

Chimia 46 (1992) 152-155  
 © Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

# Applications des électrodes volumiques à divers problèmes électrochimiques

Rolando Alvarez, Manuel Fragnière, Aniko Lecoultré, François Pasquini et Paul Tissot\*

**Abstract.** The specific surface area of several porous electrodes has been determined by an electrochemical method, which yields similar results as the pressure drop method. Modified reticulated vitreous C has been applied to the electrochemical reduction of O<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Detoxification of waste water containing cyanid or Ni at low concentration is described.

## 1. Introduction

Le flux d'électrons qui circule entre une électrode et un électrolyte peut être limité par des phénomènes cinétiques liés à la thermodynamique, ou par des phénomènes de transfert de matière. Dans le cas d'applications électrochimiques industrielles, dans lesquelles l'aspect économique joue un rôle essentiel, on essaye de travailler avec un flux d'électrons maximum; ce flux, pour une réaction donnée, est limité par le transfert de matière, et il est mesuré par le courant limite  $I_L$  indépendant du potentiel de l'électrode (éqn. 1) [1][2]

$$I_L = nFAK_d c_O \quad (1)$$

La concentration  $c_O$ , qui doit être la plus élevée possible, est en général limitée par les propriétés physico-chimiques du système. Une agitation efficace de l'électrolyte assure une valeur élevée du coefficient de transfert  $K_d$ , en réduisant l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Quant à l'aire de l'électrode par rapport au volume du réacteur électrochimique, elle peut être considérablement augmentée par l'utilisation d'électrodes volumiques tridimensionnelles à la place des électrodes bidimensionnelles classiques constituées par des plaques.

\*Correspondance: Prof. P. Tissot  
 Département de Chimie minérale,  
 analytique et appliquée  
 Université de Genève, Sciences II  
 30, quai Ernest-Ansermet  
 CH-1211 Genève 4

Une électrode est appelée volumique lorsque son aire accessible pour le transfert des électrons est plus grande que son aire géométrique. Il en existe plusieurs types: grilles, particules empilées ou fluidisées, feutres, mousses, etc. Les électrodes décrites dans ce travail sont des mousses rigides de différentes natures [3]:

- Ni 20 ppi: mousses de Ni
- PU 20 ppi: mousse de polyuréthane recouverte de Ni
- RVC 30 ppi: mousse de C vitreux
- PbO<sub>2</sub> 30 ppi: mousse de C vitreux recouverte de PbO<sub>2</sub>

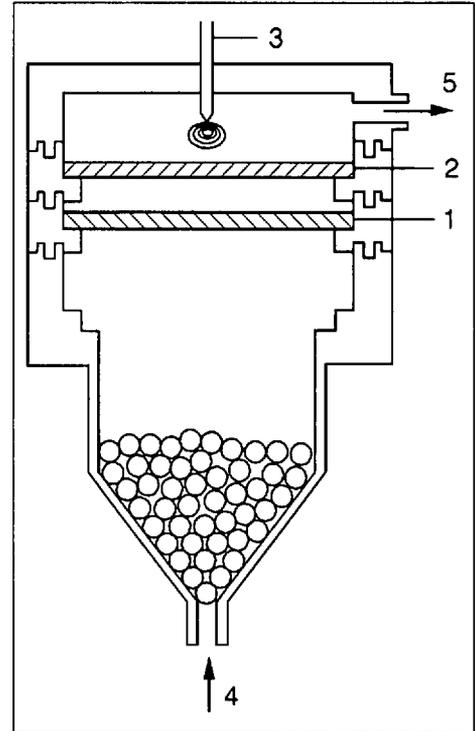


Fig. 1. Schéma de la cellule utilisée pour la détermination de  $K_d A_e$ . 1: électrode volumique; 2: contre électrode; 3: électrode de comparaison; 4 et 5: entrée et sortie de l'électrolyte.

La porosité de la mousse est exprimée en ppi (pores par pouce linéaire).

## 2. Mesure de l'aire spécifique

La grandeur de l'aire spécifique d'une électrode volumique, notée  $A_v$ , dépend de la méthode mise en oeuvre pour sa détermination [4][5]. Nous avons utilisé dans ce travail une méthode dynamique, qui en

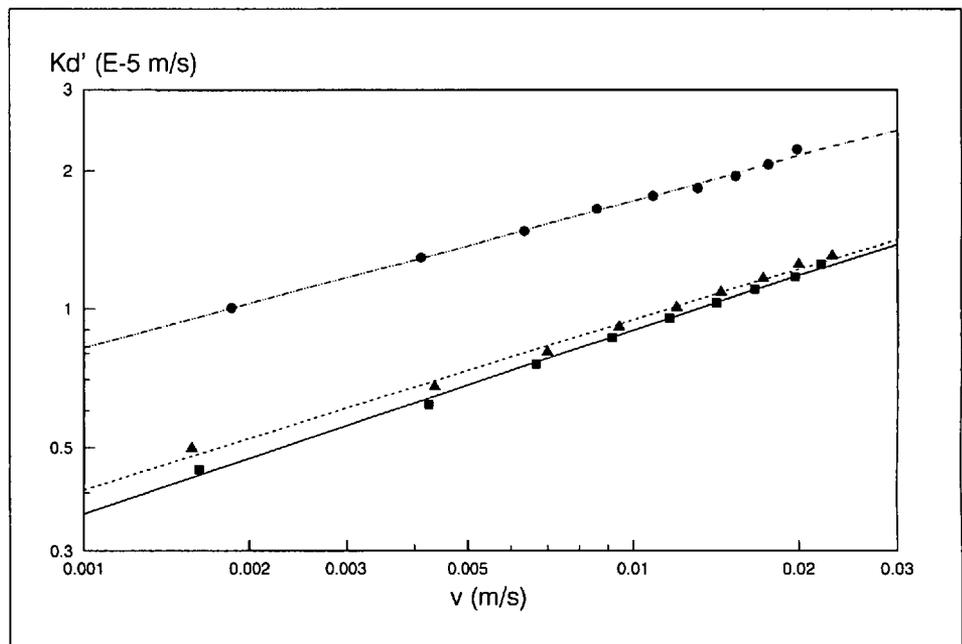


Fig. 2. Coefficient de transfert des électrodes de comparaison en fonction de la vitesse de l'électrolyte. ---●--- Pt/PbO<sub>2</sub> 30 ppi; pente: 0,32; FeII → FeIII; .....▲..... Ni/Ni 20 ppi; pente: 0,37; FeIII → FeII; —■— Ni/PU 20 ppi; pente 0,40; FeIII → FeII.

principe permet de mesurer l'aire électrochimiquement active; elle consiste en la détermination simultanée du courant limite sur une électrode de comparaison d'aire connue et sur une électrode volumique d'aire inconnue. La mesure est effectuée pour une même réaction électrochimique, dans des conditions identiques. Au moyen de l'éqn. 1), on détermine le coefficient de transfert  $K_d$  pour l'électrode de comparaison.

Dans le cas d'un réacteur à écoulement piston, le produit  $K_d A_e$  d'une électrode volumique peut être déterminé selon l'éqn. 2) [1][2]

$$K_d A_e = \frac{V}{L} \ln \left( 1 - \frac{I_L}{n F C_0 Q_v} \right) \quad (2)$$

Le rapport  $\frac{K_d A_e}{K_d}$  permet d'obtenir l'aire

spécifique de l'électrode volumique, à condition que  $K_d$  et  $K_d$  soient égaux.

### 2.1. Partie expérimentale

Nous avons utilisé une cellule cylindrique de 6 cm de diamètre, schématiquement représentée sur la fig. 1.

Nous avons mesuré le courant limite de l'électrode volumique et de l'électrode de comparaison à 25°, pour différentes vitesses de circulation de l'électrolyte, dont la composition était la suivante: a) Réduction de  $Fe(CN)_6^{-3}$  sur PU 20 ppi et Ni 20 ppi: NaOH 2M;  $K_3[Fe(CN)_6]$   $5 \cdot 10^{-3}$  M;  $K_4[Fe(CN)_6]$   $5 \cdot 10^{-2}$  M; b) Oxydation de  $Fe(CN)_6^{-4}$  sur PbO<sub>2</sub> 30 ppi: NaOH 2M;  $K_3[Fe(CN)_6]$   $5 \cdot 10^{-2}$  M;  $K_4[Fe(CN)_6]$   $5 \cdot 10^{-3}$  M.

L'électrode de comparaison était constituée par un fil de  $5 \cdot 10^{-3}$  m de diamètre, enroulé en spirale; comme anode, nous avons utilisé un fil de Pt ( $A = 2.04 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>) et comme cathode un fil de nickel ( $A = 3.54 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>).

### 2.2. Résultats et discussion

La relation linéaire  $Sh = f(Re)^a$  est observée pour les électrodes de comparaison (fig. 2) et pour les électrodes volumiques (fig. 3). La pente de ces droites est cependant un peu différente pour chaque électrode, ce qui signifie que soit le coefficient de transfert varie différemment avec la vitesse de l'électrolyte pour les différentes électrodes, soit que l'aire active varie avec la vitesse de l'électrolyte. En faisant l'hypothèse que  $K_d$  et  $K_d$  sont égaux, on peut calculer  $A_e$  pour les différentes électrodes volumiques (fig. 4). Cette aire diminue avec l'augmentation de la vitesse de l'électrolyte dans le cas de la réduction du ferricyanure, alors qu'elle augmente légèrement dans le cas de l'oxydation du ferrocyanure sur PbO<sub>2</sub>. Les valeurs moyennes obtenues pour  $V = 10^{-2}$  m s<sup>-1</sup> sont en bon accord avec celles mesurées par d'autres méthodes.

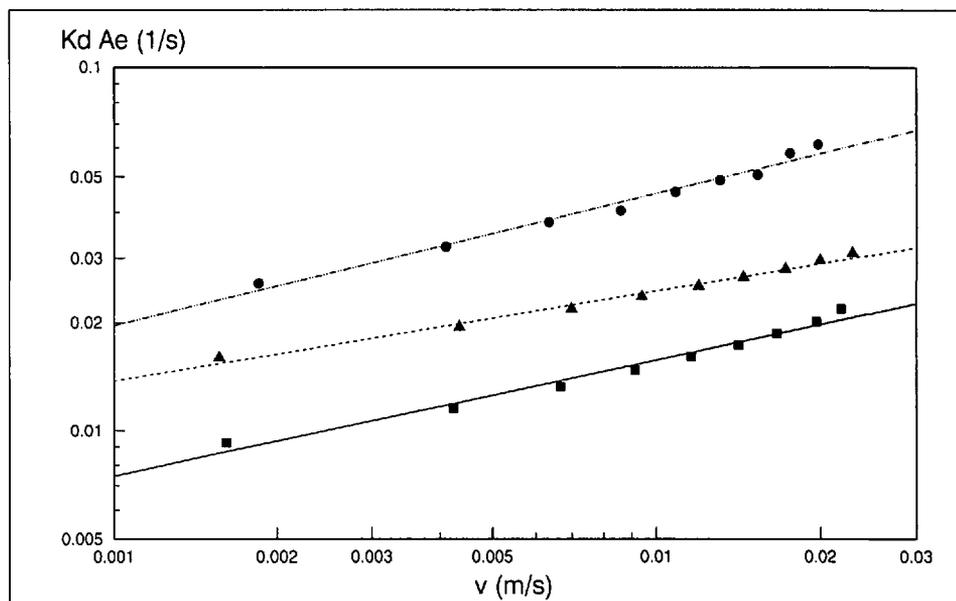


Fig. 3. Produit  $K_d A_e$  des différentes électrodes volumiques en fonction de la vitesse de l'électrolyte. ---●--- PbO<sub>2</sub> 30 ppi; pente: 0.36; FeII → FeIII; .....▲..... Ni 20 ppi; pente: 0.25; FeIII → FeII; —■— PU 20 ppi; pente: 0.32; FeIII → FeII.

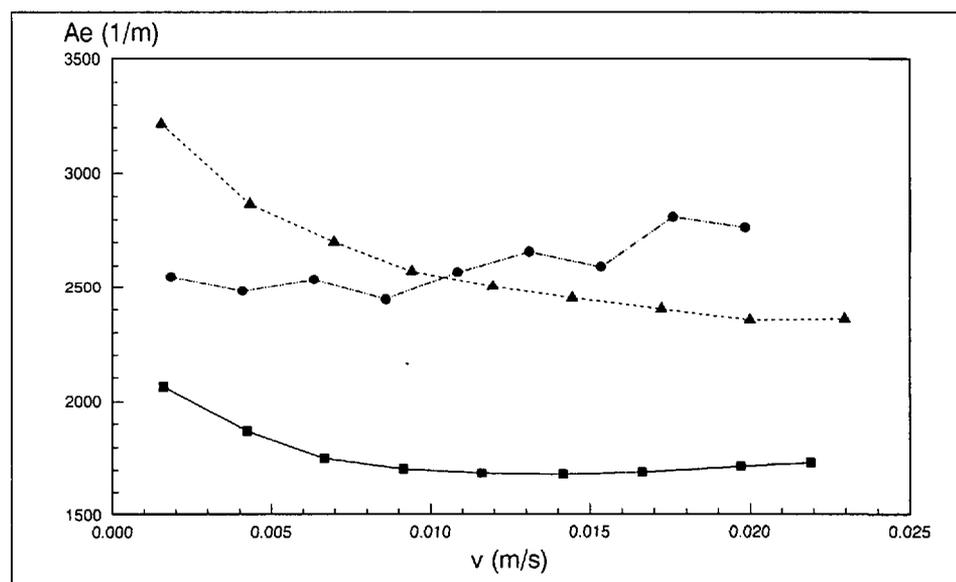


Fig. 4. Surface spécifique des différentes électrodes volumiques en fonction de la vitesse de l'électrolyte. ---●--- PbO<sub>2</sub> 30 ppi; FeII → FeIII; .....▲..... Ni 20 ppi; FeIII → FeII; —■— PU 20 ppi; FeIII → FeII.

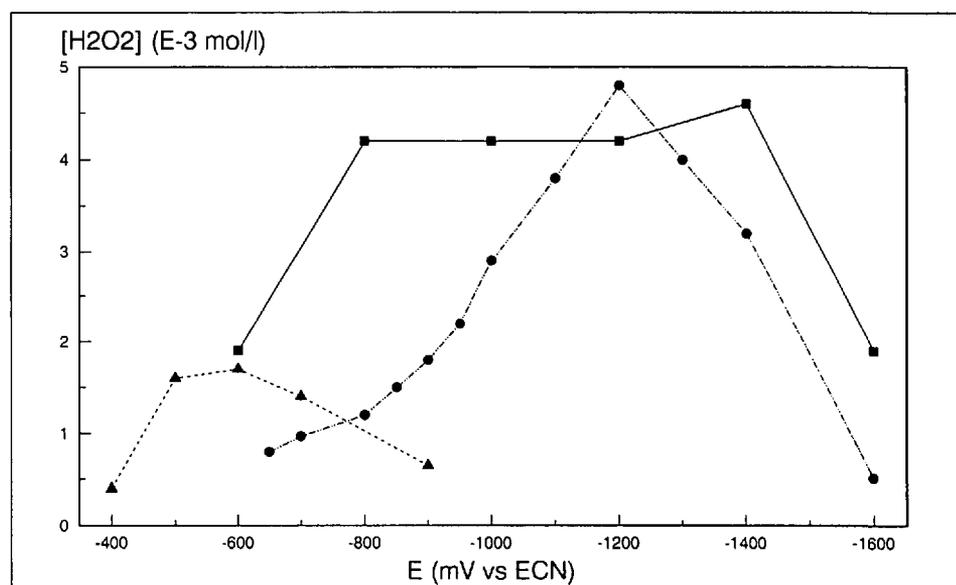
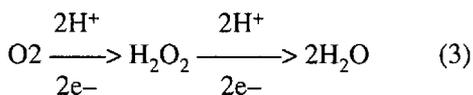


Fig. 5. Concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obtenue après 3 h d'électrolyse à potentiel contrôlé. .....▲..... RVCE; ---●--- RVC; —■— RVCC.

### 3. Applications des électrodes volumiques

#### 3.1. Réduction de l'oxygène en eau oxygénée

La réduction électrochimique de l'oxygène en solution aqueuse se passe, en première approximation, en deux étapes selon la réaction globale 3



La première réduction à deux électrons peut être électrocatalysée, en particulier par des groupements quinone-hydroquinone fixée à la surface de la cathode [6].

En raison de la faible concentration de l'oxygène dans les solutions aqueuses, le courant limite est toujours très faible; d'où l'intérêt évident d'utiliser une électrode volumique présentant une grande surface spécifique, afin d'obtenir une productivité élevée. On entend par productivité la quantité de matière transformée par unité de temps et de volume du réacteur électrochimique. Nous avons utilisé une cellule cylindrique à deux compartiments séparés par une membrane en nafion. Le catholyte, un tampon phosphate à pH = 8,5 saturé en O<sub>2</sub> à 25°, circule à travers la cathode avec une vitesse de 10<sup>-2</sup> ms<sup>-1</sup>. Le volume total du catholyte est de 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>. Nous avons comparé trois cathodes différentes, chacune d'une aire de 37 · 10<sup>-2</sup> m<sup>2</sup>: a) un disque de RVC 30 ppi (RVC); b) un disque de RVC 30 ppi modifié électrochimiquement par 10 cycles de +1,8 V à -0,2 V à 5 mV s<sup>-1</sup> (RVCE). Ce traitement crée des groupes quinone-hydroquinone à la surface du carbone [6]. c) un disque de RVC 30 ppi recouvert d'un film de poly[N-(9,10-anthraquinone-2-carbonyl)éthylèneimine] (RVCC). Ce film est déposé sur la mousse par immersion dans une solution du polymère dans du dichlorométhane.

La quantité d'eau oxygénée obtenue après 3 h d'électrolyse à divers potentiels contrôlés, est indiquée, pour chaque cathode, sur la fig. 5.

On constate que les groupes quinone-hydroquinone créés électrochimiquement (RVCE) catalysent la réduction à 2 électrons pour des potentiels de -500 mV environ; cependant la quantité d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obtenue est très faible. L'activité électrocatalytique du polymère (RVCC) est très nette entre -800 et -1400 mV, par rapport à l'électrode non modifiée (RVC).

#### 3.2. Oxydation des ions CN<sup>-</sup>

En milieu basique, l'oxydation électrochimique de l'ion CN<sup>-</sup> en cyanate peut être représentée par la réaction globale

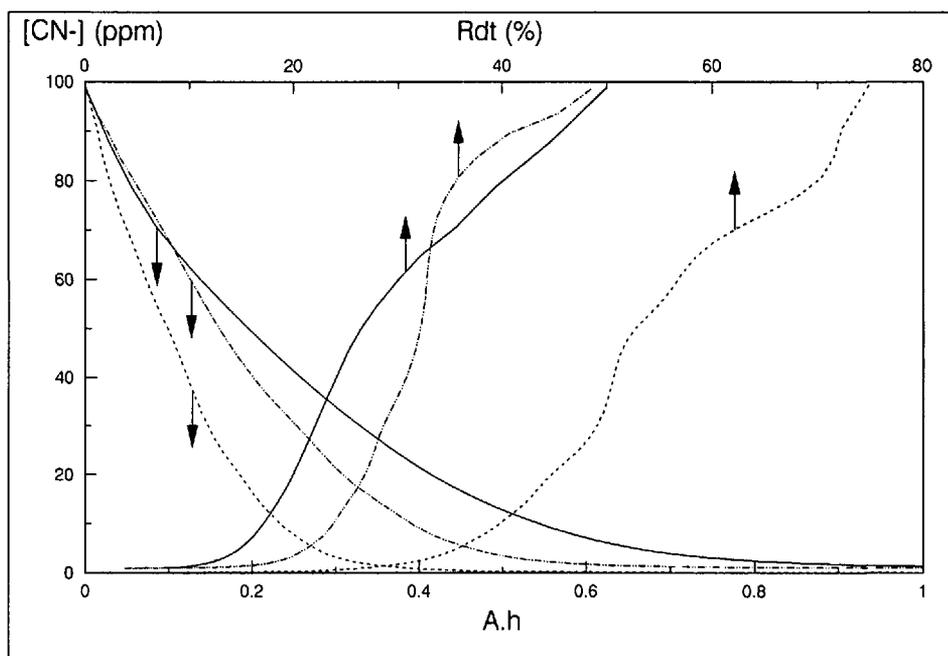


Fig. 6. Evolution de la concentration en CN<sup>-</sup> pour différentes densités de courant en fonction du nombre d'Ah et évolution du rendement faradaïque en fonction de la concentration en CN<sup>-</sup>. — 12,5 A m<sup>-2</sup>; - - - 6,2 A m<sup>-2</sup>; ····· 3,11 A m<sup>-2</sup>.

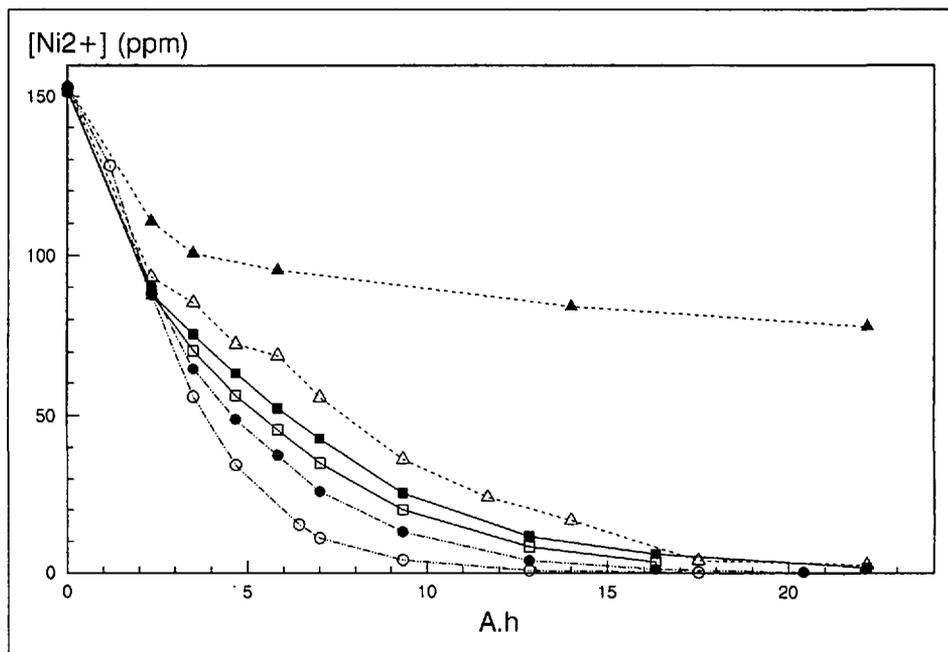


Fig. 7. Evolution de la concentration en Ni<sup>2+</sup> en fonction du nombre d'Ah, en présence de divers acides carboxyliques. - - - ○ - - - sans acides; —■— acide glycolique; - - - ● - - - acide lactique; ····· △ ····· acide propionique, —□— acide succinique; ····· ▲ ····· acide citrique; densité de courant cathodique: 17,2 A m<sup>-2</sup>; débit de l'électrolyte: 0,156 m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>; température: 25°.



Lorsque la concentration en CN<sup>-</sup> diminue, le rendement faradaïque devient très faible, et il convient de travailler avec de petites densités de courant anodique. L'utilisation d'électrode volumique permet d'atteindre un bon compromis entre une productivité élevée et un rendement faradaïque acceptable.

L'anode utilisée dans ce travail est constituée par une mousse de carbone vitreux réticulé (RVC 30 ppi) recouverte par ca. 40 mg cm<sup>-2</sup> de PbO<sub>2</sub> déposé élec-

trochimiquement. Cette anode ne présente aucun signe de dégradation après plusieurs dizaines d'heures d'utilisation.

L'électrolyte, une solution tampon de carbonate de sodium à pH 10 et 20°, contenant 100 ppm de CN<sup>-</sup>, est percolé à travers les électrodes avec une vitesse linéaire de 4,4 · 10<sup>-3</sup> m s<sup>-1</sup>. Le volume total de l'électrolyte est de 500 ml et la surface de l'anode est de 2,7 · 10<sup>-2</sup> m<sup>2</sup>. La variation de la concentration en cyanure est mesurée en continu avec une électrode spécifique Ag/AgI. Les résultats obtenus sont représentés sur la fig. 6.

### 3.3. Réduction de Ni<sup>2+</sup> en présence de complexants

La réduction électrochimique de Ni<sup>2+</sup> complexé par divers acides carboxyliques a été étudiée dans une cellule à cathode volumique de type PU 20 ppi. L'aire cathodique totale était de 0,26 m<sup>2</sup> pour un volume de réacteur de 1,9 · 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>, ce qui correspond à un rapport aire cathodique/volume du réacteur de 140 m<sup>-1</sup>. L'électrolyte est une solution 0,1M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à pH 6, contenant environ 100 ppm de Ni<sup>2+</sup> et 1% de divers acides carboxyliques. La vitesse linéaire de l'électrolyte percolant les électrodes est de 8 · 10<sup>-3</sup> m s<sup>-1</sup>. Une bonne agitation est assurée par de l'air introduit en bas de la cellule. Les résultats obtenus sont présentés sur la fig 7. On constate qu'en prolongeant la durée de la réduction, on peut atteindre une concentration en Ni<sup>2+</sup> inférieure à 2 ppm en pré-

sence de tous les acides testés, à l'exception de l'acide citrique. La spéciation du Ni en présence d'acide citrique est actuellement étudiée par polarographie et au moyen d'une électrode spécifique.

Une partie de ce travail a été subventionnée par la Commission pour l'encouragement de la recherche scientifique (crédit CERS No. 1762.1).

Reçu le 20 janvier 1992

[1] *Nomenclature*:  $I_L$  courant limite [A],  $n$ : nombre d'électrons échangés,  $F$ : constante de Faraday [A s<sup>-1</sup>],  $A$ : aire de l'électrode [m<sup>2</sup>],  $K_d$ : coefficient de transfert de matière [ms<sup>-1</sup>],  $c_0$ : concentration de l'espece élec-

troactive dans l'électrolyte [mol m<sup>-3</sup>],  $A_c$ : aire spécifique par unité de volume [m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup> ou m<sup>-1</sup>],  $v$ : vitesse moyenne de l'électrolyte [ms<sup>-1</sup>],  $L$ : longueur de l'électrode volumique dans le sens du flux [m];  $Q_v$ : débit volumique de l'électrolyte [m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>],  $Sh$ : nombre adimensionnel de Sherwood;  $Re$ : nombre adimensionnel de Reynold.

- [2] F. Cœuret, A. Storck, 'Eléments de Génie Electrochimique', Lavoisier, Paris, 1984.  
 [3] (Ni): Sorapec, 192 Av. Carnot, F-94124 Fontenay-sous-Bois; (PU): Eltech, 18 Chemin Aulx, CH-1228 Plan-les-Ouates; (RVC): Energy Research and Generation 900 Stanford Avenue, Oakland, Ca. 94608, USA.  
 [4] S. Langlois, F. Cœuret, *J. Appl. Electrochem.* **1989**, 19, 43.  
 [5] R.E. Sioda, *J. Appl. Electrochem.* **1978**, 8, 297.  
 [6] Ch. Legrand, L.L. Miller, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 117, 267.  
 [7] T. Nagaoka, T. Yoshino, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 1037.

*Chimia* 46 (1992) 155-158  
 © Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

## Complexes of Copper with a Flexible Bis-benzimidazole Ligand

Gérald Bernardinelli<sup>a</sup>), Anita Kübel-Pollak<sup>b</sup>), Stephane Rüttimann<sup>b</sup>), and Alan F. Williams<sup>b</sup>)\*

**Abstract.** The flexible bidentate ligand 1,3-bis(benzimidazol-2-yl)propane, L<sup>3</sup>, and its *N*-methylated derivative L<sup>4</sup>, form complexes with Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup>. The X-ray crystal structure of [Cu(L<sup>4</sup>)(MeCN)](PF<sub>6</sub>) (**1**) shows a trigonal coordination of the Cu<sup>I</sup> with the eight-membered chelate ring adopting a half-chair conformation. With Cu<sup>II</sup> in EtOH, L<sup>3</sup> forms dimeric [(L<sup>3</sup>)Cu(μ-EtO)<sub>2</sub>Cu(L<sup>3</sup>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2EtOH (**2**) whose X-ray crystal structure shows Cu<sup>II</sup> in a distorted square-planar environment with one bidentate ligand and two bridging ethoxides. The chelate ring now has a boat-chair conformation which forms a hydrophobic pocket around the metal.

### Introduction

The formation of polynuclear complexes with unusual structural features such as double helices [1], triple helices [2], or knots [3] is a subject of current interest in coordination chemistry. Some years ago [4], we showed that the ligand 2,6-bis(1-methylbenzimidazol-2-yl) pyridine, L<sup>1</sup>, forms with Cu<sup>I</sup> a double helical-

dinuclear complex [Cu<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, in which L<sup>1</sup> acts as a bis-monodentate ligand, wrapping around the Cu-Cu axis in such a way as to give a linear coordination of the Cu-atom. The complex shows a weak bridging interaction due to the pyridines, and a strong stacking interaction between benzimidazoles in the two strands. If the pyridine of L<sup>1</sup> is replaced by a Ph group to give 1,3-bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)ben-

zene, L<sup>2</sup>, reaction with Cu<sup>I</sup> also affords a dinuclear complex [Cu<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> [5], in which the Cu-atom is still linearly coordinated, but the complex is now centrosymmetric, with the ligand adopting a different conformation in which a stacking interaction between the bridging Ph groups is possible. [Cu<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> may be regarded as a conformer of [Cu<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, since the two structures may be interconverted simply by twisting about Cu-N and benzimidazole-Ph or benzimidazole-pyridine bonds. The double-helical structure of [Cu<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> is not possible for [Cu<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, since it would result in unacceptably short Cu-H distances; it was, therefore, of interest to study the more flexible ligand 1,3-bis(benzimidazol-2-yl)propane, L<sup>3</sup>, and its *N*-methylated derivative L<sup>4</sup>, which maintain the three C-atom spacer between the benzimidazoles, but give two additional torsional angles of freedom. In this paper, we present the X-ray crystal structures of complexes of L<sup>3</sup> and L<sup>4</sup> with Cu<sup>II</sup> and Cu<sup>I</sup>, respectively.

\*Correspondence: Dr. A.F. Williams<sup>b</sup>)

<sup>a</sup>) Laboratoire de Cristallographie aux Rayons-X  
 24, quai Ernest-Ansermet  
 CH-1211 Genève 4

<sup>b</sup>) Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée  
 30, quai Ernest-Ansermet  
 CH-1211 Genève 4