

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 993 902

②1 N° d'enregistrement national : 12 57359

⑤1 Int Cl⁸ : C 25 B 9/00 (2013.01), G 01 N 27/403, 33/18

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30.07.12.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.01.14 Bulletin 14/05.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ELTA Société anonyme — FR.

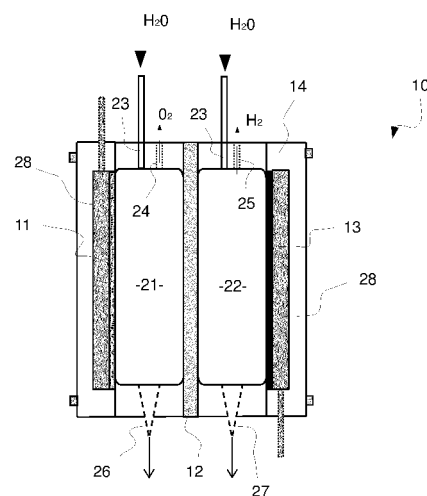
⑦2 Inventeur(s) : RUFFIEN CISZAK AUDREY, FREYS-
SINIER MATHILDE, MAUVAIS OLIVIER et GROENEN
SERRANO KARINE.

⑦3 Titulaire(s) : ELTA Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET CAMUS LEBKIRI Société à
responsabilité limitée.

⑤4 CELLULE D'ELECTROLYSE.

⑤7 La présente invention concerne une cellule d'électrolyse (10) comportant: une anode (11) réalisée en diamant dopé; une cathode (13); l'anode (11) et la cathode (13) étant en contact avec un liquide; ladite cellule (10) étant caractérisée en ce qu'elle comporte une membrane de séparation échangeuse d'ions (12) positionnée entre l'anode (11) et la cathode (13) de manière à réaliser une première chambre (21) entre l'anode et la membrane de séparation formant un compartiment anodique et une deuxième chambre (22) entre la cathode et la membrane de séparation formant un compartiment cathodique.



FR 2 993 902 - A1



Cellule d'électrolyse

DOMAINE TECHNIQUE

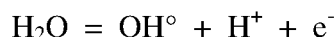
La présente invention concerne une cellule d'électrolyse pour la dé-
 5 gradation de matière organique en milieu aqueux, également appelée cellule
 de minéralisation. L'invention trouve une application particulièrement inté-
 ressante dans une chaîne de détection en continue de métaux lourds pré-
 sents dans un échantillon aqueux.

ETAT DE LA TECHNIQUE

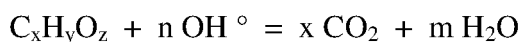
10 Classiquement les cellules d'électrolyse sont formées par deux élec-
 trodes, l'anode et la cathode, entre lesquelles est introduit un échantillon
 aqueux avec ou sans ajout d'un électrolyte support.

Pour l'application à la dégradation de la matière organique, les cel-
 lules d'électrolyse utilisées comportent au moins une anode en diamant do-
 15 pé réalisées par exemple par le dépôt sur un substrat approprié (le silicium
 ou le niobium par exemple) d'une couche de diamant poly-cristallin rendu
 conducteur par un dopage, par exemple au bore.

L'anode en diamant a la particularité de présenter une activité électro-
 catalytique permettant d'oxyder de façon directe par échange d'électrons
 20 entre la molécule et l'anode, mais aussi de façon indirecte et jusqu'à un
 stade ultime (CO₂, H₂O) les composés organiques de l'échantillon aqueux
 introduits dans la cellule. En effet, l'activité électro-catalytique du diamant
 résulte dans sa faculté à produire des radicaux hydroxyles (OH°) :



25 Ces radicaux, formés à des potentiels élevés (i.e. >2.74 V/ ESH) ont
 un très fort pouvoir oxydant. De ce fait, ils sont susceptibles de réagir par
 transfert d'atome d'oxygène avec la majorité des composés organiques pré-
 sents en solution :



Et ainsi, de libérer les ions métalliques potentiellement « prisonniers » de cette matière organique.

Une telle cellule d'électrolyse est décrite par exemple dans le document US6375827.

5 Cependant, lorsqu'une telle cellule d'électrolyse est utilisée dans une chaîne de détection, par exemple pour la détection de métaux lourds, il est nécessaire, afin de déterminer précisément les concentrations de métaux lourds, que la concentration des métaux lourds soit constante pendant les électrolyses et éventuellement que la cellule d'électrolyse ne soit pas pol-
10 luee par un précédent cycle de minéralisation.

Le document WO 2009/083482 propose une cellule d'électrolyse pour l'analyse de polluant en général, avec une possibilité de détection de métaux lourds de façon qualitative mais non quantitative. Le document décrit une cellule utilisant les propriétés de stabilité chimique et électrochimique
15 ainsi que les propriétés de génération de radicaux hydroxyles d'une électrode en diamant dopé au bore pour effectuer des cycles d'auto-nettoyage de la cellule de minéralisation, prévenant ainsi une contamination de la surface de l'électrode diamant. Toutefois, une telle cellule d'électrolyse ne permet pas de maintenir une concentration constante des cations métalliques
20 dans la chambre anodique pendant les électrolyses. En effet, même en utilisant le principe d'auto-nettoyage des électrodes en diamant à des fréquences élevées, un tel auto-nettoyage ne permet pas de larguer la totalité des ions métalliques déposés sur les électrodes. En effet, on peut constater une perte de 30 à 50% des métaux libérés. Une telle cellule n'est donc pas
25 utilisable par exemple dans une chaîne de détection de métaux lourds.

EXPOSE DE L'INVENTION

A cette fin l'invention a pour objet une cellule d'électrolyse comportant :

- une anode réalisée en diamant dopé ;
- 30 - une cathode ;

l'anode et la cathode étant en contact avec un liquide ;

ladite cellule étant caractérisée en ce qu'elle comporte une membrane de séparation échangeuse d'ions positionnée entre l'anode et la cathode de manière à réaliser une première chambre entre l'anode et la membrane de séparation formant un compartiment anodique et une deuxième chambre entre la cathode et la membrane de séparation formant un compartiment cathodique.

On rappelle que l'anode est l'électrode où a lieu une réaction électrochimique d'oxydation et la cathode est l'électrode où a lieu une réaction électrochimique de réduction.

En effet, la cellule d'électrolyse selon l'invention permet de séparer le compartiment anodique et le compartiment cathodique ce qui permet de garantir le maintien de la concentration des cations métalliques (libres et libérés par la réaction de minéralisation) dans le compartiment anodique dans une application de détection de métaux lourds d'un échantillon aqueux.

La membrane de séparation permet de prévenir l'éventuel dépôt des ions métalliques du compartiment anodique sur la cathode. La membrane est échangeuse d'ions (anionique ou cationique), mais doit présenter la particularité de bloquer les ions métalliques dans la chambre dans laquelle se déroule la réaction électrochimique d'oxydation.

Avantageusement, la nature de la membrane de séparation est déterminée en fonction de la taille des pores de celle-ci et de sa sélectivité de manière à pouvoir retenir les cations métalliques dans le compartiment anodique.

Ainsi, la cathode de la cellule selon l'invention ne sera pas polluée par les cations métalliques par la réaction d'oxydation au niveau de l'anode.

Un tel agencement permet également de garantir une durée de vie prolongée de la cathode et par conséquent de la cellule d'électrolyse, notamment lorsqu'une telle cellule est utilisée dans une chaîne de détection de métaux lourds.

La cellule d'électrolyse selon l'invention peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessous, considérées individuellement ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :

- 5 - ladite anode est une anode en diamant dopé au bore ;
- la cathode est dans un matériau compatible avec l'application de minéralisation ;
- ladite cathode est en diamant dopé au bore ou en zirconium ou en acier inoxydable ou en oxyde de métal ou en matériau carboné ;
- 10 - ladite membrane de séparation échangeuse d'ions est une membrane cationique ou anionique ;
- ladite cellule est adaptée pour minéraliser des composés organiques présents dans ledit liquide formé par un échantillon aqueux et par un électrolyte support, de manière à libérer des ions métalliques par réaction électrochimique d'oxydation ;
- 15 - ladite membrane de séparation échangeuse d'ions est apte à maintenir les ions métalliques libérés dans ladite première chambre ;
- la nature de la membrane de séparation est déterminée de manière à ce que la taille des pores de ladite membrane rende imperméable ladite membrane aux cations métalliques tout en la rendant perméable aux autres porteurs de charges de diamètre inférieur ;
- 20 - l'électrolyte support est de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique.

L'invention a également pour objet une chaîne de détection de métaux lourds d'un échantillon aqueux comportant :

- 25 - une cellule d'électrolyse selon l'invention comportant une première chambre formant le compartiment anodique et une deuxième chambre formant le compartiment cathodique dans lesquelles un échantillon aqueux à analyser est introduit ;
- 30 - une cellule de détection de métaux lourds reliée à ladite première chambre ;

- des moyens d'analyse associés à la cellule de détection et aptes à quantifier la quantité de métaux lourds dans ladite première chambre de ladite cellule d'électrolyse.

5 La chaîne de détection selon l'invention peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessous, considérées individuellement ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :

- ladite cellule de détection comporte une électrode de travail en diamant dopé bore ;
- ladite cellule de détection est auto-nettoyable ;
- 10 - la chaîne comporte une Interface Homme / Machine et des moyens de gestion automatisée de ladite chaîne de détection permettent la gestion des étapes de minéralisation et de détection par voie électrochimique.

15 Avantageusement, lesdits moyens d'analyse quantifient les métaux lourds d'intérêts par électrochimie, au moyen des techniques de Voltammétries Différentielles Pulsées (DPV). La technique générique de Voltammétrie Différentielle Pulsée peut être déclinée selon l'application (le métal souhaité) ou la précision voulue en DPASV (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry), DPCSV (Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry), ou
20 SWV (Square Wave Voltammetry) soit en français, Voltammétrie à impulsion différentielle par redissolution anodique (DPASV), Voltammétrie à impulsion différentielle par redissolution cathodique (DPCSV) et la Voltammétrie à vague carrée (SWV).

BREVES DESCRIPTION DES FIGURES

25 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront clairement de la description qui en est donnée ci-dessous, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence à la figure illustrant une vue en coupe d'une cellule d'électrolyse selon l'invention.

DESCRIPTION DETAILLEE D'AU MOINS UN MODE DE REALISATION

La figure unique représente schématiquement une vue en coupe d'une cellule d'électrolyse 10 selon l'invention.

La cellule d'électrolyse 10 représentée comporte de façon successive de gauche à droite : une amenée de courant en cuivre 28, une anode 11,
5 une première chambre 21, une membrane séparatrice échangeuse d'ions 12, une deuxième chambre 22, une cathode 13, et une seconde amenée de courant en cuivre 28, l'ensemble étant agencé à l'intérieur d'une structure en téflon 14.

L'anode 11 et la cathode 13 sont des électrodes conductrices électri-
10 quement alors que la membrane séparatrice 13 est un conducteur ionique avantageusement de type cationique ; une membrane CMI-7000S Cation exchange de chez Membranes International INC par exemple.

La première chambre 21 est donc bordée d'une part par l'anode 11 et d'autre part par la membrane séparatrice 12 et forme le compartiment anio-
15 nique. De façon analogue, la deuxième chambre 22 est bordée d'une part par la cathode 13 et d'autre part par la membrane séparatrice 12 et forme le compartiment cathodique.

Chacune des chambres 21, 22 comporte :

- un canal de distribution 23 permettant d'introduire dans les chambres
20 21, 22 l'échantillon aqueux à minéraliser et qui sert également comme électrolyte liquide ; avantageusement on introduit l'échantillon à analyser dans chacune des chambres 21, 22 ;
- un canal d'évacuation des gaz 24, 25, le canal d'évacuation des gaz 24 de la première chambre permettant d'évacuer l'oxygène (O_2) pro-
25 duit lors de la réaction d'oxydation au niveau de l'anode et le canal d'évacuation des gaz 25 de la deuxième chambre permettant d'évacuer l'hydrogène (H_2) produit lors de la réaction de réduction au niveau de la cathode ;
- un canal d'évacuation 27 des produits issus des réactions électrochi-
30 miques.

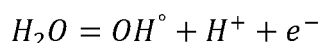
- un canal d'évacuation 26, de l'échantillon minéralisé côté anodique directement relié à la cellule de détection.

L'anode est réalisée avantageusement en diamant dopé au Bore présentant une activité électro-catalytique permettant d'oxyder les composés organiques présents dans l'eau et donc de libérer l'ensemble des ions métalliques.

Le matériau d'anode est prépondérant dans le processus de minéralisation car il doit permettre de par son activité électro-catalytique de dégrader la matière organique.

Toutefois, l'anode peut être réalisée dans un autre matériau tant que le matériau est chimiquement inerte vis-vis des métaux et de l'électrolyte, présente une large fenêtre d'électroactivité (typiquement -3V, 3V) et une activité électro-catalytique suffisante pour créer des intermédiaires réactionnels puissants (des radicaux hydroxyles par exemple) capables de dégrader la matière organique.

Ainsi, dans la première chambre 21, au contact de l'anode 11, la réaction d'oxydation génère des radicaux hydroxyles (OH°) selon la relation :



Les radicaux hydroxyles (OH°) permettant de détruire les composés organiques de manière à libérer les ions métalliques qu'ils pourraient contenir.

La cathode 13 est avantageusement une électrode en un matériau compatible avec la minéralisation, en diamant dopé au bore (BDD) par exemple, ou encore en zirconium en acier inoxydable, en oxyde de métal, en matériau carboné (graphite, carbone vitreux).

Le matériau de cathode 13 doit être conducteur, résistant aux acides et non polluant pour l'électrolyte.

La cellule d'électrolyse 10 selon l'invention trouve une application particulièrement intéressante dans une chaîne de détection de métaux lourds

présents dans une source d'eau (eau de rivière, eau usée, eau pluviale, eau de process, rejets industriels ...).

Dans ce type d'application, un acide concentré est ajouté aux échantillons aqueux à analyser pour faire office d'électrolyte support et ainsi permettre d'augmenter la conductivité des eaux testées. Le pH de l'électrolyte doit être tel que la formation d'hydroxydes métalliques est évitée. Idéalement, ce pH est acide (compris entre 1 et 5). Enfin, l'électrolyte doit être inerte vis-à-vis des métaux destinés à l'analyse. Différents électrolytes répondants à ces critères ont pu être testés (l'acide sulfurique H_2SO_4 et l'acide nitrique HNO_3 à des concentrations de 0.01 M (pH =2) par exemple).

Dans ce type d'application le compartiment anodique de la cellule d'électrolyse 10 est associée à une cellule de détection (non représentée) via la canal d'évacuation 26, la cellule étant adaptée pour réaliser une détection électrochimique des composés métalliques libres en solution.

A cet effet, la première chambre 21 de la cellule d'électrolyse 10 est reliée, via le canal d'évacuation 26 des produits minéralisés, à la cellule de détection.

Les produits issus du compartiment cathodique se trouvant dans la deuxième chambre sont mis à l'égout via le conduit 27 car ils ne sont pas utiles pour la détection.

La quantification des métaux dans la cellule de détection se fait par voie électrochimique sur une électrode en matériau diamanté, le DDB par exemple, par une méthode basée sur le principe des Voltammétries Différentielles Pulsées (DPV) : DPASV, DPCSV, SWV ...

Ces méthodes permettent de concentrer les métaux à la surface de l'électrode de la cellule de détection par l'application d'un potentiel adapté (potentiel de dépôt) au composé métallique à doser, puis de redissoudre les métaux déposés par la méthode voltammétrique adaptée, l'intensité et l'aire du (ou des) pic(s) de redissolution observé(s) étant proportionnelles à la concentration du (des) composé(s) métallique(s) dosé(s).

Une telle chaîne de détection comprenant une cellule d'électrolyse selon l'invention et une cellule de détection peut être automatisée grâce à l'exploitation d'une interface Homme/Machine.

5 La cellule d'électrolyse peut être utilisée de manière séquentielle ou continue.

La cellule selon l'invention et la cellule de détection associée présentent également les avantages suivants :

- 10 - Les propriétés de stabilité chimique et électrochimique des matériaux diamantés sont exploitées pour effectuer des cycles d'auto-nettoyage prévenant l'encrassement de l'anode de la cellule d'électrolyse et la modification du signal obtenu dans la cellule de détection. Le nettoyage électrochimique des deux cellules (minéralisation et détection) en milieu acide est ainsi entièrement automatisable.
- 15 - Amélioration de la robustesse et augmentation de la durée de vie de la cellule d'électrolyse ;
- Pas d'utilisation de mercure dans la cellule de détection pour la quantification des métaux lourds.

20

REVENDEICATIONS

1. Cellule d'électrolyse (10) comportant ;
 - une anode (11) réalisée en diamant dopé ;
 - 5 - une cathode (13) ;l'anode (11) et la cathode (13) étant en contact avec un liquide ;
ladite cellule (10) étant caractérisée en ce qu'elle comporte une membrane de séparation échangeuse d'ions (12) positionnée entre l'anode (11) et la cathode (13) de manière à réaliser une première chambre (21) entre l'anode et la membrane de séparation formant un compartiment anodique et une deuxième chambre (22) entre la cathode et la membrane de séparation formant un compartiment cathodique.
10

2. Cellule d'électrolyse (10) selon la revendication principale caractérisée en ce que ladite anode (11) est une anode en diamant dopé au bore.
15

3. Cellule d'électrolyse (10) selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la cathode (13) est dans un matériau compatible avec l'application de minéralisation.
20

4. Cellule d'électrolyse (10) selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que ladite cathode (13) est en diamant dopé au bore ou en zirconium ou en acier inoxydable ou en oxyde de métal ou en matériau carboné.
25

5. Cellule d'électrolyse (10) selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que ladite membrane de séparation échangeuse d'ions (12) est une membrane cationique ou anionique
30

6. Cellule d'électrolyse (10) selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que ladite cellule (10) est adaptée pour minéraliser des composés organiques présents dans ledit liquide formé par un échantillon aqueux et par un électrolyte support, de manière à libérer des ions métalliques par réaction électrochimique d'oxydation.

- 5 7. Cellule d'électrolyse (10) selon la revendication précédente caractérisée en ce que ladite membrane de séparation échangeuse d'ions (12) est apte à maintenir les ions métalliques libérés dans ladite première chambre (21).
- 10 8. Cellule d'électrolyse (10) selon l'une des revendications 6 à 7 caractérisée en ce que la nature de la membrane de séparation (12) est déterminée de manière à ce que la taille des pores de ladite membrane rende imperméable ladite membrane (12) aux cations métalliques tout en la rendant perméable aux autres porteurs de charges de diamètre inférieur.
- 15 9. Cellule d'électrolyse (10) selon l'une des revendications 6 à 8 caractérisée en ce que l'électrolyte support est de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique.
- 20 10. Chaîne de détection de métaux lourds d'un échantillon aqueux comportant :
- une cellule d'électrolyse (10) selon l'une des revendications précédentes comportant une première chambre (21) formant le compartiment anodique et une deuxième chambre (22) formant le compartiment cathodique dans lesquelles un échantillon aqueux à analyser est introduit :
25 - une cellule de détection de métaux lourds reliée à ladite première chambre (21) ;
- des moyens d'analyse associés à la cellule de détection et aptes à quantifier la quantité de métaux lourds dans ladite première chambre (21) de ladite cellule d'électrolyse (10).
- 30 11. Chaîne de détection de métaux lourds d'un échantillon aqueux selon la revendication précédente caractérisée en ce que ladite cellule de détection comporte une électrode de travail en diamant dopé bore.

12. Chaîne de détection de métaux lourds d'un échantillon aqueux selon l'une des revendications 10 à 11 caractérisée en ce que ladite cellule de détection est auto-nettoyable.
- 5 13. Chaîne de détection de métaux lourds d'un échantillon aqueux selon l'une des revendications 10 à 12 caractérisée en ce qu'elle comporte une Interface Homme / Machine et des moyens de gestion automatisée de ladite chaîne de détection permettent la gestion des étapes de minéralisation et de détection par voie électrochimique.
- 10 14. Chaîne de détection de métaux lourds d'un échantillon aqueux selon l'une des revendications 10 à 13 caractérisée en ce que lesdits moyens d'analyse quantifient les métaux lourds d'intérêts par électrochimie, au moyen des techniques de Voltammétries Différentielles Pulsées (DPV).

1/1

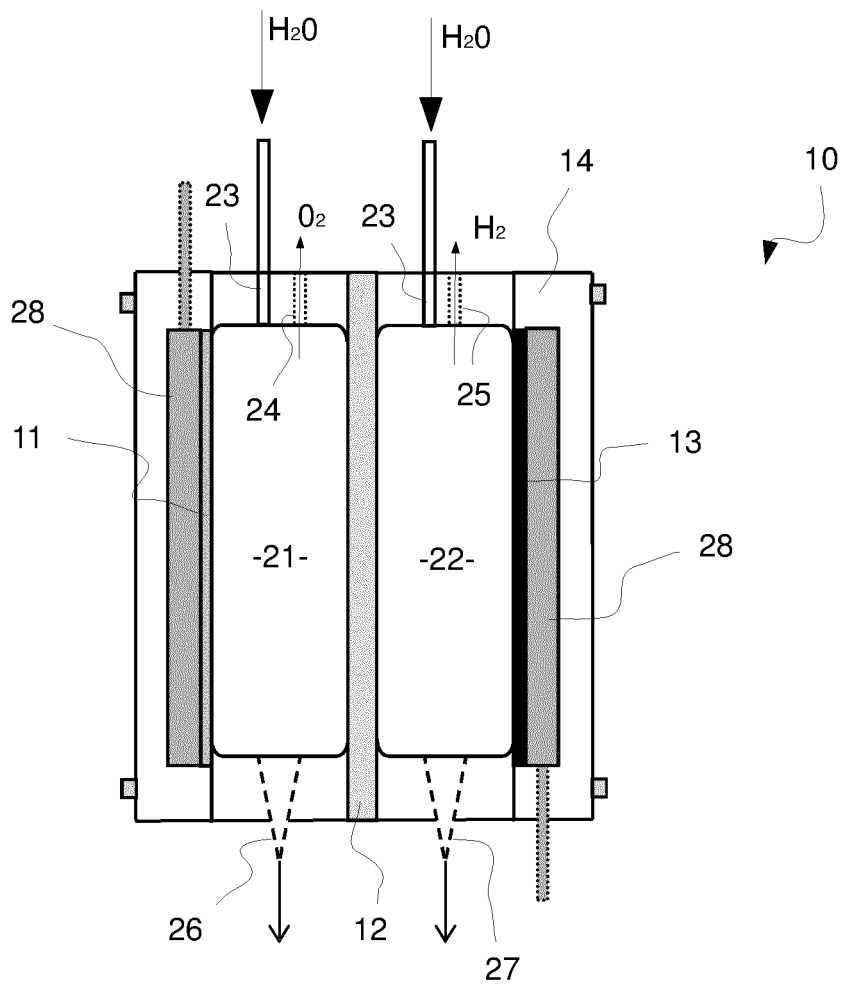


Figure Unique



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 769757
FR 1257359

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 900 127 A (IIDA MASAMORI [JP] ET AL) 4 mai 1999 (1999-05-04) * abrégé; figure 1 * * colonne 2, ligne 50-59 * * colonne 9, ligne 60 - colonne 10, ligne 63 *	1-6,9	C25B9/00 G01N27/403 G01N33/18
X	DE 103 24 558 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 23 décembre 2004 (2004-12-23) * abrégé; figure 2 *	1-6,9	
A	WO 2009/083482 A1 (ADAMANT TECHNOLOGIE SA [CH]; GOBET JEAN [CH]; RYCHEN PHILIPPE [FR]) 9 juillet 2009 (2009-07-09) * abrégé * * alinéa [0036] *	10-14	
A	WO 2009/133981 A1 (KOREA BASIC SCIENCE INST [KR]; YOON JANG HEE [KR]; WON MI SOOK [KR]) 5 novembre 2009 (2009-11-05) * le document en entier *	10-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C02F G01N
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 avril 2013		Klein, Marc-Oliver	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1257359 FA 769757**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **24-04-2013**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5900127	A	04-05-1999	AUCUN	

DE 10324558	A1	23-12-2004	DE 10324558 A1	23-12-2004
			WO 2004106241 A1	09-12-2004

WO 2009083482	A1	09-07-2009	EP 2238445 A1	13-10-2010
			WO 2009083482 A1	09-07-2009

WO 2009133981	A1	05-11-2009	EP 2269046 A1	05-01-2011
			KR 20090114654 A	04-11-2009
			US 2010282606 A1	11-11-2010
			WO 2009133981 A1	05-11-2009
