

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 042 487

21 N° d'enregistrement national : 16 60090

51 Int Cl⁸ : C 01 B 13/08 (2017.01), B 01 J 23/78, A 62 B 21/00

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 18.10.16.

30 Priorité : 20.10.15 DE 102015117838.9.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.04.17 Bulletin 17/16.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : GOODRICH LIGHTING SYSTEMS
GMBH — DE.

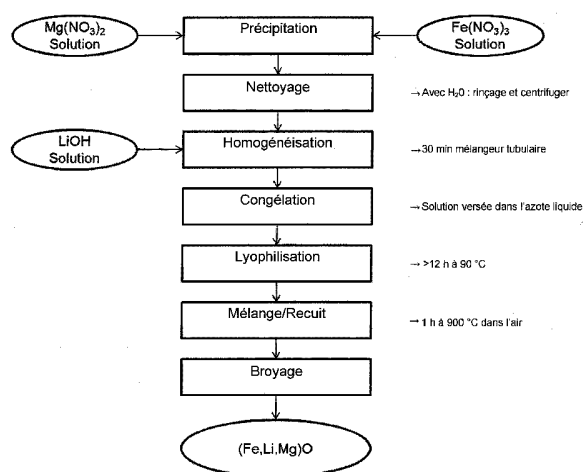
72 Inventeur(s) : KALLFASS CHRISTOPH, HEJCZYK
ARTUR et SIMON ULLA.

73 Titulaire(s) : GOODRICH LIGHTING SYSTEMS
GMBH.

74 Mandataire(s) : CABINET FEDIT LORiot.

54 COMPOSITIONS GENERANT DE L'OXYGENE COMPRENANT LE (LI, FE, MG)O TRAITÉ THERMIQUEMENT.

57 La présente divulgation décrit une composition gé-
nératrice d'oxygène comprenant une source d'oxygène et un
oxyde de métal mélangé de formule: (Li,Fe,Mg)O, dans le-
quel ledit oxyde de métal mélangé se trouve au moins sous
forme partiellement cristalline.



FR 3 042 487 - A1



Des compositions générant de l'oxygène comprenant le (Li,Fe,Mg)O traité thermiquement

Domaine technique

- 5 La présente invention concerne des compositions générant de l'oxygène et des dispositifs, c'est-à-dire, des générateurs chimiques d'oxygène, aussi bien que des procédés pour leur préparation.

Historique

- 10 Les générateurs chimiques d'oxygène sont utilisés pour des systèmes d'urgence, par ex., dans un avion, des appareils respiratoires pour les services d'urgence tels que les pompiers et les équipes de sauvetage dans les mines, dans les sous-marins, et dans d'autres situations dans lesquelles un générateur d'oxygène d'urgence compact ayant une longue durée de vie de stockage est nécessaire. Ils libèrent de l'oxygène à travers une réaction chimique, généralement les sources d'oxygène sont inorganiques, particulièrement des métaux alcalins ou des métaux alcalino-terreux, des superoxydes, des chlorates ou des perchlorates.

- 20 Des chandelles de chlorate, également appelées des chandelles d'oxygène, sont des exemples de générateurs chimiques d'oxygène qui utilisent des chlorates ou des perchlorates comme source d'oxygène. Les chandelles de chlorates peuvent produire de l'oxygène à un débit fixe d'environ 6,5 heures-personnes d'oxygène par kg du mélange et ont une longue durée de vie de stockage.

- 25 En sus des composés libérant de l'oxygène, des additifs ayant différentes propriétés sont utilisés dans les générateurs chimiques d'oxygène, par ex. : des combustibles, des catalyseurs, des agents de liaison et des modérateurs. Les combustibles soutiennent la réaction de production d'oxygène et sont généralement des poudres de métaux, par ex., des poudres de fer, d'étain, de manganèse, de cobalt, de nickel, de tungstène, de titane, de magnésium, d'aluminium, de niobium, de zirconium et/ou des mélanges de ceux-ci.

- 35 Les oxydes des métaux de transition sont généralement utilisés pour catalyser la réaction exothermique de production d'oxygène, particulièrement pour réduire la température à laquelle la réaction se fait et réduisent, par conséquent, la chaleur libérée par le dispositif en fonctionnement. Un catalyseur couramment utilisé est l'oxyde de cobalt, en raison de sa capacité à réduire la température de la réaction de décomposition, par ex., du chlorate de sodium de 290 à 400 °C. L'oxyde de cobalt est, cependant, toxique et dispendieux, et donc

il est nécessaire de l'utiliser en de très petites quantités. Même s'il est efficace à de très petites quantités (par ex., 0,1 % en poids), l'obtention d'un mélange uniforme à des concentrations aussi faibles est difficile. Un mélange non-uniforme entraîne une performance erratique, telle qu'une production non-uniforme d'oxygène, qui est clairement non-souhaitable. D'autres catalyseurs couramment utilisés sont les oxydes de manganèse, même si ceux-ci peuvent produire de fortes concentrations de chlore dans l'oxygène produit. Il existe donc un besoin de fournir des catalyseurs alternatifs pour la génération d'oxygène qui surmontent ces problèmes.

Les générateurs chimiques d'oxygène sont nécessaires pour produire un flux d'oxygène continu et qui dure dans le temps. Pour cette raison, des modérateurs sont également utilisés, c.-à-d., pour éviter des produits de réactions indésirables tels que le chlore au cours du processus de décomposition et/ou pour assurer un flux d'oxygène suffisant et sensiblement uniforme. Le BaO_2 est généralement utilisé comme modérateur, mais il est toxique et ainsi l'élimination du déchet est dispendieuse.

Les générateurs chimiques d'oxygène, c.-à-d., les dispositifs de génération chimique d'oxygène, comprennent généralement des moules, c.-à-d., des contenants ou des pastilles qui contiennent les produits chimiques ; ces moules, contenants ou pastilles doivent évidemment rester structurellement stables avant et au cours de l'utilisation du générateur d'oxygène afin d'éviter une défaillance au cours du procédé de mise à feu initial et pour éviter l'interruption du flux d'oxygène qui pourrait se produire en raison de changements mécaniques au niveau du corps du générateur induits par des effets environnementaux ou par l'évolution de la réaction. Des agents de liaison sont donc utilisés afin de stabiliser le corps du générateur chimique d'oxygène, par ex., le corps de la chandelle de chlorate, et pour s'assurer qu'il reste sûr en cours d'utilisation. Des agents de liaison types sont le mica, la poudre de verre, la fibre de verre, la fibre de céramique, la bentonite, la kaolinite et des mélanges de ceux-ci, même si d'autres agents de liaison inorganiques peuvent également être appropriés. Ceux-ci ajoutent un volume additionnel indésirable aux compositions utilisées pour produire de l'oxygène.

La décomposition des chlorates pour libérer de l'oxygène est exothermique, par ex., le chlorate de sodium se décompose de 500 à 600 °C. En raison des hautes températures impliquées, les générateurs chimiques d'oxygène nécessitent une isolation thermique pour protéger l'équipement environnant. Une telle isolation ajoute encore du volume au générateur d'oxygène, ce qui est clairement indésirable étant donné qu'il peut être nécessaire de les stocker pour de longues périodes, généralement dans des endroits (par ex., des avions, des sous-marins, des camions de pompiers) dans lesquels l'espace et la

capacité en poids sont limités. Il existe donc un besoin de réduire la taille et/ou le poids des générateurs d'oxygène.

5 Les présents inventeurs ont découvert avec surprise que certains composés d'oxyde sont multifonctionnels, agissant comme modérateur, agent de liaison et combustible. Ces composés permettent donc la production de générateurs d'oxygène plus légers et plus compacts. En outre, étant donné que les composés sont non-toxiques, les problèmes susmentionnés avec des modérateurs toxiques communément utilisés peuvent également être évités.

10 Ainsi, de ce point de vue, la présente divulgation décrit une composition génératrice d'oxygène comprenant une source d'oxygène et un oxyde de métal mélangé de formule : $(\text{Li,Fe,Mg})\text{O}$, dans lequel ledit oxyde de métal mélangé se trouve au moins sous forme partiellement cristalline (c'est-à-dire, est au moins partiellement cristallin).

15 Le degré de cristallinité nécessaire peut être obtenu par traitement thermique, par ex., par calcination, des oxydes de métaux mélangés de formule : $(\text{Li,Fe,Mg})\text{O}$. L'oxyde de métal mélangé de formule : $(\text{Li,Fe,Mg})\text{O}$ est donc préférablement thermiquement traité ou calciné, par ex., avant son utilisation pour produire les compositions génératrices d'oxygène décrites ici. De ce point de vue, la présente divulgation décrit une composition génératrice d'oxygène
20 comprenant une source d'oxygène et un oxyde de métal mélangé traité thermiquement (ou calciné) de formule : $(\text{Li,Fe,Mg})\text{O}$.

De préférence, au moins 25 % (par ex. % en poids), particulièrement préférablement au moins 50 %, particulièrement au moins 75 % ou moins 90 % du matériau d'oxyde de métal
25 mélangé décrit ici est sous forme cristalline. Particulièrement préférablement, l'oxyde de métal mélangé de formule : $(\text{Li,Fe,Mg})\text{O}$ est sensiblement cristallin.

La cristallinité est mesurée par diffraction aux rayons X (XRD) ou par une quelconque autre technique connue dans le domaine, telle que la calorimétrie différentielle à balayage. La
30 cristallinité implique à la fois un ordre de courte portée et de longue portée d'atomes se produisant périodiquement à l'intérieur du réseau cristallin ce qui entraîne des motifs caractéristiques bien définis sur diffractogramme de poudre aux rayons X. Par contre, les oxydes de métal mélangés de formule : $(\text{Li,Fe,Mg})\text{O}$ qui n'ont pas été soumis à un traitement thermique démontrent de faibles degrés de cristallinité et peuvent être appelés comme
35 amorphes ou semi-cristallins. De tels matériaux contiennent seulement un ordre de courte portée des atomes ce qui entraîne des diffractogrammes de poudre aux rayons X non-définis

dans lesquels les réflexes plus importants retrouvés dans les formes plus cristallines sont absents.

De préférence, l'oxyde de métal mélangé, tel que décrit ici, est sous la forme d'une poudre.

- 5 De préférence, l'oxyde de métal mélangé est sous la forme de nanoparticules, par ex., une poudre de nanoparticules.

La formule « (Li,Fe,Mg)O » est destinée à décrire une entité chimique unique, plutôt que, par ex., un mélange d'oxydes de lithium, d'oxydes de fer et d'oxydes de magnésium. Les compositions de la présente divulgation comprennent donc un métal mélangé de l'oxyde de lithium-fer-magnésium, plutôt qu'un mélange de ces oxydes de métaux. Les oxydes de la présente divulgation peuvent donc être considérés comme le MgO dopé au Li- et Fe, c.-à-d., MgO dans lequel certains cations de magnésium sont substitués par des cations de fer et des cations de lithium dans le réseau cristallin. Même si l'oxyde peut être le FeO dopé, le dopage du MgO est, cependant, le plus préféré. Dans les oxydes de la présente divulgation, le fer a généralement un état d'oxydation de +2 et/ou +3.

La teneur de chaque élément peut être déterminée par des techniques standard, par ex., par spectroscopie d'absorption atomique ou la spectroscopie d'émission avec plasma induit par haute fréquence. Des exemples préférés d'oxyde de métal mélangés de la présente divulgation sont (Fe,Li,Mg)O, dans lesquels la teneur en fer et en lithium sont indépendamment de 0,01 à 30 % atomique (%.at), particulièrement de 0,05 à 20 %.at. (par ex., 0,1 à 10 ou 0,1 à 1 at.%), spécialement préférablement 0,1 à 0,5 at.%, par ex., autour de 0,45 at.%.

25 Une notation alternative serait $(\text{Fe}_x, \text{Li}_y, \text{Mg}_{1-x-y})\text{O}$, dans laquelle x et y sont indépendamment préférablement 0,0002 à 0,6 ; spécialement 0,001 à 0,4, spécialement préférablement 0,002 à 0,01, par ex., autour de 0,009. Spécialement préférablement $x=y$, c.-à-d., Li et Fe sont sensiblement équimolaires.

30 Un traitement thermique en dessous de 1 050 °C ne modifie pas les proportions relatives de ces métaux.

35 Les inventeurs ont développé un procédé pour produire des oxydes de métal mélangés de la présente divulgation sous forme nanoparticulaire. L'utilisation de (ou un procédé d'utilisation de) telles nanoparticules dans la production d'oxygène, par ex., sous forme d'agents de liaison, de combustible et/ou de catalyseurs/modérateurs dans la production d'oxygène,

constitue un autre nouvel aspect de cette divulgation. Ainsi, dans un aspect préféré, les oxydes de métal mélangés décrits ici sont sous la forme de particules ayant un diamètre (par ex., le diamètre moyen de particules) inférieur ou égal à 500 nm, de préférence inférieur ou égal à 300 nm, particulièrement inférieur ou égal à 200 nm. Des particules plus petites permettent un meilleur mélange dans les compositions génératrices d'oxygène et, par conséquent, une production d'oxygène plus uniforme.

Les oxydes de métal mélangés de la présente divulgation peuvent être caractérisés à l'aide de techniques standard, telles que l'analyse de l'aire de surface, la spectroscopie par absorption, la spectroscopie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence, la diffraction aux rayons X, la résonance paramagnétique électronique, la résonance magnétique nucléaire, la microscopie électronique à balayage et/ou la microscopie électronique par transmission.

L'aire de surface spécifique des matériaux de l'oxyde de métal mélangé de la présente divulgation peut être déterminée à l'aide de techniques standards, par ex., avec un analyseur de l'aire de surface avec les aires de surface calculables par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller. Les aires de surfaces BET types sont de l'ordre de 5 à 50 m²/g, par ex., de 10 à 40 m²/g, particulièrement de 25 à 35 m²/g.

La caractérisation des oxydes par la diffraction aux rayons X (XRD) est possible avec l'utilisation de techniques standard, par ex., rayonnement CuK α 1, avec une longueur d'onde de 0,154 nm.

Les expériences d'EPR peuvent être réalisées en mode d'onde continue classique (cw) aussi bien qu'en mode de pulsation.

Dans certains aspects, l'oxyde de métal mélangé peut constituer jusqu'à 70 % en poids de la composition génératrice d'oxygène, c.-à-d., la composition peut comprendre 0,1 à 70 % en poids, de préférence 0,1 à 10 % en poids, particulièrement préférablement 0,2 à 5 % en poids, par ex. 1 à 2 ou 2 à 4 % en poids, spécialement autour de 3 % en poids d'oxyde de métal mélangé décrit ici, dans lequel la quantité d'oxyde de métal mélangé est exprimée sous forme de pourcent en poids de la composition génératrice d'oxygène dans sa globalité (c.-à-d., en tenant compte du poids total de la source d'oxygène, de l'oxyde de métal mélangé et de tout autre composant).

La source d'oxygène peut être un quelconque composé approprié pour produire de l'oxygène respirable. Un métal (particulièrement un métal alcalin ou un métal alcalino-terreux), les halogénates (particulièrement les chlorates, perchlorates ou des mélanges de ceux-ci), des peroxydes ou des superoxydes sont appropriés, particulièrement ceux du lithium, du sodium ou du potassium, par ex., KO_2 . De préférence, la source d'oxygène est, ou comprend, un ou plusieurs composés choisis parmi des chlorates de métal alcalin, des perchlorates de métal alcalin, des chlorates de métal alcalino-terreux, des perchlorates de métal alcalino-terreux, et des mélanges de ceux-ci, particulièrement préférablement des chlorates de métal alcalin et/ou de perchlorates de métal alcalin. Des sources d'oxygène particulièrement préférées sont celles comprenant du sodium ou du lithium, particulièrement du chlorate de sodium et du perchlorate de lithium, par ex., la source d'oxygène est préférablement le chlorate de sodium et/ou le perchlorate de lithium.

La composition génératrice d'oxygène de la divulgation comprend généralement de 30 à 99,9 % en poids de la source d'oxygène, de préférence de 40 à 99 % en poids, spécialement préférablement de 70 à 99 % en poids, par ex., au moins 80 % en poids ou au moins 95 % en poids, spécialement 90 à 99,9 % en poids, la quantité de la source d'oxygène étant exprimée sous forme de pourcent en poids de la composition génératrice d'oxygène dans son intégralité (c.-à-d., concernant le poids total de la source d'oxygène, de l'oxyde de métal mélangé et de tout autre composant).

Un aspect particulièrement préféré de tous les modes de réalisation de cette divulgation est que l'oxygène produit soit respirable, c.-à-d., sans autre traitement.

Comme il est présenté plus en détail dans les Exemples, il a été découvert par hasard que les oxydes de métal mélangés de la présente divulgation sont multifonctionnels, agissant à la fois comme modérateur, comme combustible et comme agent de liaison. Ainsi, il n'y a pas lieu d'avoir des composants de combustion, d'agent de liaison, de catalyseur ou de modérateur supplémentaires dans les compositions génératrices d'oxygène de la présente divulgation. Ceci veut dire que les compositions sont plus simples, leur production est plus rapide et moins dispendieuse que les compositions génératrices d'oxygène classiques et elles sont plus compactes et plus légères que celles de la technique antérieure (qui nécessitent des composants de combustion, d'agent de liaison, de catalyseur et/ou de modérateurs distincts). Ceci donne des générateurs d'oxygène plus légers et plus compacts, par ex., les chandelles de chlorates. Encore plus d'économies d'espace et de moyens sont permises par la réduction de l'isolation thermique nécessaire pour les générateurs d'oxygène utilisant les compositions de la présente divulgation ; il faut moins

d'isolation en raison de la réduction de la température de la réaction de production de l'oxygène en raison des propriétés catalytiques des oxydes de métaux mélangés divulgués ici. En outre, les oxydes de métal mélangés de la présente divulgation sont non-toxiques et permettent une production d'oxygène plus uniforme en raison du mélange plus efficace qui est possible en raison de leur nature nanoparticulaires.

Par exemple, comme le démontre la Figure 2 et l'Exemple 2, le (Li,Fe,Mg)O traité thermiquement permet un flux plus uniforme d'oxygène à un débit plus élevé en comparaison à une chandelle de chlorate disponible dans le commerce de poids et de taille semblables. L'oxyde de métal mélangé de la présente divulgation a donc une meilleure performance que des compositions de modérateurs standard au niveau du contrôle du débit d'oxygène. En outre, l'oxyde de métal mélangé de la présente divulgation agit également comme un agent de liaison et un combustible, éliminant ainsi le besoin d'avoir d'autres composants pour réaliser ces fonctions, et il est non-toxique.

En raison de la nature multifonctionnelle des oxydes décrits ici, les compositions génératrices d'oxygène ne nécessitent pas la présence de combustibles, de catalyseurs, de modérateurs ou d'agents de liaison distincts. De préférence, les compositions décrites ici sont donc composées, ou sont donc essentiellement composées, (d'une ou plusieurs, de préférence une) d'une source d'oxygène (un ou plusieurs, de préférence l'un) de l'oxyde de métal mélangé décrit ici. Cependant, même si les compositions de la présente divulgation ne nécessitent pas la présence d'autres composants, un ou plusieurs composants supplémentaires peuvent être présents. Ainsi, un aspect de la présente divulgation concerne les compositions telles qu'elles sont décrites ici comprenant additionnellement un ou plusieurs additifs, par ex., des combustibles, des catalyseurs, des modérateurs et/ou des agents de liaison.

Ainsi, les compositions telles qu'elles sont décrites ici peuvent également comprendre un ou plusieurs combustibles. Des métaux ou des non-métaux tels que le silicium, le bore et/ou le carbone peuvent être utilisés. De préférence, le combustible est sous forme de poudre, particulièrement une poudre métallique, par ex., une poudre de, ou comprenant, du fer, de l'étain, du manganèse, du cobalt, du nickel, du tungstène, du titane, du magnésium, de l'aluminium, du niobium, du zirconium et/ou des mélanges de ceux-ci. Les compositions peuvent éventuellement comprendre de 0 à 5 (par ex., 0,1 à 5) % en poids d'un tel combustible (exprimé sous la forme de pourcent en poids du poids total des combustibles additionnels faisant partie de la composition dans son intégralité), de préférence de 0 à 1

(par ex., de 0,1 à 1) % en poids, particulièrement de 0 à 0,5 (par ex., de 0,1 à 0,5) % en poids.

5 Les compositions telles qu'elles sont décrites ici peuvent également comprendre un ou plusieurs catalyseurs, par ex., un oxyde de métal de transition, de préférence choisi parmi les oxydes de manganèse (par ex., MnO , Mn_2O_3), des oxydes de fer (par ex., FeO et/ou Fe_2O_3) de l'oxyde de cobalt, de l'oxyde de cuivre, de l'oxyde de nickel et des mélanges de ceux-ci. Les compositions peuvent éventuellement comprendre de 0 à 5 (par ex., de 0,1 à 5) % en poids d'un tel catalyseur (exprimé sous la forme de pourcent en poids du poids total
10 des catalyseurs additionnels faisant partie de la composition dans son intégralité), de préférence de 0 à 1 (par ex., de 0,1 à 1) % en poids, particulièrement de 0 à 0,5 (par ex., de 0,1 à 0,5) % en poids.

15 Les compositions telles qu'elles sont décrites ici peuvent également comprendre un ou plusieurs modérateurs, par ex., des éliminateurs de chlore et/ou des modificateurs de la vitesse de la réaction (par ex., des inhibiteurs). Ceux-ci sont de préférence choisis parmi des oxydes, des peroxydes et des hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, de préférence le peroxyde de baryum. Ces composés servent à lier le chlore et le dioxyde de carbone, qui sont quelquefois produits en quantité infime, mais qui ne doivent pas être
20 présents dans l'oxygène respirable. Ils peuvent également modérer la production d'oxygène, assurant une fourniture uniforme. Les compositions peuvent éventuellement comprendre de 0 à 5 (par ex., 0,1 à 5) % en poids de tels modérateurs (exprimé sous la forme de % en poids du poids total des modérateurs additionnels faisant partie de la composition dans son intégralité), de préférence de 0 à 1 (par ex., de 0,1 à 1) % en poids, particulièrement de 0 à
25 0,5 (par ex., de 0,1 à 0,5) % en poids.

Les compositions telles qu'elles sont décrites ici peuvent également comprendre un ou plusieurs agents de liaison, de préférence choisis parmi les agents de liaison inorganiques tels que le mica, la poudre de verre, la fibre de verre, la fibre de céramique, la paille de fer, la
30 bentonite, la kaolinite et des mélanges de ceux-ci, même si d'autres agents de liaison inorganiques peuvent également être appropriés.

Les compositions génératrices d'oxygène telles qu'elles sont décrites ici peuvent être préparées en mélangeant la source d'oxygène avec l'oxyde de métal mélangé (et tout autre
35 composant éventuel). La divulgation décrit donc également un procédé permettant de préparer une composition génératrice d'oxygène telle qu'elle est décrite ici, ledit procédé comprenant le mélange de la source d'oxygène avec un oxyde de métal mélangé.

Éventuellement, la source d'oxygène est mélangée avec, par ex., 1-5 % en poids d'eau avant le mélange avec l'oxyde de métal mélangé. Dans le cas où la présence de l'un quelconque des composants additionnels mentionnés ici est souhaitable dans la composition, ceux-ci seront généralement mélangés avec l'oxyde de métal mélangé, de préférence avant le mélange avec la source d'oxygène. Les composants peuvent être combinés par un quelconque procédé approprié, par ex., par mélange. Après le mélange des composants, la composition génératrice oxygène ainsi obtenue peut être séchée et stockée pour une utilisation ultérieure, ou placée dans un moule pour faire partie d'un générateur d'oxygène.

10

L'oxyde de métal mélangé de la présente divulgation peut être préparé par une quelconque voie connue. Des voies appropriées pour la production des oxydes de ce type sont décrites dans Top. Catal. (2011) 54; 1266-1285. Idéalement, l'oxyde de métal mélangé est préparé par co-précipitation, par ex., en ajoutant des solutions aqueuses de sel telles que le $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à une solution, de préférence une solution d'ammoniaque (de préférence à un pH de 11 ou plus) pour précipiter une poudre semi-cristalline, qui est ensuite également mélangée avec le $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

15

D'autres sels de métal, par ex., des chlorures ou des phosphates peuvent être utilisés pour l'étape de précipitation, mais les nitrates sont particulièrement préférés étant donné qu'ils peuvent être complètement éliminés par traitement thermique. De la même façon, l'ammoniac est le milieu préféré de précipitation. Si des chlorures sont utilisés, les précipités devront être bien lavés pour éviter la présence de chlore.

20

Afin de produire des nanoparticules, le produit obtenu peut être surgelé avec du N_2 liquide, suivi d'une lyophilisation, par ex., pendant plus de 12 h, particulièrement plus de 72 h. La combinaison de précipitation, de surgélation et de lyophilisation produit des nanoparticules homogènes à pureté élevée.

25

Afin d'accroître ce degré de cristallinité, le matériau est thermiquement traité (par ex., calciné), par ex., chauffé. Le traitement thermique est préférable pendant 1 à 10 h, de préférence 5 à 10 h, de préférence à une température de 500 à 1 000 °C, particulièrement 800 à 1 000 °C, par ex., à 900 °C, par ex., pendant 1 h. Des creusets de MgO sont particulièrement appropriés pour l'étape de traitement thermique. Étant donné que les températures de ce traitement sont supérieures à celles de la réaction de production d'oxygène, aucun traitement thermique ne se produit lors de la production d'oxygène avec les compositions de cette divulgation. La nature cristalline des oxydes mentionnés ici se

35

rapporte donc à celle avant la production d'oxygène, c'est-à-dire, une cristallinité partielle de l'oxyde est déjà présente dans la composition produisant de l'oxygène et n'apparaît simplement pas au cours de la réaction de production d'oxygène éventuelle.

- 5 La décomposition de la source d'oxygène des compositions de la présente divulgation entraîne la production d'oxygène. Ainsi, du point de vue d'un autre aspect, la présente divulgation décrit l'utilisation d'un oxyde de métal mélangé, tel qu'il est décrit ici, dans un procédé permettant de générer de l'oxygène. La présente divulgation décrit également l'utilisation des oxydes de métal mélangés, tels qu'ils sont décrits ici sous forme de
- 10 composants multifonctionnels, dans des compositions génératrices d'oxygène et des générateurs d'oxygène, c.-à-d., un composant unique avec des fonctions de modérateur, d'agent de liaison et de combustible. Un autre aspect de la présente divulgation concerne un procédé permettant de générer de l'oxygène, ledit procédé comprenant la décomposition d'une source d'oxygène telle qu'elle est décrite ici en présence d'un oxyde de métal
- 15 mélangé, tel qu'il est décrit ici.

Les compositions de la présente divulgation ont une utilité dans des générateurs chimiques d'oxygène, également appelés « dispositifs de génération chimiques de l'oxygène », « systèmes d'oxygène chimique », « systèmes de génération chimique de l'oxygène »,

20 « générateurs d'oxygène », etc.

Ainsi, du point de vue d'un autre aspect, la présente divulgation décrit un générateur chimique d'oxygène comprenant une composition génératrice d'oxygène tel qu'elle est décrite ici. De préférence, ledit générateur comprend un contenant pour contenir la

25 composition génératrice d'oxygène et une amorce pour initier la décomposition de la composition génératrice d'oxygène.

Les générateurs/dispositifs chimiques d'oxygène types selon la présente divulgation sont des générateurs chimiques d'oxygène fixes et des générateurs d'oxygène chimique portables.

30 Particulièrement préférablement le générateur chimique d'oxygène est, ou comprend, une chandelle de chlorate.

Les générateurs d'oxygène chimique fixes sont utilisés dans des systèmes fixes, par ex., ceux qui sont couramment utilisés dans des avions transportant des passagers. Le système

35 comprend généralement des boîtes, contenant chacune un générateur d'oxygène et un ou plusieurs masques de passagers. Les générateurs sont activés lorsque les masques sont présentés. Ainsi, la présente divulgation décrit également l'utilisation de compositions et de

générateurs tels qu'ils sont décrits ici dans un système de génération d'oxygène fixe, par ex., un système de génération d'oxygène d'un avion. La présente divulgation décrit également un procédé permettant de produire de l'oxygène, par ex., dans un avion, comprenant l'utilisation des compositions et des générateurs tels qu'ils sont décrits ici.

5

Un avion transporte généralement un ou plusieurs systèmes de génération d'oxygène choisis parmi des systèmes à flux continu, des systèmes à flux sur demande, des systèmes de demande à dilueur et des systèmes de demandes sous pression. Les générateurs et les compositions de la présente divulgation peuvent être utilisés dans un quelconque système de ce type. Ainsi, un autre aspect de la divulgation décrit un système de génération d'oxygène, de préférence un système de génération d'oxygène d'un avion, comprenant un générateur d'oxyde chimique d'oxygène ou des compositions génératrices d'oxygène tel qu'elles sont décrites ici.

10

15

La présente divulgation décrit également un kit permettant de produire la composition génératrice d'oxygène telle qu'elle est décrite ici ou un kit pour produire un générateur chimique d'oxygène tel qu'il est décrit ici, ledit kit comprenant une source d'oxygène telle qu'elle est décrite ici et un oxyde de métal mélangé tel qu'il est décrit ici.

20

Les dispositifs de génération chimique d'oxygène tel que les chandelles de chlorate ont généralement une forme cylindrique effilée, avec un évidement à une extrémité pour contenir une pastille d'allumage. Une configuration de chandelle type est illustrée dans la Figure 1 de SAE AIR1133. La pastille d'allumage peut être allumée en allumant une amorce. La chaleur provenant de la pastille d'allumage allume ensuite la réaction du corps de la chandelle et génère de l'oxygène. Les dispositifs de génération de l'oxygène de la présente divulgation comprennent donc également de préférence une pastille d'allumage et/ou une amorce. Des pastilles et des amorces appropriées sont connues dans le domaine.

25

30

Le générateur d'oxygène, par ex., une chandelle, peut comprendre plusieurs couches de différentes compositions et donc différentes vitesses de réaction. De multiples couches peuvent être utilisées afin d'aider à satisfaire les exigences de génération de l'oxygène. Différentes applications ont différentes exigences en matière de génération d'oxygène. Les formes de l'interface et les tailles relatives et les réactivités des couches peuvent être

35

modifiées, selon les exigences des applications spécifiques du dispositif de génération de l'oxygène.

Les dispositifs de génération de l'oxygène de la présente divulgation peuvent donc comprendre des compositions en sus de la composition génératrice d'oxygène telle qu'elle est décrite ici. Par ailleurs, les dispositifs pourraient comprendre une pluralité de couches comprenant la même composition ou des compositions différentes selon la présente
5 divulgation, par ex., des couches comprenant des compositions génératrices d'oxygène telles qu'elles sont décrites ici qui diffèrent les unes des autres selon un ou plusieurs aspects tels que : l'identité/la quantité de la source d'oxygène ; l'identité (par ex., la proportion spécifique de métaux dans l'oxyde et/ou le degré de cristallinité)/la quantité d'oxyde de métal mélangé présente et/ou la quantité et/ou l'identité de tous les composants éventuels tels
10 qu'ils sont décrits ici.

La formation des dispositifs selon la présente divulgation peut être obtenue en préparant l'oxyde de métal mélangé par l'un quelconque des procédés dont on fait référence ici et en mélangeant séparément la source d'oxygène avec approximativement 1 à 5 % en poids
15 d'eau (l'eau étant utilisé comme lubrifiant pour faciliter la formation des noyaux ou chandelles génératrices d'oxygène). L'oxyde de métal mélangé est ensuite mélangé avec la source d'oxygène humide. Le dispositif de génération d'oxygène, par ex., une chandelle génératrice d'oxygène, peut être formé par compaction du mélange humide en un moule, qui est ensuite séché, par ex., à environ 120 °C, pour éliminer l'eau qui a été ajoutée au cours du procédé
20 de mélange.

Il sera compris que les utilisations divulguées et les procédés peuvent prendre avantage de l'un quelconque des produits décrits ci-dessus en relation aux compositions et produits et vice versa.

25

Toutes les références ici au terme « comprenant » doivent être interprétées comme englobant « incluant » et « contenant » aussi bien que « composé de » et « composé essentiellement de ».

30 Brève description des illustrations

Un ou plusieurs exemples non limitant seront maintenant décrits, en référence aux illustrations ci-jointes, dans lesquelles :

La Figure 1 illustre un organigramme résumant le procédé permettant de préparer les
35 oxydes de métal mélangés de la présente divulgation tels qu'ils sont décrits plus en détail dans l'Exemple 1.

La Figure 2 illustre la décomposition du chlorate de sodium utilisant le (Li,Fe,Mg)O, thermiquement traité selon l'Exemple 2.

5 La Figure 3 illustre la décomposition du perchlorate de lithium utilisant le (Li,Fe,Mg)O, thermiquement traité selon l'Exemple 3.

Tel que le montre la Figure 1, les oxydes de métal mélangés selon la présente divulgation peuvent être formés par précipitation. Une solution aqueuse de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ est préparée en dissolvant $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dans du H_2O distillée. Une solution de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ est
10 préparée de la même façon. Les solutions de nitrate sont simultanément ajoutées, au goutte-à-goutte, à une solution d'ammoniaque sous agitation tout en maintenant la valeur du pH au-dessus de 11. Les précipités gélatineux peuvent être séparés par centrifugation et rincés avec du H_2O distillée dans une étape de « nettoyage ». Afin d'incorporer le Li dans l'oxyde de métal mélangé, le précipité résultant est mélangé avec une solution aqueuse de LiOH
15 (LiOH·xH₂O) avec des concentrations de Li appropriées (choisies pour influencer la quantité de Li dans l'oxyde éventuel) dans un mélangeur tubulaire et homogénéisé. Afin de produire une nano-poudre, la suspension peut être surgelée en utilisant l'azote liquide. Ensuite, elle peut être lyophilisée pendant au moins 12 h à l'aide d'un lyophilisateur. La combinaison des étapes de précipitation, de surgélation et de lyophilisation susmentionnées produit des
20 nanoparticules. Éventuellement, une autre étape de broyage peut être utilisée, même si le procédé permet la production de nanoparticules en absence d'étape de broyage.

Afin de produire un oxyde cristallin/thermiquement traité, le matériau est ensuite chauffé, par ex., à 900 °C pendant 1 h dans des creusets de MgO.

25

Il sera compris que la description susmentionnée concerne un exemple non-limitant et que divers changements et modifications peuvent être apportés de la disposition illustrée sans s'écarter de la portée de la divulgation, qui est décrite dans les revendications ci-jointes.

30 La divulgation sera maintenant décrite plus en détail avec les Exemples non limitant suivants :

Exemple 1

Préparation des oxydes de métal mélangés

35 Des solutions aqueuses de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sont préparées en dissolvant du $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dans du H_2O distillée. Une solution de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ a été préparée de la même façon. Les solutions de nitrate ont été simultanément ajoutées, au goutte-à-goutte, à une solution

d'ammoniaque sous agitation tout en maintenant la valeur du pH au-dessus de 11. Les précipités gélatineux ont été rincés avec du H₂O distillée et mélangés avec une solution aqueuse de LiOH (LiOH·1H₂O) avec des concentrations appropriées de Li (choisies pour influencer la quantité de Li dans l'oxyde éventuel) dans un mélangeur tubulaire.

5

Finalement, la solution a été surgelée en utilisant du N₂ liquide. Ensuite, elle a été lyophilisée pendant au moins 72 h à l'aide d'un lyophilisateur. Des poudres semi-cristallines de (Li,Fe,Mg)O ont été produites. Après un thermiquement traité à 900 °C pendant 1 h dans des creusets de MgO, des poudres de (Li,Fe,Mg)O cristallines sont produites. La cristallinité était supérieure à 50 %. Le rapport de Li,Fe,Mg est déterminé par le procédé de préparation.

10

La teneur en Li des différents échantillons a été quantifiée par spectroscopie d'absorption atomique, avec un dispositif AASNovAA400G de Analytik Jena par flamme. La teneur en Fe a été déterminée par spectroscopie d'émission atomique à source plasma couplée par induction, avec un appareil Horiba Scientific ICP Model Ultima 2. L'aire de surface spécifique a été déterminée avec un analyseur d'aire de surface Micromeritics Gemini III 2375, avec une adsorption de N₂ à -196 °C. Avant la mesure, les échantillons ont été dégazés à 300 °C et 0,15 mbar pendant au moins 30 min. Les aires de surface ont été calculées selon la méthode Brunauer, Emmett et Teller. Les diffractogrammes de poudre aux rayons X (rayonnement CuK α 1, avec une longueur d'onde de 0,154 nm) utilisant un diffractomètre à rayons x Bruker AXS D8 ADVANCE. Des expériences EPR ont été effectuées avec un spectromètre BRUKER E680. Le spectromètre a été utilisé en mode d'onde continue classique (cw) aussi bien qu'en mode de pulsation. Les données ont été extraites en provenance de composés « tels quels ».

15

20

25

Dans le Tableau 1, un aperçu du chargement cible et réel de la teneur en Li et en Fe, l'aire de surface BET et les phases actuelles, détectées par XRD sont données. La prévision et le chargement du Li et du Fe des catalyseurs préparés sont bien corrélés. Le rapport Fe/Li se trouve, dans les deux cas, proche de 1 et l'aire de surface BET ne varie pas trop fortement. L'échantillon Fe–Li/MgO montre seulement des pics XRD de la phase MgO indiquant une incorporation totale des ions Li et Fe dans le MgO (Fe³⁺, rayon ionique : 55 pm pour un nombre de coordination de 6). Les positions du pic du motif MgO ont été marginalement affectées. Un aperçu des phases détectées est donné dans le Tableau 1.

30

Catalyseur	Teneur cible		Teneur mesurée		Rapport atomique [Fe/Li]	BET [m ² /g]	Couleur	Phases XRD
	Li [%.at]	Fe [%.at]	Li [%.at]	Fe [%.at]				
Fe-Li/MgO	0,5	0,5	0,5	0,5	1	29	Jaune clair	MgO

Tableau 1 : Teneur en Li et en Fe du catalyseur, le rapport dopant (Fe) sur Li, l'aire de surface spécifique, déterminée avant la réaction, la couleur de l'échantillon et les phases détectées.

- 5 Le co-dopage des catalyseurs Li/MgO avec des ions Fe compensant la charge a donc été réalisé avec un rapport atomique constant de Li sur le dopant d'environ 1:1. Ces ions Fe aliovalents ont occupés les sites Mg²⁺ dans le réseau. Il a été démontré que la solubilité du Fe³⁺ dans le MgO était illimitée. La stabilisation anticipée du Li par co-dopage du Li/MgO avec du Fe³⁺ semble se réaliser. Comme il est démontré dans les exemples suivants, le co-
- 10 dopage entraîne la formation de matériaux catalytiques actifs.

Exemple 2

Décomposition du chlorate de sodium utilisant le (Li,Fe,Mg)O thermiquement traité

- (Li,Fe, Mg)O de taille nano et non-toxique, thermiquement traité (Li 0,5 %.at, Fe 0,5 %.at) a
- 15 été préparé selon l'Exemple 1. Il a été associé au chlorate de sodium (98,7 % en poids de chlorate de sodium et 1,3 % en poids d'oxyde) par mélange à sec (une quelconque méthode) et ultérieurement uniaxialement pressé pour former une chandelle de chlorate de
- 20 taille et de poids comparables à celles disponibles dans le commerce. La production d'oxygène via la décomposition du chlorate de sodium en présence du (Li,Fe,Mg)O thermiquement traité a été surveillée et comparée à une chandelle de chlorate disponible dans le commerce de taille et de poids comparables. Comme le démontre la Figure 2, le
- 25 débit d'oxygène utilisant le (Li,Fe,Mg)O thermiquement traité (« "modifié »); ligne pointillée, débit gazeux: 7,6 à 8,4 l/min, c.-à-d., conforme aux recommandations de l'industrie que le débit d'oxygène soit de ≥ 4 litres par minute) était significativement plus fluide et avec un
- 30 débit plus élevé que celui obtenu avec des chandelles du commerce ("« standard »"; ligne continue, débit gazeux: 6,6 à 8,6 l/min). En outre, l'oxyde de métal mélangé de la présente divulgation agit également comme un agent de liaison et un combustible, éliminant ainsi le besoin d'avoir d'autres composants pour réaliser ces fonctions, et il est non-toxique.

Exemple 3

Décomposition du perchlorate de lithium utilisant le (Li,Fe,Mg)O thermiquement traité

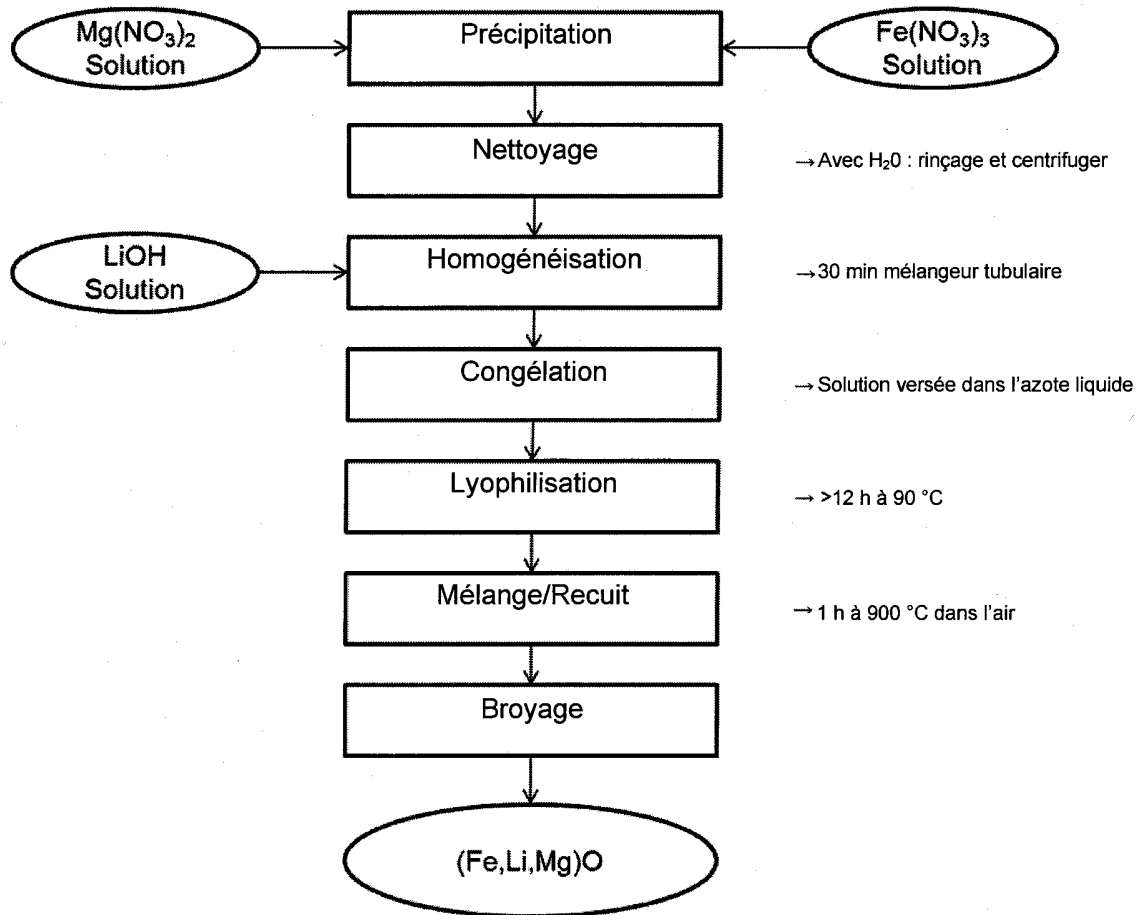
(Li,Fe, Mg)O de taille nano et non-toxique, thermiquement traité (Li 0,5 %.at, Fe 0,5 %.at) a été préparé selon l'Exemple 1. Il a été combiné avec du perchlorate de lithium (98,7 % en poids de perchlorate de lithium 'et 1,3 % en poids d'oxyde) par mélange à sec. La production d'oxygène via la décomposition du perchlorate de lithium en présence du (Li,Fe,Mg)O thermiquement traité a été surveillée comme le démontre la Figure 3. Même si la chandelle utilisée était plus petite que les chandelles disponibles dans le commerce, le débit d'oxygène avec le (Li,Fe,Mg)O thermiquement traité était de 7,6 à 9,7 l/min, c'est-à-dire, en accord avec les recommandations de l'industrie que le débit d'oxygène soit de ≥ 4 litres par minute et relativement fluide. En outre, l'oxyde de métal mélangé de la présente divulgation agit également comme un agent de liaison et un combustible, éliminant ainsi le besoin d'avoir d'autres composants pour réaliser ces fonctions, et il est non-toxique.

Revendications :

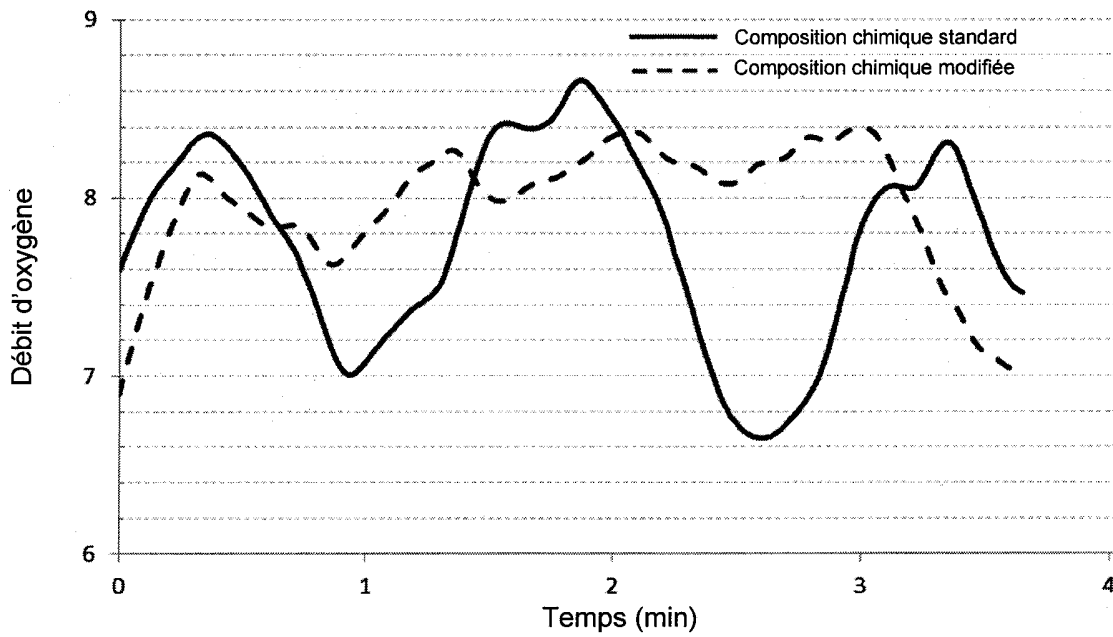
1. Composition génératrice d'oxygène comprenant une source d'oxygène et un oxyde de métal mélangé de formule : $(\text{Li,Fe,Mg})\text{O}$, dans lequel ledit oxyde de métal mélangé se
5 trouve au moins sous forme partiellement cristalline.
2. Composition telle que revendiquée dans la revendication 1, dans laquelle ledit oxyde de métal mélangé est un oxyde thermiquement traité.
- 10 3. Composition telle que revendiquée dans la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle au moins 50 % de l'oxyde de métal mélangé est sous forme cristalline.
4. Composition telle que revendiqué dans l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit oxyde de métal mélangé comprend 0,1 à 1,0 %at. Fe et 0,1
15 à 1,0 %at. Li.
5. Composition telle que revendiqué dans l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit oxyde de métal mélangé est sous la forme de nanoparticules.
20
6. Composition telle que revendiquée dans la revendication 5, dans laquelle lesdites nanoparticules ont un diamètre inférieur ou égal à 500 nm.
7. Composition telle que revendiqué dans l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite source d'oxygène est choisie parmi les chlorates de métal alcalin, les perchlorates de métal alcalin, les chlorates de métal alcalino-terreux, les perchlorates de métal alcalino-terreux et des mélanges de ceux-ci.
25
8. Composition telle que revendiquée dans l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite source d'oxygène comprend du chlorate de sodium et/ou du perchlorate de lithium.
30
9. Composition telle que revendiquée dans l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite composition est composée essentiellement de ladite source d'oxygène et dudit oxyde de métal mélangé.
35

10. Composition telle que revendiquée dans l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle 90 à 99,9 % en poids de ladite composition est la source d'oxygène.
- 5 11. Composition telle que revendiquée dans l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle 0,1 à 10 % en poids de ladite composition est l'oxyde de métal mélangé.
- 10 12. Procédé permettant de générer de l'oxygène, ledit procédé comprenant la décomposition d'une source d'oxygène telle qu'elle est décrite dans l'une quelconque des revendications 1 à 11 en présence d'un oxyde de métal mélangé tel qu'il est décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- 15 13. Générateur chimique d'oxygène comprenant une composition génératrice d'oxygène, tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- 20 14. Générateur chimique d'oxygène tel que revendiqué dans la revendication 13, dans lequel ledit générateur comprend un contenant pour contenir la composition génératrice d'oxygène et une amorce pour initier la décomposition de la composition génératrice d'oxygène.
- 25 15. Générateur chimique d'oxygène tel que revendiqué dans la revendication 13 ou la revendication 14, dans lequel ledit générateur chimique d'oxygène est une chandelle chimique d'oxygène.

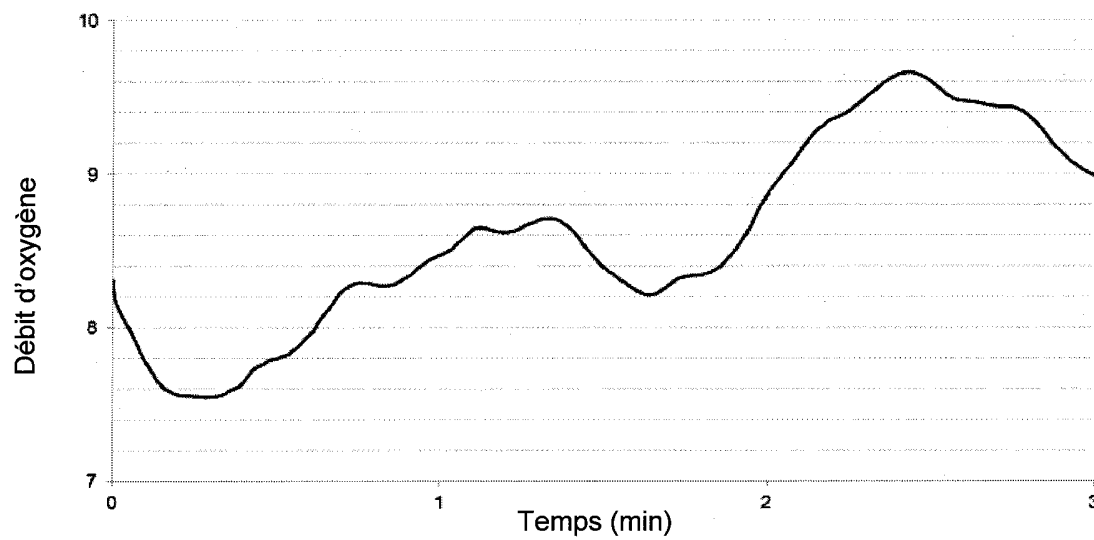
1/3



La figure 1: Préparation des oxydes



La figure 2: Décomposition du chlorate de sodium utilisant le (Li,Fe,Mg)O thermiquement traité



La figure 3: Décomposition du perchlorate de lithium utilisant le (Li,Fe,Mg)O thermiquement traité.

5