



(51) Classification internationale des brevets :  
C01B 3/00 (2006.01)

à Trois-Rivières, Case postale 500, G9A 5H7 Trois-Rivières, Canada (CA).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR20 11/000409

(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :

(22) Date de dépôt international :  
11 juillet 2011 (11.07.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1002928 12 juillet 2010 (12.07.2010) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). MCPHY ENERGY [FR/FR]; La Rietière, Zone d'Activités, F-26190 La Motte-Fanjas (FR). UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES [CA/CA]; 335 1, Boulevard des Forges

FRUCHART, Daniel [FR/FR]; 25, avenue du Grésivaudan, F-38240 Meylan (FR). MIRAGLIA, Salvatore [FR/FR]; 3 bis rue Diderot, F-38000 Grenoble (FR). DE RANGO, Patricia [FR/FR]; 32, rue de L'Isère, F-38610 Gieres (FR). SKRYABINA, Nataliya [RU/RU]; Petropavlovskaya 119A-63, 614068 Perm (RU). JEHAN, Michel [FR/FR]; Rezier, F-74890 Fessy (FR). HUOT, Jacques [CA/CA]; 132 Rue Guillet, G8T 1N3 Trois-Rivières (CA). LANG, Julien [CA/CA]; 19 Zaichick, E3V 3R9 Edmunston, Nouveau Brunswick (CA). PEDNEAULT, Sylvain [CA/CA]; 2160 rue Pierrette, G8V 2W4 Trois-Rivières (CA).

(74) Mandataire : DUBREU, Sandrine; Cabinet Hecke, 10, rue d'Arménie - Europole, BP 1537, F-38025 Grenoble Cedex 1 (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR PREPARING A MATERIAL FOR STORING HYDROGEN, INCLUDING AN EXTREME PLASTIC DEFORMATION OPERATION

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU DE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE COMPRENANT UNE OPÉRATION DE DÉFORMATION PLASTIQUE SÉVÈRE.

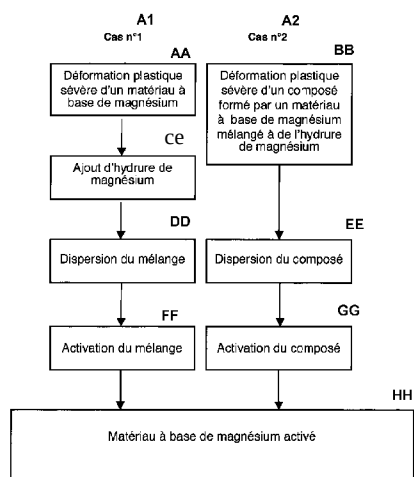


Fig. 1

- A1 Case No. 1  
A2 Case No. 2  
AA Extreme plastic deformation of a magnesium material  
BB Extreme plastic deformation of a compound consisting of a magnesium material mixed with magnesium hydride  
CC Addition of magnesium hydride  
DD Dispersion of the mixture  
EE Dispersion of the compound  
FF Activation of the mixture  
GG Activation of the compound  
HH Activated magnesium material

(57) Abstract : The invention relates to a material for storing hydrogen, which is prepared by a method including an extrême plastic déformation opération selected from cold-rolling, quick-forging, and extrusion-bending, performed on a métal material selected from among a given métal and an alloy containing said métal, or on a compound containing a métal material selected from among a given métal and an alloy containing said métal and to which a hydride of said métal or a hydride of said alloy has been added. When the extrême plastic déformation opération is carried out on the métal material, it is foliowed by an opération of adding, to the métal material, a hydride of said métal or a hydride of said alloy, as well as by a dispersing opération.

(57) Abrégé : Un matériau de stockage de l'hydrogène est préparé par un procédé comprenant une opération de déformation plastique sévère choisie parmi le laminage à froid, le forgeage rapide et l'extrusion coudée : - d'un matériau métallique choisi parmi un métal et un alliage à base dudit métal ou - d'un composé à base d'un matériau métallique choisi parmi un métal et un alliage à base dudit métal, dans lequel a été ajouté un hydruure dudit métal ou un hydruure dudit alliage, Lorsque l'opération de déformation plastique sévère est réalisée sur le matériau métallique, elle est suivie d'une opération d'ajout au matériau métallique d'un hydruure dudit métal ou d'un hydruure dudit alliage et d'une opération de dispersion.

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

GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.1 7.iv))

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(84) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,

## **Procédé de préparation d'un matériau de stockage de l'hydrogène comprenant une opération de déformation plastique sévère.**

### **Domaine technique de l'invention**

5

L'invention concerne un procédé de préparation d'un matériau adapté au stockage de l'hydrogène, c'est-à-dire un matériau qui permet, soit directement, soit après au moins une étape d'activation, d'absorber l'hydrogène en vue de son stockage, de son transport et/ou de sa production. Avantageusement, le matériau adapté au stockage de l'hydrogène est un matériau adapté au stockage réversible de l'hydrogène, c'est-à-dire qu'il peut également désorber l'hydrogène sous certaines conditions.

15

### **État de la technique**

L'hydrogène est utilisé pour diverses applications chimiques industrielles, telles que la production de l'ammoniaque, le raffinage, la réalisation de plastiques etc. L'hydrogène peut également être avantagement utilisé comme combustible (moteurs thermiques, piles à combustible), puisqu'il ne produit que de l'eau lors de sa combustion rapide ou lente, et ne libère pas de gaz à effet de serre.

25

Compte tenu de son volume à l'état gazeux et de son explosivité, l'hydrogène doit, cependant, être stocké sous une forme compacte et sécuritaire. Le stockage sous forme d'hydrures métalliques, en particulier de façon réversible, répond à ces critères. En effet, dans un hydrure métallique et sous des conditions de pression et de températures adaptées, l'hydrogène s'incorpore sous forme atomique dans le réseau cristallin du matériau. L'hydrogène ainsi stocké est alors récupéré en abaissant la pression ou en augmentant la température. La quantité d'hydrogène, qui peut être ainsi

30

absorbée et désorbée dans l'hydrure métallique, est définie comme étant la capacité de stockage réversible et elle s'exprime comme le rapport, en pourcentage, de la masse d'hydrogène sur la masse de l'alliage métallique.

- 5 Un important problème qui doit être résolu pour la synthèse industrielle d'hydrures métalliques est celui de la première hydruration (ou première opération d'absorption d'hydrogène dans le matériau métallique), communément appelée phase d'activation ou première opération d'hydrogénation. En effet, habituellement, le métal ou l'alliage métallique, qui
- 10 n'a jamais été hydrogéné, doit être soumis à des conditions de températures et pressions d'hydrogène plus élevées que les conditions habituelles d'équilibre thermodynamique, pour former l'hydrure correspondant. Ce phénomène est en partie expliqué par la présence d'oxydes de surface ou de toute autre barrière de nature chimique en surface, dont l'épaisseur dépend
- 15 du procédé de synthèse du métal ou de l'alliage. Par exemple, cet oxyde de surface agit comme une barrière à la diffusion de l'hydrogène, qui doit être cassée afin de mettre en contact les surfaces métalliques avec l'hydrogène gazeux. Il est clair que, dans les procédés industriels, il est pratiquement impossible d'avoir une synthèse à fort volume ne produisant pas d'oxydes en
- 20 surface. La (ou les) première(s) hydrogénation(s) ou activation(s) doit(vent) donc se faire à plus haute pression d'hydrogène et à plus haute température que celle(s) du comportement thermodynamique normal, afin de forcer l'hydrogène à travers la barrière de surface. L'insertion de l'atome d'hydrogène dans le réseau métallique augmente alors le volume de celui-ci,
- 25 volume qui revient ensuite à sa valeur originale lorsque les atomes d'hydrogène sont extraits du réseau lors de la phase de déshydrogénation. Donc, dans un cycle d'hydrogénation/déshydrogénation (ou cycle d'activation), le réseau cristallin subit également un cycle d'expansion/contraction volumique qui impose des contraintes mécaniques fracturant les cristallites ou particules métalliques élémentaires. Ceci a pour
- 30 effet de réduire la taille des particules, d'augmenter la surface spécifique en contact avec l'hydrogène moléculaire et en particulier d'exposer des surfaces

métalliques fraîches, exemptes d'oxyde surfacique. De plus, le processus d'activation induit dans le réseau cristallin des déformations généralement anisotropes, ainsi que la création de nombreuses dislocations et de défauts dans les cristallites. Un hydrure lui-même préparé par une méthode conventionnelle, c'est-à-dire typiquement lors de réactions directes gaz-métal qui peuvent être lentes ou très lentes, gagne, en terme d'activation, à subir plusieurs cycles d'hydrogénation/déshydrogénation, afin d'induire également des déformations dans son réseau cristallin et des défauts dans les cristallites.

Certains matériaux métalliques, tels que le magnésium qui présente une grande capacité de stockage de l'hydrogène (7,6% en poids), sont particulièrement difficiles à activer. La méthode conventionnelle d'activation du magnésium a, en particulier, été citée dans l'article de E. Bartman et al., Chem. Ber. 123 (1990) p1517. Cette méthode consiste à introduire une poudre de magnésium dans un autoclave. L'autoclave est ensuite évacué deux fois et pressurisé à 3 bars d'hydrogène. La pression est ensuite augmentée à 5 bars et la température de l'autoclave augmentée à 345°C. Une fois la température de 345°C atteinte, la pression d'hydrogène est augmentée à 15 bars et maintenue constante jusqu'à l'hydrogénation complète du magnésium, pour une durée totale de réaction de plus de 24 heures.

Comme les conditions à mettre en œuvre (température, pression, durée) de cette méthode d'activation du magnésium sont assez contraignantes, certains ont cherché à faciliter cette étape d'activation, en utilisant notamment des catalyseurs. Par exemple, dans le brevet US5,198,207, il est proposé d'ajouter à la poudre de magnésium une quantité d'au moins 1,2% en poids d'hydrure de magnésium comme catalyseur, pendant l'opération d'activation, c'est-à-dire en présence d'hydrogène. Celle-ci est, en particulier, réalisée sur le mélange  $Mg + MgH_2$ , pendant plus de 7 heures, à une

température supérieure ou égale à 250°C et sous une pression d'hydrogène comprise entre 5 bars et 50 bars, avec une agitation constante.

5 Certaines méthodes d'activation font appel au broyage mécanique sous atmosphère d'hydrogène. À titre d'exemple, Chen, Y et al (« Formation of métal hydrides by mechanical alloying » J. of Alloys et Compounds, 1995. **217** : p181-184) ont montré qu'une forte quantité d'hydruure de magnésium est produite lorsque l'on broie du magnésium sous une atmosphère d'hydrogène de 2,4 bars, pendant plus de 47 heures. Une expérience  
10 similaire a été faite par Bobet et al dans l'article « Synthesis of magnésium et titanium hydride via reactive mechanical alloying. Influence of 3d-metal addition on MgH<sub>2</sub> synthesize » (J. of Alloys et Compounds, 2000. **298** : p. 279-284) qui ont démontré que l'addition d'un catalyseur, tel que le cobalt, améliore l'hydrogénation lors d'une activation sous hydrogène,  
15 accompagnée d'un broyage mécanique. Toutefois, ces auteurs ont rapporté que seuls les 2/3 environ du magnésium était hydruré pour un broyage d'une durée de 10 heures. Dans le brevet US6,680,042, des matériaux adaptés au stockage de l'hydrogène, tels que le magnésium, sont hydrurés par broyage mécanique sous atmosphère d'hydrogène à haute température (300°C), en  
20 présence d'un activateur d'hydrogénation, tel que le graphite. Par cette technique, il est possible d'obtenir une hydrogénation en une heure.

Il a été aussi proposé de réaliser le broyage mécanique avant l'activation du magnésium. Ainsi, Imamura et al, dans l'article « Hydriding-dehydriding  
25 behavior of magnésium composites obtained by mechanical grinding with graphite carbon » (International J. of Hydrogen Energy 25 (2000) 837-843. 5,198,207.) ont montré que, lorsque la poudre de magnésium est broyée avec du graphite, en présence de cyclohexane (CH) ou de tétrahydrofurane (THF) avec ou sans catalyseur (Pd), le composite obtenu est hydrogéné plus  
30 rapidement que le magnésium seul, lorsque le mélange, une fois broyé mécaniquement, est exposé à une atmosphère d'hydrogène de 0,7 bars, à 180°C. Le magnésium broyé avec du graphite seul, sans CH ou THF,

n'absorbe que 5% en poids d'hydrogène en 20 heures. Cependant, lorsque du cyclohexane est ajouté au mélange pendant le broyage, 80% du magnésium est converti en hydrure en 20 heures de broyage.

- 5 Ces diverses méthodes réduisent le temps de la première hydrogénation en faisant subir au magnésium un broyage à haute énergie avec ou sans présence d'additifs et avec un broyage qui peut se faire sous atmosphère d'hydrogène et à haute température. Cependant, la plupart de ces méthodes n'a été testée qu'à l'échelle du laboratoire et la production de quantités
- 10 industrielles par l'une ou l'autre de ces méthodes n'a pas été démontrée.

- La mise au point d'équipements industriels pouvant faire du broyage à haute intensité sous atmosphère d'hydrogène et à haute température ( $>300^{\circ}\text{C}$ ) présente de nombreux défis technologiques et pose d'importants problèmes
- 15 de sécurité, en particulier pour le magnésium qui est très réactif (pyrophorique) à l'état de poudre très fine résultant d'un broyage très prolongé.

### **Objet de l'invention**

- 20 L'invention a pour objet de proposer un nouveau procédé de préparation d'un matériau adapté au stockage de l'hydrogène, de préférence réversible, dont la mise en œuvre est facilitée d'un point de vue industriel, avec une augmentation avantageuse de la cinétique et du taux d'absorption
- 25 d'hydrogène dans ledit matériau.

Selon l'invention, ce but est atteint par les revendications annexées.

### **Description sommaire des dessins**

- 30 D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention

donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 illustre sous forme d'un schéma-bloc de deux modes de réalisation possibles selon l'invention, pour la synthèse d'un matériau de stockage de l'hydrogène à base de magnésium.

- la figure 2 est un graphique représentant les cinétiques de première absorption pour un matériau préparé selon un premier exemple de réalisation de l'invention (courbe 1) et selon deux méthodes conventionnelles données à titre de comparaison (courbes 2 et 3).

- la figure 3 est un graphique représentant les cinétiques des premier et second cycles d'absorption et de désorption d'échantillons préparés selon un second exemple de réalisation de l'invention (courbes a et a', b et b') et d'échantillons préparées selon des méthodes conventionnelles données à titre de comparaison (courbes c, c' ; d, d' et e, e').

- la figure 4 est un graphique représentant les cinétiques des premier et second cycles d'absorption et de désorption d'échantillons préparés selon un troisième exemple de réalisation de l'invention (courbes a et a', b et b') et d'échantillon préparés selon des méthodes conventionnelles données à titre de comparaison (courbes c, c' ; d, d').

### **Description de modes particuliers de réalisation**

Comme illustré sur la figure 1, il a été trouvé, de manière surprenante, qu'il était possible de préparer un matériau à base de magnésium particulièrement adapté au stockage réversible de l'hydrogène, en faisant subir une opération principale de déformation plastique sévère, à un matériau métallique à base de magnésium (cas n° 1 sur la figure 1), puis en ajoutant un hydruure audit matériau métallique et en réalisant une dispersion. La dispersion peut être, avantageusement, réalisée en atmosphère inerte.

Par atmosphère inerte, on entend une atmosphère dépourvue de gaz susceptibles de réagir avec le matériau destiné à être dispersé et notamment

exempt d'hydrogène. L'atmosphère inerte est, avantageusement, une atmosphère d'argon.

Avantageusement, le matériau métallique à base de magnésium est du magnésium sensiblement pur ou bien un alliage à base de magnésium, tel que du magnésium faiblement allié. De plus, il est, avantageusement, sous une forme non pulvérulente, par exemple sous la forme d'une pièce solide, telle qu'un lingot, une barre ou des lamelles.

L'opération de déformation plastique sévère est choisie parmi le laminage à froid, le forgeage rapide et l'extrusion coudée, qui sont trois techniques particulièrement intéressante pour mettre en œuvre le procédé de préparation d'un point de vue industriel. Une telle opération est, de plus, une opération mécanique délivrant une énergie mécanique élevée qui est, de manière connue pour l'homme du métier, très différente de l'opération de broyage à boulet selon l'art antérieur, plus connue sous le nom anglo-saxon de « ball milling opération » et dont l'énergie mécanique est très inférieure à celle des opérations de déformation plastique sévère utilisées dans le cadre de l'invention.

Par ailleurs, dans ce premier mode de réalisation (Cas n°1 sur la figure 1) consistant à réaliser une opération de déformation plastique sévère sur le matériau à base de magnésium, cette opération est suivie d'une opération d'ajout d'un hydrure et d'une opération de dispersion.

L'hydrure ajouté est choisi de manière à contenir au moins le même métal que le métal entrant dans la composition du matériau métallique. Le matériau métallique étant, en particulier, en métal ou un alliage à base dudit métal, l'hydrure est choisi de manière à être un hydrure dudit métal ou un hydrure dudit alliage. Ainsi, pour un matériau métallique à base de magnésium, il peut s'agir d'un hydrure de magnésium ou d'un hydrure d'un alliage à base de magnésium. De plus, la proportion d'hydrure ajoutée au matériau

métallique est plus particulièrement minoritaire par rapport à la proportion de matériau métallique. La proportion d'hydrure ajoutée au matériau métallique est, de préférence, comprise entre 0,5% et 10% en poids par rapport au poids total dudit matériau métallique et avantageusement entre 1% et 5%.

5 Enfin, l'hydrure ajouté peut être un hydrure obtenu par une voie de synthèse conventionnelle de type solide-gaz, c'est-à-dire présentant des réactions d'absorption et désorption d'hydrogène particulièrement lentes. Mais, il peut aussi être un hydrure obtenu par activation du magnésium ou de l'alliage à base de magnésium (première phase d'hydrogénation en vue d'activer le

10 matériau), par exemple dans des conditions similaires à celles décrites dans l'article précité de E. Bartman et al..

Sur la figure 1, l'opération d'ajout de l'hydrure au matériau métallique à base de magnésium est réalisée avant l'opération de dispersion. Dans ce cas,

15 l'opération de dispersion est une opération de dispersion du mélange obtenu lors de l'ajout de l'hydrure au matériau métallique. Par contre, l'opération d'ajout de l'hydrure au matériau métallique peut aussi être réalisée pendant l'opération de dispersion. Dans ce second cas, l'opération de dispersion permet de disperser en premier lieu le matériau métallique, puis le mélange

20 obtenu lors de l'ajout. Dans les deux cas, l'opération de dispersion permet d'affiner la granulométrie du matériau métallique et d'obtenir une bonne dispersion entre le matériau métallique et l'hydrure.

Une telle opération de dispersion peut, avantageusement, être une opération

25 de broyage mécanique pendant une durée inférieure ou égale à une heure et avantageusement d'environ 30 minutes.

Comme illustré sur la figure 1, une fois l'opération de dispersion du mélange réalisée, par exemple sous atmosphère inerte, celui-ci est plus

30 particulièrement soumis à la première opération d'hydrogénation, en autoclave, dans le but d'activer le matériau métallique. Avant cette première

opération d'hydrogénation, le mélange peut d'abord être déshydrogéné pour désorber l'hydrogène de l'hydrure ajouté préalablement.

5 Dans ce mode de réalisation (Cas n°1), l'hydrure a été ajouté après l'opération de déformation plastique sévère. Il est possible d'envisager comme représenté par le Cas n° 2 sur la figure 1, d'ajouter l'hydrure au matériau métallique non pas après l'opération de déformation plastique sévère, mais avant celle-ci. Dans ce cas, le matériau subissant l'opération de déformation plastique sévère est formé d'un composé comprenant le

10 matériau métallique à base de magnésium et ledit hydrure. Comme dans le cas n°1, l'hydrure ajouté est choisi de manière à contenir au moins le même métal que le métal entrant dans la composition du matériau métallique. L'hydrure est donc un hydrure dudit métal ou un hydrure d'un alliage à base dudit métal. De plus, comme dans le Cas n°1, la proportion en poids

15 d'hydrure ajoutée au matériau métallique à base de magnésium est en particulier minoritaire par rapport au poids total dudit matériau métallique. Avantageusement, la proportion d'hydrure ajoutée au matériau métallique à base de magnésium est, de préférence, comprise entre 0,5% et 10% en poids par rapport au poids total dudit matériau métallique et

20 avantageusement entre 1% et 5%. Enfin, l'hydrure ajouté peut être un hydrure obtenu par une voie de synthèse conventionnelle de type solide-gaz, c'est-à-dire présentant des réactions d'absorption et désorption d'hydrogène particulièrement lentes. Mais, il peut aussi être un hydrure obtenu par activation du magnésium ou de l'alliage à base de magnésium (première

25 phase d'hydrogénation en vue d'activer le matériau), par exemple dans des conditions similaires à celles décrites dans l'article précité de E. Bartman et al.. Par ailleurs, le composé subissant l'opération de déformation plastique sévère est, de préférence, sous la forme d'une pièce solide, par exemple obtenue par compactage du matériau métallique auquel a été préalablement

30 ajouté l'hydrure. Ledit matériau métallique, avant l'ajout de l'hydrure et formation du composé, peut lui-même avoir subi une opération de déformation plastique sévère. Dans ce cas, cette opération peut

éventuellement être continue à l'opération de déformation plastique sévère réalisée sur le composé. L'ajout d'hydrure est, alors, réalisé pendant une opération de déformation plastique sévère englobant celle réalisée sur le matériau métallique seul et celle réalisée sur le composé. Alternativement, elle peut aussi être séquentielle avec un arrêt pour ajouter l'hydrure et former le composé. Par ailleurs, comme dans le cas n°1, le composé ayant subi l'opération de déformation plastique sévère choisie parmi le laminage à froid, le forgeage rapide et l'extrusion coudée, subit ensuite, avantageusement, une opération de dispersion dudit composé, par exemple en atmosphère inerte, et/ou une opération de première hydrogénation en vue d'activer ledit composé.

Il a été constaté qu'un procédé mettant en oeuvre une opération principale de déformation plastique sévère choisie parmi le laminage à froid, le forgeage rapide et l'extrusion coudée sur un matériau métallique à base de magnésium, associé à l'ajout (préalable ou ultérieur) d'une quantité (de préférence minoritaire) d'hydrure comprenant du magnésium permet de proposer un nouveau procédé de préparation d'un matériau adapté au stockage de l'hydrogène industrialisable et facile à mettre en oeuvre. De plus, l'ajout d'hydrure, avant la phase d'activation, permet d'augmenter les cinétiques d'absorption et de désorption de l'hydrogène au cours des cycles suivant l'activation du matériau. Il permet également d'obtenir un taux d'hydrogène absorbé élevé, proche de la valeur théorique maximale d'absorption massique.

Trois exemples de réalisation ont été réalisés pour illustrer l'invention.

Selon un premier exemple de réalisation de l'invention, un lingot de magnésium commercialisé par Norsk Hydro d'une pureté de 99,99% a subi une opération de déformation plastique sévère par laminage à froid. L'opération de laminage à froid a été réalisée par une pluralité de passages successifs dans un laminoir de la marque Durston, possédant des rouleaux

de 50 mm de diamètre. Le lingot de magnésium est sous la forme d'une plaque d'une épaisseur de 0,5 mm avant le laminage. De plus, après chaque passage entre les rouleaux du laminoir, la plaque était repliée en deux avant le passage suivant dans le laminoir. La réduction d'épaisseur était ainsi de 50% à chaque laminage. De plus, l'opération de laminage a été réalisée à l'air environnant.

Après 50 passages successifs dans le laminoir, le magnésium a été mélangé avec 5% en poids d'hydrure de magnésium (Sigma Aldrich, 99% pur). Le mélange a ensuite subi une étape de dispersion par broyage mécanique, en utilisant un broyeur de modèle SPEX, pendant 30 minutes, dans un creuset sous atmosphère d'argon.

Après broyage, le mélange broyé a été placé dans un réacteur couplé à un système de mesure de la quantité d'hydrogène. Le réacteur a été premièrement chauffé à 350°C tout en pompant continuellement. Cette étape permet de désorber le  $MgH_2$  additionnel. Les particules de Mg ainsi obtenues serviront de point de nucléation à l'ensemble du matériau lors de la phase d'hydrogénation suivante. Cette étape de désorption a duré environ 3 heures. Une pression d'hydrogène de 20 bars a ensuite été appliquée sur l'échantillon et la quantité d'hydrogène absorbée a été mesurée en fonction du temps comme représenté par la courbe 1 (Echantillon 1) sur la figure 2.

À titre de comparaison, un échantillon de magnésium non laminé et non broyé (Echantillon 2) a été hydrogéné de la même façon (Courbe 2 sur la figure 2). Dans ce cas, l'absorption s'arrête à environ 1,8% en poids. Ceci est probablement dû au fait que l'hydrogénation n'est réalisée qu'à la surface des particules de magnésium. Une fois la surface hydrogénée, l'hydrogène externe doit alors diffuser à travers la phase hydrure de surface du magnésium ce qui est très lent. Par ailleurs, un autre échantillon (Echantillon 3) a subi les mêmes étapes de préparation que l'échantillon 1, à l'exception de l'ajout d'hydrure de magnésium. Comparée à la courbe 1, la courbe 3

illustrant la première hydrogénation dudit échantillon sur la figure 2 nous montre que l'absorption d'hydrogène est très lente pour l'échantillon 3. Ainsi, le fait d'ajouter une petite quantité d'hydrure de magnésium au lingot de magnésium et de réaliser un broyage mécanique énergique au mélange permet à la migration de l'hydrogène de bénéficier des effets de déformation plastique sévère du matériau ici traité à l'état massif. De plus, le pourcentage d'hydrogène absorbé au cours de la première hydrogénation est très supérieur pour l'échantillon 1 en comparaison aux échantillons 2 et 3.

Selon un deuxième exemple de réalisation, des barreaux d'alliage de magnésium de type industriel type AZ31 (ou ZK60) ont subi une étape de déformation plastique sévère par extrusion dans une filière coudée également connue sous l'acronyme anglo-saxon ECAP (Equal Channel Angular Pressing).

Les alliages AZ31 ou ZK60 sont des alliages dits de construction, utilisés en général pour leurs propriétés mécaniques découlant de l'ajout de métaux additifs en faibles quantités. L'alliage AZ31 contient environ 3% d'Al et 1% de Zn, tandis que l'alliage ZK60 contient environ 6% de Zr. Ces alliages sont des produits courants employés pour les techniques de constructions légères (avionique, automobile en particulier) et sont d'un coût très intéressant. Ils présentent, par ailleurs, des propriétés mécaniques fortes qui sont mises à profit lors de la mise en œuvre de techniques de déformation plastique sévère et en particulier l'ECAP, qui est une des plus contraignantes d'un point de vue métallurgique.

Plusieurs méthodes de filage peuvent être mises en œuvre avec l'ECAP selon que l'on tourne le barreau filé autour de son axe (direction de filage) entre deux passes successives ou non. Dans la méthode utilisée selon le deuxième exemple de réalisation, la tête ECAP a été conçue par la société «Poinsard Design» (Besançon, France), avec une presse de 30 tonnes développée par la société «La Savoisienne de Vérins» (Alberville, France).

- De plus, les barreaux d'alliages avaient les dimensions suivantes : 11x11x70 mm. Ils ont été passés plusieurs fois par extrusion ECAP selon le mode dit A (sans rotation) ou le mode dit Bc (avec rotation de 90° entre chaque passe). L'angle du coude de la filière est ajustable et a été choisi proche de 90°
- 5 (exactement 105°) pour délivrer une déformation maximale dans des conditions opératoires pratiques. Le premier mode utilisé est un mode de déformation anisotrope puisque l'on cumule successivement l'effet des déformations sévères, le deuxième mode est un mode isotrope puisque l'on alterne l'effet des déformations plastiques sévères par rotation du barreau.
- 10 L'extrusion ECAP a été effectuée à différentes températures (de l'ambiante à 300°C), grâce à un dispositif auxiliaire et pour un nombre de passes variant de 1 à 15 (durée d'une extrusion < 1 seconde sans compter le temps de la manipulation pour réintroduire le barreau dans l'entrée de la filière). L'ensemble des opérations a été conduit à l'air ambiant, y compris la mise en
- 15 température des barreaux. La température de fonctionnement a été optimisée par la suite entre 175° et 225°C selon les propriétés plastiques/ductiles de l'alliage considéré. Le nombre de passes successives a été, par la suite, utilement réduit à 3 voir 2 passes.
- 20 Les barreaux d'alliages ainsi traités par déformation plastique sévère de type ECAP sont devenus très fragiles (cassant à la main) et ont été mélangés avec 5% en poids d'hydrure de magnésium (Sigma Aldrich, 99% pur). Le mélange a ensuite été broyé mécaniquement en utilisant un broyeur de modèle SPEX 8000 pendant une durée de 30 à 60 minutes, dans un creuset
- 25 sous atmosphère d'argon. Après broyage, le mélange broyé a été placé dans un réacteur et traité selon la procédure d'hydrogénation décrite dans le premier exemple de réalisation.
- 30 Sur la figure 3 ont été reportées les premier et second cycles d'absorption et de désorption, sous 20 bars de pression d'hydrogène, des échantillons AZ31 passés par ECAP (route A, 8 fois) puisensemencés par additif de  $MgH_2$  et broyés mécaniquement pendant 30 minutes (Courbes a et b respectivement

pour les premier et second cycles d'absorption et Courbes a' et b' respectivement pour les premier et second cycles de désorption). À titre de comparaison, les mêmes courbes ont été rapportées pour des mêmes échantillons AZ31 passés par ECAP, mais nonensemencés et également passés par un broyage mécanique (Courbes c et d pour les 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> cycles d'absorption et c' et d' pour les 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> cycles de désorption) et finalement pour le même échantillon AZ31 non passé par ECAP, nonensemencé et non traité (lignes e et e'). Les courbes de désorption opérée sous vide et à 300°C sont dans ces conditions naturellement plus serrées, mais elles reflètent la même disposition avantageuse pour les échantillons ayant subi les mêmes opérations menées selon le procédé du deuxième exemple de réalisation en comparaison aux deux autres échantillons.

De la même manière, les courbes reportées sur la figure 4 permettent de comparer le premier cycle et le second cycle d'absorption sous 20 bars de pression d'hydrogène, puis de désorption d'échantillons AZ31 passé par ECAP (route Bc, 3 fois), puisensemencés par additif de  $MgH_2$  au broyeur mécanique SPEX pendant 30 minutes (lignes a et b et a' et b') en comparaison aux mêmes échantillons non passés par ECAP et nonensemencés mais broyés mécaniquement (lignes c et d et c' et d').

Les réactions sont extrêmement lentes, lorsque l'alliage n'a subi aucun traitement. Elles restent aussi lentes lorsque le matériau a été soit simplement broyé mécaniquement, sans ensemencement qu'il ait été traité ou non traité par déformation plastique sévère.

Comme reporté aux figures 3 et 4, la comparaison entre le type de passage A (déformation anisotrope) ou Bc (déformation isotrope) pour l'opération de déformation plastique sévère initiale (SPD - ECAP) révèle également une différence initiale dans les premiers temps de l'hydrogénation avec un palier de nucléation marquant le procédé par passage A. Il faut aussi noter qu'à la première hydrogénation, la charge théorique maximale de 7.6% est atteinte.

Ces résultats, comme pour la méthode de Laminage à Froid (CR) du premier exemple de réalisation, démontrent la synergie inattendue des effets de la déformation plastique sévère initiale et de l'ensemencement par  $MgH_2$  qui conduit à de bien meilleurs résultats que toutes les méthodes connues et opérées précédemment.

Selon un troisième exemple, des barreaux d'alliage de magnésium de type AZ31 (ou ZK60) ou de magnésium industriel pur ont été forgés très rapidement par une presse à merlin. La presse à merlin comprend une masse de 150 kg pouvant tomber librement d'une hauteur variable, pouvant aller jusqu'à 1,5 mètres au-dessus d'un piston pénétrant dans une chambre de travail. La masse vient alors frapper l'échantillon placé sur un support fixe à la base interne de ladite chambre de travail. Dans la méthode utilisée, la forge rapide est constituée d'un bras relevant, selon un appareil conçu par la société Rabaud (Sainte Cécile, France). L'échantillon forgé peut être chauffé à une température adaptée aux propriétés mécaniques de l'alliage ou du métal (par exemple au voisinage du comportement fragile ductile, température déterminée par ailleurs) par une boucle d'induction parcourue par un courant électrique de haute fréquence (générateur de marque Cèles). La chambre de forgeage peut alors être placée sous vide, sous gaz neutre ou encore dans l'atmosphère ambiante, selon la température et le mode opératoire choisis. Les processus de déformation plastique sévère peuvent être enregistrés lors du forgeage grâce à une fenêtre optique et une caméra rapide placée à l'extérieur. On assure des conditions de forgeage rapide propres à développer dans le réseau cristallin une haute densité de déformations généralement anisotropes, la création de nombreuses dislocations et de défauts dans les cristallites et la réduction de la taille des cristallites à des dimensions sub-micrométriques, lorsque la vitesse du forgeage est au moins de 10 m/s, et que la réduction de taille du lingot au forgeage est typiquement de 1/5, préférentiellement de 1/10.

Le matériau ainsi forgé est ensuite traité comme dans les premier et second exemples de réalisation décrits précédemment. 5% en poids d'hydru de magnésium (Sigma Aldrich, 99% pur ou McPHy-Energy, 99% pur) sont ajoutés au matériau après la réalisation du forgeage rapide. Le mélange a ensuite été broyé mécaniquement en utilisant un broyeur de modèle SPEX 8000, pendant 30 à 60 minutes dans un creuset sous atmosphère d'argon. Après broyage, le mélange broyé a été placé dans un réacteur et traité selon la procédure d'hydrogénation décrite dans le premier exemples de réalisation. Les courbes d'hydrogénation et de déshydrogénation obtenues sont tout à fait semblables à celles reportées à la figure 3 de l'exemple précédent et pour l'alliage de référence AZ31, et comparant le premier et le second cycle d'absorption sous 20 bars de pression d'hydrogène puis de désorption de l'échantillon.

Les exemples ci-dessus ont été réalisés avec du magnésium ou des alliages de magnésium. Cependant, un tel procédé de préparation d'un matériau adapté au stockage de l'hydrogène peut être utilisé avec d'autres matériaux métalliques que le magnésium et les alliages à base de magnésium. En particulier, le matériau adapté au stockage de l'hydrogène peut être un alliage à base d'aluminium. Il peut, de manière plus générale appartenir à l'un des groupes non limitatifs suivants :

1) les éléments choisis parmi Li, Be, B, Na, Mg, Si, K, Ca, Se, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pd, Cs, Ba, La, Hf, Ta, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th et U.

2) les alliages de type  $AB_5$ , dans lesquels :

- A est au moins un élément choisi parmi La, Ca, Y, Ce, Mm, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb et Th,

- B est au moins un élément choisi parmi Ni, Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Si, Ti, V, Zn, Zr, Nb, Mo et Pd.

3) les alliages à structure de phase Laves, de type  $AB_2$  dans lesquels :

- A est au moins un élément choisi parmi Ca, Ce, Dy, Er, Gd, Ho, Hf, La, Li, Pr, Se, Sm, Th, Ti, U, Y et Zr; et

- B est au moins un élément choisi parmi Ni, Fe, Mn, Co, Al, Rh, Ru, Pd, Cr, Zr, Be, Ti, Mo, V, Nb, Cu et Zn.
- 4) les alliages de type AB, dans lesquels :
  - A est au moins un élément choisi parmi Ti, Er, Hf, Li, Th, U et Zr; et
  - 5 - B est au moins un élément choisi parmi Fe, Al, Be, Co, Cr, Mn, Mo, Nb et V.
- 5) les alliages de structure cubique à corps centré, tels que décrits dans la demande US5968291 .

## Revendications

- 5 1. Procédé de préparation d'un matériau adapté au stockage de l'hydrogène, caractérisé en ce qu'il comprend une opération de déformation plastique sévère choisie parmi le laminage à froid, le forgeage rapide et l'extrusion coudée :
- 10 - d'un matériau métallique choisi parmi un métal et un alliage à base dudit métal, ou
- 15 - d'un composé à base d'un matériau métallique choisi parmi un métal et un alliage à base dudit métal, dans lequel a été ajouté un hydrure dudit métal ou un hydrure dudit alliage, et caractérisé en ce que, lorsque l'opération de déformation plastique sévère est réalisée sur le matériau métallique, elle est suivie d'une opération d'ajout au matériau métallique d'un hydrure dudit métal ou d'un hydrure dudit alliage et d'une opération de dispersion.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, lorsque l'opération de déformation plastique sévère est réalisée sur le matériau métallique, elle est suivie d'une opération d'ajout au matériau métallique d'un hydrure dudit métal ou d'un hydrure dudit alliage et d'une opération de dispersion en atmosphère inerte.
- 25 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le matériau métallique est choisi parmi le magnésium, les alliages à base de magnésium, les alliages à base d'aluminium, les alliages de structure cubique à corps centré, les alliages à structure de phase Laves, les alliages de type AB<sub>5</sub> et les alliages de type AB.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le matériau métallique ou le composé subissant l'opération de déformation plastique sévère est sous la forme d'une pièce solide.

5 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'opération d'ajout au matériau métallique de l'hydrure est réalisée pendant l'opération de dispersion.

10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'opération d'ajout audit matériau métallique de l'hydrure est réalisée avant l'opération de dispersion.

15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'opération de dispersion est suivie d'une première opération d'hydrogénation dudit mélange en vue d'activer ledit mélange.

20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'opération de déformation plastique sévère réalisée sur le composé à base de matériau métallique et d'hydrure est suivie d'une première opération d'hydrogénation dudit composé, en vue d'activer ledit composé.

25 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'une opération de dispersion est réalisée entre l'opération de déformation plastique sévère et la première opération d'hydrogénation dudit composé.

30 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'opération de dispersion, réalisée entre l'opération de déformation plastique sévère et la première opération d'hydrogénation dudit composé, est réalisée en atmosphère inerte.

- 11.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'opération de dispersion est réalisée par broyage mécanique inférieure ou égale à une heure.
- 5**     **12.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'hydruire ajouté au matériau métallique est obtenu par une opération d'hydrogénation dudit matériau métallique, en vue d'activer ledit matériau métallique, réalisée préalablement audit ajout.
- 10**     **13.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la proportion d'hydruire ajouté au matériau métallique est comprise entre 0,5% et 10% en poids par rapport au poids total du matériau métallique et préférentiellement entre 1% et 10% en poids.

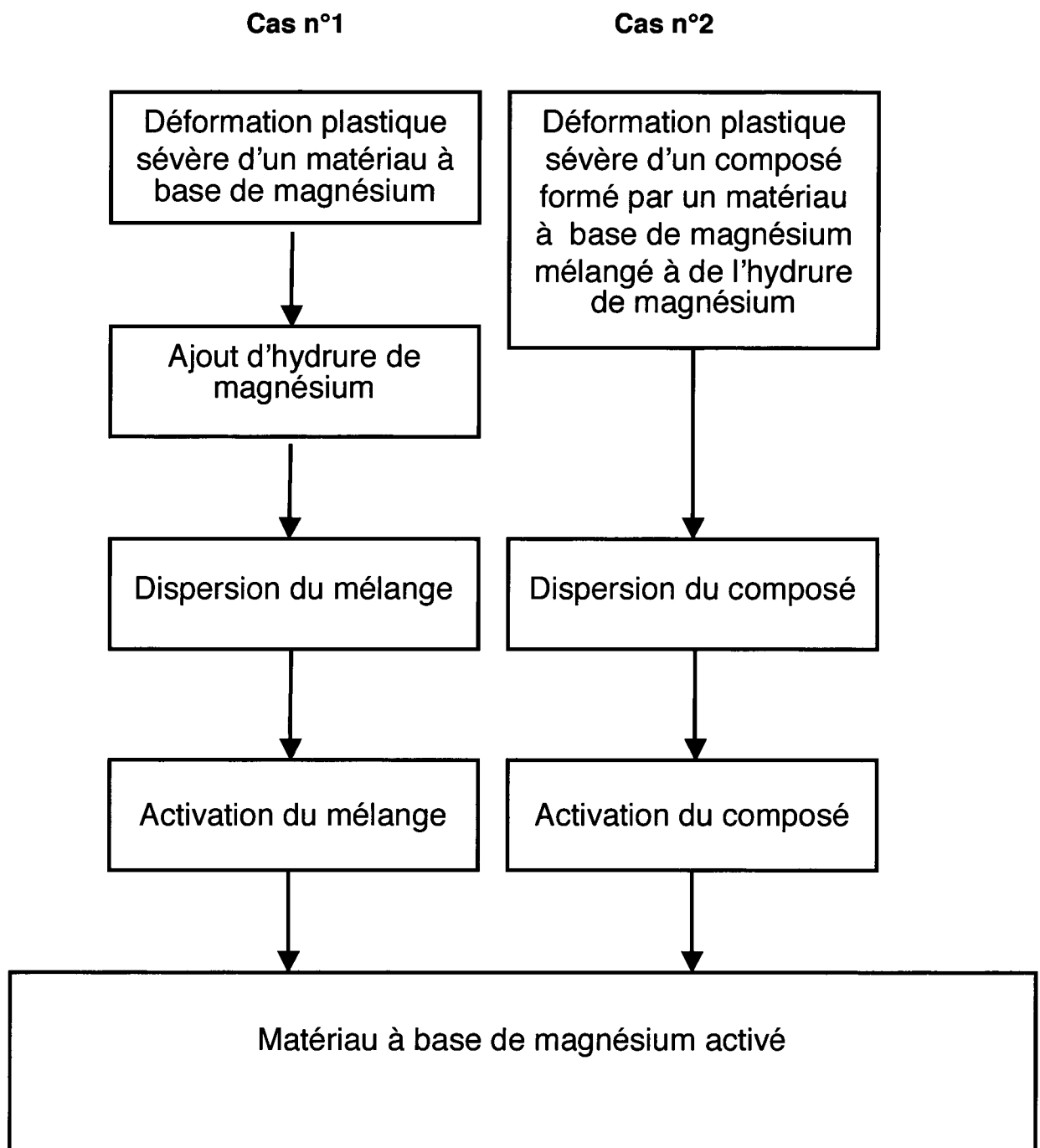


Fig. 1

2/3

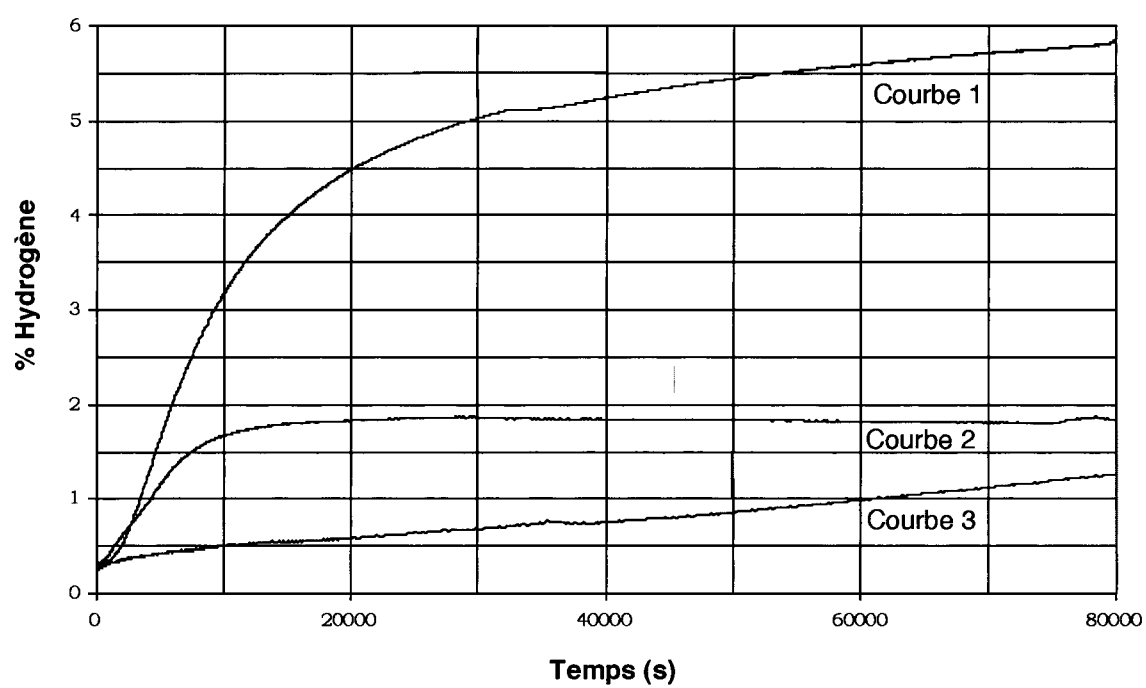


Fig.2

3/3

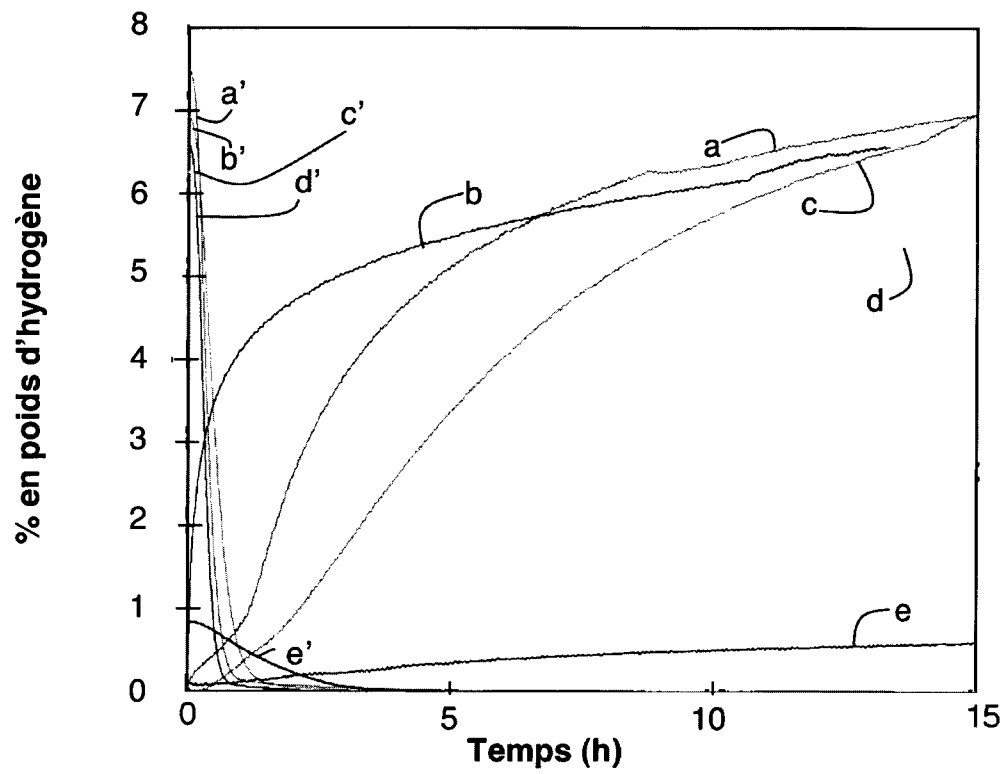


Fig. 3

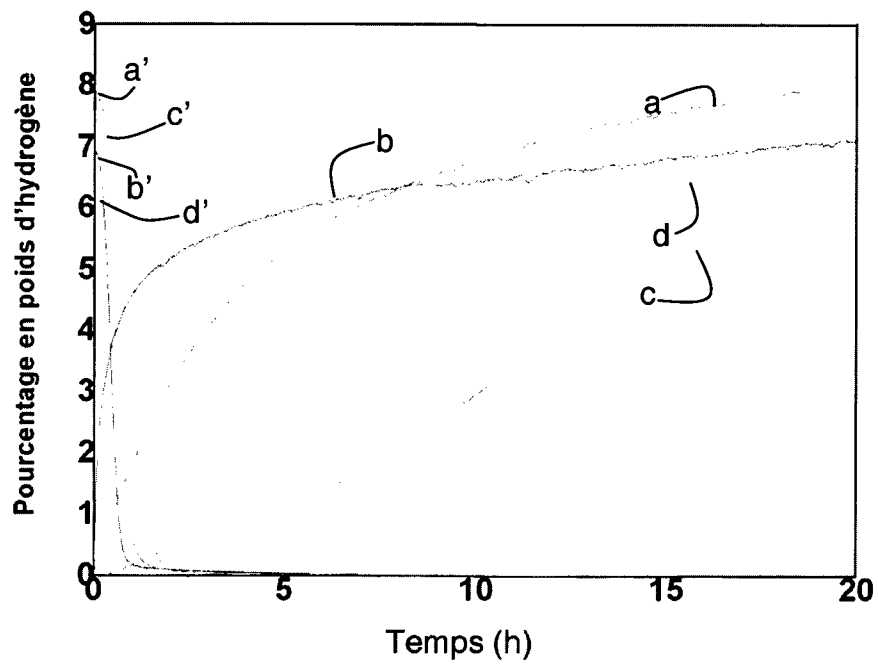


Fig. 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2011/000409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C01B3/O0  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal , COMPENDEX, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | D. RODRIGO LEIVA ET AL: "Nanoscale grain refinement and H-sorption properties of MgH <sub>2</sub> processed by high-pressure torsion and other mechanical routes" ,<br>ADVANCED ENGINEERING MATERIALS - BULK NANOSTRUCTURED MATERIALS AUGUST 2010<br>WILEY-VCH VERLAG DEU ,<br>vol . 12, no. 8, 20 May 2010 (2010-05-20) ,<br>pages 786-792 , XP002624230,<br>DOI : 10.1002/ADEM.201000030<br>the whole document<br>-----<br>- / - - | 1-13                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Spécial catégories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 September 2011

Date of mailing of the international search report

06/10/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel , Wim

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2011/000409

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                       |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Relevant to claim No. |
| A                                                    | <p>AMI RA S ET AL: "Hydrogen sorption properties of Ti-Cr alloys synthesized by ball milling and cold rolling", INTERMETALLICS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol . 18, no. 1, 1 January 2010 (2010-01-01) , pages 140-144, XP026675371 , ISSN : 0966-9795, DOI : DOI : 10. 1016/J .INTERMET.2009.07.0G4 [retrieved on 2009-08-03] the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p> | 1                     |
| A                                                    | <p>WANG J Y ET AL: "Improving the hydrogen absorption properties of commercial Mg-Zn-Zr alloy", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. , BARKING, GB, vol . 35, no. 3, 1 February 2010 (2010-02-01) , pages 1250-1256, XP026874349, ISSN : 0360-3199 [retrieved on 2009-12-16] the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>                        | 1                     |
| A                                                    | <p>LIMA G F ET AL: "Microstructural characterization and hydrogenation study of extruded MgFe alloy", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol . 504, 15 March 2010 (2010-03-15) , pages S299-S301, XP027220344, ISSN : 0925-8388 [retrieved on 2010-03-15] the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>                                                   | 1                     |
| A                                                    | <p>DUFOUR ET AL: "Study of Mg6Pd alloy synthesized by cold rolling", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol . 446-447 , 11 October 2007 (2007-10-11) , pages 147-151, XP022294052 , ISSN : 0925-8388, DOI : DOI : 10. 1016/J .JALCOM.2006 . 11. 191 the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>                                                         | 1                     |
| A                                                    | <p>EP 1 167 797 A1 (NADELLA [FR] )<br/>2 January 2002 (2002-01-02)<br/>paragraph [0005] - paragraph [0007]<br/>paragraph [0012] - paragraph [0033]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>                                                                                                                                                                                                           | 1                     |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

### Information on patent family members

International application No

PCT/FR2011/000409

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |            |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|------------|
| EP 1167797                                | A l                 | 02-01-2002                 | FR 2811043 A l      | 04-01-2002 |
| -----                                     |                     |                            |                     |            |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/FR2011/000409

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. C01B3/00  
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal , COMPENDEX, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | no. des revendications visées |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| X          | <p>D. RODRIGO LEIVA ET AL: "Nanoscale grain refinement and H-sorption properties of MgH<sub>2</sub> processed by high-pressure torsion and other mechanical routes" ,<br/>ADVANCED ENGINEERING MATERIALS - BULK NANOSTRUCTURED MATERIALS AUGUST 2010<br/>WILEY-VCH VERLAG DEU ,<br/>vol . 12, no. 8, 20 mai 2010 (2010-05-20) ,<br/>pages 786-792 , XP002624230,<br/>DOI : 10.1002/ADEM.201000030<br/>Le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----<br/>- / - -</p> | 1-13                          |



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 septembre 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/10/2011

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van der Poel , Wim

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/FR2011/000409

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                               |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | no. des revendications visées |
| A                                               | <p>AMI RA S ET AL: "Hydrogen sorption properties of Ti -Cr alloys synthesized by ball milling and cold rolling" ,<br/>INTERMETALLICS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB,<br/>vol . 18, no. 1,<br/>1 janvier 2010 (2010-01-01) , pages 140-144, XP026675371 ,<br/>ISSN : 0966-9795, DOI :<br/>DOI : 10. 1016/J .INTERMET.2009.07.0G4<br/>[extrai t le 2009-08-03]<br/>le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p> | 1                             |
| A                                               | <p>WANG J Y ET AL: "Improving the hydrogen absorption properties of commercial Mg-Zn-Zr alloy" ,<br/>INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. , BARKING, GB,<br/>vol . 35, no. 3,<br/>1 février 2010 (2010-02-01) , pages 1250-1256, XP026874349,<br/>ISSN : 0360-3199<br/>[extrai t le 2009-12-16]<br/>le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>                              | 1                             |
| A                                               | <p>LIMA G F ET AL: "Microstructural characterization and hydrogenation study of extruded MgFe alloy" ,<br/>JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH,<br/>vol . 504, 15 mars 2010 (2010-03-15) , pages S299-S301 , XP027220344,<br/>ISSN : 0925-8388<br/>[extrai t le 2010-03-15]<br/>le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>                                                            | 1                             |
| A                                               | <p>DUFOUR ET AL: "Study of Mg6Pd alloy synthesized by cold rolling" ,<br/>JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH,<br/>vol . 446-447 , 11 octobre 2007 (2007-10-11) , pages 147-151, XP022294052 ,<br/>ISSN : 0925-8388, DOI :<br/>DOI : 10. 1016/J .JALCOM.2006 . 11. 191<br/>le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>                                                                 | 1                             |
| A                                               | <p>EP 1 167 797 A1 (NADELLA [FR] )<br/>2 janvier 2002 (2002-01-02)<br/>al inéa [0005] - al inéa [0007]<br/>al inéa [0012] - al inéa [0033]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>                                                                                                                                                                                                                                                   | 1                             |

### Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/000409

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |            |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|------------|
| EP 1167797                                      | Al                     | 02-01-2002                              | FR 2811043 Al          | 04-01-2002 |
| -----                                           |                        |                                         |                        |            |