

# *Conductivité électrique totale de sels doubles de type iodure d'argent – polydiiodure de N pentylène N' alkylène tétraméthyl N, N, N', N', diammonium*

G. SCHMITT<sup>1</sup>, J. J. ROSENBERG<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Organique 1<sup>er</sup> cycle, Faculté des Sciences, Route de Gray, Besançon Cedex, France

<sup>2</sup>Laboratoire d'Electrochimie des Solides, E.R.A. 810, Faculté des Sciences, 25030 Besançon Cedex, France.

Received 19 March 1985; revised 17 June 1985

Les ionènes de formule  $\{[\text{NMe}_2(\text{CH}_2)_5\text{NMe}_2(\text{CH}_2)_n]2\text{I}\}_p$  (avec Me = radical méthyl;  $n = 3, 4, 5$ ; et  $p$  le degré de polymérisation) ont été préparés. Leur spectre RMN et IR est présenté et discuté. Associés à de l'iodure d'argent, ils donnent des composés conducteurs qui suivent la loi d'Arrhénius. Le système AgI–polydiiodure de N pentylène N' propylène tétraméthyl N, N, N', N' diammonium possède à 25°C une conductivité maximale de  $0.01 \Omega \text{cm}^{-1}$  pour une composition renfermant 80% en équivalent de AgI. Cette étude se place dans une perspective de mise au point de générateurs tout solide.

Ionenes with the formula  $\{[\text{NMe}_2(\text{CH}_2)_5\text{NMe}_2(\text{CH}_2)_n]2\text{I}\}_p$  (where Me = methyl group;  $n = 3, 4, 5$ ; and  $p$  the degree of polymerization) have been prepared. Their NMR and IR spectra are shown and discussed. When these compounds are associated with silver iodide they give conducting compounds which obey the Arrhenius law. The highest conductivity of the AgI–N-pentylene, N'-alkylene, N, N, N', N'-tetramethyl diammonium polyiodide system, at 25°C, is  $0.01 \Omega \text{cm}^{-1}$ , corresponding to a compound containing 80% of AgI equivalent. This study has been carried out with the purpose of achieving solid generators.

## 1. Introduction

L'existence de composés conducteurs obtenus à partir de macromolécules comme les polyéthers [1–6] ou les ionènes [7–9] a été signalée par de nombreux auteurs. Les polymères organiques présentent des propriétés intéressantes en électrochimie du solide comme par exemple l'élasticité et la souplesse de mise en forme. Un conducteur ionique élastique permet d'absorber les variations de volume qui se produisent lors des réactions aux interfaces électrodes–électrolyte. La simplicité du procédé de fabrication rend possible l'utilisation de films minces et valorise les systèmes médiocrement conducteurs.

\* A qui la correspondance sera adressée.

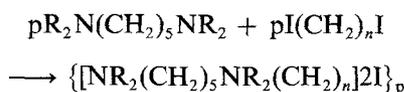
Nous avons décrit les résultats obtenus avec les ionènes linéaires associés à de l'iodure d'argent en forte concentration. Dans les systèmes iodure d'argent–polydiiodure de N hexylène N' alkylène tétraméthyl N, N, N', N' diammonium, le système AgI–polydiiodure de N hexylène N' butylène tétraméthyl N, N, N', N' diammonium présente, une conductivité maximale de  $0.05 \Omega \text{cm}^{-1}$ , à 25°C [8]. Nous poursuivons cette étude avec les système AgI–polydiiodure de N pentylène N' alkylène tétraméthyl N, N, N', N' diammonium, que l'on peut plus simplement représenter par le symbolisme AgI–(5 –  $n$ ) avec  $n = 3, 4, 5$ . Après description du mode préparatoire des polymères ioniques concernés nous discutons de leur spectre

RMN et IR ainsi que de la conductivité électrique totale des systèmes  $\text{AgI}-(5-n)$  en fonction de l'inverse de la température absolue.

## 2. Méthodes expérimentales

La polycondensation de la tétraméthyl 1,1,5,5 diaminopentane (TMPeDA) (0.3 M) et d'un diiodo alpha oméga alcane (0.3 M) (en milieu DMF-méthanol (1:1 en volume) à 25°C) conduit à la formation de polymères ioniques linéaires de type  $(5-n)$  avec  $n = 3, 4, 5$ .

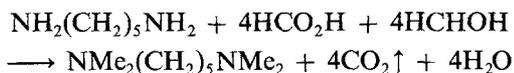
On a la réaction



avec  $R = \text{CH}_3$ .

Pour des valeurs de  $n < 3$ , on n'obtient pas de polymères mais des monomères linéaires et cycliques provenant de réactions complexes entre les réactifs de départ et le solvant [10, 11]. Les conditions opératoires sont identiques à celles que nous avons décrites pour les ionènes  $(6-n)$  (avec  $n = 3, 4, 5, 6$ ) [8]. La méthodologie s'appuie essentiellement sur les travaux de Rembaum [10-13].

Après apparition du précipité, le milieu réactionnel est mélangé à une grande quantité d'acétone. Le sel est filtré puis lavé à plusieurs reprises à l'acétone. Le ionène de couleur blanc cassé est séché sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  sous vide à 100°C. Les rendements sont respectivement de 77.23, 81.57 et 79.63% pour les ionènes  $(5-3)$ ,  $(5-4)$  et  $(5-5)$ . La TMPeDA n'étant pas disponible sur le marché, est préparée à partir de la 1,5 diaminopentane suivant la réaction dite de Leukart: passage d'une amine primaire à une amine tertiaire. Cette procédure est une adaptation de la méthode de méthylation de Sommelet et Ferrand [14] qui a été développée par Clark *et al.* [15]. On a la réaction générale suivante:



L'examen du spectre IR montre que le produit formé (la tétraméthyl N, N, N', N' diaminopentane) ne présente pas de raie correspondant à la liaison N-H ( $\approx 3200 \text{ cm}^{-1}$ ) [16].

Les ionènes obtenus sont contrôlés principale-

ment par dosage potentiométrique, RMN et IR. Ces polymères ioniques sont associés à de l'iodure d'argent suivant la méthode décrite précédemment [17]. La conductivité électrique totale des systèmes  $\text{AgI}-(5-n)$  est déterminée à l'aide d'un impédancemètre Radiometer type GB 11.

## 3. Résultats

### 3.1. Spectres RMN

L'examen des spectres RMN des diiodo alpha oméga alcanes de départ fait apparaître deux pics d'absorption. Ils correspondent au singulet des protons du méthylène de  $\text{CH}_2\text{I}$  et au multiplet des méthylènes centraux de la chaîne  $\text{C}-(\text{CH}_2)_i-\text{C}$  (avec  $i$  variant de 1 à 3). Le premier des déplacements chimiques apparaît vers 3.2 p.p.m. (3.3 p.p.m. pour le diiodopropane, DIP). Le second glisse progressivement vers les champs forts au fur et à mesure que la longueur de la chaîne  $\text{C}-(\text{CH}_2)_i-\text{C}$  augmente. Pour  $i = 1, 2, 3$ , on observe respectivement le pic vers 2.3, 1.9 et 1.8. Le spectre de la TMPeDA présente deux types de multiplets. Le premier pic d'absorption se compose d'un singulet provenant des protons du méthyl de  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  auquel s'ajoute le triplet des protons de  $>\text{N}-\text{CH}_2-$  ( $\delta = 2.16$ ). Le second apparaît à  $\delta = 1.40$  sous forme d'un massif. Il provient des trois  $\text{CH}_2$  centraux de la chaîne  $(\text{CH}_2)_5$ . En théorie, on peut décomposer ce massif de la manière suivante un quintuplet pour le  $\text{CH}_2$  médian et un triplet détriplé correspondant aux méthylènes en alpha du méthylène central.

L'existence des polymères attendus  $5-n$  est attestée par la présence de pics et de massifs caractéristiques (Figs 1-3). Ainsi,

(i) le pic, sortant entre 3.00 et 3.10 p.p.m., provient des protons de  $-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2-$

(ii) celui apparaissant à 3.30 p.p.m. est dû aux protons de  $-\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\leq$

(iii) le massif présent entre 1.82 et 1.45 p.p.m. (suivant le polymère) provient de l'interaction mutuelle des protons des méthylènes à l'intérieur de chaque portion de chaîne carbonée  $\text{C}-(\text{CH}_2)_{m-2}-\text{C}$  et  $\text{C}-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{C}$  (avec  $m = 5$ ).

(iv) l'eau lourde apparaît à 4.5 p.p.m.

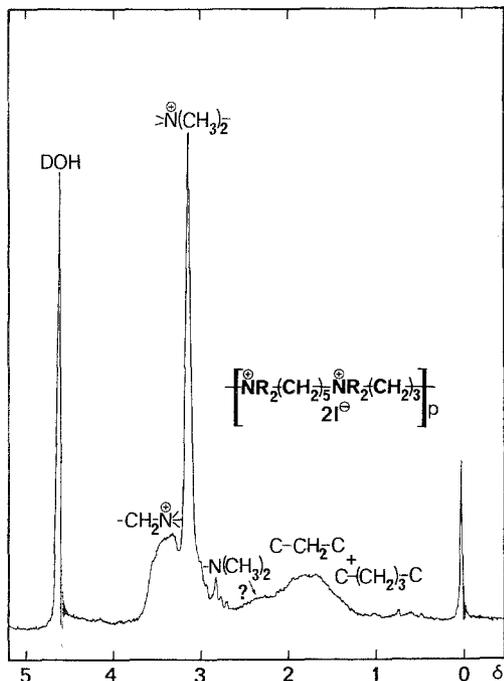


Fig. 1. Spectre RMN du ionène (5-3)

La comparaison des spectres des ionènes obtenus avec celui de leur produit de réaction montre que:

- (a) le pic de  $-CH_2I$  a disparu. Ce résultat

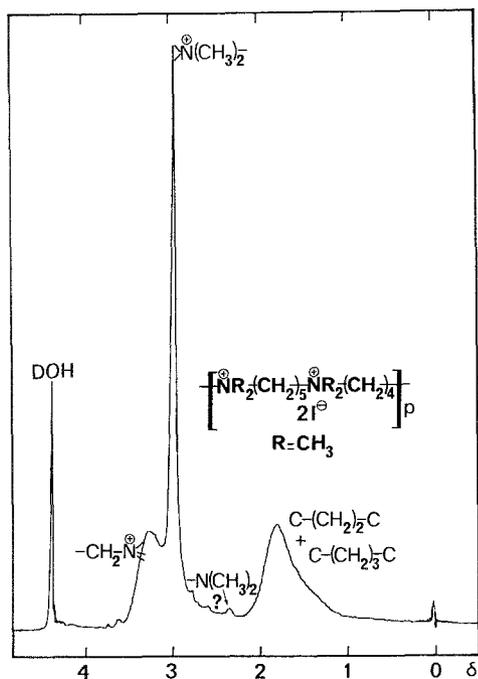


Fig. 2. Spectre RMN du ionène (5-4)

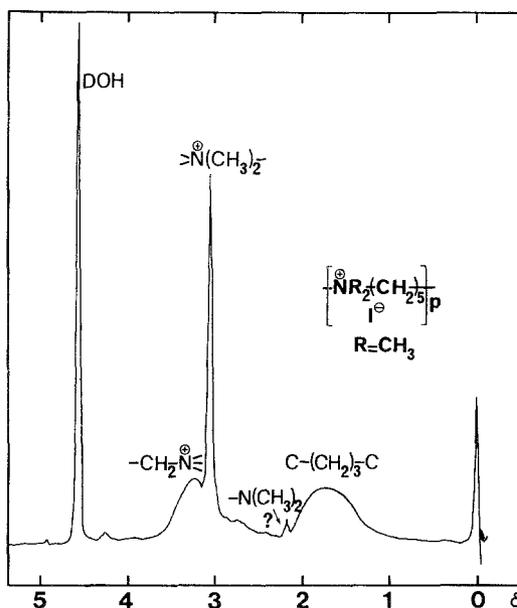


Fig. 3. Spectre RMN du ionène (5-5)

indique qu'aucun résidu de diiodo alpha oméga alcane (qui apparait entre 3.2 et 3.3 p.p.m.) ne subsiste et que les dihalogénures de départ ont totalement réagi avec la diamine.

(b) le pic ( $\approx 2.27$  p.p.m.), dû à  $-N(CH_3)_2$ , a diminué d'intensité (par rapport à la diamine de départ). Ce phénomène est lié aux groupes terminaux  $-N(CH_3)_2$  qui forment les bouts de chaînes des polymères obtenus.

De plus nous notons l'absence de raies parasites provenant d'une éventuelle réaction entre les réactifs de départ et le solvant [10, 11]. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec les ionènes (6-3), (6-4), (6-5), (6-6) [8], (3-3), (4-3) et (4-4) [9].

### 3.2. Spectres IR

Les diiodo alpha oméga alcane se caractérisent par deux bandes principales d'absorption. La première est due à la bande de déformation de  $CH_2$  dans  $-CH_2I$  vers  $2250\text{ cm}^{-1}$ , la seconde est une bande d'élongation de  $C-I$  à  $590\text{ cm}^{-1}$ . Nous ne tiendrons pas compte des vibrations d'élongation  $C-C$  vers  $720\text{ cm}^{-1}$  qui sont difficilement explicables. Le TMPeDA présente des fréquences d'élongation voisines de celles de la tétraméthyl 1,1,6,6 diaminohexane [8]. On a (i)

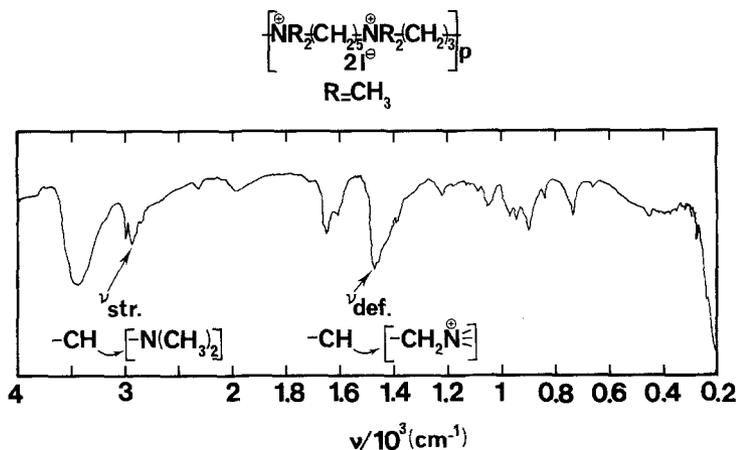


Fig. 4. Spectre IR du ionène (5-3)

une bande d'élongation de CH dans  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  à  $2950\text{ cm}^{-1}$ ; (ii) une bande vibration d'élongation de C-N dans  $-\text{CH}_2-\text{N}<$  à  $1040\text{ cm}^{-1}$ .

Des fréquences de vibrations communes caractérisent les spectres IR des ionènes étudiés (Figs 4-6). Ainsi, l'absence de la vibration de valence de C-I à  $590\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  et la très faible visibilité de la vibration de balancement de  $\text{CH}_2$  dans  $-\text{CH}_2\text{I}$ , à  $1200\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$ , sont à rapprocher. Cet effacement correspond à une réaction totale entre les diiodo alpha oméga alcanes et la TMPeDA.

La bande d'élongation, de faible intensité, comprise entre  $2800$  et  $2950\text{ cm}^{-1}$ , provient de la liaison CH dans  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Dans tous les spectres étudiés on notera la présence de la vibration d'élongation de C-N dans  $-\text{CH}_2-\text{N}<$  à  $1040\text{ cm}^{-1}$ . La mise en évidence de ces deux bandes correspond à l'existence de ionènes

présentant des groupes terminaux amino diméthylé.

La fréquence de déformation angulaire de CH dans  $-\text{CH}_2\text{N}<$ , à  $1460\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ , confirme la présence des azotes quaternaires dans la chaîne carbonée.

A travers les résultats des spectres RMN et IR on peut affirmer que le principe de la méthode décrit par Rembaum [10-13] permet l'obtention de ionènes.

### 3.3. Conductivité électrique totale des systèmes $\text{AgI}-(5-n)$ avec $n = 3, 4, 5$

3.3.1. Conductivité électrique totale du système  $\text{AgI}-(5-3)$ . L'étude de la conductivité électrique totale  $\sigma$  de ce système a été faite pour des compositions variant entre 75 et 95% en équivalent d'iodure d'argent. Nous avons porté sur la

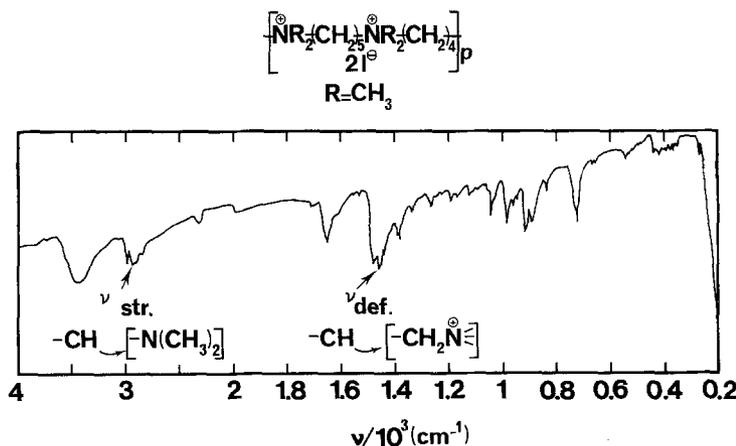


Fig. 5. Spectre IR du ionène (5-4)

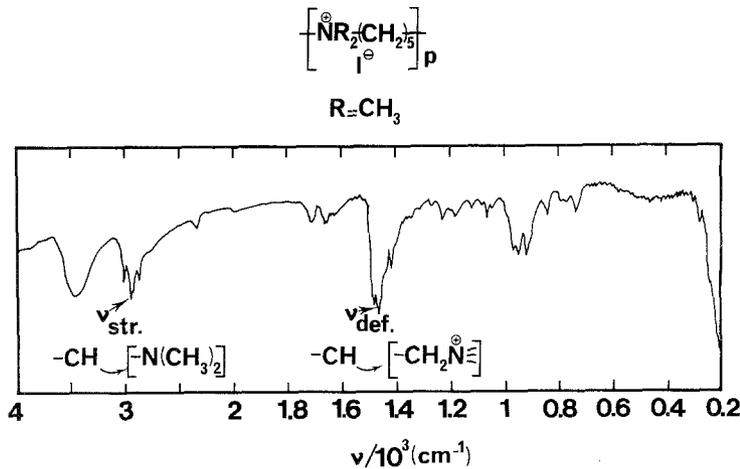


Fig. 6. Spectre IR du ionène (5-5)

Fig. 7 les résultats expérimentaux. Pour chaque composition de ce système les valeurs  $\log \sigma = f(1/T)$  définissent des droites sur tout le domaine étudié. Ces échantillons suivent la loi d'Arrhenius restreinte. Si nous reportons sur la Fig. 8, les isothermes de conductivité à 25, 50 et 100°C, pour l'ensemble des composés de ce système,

nous observons l'existence d'un maximum à 80% en équivalent de AgI. A 25°C sa conductivité est égale à  $0.011 \Omega \text{ cm}^{-1}$ . L'absence de rupture dans la pente pour cette composition suppose l'existence d'une phase conductrice unique polycristalline. L'énergie d'activation de conduction déduite de la courbe  $\log \sigma = f(1/T)$  pour la composition la plus conductrice donne une valeur de  $5 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

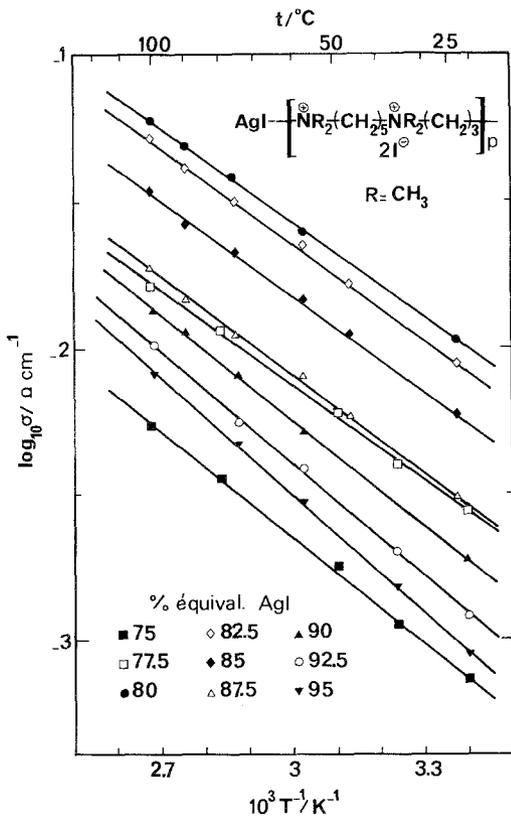


Fig. 7. Conductivité électrique totale du système AgI-(5-3) en fonction de l'inverse de la température absolue.

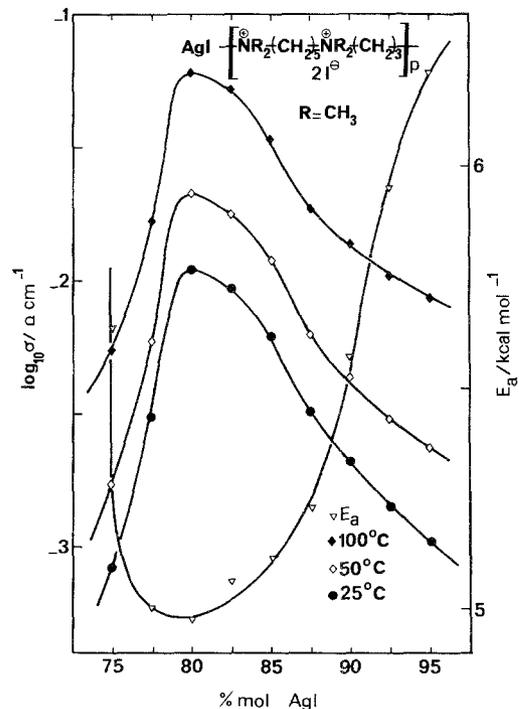


Fig. 8. Conductivités isothermes et énergie d'activation du système AgI-(5-3) en fonction de la composition en équivalent de AgI.

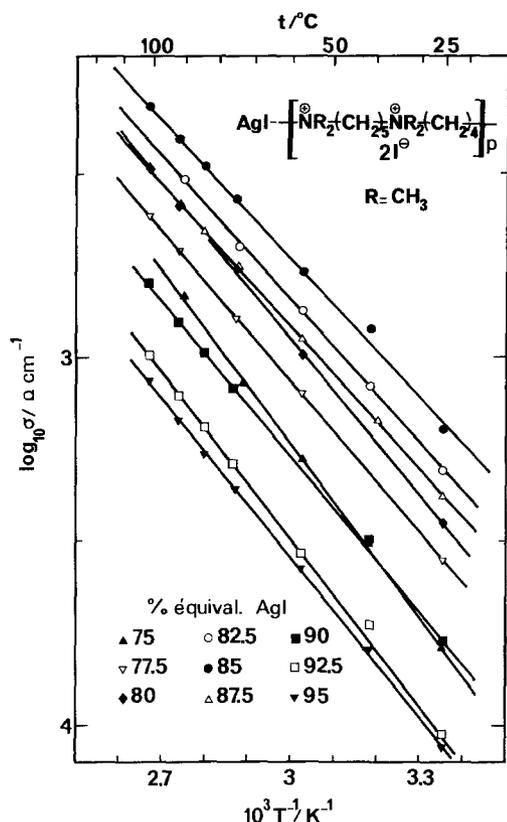


Fig. 9. Conductivité électrique totale du système AgI-(5-4) en fonction de l'inverse de la température absolue.

3.3.2. *Conductivité électrique totale du système AgI-(5-4)*. L'étude de ce système concerne des compositions variant entre 75 et 95% en équivalent de AgI. Le logarithme décimal de la conductivité électrique totale de ce système, en fonction de l'inverse de la température absolue, est porté sur la Fig. 9. Les droites obtenues indiquent que l'ensemble des sels doubles de ce système suit la loi d'Arrhenius.

Pour la composition maximale à 85% en équivalent de AgI nous n'observons aucun accident de pente. Ce résultat est vérifié quand nous reportons les isothermes de la conductivité aux températures de 25, 50 et 100°C en fonction de la composition du système. Pour cette même composition, le maximum de conductivité est conservé quelle que soit la température. A 25°C, sa valeur est égale à  $6.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^{-1}$ . Le calcul de l'énergie d'activation de conduction fournit une valeur de  $= 5.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Fig. 10).

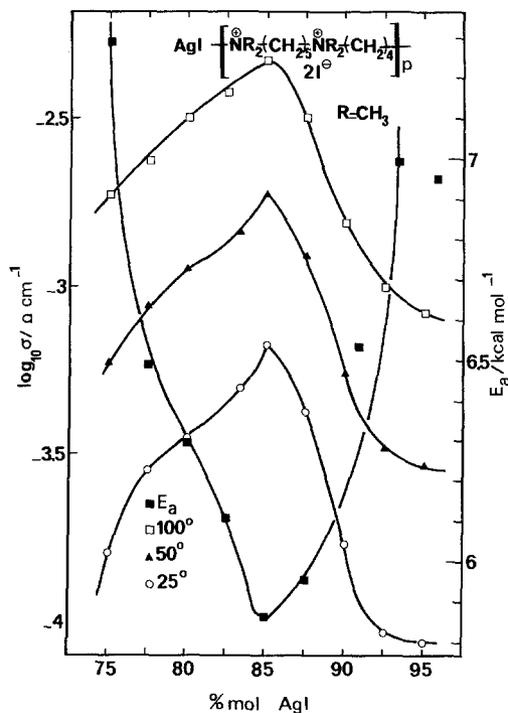


Fig. 10. Conductivités isothermes et énergie d'activation du système AgI-(5-4) en fonction de la composition en équivalent de AgI.

3.3.3. *Conductivité électrique totale du système AgI-(5-5)*. Pour un diagramme dont les compositions en pourcentage d'équivalent en AgI varient de 75 à 95%, nous avons reporté le logarithme décimal de la conductivité de ce système en fonction de l'inverse de la température absolue (Fig. 11). Les pentes des graphes obtenus sont linéaires et indiquent une énergie d'activation constante pour chacune des préparations étudiées. La composition renfermant 90% en équivalent de AgI possède une énergie d'activation de conduction égale à  $6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Elle présente un maximum de conductivité quelle que soit la température de travail. (cf. Fig. 12: le logarithme des conductivités électrique des échantillons en fonction de la composition du système suivant les trois isothermes à 25, 50 et 100°C). On obtient, à 25°C, une conductivité égale à  $5.75 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4. Discussion

Les systèmes AgI-(5-n) (avec  $n = 3, 4, 5$ ) et les

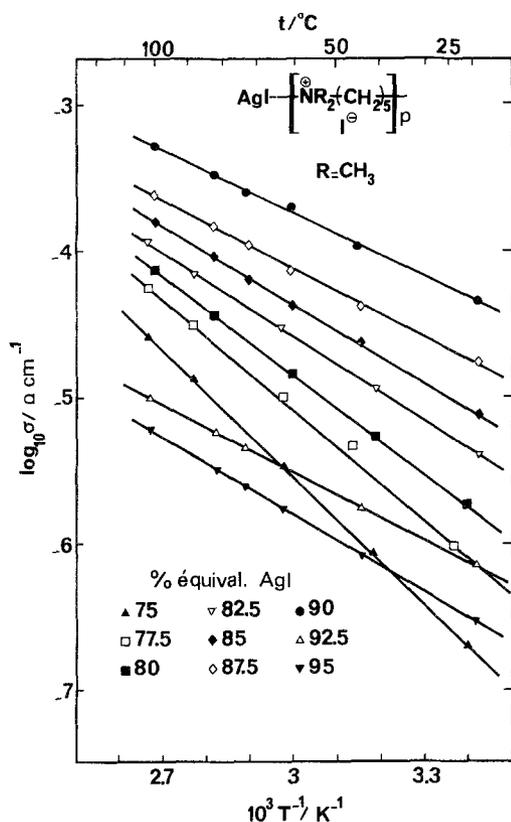


Fig. 11. Conductivité électrique totale du système AgI-(5-5) en fonction de l'inverse de la température absolue.

systèmes AgI-iodure(s) d'amine(s) quaternaire(s) [18-24]:

(i) vérifient la loi d'Arrhenius

(ii) ont une conductivité électrique totale supérieure à celle de AgI à 25°C

(iii) possèdent, pour la composition la plus conductrice, une énergie d'activation de conduction inférieure à  $0.25 \text{ eV mol}^{-1}$  ( $6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Ces caractères sont observés pour des compositions renfermant entre 75 et 95% en équivalent de AgI.

Geller [24] et Thackeray et Coetzer [23] ont proposé un mécanisme de conduction pour les seconds systèmes cités. Compte tenu de la similitude des propriétés mentionnées plus haut, nous pensons que ce mécanisme peut être étendu aux systèmes AgI-(5 - n).

Ce mécanisme s'expliquerait par la diffusion des ions  $\text{Ag}^+$  à travers un réseau de polyèdres (généralement des tétraèdres de  $\text{I}^-$ ). La forte migration des ions  $\text{Ag}^+$  serait liée:

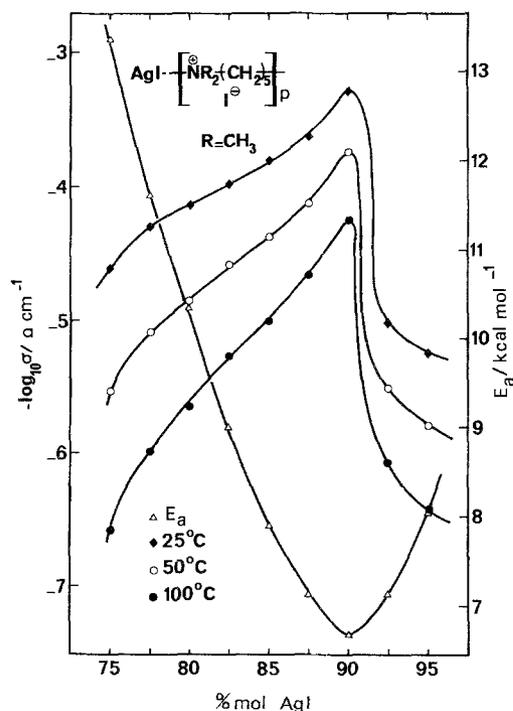


Fig. 12. Conductivité isothermes et énergie d'activation du système AgI-(5-5) en fonction de la composition en équivalent de AgI.

(a) au nombre élevé de polyèdres  $\text{I}^-$  par rapport aux cations  $\text{Ag}^+$ .

(b) à l'enchaînement de ces polyèdres suivant des faces communes

(c) au type de polyèdres formant la chaîne de conduction (tétraèdres, pyramides à base carrée et (ou) octaèdres)

(d) à la direction de conduction à travers ces chaînes de polyèdres (unidimensionnelle, bidimensionnelle ou tridimensionnelle).

De plus les ions  $\text{N}^+$ , des molécules aminées, stabiliseraient le réseau  $\text{I}^-$ . Ils formeraient des polyèdres avec les ions  $\text{I}^-$  voisins. On peut en conclure que les ionènes (5 - n) joueraient le rôle de ligands stabilisateurs de la phase conductrice.

Pour ce qui concerne le système AgI-(5-5), sa faible conductivité (inférieure à  $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) peut être dûe, comme dans le cas du diiodure d'hexaméthyl 1,1,1,2,2,2 diaminoéthylène associé à 66.7% d'iodure d'argent, à une chaîne continue de tétraèdres  $\text{I}^-$  à arête commune. Ce type de structure n'est pas conducteur puisqu'il n'a pas de suite de polyèdres  $\text{I}^-$  à faces communes.

La direction de conduction est unidimensionnelle. Elle suit généralement l'axe c.

Tous ces résultats sont différents de ceux obtenus avec des ions alcalins solvatés dans des molécules libres (polyéthers) ou ioniques (ionènes ou oxyionènes). Ces élastomères, contenant des sels en faible concentration par rapport au polymère de base, suivent la loi de conduction de Fulcher. Dans ce cas le modèle du volume libre s'applique à la diffusion des espèces chargées [3].

### Remerciements

Les auteurs remercient le Professeur Guy Robert, Directeur du Laboratoire d'Electrochimie des Solides (Besançon, France) pour son aide matérielle et technique.

### Bibliographie

- [1] D. Fenton, J. Parker et P. Wright, *Polymer* **14** (1973) 589.
- [2] P. Wright, *Br. Polym. J.* **7** (1975) 319.
- [3] A. Armand, J. Chabagno et M. Duclot, 'Fast Ion Transport in Solids', North-Holland, Amsterdam (1979) p. 131.
- [4] F. Cherkaoui, Doctorat de 3e Cycle, Grenoble (1982).
- [5] H. Cheradame, J. L. Souquet et J. M. Latour, *Mater. Res. Bull.* **15** (1980) 173.
- [6] H. Cheradame, A. Gandini, A. Killis et J. F. Le Nest, *J. Power Sources* **9** (1983) 389.
- [7] E. Cooper et C. A. Angell, 4e Congrès International d'Ionique du Solide, Grenoble, Juillet 1983, North Holland, Amsterdam.
- [8] A. Benchettara, A. Nouacer et J. J. Rosenberg, à paraître dans *Solid State Ionics*.
- [9] *Idem.* à paraître dans *Electrochem. Acta*.
- [10] H. Noguchi et A. Rembaum, *J. Polym. Sci.* **B7** (1969) 383.
- [11] A. Rembaum et H. Noguchi, *Macromolécules* **5** (1972) 253.
- [12] A. Rembaum, *J. Macromol. Sci.* **A3** (1969) 87.
- [13] *Idem, ibid.* **5** (1972) 261.
- [14] H. Sommelet et J. Ferrand, *Bull. Soc. Chim. France* **4** (1924) 446.
- [15] H. Clarke, H. Gillespie et S. Weisshaus, *J. Amer. Chem. Soc.* **55** (1933) 4571.
- [16] R. N. Icke, B. B. Wisegarver and G. A. Alles, *Organic Synthèses Vol. coll. III* (1955) 723.
- [17] G. Robert, J. Faucheu et J. J. Rosenberg, *J. Power Sources* **1** (1967/77) 359.
- [18] B. Owens, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 536.
- [19] *Idem, ibid.* **118** (1971) 144.
- [20] M. De Rossi et M. Berardelli, *ibid.* **119** (1972) 114.
- [21] T. Takahashi, *Japan Kokai* 74-61 697 (juin 1974).
- [22] M. Thackeray et J. Coetzer, *Electrochem. Acta* **21** (1976) 37.
- [23] *Idem, ibid.* **24** (1979) 495.
- [24] S. Geller (ed), 'Halogenide Solid Electrolytes' (Topics in Applied Physics), Vol. 21, Springer-Verlag, Berlin (1977) p. 41.