



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C22B 3/04, C22C 1/08, B22F 9/04, C22C 3/00, H01M 4/38, B01J 32/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/32885 (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)

(30) Données relatives à la priorité:
08/788,301 24 janvier 1997 (24.01.97) US

(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).

(81) États désignés: CA, JP, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

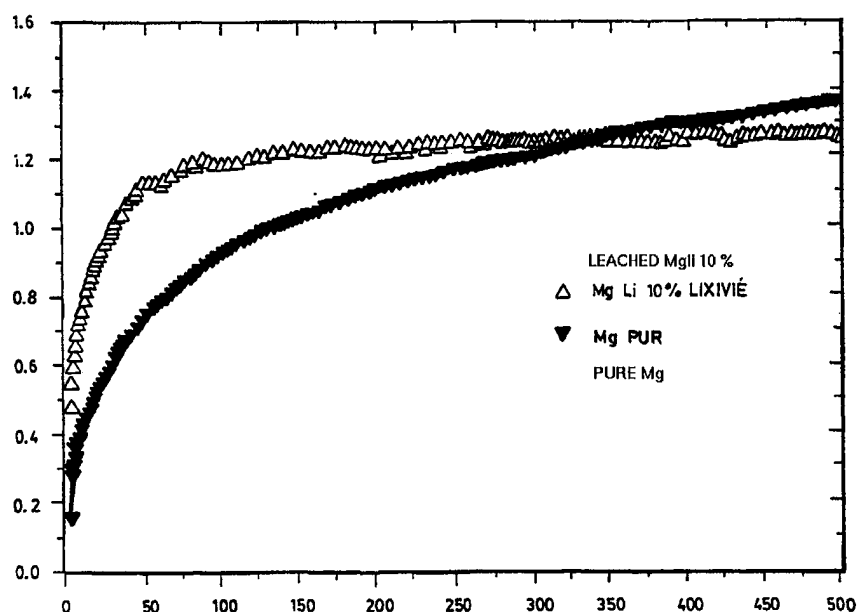
Avec rapport de recherche internationale.
Avec revendications modifiées et déclaration.

(54) Title: LEACHED NANOCRYSTALLINE MATERIALS, METHOD FOR MAKING THEM AND USES IN THE ENERGETIC SECTOR

(54) Titre: MATERIAUX NANOCRISTALLINS LIXIVIÉS, LEUR FABRICATION ET LEURS USAGES DANS LE SECTEUR ENERGETIQUE

(57) Abstract

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.



(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 publiant 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	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

MATÉRIAUX NANOCRISTALLINS LIXIVIÉS, LEUR FABRICATION ET LEURS USAGES DANS LE SECTEUR ÉNERGÉTIQUE

5 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
10 structure nanocristalline suivie par une lixiviation de ce composite ou alliage.

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 l'électrocatalyse, telles que celles utilisées dans les piles à
15 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.

Dans la description qui suit, le terme "nanocristallin" est utilisée
20 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
25 nanocristalline par broyage mécanique intense, par cristallisation d'un matériau amorphe précurseur obtenu par trempe rapide, ou par condensation en phase vapeur. À 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
30 n° EP-A-671.357.

Si les matériaux nanocristallins ainsi obtenus par broyage mécanique ont des avantages, ils ont habituellement des surfaces spécifiques inférieures à 1 m²/g, ce qui les rend inutilisables pour certaines applications où une grande surface spécifique est requise, comme c'est le cas par exemple
5 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
10 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.

Résumé de l'invention

15 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
20 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 a donc pour premier objet un procédé de fabrication de matériaux nanocristallins ayant une grande surface spécifique, caractérisé
25 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
- 30 - 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 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 m²/g, et, de préférence, supérieure ou égale à 10 m²/g.

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

10 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 leur cinétique d'absorption/désorption.

15 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.

20 L'invention a enfin pour quatrième et dernier objet certains matériaux nanocristallins utilisables comme intermédiaires pour la fabrication des matériaux selon l'invention tels que précédemment définis.

Plus précisément, l'invention a pour objet de tels intermédiaires utilisables pour la fabrication de matériaux eux-mêmes utilisables pour la fabrication d'électrodes, ces intermédiaires ayant une structure cristalline avec des cristaux de taille inférieure à 100 nm et se présentant sous la forme d'un composite ou d'un alliage de type:



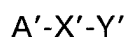
dans lequel:

- 30
- A est Pt, Ru ou un composé de Pt ou de Ru;
 - X est un ou plusieurs éléments 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 un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe constitué par Al, Mg, Zn, Li, Na, K, Ca, Zr, Mo, Ti et leurs oxydes (ces éléments sont lixiviables avec un acide ou une base en phase liquide); ou
- Y est U (cet élément est lixiviable par polarisation anodique); ou
- Y est un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe constitué par H, C, N, O, F, Cl, P et S (ces éléments sont lixiviables en phase gazeuse), ou
- Y est une combinaison des éléments Y ci-dessus énumérés.

Comme on peut le constater, certaines définitions de X et Y se chevauchent. D'un point de vue pratique, les quantités respectives de A, X et Y sont très variables et dépendent des applications ou besoins.

- L'invention a pour objet d'autres intermédiaires utilisables pour la fabrication de matériaux pour le stockage de l'hydrogène, ces autres intermédiaires ayant une structure cristalline avec des cristaux de taille inférieure à 100 nm et en ce qu'ils se présentent sous la forme d'un composite ou d'un alliage de type



- dans lequel:

- A' est Mg, Be ou un composé de Mg ou de Be;
- X' est un ou plusieurs éléments choisis 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 un ou plusieurs éléments lixiviables en phase liquide aqueuse, ces éléments étant choisis dans le groupe constitué par Al, Mg, Li, Zn, Na, K, Ca, Zr, Ti, Mo et leurs oxydes; ou
- Y' est un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe constitué par H, C, N, O, F, Cl, P ou S (ces éléments sont lixiviables en phase gazeuse) ou Y' 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; ou

- Y' est une combinaison des éléments Y' ci-dessus énumérés.

Dans le cas où Y' est H, C, N, O, F, Cl, P ou S ou un composé organométallique, la lixiviation s'effectue en phase gazeuse par traitement
5 thermique ou pyrolyse en présence ou non d'un autre gaz capable de réagir avec Y' et former un autre gaz éliminable.

Là encore, certaines définitions de X' et Y' se chevauchent.

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

Description détaillée de l'invention

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

15 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
20 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,
25 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
30 connue et fait l'objet de plusieurs demandes de brevets dont la Demanderesse est copropriétaire. À ce sujet, on peut se référer à la demande internationale ainsi qu'à la demande européenne auxquelles il a été fait référence dans le 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
5 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 rapide (solidification depuis un état liquide), suivie, si nécessaire, d'un
10 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
15 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
20 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. À ce sujet, on comprendra que la taille des pores ou aspérités ainsi obtenues est de l'ordre de quelques nanomètres, puisque la structure du matériau nanocristallin sujette
25 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.

Le ou les éléments à lixivier peuvent être choisis dans le groupe
30 constitué par Al, Mg, Zn, Li, Na, K, Ca, Zr, Ti, Mo ou Zn. Dans ce cas, la lixiviation est effectuée en phase liquide au moyen d'un acide ou d'une base choisie de façon à lixivier le ou les éléments en question sans attaquer les autres éléments du composite ou de l'alliage. Ainsi, lorsque l'élément lixivié est

Mg, la lixiviation de cet élément est effectuée en phase liquide avec un acide, tel que de l'acide chlorhydrique 1 M. Lorsque l'élément à lixivier est Al, la lixiviation de cet élément peut être effectuée en phase liquide avec une base, telle que NaOH 1M. Pour d'autres éléments présents sous forme d'oxydes, tels que ZrO_2 ou TiO_2 , la lixiviation peut être effectuée en phase liquide avec de l'acide fluorhydrique.

L'élément à lixivier peut être U. Dans ce cas, la lixiviation est effectuée par polarisation anodique.

L'élément à lixivier peut enfin être choisi dans le groupe constitué par H, C, N, O, F, Cl, P et S. Dans ce cas, la lixiviation de cet élément est effectuée par traitement thermique en présence ou non d'un gaz capable de réagir avec ledit élément pour former un autre gaz et éliminer celui-ci. Ainsi, lorsque l'élément à lixivier est du carbone, un traitement thermique à l'air ambiant permettra à celui-ci d'être lixivié 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-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 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



dans laquelle:

- 10 - 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 Al, Mg, Zn, Li, Na, K, Ca, Ti, Zr, Mo, U et leurs oxydes; ou
- 15 - 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.

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

Lorsque la 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



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;
- 30 et
- Y' est au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Al, Mg, Zn, Li, Na, K, Ca, Ti, Zr, Mo et leurs oxydes; ou
- 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.

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 inférieure à 95%. On préférera toutefois minimiser la quantité d'éléments à lixivier.

15 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.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 représente des courbes de polarisation donnant la valeur de la tension mesurée en fonction de la densité de courant dans une pile à combustible pourvue d'anodes respectivement recouvertes d'un matériau nanocristallin lixivié de formule PtRu selon l'invention, d'un matériau nanocristallin non lixivié de formule PtRu et d'un catalyseur de marque E-TEK®;

25 la figure 2 représente des courbes de polarisation similaires à celles de la figure 1 et obtenues dans les mêmes conditions mais en présence de monoxyde de carbone;

la figure 3 représente des courbes de polarisation similaires à celles de la figure 1 et obtenues dans les mêmes conditions, où les catalyseurs recouvrant l'anode sont un matériau nanocristallins lixivié de formule PtRu ou 30 de Pt pur lixivié, où l'élément lixivié est soit Mg soit Al;

la figure 4 représente des courbes de polarisation similaires à celles de la figure 1 et obtenues dans les mêmes conditions, où les catalyseurs

recouvrant l'anode sont des matériaux nanocristallins lixiviés de formules PtRu, PtGe, PtSi, PtW et PtSn;

la figure 5 représente des courbes de polarisation similaires à celles de la figure 4 et obtenues dans les mêmes conditions, mais en présence
5 de monoxyde de carbone;

la figure 6 représente des courbes de polarisation similaires à celles de la figure 1 et obtenues dans les mêmes conditions, où les catalyseurs recouvrant l'anode sont du Pt obtenu par lixiviation d'un composite nanocristallin de structure $(\text{PtCl}_2)_{0.2} (\text{Al}_4\text{C}_3)_{0.8}$ et le catalyseur de marque E-
10 *TEK*®, en présence et en absence de monoxyde de carbone;

la figure 7 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 lixiviée;

les figures 8a et 8b sont des photographies de particules nanocristallines de formule MgLi 10% en poids, respectivement avant et après
15 lixiviation du Li;

la figure 9 représente les courbes d'absorption d'hydrogène en fonction du temps (exprimé en seconde) pour du Mg nanocristallin pur et pour
20 du Mg nanocristallin obtenu par lixiviation d'un composite nanocristallin de formule MgLi 10%.

Applications aux piles à combustible

25 Exemple 1

7.5 g d'un mélange de poudres commerciales de Pt et de Ru de composition moyenne ($\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$) ont été broyés intensément sous argon pendant 40 h dans un creuset de WC avec 3 billes de WC dans un broyeur de marque *SPEX 8000*®. Le volume de creuset était de 70 ml et le poids des billes
30 de 30 g. 2 g de la poudre broyée a été ajouté à 3 g de Mg dans un autre creuset de WC de 70 ml contenant 2 billes de WC. Un second broyage sous argon a été effectué pendant 10 h.

La poudre ainsi obtenue a alors été lixiviée dans l'acide chlorhydrique 1 M.

Le produit recueilli a été appliqué comme catalyseur sur l'anode d'une pile à combustible à raison de 4 mg/cm². La cathode de cette pile était
5 faite d'ELAT® (0.37 mg Pt/cm² et 0.6 mg NAFION®/cm²).

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

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

À titre de comparaison, des essais ont été effectués dans les mêmes conditions, en utilisant un alliage nanocristallin de PtRu préparé de la
15 même façon par broyage mécanique pendant 40 h mais sans étape ultérieure d'ajout de Mg et de lixiviation.

D'autres essais ont été effectués avec un catalyseur de type PtRuOx, commercialisé sous la marque *E-TEK*® et connu pour être très performant.

20 Les courbes de polarisation ainsi obtenues donnant la valeur du potentiel de la cellule en fonction de la densité de courant sont données sur la figure 1. Comme on peut le constater, le matériau nanocristallin de formule PtRu est beaucoup plus efficace lorsqu'il a été obtenu avec un traitement de lixiviation (voir courbe ■). En fait, son efficacité est beaucoup plus proche de
25 celle du produit de marque *E-TEK*® (voir courbe ▼), qu'elle ne l'est de son "homologue" non lixiviée (voir courbe ●). Ainsi, en normalisant à 100% la densité de courant à 0,5 V du catalyseur commercial *E-TEK*® (PtRuOx), l'activité de PtRu lixivié est 76% et celle de PtRu non traité est de 28%.

30 Avec les mêmes anodes et dans les mêmes conditions d'opération, des essais supplémentaires ont été effectués pour déterminer la "tolérance" de ces divers catalyseurs au monoxyde de carbone. À cet effet, 110 ppm de CO ont été ajoutés à l'hydrogène. Les courbes de polarisation ainsi obtenues sont données sur la figure 2. En normalisant à nouveau à 100%

la densité de courant à 0,5 V du catalyseur commercial *E-TEK*®, l'activité du PtRu lixivié est de 48% et 6% pour celle du PtRu non lixivié.

Exemple 2

- 5 En procédant de la même façon et dans les mêmes conditions que précédemment mais utilisant de la poudre de Pt pur plutôt qu'un mélange de poudres de Pt et Ru, des essais d'activité ont été effectués dans une pile à combustible. Les résultats obtenus avec le Pt nanocristallin lixivié ainsi préparé et utilisé comme catalyseur d'anode sont rapportés sur la figure 3 (voir
- 10 courbe •). À titre de comparaison, les résultats obtenus avec le PtRu lixivié et déjà rapportés sur la figure 1 sont également indiqués (voir courbe ◊).

Exemple 3

- 7.5 g d'un mélange de Pt et Al de composition moyenne PtAl_4 ont
- 15 été broyés sous argon pendant 40 h à l'aide d'un broyeur de marque *SPEX 8000*® dans un creuset de WC avec 3 billes de WC. Le rapport en poids des billes sur le poids de la poudre était de 4:1.

- Après broyage, la poudre a été lixiviée dans du NaOH 1 M et le produit recueilli a été appliqué comme catalyseur sur l'anode d'une pile à
- 20 combustible analogue à celle décrite dans l'exemple 1, à raison de 4 mg/cm².

- Des essais de polarisation ont alors été effectués dans une pile à combustible dans les mêmes conditions d'opération que dans l'exemple 1. Les résultats ainsi obtenus sont rapportés sur la figure 3 (voir courbe ■). Il est intéressant de noter que les résultats obtenus sont similaires quoique
- 25 légèrement supérieurs à ceux obtenus avec le matériau de l'exemple 2, où l'élément lixivié est Mg plutôt que Al (voir courbe •)

Exemple 4

- En procédant de la même façon et dans les mêmes conditions
- 30 que dans l'exemple 3 mais en utilisant un mélange de Pt et Ru pour obtenir un mélange final de composition moyenne $\text{Pt}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{Al}_4$, des essais d'activité ont été effectués dans une pile à combustible. Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure 3 (voir courbe □).

Exemple 5

En procédant de la même façon et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, mais en remplaçant Ru successivement par Ge, Si, W et Sn dans un même rapport atomique 50/50, des essais d'activité ont été effectués dans une pile à combustible. Les seules différences qu'il y a eu durant la mise en oeuvre de cet exemple sont que:

dans le cas des matériaux contenant Si, W et Sn, le second broyage a duré 20 heures plutôt que 10 heures; et

dans le cas du matériau contenant Sn, la lixiviation du Mg s'est effectuée avec un mélange d'acide acétique 1M et de méthanol plutôt que dans une solution d'acide chlorhydrique.

Les résultats ainsi obtenus sont rapportés sur la figure 4. À titre de comparaison, les résultats obtenus avec le catalyseur *E-TEK*[®] (PtRuOx commercial) et ceux obtenus avec le matériau nanocristallin PtRu-Mg lixivié préparé à l'exemple 1, sont également rapportés.

En normalisant à 100% la densité de courant à 0,5 V du catalyseur commercial *E-TEK*[®], on note que les activités des matériaux ainsi testés sont les suivantes:

	PtRu-Mg lixivié (courbe ■)	76%
20	PtGe-Mg lixivié (courbe ▲)	55%
	PtSi-Mg lixivié (courbe ▼)	49%
	PtW-Mg lixivié (courbe ◆)	23%
	PtSn-Mg lixivié (courbe I)	6%

Avec les mêmes anodes et dans les mêmes conditions d'opération des essais supplémentaires ont été effectués pour déterminer la "tolérance" de ces divers catalyseurs au monoxyde de carbone. À cet effet, 110 ppm de CO ont été ajoutés à l'hydrogène. Les courbes de polarisation ainsi obtenues sont données sur la figure 5. En normalisant à nouveau à 100% la densité de courant à 0,5V du catalyseur commercial *E-TEK*[®], l'activité des matériaux testés sont les suivantes:

	PtRu-Mg lixivié (courbe ■)	48%
	PtGe-Mg lixivié (courbe ▲)	35%
	PtSi-Mg lixivié (courbe ▼)	20%

PtW-Mg lixivié (courbe ♦)	13%
PtSn-Mg lixivié (courbe I)	2%

Exemple 6

5 Un mélange de 2,21 g d'une poudre de PtCl_2 et de 4,79 g d'une
poudre d' Al_4C_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*®. Les billes pesaient environ 30
g et le rapport en poids des billes sur le poids total des poudres (7 g) était de
10 4:1.

Le composé 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 1M (cet ajout lent est nécessaire car Al_4C_3 réagit de façon
15 exothermique avec l'eau et forme avec celle-ci des hydrocarbures susceptibles
d'inflammation ou d'explosion).

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

Le produit a alors été appliqué comme catalyseur sur l'anode
d'une pile à combustible analogue à celle décrite à l'exemple 1, à raison de 4
20 mg/cm^2 . La cathode était faite d'*ELAT*® et les conditions d'opération étaient
identiques à celles déjà décrites.

À 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-TEK*®). Les résultats
25 obtenus sont donnés sur la figure 6.

Application au stockage de l'hydrogène

Exemple 7

30

Partie (a) - essais comparatifs

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 $2\text{Mg} + \text{Ni}$ 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_2Ni a été confirmé par diffraction X.

La cinétique d'absorption d'hydrogène a lors été mesurée avec un système de titration d'hydrogène. La figure 7 montre la courbe d'absorption à 300°C sous une pression de 200 psi, après un cycle d'absorption/désorption.

10

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 7 montre la vitesse d'absorption de cette poudre à 300°C sous une pression 200 psi après un cycle d'absorption/désorption. On constate 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_4 , ceci augmentant "naturellement" la surface spécifique de l'alliage et, de là, son efficacité (la figure 7 est tout à fait illustrative de cette augmentation de cinétique d'absorption).

30 Exemple 8

En procédant comme dans l'exemple 7, 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 lixiviée 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

5 suivantes:

avant lixiviation: 1,1118 m²/g

après lixiviation: 11,4688 m²/g

La morphologie des particules avant et après lixiviation est présentée sur les figures 8a et 8b. Comme on le voit, la lixiviation augmente
10 substantiellement la surface spécifique et, comme il a été démontré à l'exemple 6, l'efficacité du matériau pour le stockage de l'hydrogène.

La figure 9 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
15 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.

REVENDECATIONS

1. Procédé de fabrication d'un matériau nanocristallin 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, le matériau ayant une structure nanocristalline avec des cristaux de taille inférieure à 100 nm; et

10 - dans une seconde étape, on soumet ledit matériau nanocristallin à une lixiviation de façon à éliminer partiellement ou totalement au moins un desdits éléments du composite ou de l'alliage, cette lixiviation donnant au matériau résultant une structure poreuse et, de là, une grande surface spécifique.

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

- le ou les éléments lixiviés dans la seconde étape sont choisis dans le groupe constitué par Al, Mg, Li, Na, K, Ca, Ti, Zr, Mo, Zn et leurs oxydes; et

20 - la lixiviation de ce ou ces éléments est effectuée en phase liquide au moyen d'un acide ou d'une base choisi pour lixivier le ou les éléments en question sans attaquer les autres éléments du composite ou de l'alliage.

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

- l'élément lixivié dans la seconde étape est Mg; et
- la lixiviation de cet élément est effectuée en phase liquide avec un acide.

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

- l'élément lixivié dans la seconde étape est Al; et
- la lixiviation de cet élément est effectuée en phase liquide avec une base.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que:
- l'élément lixivié dans la seconde étape est ZrO_2 ou TiO_2 ;
et
- la lixiviation de cet élément est effectuée en phase liquide avec de l'acide fluorhydrique.

10

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que:
- l'élément lixivié dans la seconde étape est U; et
- la lixiviation de cet élément est effectuée par polarisation anodique.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que:
- le ou les éléments lixiviés dans la seconde étape sont choisis dans le groupe constitué par H, C, N, O, F, Cl, P et S; et
- la lixiviation de ce ou ces éléments est effectuée par traitement thermique en présence ou non d'un gaz capable de réagir avec ledit élément pour former un autre gaz et éliminer celui-ci.

20

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que:
- le ou les éléments lixiviés dans la seconde étape sont choisis dans les groupes constitués par, d'autre part, Al, Mg, Li, Na, K, Ca, Ti, Zr, Mo, Zn et leurs oxydes et, d'autre part, H, C, N, O, F, Cl, P et S; et
- la lixiviation de ce ou ces éléments est effectuée soit par un ou plusieurs traitements en phase liquide au moyen d'un acide ou d'une base, soit par un ou plusieurs traitements thermiques en présence ou non d'un gaz capable de réagir avec le ou les éléments pour former un autre gaz, soit au moyen d'une combinaison de traitements liquide et gazeux choisis en fonction de la nature du ou desdits éléments.

30

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que:
- dans la première étape, le matériau nanocristallin fabriqué,

constitué d'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 contenue dans le matériau en soumettant celui-ci à un traitement thermique en présence ou non d'un gaz capable de réagir avec ladite partie organique pour former un autre gaz, ladite portion organique jouant alors le rôle de l'élément lixivié.

10

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

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

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que:

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

20

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

- dans la première étape, le matériau nanocristallin est préparé par trempe rapide suivie, si le matériau obtenu est amorphe, d'un traitement thermique de cristallisation.

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

30

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

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que:

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

15. Matériau nanocristallin à grande surface spécifique, caractérisé en ce qu'il a une structure cristalline avec des cristaux de taille inférieure à 100 nm et une surface spécifique supérieure ou égale à 2 m²/g, et en ce qu'il est fabriqué par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

16. Usage pour le stockage de l'hydrogène d'un matériau nanocristallin selon la revendication 15, comprenant au moins un élément ou composé chimique connu pour absorber de façon réversible l'hydrogène.

17. Usage pour la fabrication d'électrodes d'un matériau nanocristallin selon la revendication 15, comprenant au moins un élément ou composé chimique connu comme étant utilisable comme catalyseur ou électrocatalyseur.

18. Matériau nanocristallin utilisable comme intermédiaire pour la fabrication d'un matériau nanocristallin de grande surface spécifique qui est lui-même utilisable pour la catalyse ou l'électrocatalyse, ledit intermédiaire étant caractérisé en ce qu'il a une structure nanocristalline avec des cristaux de taille inférieure à 100 nm et en ce qu'il se présente sous la forme d'un composite ou d'un alliage de type



dans lequel:

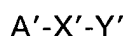
- A est Pt, Ru ou un composé de Pt ou de Ru;
- X est au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Ru, Ge, Si, W, Sn, Ga, As, Sb, Mo, Ti, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, V, Pd, Ag, In, Os, Ir, Au, Pb, C, Cd, N, P, Bi, Nb et Zr; et
- Y est au moins un élément choisi dans le groupe constitué

par Al, Mg, Zn, Li, Na, K, Ca, Ti, Zr, Mo, U et leurs oxydes; ou

- 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 éléments Y ci-dessus énumérés.

- 10 19. Matériau nanocristallin utilisable comme intermédiaire pour la fabrication d'un matériau nanocristallin de grande surface spécifique qui est lui-même utilisable pour le stockage de l'hydrogène, ledit intermédiaire étant caractérisé en ce qu'il a une structure nanocristalline avec des cristaux de taille inférieure à 100 nm et en ce qu'il se présente sous la forme d'un composite ou d'un alliage de type



dans lequel:

- A' est Mg, Be ou un composé de Mg ou de 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

- 20 - Y' est au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Al, Mg, Zn, Li, Na, K, Ca, Ti, Zr, Mo et leurs oxydes; ou

- 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; ou

- Y' est une combinaison des éléments Y' ci-dessus énumérés.

REVENDICATIONS MODIFIEES

[reçues par le Bureau international le 14 juillet 1998 (14.07.98);
revendications 1-19 remplacées par les revendications
1 - 12 modifiées (3 pages)]

- 5 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
- 10 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
- 15 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,
- 20 Cl, P et S.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que:
- le ou les éléments lixiviés dans la seconde étape incluent
le ou lesdits éléments non métalliques H, C, N, O, F, Cl, P et S; et
- 25 - la lixiviation de ce ou ces éléments est effectuée par
décomposition thermique ou par réaction avec une autre phase.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que:
- le ou les éléments lixiviés 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
décomposition thermique, par réaction avec une autre phase ou par une

combinaison de décomposition thermique et réaction avec une autre phase.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que:
 - dans la première étape, le matériau nanocristallin fabriqué,
- 5 est constitué d'un alliage ou d'un composite incorporant un composé organométallique; et
 - dans la deuxième étape, on lixivie la partie organique du matériau par décomposition thermique ou par réaction avec une autre phase.
- 10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que:
 - dans la première étape, le matériau nanocristallin est préparé sous forme de poudre par broyage mécanique intense.
- 15 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 et éléments du matériau jusqu'à l'obtention d'une poudre nanocristalline, en ajoutant le ou les composés ou éléments à lixivier à la
- 20 poudre ainsi obtenue et en soumettant le tout à un second broyage mécanique intense.
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.
- 25 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que:
 - dans la première étape, le matériau nanocristallin est
- 30 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 combiné 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 100 nm et une surface spécifique supérieure ou égale à 2 m²/g, et 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.

DECLARATION SELON L'ARTICLE 19

Le jeu de revendications à l'origine a été supprimé et remplacé par un nouveau jeu de 12 revendications.

La nouvelle revendication 1 a été rédigée de façon à présenter un préambule et une partie caractérisante mettant l'emphasis sur les caractéristiques nouvelles de l'invention. Parmi ces caractéristiques nouvelles, on peut signaler le fait que le composite ou l'alliage préparé à la première étape est de type métastable et le fait que les composés d'éléments chimiques distincts qui le composent incluent au moins un élément métallique et au moins un élément non métallique.

Les nouvelles revendications 2 à 9 précisent certains détails de mise en oeuvre du procédé tels que définis dans la nouvelle revendication 1.

La nouvelle revendication 10 est une revendication de produit-par-le-procédé, qui couvre le matériau nanocristallin ainsi obtenu.

Enfin, les revendications 11 et 12 couvrent l'usage de matériau nanocristallin tel que défini dans la nouvelle revendication 10 pour le stockage de l'hydrogène et comme catalyseur ou électrocatalyseur.

Il convient de mentionner que le mémoire descriptif devrait être substantiellement révisé de façon à tenir compte des modifications apportées dans les revendications.

1 / 10

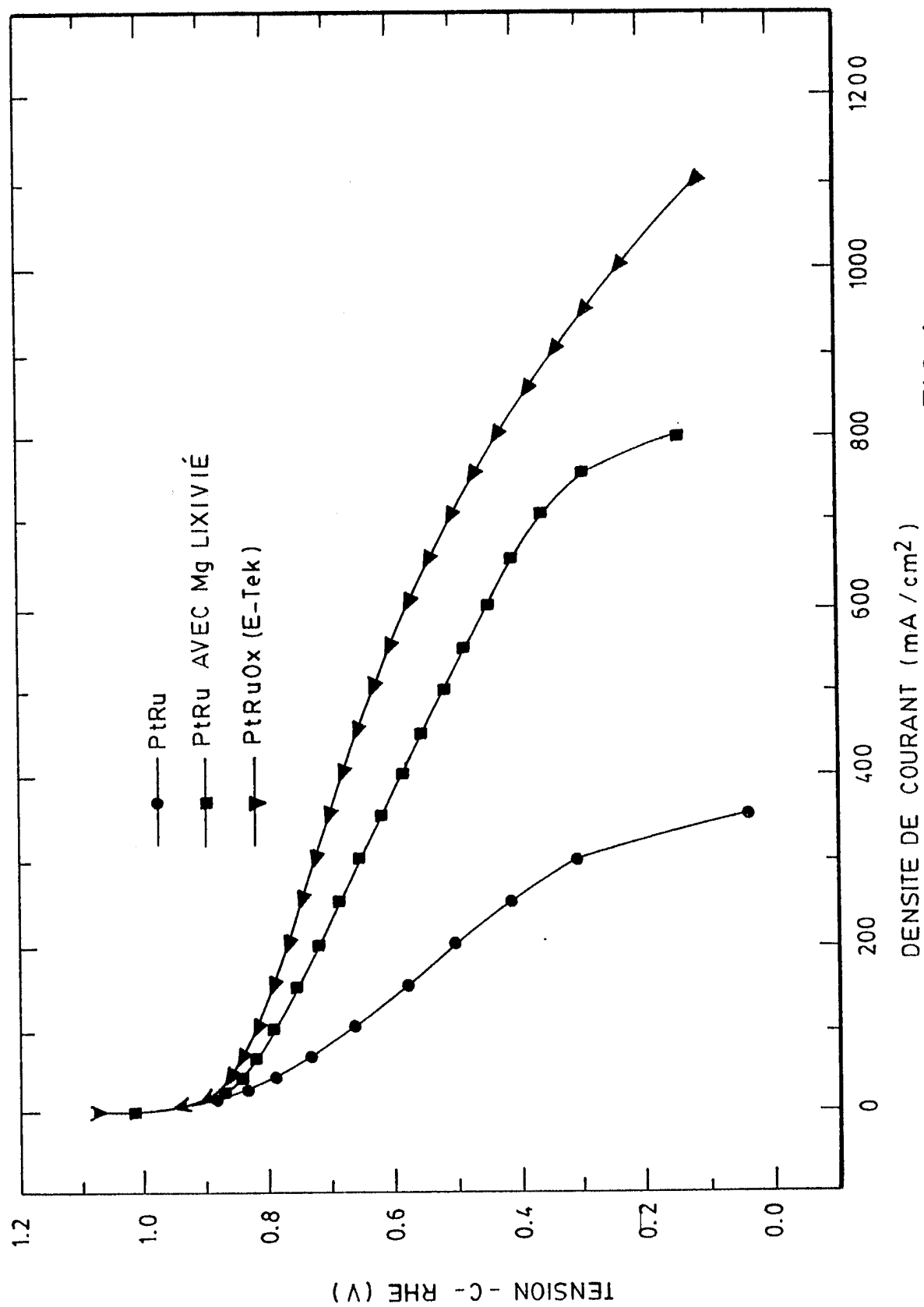


FIG. 1

2 / 10

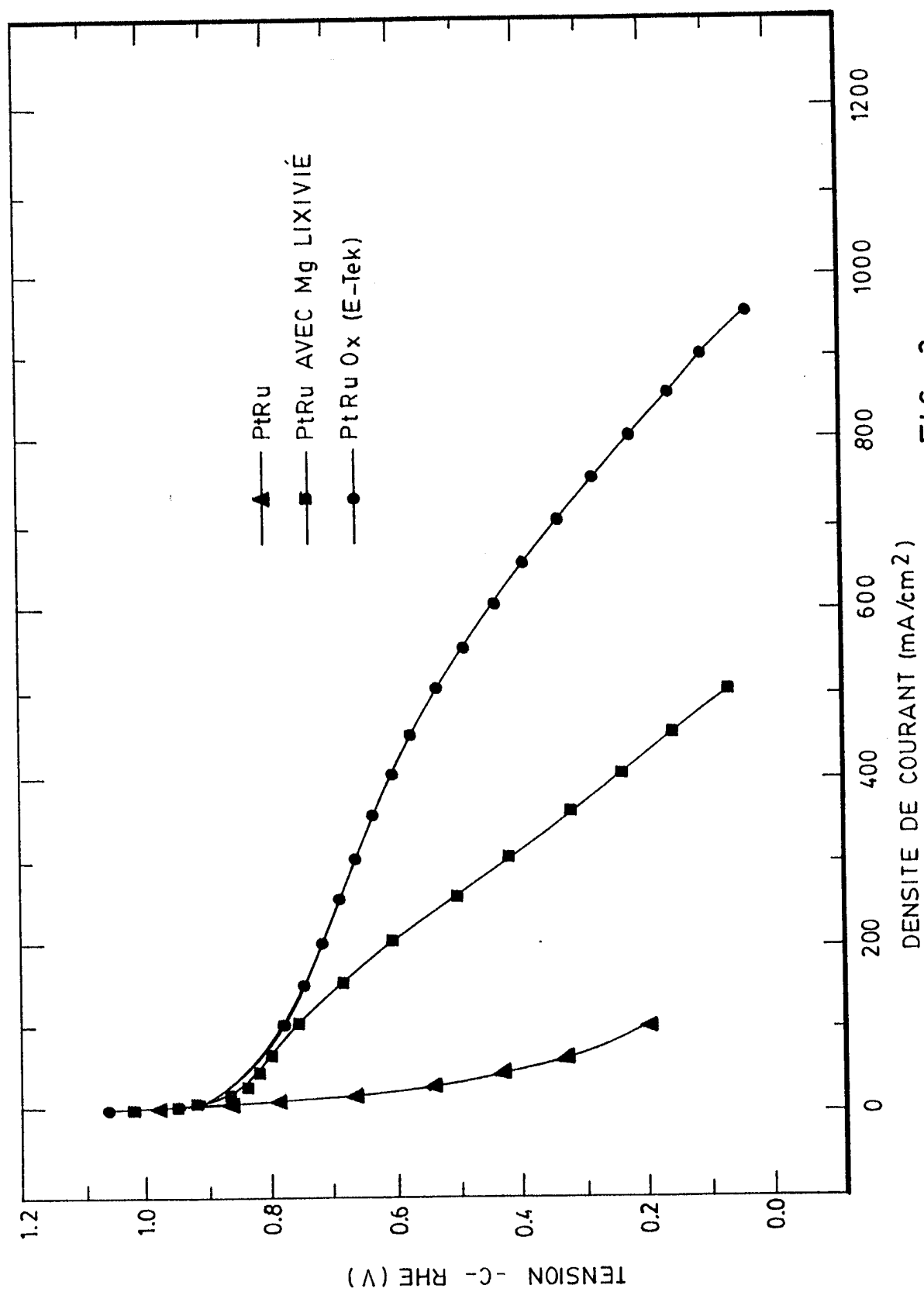


FIG. 2

3 / 10

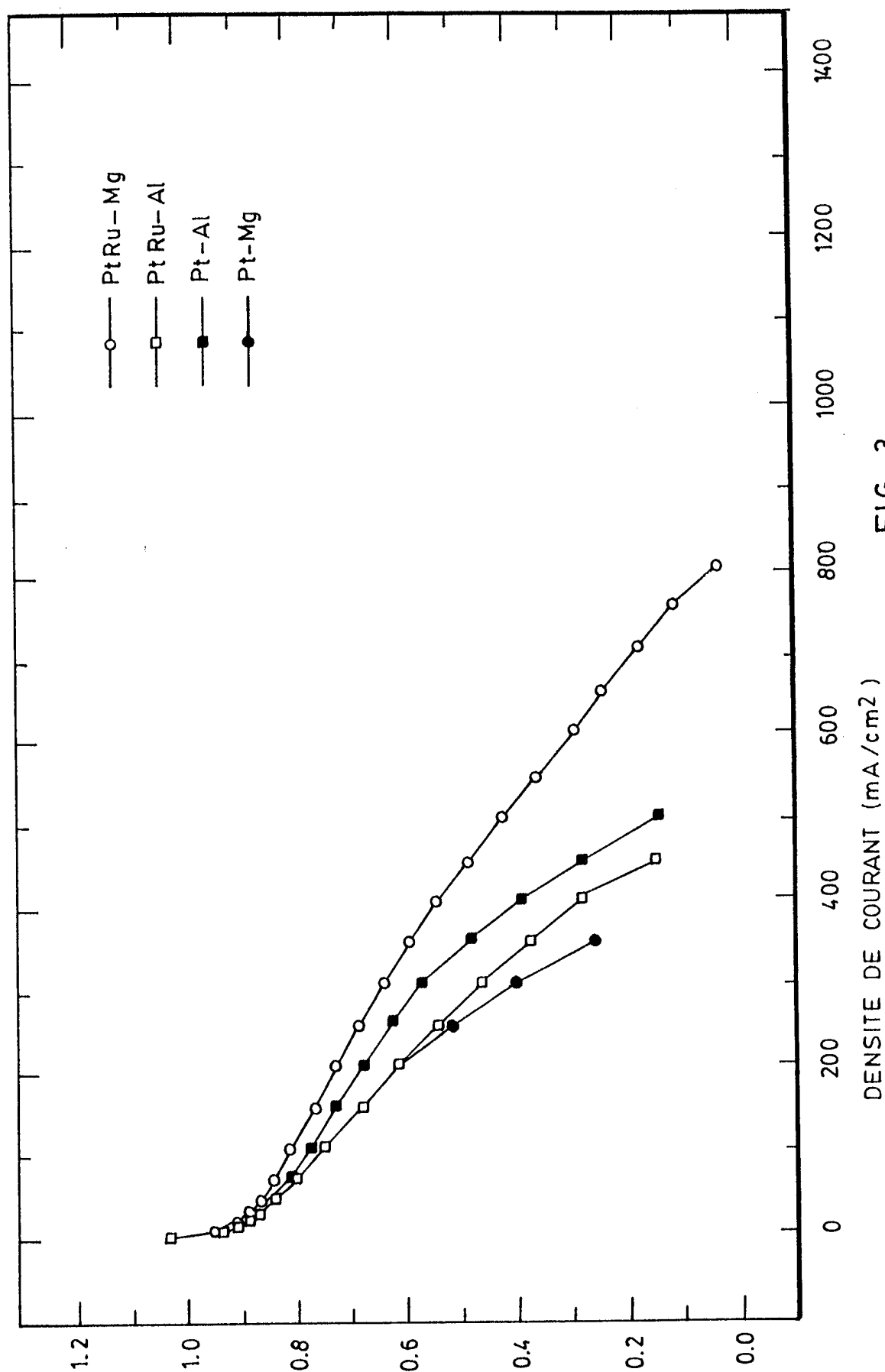


FIG. 3

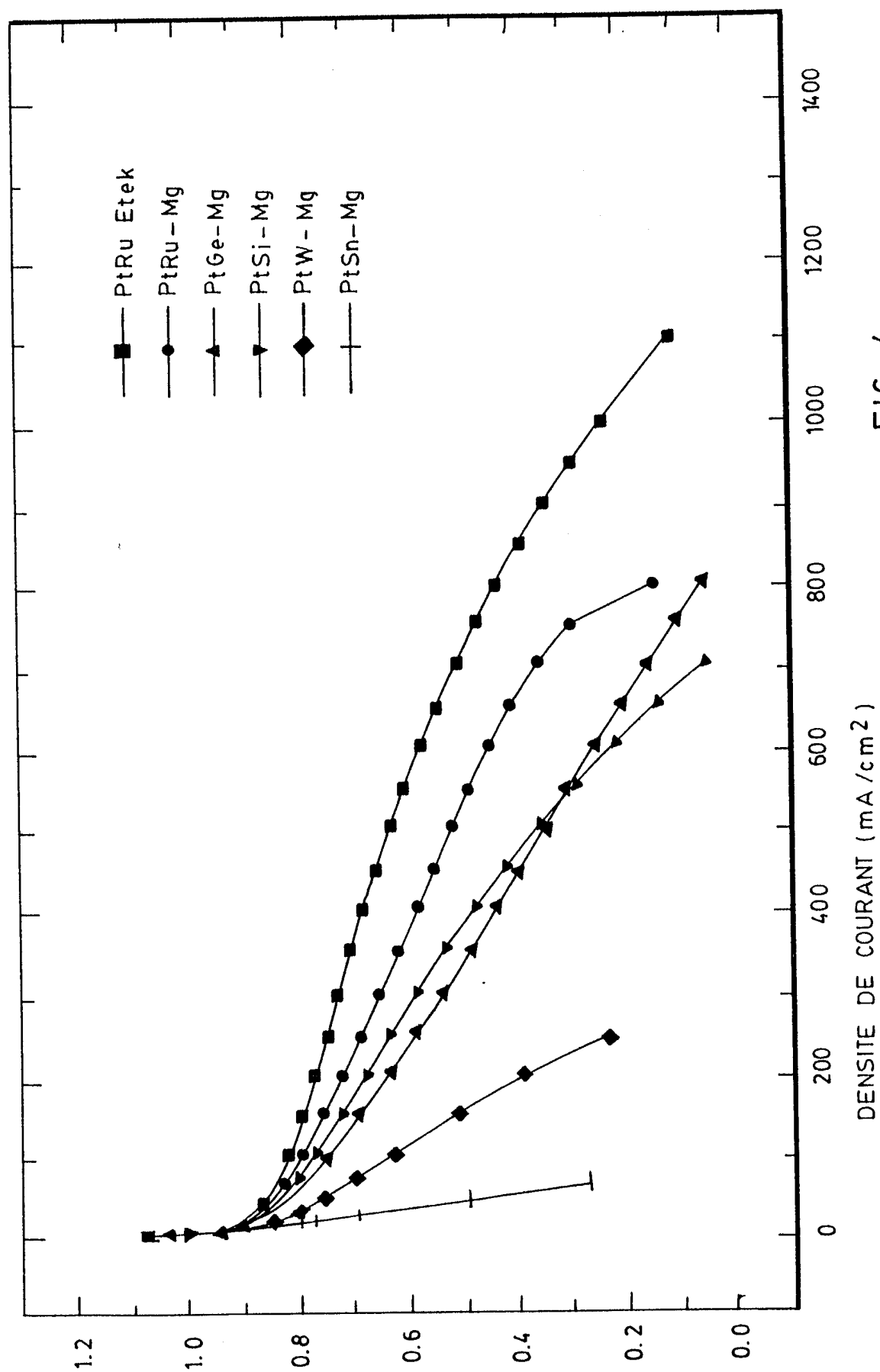


FIG. 4

5 / 10

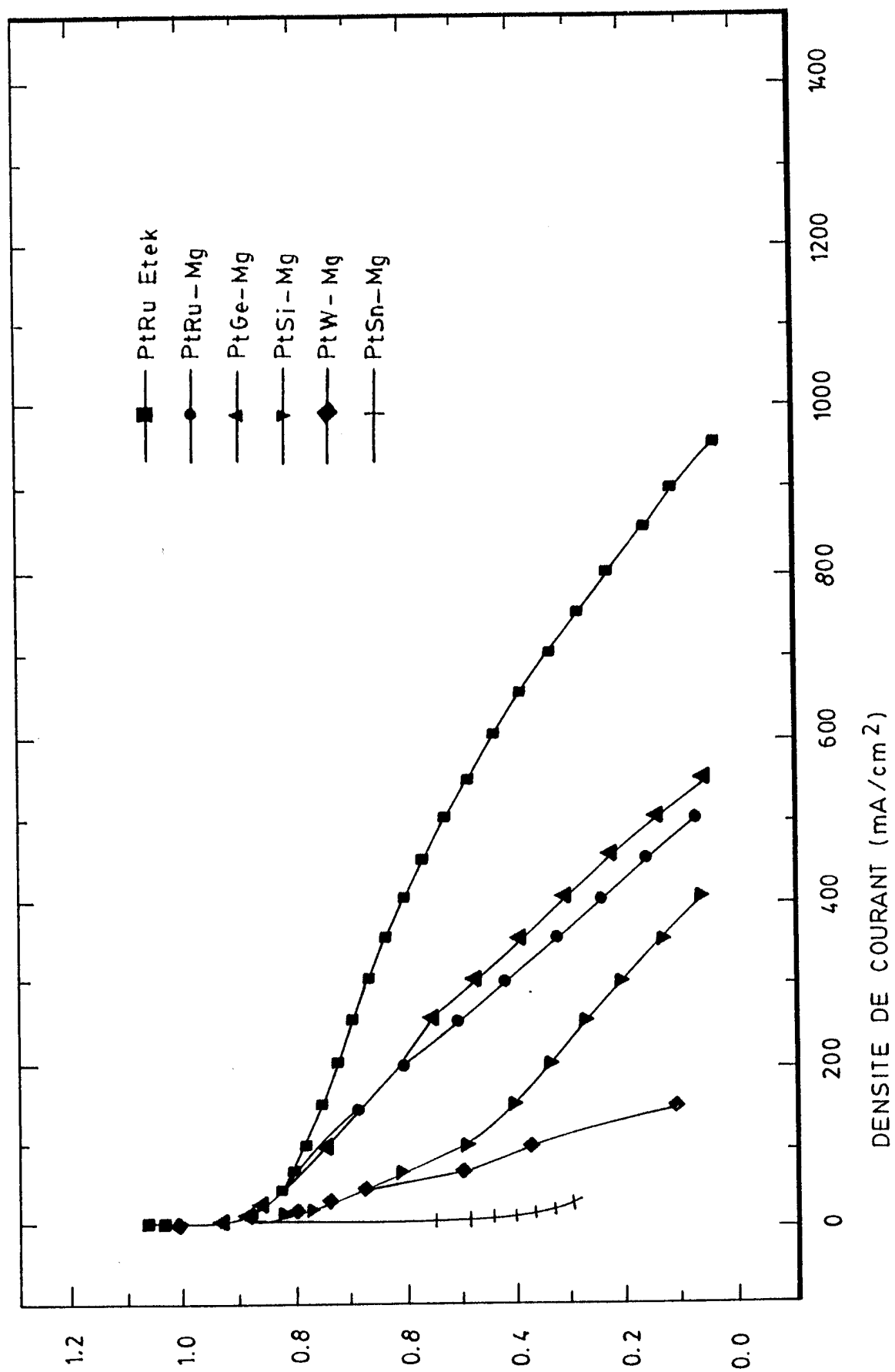
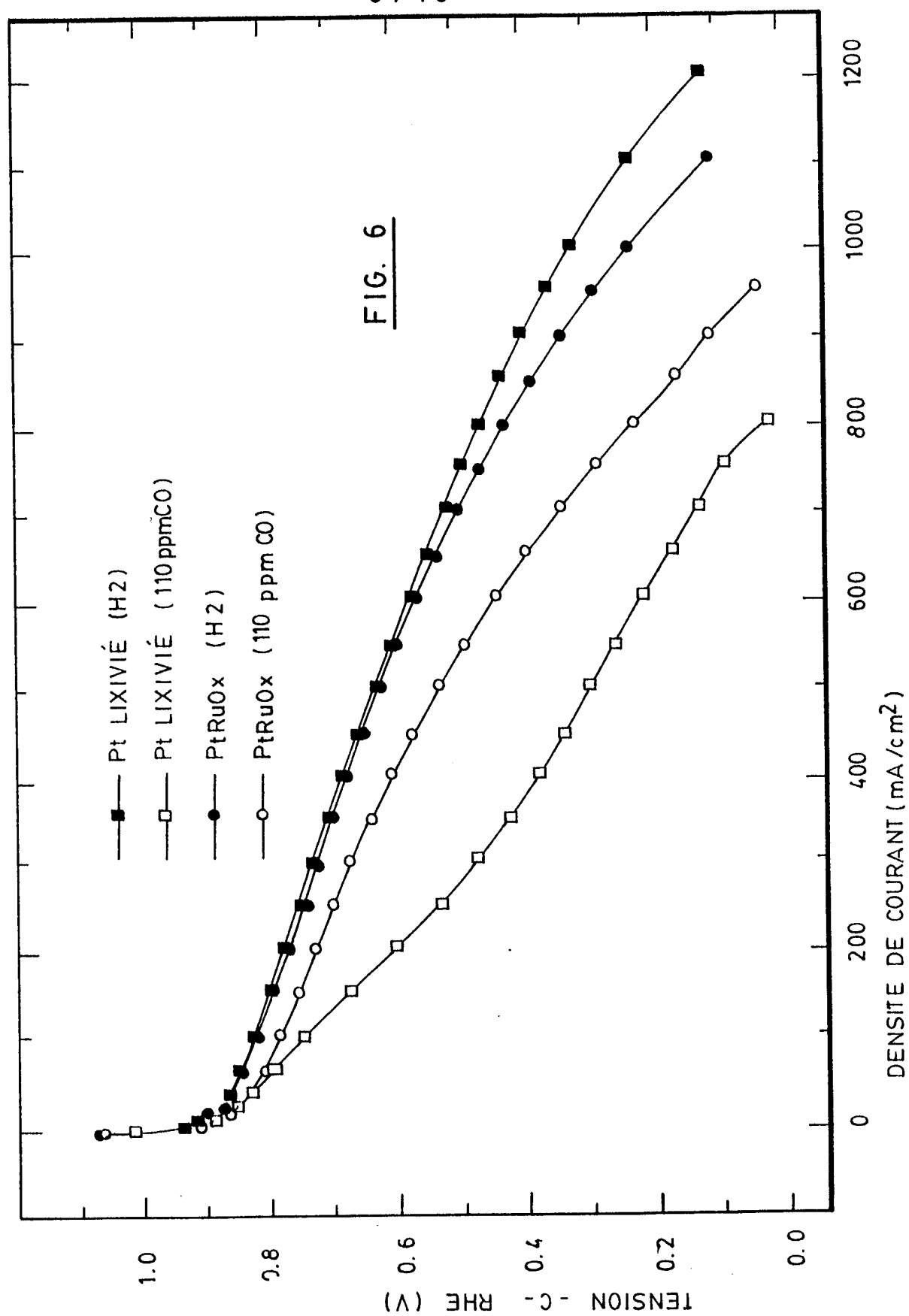
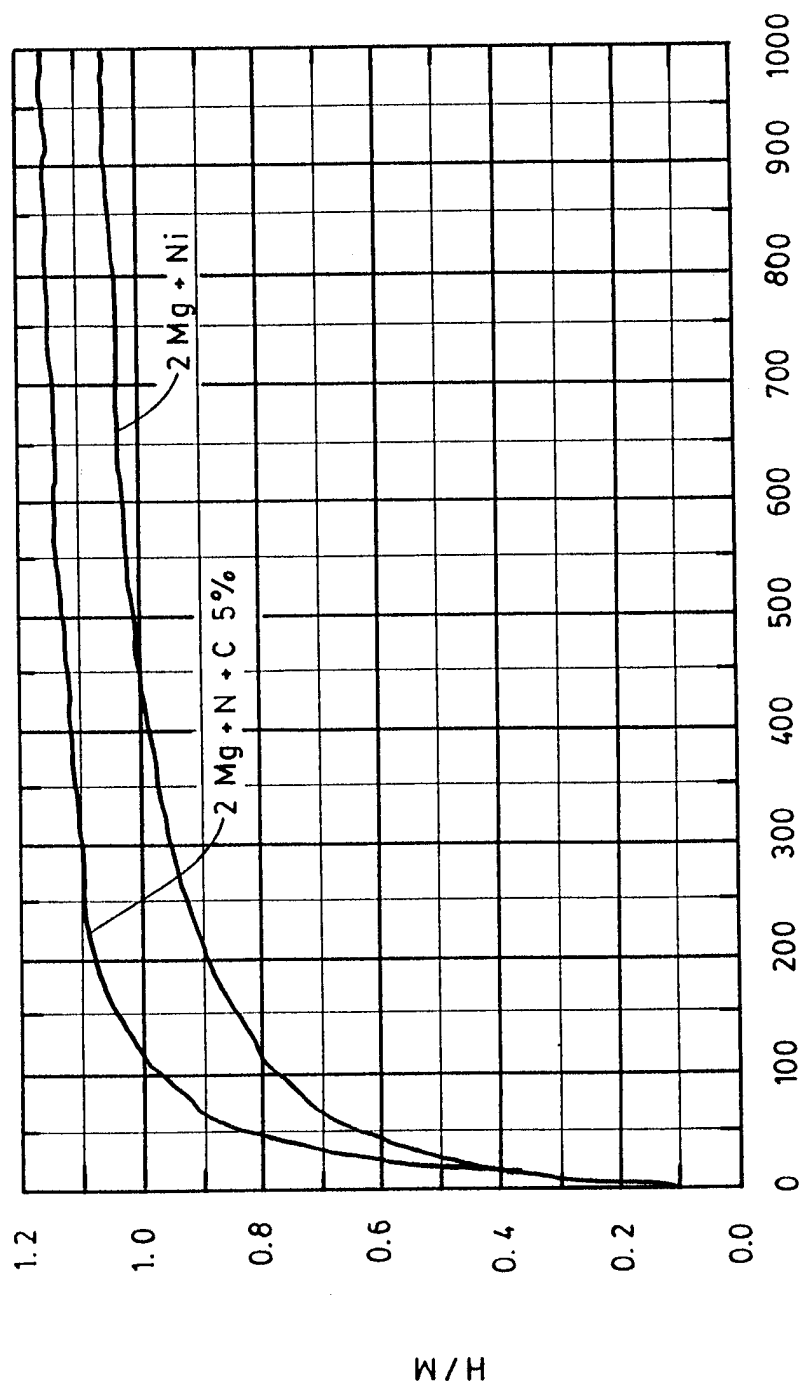


FIG. 5

6 / 10



7 / 10

FIG. 7

8 / 10

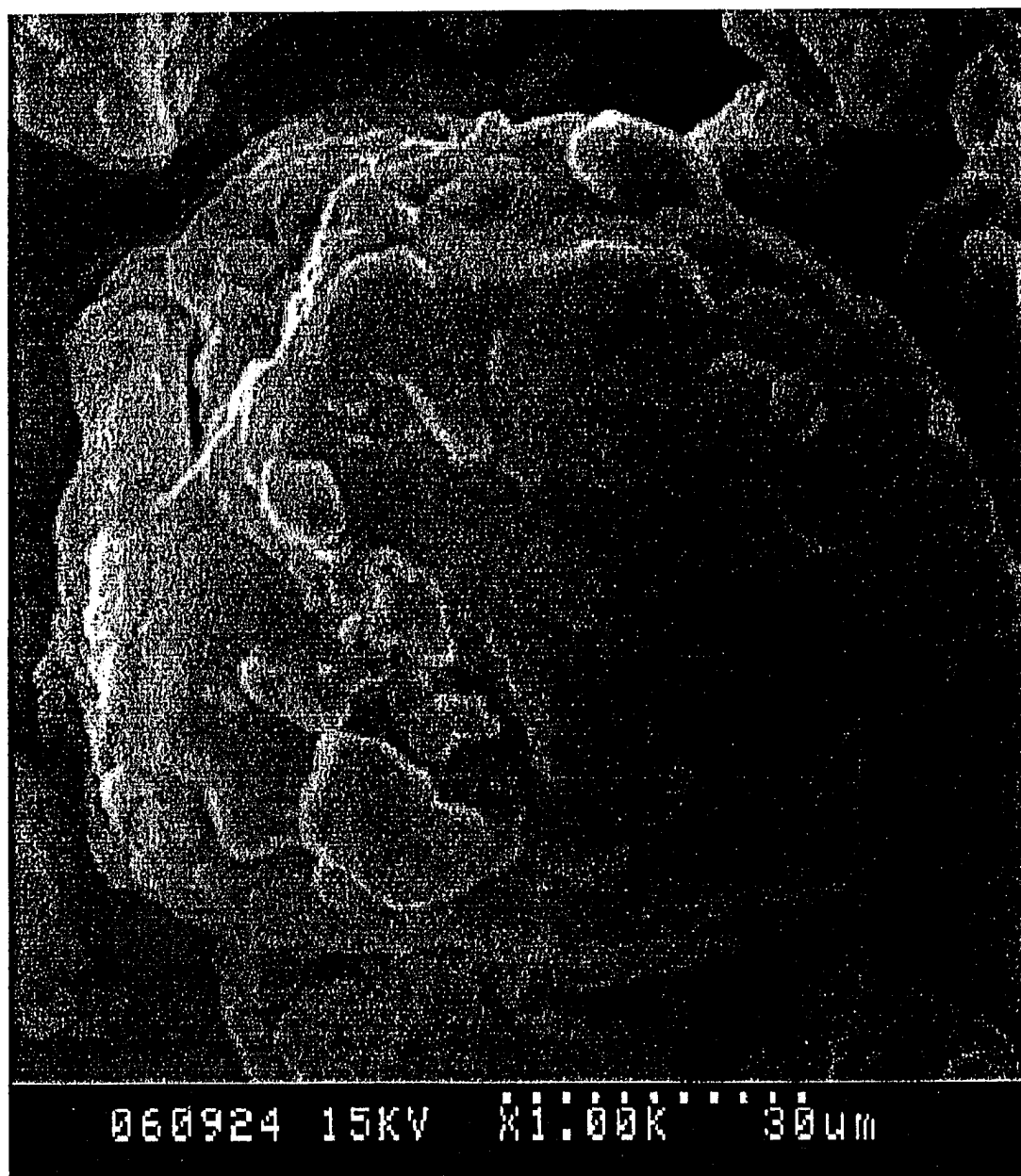


FIG. 8a

9 / 10

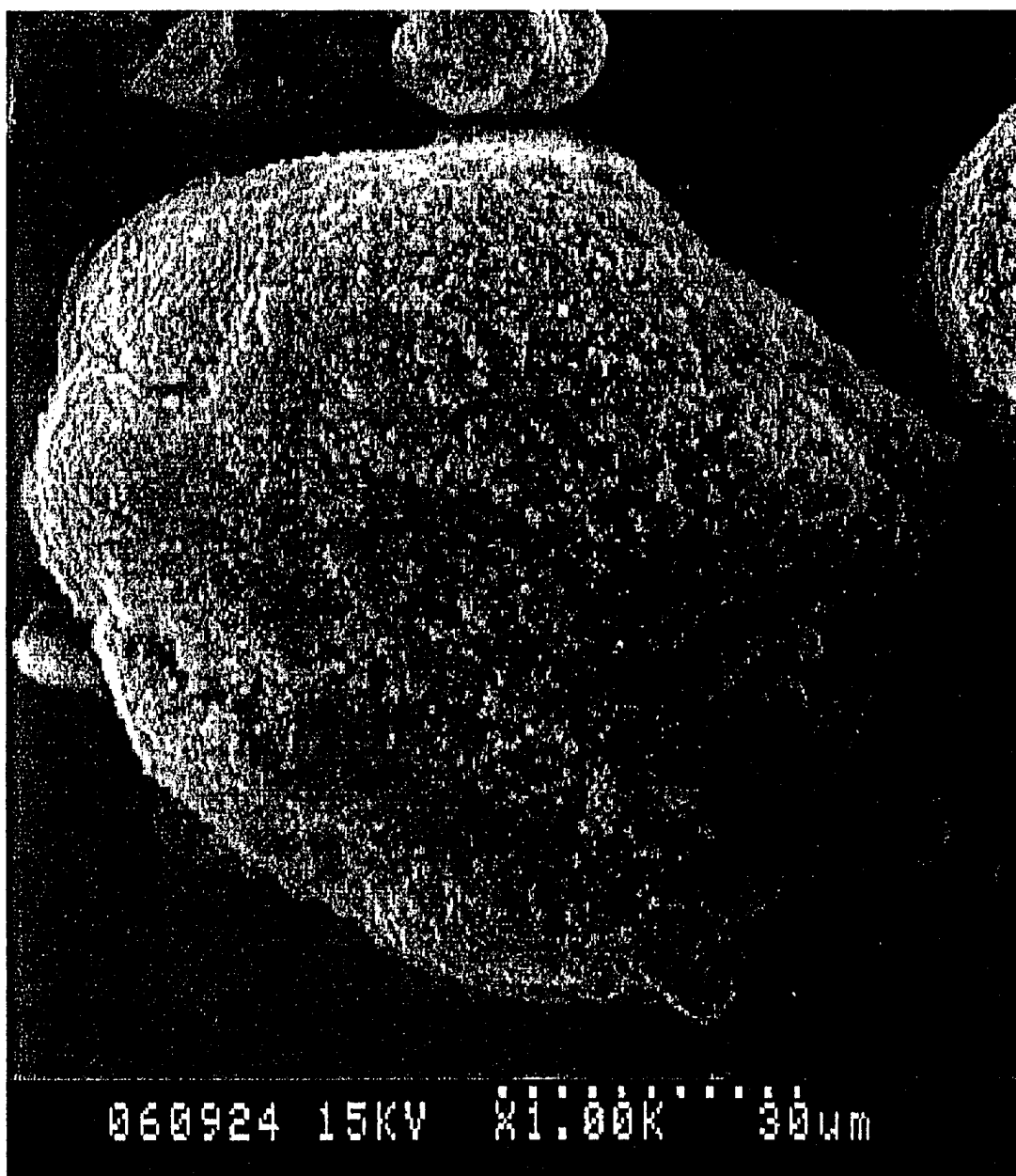
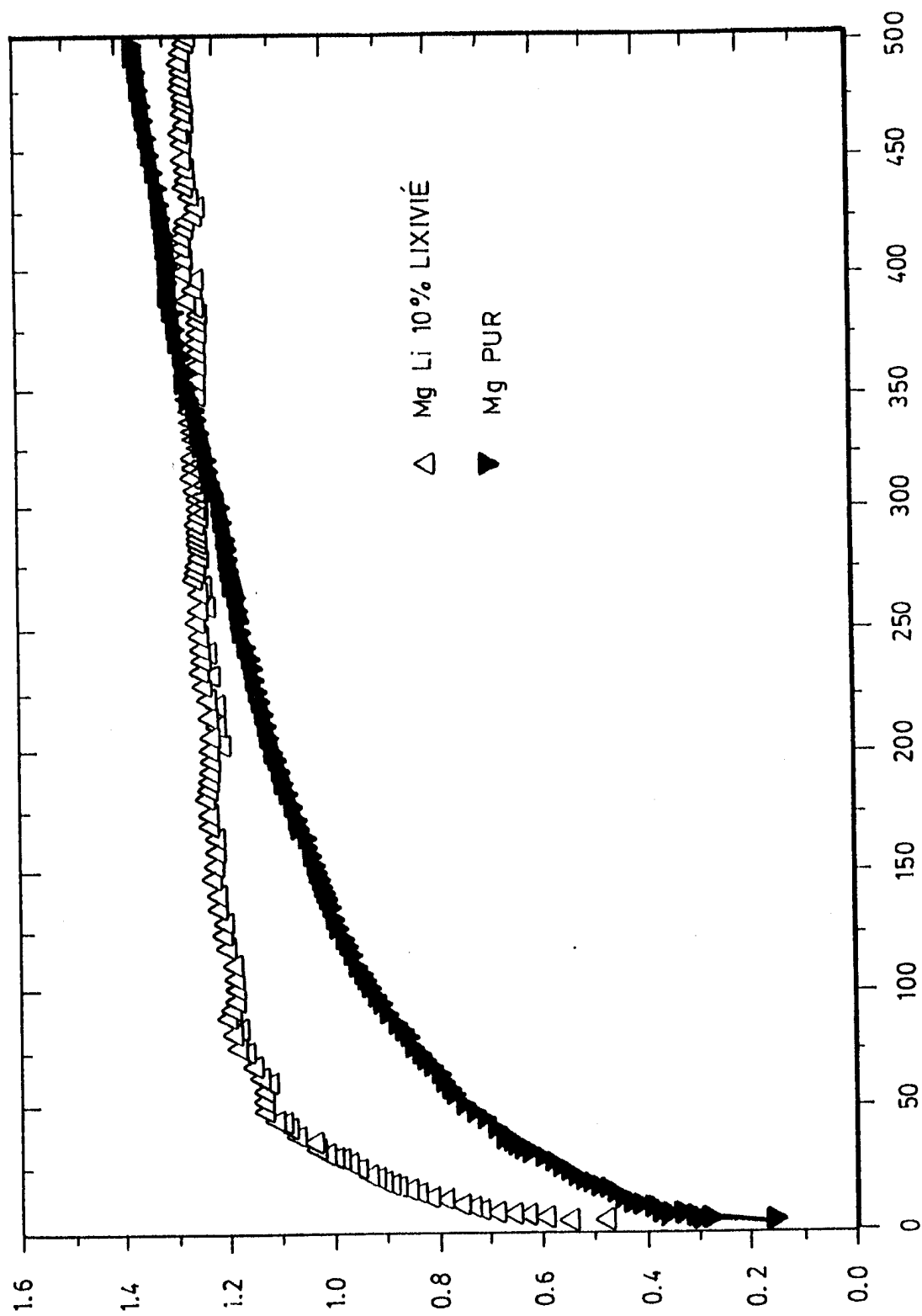


FIG. 8b

10 / 10

FIG. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CA 98/00042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C22B3/04 C22C1/08 B22F9/04 C22C3/00 H01M4/38
B01J32/00

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)

IPC 6 C22B C22C B22F H01M B01J

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 35 05 024 A (FENTEN NORBERT; SCHNEIDER FRED ULRICH; HOBERG HEINZ PROF DR ING) 14 August 1986	1, 10, 15, 17
Y	claims; page 3, line 31; page 5, line 34 page 6, line 3; page 6, lines 23-24	2-9, 11
X	IVANOV E ET AL: "STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF NON-EQUILIBRIUM B.C.C NICKEL PREPARED BY LEACHING OF MECHANICALLY ALLOYED NI35AL65" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 185, no. 1, 12 July 1992, pages 25-34, XP000270311 "Introduction"; "Experimental details"; Table 1	1, 2, 4, 8, 10, 12-15, 17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories 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

5 May 1998

Date of mailing of the international search report

27/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bjoerk, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/CA 98/00042

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JACKSON E.: "Hydrometallurgical Extraction and Reclamation" 1986, ELLIS HORWOOD LTD, ENGLAND XP002064065 Pages 56-73 et 190-197 ----	2-9
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9514 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 95-101179 XP002064066 & JP 07 024 318 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK) see abstract ----	18
X	WO 96 23906 A (HYDRO QUEBEC ;UNIV MCGILL (CA); SCHULZ ROBERT (CA); STROM OLSEN JO) 8 August 1996 cited in the application	19
Y	claims 1 and 9	11
X	EP 0 734 765 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 2 October 1996 Page 3, lignes 28-49 ----	1, 15, 18
X	CHEN Y ET AL: "PRODUCTION OF RUTILE FROM ILMENITE BY ROOM TEMPERATURE BALL-MILLING -INDUCED SULPHURISATION REACTION" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 245, no. 1/02, 15 November 1996, pages 54-58, XP000635391 "Experimental details" -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CA 98/00042

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3505024 A	14-08-1986	NONE	
WO 9623906 A	08-08-1996	CA 2209777 A EP 0815273 A	08-08-1996 07-01-1998
EP 0734765 A	02-10-1996	CN 1142985 A JP 8323206 A	19-02-1997 10-12-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De. Je internationale No
PCT/CA 98/00042

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C22B3/04 C22C1/08 B22F9/04 C22C3/00 H01M4/38
B01J32/00

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)

CIB 6 C22B C22C B22F H01M B01J

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 35 05 024 A (FENTEN NORBERT; SCHNEIDER FRED ULRICH; HOBERG HEINZ PROF DR ING) 14 août 1986	1, 10, 15, 17
Y	Revendications; page 3, ligne 31; page 5, ligne 34 à page 6, ligne 3; page 6, lignes 23-24	2-9, 11
X	--- IVANOV E ET AL: "STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF NON-EQUILIBRIUM B.C.C NICKEL PREPARED BY LEACHING OF MECHANICALLY ALLOYED NI35AL65" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 185, no. 1, 12 juillet 1992, pages 25-34, XP000270311 "Introduction"; "Experimental details"; Tableau 1 --- -/-	1, 2, 4, 8, 10, 12-15, 17

☒ 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

5 mai 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/05/1998

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bjoerk, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. e internationale No

PCT/CA 98/00042

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	JACKSON E.: "Hydrometallurgical Extraction and Reclamation" 1986 , ELLIS HORWOOD LTD , ENGLAND XP002064065 Pages 56-73 et 190-197 ---	2-9
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9514 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 95-101179 XP002064066 & JP 07 024 318 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK) voir abrégé ---	18
X	WO 96 23906 A (HYDRO QUEBEC ;UNIV MCGILL (CA); SCHULZ ROBERT (CA); STROM OLSEN JO) 8 août 1996 cité dans la demande	19
Y	Revendications 1 et 9	11
X	EP 0 734 765 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 2 octobre 1996 Page 3, lignes 28-49 ---	1,15,18
X	CHEN Y ET AL: "PRODUCTION OF RUTILE FROM ILMENITE BY ROOM TEMPERATURE BALL-MILLING -INDUCED SULPHURISATION REACTION" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 245, no. 1/02, 15 novembre 1996, pages 54-58, XP000635391 "Experimental details" -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den .e Internationale No

PCT/CA 98/00042

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 3505024 A	14-08-1986	AUCUN	
WO 9623906 A	08-08-1996	CA 2209777 A EP 0815273 A	08-08-1996 07-01-1998
EP 0734765 A	02-10-1996	CN 1142985 A JP 8323206 A	19-02-1997 10-12-1996