

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 novembre 2007 (08.11.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/125253 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 3/00 (2006.01) *C22C 14/00* (2006.01)
C01B 6/24 (2006.01) *C22C 27/06* (2006.01)
C22C 27/02 (2006.01)

Cedex 16 (FR). M.C.P. TECHNOLOGIES [FR/FR]; ZI
de Vaucanson, F-26100 Romans Sur Isere (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/051171

(22) Date de dépôt international : 25 avril 2007 (25.04.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0651478 26 avril 2006 (26.04.2006) 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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
FRUCHART, Daniel [FR/FR]; 11, Allée Sully, F-38130
Echirolles (FR). **DE RANGO, Patricia** [FR/FR]; 32, Rue
de l'Isère, F-38610 Gieres (FR). **CHARBONNIER, Jean**
[FR/FR]; 92, Galerie de l'Arlequin, Appt. 215, F-38100
Grenoble (FR). **MIRAGLIA, Salvatore** [FR/FR]; 3 bis,
Rue Diderot, F-38000 Grenoble (FR). **RIVOIRARD,
Sophie** [FR/FR]; 198, Vieille Route, F-38250 Lans En
Vercors (FR). **SKRYABINA, Nataliya** [RU/RU]; Kom-
munistchekya, 15, Perm, 614990 (RU). **JEHAN, Michel**
[FR/FR]; Rezier, F-74890 Fessy (FR).

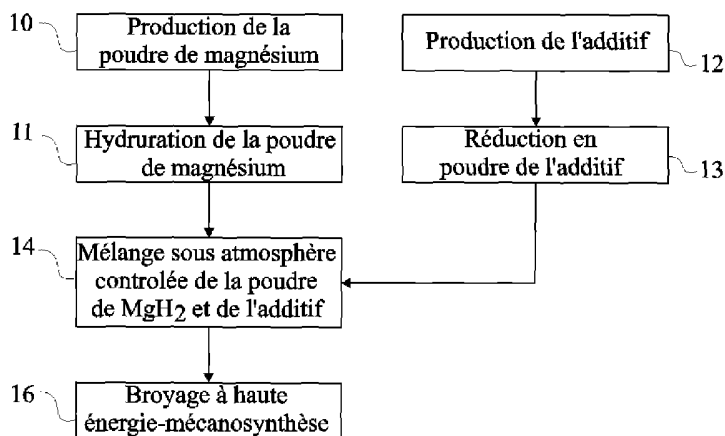
(74) Mandataire : **CABINET BEAUMONT**; 1, Rue Cham-
pollion, F-38000 Grenoble (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: NANOCRYSTALLINE COMPOSITE FOR STORAGE OF HYDROGEN

(54) Titre : COMPOSITE NANOCRISTALLIN POUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE



- 10 Production of magnesium powder
- 11 Hydriding of magnesium powder
- 12 Production of the additive
- 13 Reduction of additive to powder
- 14 Mix the MgH₂ powder and the additive under controlled atmosphere
- 16 High energy grinding - mechanosynthesis

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparation of a material adapted to reversible storage of hydrogen, comprising steps consisting of providing a first powder of a magnesium-based material, hydrogenating the first powder to convert a least part of the first powder into metal hydrides, mixing the first hydrogenated powder with a second powder additive, the proportion by mass of the second powder in the mix obtained being between 1 and 20% by mass, said additive being formed from an alloy with a centred cubic structure based on titanium, vanadium and at least one other metal chosen from chromium or manganese, and grinding the mix of first and second powders.

[Suite sur la page suivante]

WO 2007/125253 A1



AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrége :** L'invention concerne un procédé de préparation d'un matériau adapté au stockage réversible de l'hydrogène, comprenant les étapes consistant à fournir une première poudre d'un matériau à base de magnésium ; à hydrogéner la première poudre pour convertir au moins une partie de la première poudre en hydrures métalliques ; à mélanger la première poudre hydrogénée à une seconde poudre d'un additif, la proportion massique de la seconde poudre dans le mélange obtenu étant comprise entre 1 et 20 % massique, ledit additif étant formé à partir d'un alliage de structure cubique centrée, à base de titane, de vanadium et d'au moins un autre métal choisi parmi le chrome ou le manganèse ; et à broyer le mélange des première et seconde poudres.

COMPOSITE NANOCRISTALLIN POUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGENEDomaine de l'invention

La présente invention concerne les matériaux utilisés pour le stockage réversible de l'hydrogène. Plus particulièrement, la présente invention concerne les matériaux à base de magnésium utilisés pour le stockage combiné de l'hydrogène. La présente invention concerne également les procédés de préparation de tels matériaux.

Exposé de l'art antérieur

L'hydrogène (H₂) est utilisé dans de nombreux domaines industriels, notamment à titre de combustible (par exemple dans des moteurs thermiques ou des piles à combustible), ou bien encore à titre de réactif (par exemple pour des réactions d'hydrogénation). Dans ce cadre, compte tenu de son volume à l'état gazeux et de son explosivité, il est souhaitable que l'hydrogène soit stocké sous une forme assurant un encombrement réduit et un confinement sécuritaire.

Une possibilité consiste à stocker l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques. Dans ce cas, l'hydrogène à stocker est mis en contact avec un métal ou un alliage métallique dans des conditions de pression et de température qui induisent une incorporation de l'hydrogène sous forme atomique dans le réseau cristallin (réaction d'absorption ou réaction de charge). Pour

récupérer l'hydrogène ainsi stocké, on se place dans des conditions de plus faible pression et/ou de températures plus élevées, qui favorisent la réaction inverse (réaction de désorption ou réaction de décharge). On peut déterminer une

5 "capacité de stockage réversible", exprimée en pourcentage en masse, qui correspond à la quantité d'hydrogène maximale que peut décharger le matériau de stockage une fois qu'il a été chargé. Pour plus de détails concernant le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrure, on pourra notamment se reporter à

10 "Hydrogen in Intermetallic Compounds I et II", L. Schlapbach, Springer-Verlag, (1988).

De nombreux travaux de recherche sont actuellement menés pour optimiser les performances des hydrures métalliques pour le stockage de l'hydrogène, notamment pour obtenir un

15 matériau de stockage ayant simultanément une capacité de stockage réversible élevée et des cinétiques d'absorption et de désorption compatibles avec une utilisation du matériau de stockage de façon industrielle.

Des travaux portent, par exemple, sur l'obtention

20 d'alliages issus de familles classiques de composés intermétalliques, par exemple des composés dérivés des alliages de zirconium-métal ZrM_2 (ou le métal M peut être le vanadium, le chrome, le manganèse, etc.) ou de lanthane-nickel $LaNi_5$, renfermant des éléments de substitution permettant d'accroître

25 la capacité de stockage réversible sans diminuer la cinétique d'absorption/désorption.

D'autres travaux portent sur la réalisation de nouveaux composites nanocristallins à base de magnésium. Un composite nanocristallin est un matériau dont les dimensions

30 caractéristiques des cristallites sont voisines du nanomètre. La capacité de stockage réversible du magnésium pur est de l'ordre de 7,6 %, ce qui correspond sensiblement aux valeurs les plus élevées susceptibles d'être obtenues avec les matériaux actuellement connus. Toutefois, pour le magnésium pur, on

35 n'obtient des cinétiques d'absorption et de désorption acceptables

que pour des températures supérieures à 300°C ce qui réduit l'intérêt d'un tel matériau. En associant le magnésium avec un ou plusieurs additifs, on peut parvenir à obtenir un composite nanocristallin dont la capacité de stockage réversible n'est pas
5 ou peu diminuée par rapport à celle du magnésium pur mais dont les cinétiques d'absorption et de désorption de l'hydrogène sont améliorées à des températures plus faibles. De façon générale, le magnésium est dit "activé" par l'additif.

Le document EP 1024918 décrit un composite
10 nanocristallin essentiellement à base de magnésium (Mg) et d'un autre élément minoritaire choisi, par exemple, parmi le vanadium (V), le titane (Ti) ou le niobium (Nb). Le vanadium est actuellement l'additif qui offre l'un des meilleurs compromis cinétique d'absorption/de désorption - capacité de stockage réversible.
15 Un tel matériau présente des cinétiques d'absorption et de désorption de l'hydrogène améliorées par rapport au magnésium pur. Toutefois, il serait souhaitable d'obtenir un matériau ayant des cinétiques d'absorption et de désorption améliorées avec une capacité de stockage réversible du même ordre voire
20 supérieure. En outre, le vanadium est un matériau relativement onéreux.

Résumé de l'invention

La présente invention vise à obtenir un matériau composite de stockage de l'hydrogène à base de magnésium qui a
25 des cinétiques d'absorption et de désorption améliorées et une capacité de stockage réversible au moins du même ordre par rapport aux matériaux de stockage de l'hydrogène connus à base de magnésium.

La présente invention vise également un procédé de
30 fabrication d'un tel matériau de stockage de l'hydrogène à base de magnésium qui est compatible avec un procédé de fabrication à une échelle industrielle.

Selon un autre objet de la présente invention, le procédé est simple et susceptible d'être mis en oeuvre de façon

conventionnelle comme pour les matériaux composites de magnésium activé.

Pour atteindre tout ou partie de ces objets ainsi que d'autres, la présente invention prévoit un procédé de
5 préparation d'un matériau adapté au stockage réversible de l'hydrogène, comprenant les étapes réalisées successivement consistant à fournir une première poudre d'un matériau à base de magnésium ; à hydrogéner la première poudre pour convertir au moins une partie de la première poudre en hydrures métalliques ;
10 à mélanger la première poudre hydrogénée à une seconde poudre d'un additif, la proportion massique de la seconde poudre dans le mélange obtenu étant comprise entre 1 et 20 % massique, ledit additif étant formé à partir d'un alliage (a1) de structure cubique centrée, à base de titane, de vanadium et d'au moins un
15 autre métal choisi parmi le chrome ou le manganèse ; et à broyer le mélange des première et seconde poudres.

La présente invention prévoit également un matériau métallique composite, destiné au stockage réversible de l'hydrogène, obtenu par le procédé selon le procédé précédemment
20 décrit, comprenant des premières particules d'un matériau à base de magnésium ; et des secondes particules au moins en partie réparties à la surface des premières particules et comprenant au moins une phase à base de titane, de vanadium et d'au moins un métal choisi parmi le chrome ou le manganèse ou leurs alliages.

25 Selon un mode de réalisation de l'invention, au moins certaines des secondes particules comprennent une phase majoritaire à base de titane, de vanadium et d'au moins un métal choisi parmi le chrome et/ou le manganèse ou leurs alliages ; et au moins une phase intergranulaire à base d'un premier métal
30 choisi parmi le zirconium, le niobium, le molybdène, le hafnium, le tantale, le tungstène, ou bien d'un alliage de ces métaux ; et d'un second métal, choisi parmi le nickel, le cuivre, ou bien un alliage de ces métaux.

Brève description des dessins

Ces objets, caractéristiques et avantages, ainsi que d'autres de la présente invention seront exposés en détail dans la description suivante d'exemples de réalisation particuliers
5 faite à titre non-limitatif en relation avec les figures jointes parmi lesquelles :

la figure 1 illustre les étapes d'un exemple de procédé de préparation d'un matériau de stockage de l'hydrogène à base de magnésium selon l'invention ;

10 la figure 2 représente, de façon schématique, la structure d'un exemple de matériau de stockage de l'hydrogène selon l'invention ;

la figure 3 représente des courbes de charge d'un exemple de matériau de stockage de l'hydrogène selon l'invention
15 et d'un matériau classique de stockage de l'hydrogène ; et

la figure 4 représente des courbes de décharge d'un exemple de matériau de stockage de l'hydrogène selon l'invention et d'un matériau classique de stockage de l'hydrogène.

Description détaillée

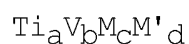
20 La présente invention vise à utiliser comme matériau de stockage de l'hydrogène, un matériau à base de magnésium activé par un additif particulier, la proportion d'additif étant comprise entre 1 % et 20 % en masse, par exemple, d'environ 5 % en masse. Le matériau de stockage est obtenu à partir d'une
25 poudre du matériau à base de magnésium et d'une poudre de l'additif. Le matériau de stockage peut être mélangé à un support pour en faciliter l'utilisation et/ou la manipulation. A titre d'exemple, le support peut correspondre à du graphite expansé, à un nanocomposite à base de carbone, ou à une mousse
30 métallique.

Le matériau à base de magnésium peut être du magnésium pur ou un alliage à base de magnésium, par exemple un alliage de magnésium et de nickel (Mg₂Ni).

Selon un premier exemple de réalisation de l'invention,
35 l'additif correspond à un alliage (a1) de structure

cristalline cubique centrée, à base de titane (Ti), de vanadium (V), et d'un autre métal choisi préférentiellement parmi le chrome (Cr) et/ou le manganèse (Mn). L'alliage (a1) peut être monophasique (alliage de type composé intermétallique défini),
 5 ou bien polyphasique. Bien entendu, l'alliage (a1) peut éventuellement contenir d'autres éléments de façon minoritaire.

Selon le premier exemple de réalisation de l'invention, l'alliage (a1) répond à la formule générale suivante :



10 dans laquelle

M désigne le chrome, le manganèse ou bien un alliage de chrome et de manganèse ;

M' désigne un métal ou un alliage de métaux, autre(s) que Ti, V, Cr ou Mn, par exemple choisi parmi le fer, le cobalt,
 15 le nickel, ou les mélanges de ces métaux ;

a est un nombre allant de 0,05 à 2,5, typiquement entre 0,1 et 2, par exemple entre 0,2 et 1,5 ;

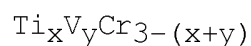
b est un nombre allant de 0,05 à 2,9, typiquement entre 0,1 et 2,2 ;

20 c est un nombre allant de 0,05 à 2,9, typiquement entre 0,5 et 2,5 ; et

d, éventuellement nul, est un nombre allant de 0 à 0,5, ce nombre étant de préférence inférieur à 0,2, par exemple inférieur à 0,1,

25 la somme (a+b+c+d) étant égale à 3.

Plus spécifiquement, il peut être intéressant d'utiliser un alliage (a1) répondant à la formule générale ci-dessous :



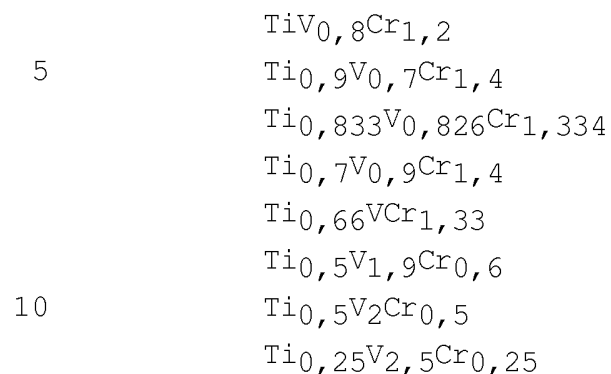
30 dans laquelle :

x est un nombre allant de 0,1 à 1, typiquement supérieur ou égal à 0,2 ; et

y est un nombre allant de 0,1 à 2,5,

35 la somme (x+y) étant typiquement supérieure à 1,5, et généralement inférieure à 2,9.

A titre d'exemples d'alliages (a1) particulièrement adaptés comme additif, on peut citer, de façon non limitative, les alliages répondant aux formules générales suivantes :



La figure 1 représente schématiquement les étapes d'un exemple de procédé de préparation du matériau de stockage de l'hydrogène selon l'invention.

15 A l'étape 10, on réalise une poudre du matériau à base de magnésium. Le matériau à base de magnésium est, par exemple, du magnésium produit par les procédés de réduction thermique (PIDGEON) ou par électrolyse de chlorure de magnésium. Il peut aussi être redistillé. La poudre de magnésium peut être obtenue
20 à partir de lingots de magnésium qui sont broyés. Le diamètre moyen des particules de magnésium obtenues est compris entre 10 µm et 200 µm, de préférence entre 10 µm et 100 µm, par exemple, de l'ordre de 40 µm.

 A l'étape 11, on réalise une hydrogénation de la
25 poudre de magnésium. L'étape d'hydrogénation est par exemple réalisée sous une atmosphère d'hydrogène à une pression de quelques dizaines de bars, par exemple de l'ordre de 30 bars (30*10⁵ Pa) et à une température de quelques centaines de degrés, par exemple supérieure à 400°C, pendant plusieurs
30 heures. On obtient, à la fin de l'étape 11, une poudre comprenant 99 % en poids d'hydrure de magnésium, la masse résiduelle correspondant à du magnésium métallique et à de l'oxyde de magnésium. Le procédé se poursuit à l'étape 14, les étapes 12 et
35 13 décrites par la suite étant réalisées indépendamment des étapes 10 et 11.

A l'étape 12, on réalise la poudre de l'additif, séparément de la poudre de magnésium.

Selon le premier exemple d'additif selon l'invention, l'alliage (a1) peut être préparé par fusion d'un mélange
5 comprenant, entre autres, du titane, du vanadium et du chrome et/ou manganèse, par exemple à des températures de l'ordre de 1300°C à 1700°C. La fusion peut être réalisée dans un four à induction, ou tout autre four permettant une fusion à haute température, sous une atmosphère de gaz neutre (de l'argon par
10 exemple), notamment pour éviter une oxydation de l'alliage.

Selon un second exemple de réalisation de l'invention, l'additif est obtenu en réalisant la co-fusion, puis le refroidissement, des mélanges métalliques suivants ou en réalisant une étape de mécano-synthèse par co-broyage des mélanges
15 métalliques suivants :

un premier alliage ou mélange métallique (m1) qui peut correspondre à l'alliage (a1), ou bien à un mélange des métaux constitutifs dudit alliage (a1), dans les proportions dudit alliage, ces métaux étant présents dans le mélange à l'état de
20 métaux simples (non alliés) et/ou d'alliages métalliques ; et

un second alliage ou mélange (m2), qui est

- un alliage (a2), comprenant :

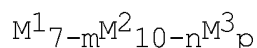
de 38 à 42 % en mole d'un premier métal M^1 choisi parmi le zirconium (Zr), le niobium (Nb), le molybdène (Mo), le hafnium (Hf) le tantale (Ta), le tungstène (W), et les mélanges de ces métaux ; et
25

de 56 à 60 % en mole d'un second métal M^2 , choisi parmi le nickel (Ni), le cuivre (Cu), et les alliages ou mélanges de ces métaux ; ou bien

30 - un mélange des métaux constitutifs dudit alliage (a2), dans les proportions dudit alliage, ces métaux étant présents dans le mélange à l'état de métaux simples (non alliés) et/ou d'alliages métalliques ;
avec un rapport massique $(m2)/(m1+m2)$ allant de 0,1 % à 20 % en
35 masse dans l'étape de co-fusion ou de mécano-synthèse. Le

rapport massique $(m_2)/(m_1+m_2)$ est de préférence compris entre 0,5 % et 20 % en masse, de préférence entre 0,5 % et 15 % en masse, et, de préférence, entre 1 % et 10 % en masse.

Selon un mode de réalisation particulier, l'alliage
5 (a2) répond à la formule suivante :



dans laquelle :

M^1 désigne un premier métal, choisi parmi le zirconium
(Zr), le niobium (Nb), le molybdène (Mo), le hafnium (Hf), le
10 tantale (Ta), le tungstène (W), et les mélanges de ces métaux,
 M^1 étant de préférence Zr ;

M^2 désigne un deuxième métal, choisi parmi le nickel
(Ni), le cuivre (Cu), et les mélanges de ces métaux, M^2
désignant de préférence Ni ;

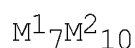
15 M^3 désigne un métal ou un mélange de métaux,
éventuellement présent dans l'alliage, distinct de M^1 et M^2 ;

m est un nombre positif, négatif, ou nul, allant de
-0,1 à +0,1 ;

20 n est un nombre positif, négatif, ou nul, allant de
-0,1 à +0,1 ; et

p est un nombre positif, ou nul, allant de 0 à 0,2.

Plus préférentiellement, l'alliage (a2) répond à la
formule suivante :



25 dans laquelle M^1 et M^2 sont tels que définis précédemment.

L'alliage (a2) répond, par exemple, à la formule
Zr₇Ni₁₀.

Quelle que soit sa composition, l'alliage (a2) peut
être préparé de façon analogue à l'alliage (a1), typiquement par
30 fusion conjointe de ses éléments constitutifs, en général entre
1100°C et 1500°C, par exemple par induction, avantageusement
sous une atmosphère d'un gaz neutre, tel que l'argon, notamment
pour éviter une oxydation de l'alliage. Il peut être également
préparé par mécano-synthèse par co-broyage.

Un exemple de procédé de fabrication de l'additif est décrit plus en détail dans la demande de brevet FR0601615 déposée au nom du CNRS.

L'additif selon le second exemple de réalisation possède une structure bi- ou multiphasique très spécifique, généralement fine et homogène, qui comprend :

une phase majoritaire à base de titane, de vanadium et de chrome et/ou de manganèse, dispersée sous forme de grains ayant typiquement des dimensions comprises entre 10 et 100 microns, notamment entre 20 et 80 microns, par exemple entre 40 et 50 microns ; et

au moins une phase intergranulaire à base d'un premier métal choisi parmi le zirconium, le niobium, le molybdène, le hafnium, le tantale, le tungstène, ou bien d'un mélange de ces métaux ; et d'un second métal, choisi parmi le nickel, le cuivre, ou bien un mélange de ces métaux.

Dans ce matériau composite spécifique multiphasé réalisé à partir des phases (a1) et (a2), les grains de phase majoritaire sont dispersés au sein d'un milieu intergranulaire comprenant une ou plusieurs phases. Ainsi, la ou les phase(s) intergranulaire(s) forment des parois entre les grains dispersés. Ces parois ont en général une épaisseur moyenne de l'ordre de quelques microns (typiquement entre 1 et 5 microns).

Dans ce matériau multiphasé, la phase majoritaire (ou phase "*intragranulaire*") a généralement une composition relativement proche de celle de l'alliage (a1) initial. La ou les phases intergranulaire(s) sont quant à elles, le plus souvent, à base des métaux constitutifs de l'alliage (a2). Néanmoins, il est à noter que la co-fusion peut induire des phénomènes de diffusion de certains atomes entre les alliages, ce par quoi les compositions des phases intragranulaires et intergranulaires peuvent s'écarter en une assez large mesure des compositions initiales des alliages (a1) et (a2). De même, la structure cristalline des phases intragranulaires et intergranulaires peut différer de celles des alliages de départ. Cependant, la phase

majoritaire intragranulaire du matériau composite conserve systématiquement la structure cristalline cubique centrée de l'alliage (a1) de départ. Le procédé se poursuit à l'étape 13.

5 A l'étape 13, on réalise une poudre à partir de l'additif. La poudre de l'additif selon le premier ou le second exemple de réalisation peut être obtenue par hydrogénation du matériau métallique obtenu à l'étape de fusion permettant la conversion d'au moins une partie des alliages présents en hydrures métalliques, et conduisant directement à une frag-
10 mentation du matériau sous la forme d'une poudre. Les particules de la poudre de l'additif ont, par exemple, un diamètre moyen de l'ordre de 1 μm à 500 μm , par exemple d'environ 40 μm . Selon une variante, la poudre de l'additif peut être obtenue par broyage du matériau obtenu après l'étape de co-fusion. Lorsque l'étape
15 12 correspond à une étape de mécano-synthèse par co-broyage, on obtient directement l'additif sous la forme d'une poudre. Les étapes 12 et 13 sont alors confondues. Le procédé se poursuit à l'étape 14.

20 A l'étape 14, on réalise le mélange de la poudre d'hydrure de magnésium, ou de la poudre de l'hydrure de la phase à base de magnésium, avec la poudre de l'additif. Le procédé se poursuit à l'étape 16.

25 A l'étape 16, on réalise un broyage des particules de la poudre d'hydrure de magnésium, ou de la poudre de l'hydrure de la phase à base de magnésium, avec la poudre de l'additif. Le broyage est réalisé sous une atmosphère neutre ou réductrice, par exemple une atmosphère d'argon hydrogéné à pression atmosphérique ou légèrement supérieure (jusqu'à 0,2 MPa). Le broyage peut être réalisé à température ambiante ou légèrement
30 supérieure au moyen d'un système de broyage à billes avec ou sans pales. A titre d'exemple, le broyage est réalisé pendant 4 heures dans un broyeur à haute énergie habituellement utilisé pour la mécano-synthèse. Ce broyeur est refroidi.

35 Pour effectuer une opération de charge d'hydrogène à partir du matériau obtenu à l'étape 16, il est nécessaire de

prévoir une étape préalable de déshydrogénation totale du matériau pulvérulent obtenu à l'étape 16. Une telle étape permet la désorption de l'hydrogène stocké dans les particules de magnésium à l'étape 11 (et éventuellement dans les particules de l'additif à l'étape 14). Le matériau finalement obtenu peut alors être utilisé pour le stockage de l'hydrogène.

La figure 2 représente, de façon très schématique, la structure du matériau de stockage obtenu à la fin du procédé de préparation précédemment décrit, incluant l'étape finale de déshydrogénation. On observe la présence de particules 20 de magnésium ou à base de magnésium qui ont par exemple un diamètre moyen compris entre 1 et 20 micromètres, de préférence entre 1 et 10 micromètres. Des particules 22 de l'additif sont réparties autour de chaque particule de magnésium 20. Les particules 22 de l'additif ont par exemple un diamètre moyen compris entre 20 nanomètres et 1 μm . Le diamètre moyen des particules de magnésium du produit final est inférieur au diamètre moyen des particules de la poudre de magnésium formée à l'étape 10. Ceci est dû au fait que la présente invention prévoit une étape d'hydrogénation (étape 11) de la poudre de magnésium avant de la mélanger à la poudre de l'additif (étape 14). L'hydrure de magnésium est un matériau plus fragile que le magnésium pur de sorte que l'étape de broyage 16 entraîne une fragmentation des particules de l'hydrure de magnésium. L'étape de broyage 16 entraîne également une diminution du diamètre moyen des particules d'additif par rapport au diamètre moyen des particules de la poudre de l'additif formée à l'étape 13.

La figure 3 représente une courbe d'évolution de la quantité d'hydrogène (en pourcentage massique) stockée dans le matériau de stockage selon l'invention lors d'une opération de charge du matériau de stockage. Le matériau de stockage correspond à un composite métallique formé d'un matériau à base de magnésium et de l'additif selon le second exemple de réalisation de l'invention, la proportion massique d'additif étant de 10 % massique. L'additif a été réalisé à partir de

l'alliage (a1) $Ti_{0,25}V_{2,5}Cr_{0,25}$ et de l'alliage (a2) Zr_7Ni_{10} , le rapport massique $(m_2)/(m_1+m_2)$ étant de 4 %. Pour la préparation du matériau de stockage, l'étape d'hydrogénation 11 de la poudre de magnésium a été réalisée sous une atmosphère d'hydrogène à 5 une pression de $30 \cdot 10^5$ Pa (30 bars) et une température de $440^\circ C$ pendant une durée de 12 heures. A titre de comparaison, la courbe 32 représente l'évolution de la quantité d'hydrogène contenue dans un matériau de stockage de référence à base de magnésium activé seulement par du vanadium, la proportion 10 massique de vanadium étant de 10 % massique. Pour une opération de charge réalisée à une température de $240^\circ C$ sous une pression d'hydrogène de $10 \cdot 10^5$ Pa (10 bars), la capacité massique de stockage d'hydrogène est, au bout de 20 minutes, d'environ 5,2 % pour le matériau de stockage selon l'invention et d'environ 4,5 15 % pour le matériau de comparaison. La présente invention permet donc d'obtenir un matériau de stockage ayant une capacité réversible de stockage du même ordre voire supérieure à celle obtenue pour un matériau de stockage classique à base de magnésium activé, par exemple par du vanadium. La cinétique de 20 charge du matériau préparé selon la présente invention est supérieure à celle d'un matériau de stockage classique activé par du vanadium.

La figure 4 représente une courbe 40 d'évolution de la quantité d'hydrogène contenue dans le matériau de stockage selon 25 l'invention précédemment décrit en relation à la figure 3 lors d'une opération de décharge. A titre de comparaison, la courbe 42 représente l'évolution de la quantité d'hydrogène contenue dans le matériau de stockage à base de magnésium activé par du vanadium précédemment décrit en relation à la figure 3. 30 L'opération de décharge a été réalisée à une température de $260^\circ C$ sous une pression d'hydrogène de 15 kPa. La vitesse de désorption de l'hydrogène contenu dans le matériau de stockage selon l'invention est supérieure à celle obtenue pour un matériau de stockage classique à base de magnésium activé par du 35 vanadium.

La présente invention permet l'obtention d'un matériau de stockage ayant des cinétiques de charge et de décharge améliorées par rapport à un matériau de stockage classique à base de magnésium activé par du vanadium. De plus, la présente invention permet d'obtenir une capacité réversible de stockage du même ordre voire supérieure par rapport à un matériau de stockage classique à base de magnésium activé par un additif. En outre, la présente invention permet de diminuer le coût du matériau de stockage. En effet, le vanadium est un matériau relativement onéreux. En outre, le procédé de préparation du matériau de stockage selon l'invention met en oeuvre des étapes de fusion de métaux, de broyage et d'hydrogénation qui sont des étapes bien connues des procédés de traitement des matériaux. Le procédé de préparation selon l'invention peut donc facilement être mis en oeuvre à une échelle industrielle. Enfin, lors d'une opération de décharge, on obtient de l'hydrogène de haute pureté.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un matériau adapté au stockage réversible de l'hydrogène, comprenant les étapes suivantes, réalisées successivement :

5 (a) fournir une première poudre d'un matériau à base de magnésium ;

(b) hydrogéner la première poudre pour convertir au moins une partie de la première poudre en hydrures métalliques ;

10 (c) mélanger la première poudre hydrogénée à une seconde poudre d'un additif, la proportion massique de la seconde poudre dans le mélange obtenu étant comprise entre 1 et 20 % massique, ledit additif étant formé à partir d'un alliage (a1) de structure cubique centrée, à base de titane, de vanadium et d'au moins un autre métal choisi parmi le chrome ou le manganèse ; et

15 (d) broyer le mélange des première et seconde poudres.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'additif est obtenu par co-fusion, puis refroidissement ou par mécano-synthèse par co-broyage, des mélanges métalliques suivants :

20 un mélange métallique (m1), qui est :

- un alliage ou mélange métallique (a1), de structure cristalline cubique centrée, à base de titane (Ti), de vanadium (V), et d'un autre métal M choisi parmi le chrome (Cr), le manganèse (Mn), et les alliages de ces métaux ; ou bien

25 - un mélange des métaux constitutifs dudit alliage (a1), dans les proportions dudit alliage (a1), ces métaux étant présents dans le mélange à l'état de métaux simples et/ou d'alliages métalliques ; et

un mélange (m2), qui est

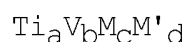
30 - un alliage (a2), comprenant :

de 38 à 42 % en mole d'un premier métal M¹ choisi parmi le zirconium (Zr), le niobium (Nb), le molybdène (Mo), le hafnium (Hf) le tantale (Ta), le tungstène (W), et les mélanges de ces métaux ; et

de 56 à 60 % en mole d'un métal M^2 , choisi parmi le nickel (Ni), le cuivre (Cu), et les alliages de ces métaux ; ou bien

- un mélange des métaux constitutifs dudit alliage (a2), dans les proportions dudit alliage (a2), ces métaux étant présents dans le mélange à l'état de métaux simples et/ou d'alliages métalliques ;
avec un rapport massique $(m_2)/(m_1+m_2)$ allant de 0,1 % à 20 % en masse dans l'étape de co-fusion.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'alliage (a1) répond à la formule générale suivante :



dans laquelle

M désigne le chrome, le manganèse ou bien un alliage de chrome et de manganèse ;

M' désigne un métal ou un alliage de métaux, autre(s) que Ti, V, Cr ou Mn, par exemple choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, ou les mélanges de ces métaux ;

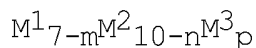
a est un nombre allant de 0,05 à 2,5 ;

b est un nombre allant de 0,05 à 2,9 ;

c est un nombre allant de 0,05 à 2,9 ; et

d, éventuellement nul, est un nombre allant de 0 à 0,5, la somme $(a+b+c+d)$ étant égale à 3.

4. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'alliage (a2) répond à la formule générale suivante :



dans laquelle :

M^1 désigne un premier métal, choisi parmi le zirconium (Zr), le niobium (Nb), le molybdène (Mo), le hafnium (Hf), le tantale (Ta), le tungstène (W), et les mélanges de ces métaux ;

M^2 désigne un deuxième métal, choisi parmi le nickel (Ni), le cuivre (Cu), et les mélanges de ces métaux ;

M^3 désigne un métal ou un mélange de métaux, éventuellement présent dans l'alliage, distinct de M^1 et M^2 ;

m est un nombre positif, négatif, ou nul, allant de -0,1 à +0,1 ;

n est un nombre positif, négatif, ou nul, allant de -0,1 à +0,1 ; et

5 p est un nombre positif, ou nul, allant de 0 à 0,2.

5. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'alliage (a2) répond à la formule suivante :



10 6. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le rapport massique $(m_2)/(m_1+m_2)$ est compris entre 0,5 et 20 % en masse, de préférence entre 1 et 10 % en masse.

7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel, à l'étape (a), les particules de la première poudre ont un diamètre moyen compris entre 10 et 200 μm , et dans lequel les
15 particules de la première poudre ont, à la fin de l'étape (d), un diamètre moyen compris entre 1 et 20 μm .

8. Matériau métallique composite, destiné au stockage réversible de l'hydrogène, obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant :

20 des premières particules (20) d'un matériau à base de magnésium ; et

des secondes particules (22) au moins en partie réparties à la surface des premières particules et comprenant au moins une phase à base de titane, de vanadium et d'au moins un
25 métal choisi parmi le chrome ou le manganèse ou leurs alliages.

9. Matériau selon la revendication 8, dans lequel au moins certaines des secondes particules (22) comprennent :

30 une phase majoritaire à base de titane, de vanadium et d'au moins un métal choisi parmi le chrome et/ou le manganèse ou leurs alliages ; et

au moins une phase intergranulaire à base d'un premier métal choisi parmi le zirconium, le niobium, le molybdène, le hafnium, le tantale, le tungstène, ou bien d'un alliage de ces métaux ; et d'un second métal, choisi parmi le nickel, le
35 cuivre, ou bien un alliage de ces métaux.

10. Matériau selon la revendication 8, dans lequel le diamètre moyen des premières particules (20) est compris entre 1 et 20 μm et dans lequel le diamètre moyen des secondes particules est compris entre 20 nm et 1 μm .

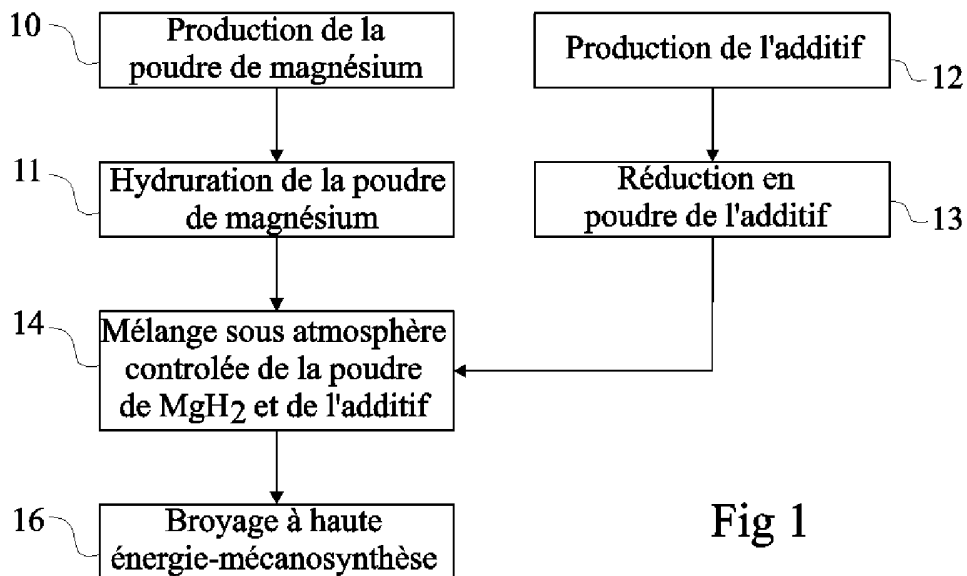


Fig 1

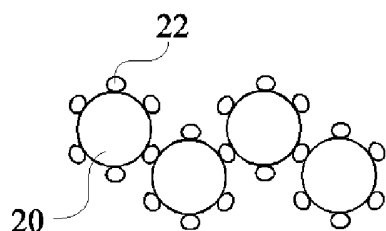


Fig 2

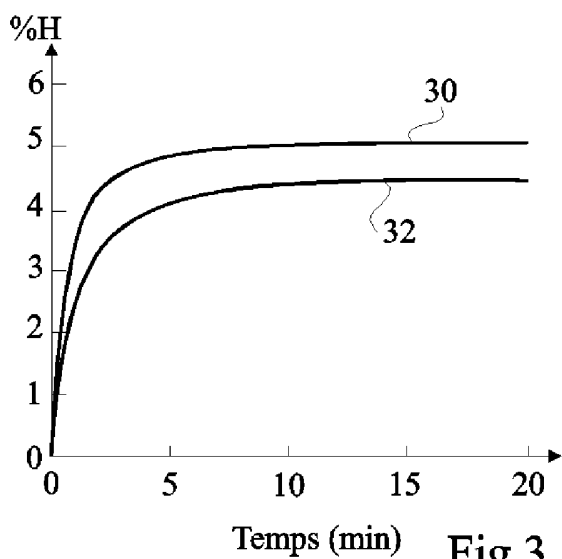


Fig 3

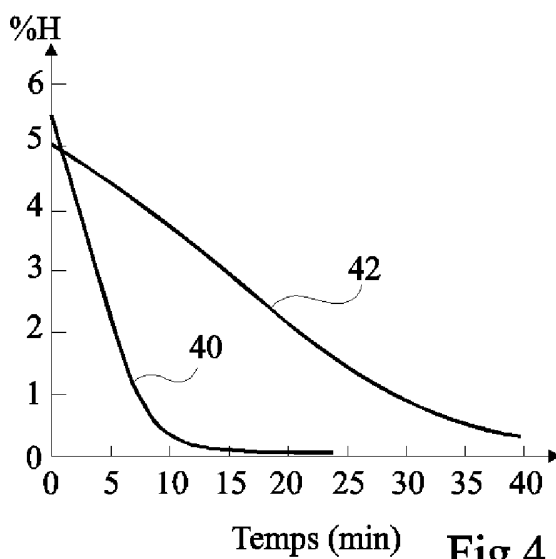


Fig 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2007/051171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B3/00 C01B6/24 C22C27/02 C22C14/00 C22C27/06

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 C22C

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, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HU Y Q ET AL: "Preparation and hydrogenation characteristics of Mg-30 wt.% Ti37.5V25Cr37.5 composite" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 375, no. 1-2, 28 July 2004 (2004-07-28), pages 265-269, XP004517559 ISSN: 0925-8388 abstract page 265, right-hand column - page 266, left-hand column, line 2 alinéa "2.1 Materials" ----- -/--	1,3,8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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

7 August 2007

Date of mailing of the international search report

13/08/2007

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

HARF-BAPIN, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2007/051171

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/20422 A1 (HYDRO QUEBEC [CA]; SCHULZ ROBERT [CA]; LIANG GUOXIANG [CA]; LALANDE GU) 29 April 1999 (1999-04-29) claims 1,2 page 10, line 16 - line 32 page 12, line 8 - line 11 page 12, line 18 - line 22 page 12, line 32 - page 13, line 1	1-10
A	& EP 1 024 918 A1 (HYDRO QUEBEC [CA]) 9 August 2000 (2000-08-09) cited in the application passages correspondants de la description	1-10
A	KHRUSSANOVA M ET AL: "Hydrogen sorption properties of an Mg-Ti-V-Fe nanocomposite obtained by mechanical alloying" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 327, no. 1-2, 30 August 2001 (2001-08-30), pages 230-234, XP004300957 ISSN: 0925-8388 the whole document	1-10
A	GRIGOROVA ET AL: "Addition of 3d-metals with formation of nanocomposites as a way to improve the hydrogenation characteristics of Mg ₂ Ni" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 414, no. 1-2, 13 April 2006 (2006-04-13), pages 298-301, XP005363703 ISSN: 0925-8388 the whole document	1-10
A	LIANG G ET AL: "Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH ₂ -Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 292, no. 1-2, 15 November 1999 (1999-11-15), pages 247-252, XP004364567 ISSN: 0925-8388 the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2007/051171

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9920422	A1	29-04-1999	AU 9617098 A	10-05-1999
			BR 9812984 A	08-08-2000
			CA 2217095 A1	22-04-1999
			CN 1280527 A	17-01-2001
			DE 69801837 D1	31-10-2001
			DE 69801837 T2	13-06-2002
			EP 1024918 A1	09-08-2000
			JP 2001520316 T	30-10-2001
			US 7201789 B1	10-04-2007
EP 1024918	A1	09-08-2000	AU 9617098 A	10-05-1999
			BR 9812984 A	08-08-2000
			CA 2217095 A1	22-04-1999
			WO 9920422 A1	29-04-1999
			CN 1280527 A	17-01-2001
			DE 69801837 D1	31-10-2001
			DE 69801837 T2	13-06-2002
			JP 2001520316 T	30-10-2001
			US 7201789 B1	10-04-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2007/051171

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B3/00 C01B6/24 C22C27/02 C22C14/00 C22C27/06		
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 C22C		
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, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	HU Y Q ET AL: "Preparation and hydrogenation characteristics of Mg-30 wt.% Ti37.5V25Cr37.5 composite" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 375, no. 1-2, 28 juillet 2004 (2004-07-28), pages 265-269, XP004517559 ISSN: 0925-8388 abrégé page 265, colonne de droite - page 266, colonne de gauche, ligne 2 alinéa "2.1 Materials" ----- -/--	1,3,8
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
7 août 2007	13/08/2007	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
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	HARF-BAPIN, E	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2007/051171

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>WO 99/20422 A1 (HYDRO QUEBEC [CA]; SCHULZ ROBERT [CA]; LIANG GUOXIANG [CA]; LALANDE GU) 29 avril 1999 (1999-04-29) revendications 1,2 page 10, ligne 16 - ligne 32 page 12, ligne 8 - ligne 11 page 12, ligne 18 - ligne 22 page 12, ligne 32 - page 13, ligne 1</p>	1-10
A	<p>& EP 1 024 918 A1 (HYDRO QUEBEC [CA]) 9 août 2000 (2000-08-09) cité dans la demande passages correspondants de la description</p>	1-10
A	<p>KHRUSSANOVA M ET AL: "Hydrogen sorption properties of an Mg-Ti-V-Fe nanocomposite obtained by mechanical alloying" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 327, no. 1-2, 30 août 2001 (2001-08-30), pages 230-234, XP004300957 ISSN: 0925-8388 le document en entier</p>	1-10
A	<p>GRIGOROVA ET AL: "Addition of 3d-metals with formation of nanocomposites as a way to improve the hydrogenation characteristics of Mg₂Ni" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 414, no. 1-2, 13 avril 2006 (2006-04-13), pages 298-301, XP005363703 ISSN: 0925-8388 le document en entier</p>	1-10
A	<p>LIANG G ET AL: "Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂-Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 292, no. 1-2, 15 novembre 1999 (1999-11-15), pages 247-252, XP004364567 ISSN: 0925-8388 le document en entier</p>	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2007/051171

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 9920422	A1	29-04-1999	AU	9617098 A	10-05-1999
			BR	9812984 A	08-08-2000
			CA	2217095 A1	22-04-1999
			CN	1280527 A	17-01-2001
			DE	69801837 D1	31-10-2001
			DE	69801837 T2	13-06-2002
			EP	1024918 A1	09-08-2000
			JP	2001520316 T	30-10-2001
			US	7201789 B1	10-04-2007

EP 1024918	A1	09-08-2000	AU	9617098 A	10-05-1999
			BR	9812984 A	08-08-2000
			CA	2217095 A1	22-04-1999
			WO	9920422 A1	29-04-1999
			CN	1280527 A	17-01-2001
			DE	69801837 D1	31-10-2001
			DE	69801837 T2	13-06-2002
			JP	2001520316 T	30-10-2001
			US	7201789 B1	10-04-2007
