

CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE SELS DOUBLES DU TYPE IODURE D'ARGENT-DIIODURES DE PIPERAZINIUM ET DE *N, N'*-ALKYL-PIPERAZINIUM

G. ROBERT, J. FAUCHEU et J. J. ROSENBERG

Laboratoire d'Electrochimie, Faculté des Sciences, 25030 Besançon Cedex (France)

(Version révisée reçue le 23 mai 1977)

Résumé

L'étude de la conductivité électrique dans quatre systèmes du type iodure d'argent-diiodure de pipérazinium et de pipérazinium *N, N'*-substitué a été effectuée. Elle présente à 25 °C une valeur maximale de l'ordre de 0.1 (ohm cm)⁻¹ dans le système iodure d'argent-diiodure de tétraméthyl *N, N'*-pipérazinium pour une composition égale à 93.25% en moles d'iodure d'argent. De plus, l'expérience montre que la conductivité est de nature essentiellement ionique.

Summary

The electrical conductivity has been studied for four binary systems of the type silver iodide-piperazinium or *N, N'*-disubstituted piperazinium diiodides. At 25 °C, the conductivity shows a maximum of ~ 0.1 (ohm cm)⁻¹ for the system silver iodide-*N, N'* tetramethylpiperazinium diiodide at 93.25% mol silver iodide. The ionic nature of the conductivity has been proven.

Introduction

A la suite des travaux de Bradley et Greene [1, 2] et de Owens et Argue [3] sur la famille $M\text{Ag}_4\text{I}_5$ (avec $M = \text{K}^0, \text{Rb}^0, \text{NH}_4^0$), Owens et ses collaborateurs [4, 5, 13] ont signalé l'existence de superconducteurs par les ions argent formés d'iodure d'argent et d'iodures d'ammonium substitués. De Rossi et ses collaborateurs [6] ont poursuivi les travaux dans ce domaine et obtenu des matériaux possédant une bonne conduction ionique dans les systèmes du type iodure d'argent-diiodure de polyméthonium. Par ailleurs, Takahashi et ses collaborateurs [7] ont étudié les propriétés de conduction électrique des sels doubles iodure d'argent-iodure d'hexaméthylènetetramine *N*-méthylé

et iodure d'argent-diiodure de diméthyl *N, N'*-triéthylènediamine. Les conductivités électriques de quelques uns de ces matériaux figurent dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Conductivité de quelques électrolytes solides conducteurs par l'ion argent

Composés	Conductivité [ohm cm] ⁻¹	Références
RbAg ₄ I ₅	1.24 × 10 ⁻¹	2
RbAg ₄ I ₅	2.1 × 10 ⁻¹	3
RbAg ₄ I ₅	2.7 × 10 ⁻¹	8
NH ₄ Ag ₄ I ₅	2 × 10 ⁻¹	9
Me ₄ NAg ₆ I ₇	4 × 10 ⁻²	4
Me ₄ NAg ₆ I ₇	4 × 10 ⁻²	10
Me ₂ Et ₂ Ag ₇ I ₈	6.4 × 10 ⁻²	4
OdI ₃ -22AgI	5.8 × 10 ⁻²	6
HexAg ₁₂ I ₁₄	2.9 × 10 ⁻²	6
[CH ₂] ₆ N ₄ [MeI]-AgI	2 × 10 ⁻²	7
[CH ₂] ₆ N ₂ [CH ₃] ₂ I ₂ -AgI	2 × 10 ⁻²	7

Dans la ligne de ces travaux, nous avons étudié les propriétés de conduction électrique des systèmes AgI-C₄H₈N₂2R₂I tels que iodure d'argent-diiodure de pipérazinium (PI₂), iodure d'argent-diiodure de diméthyl *N, N'*-pipérazinium (DMPI₂), iodure d'argent-diiodure de tétraméthyl *N, N'*-pipérazinium (TMPI₂) et iodure d'argent-diiodure de diméthyl *N, N'*-diéthyl *N, N'*-pipérazinium (DMDEPI₂), en fonction de leur composition. Nous présentons les résultats obtenus sur les trois premiers systèmes, ceux relatifs au quatrième offrant peu d'intérêt compte-tenu des très faibles valeurs de conductivité obtenues.

Partie expérimentale

L'iodure d'argent est préparé par précipitation, en versant du nitrate d'argent, acidifié au préalable par quelques gouttes d'acide nitrique 0.1 *N*, dans de l'iodure de potassium. Le précipité obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché dans une étuve à 150 °C. Le spectre de rayons X montre un mélange des phases bêta et gamma.

Les diiodures de pipérazinium C₄H₈N₂2R₂I avec R = H, CH₃, C₂H₅ sont obtenus en mélangeant, dans de l'éthanol, de la pipérazine anhydre ou de la diméthyl *N, N'*-pipérazine avec de l'acide iodhydrique ou de l'iodure d'alkyl.

Pour cela, à 30 cm³ d'éthanol, on ajoute un peu plus de 0.15 mol d'iodure d'alkyl ou d'acide iodhydrique. On agite et maintient la température entre - 10 °C et + 5 °C. On laisse tomber ensuite, goutte à goutte, 0.075 mol de pipérazine anhydre ou son dérivé méthylé. Les sels précipitent plus ou moins rapidement suivant leur degré de solubilité dans l'éthanol. Ils sont maintenus pendant une nuit dans leur solution puis filtrés, lavés à l'éthanol froid et à l'éther et enfin séchés sous vide en présence de P₄O₁₀. Ils sont ensuite mélangés manuellement avec de l'iodure d'argent, en proportions convenables, en milieu éthanolique dans un mortier d'agate, séchés à l'étuve à 80 °C, mis sous la forme de pastilles cylindriques d'un diamètre de 10 mm et d'une épaisseur de 7 à 8 mm sous une pression de 4 t cm⁻² et enfin portés pendant 12 heures à une température de l'ordre de 150 °C.

La conductivité totale a été déterminée sous courant d'azote à l'aide d'un impédancemètre Radiometer type GB 11 à la fréquence de 1000 Hz sur des échantillons pressés entre deux électrodes identiques constituées d'un mélange de poudre d'argent et d'une poudre de composition identique à celle de l'échantillon (dans le rapport 2-1 en masse). Les conductivités partielles ont été étudiées par la méthode de Tubandt [12] en utilisant les mêmes électrodes que dans le cas précédent et par la méthode de Hebb-Wagner [14 - 16] en mettant en jeu une cellule du type: Ag | échantillon | C (I) et en appliquant une tension continue inférieure à la tension de décomposition, dont le pôle négatif est relié à l'argent et le pôle positif au graphite.

Les études de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur des poudres placées dans des tubes de Lindemann avec un diffractomètre Siemens qui utilise la raie CuK α (1.54 Å), en opérant sous 18 mA et 35 kV.

L'analyse thermique différentielle a été utilisée pour déterminer les températures de transition de phases en fonction du pourcentage de AgI. Des tubes de pyrex scellés sous vide contenaient l'alumine alpha de référence et les mélanges à étudier. Chaque échantillon mettait en jeu 0.5 g de matière. La descente en température du four a été effectuée à la vitesse de 0.75 °C/min. Enfin, on a procédé à l'analyse spectrale infra-rouge de quelques échantillons, dans la zone d'émission 4000 - 600 cm⁻¹ au moyen d'un appareil Beckman IR 33 dans le but, notamment, de suivre le degré de combinaison de AgI avec le sel organique.

Résultats

Système AgI-PI₂

Nous avons porté sur la Fig. 1 les variations de la conductivité totale en fonction de l'inverse de la température absolue pour des compositions variant entre 82 et 90% en moles d'iodure d'argent. Les courbes obtenues sont des droites c'est à dire que la conductivité suit une loi d'Arrhenius du type:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

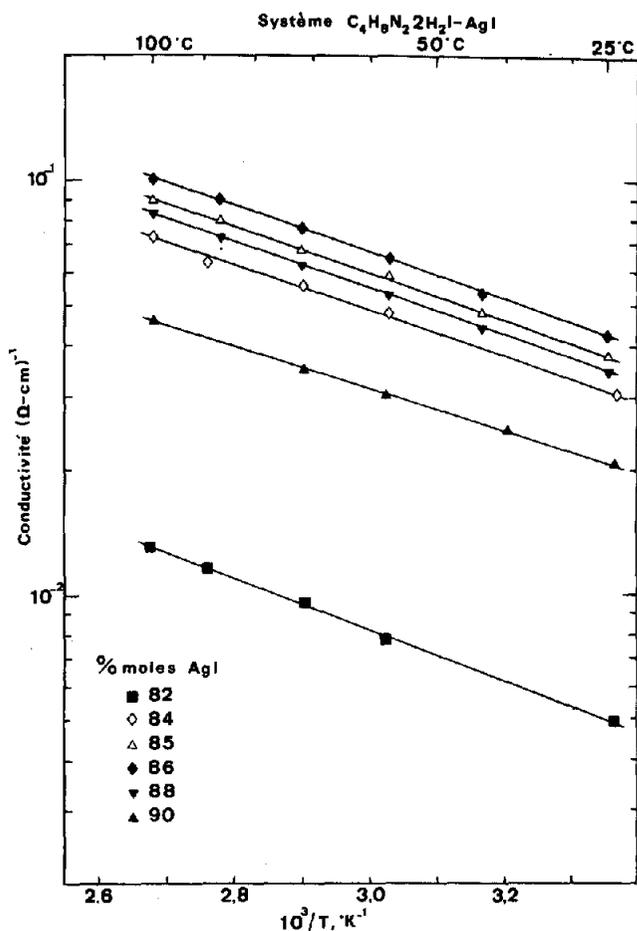


Fig. 1. Conductivité électrique totale du système AgI-PI₂ en fonction de l'inverse de la température absolue.

La conductivité maximale est obtenue à toute température pour 86% en moles d'iodure d'argent. Les valeurs de la conductivité aux températures de 25 °, 50 °, et 100 °C sont dans ce cas respectivement égales à 4.3×10^{-2} (ohm cm)⁻¹, 6×10^{-2} (ohm cm)⁻¹ et 0.1 (ohm cm)⁻¹. L'énergie d'activation calculée entre 25 ° et 100 °C pour la même composition possède une valeur de 2.5 kcal/mol.

Système AgI-DMPI₂

Nous avons porté sur la Fig. 2 les variations de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour des compositions variant entre 83 et 93% en moles d'iodure d'argent.

La conductivité maximale est obtenue pour 86% en moles d'iodure d'argent à toute température comme dans le cas précédent. Elle atteint les valeurs suivantes: à 25 °C, 1.4×10^{-2} (ohm cm)⁻¹; à 50 °C, 2.2×10^{-2} (ohm cm)⁻¹;

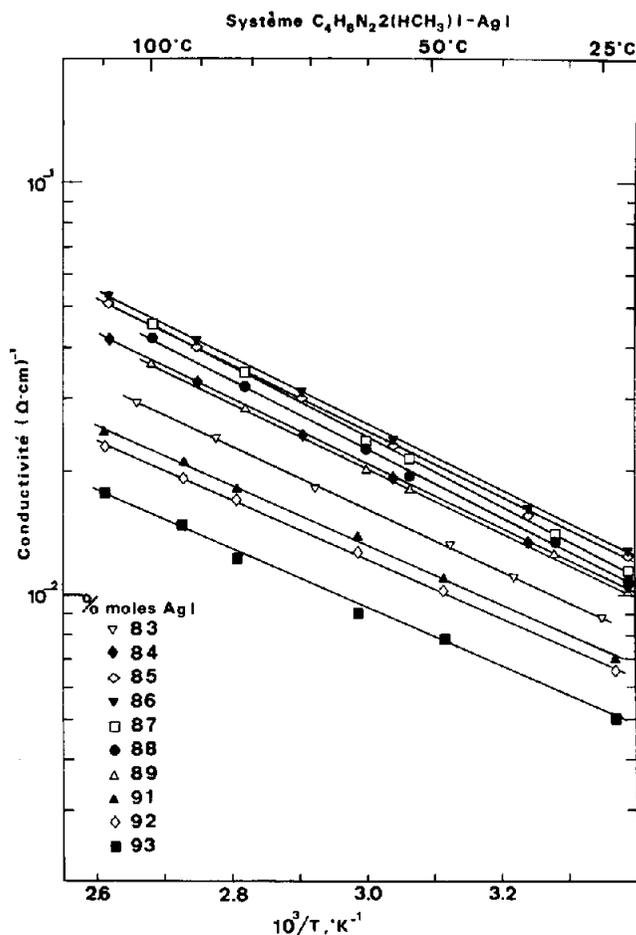


Fig. 2. Conductivité électrique totale du système $AgI-DMPI_2$ en fonction de l'inverse de la température absolue.

à 100 °C, 4.7×10^{-2} (ohm cm)⁻¹. Elle reste ainsi nettement inférieure à celle obtenue dans le système $AgI-PI_2$. L'énergie d'activation apparaît par contre plus élevée et possède une valeur de 3.7 kcal/mol.

Système $AgI-TMPI_2$

Conductivité électrique totale

Nous avons procédé à l'étude de la variation de la conductivité totale en fonction de la température d'échantillons dont la composition est comprise entre 89 et 97% en moles d'iodure d'argent. Les résultats obtenus sont présentés sur la Fig. 3. Les courbes obtenues sont des droites comme dans les cas précédents. On observe un maximum de conductivité pour la composition 93.25% en moles d'iodure d'argent dont la valeur est de 0.10 (ohm cm)⁻¹ à 25 °C, 0.14 (ohm cm)⁻¹ à 50 °C et 0.245 (ohm cm)⁻¹ à 100 °C. L'énergie

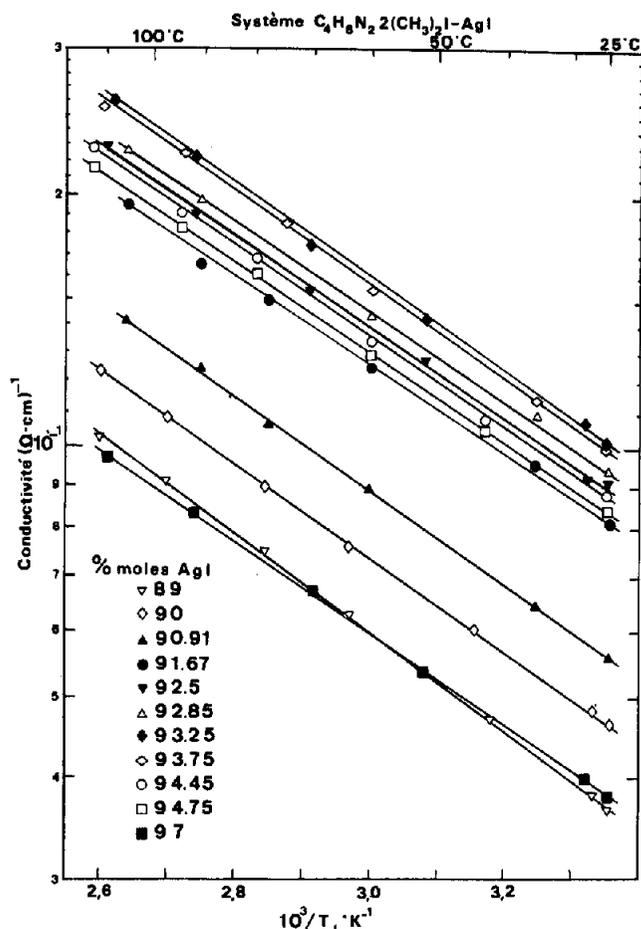


Fig. 3. Conductivité électrique totale du système AgI-TMPI₂ en fonction de l'inverse de la température absolue.

d'activation de conduction pour cette composition, calculée entre 108 ° et 25 °C, possède une valeur de 2.5 kcal/mol identique à celle obtenue dans le système AgI-PI₂.

Nature de la conduction

La conductivité apparaissant dans ce système particulièrement intéressante, nous avons procédé à l'étude de la nature de la conduction, à 25 °C, du matériau possédant la conductivité maximale (93.25% en moles d'iodure d'argent).

En ce qui concerne la méthode de Tubandt, nous avons utilisé une densité de courant de 0.25 mA/cm² pendant 14 heures. Le nombre de transport a été calculé à partir des pertes en masse des anodes de la cellule et du coulomètre. L'expérience montre que le nombre de transport de l'ion Ag⁺ est égal à 1 aux erreurs expérimentales près.

D'autre part, Wagner [16] a montré que le courant électronique total passant une cellule du type (I) dans les conditions telles qu'elles ont été fixées, est donné par la relation:

$$I = I_e + I_t = \frac{RTA}{LF} \left\{ \sigma_e \left[1 - \exp\left(-\frac{EF}{RT}\right) \right] + \sigma_t \left[\exp\left(\frac{EF}{RT}\right) - 1 \right] \right\}$$

où I_e et I_t représentent respectivement les courants dus aux électrons et aux trous d'électrons; A et L sont la section et la longueur de l'électrolyte; R la constante des gaz parfaits, F la constante de Faraday et T la température absolue. Les conductivités spécifiques des électrons et des trous sont notées σ_e et σ_t . Généralement, la conductivité due aux électrons ou aux trous est prédominante et on a:

$$I \approx I_e = \frac{RTA}{LF} \sigma_e \left[1 - \exp\left(-\frac{EF}{RT}\right) \right] \quad \text{quand } \sigma_e \gg \sigma_t \quad (1)$$

ou:

$$I \approx I_t = \frac{RTA}{LF} \sigma_t \left[\exp\left(\frac{EF}{RT}\right) - 1 \right] \quad \text{quand } \sigma_t \gg \sigma_e \quad (2)$$

Si le potentiel appliqué E est suffisamment élevé, on a $EF \gg RT$ et les équations (1) et (2) peuvent se simplifier et se mettre sous la forme:

$$I \approx I_e = \left(\frac{RTA}{LF} \right) \sigma_e \quad (3)$$

$$I \approx I_t = \left(\frac{RTA}{LF} \right) \sigma_t \exp\left(\frac{EF}{RT}\right) \quad (4)$$

L'expérience montre que dans le cas considéré, le courant varie exponentiellement avec la tension. La conduction par les électrons peut donc être considérée comme négligeable et la relation (4) permet de calculer la conductivité électronique totale.

Nous avons reporté sur la Fig. 4 les valeurs de celle-ci aux températures de 93, 117 et 145 °C. La conductivité électronique à 25 °C, extrapolée à partir de ces résultats, est égale à 10^{-9} (ohm cm) $^{-1}$. Elle est comparable à celle de RbAg_4I_5 [17 - 20] et à celle de mélanges d'iodure d'argent et de divers iodures d'ammonium quaternaires [11]. On peut la considérer comme négligeable devant la conductivité ionique. Nous sommes en présence d'un composé à conduction essentiellement ionique.

Analyse spectrale aux rayons X

Nous avons soumis aux rayons X les compositions comprises entre 89 et 97% en moles d'iodure d'argent. Malgré une exposition de plus de 10 h, nous n'avons observé aucune raie. Ce résultat diffère de ceux obtenus sur des composés organo-minéraux du même type par Geller qui constate l'existence de spectres de raies pour les composés:



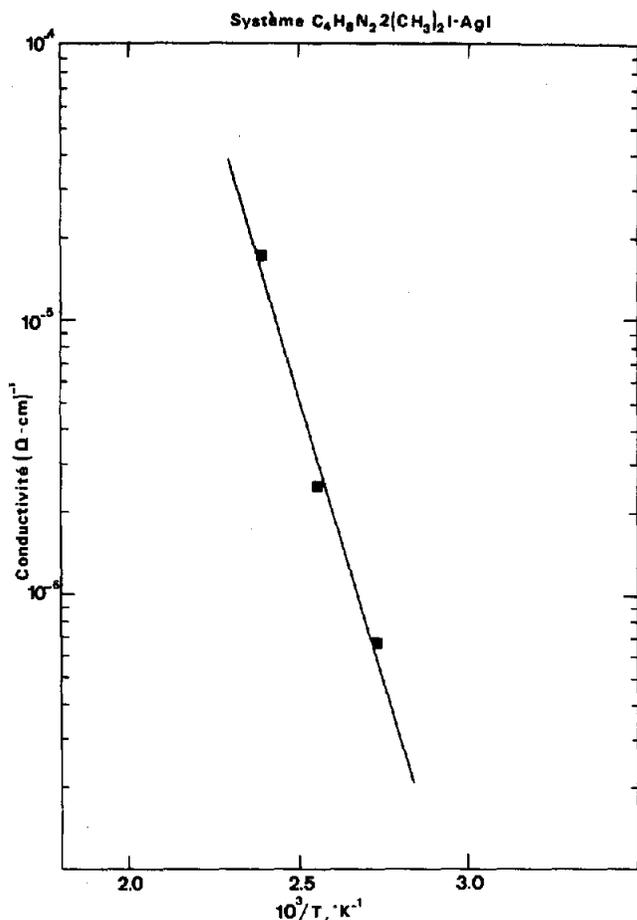


Fig. 4. Conductivité électrique de $TMPI_2-AgI$ (93.25%) en fonction de l'inverse de la température absolue.

Analyse thermique différentielle

Nous avons procédé à l'A.T.D. des compositions étudiées dans le système $AgI-TMPI_2$. Nous y avons ajouté la composition à 80% en moles d'iodure d'argent. Nous avons opéré en partant de 150 °C. La transition AgI alpha- AgI bêta est marquée par un pic à 146 °C. Dans le cadre de notre étude, et pour les compositions citées plus haut, nous n'observons qu'un seul pic à 128 - 130 °C pour une composition de 97% en moles d'iodure d'argent. Pour les autres mélanges la ligne de base n'est pas modifiée.

Analyse spectrale infra-rouge

Comme l'analyse spectrale rayons X ne nous apporte aucune information sur l'éventuelle existence d'un composé défini dans le système $AgI-TMPI_2$, nous avons essayé de repérer sa présence à partir du spectre i.r. Nous avons noté

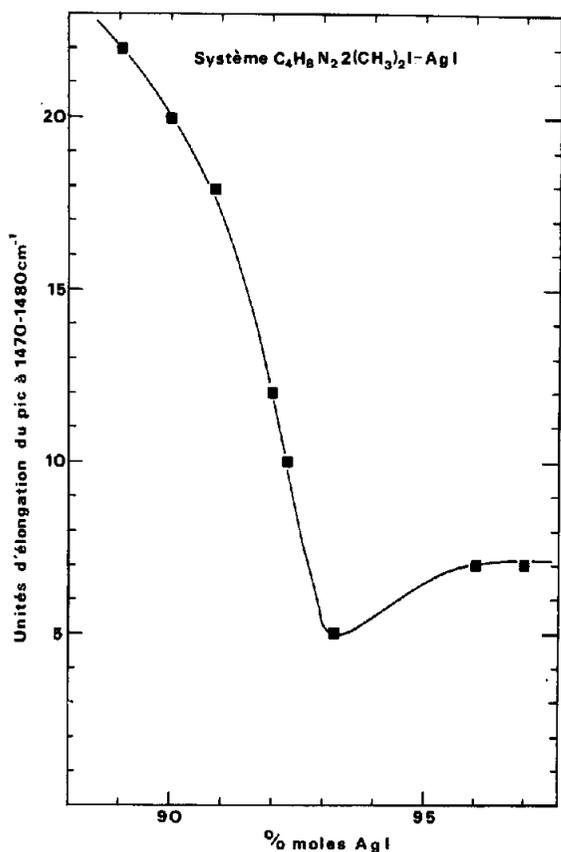


Fig. 5. Elongation de la bande infra-rouge $1470 - 1480 \text{ cm}^{-1}$ en fonction de la composition de AgI.

dans le tableau l'élongation et la surface de la bande d'absorption à $1470 - 1480 \text{ cm}^{-1}$ représentative du composé $TMPI_2$. Dans le spectre de mesure [$4000 \text{ à } 600 \text{ cm}^{-1}$], l'iodure d'argent n'est pas décelé. Par cette bande nous connaissons le degré de réaction entre AgI et $TMPI_2$. Nous avons porté en ordonnée sur la Fig. 5 l'élongation de la bande caractéristique et sur la Fig. 6 sa surface. La concentration minimale de diiodure de tétraméthyl N, N' -pipérazinium est atteinte par une composition de 93.25% en moles de AgI. Ce minimum correspond à la composition du système présentant la conductivité maximale à 25°C . La présence de traces de sel organique montre que la réaction n'est pas totale en phase solide entre AgI et $TMPI_2$.

Ce résultat, joint à l'existence d'un maximum de conductivité et à l'absence d'un pic endothermique lors de l'étude par A.T.D. du système, suggère l'existence d'un composé défini pour la composition de 93.25%. Toutefois, l'analyse aux rayons X ne donne aucun spectre malgré une exposition de plus de 10 heures. On se trouve en présence soit d'un composé amorphe, soit d'un composé présentant un état microcristallin.

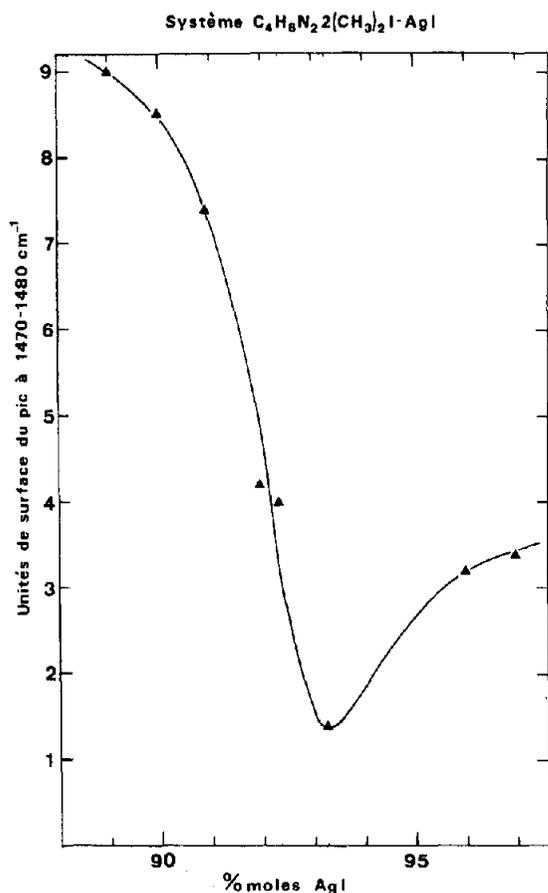


Fig. 6. Surface de la bande infra-rouge 1470 - 1480 cm^{-1} en fonction de la composition de AgI.

Discussion

Dans les trois systèmes étudiés, le tracé des isothermes montre que la conductivité passe par un maximum. Les valeurs les plus fortes sont obtenues dans le système $AgI-TMPI_2$. A 25 °C, la valeur maximale $10^{-1} [ohm\ cm]^{-1}$ est obtenue pour une composition de 93.25% en moles d'AgI. Elle est du même ordre que celle obtenue avec le système diiodure d'hexaméthyl *N, N, N', N'*-éthylènediamine-iodure d'argent [24], mais inférieure à la valeur atteinte par le composé $RbAg_4I_5$. Il a été impossible de mettre en évidence d'une manière certaine l'existence d'un composé défini pour cette composition, bien qu'il existe un faisceau de présomptions en sa faveur.

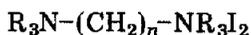
Nous avons envisagé, par ailleurs, de voir si les deux règles énoncées par Owens [11, 13] sur la conductivité des sels doubles iodure d'argent-iodure d'ammonium substitué étaient vérifiées dans les cas étudiés.

TABLEAU 2
Corrélation entre la conductivité électrique totale et les masses moléculaires de sels organiques à plusieurs azotes quaternaires

Sels organiques	Masse moléculaire	Nombre d'azotes quaternaires par sel organique	Masse moléculaire rapportée au nombre d'azotes quaternaires	Conductivité [ohm cm] ⁻¹	Références
Et ₂ MeN-[CH ₂] ₂ -NMeEt ₂ I ₂	442	2	221	0.045	6
Me ₃ N-[CH ₂] ₂ -NMe ₃ I ₂	400	2	200	0.0027 0.11	6 24
Me ₃ N-[CH ₂] ₃ -NMe ₃ I ₂	414	2	207	0.013	6
Me ₃ N-[CH ₂] ₄ -NMe ₃ I ₂	428	2	214	0.027	6
Me ₃ N-[CH ₂] ₅ -NMe ₃ I ₂	442	2	221	0.012	6
Me ₃ N-[CH ₂] ₆ -NMe ₃ I ₂	456	2	228	0.029	6
Me ₃ N-[CH ₂] ₈ -NMe ₃ I ₂	498	2	249	0.014	6
Me ₃ N-[CH ₂] ₁₀ -NMe ₃ I ₂	512	2	256	0.011	6
Me ₃ N-[CH ₂] ₇ -N[CH ₃] ₇ NMe ₃ I ₃	599	3	200	0.058	6
[CH ₂] ₁₆ N ₄ MeI	282	1	282	0.02	7
[CH ₂] ₁₆ N ₂ [MeI] ₂	396	2	198	0.02	7
C ₄ H ₈ N ₂ [H ₂]I	342	2	171	0.013	
C ₄ H ₈ N ₂ 2HCH ₃ I	370	2	185	0.014	
C ₄ H ₈ N ₂ 2[CH ₃] ₂ I	398	2	199	0.1	

En ce qui concerne la première, constatant que le volume du cation organique se situe entre 30 et 85 Å³, on voit qu'elle s'applique aux composés mis en oeuvre, puisqu'on trouve 43 Å³, 64 Å³, 77 Å³ respectivement pour le diiodure de pipérazinium, le diiodure de diméthyl *N, N'*-pipérazinium et le diiodure de tétraméthyl *N, N'*-pipérazinium.

En ce qui concerne la seconde, mentionnant que la masse moléculaire des sels organiques donnant des sels mixtes conducteurs est inférieure à 290 g/mol, on constate qu'elle est en défaut dans notre cas, puisque les masses moléculaires sont égales à 342 g pour PI₂, 370 g pour DMPI₂ et 398 g pour TMPI₂. Ceci rejoint les remarques que l'on peut faire sur les composés du type:



dans lesquels R est un radical alkyl et $1 \leq n \leq 10$, étudiés par De Rossi et collaborateurs [6] et les composés du type iodure *N*-méthyl hexaméthylène-tétramine [7] (Tableau 2). On constate que ces molécules organiques comportent plusieurs atomes d'azote. La règle devient toutefois générale si l'on divise la masse moléculaire par le nombre d'atomes d'azote quaternaires.

Bibliographie

- 1 J. N. Bradley and P. D. Greene, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 2069.
- 2 J. N. Bradley and P. D. Greene, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 424.
- 3 B. B. Owens and G. R. Argue, *Science*, 157 (1970) 1536.
- 4 B. B. Owens, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 1536.
- 5 B. B. Owens, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 1144.
- 6 M. L. Berardelli, C. Biondi, M. De Rossi, G. Fonseca and M. Giomini, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 114.
- 7 T. Takahaski, *Jpn. Kokai*, 74.61 697 [June 1974], C.A. 81 - 180369f.
- 8 D. O. Raleigh, *J. Appl. Phys.*, 41 (1970) 1876.
- 9 G. R. Argue and B. B. Owens, U.S. Pat. 3 443 997 (1969).
- 10 D. M. Smyth, G. M. Tompkins and S. D. Ross, 24th Annual Power Sources Symposium, 1970.
- 11 B. B. Owens, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, 8 (1971) 1 - 61.
- 12 C. Tubandt and E. Lorenz, *Nernst's Festschrift*, W. Knapp, Halle, 1912, p. 446.
- 13 B. B. Owens, *French Pat.*, 1 580 419 (1968).
- 14 M. Hebb, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 185.
- 15 C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, 21 (1) (1953) 1819.
- 16 C. Wagner, 7th C.I.T.C.E., Lindau, 1955, Butterworths, London, 1957, p. 361.
- 17 J. Oxley and J. Humphrey, *Atomics Int. Final Rep.*, July 22 Oct, 22 (1968).
- 18 G. Argue, I. Groce and B. Owens, in D. H. Collins (ed.), *Power Sources 2*, 1968, Pergamon Press, Oxford, 1970, p. 389.
- 19 G. Argue, I. Groce and B. B. Owens, *Proc. 22nd A. Power Sources Conf.*, 1968, p. 103.
- 20 M. De Rossi and B. Scrosati, *Electrotechnica*, 52 (1970) 1.
- 21 S. Geller and M. D. Lind, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 5854.
- 22 S. Geller, *Science*, 176 (1972) 1016.
- 23 S. Geller, P. N. Skarstad and S. A. Wilber, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975) 332.
- 24 J. Coetzer and M. M. Thackeray, *Electrochem. Acta*, 21 (1976) 37.