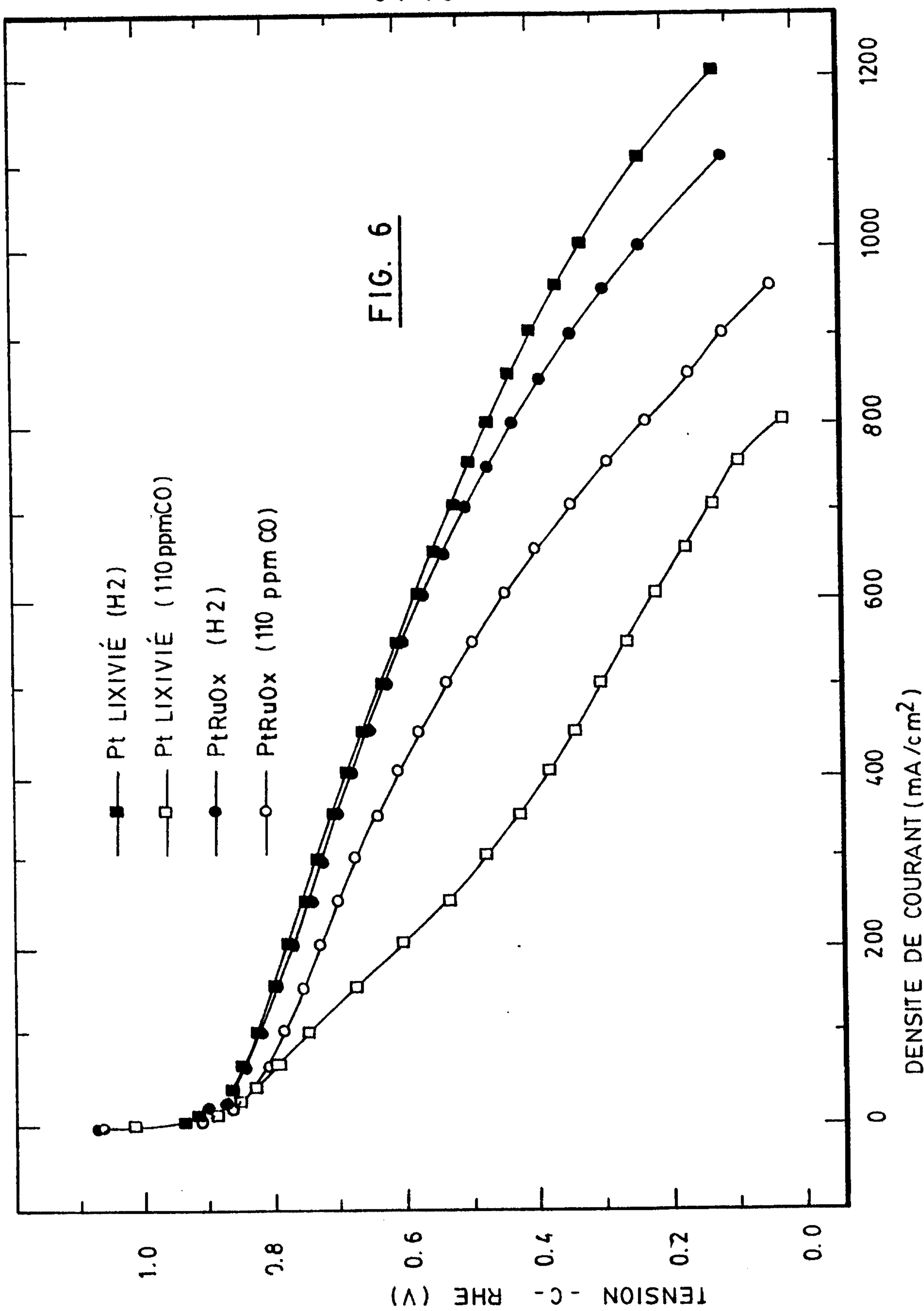


FIG. 5

6 / 10

FIG. 6



7 / 10

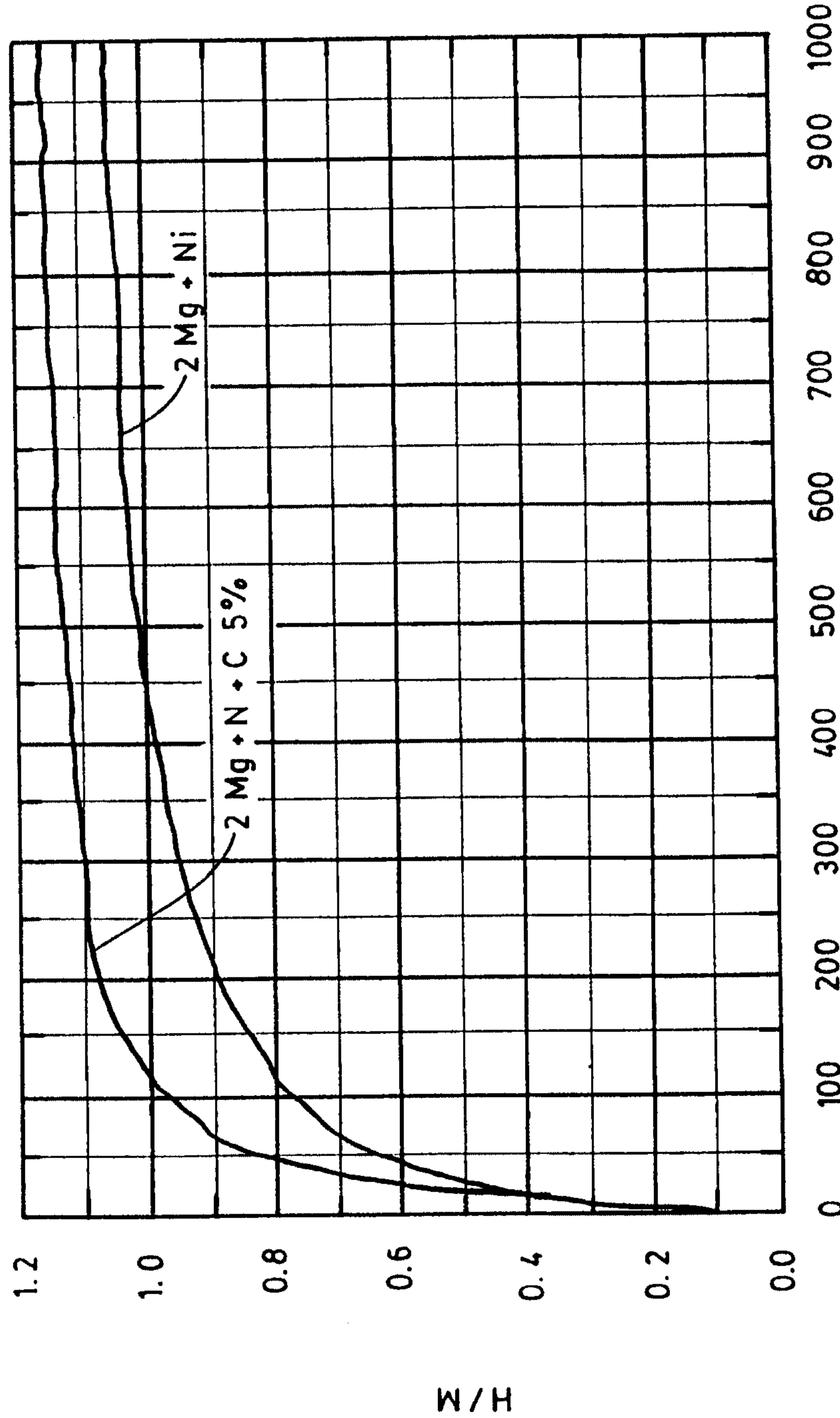


FIG. 7

8 / 10

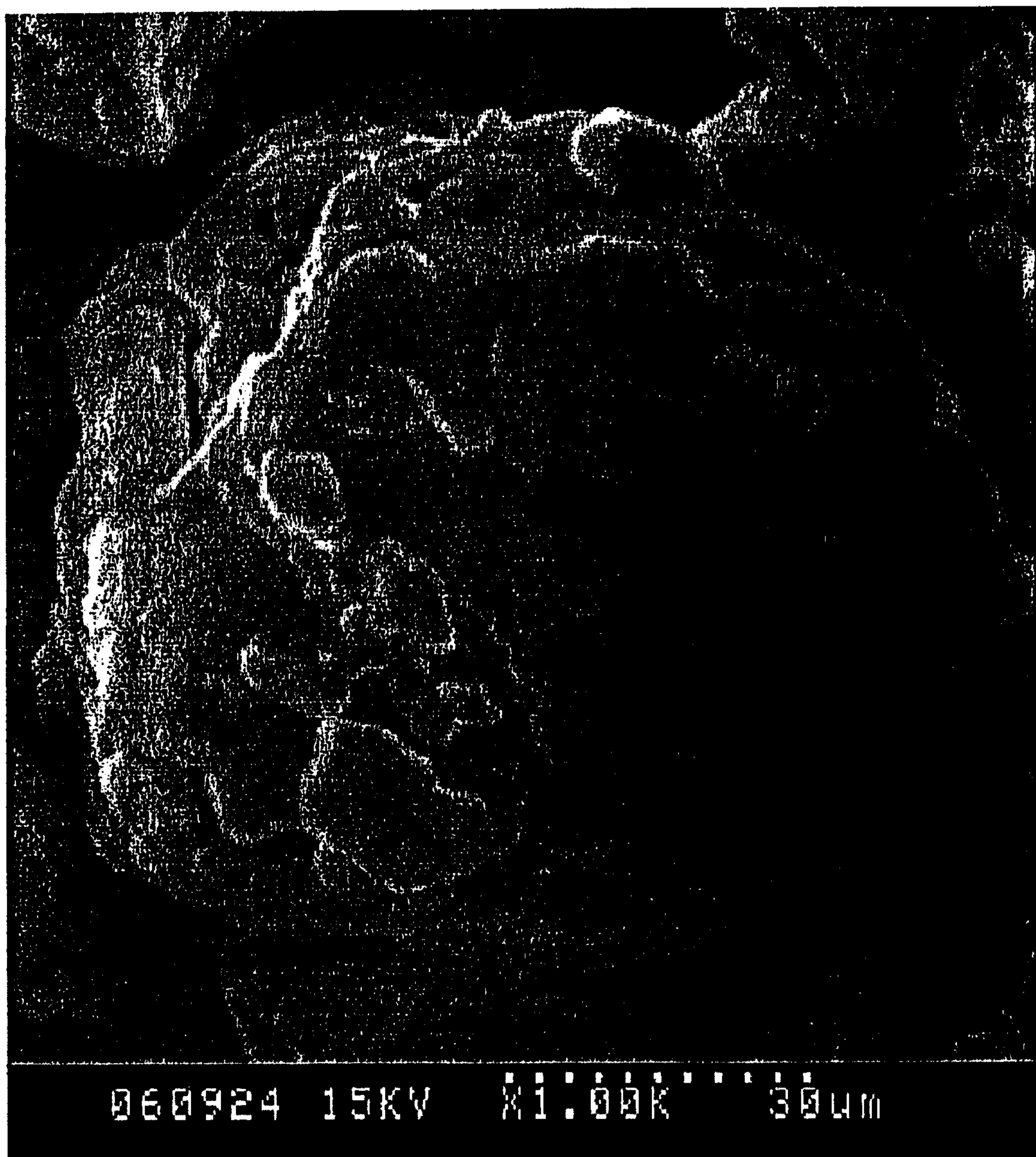


FIG. 8a

9 / 10

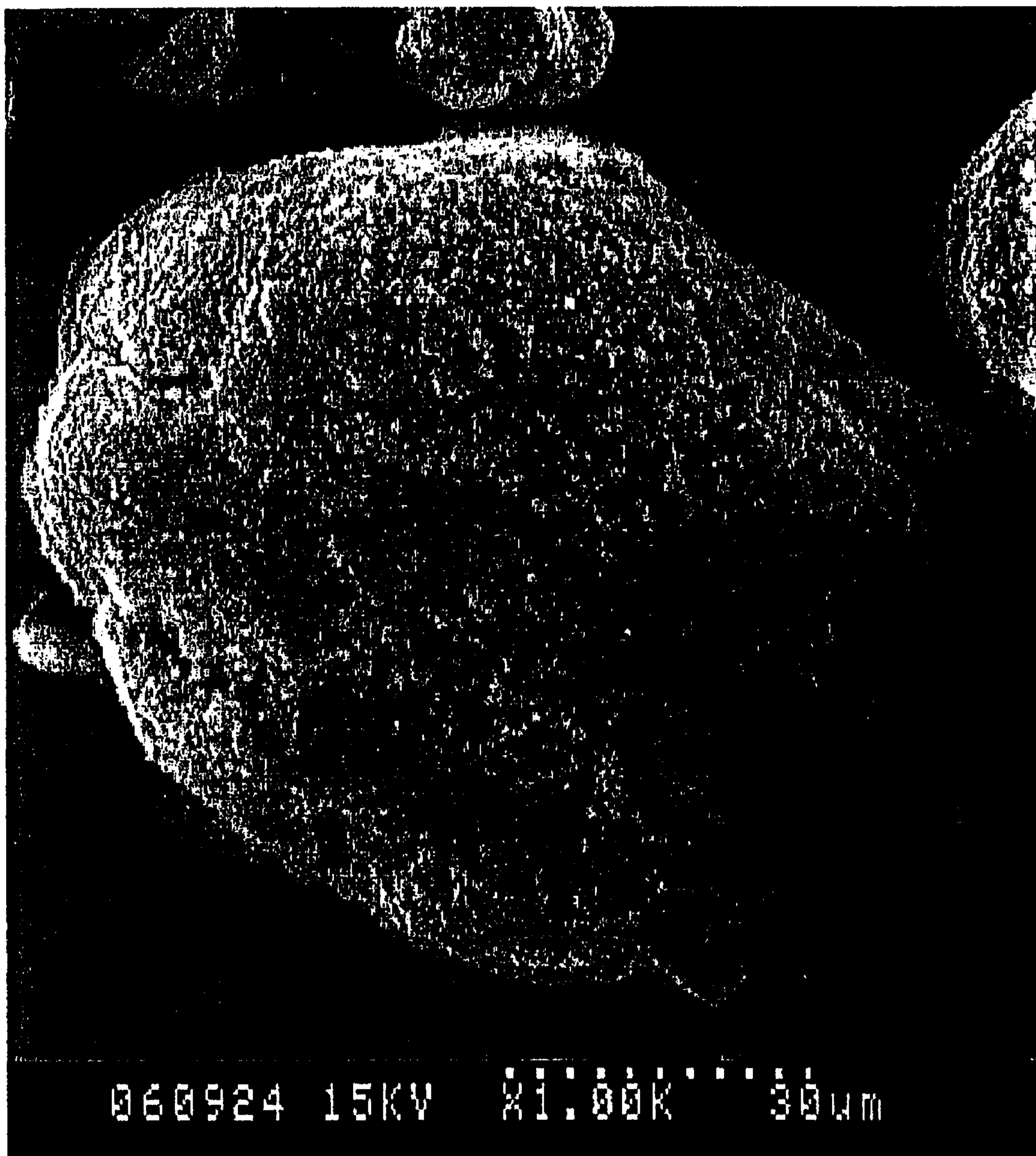


FIG. 8b

10 / 10

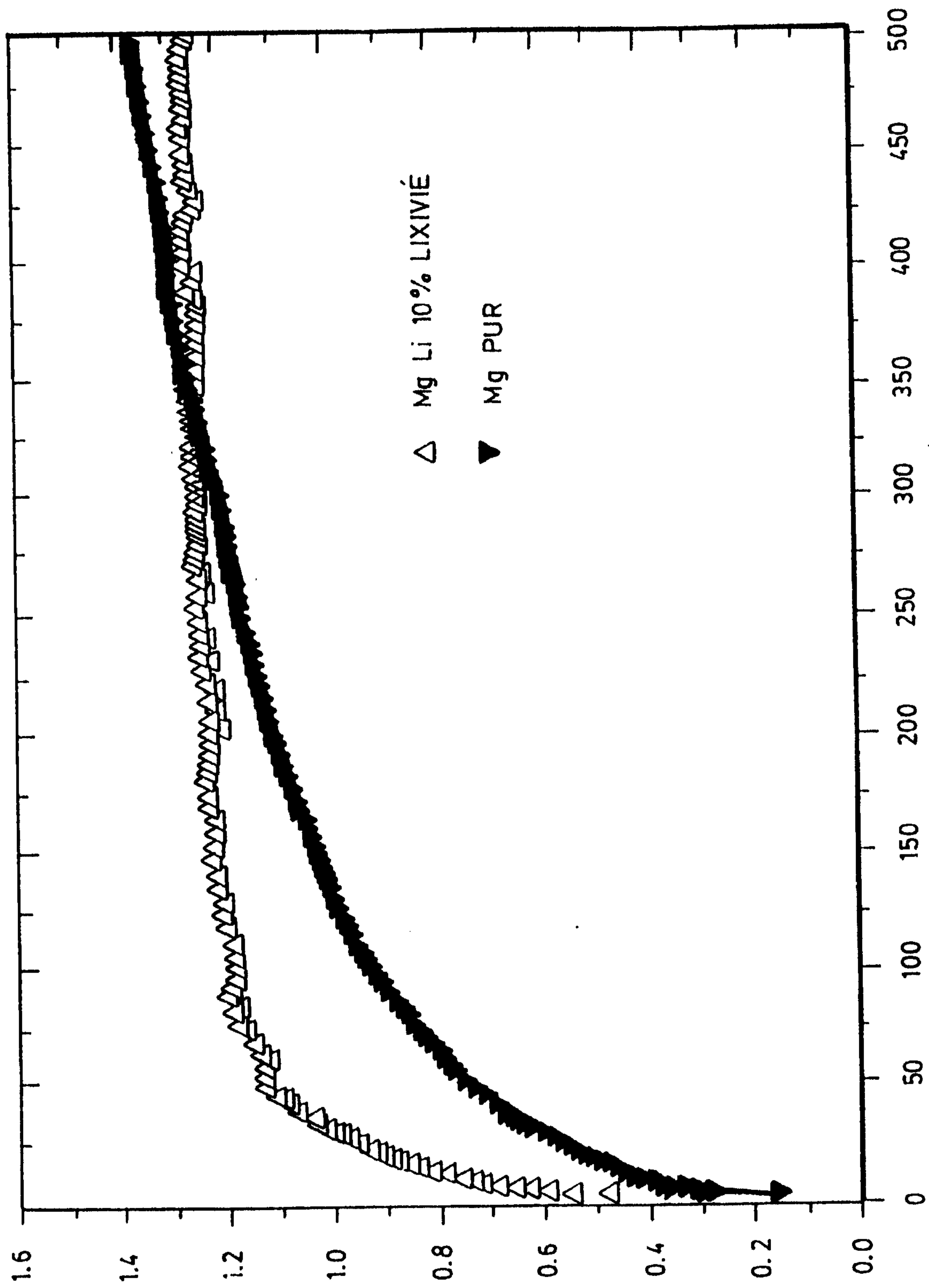


FIG. 9

