

(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
13 juillet 2006 (13.07.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/072169 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C22C 21/00 (2006.01) **C25B 1/04** (2006.01)
C25B 1/26 (2006.01) **C22C 14/00** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA2006/000003

(22) Date de dépôt international : 4 janvier 2006 (04.01.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2,492,128 5 janvier 2005 (05.01.2005) CA

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
HYDRO-QUEBEC [CA/CA]; 75, boul. René Levesque
Ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA). **EKA CHIMIE**
CANADA INC. [CA/CA]; CP. 2000, 1900, rue St-Patrice
Est, Magog (Quebec) CANADA J1X 4X (CA).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **SCHULZ,**
Robert [CA/CA]; 68, Bel Horizon, Ste-Julie, Québec J3E
3N5 (CA). **BONNEAU, Marie-Eve** [CA/CA]; 81, Lord
Aylmer, Gatineau (Quebec) CANADA J9H 3R9 (CA).
ROUE, Lionel [CA/CA]; 2069, De l'Eglise, Ste-Julie
(Quebec) CANADA J3E 2J8 (CA). **GUAY, Daniel**
[CA/CA]; 329 Brixton, St-Lambert, Québec J4P 3A5
(CA).

(74) Mandataire : **ROBIC**; Centre CDP Capital, 1001, Square
Victoria, Bloc E - 8ème Etage, Montréal, Québec H2Z 2B7
(CA).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, 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), eurasien (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, 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).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avec revendications modifiées

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

(54) Title: TI5 RU AND AL-BASED ALLOYS AND USE THEREOF FOR SODIUM CHLORATE SYNTHESIS

(54) Titre : ALLIAGES A BASE DE TI5 RU ET AL ET USAGE DE CEUX-CI POUR LA SYNTHÈSE DU CHLORATE DE SODIUM

(57) Abstract: The invention concerns an alloy of formula: $Ti_{2+t}(Ru_{(1-x)}Al_{(1+x)})_{(1-u/2)}M_uT_y$, wherein: t is a number between -1 and +1 and preferably between -0.5 and +0.5; x is a number between -0.95 and +0.95 and preferably between +0.5 and +0.9; u is a number between 0 and +1, preferably less than 0.25; y is a number between 0 and +6, preferably equal to 2; M represents one or more elements selected among Ag, Pd, Rh, Fe, Cr and V, the elements being preferably, Ag, Pd or Rh; and T represents one or more elements selected among O, B, S, C, N, Si, P and H, the elements being preferably oxygen. Said alloy is preferably in nanocrystalline form and can be used as cathode for producing sodium chlorate by electrochemical process.

(57) Abrégé : L'invention vise un alliage répondant à la formule suivante: $Ti_{2+t}(Ru_{(1-x)}Al_{(1+x)})_{(1-u/2)}M_uT_y$ dans laquelle: t est un nombre compris entre -1 et +1 et de préférence entre -0.5 et +0.5; x est un nombre compris entre -0.95 et +0.95 et de préférence entre +0.5 et +0.95; u est un nombre compris entre 0 et +1, de préférence inférieur à 0.25; y est un nombre compris entre 0 et +6, de préférence égal à 2 M représente un ou plusieurs éléments choisis parmi Ag, Pd, Rh, Fe, Cr et V, les éléments étant de préférence Ag, Pd ou Rh, et T représente un ou plusieurs éléments choisis parmi O, B, S, C, N, Si, P et H, les éléments étant de préférence de l'oxygène. Cet alliage est de préférence à l'état nanocristallin et peut être utilisé comme cathode pour produire par voie électrochimique le chlorate de sodium.

WO 2006/072169 A1

ALLIAGES À BASE DE Ti, Ru ET Al
ET
USAGE DE CEUX-CI POUR LA SYNTHÈSE DU CHLORATE DE SODIUM

5

DOMAINE DE L'INVENTION:

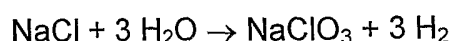
La présente invention a pour objet des nouveaux alliages à base de Ti, Ru et Al. Elle a également pour objet l'usage de ces nouveaux alliages pour la
10 synthèse électrochimique du chlorate de sodium.

ARRIÈRE-PLAN TECHNOLOGIQUE:

Le chlorate de sodium (NaClO_3) est un agent de blanchiment dans l'industrie
15 des pâtes et papier. Pour des raisons environnementales, la tendance aux cours des dernières années, a été d'utiliser le dioxyde de chlore (ClO_2) plutôt que le chlore gazeux (Cl_2) pour blanchir la pâte afin de réduire les rejets de produits organiques chlorés. Le dioxyde de chlore est obtenu par réduction du chlorate de sodium. Cette tendance a eu pour effet d'augmenter
20 significativement la demande pour le chlorate de sodium.

La réaction chimique globale mise en œuvre dans les cellules électrochimiques de synthèse du chlorate de sodium est la suivante:

25



La première étape dans la fabrication électrochimique du chlorate de sodium est la décharge anodique du chlore (Cl^-) à l'anode avec production d'hydrogène (H_2) comme réaction complémentaire à la cathode. De nos jours, on utilise
30 fréquemment l'acier ou le titane comme matériau d'électrode à la cathode. La surtension cathodique des électrodes d'acier est d'environ 900 mV à une densité de courant de 250 mA/cm^2 . Cette surtension est pratiquement un ordre

de grandeur plus élevée que la surtension à l'anode et constitue par le fait même la principale source de perte d'énergie du processus électrochimique de synthèse du chlorate de sodium. Des économies d'énergie substantielles peuvent donc être réalisées en remplaçant les cathodes d'acier actuelles par
5 des matériaux plus performants qui présentent une plus faible surtension cathodique.

Le brevet US 5,662,834 et la demande canadienne correspondante no. 2,154,428 au nom d'HYDRO-QUÉBEC s'attaque à cette problématique en
10 proposant un nouvel alliage à base de Ti, Ru, Fe et O qui permet de réduire d'environ 300 mV la surtension à la cathode. Ce gain correspond à une amélioration d'environ 10% de l'efficacité énergétique globale du procédé. On mentionne cependant dans ce brevet que: « *Quel que soit le cas, l'alliage doit contenir du ruthénium. Toutefois, la quantité de ruthénium ne doit pas être trop*
15 *élevée à cause, d'une part, du prix élevé de ce métal, et d'autre part et surtout, de son manque de stabilité lorsqu'il est utilisé dans une solution électrolyte.* ». Il serait donc souhaitable de trouver un élément qui puisse remplacer en partie le Ru pour réduire le coût de ces nouvelles électrodes et améliorer leur stabilité tout en conservant leurs bonnes propriétés electrocatalytiques à savoir une
20 faible surtension cathodique de l'ordre de 600 mV à une densité de courant de 250 mA/cm².

SOMMAIRE DE L'INVENTION

25 Il a été découvert dans le cadre de la présente invention que l'aluminium qui est un élément très peu coûteux, peut justement remplacer le Ru dans des matériaux semblables à ceux du brevet US 5,662,834 et ce, en quantité significative sans perdre pour autant les propriétés avantageuses de ces nouveaux matériaux de cathodes.

30

Pour rencontrer les exigences des manufacturiers de chlorate de sodium, les matériaux de cathode doivent idéalement remplir les conditions suivantes:

- 1) avoir une faible surtension,
- 2) être inactif face à la décomposition de l'hypochlorite,
- 3) réduire faiblement l'hypochlorite et le chlorate à la cathode,
- 5 4) ne pas interférer avec la couche d'hydroxyde de chrome en surface,
- 5) être stable en condition de circuit ouvert aux températures d'opération,
- 6) être résistant à la fragilisation par l'hydrogène,
- 7) avoir une durée de vie de plusieurs années,
- 8) pouvoir tolérer des nettoyages périodiques à l'acide nitrique, et finalement,
- 10 9) être peu coûteux.

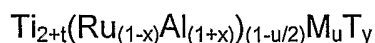
Les alliages de l'art antérieur à base de Ti et de Ru décrits dans le brevet US 5,662,834 contiennent du Fe et un ou plusieurs métaux qui peuvent être substitués au fer dont le V et le Cr. Dans le cadre de la présente invention, il a

15 été découvert que l'Al pouvait non seulement remplacer avantageusement une bonne partie du Ru mais également, lorsque l'Al se trouve en présence du Ti et du Ru dans des alliages du type Ti_2RuM où $M=Al$, les matériaux ont moins tendance à absorber l'hydrogène lors des réactions d'évolution de l'hydrogène que les alliages correspondant où $M=Fe, V, \text{ et } Cr$. Les matériaux à base

20 d'aluminium de la présente invention sont donc plus résistants à la fragilisation par l'hydrogène et donc plus stable que les matériaux de l'art antérieur. De façon plus générale il a été découvert que les alliages du type ci-haut mentionné où $M=Al, Ag, Pd, Rh$ ont moins tendance à absorber l'hydrogène que les alliages où $M=Fe, Cr, V$.

25

L'invention a donc pour premier objet un nouvel alliage caractérisé en ce qu'il répond à la formule suivante:



30

dans laquelle:

- t est un nombre compris entre -1 et +1, de préférence entre -0.5 et + 0.5, et plus préférentiellement égal à 0;
- x est un nombre compris entre -0.95 et +0.95, de préférence entre +0.5 et + 0.95, et plus préférentiellement égal à 0.75;
- 5 u est un nombre compris entre 0 et +1, de préférence inférieur à 0.25;
- y est un nombre compris entre 0 et +6, de préférence égal à 2
- M représente un ou plusieurs éléments choisis parmi Ag, Pd, Rh, Fe, Cr et V, le ou les éléments étant de préférence Ag, Pd ou Rh et
- T représente un ou plusieurs éléments choisis parmi O, B, S, C, N, Si, P et H,
- 10 le ou les éléments étant de préférence de l'oxygène.

Ce nouvel alliage est de préférence à l'état nanocristallin et peut être utilisé avantageusement comme cathode pour produire par voie électrochimique le chlorate de sodium. Par « état nanocristallin », on entend une microstructure

15 constituée de cristallites dont la taille des cristaux est inférieure à 100nm.

La présente invention a également pour deuxième objet l'usage de ce nouvel alliage pour la synthèse électrochimique du chlorate de sodium. Pour cette fin, le nouvel alliage peut être à l'état nanocristallin ou non. De préférence, il est

20 dans un état nanocristallin pour donner lieu à de faibles surtensions cathodiques.

La présente invention a également pour autre objet une électrode comprenant un substrat et un revêtement d'un alliage selon ce qui est décrit et/ou illustré

25 dans la présente demande. De préférence, le substrat est un métal conducteur, un métal de valve, ou tout autre métal/matériau approprié, tel qu'évident pour une personne versée dans le domaine.

Les alliages selon l'invention peuvent être préparés de différentes manières. On

30 peut d'abord les préparer sous forme de poudre en broyant intensément un mélange d'éléments choisis parmi le Ti, Ru, Al et les éléments M et T en proportion adéquate pour obtenir la composition voulue ou un mélange de

- composés choisis en combinant divers éléments parmi le Ti, Ru, Al, et les éléments M et T. Le broyage peut s'effectuer dans une atmosphère inerte, dans l'air ou dans une atmosphère réactive en incluant dans le milieu de réaction des éléments choisis parmi les éléments T. Par exemple on peut broyer dans un milieu réactif, tel qu'une atmosphère d'oxygène (oxydante), une atmosphère d'hydrogène (réductrice) ou même une atmosphère d'azote. La température et la pression des gaz du milieu de broyage peuvent être ajustées au besoin. La poudre ainsi fabriquée, qui peut être dans un état nanocristallin ou non dépendant des conditions de broyage (comme par exemple la durée et l'intensité du broyage), est par la suite utilisée pour préparer des électrodes qui serviront de cathode pour produire le chlorate de sodium. Préalablement, cette poudre peut être modifiée par divers traitements, comme un traitement thermique, un traitement d'agglomération, etc... On peut finalement compresser la poudre ou la projeter sur divers substrats pour en faire des cathodes. La projection thermique est particulièrement bien adaptée à cette fin. On peut utiliser par exemple des techniques telles que la projection plasma: APS (atmosphérique plasma spray), HVOF (high velocity oxyfuel), VPS (vacuum plasma spray), LPPS (low pressure plasma spray) etc.
- Les substrats sur lesquels la poudre est déposée peuvent être de différente nature mais de préférence, on utilisera des plaques d'acier, de titane ou d'aluminium. Il peut également être souhaitable d'appliquer une sous-couche à l'interface entre le substrat et le revêtement catalytique fabriqué à partir de la poudre dans le but d'améliorer l'adhérence de celui-ci et le temps de vie des électrodes.

Les alliages de l'art antérieur décrits dans le brevet US 5,662,834 contiennent de l'oxygène. Bien que la teneur en oxygène avait peu d'effet sur l'activité électrochimique et par conséquent, sur la valeur de la surtension, sa présence dans l'alliage est bénéfique sur la stabilité à long terme des électrodes. Dans le cadre de la présente invention, il a été découvert que cet avantage n'était pas uniquement associé à l'oxygène mais que plusieurs autres éléments parmi les

éléments T décrits ci-dessus pouvaient procurer une meilleur stabilité à long terme des matériaux d'électrode à base de Ti, Ru et Al.

5 L'invention ainsi que ses avantages seront mieux compris à la lecture de la description plus détaillée mais non limitative qui va suivre, faite en se référant aux dessins annexés.

BRÈVE PRÉSENTATION DES DESSINS:

10 la figure 1 représente des courbes de polarisation d'alliages du type $Ti_2Ru_{1-x}M_{1+x}$ pour divers éléments M;

la figure 2a représente une courbe de surtension en fonction du nombre de cycles de circuit ouvert et de dégagement d'hydrogène pour des alliages du
15 type Ti_2RuM où M représente divers éléments;

la figure 2b représente une courbe analogue à celle de la figure 2a pour des matériaux du type $Ti_2Ru_{1-x}Al_{1+x}$ ayant diverses concentration d'aluminium;

20 la figure 2c représente des photographies d'alliages du type $Ti_2Ru_{1-x}Al_{1+x}$ après 50 cycles de circuit ouvert et de dégagement d'hydrogène;

la figure 2d représente des courbes de surtension en fonction du nombre de cycles pour des matériaux oxygénés et non oxygénés, la photographie en haut
25 à droite représentant l'alliage oxygéné après 50 cycles;

la figure 3a représente un spectre de diffraction des rayons-X d'un échantillon obtenu après 40h de broyage d'un mélange de poudres de deux Ti, un Al et un Ru;

la figure 3b représente une série de spectres de diffraction des rayons-X d'un échantillon obtenu après différent temps de broyage d'un mélange de poudres de deux TiO, un Al et un Ru;

- 5 la figure 3c représente une série de spectres de diffraction des rayons-X d'un échantillon obtenu après différent temps de broyage d'un mélange de poudres de un Al₂O₃, trois Ti, un TiO et deux Ru; et

- la figure 3d représente un spectre de diffraction-x du Ti₂RuAlO₂ obtenu après
10 40h de broyage d'un mélange de poudre contenant du TiO (selon une procédure de fabrication correspondant à celle de la figure 3b), en comparaison à celui d'un mélange de poudre contenant du Al₂O₃ préparé selon une procédure correspondant à celle de la figure 3c;

- 15 la figure 4 représente l'évolution des spectres de rayons-X d'un mélange de poudre de Ti et Al₂O₃ en fonction du temps de broyage;

la figure 5 représente des spectres de rayons-X de divers alliages du type Ti₂RuFeB_x pour différente concentration de bore;

20

la figure 6 représente des micrographies d'alliages du type Ti₂RuFeB_x pour différentes concentrations de bore;

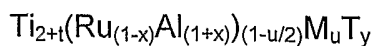
- la figure 7 représente des courbes d'évolution de la surtension en fonction du
25 nombre de cycles de circuit ouvert et de dégagement d'hydrogène pour divers alliages du type Ti₂RuFeB_x avec différentes concentrations de bore; et

la figure 8 représente des courbes d'évolution de la surtension en fonction du temps d'électrolyse pour trois alliages du type Ti₂RuFeB_x.

30

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION:

Tel que précédemment indiqué, l'alliage selon l'invention répond à la formule chimique suivante:



5

dans laquelle:

t est un nombre entre -1 et +1, de préférence entre -0.5 et + 0.5, et plus préférentiellement égal à 0;

10

x est un nombre compris entre -0.95 et +0.95, de préférence entre +0.5 et + 0.95, et plus préférentiellement égal à 0.75;

u est un nombre compris entre 0 et +1, de préférence u inférieur à 0.25;

15

y est un nombre compris entre 0 et +6, de préférence égal à 2

M représente un ou plusieurs éléments choisis parmi Ag, Pd, Rh, Fe, Cr et V, de préférence Ag, Pd et Rh et

20

T représente un ou plusieurs éléments choisis parmi O, B, S, C, N, Si, P et H, de préférence l'oxygène.

Un cas particulier est celui où $y = 0$, $u = 0$ et $t = 0$ c'est à dire $\text{Ti}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Al}_{1+x}$. Pour ce cas particulier la figure 1 montre des courbes de polarisation obtenues dans une solution NaOH 4M à 25°C. L'échantillon de cathode utilisé pour cet essai était une pastille de poudre pressée de $\text{Ti}_2\text{Ru}_{1-x}\text{M}_{1+x}$ (ou $M = \text{Al}$, Pd et Rh) fabriquée en broyant intensément un mélange de Ti, de Ru et de l'élément M. L'anode était un fil de Pt et la référence Ag/AgCl. La correction pour la chute ohmique a été faite par la méthode d'interruption de courant. On remarque qu'à une densité de courant de 250 mA/cm², la tension est la plus faible pour les alliages du type $\text{Ti}_2\text{Ru}_1\text{Al}_1$ et $\text{Ti}_2\text{Ru}_{0.75}\text{Al}_{1.25}$ suivi des alliages du type $\text{Ti}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Al}_{1.5}$

30

et enfin, les alliages du type $\text{Ti}_2\text{Ru}_1\text{Pd}_1$ et $\text{Ti}_2\text{Ru}_1\text{Rh}_1$ possèdent les tensions les plus élevées.

Le tableau I ci-dessous résume les valeurs de surtension correspondantes:

5

TABLEAU 1

Valeurs de surtension d'échantillons du type $\text{Ti}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Al}_{1+x}$

$\text{Ti}_2\text{Ru}_{1-x}\text{M}_{1+x}$	$\eta_{250} \text{ (V)}$
Al_1	- 0.064
$\text{Al}_{1.25}$	-0.067
$\text{Al}_{1.50} \text{ (1)}$	-0.108
$\text{Al}_{1.50} \text{ (2)}$	-0.105

10

Cet exemple particulier montre que les alliages à base de Ti, Ru et Al possèdent de faibles surtensions et sont par conséquent très efficace comme matériaux de cathode si la concentration en Al est choisie adéquatement. Les meilleures valeurs étant obtenues pour Al_1 et $\text{Al}_{1.25}$.

15

Des tests de stabilité ont également été réalisés sur ces électrodes en effectuant en alternance des cycles de dégagement d'hydrogène HER (polarisation pendant 10 minutes) suivis d'une période en circuit ouvert OCP (pendant 10 minutes). Ces tests ont été réalisés avec une solution chlorate industrielle typique à 70°C et à un pH de 6.5. Les résultats sont présentés à la figure 2a. On peut voir sur cette figure que les valeurs de surtension à 250 mA/cm^2 demeurent stables, basses et comprises entre -0.55 et -0.65 durant une période de plus de 50 cycles pour tous les alliages du type Ti_2RuM ou $\text{M} = \text{Al}, \text{Ag}, \text{Rh}$ et Pd . Par contre, pour l'alliage du type Ti_2RuFe correspondant à l'art antérieur, la surtension commence à augmenter de façon significative après 22 cycles pour se dégrader considérablement aux environs d'une trentaine de cycles.

25

La figure 2b montre des courbes similaires pour des alliages du type $Ti_2Ru_{1-x}Al_{1+x}$ ou $x = 0, 0.25$ et 0.50 respectivement et la figure 2c montre l'apparence de ces dernières électrodes après avoir subi les 50 cycles OCP/HER. Les électrodes qui présentent les meilleures surtensions, c'est à dire les électrodes Al_1 et $Al_{1.25}$ (voir ci-dessus), sont également celles qui semblent le mieux résister au cyclage à long terme. En effet, comme le montre la figure 2c, l'alliage $Ti_2Ru_{0.5}Al_{1.5}$ semble s'être détérioré passablement durant les 50 cycles OCP/HER.

10

Tout comme ce fut le cas pour les alliages de l'art antérieur à base de Ti, Ru et de Fe, l'ajout d'oxygène a un effet bénéfique sur la stabilité à long terme des électrodes à base de Ti, Ru et Al. En effet, la figure 2d montre que l'ajout d'oxygène à des alliages à haute teneur en aluminium ($Ti_2Ru_{0.25}Al_{1.75}O_2$), qui comme nous l'avons vu précédemment ont tendance à se détériorer au cyclage, permet de stabiliser ceux-ci. L'image de l'électrode $Ti_2Ru_{0.25}Al_{1.75}O_2$ après 50 cycles, que l'on peut voir à la figure 2d, montre qu'elle résiste très bien à ce traitement si elle contient de l'oxygène.

Il a été découvert également que la structure cristallographique du Ti_2RuAl est la même que celle de l'alliage Ti_2RuFe de l'art antérieur. En effet, la figure 3a montre le spectre de diffraction-x d'un alliage Ti_2RuAl obtenu en broyant intensément pendant 40 heures un mélange de poudre de Ti, Ru et Al dans les proportions voulues. Cette figure révèle que la structure est cubique simple.

25

Pour ce qui a trait à l'alliage oxygéné correspondant c'est à dire le Ti_2RuAlO_2 , plusieurs avenues de fabrication s'offrent à nous. On peut en effet utiliser au point de départ un mélange de poudre de Ru, Al et de TiO dans les proportions $2 TiO + 1 Ru + 1 Al$ et broyer intensément le mélange pendant plusieurs heures. La figure 3b montre l'évolution des spectres de diffraction-x d'un tel mélange en fonction du temps de broyage. On voit sur cette figure qu'il faut environ une vingtaine d'heures dans les conditions de broyage utilisées pour

30

faire apparaître la structure cubique caractéristique des matériaux de l'invention. Par ailleurs, il est également possible d'utiliser au départ de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 qui est beaucoup moins cher que le TiO pour fabriquer l'alliage en question. La figure 3c montre une série de spectres de diffraction-x
5 obtenus après différents temps de broyage d'un mélange de $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Ti} + 1 \text{ TiO} + 2 \text{ Ru}$. Après environ 20 heures de broyage, on voit apparaître la phase cubique comme dans le cas précédent. Les équations correspondantes à ces deux processus de synthèse sont indiquées ci-dessous



Il a été très surprenant de réaliser que l'oxyde d'aluminium pouvait être réduit
15 par réaction avec le Ti lors du broyage intense. Cette découverte fait en sorte qu'il est possible de fabriquer à bas coûts les matériaux de la présente invention. La figure 3d montre la superposition des spectres de diffraction-x des mélanges obtenus après 40 heures de broyage dans le cas des deux expériences de synthèse décrite précédemment. On voit sur cette figure que
20 peu importe la méthode de fabrication, on obtient le même produit final.

La capacité qu'a le Ti à réduire l'alumine c'est à dire l'oxyde d'aluminium est démontrée de façon exemplaire à la figure 4 où on présente l'évolution des spectres de rayons-X d'un mélange de Ti et Al_2O_3 en fonction du temps de
25 broyage. Au fur et à mesure que s'opère le broyage on voit disparaître les pics caractéristiques du titane et de l'alumine et voit apparaître les pics de l'oxyde de titane.

Il est évident que bien d'autres méthodes de fabrication (autre que le broyage
30 mécanique intense) peuvent être envisagées pour fabriquer les matériaux de la présente invention comme par exemple la fusion et la trempe rapide, le frittage

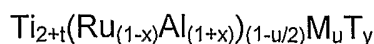
etc. La description précédente concernant les méthodes de synthèse ne doit donc pas être considérée comme limitative.

Le brevet US 5,662,834 antérieur décrit que l'ajout d'oxygène permettait de stabiliser les alliages du type Ti_2RuFe dans le cadre de leur utilisation pour la synthèse du chlorate de sodium. Il a maintenant été découvert dans le cadre de la présente invention que cet avantage n'était pas unique à l'oxygène mais que d'autres éléments permettaient également de stabiliser non seulement les alliages du type Ti_2RuFe mais également les alliages du type Ti_2RuAl . Ces éléments sont B, S, C, N, Si, P et H en plus de l'oxygène.

La figure 5 montre des spectres de diffraction-x d'une série d'alliages du type Ti_2RuFeB_x pour différentes concentrations en bore ($x = 0, 0.1, 1, 2, 4, 6, 12$) et la figure 6 montre des micrographies de poudres d'alliages correspondants. On peut voir à la figure 7a que sans ajout de bore, la surtension de l'alliage Ti_2RuFe augmente considérablement après 20 cycles de OCP/HER alors qu'elle demeure plutôt stable et basse dans les cas des alliages Ti_2RuFeB_x où $x = 1, 4$ et 6 (voir figures 7c, 7d et 7e). Lorsque la teneur en bore est trop grande les propriétés se détériorent à nouveau (figure 7f). La figure 8 montre qu'en condition d'électrolyse continue dans une solution chlorate industrielle, l'alliage Ti_2RuFeB_6 présente les meilleures performances.

Les alliages selon la présente invention peuvent donc inclure des éléments stabilisateurs dénotés par T selon la formule décrite précédemment:

25



où

30 T représente un ou plusieurs éléments choisis parmi O, B, S, C, N, Si, P et H, cet élément étant de préférence l'oxygène et où

y est un nombre compris entre 0 et +6, de préférence égal à 2

Tel que mentionné précédemment, la présente invention a aussi pour objet l'usage de ces nouveaux alliages pour la synthèse du chlorate de sodium. Tout
5 en étant aussi performant (c'est à dire possédant une faible surtension) que les matériaux de l'art antérieur, les nouveaux alliages de la présente invention sont plus stables et moins chers et par conséquent permettent de synthétiser le chlorate de sodium à moindre coût. Tel qu'indiqué précédemment, il est préférable que la microstructure de ces nouveaux matériaux soit nanocristalline
10 c'est-à-dire qu'elle soit constituée de cristallites dont la taille moyenne des cristaux est inférieure à 100nm.

La présente invention a également pour objet un procédé visant à fabriquer des cathodes pour la synthèse du chlorate de sodium où dans un premier temps, on
15 fabrique une poudre de l'alliage en question en broyant mécaniquement et intensément (typiquement à des puissances supérieures à 0.2 kW/litre) un mélange des constituants pendant un certain temps (typiquement pour des durées supérieures à 20 heures) dans un milieu réactif ou non puis, dans un deuxième temps, on projette cette poudre qui a subi ou non un traitement sur
20 un substrat (typiquement une plaque d'acier, de titane ou d'aluminium) à l'aide d'une des multiples techniques de projection thermique telles que les techniques APS (atmospheric plasma spray), HVOF (high velocity oxyfuel), VPS (vacuum plasma spray) et LPPS (low pressure plasma spray).

25 La présente invention a également pour objet une électrode comprenant un substrat et un revêtement d'un alliage selon ce qui est décrit et/ou illustré dans la présente demande. De préférence, le substrat est un métal conducteur, un métal de valve, ou tout autre métal/matériau approprié, tel qu'évident pour une personne versée dans le domaine.

Il va de soi que des modifications mineures pourraient être apportées à ce qui vient d'être décrit sans pour autant sortir du cadre de la présente invention telle que définie dans les revendications annexées.

REVENDICATIONS

1. Un alliage de formule:



dans laquelle:

10 M représente un ou plusieurs éléments choisis parmi Ag, Pd, Rh, Fe, Cr et V;

T représente un ou plusieurs éléments choisis parmi O, B, S, C, N, Si, P et H;

t est un nombre entre -1 et +1;

15

x est un nombre compris entre -0.95 et +0.95;

u est un nombre compris entre 0 et +1 ; et

20 y est un nombre compris entre 0 et +6.

2. L'alliage selon la revendication 1, dans lequel M est choisi parmi Ag, Pd et Rh.

25 3. L'alliage selon la revendication 1 ou 2, dans lequel T est O.

4. L'alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel t est compris entre -0.5 et +0.5.

30 5. L'alliage selon la revendication 4, dans lequel t est égal à 0.

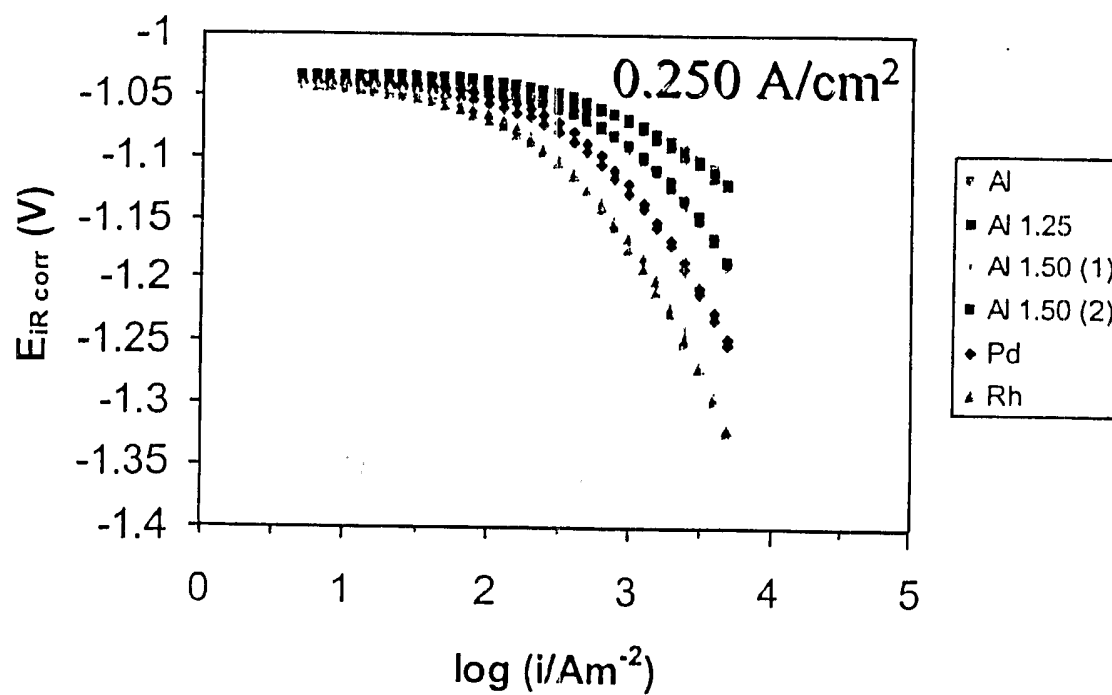
6. L'alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel x est compris entre +0.5 et +0.95.
7. L'alliage selon la revendication 6, dans lequel x est égal à 0.75.
- 5 8. L'alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel u est inférieur à 0.25.
9. L'alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel y
10 est égal à 2.
10. Un procédé de fabrication d'une cathode pour la synthèse du chlorate de sodium, dans lequel:
- 15 - dans un premier temps, on fabrique une poudre d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, en broyant intensément un mélange des constituants pendant un certain temps dans un milieu réactif ou non et en lui faisant optionnellement subir un traitement supplémentaire; et
- 20 - dans un deuxième temps, on projette la poudre ainsi fabriquée sur un substrat à l'aide d'une technique de projection thermique.
11. Usage d'une cathode fabriquée à partir d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la synthèse du chlorate de sodium.
- 25 12. Une électrode comprenant un substrat et un revêtement d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
13. Électrode selon la revendication 12, dans laquelle le substrat est un métal
30 conducteur.

14. Électrode selon la revendication 12, dans laquelle le substrat est un métal de valve.

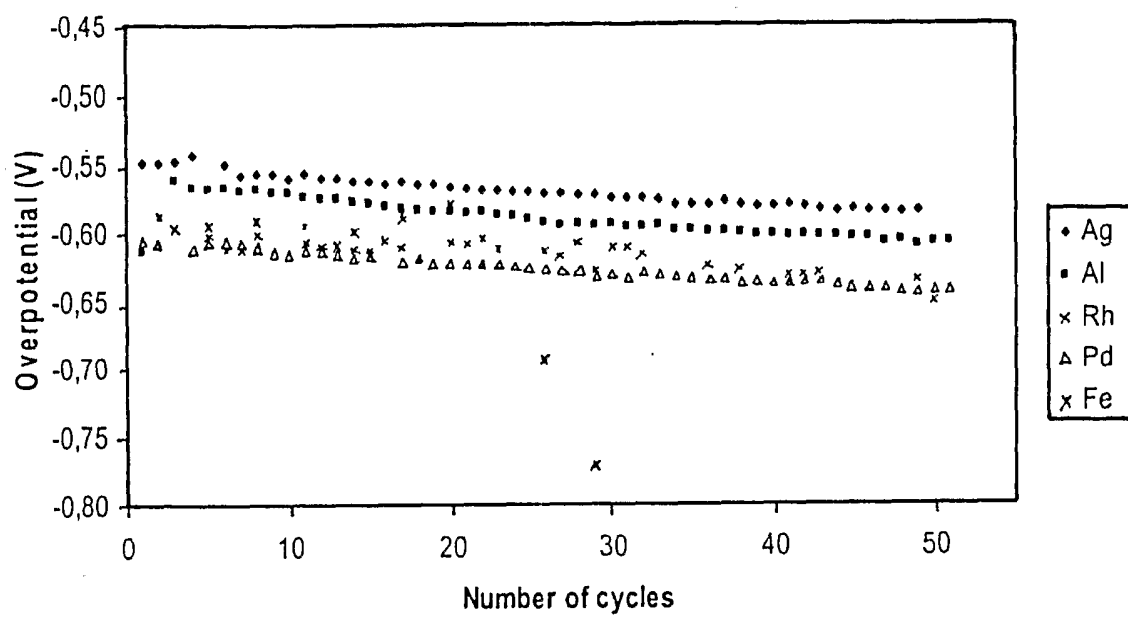
6. L'alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel x est compris entre +0.5 et +0.95.
7. L'alliage selon la revendication 6, dans lequel x est égal à 0.75.
- 5 8. L'alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel u est inférieur à 0.25.
9. L'alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel y est égal à 2.
- 10 10. Un procédé de fabrication d'une cathode pour la synthèse du chlorate de sodium, dans lequel:
- 15 - dans un premier temps, on fabrique une poudre d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, en broyant intensément un mélange des constituants dans un milieu réactif ou non; et
- 20 - dans un deuxième temps, on projette la poudre ainsi fabriquée sur un substrat à l'aide d'une technique de projection thermique.
11. Usage d'une cathode fabriquée à partir d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la synthèse du chlorate de sodium.
- 25 12. Une électrode comprenant un substrat et un revêtement d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
13. Électrode selon la revendication 12, dans laquelle le substrat est un métal conducteur.

30

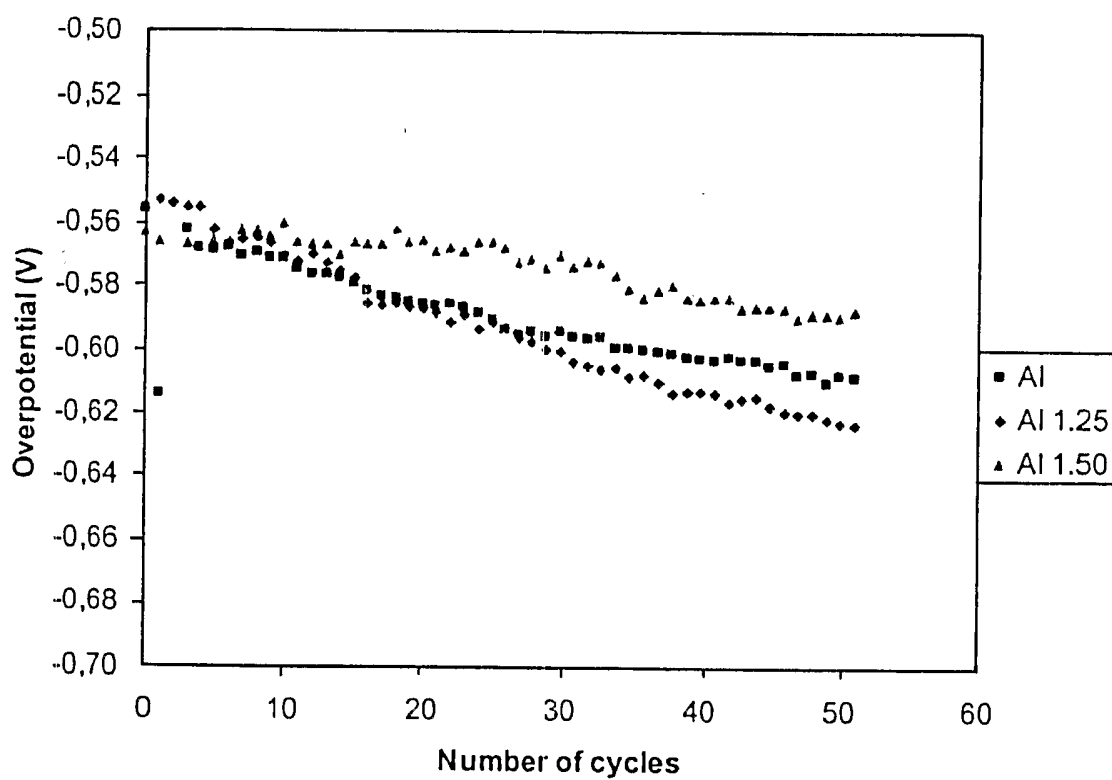
1 / 16

FIG. 1

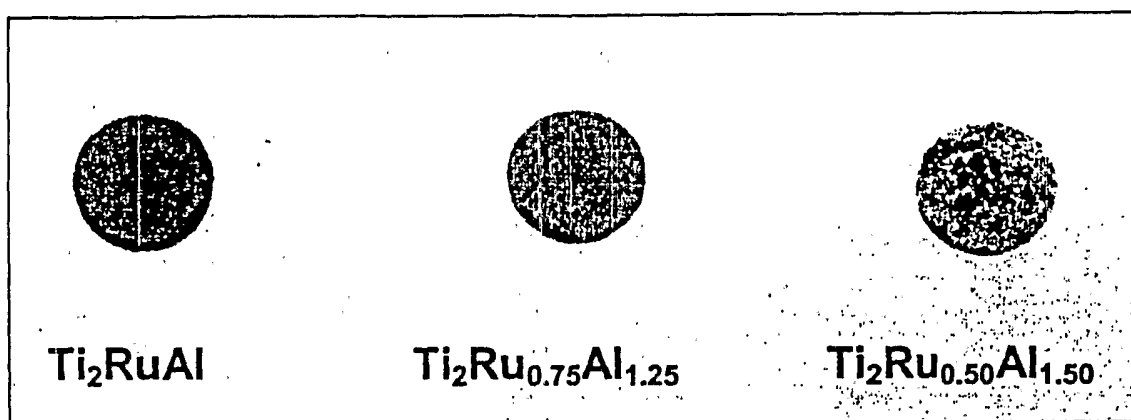
2/16

FIG. 2a

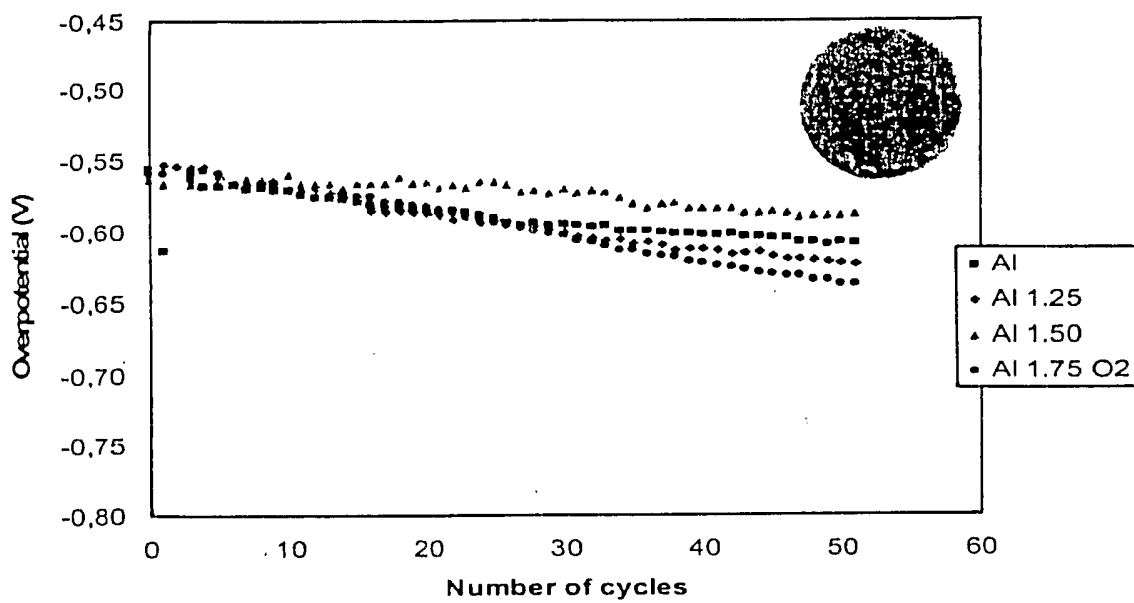
3 / 16

FIG. 2b

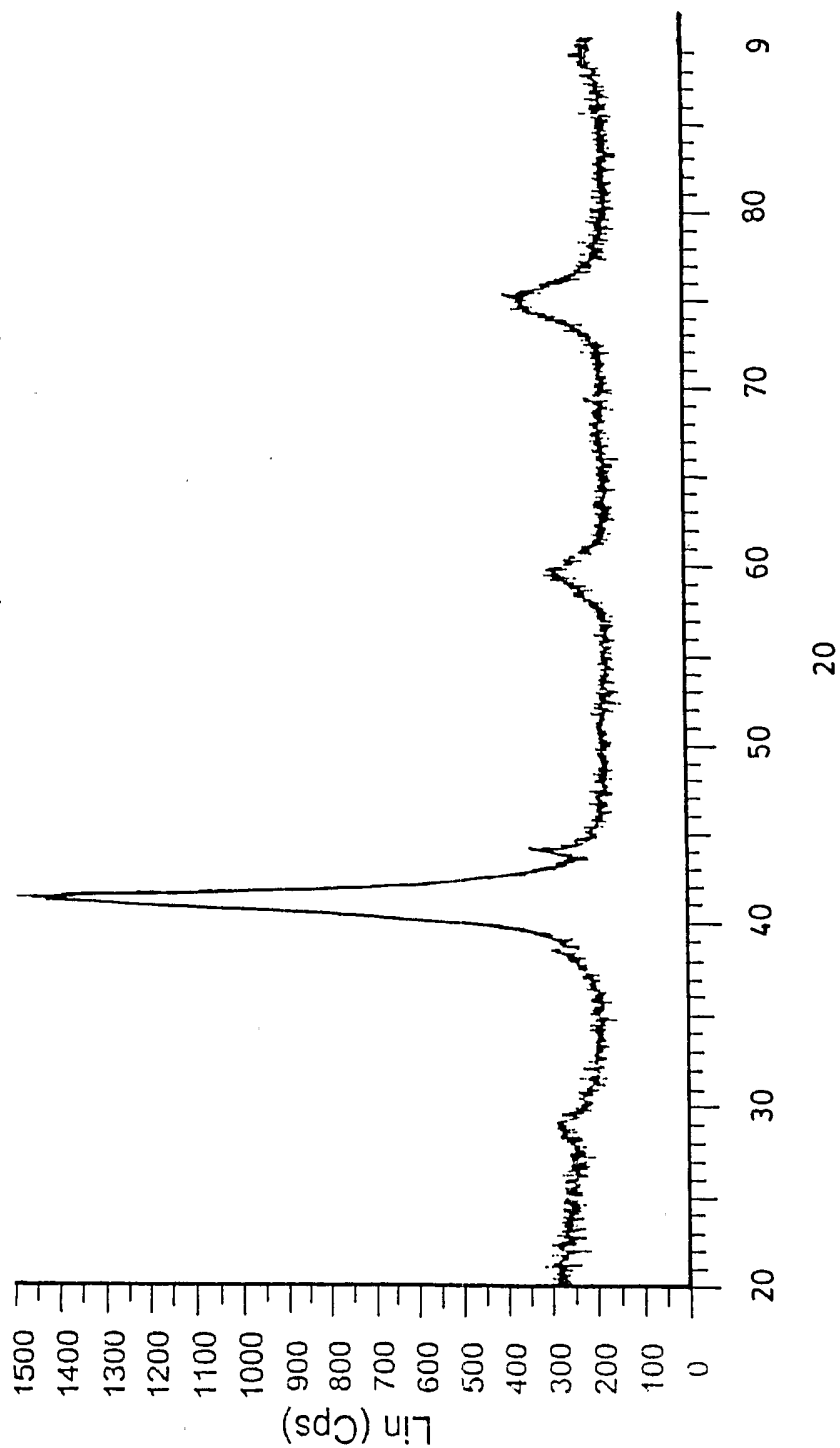
4/16

FIG. 2 c

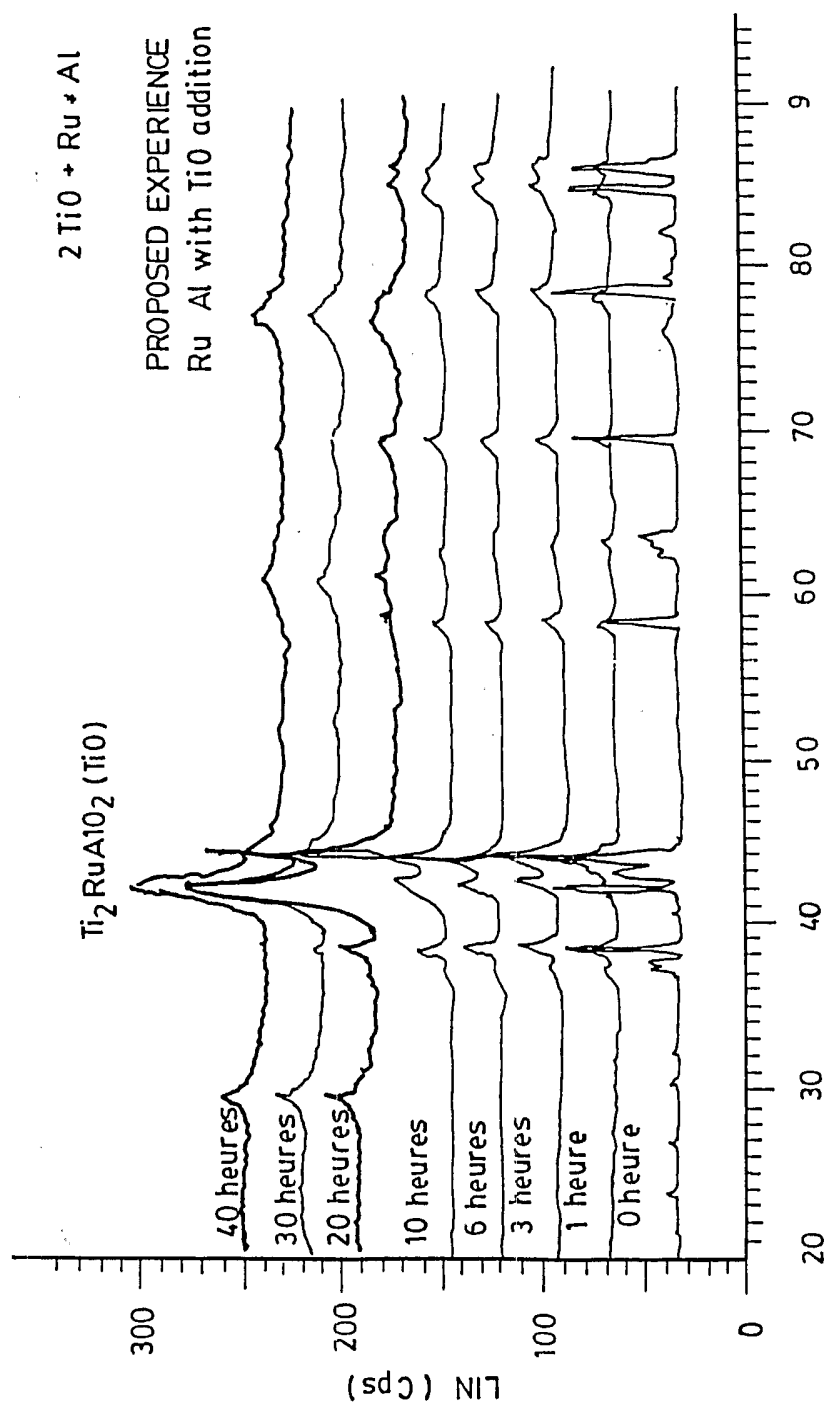
5 / 16

FIG. 2d

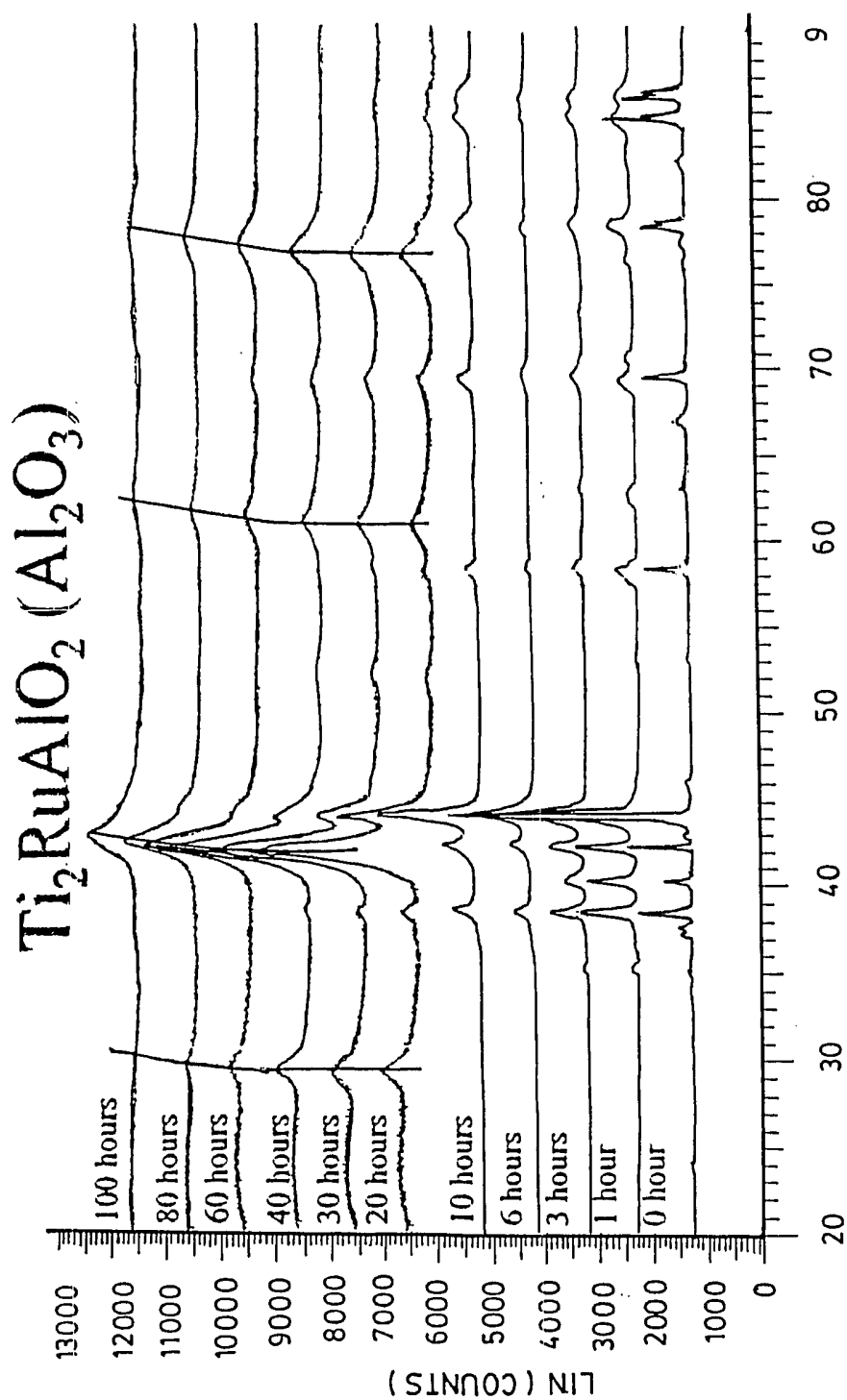
6 / 16

 $2\text{Ti} + \text{Al} + \text{Ru}$ (40 hours)FIG. 3a

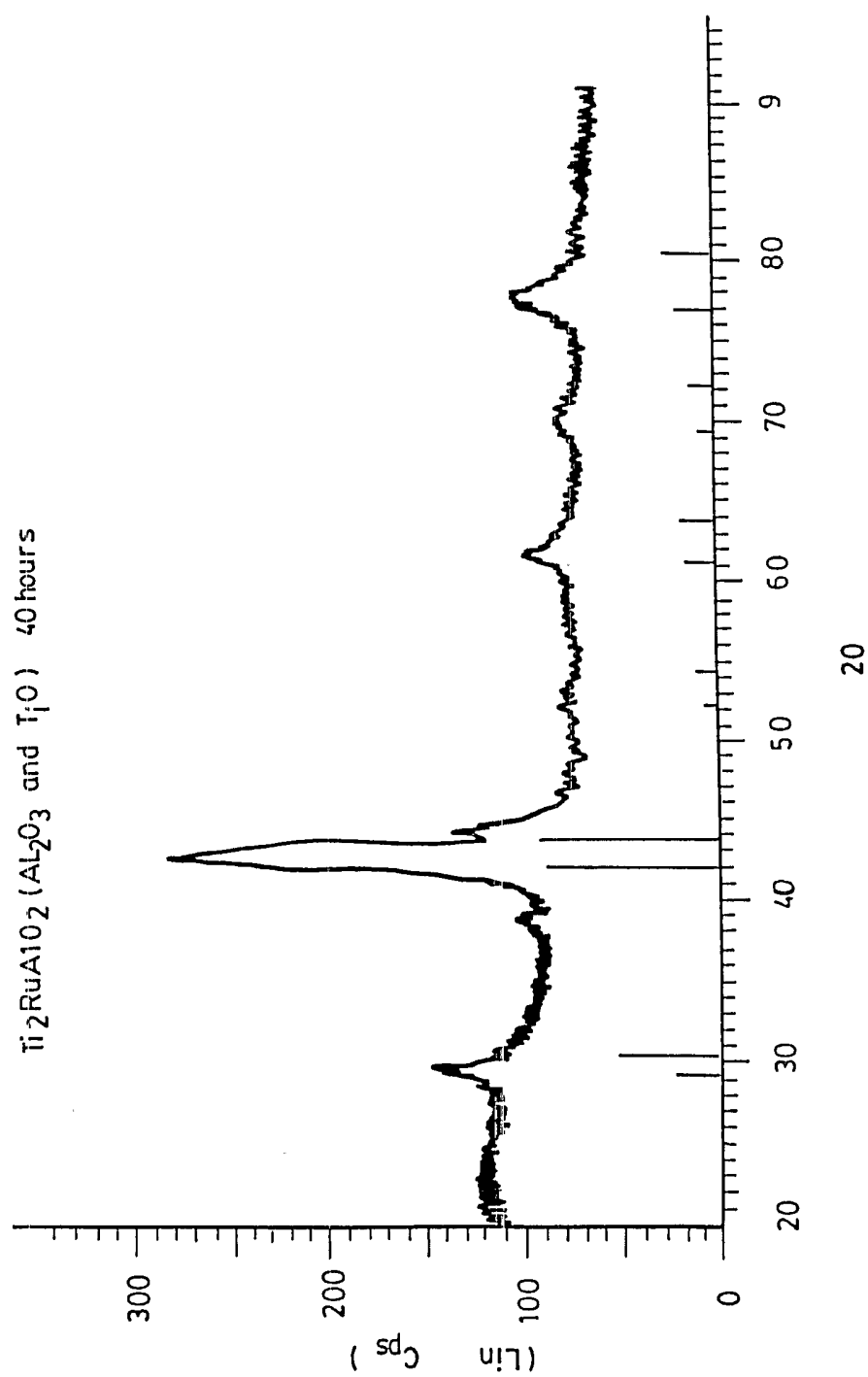
7/16

FIG. 3b

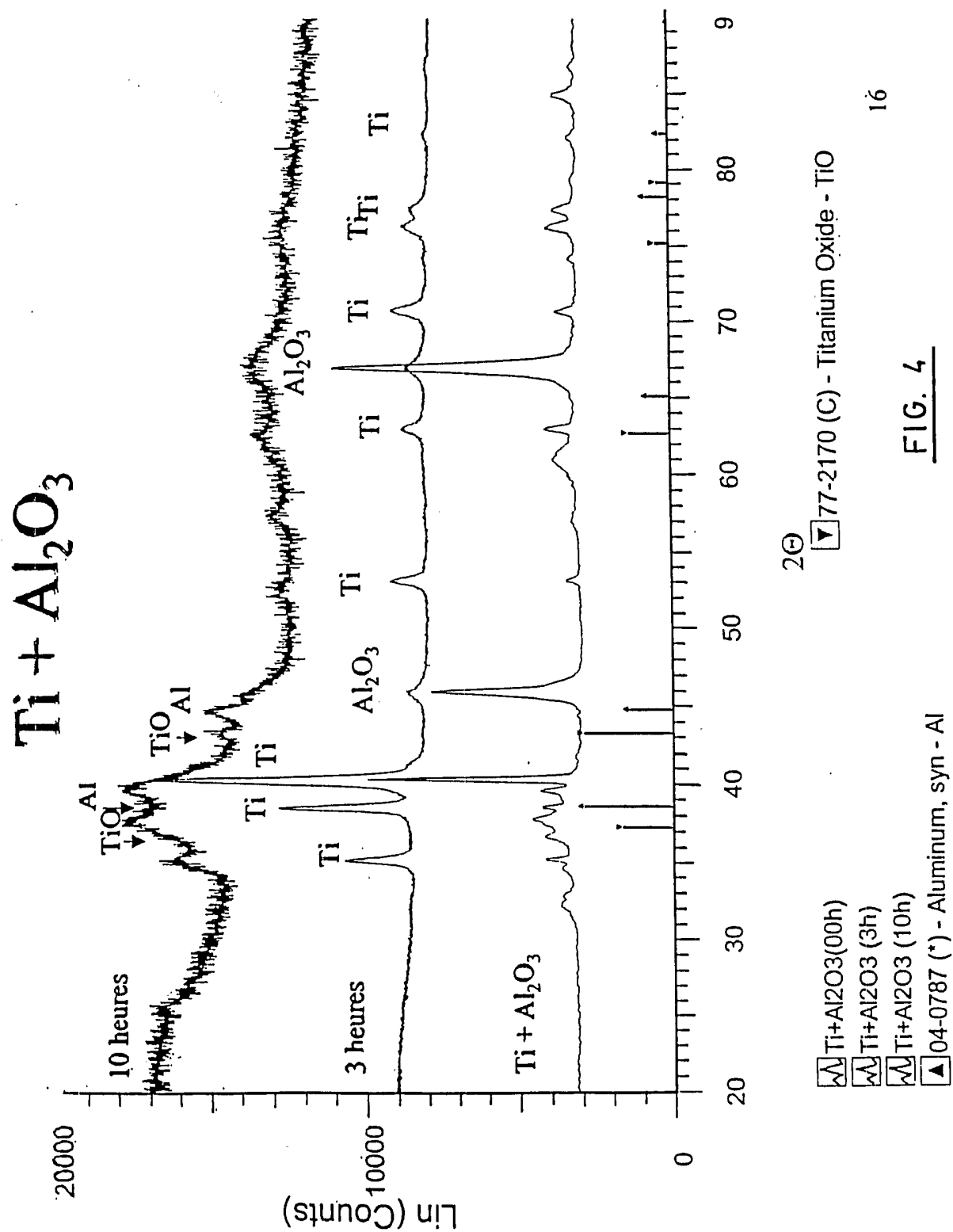
8/16

FIG. 3c

9/16

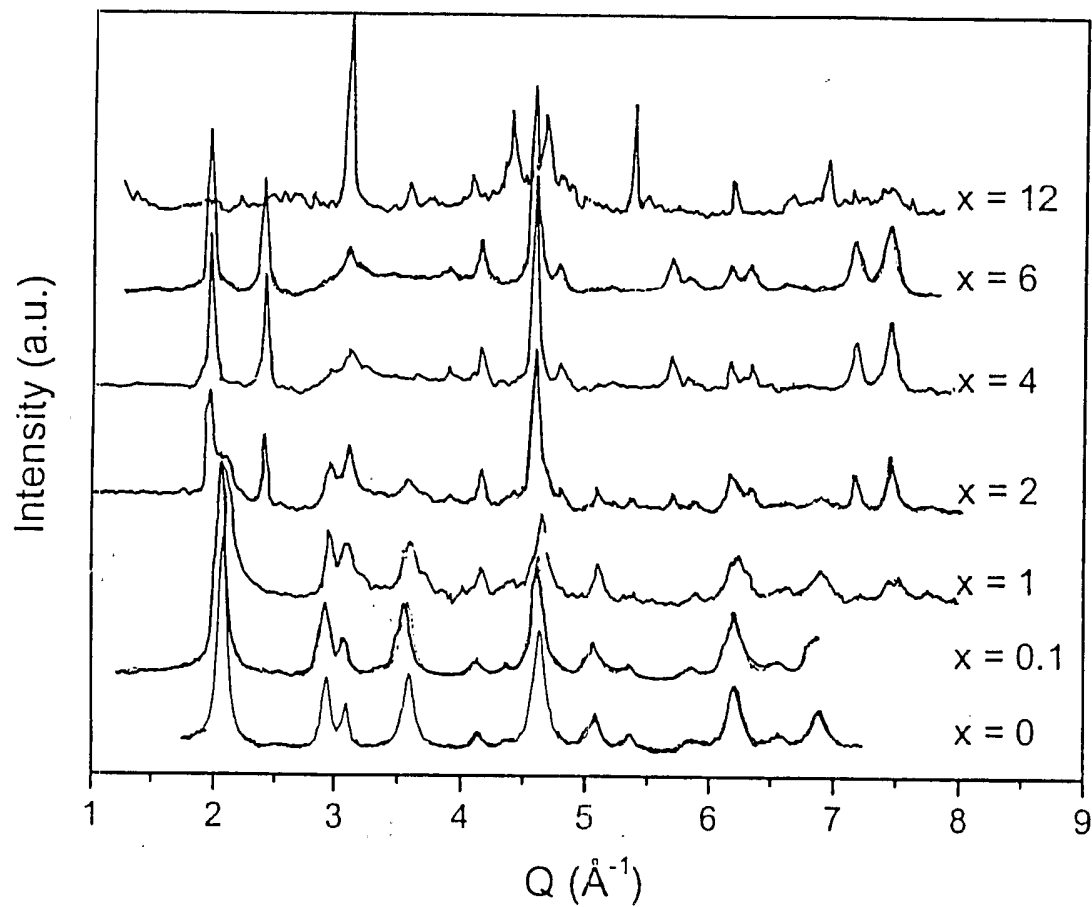
FIG. 3d

10 / 16



11 / 16

$\text{Ti}_2\text{RuFeB}_x$
X-ray diffraction

FIG. 5

12/16

SEM micrographs

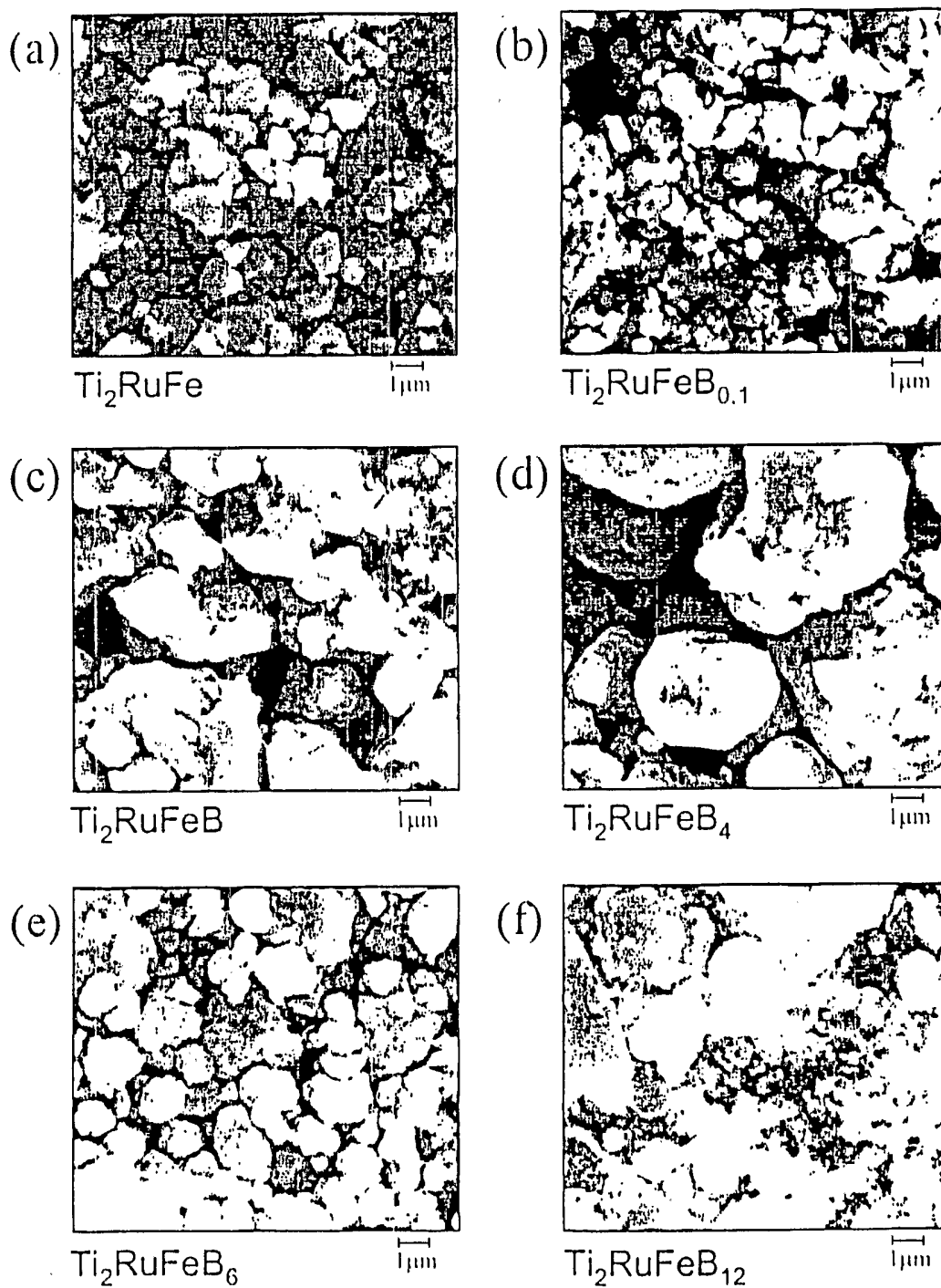


FIG. 6

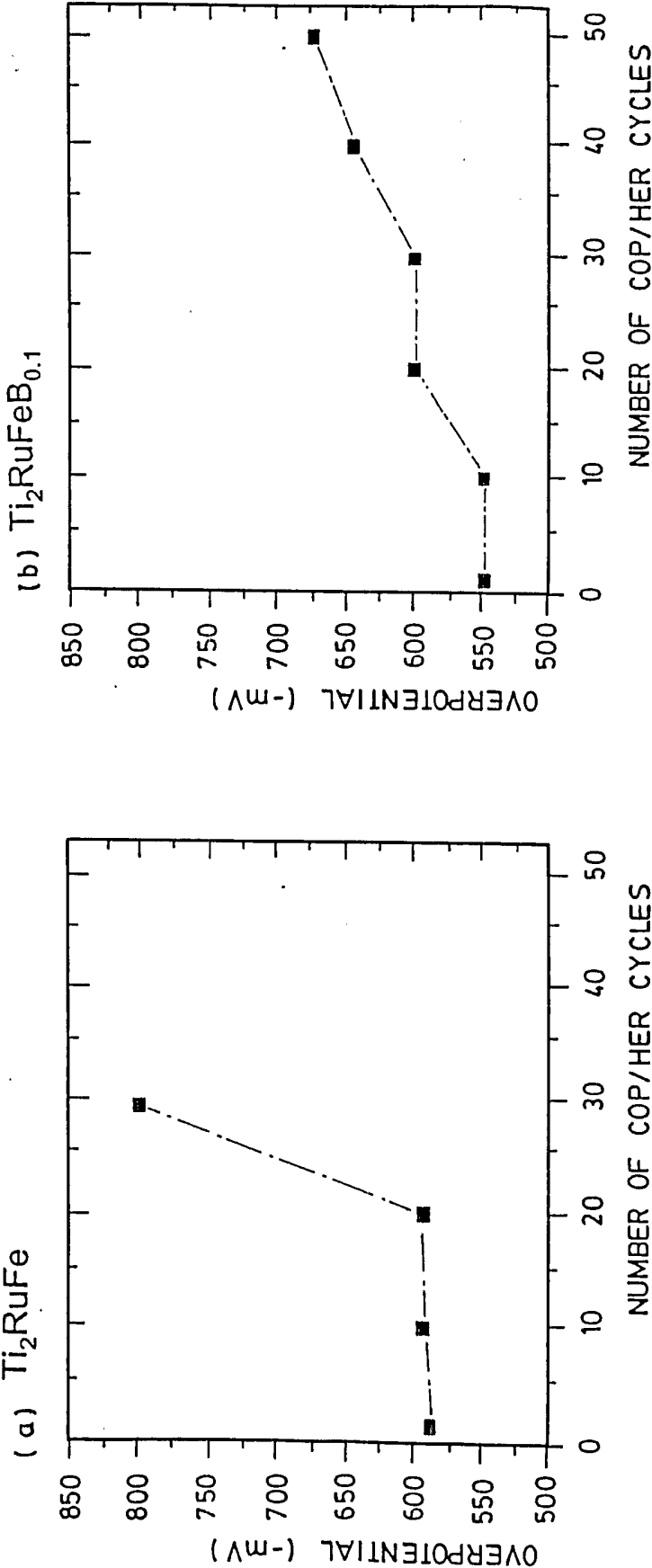


FIG. 7

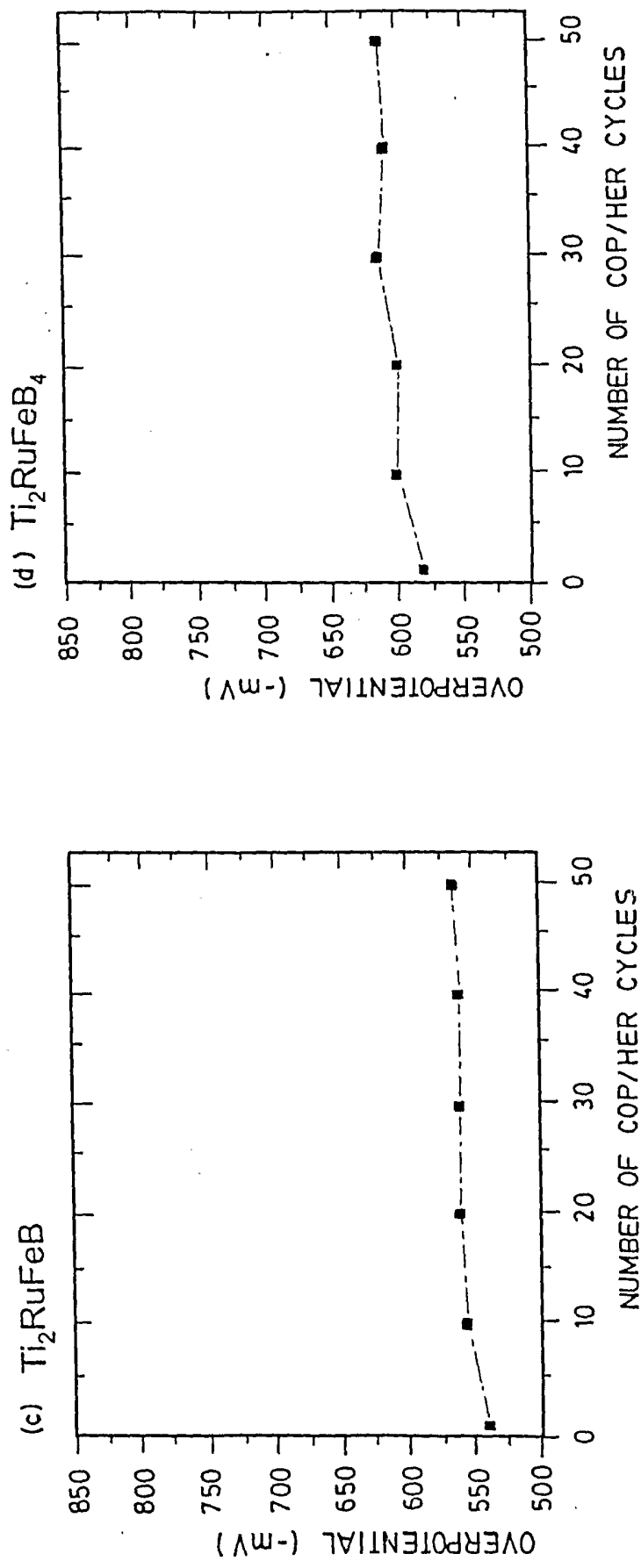


FIG. 7

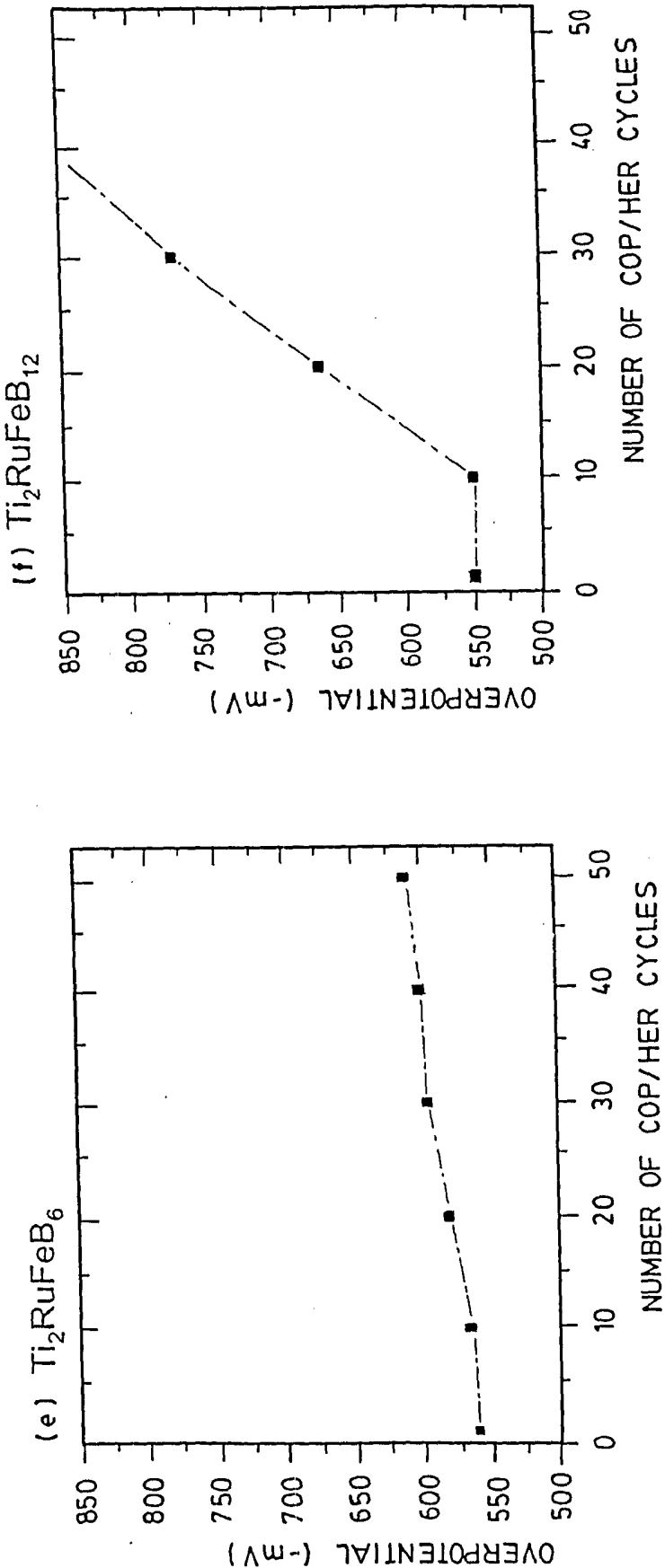
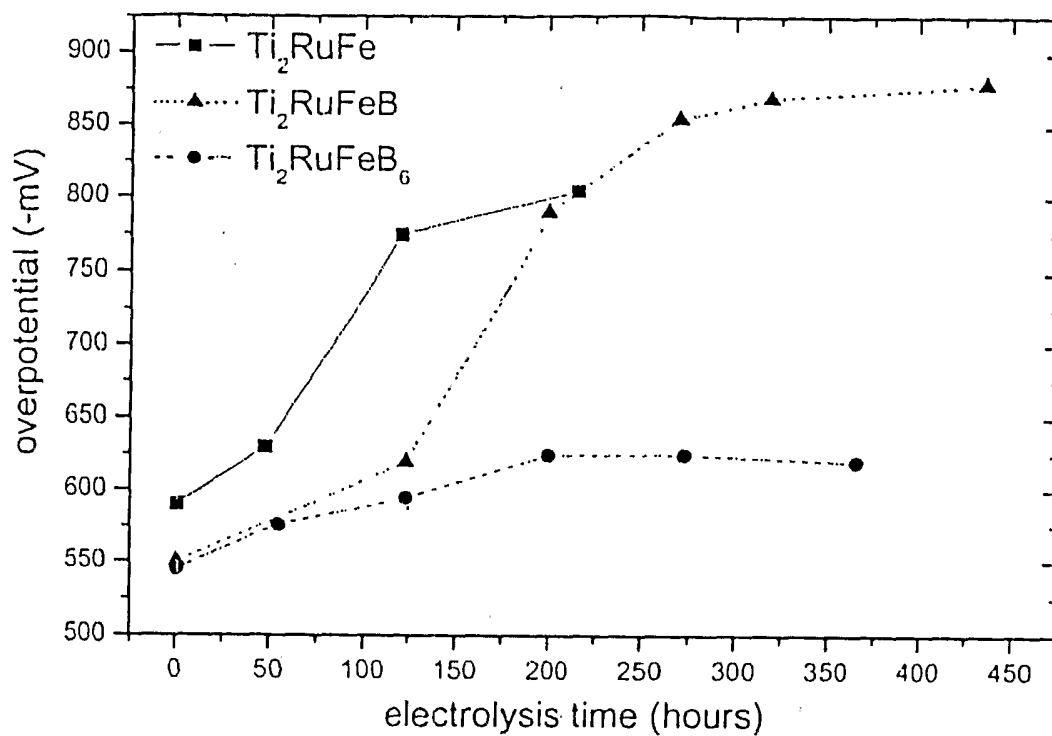


FIG. 7

16 / 16

FIG. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2006/000003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

CIB: *C22C 21/00* (2006.01) , *C25B 1/26* (2006.01) , *C25B 1/04* (2006.01) , *C22C 14/00* (2006.01)

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)

CIB: *C22C* (2006.01) , *C25B 1* (2006.01)

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 practicable, 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.
A	CA 2 154 428 (Hydro-Québec) 22 Janvier 1997 (22-01-1997) le document en entier	1-14
A	CA 2 022 572 (Giglotti) 7 avril 1991 (07-04-1991) le document en entier	1-9
A	EP 0 867 527 A1 (Aragonesas Industrias Y Energia) 30 septembre 1998 (30-09-1998) le document en entier	10-14

☐ 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

22 March 2006 (22.03.06)

Date of mailing of the international search report

13 April 2006 (13.04.06)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CA2006/000003

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
CA2154428	22-01-1997	CN1080776C C FI980113 A FR2738261 A1 JP11509275T T SE511040 C2 SE9800142 A US5662834 A WO9704146 A1	13-03-2002 11-03-1998 07-03-1997 17-08-1999 26-07-1999 06-02-1998 02-09-1997 06-02-1997
CA2022572	07-04-1991	CN1050742 A DE69023201D D1 DE69023201T T2 EP0421070 A1 JP3126831 A KR181936 B1 US5041262 A	17-04-1991 30-11-1995 20-06-1996 10-04-1991 30-05-1991 01-04-1999 20-08-1991
EP0867527	30-09-1998	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2006/000003

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB: C22C 21/00 (2006.01) , C25B 1/26 (2006.01) , C25B 1/04 (2006.01) , C22C 14/00 (2006.01) 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 PORTÉ Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB: C22C (2006.01) , C25B 1 (2006.01) 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) Base de données sur les brevets canadiens, Delphion, Espacenet (termes :titane ou titanium, ruth?nium, alumin?um)														
C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS <table border="1"> <thead> <tr> <th>Catégorie*</th> <th>Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th> <th>n° des revendications visées</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CA 2 154 428 (Hydro-Québec) 22 Janvier 1997 (22-01-1997) le document en entier</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CA 2 022 572 (Giglotti) 7 avril 1991 (07-04-1991) le document en entier</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 0 867 527 A1 (Aragonesas Industrias Y Energia) 30 septembre 1998 (30-09-1998) le document en entier</td> <td>10-14</td> </tr> </tbody> </table>			Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées	A	CA 2 154 428 (Hydro-Québec) 22 Janvier 1997 (22-01-1997) le document en entier	1-14	A	CA 2 022 572 (Giglotti) 7 avril 1991 (07-04-1991) le document en entier	1-9	A	EP 0 867 527 A1 (Aragonesas Industrias Y Energia) 30 septembre 1998 (30-09-1998) le document en entier	10-14
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées												
A	CA 2 154 428 (Hydro-Québec) 22 Janvier 1997 (22-01-1997) le document en entier	1-14												
A	CA 2 022 572 (Giglotti) 7 avril 1991 (07-04-1991) le document en entier	1-9												
A	EP 0 867 527 A1 (Aragonesas Industrias Y Energia) 30 septembre 1998 (30-09-1998) le document en entier	10-14												
[] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents. [X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe. <table border="1"> <thead> <tr> <th>* Catégories spéciales de documents cités :</th> <th>"T"</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>"A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent</td> <td>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 permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</td> </tr> <tr> <td>"E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</td> <td>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</td> </tr> <tr> <td>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			* Catégories spéciales de documents cités :	"T"	"A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent	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 permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention	"E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"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	"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)	"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	"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets	"P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée	
* Catégories spéciales de documents cités :	"T"													
"A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent	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 permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention													
"E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"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													
"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)	"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													
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets													
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée														
Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée 22 mars 2006 (22-03-2006)		Date d'expédition du rapport de recherche 13 avril 2006 (13-04-2006)												
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale/CA Office de la propriété intellectuelle du Canada Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT 50, rue Victoria Gatineau, Québec K1A 0C9 n° de télécopieur : 001(819)953-6742		Fonctionnaire autorisé Isabelle Robert (819) 997-5014												

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/CA2006/000003

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
CA2154428	22-01-1997	CN1080776C C	13-03-2002
		FI980113 A	11-03-1998
		FR2738261 A1	07-03-1997
		JP11509275T T	17-08-1999
		SE511040 C2	26-07-1999
		SE9800142 A	06-02-1998
		US5662834 A	02-09-1997
CA2022572	07-04-1991	WO9704146 A1	06-02-1997
		CN1050742 A	17-04-1991
		DE69023201D D1	30-11-1995
		DE69023201T T2	20-06-1996
		EP0421070 A1	10-04-1991
		JP3126831 A	30-05-1991
		KR181936 B1	01-04-1999
EP0867527	30-09-1998	US5041262 A	20-08-1991
		NONE	