

Conductivité électrique totale du système iodure d'argent–diiodure de diazonia-6,9-dispiro [5.2.5.2] hexadecane. Application a l'étude d'un générateur tout solide

J. J. ROSENBERG

Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

J. ESTIENNE

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Centre de Saint-Jérôme, Université de Provence, 13397 Marseille Cedex 13, France

Received 12 December 1985; finally revised 29 September 1989

La formation du dibromure de diazonia-6,9-dispiro [5.2.5.2] hexadécane $[(\text{CH}_2)_5 > \overset{\oplus}{\text{N}} < (\text{CH}_2)_4 > \overset{\oplus}{\text{N}} < (\text{CH}_2)_5, 2\text{Br}^-]$ est obtenue par réaction entre la pipérazine $[\text{HN} < (\text{CH}_2)_4 > \text{NH}]$ et le dibromo-1,5-pentane $[\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br}]$. Le sel est iodé par permutation en milieu aqueux ou organique. Ce diiodure est associé à la l'iodure d'argent. Les concentrations de ce système varient entre 75 et 95% en équivalent d'iodure d'argent. Leur élaboration et leur contrôle sont décrits. L'étude de la conductivité électrique totale en fonction de l'inverse de la température absolue montre que l'équation restreinte d'Arrhenius est observée. Le sel double, renfermant 80% en mole de AgI, présente, à 25°C, une conductivité électrique totale de $0,01 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Cette composition est utilisée pour l'étude et l'élaboration d'un générateur miniature ayant une cathode formée à partir d'un complexe à transfert de charge phenothiazine-iodé.

6,9 Diazonia dispiro [5.2.5.2] hexadecane dibromide, $[(\text{CH}_2)_5 > \overset{\oplus}{\text{N}} < (\text{CH}_2)_4 > \overset{\oplus}{\text{N}} < (\text{CH}_2)_5, 2\text{Br}^-]$, has been obtained by reaction between piperazine $[\text{HN} < (\text{CH}_2)_4 > \text{NH}]$ and 1,5-dibromopentane $[\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br}]$. The salt was iodized in aqueous or organic solution. This diiodide was reacted with silver iodide, in concentrations ranging from 75 to 95 mol %. The synthesis is described. The total electric conductivity agrees with an Arrhenius restricted equation as a function of reciprocal absolute temperature. The double salt (80% mol AgI) has a total electric conductivity of $0.01 \text{ (ohm cm)}^{-1}$ at 25°C. A microgenerator was formed with this electrolyte and a cathode consisting of a charge transfer complex (phenothiazine-iodine).

1. Introduction

De nombreuses études de conductivité électrique totale ont porté sur les systèmes organo-minéraux formés à partir d'iodure d'argent et d'iodures(s) d'amine(s) substituée(s). Les premiers résultats sont dus à Owens [1] avec les systèmes $\text{AgI-NR}_4\text{I}$ (avec $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, etc). Ces travaux ont été poursuivis par De Rossi [2] et Thackeray [3, 4] avec les systèmes $\text{AgI-[R}_3\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{NR}_3]\text{I}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ et m variant de 1 à 6).

Des auteurs se sont intéressés aux systèmes iodure d'argent – iodures azacycliques. Owens [5] mentionne les conducteurs obtenus avec des iodures à un ammonium inscrit dans un cycle (position substituée) ou dans deux cycles (position spiro). Takahashi signale l'existence d'autres électrolytes solides: AgI-

diiodure de diméthyl-N,N'-triéthylènediammonium $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2(2\text{CH}_3\text{I})]$ [6] (deux ammoniums en position substituée inscrits dans un cycle) et AgI-iodure de N-alkylhexaméthylénetétramine $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4(\text{RI})]$ (avec $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) [6] (un ammonium en position substituée dans un cycle). On obtient de résultats du même ordre avec les systèmes AgI-diiodure de pipérazinium, AgI-diiodure de diméthyl-1,4-pipérazinium et AgI-diiodure de tétraméthyl-1,1,4,4-pipérazinium (deux ammoniums en position substituée dans un cycle) [7].

Lors d'une étude systématique de la réaction de Menshutkin (réaction entre une diamine et un dihalogène) nous avons observé que la pipérazine et le dibromo-1,5-pentane ne donnaient pas un polymère ionique mais un monomère ionique tricyclique ayant deux ammoniums en position spiro: le dibromure de

diazonia-6,9-dispiro [5.2.5.2] hexadécane [(C₁₄H₂₈N₂, Br₂) (en abrégé DDHBr₂). Ce dibromure a déjà été obtenu à partir de la pipéridine [8]. Notre méthode de synthèse est toutefois plus directe et son rendement plus élevé. Le sel est iodé par permutation en solution aqueuse. On le notera DDHI₂.

Nous présentons les résultats de l'étude de la conductivité électrique totale du système formé à partir du DDHI₂ associé à AgI. La composition la plus conductrice est utilisée comme électrolyte dans un générateur miniature.

2. Methodes experimentales

2.1. Préparation du sel organique

Les conditions opératoires de la réaction de Menschutkin ont été précisées par Rembaum et co-travailleurs [9-16]. La réaction se déroule à 25°C dans une solution diméthylformamide-méthanol (1 : 1 en volume). Les réactifs de départ sont en concentration équimolaire (c > 0,2 mole). Le principe du mode opératoire a été décrit [17]. Le rendement est égal à 77%.

2.2 Structure R.X.

L'enregistrement des données cristallographiques a été affectué sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius. La résolution structurale utilise la méthode de l'atome lourd. Les programmes de calcul sont ceux du système S.D.P. [18].

2.3. Etude de la conductivité électrique totale

Les échantillons sont préparés suivant le protocole décrit précédemment [7]. La conductivité électrique totale est déterminée par la méthode des diagrammes d'impédance complexe avec un impédancemètre Radiometer type GB11 dont la fréquence varie de 25 Hz à 100 kHz.

2.4. Nombre de transport cationique

Le nombre de transport de l'électrolyte est déterminé par la méthode de Tubandt [19] qui est une adaptation, à l'état solide, de la méthode de Hittorf. La Fig. 1 représente le montage expérimental de la manipulation. La cellule d'étude comporte trois pastilles d'élec-

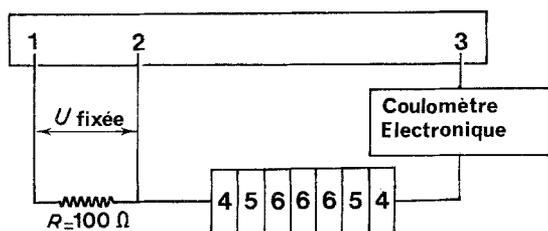


Fig. 1. Montage expérimental pour la détermination du nombre de transport ionique. (1) Electrode de travail ou contrôlée, (2) electrode de référence, (3) electrode auxiliaire, (4) plaque de platine, (5) mélange de poudres d'argent et d'électrolyte, (6) électrolyte.

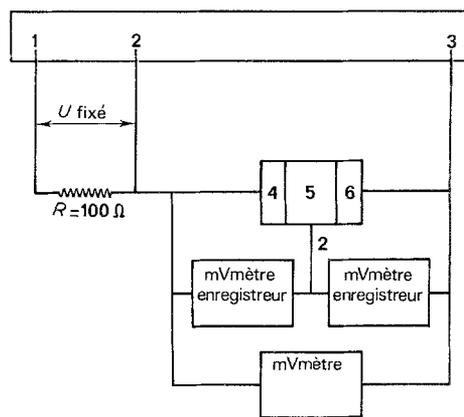


Fig. 2. Montage expérimental pour l'étude des phénomènes de polarisation d'électrodes. (1) Electrode de travail ou contrôlée, (2) electrode de référence, (3) electrode auxiliaire, (4) cathode, (5) électrolyte, (6) anode.

trolyte. Ces trois pastilles (notées 6) correspondent aux trois compartiments de la cellule de Hittorf. Elles sont accolées entre deux électrodes (portant le numéro 5) formées d'un mélange de 50% en masse de poudres d'argent et d'électrolyte. Le tout est maintenu entre deux plaques de platine (numérotées 4 sur la figure). Le nombre de transport est obtenu à partir de la mesure des pertes en masse à l'anode de la cellule d'étude et de la quantité de faradays. Cette valeur est donnée par un coulomètre électronique Tacussel IG 6N.

2.5. Etudes des polarisations

L'étude des polarisations d'électrodes du générateur est précédée de celle du choix de l'anode. Pour cette étude, nous avons utilisé un montage intentiostatique (Fig. 2). La chaîne symétrique comporte une électrode de référence (fil d'argent) en son milieu. Les polarisations anodiques et cathodiques sont étudiées avec un enregistreur à deux voies. La tension totale aux bornes de la cellule est également notée pendant toute la manipulation.

3. Resultats et discussion

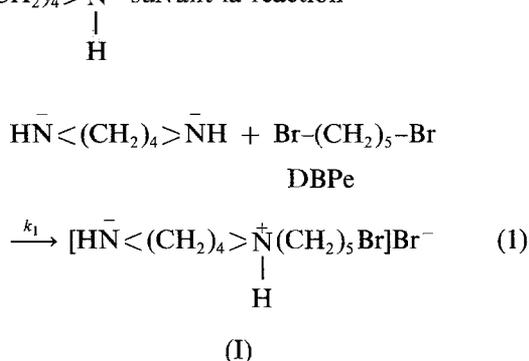
3.1. Etude du sel organique

3.1.1. Réaction de formation. La pipérazine (en abrégé P) réagit avec le dibromo-1,5-pentane (DBPe) pour donner un monomère. De nombreux auteurs [20-25] ont montré que la substitution nucléophile de l'halogénure d'alcoyle (substrat) par un agent nucléophile ayant deux fonctions amine se faisait en une phase de deux étapes. A ces deux étapes correspondent deux constantes de vitesse k_1 et k_2 . On a $k_1 > k_2$. La réaction se poursuit si le milieu est basique.

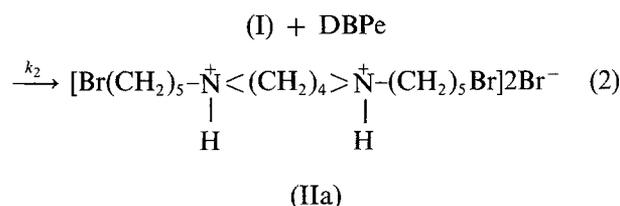
La première étape, la Réaction 1, correspond à la mise en jeu du doublet électronique de l'atome d'azote de la première fonction amine. Cet azote, hybridé en sp^3 , passe d'une forme 'pyramidale à base triangulaire' à la forme 'tétraédrique'.

La formation de cet azote quaternaire entraîne

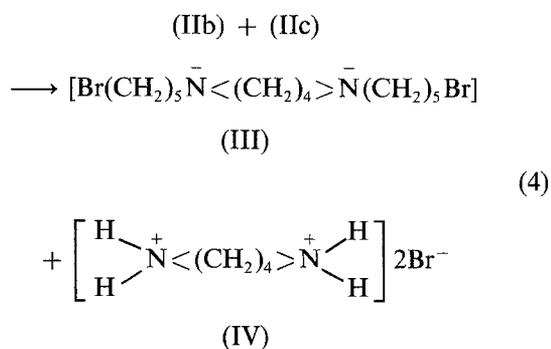
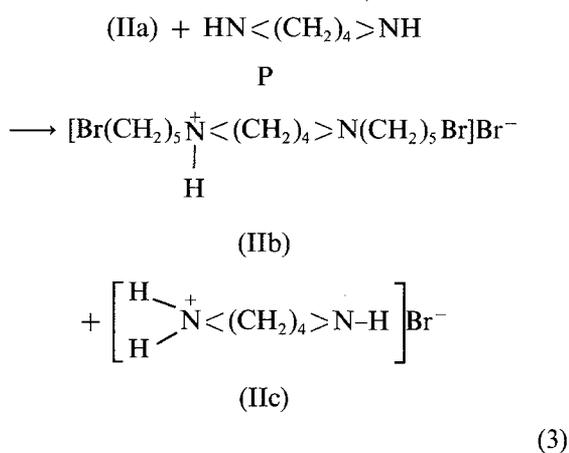
la création d'un cycle pseudo-pipéridinium $\text{N}^+(\text{CH}_2)_4$ suivant la réaction



Cette réaction se fait avec une constante de vitesse k_1 . Le second azote est hybridé à son tour au cours de la Réaction 2. Cette deuxième hybridation sp^3 provoque la formation d'un cycle pipérazinium $\text{N}^+(\text{CH}_2)_4 > \text{N}^+(\text{CH}_2)_4$. Cette attaque se fait avec une constante de vitesse k_2 .

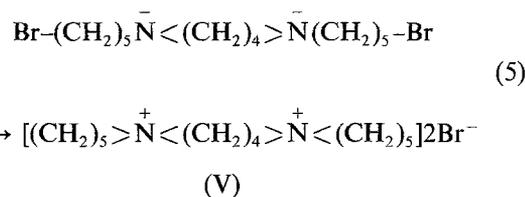


La deuxième phase correspond à une réaction en deux temps entre une base (pipérazine) et le composé intermédiaire (IIa). On a

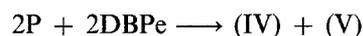


Le doublet électronique de chaque azote ternaire du cycle pipérazine de (III) étant libre, on a une liaison intramolécule entre ces azotes et les bouts de chaîne halogénoalkyl de (III); c'est la troisième phase. On

obtient le composé ionique (V) suivant la réaction



d'où la réaction globale



La précipitation de (IV) et (V) est parachevée avec de l'acétone (chute de la constante diélectrique du milieu). Le mélange de (IV) et (V) est filtré sur büchner, rincé à l'acétone, permuté puis recristallisé dans une solution eau-éthanol. Le volume cationique de (V) étant de loin le plus important c'est ce sel iodé que cristallise en premier.

3.1.2. Structure $R.X$

Nous avons montré que le diiodo de DDH cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $P2_1/n$, avec pour paramètres $a = 0,7086(12)$; $b = 1,3144(6)$ $c = 1,0012(9)$ nm; $\beta = 101,20^\circ(9)$. Il consiste en un réseau d'anions iodures dispersés entre des cations tricycliques diazonia-6,9 [5.2.5.2] hexadécane situés sur des centres de symétrie cristalline. Le cycle pipérazinium présente une conformation chaise. Les deux cycles pipéridinium adoptent une conformation chaise légèrement déformée (Fig. 3) [27].

3.2. Conductivité électrique totale

Nous avons reporté le logarithme décimal de la conductivité électrique totale en fonction de l'inverse de la température absolue (Fig. 4). On obtient des droites dans le domaine étudié en température pour des compositions variant entre 75 et 95% en équivalent de AgI. Ce système présente une conductivité électrique totale maximale de $0,01 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, à 25°C , pour la composition renfermant 80% en équivalent d'iodure d'argent. L'énergie d'activation de conduction E , pour

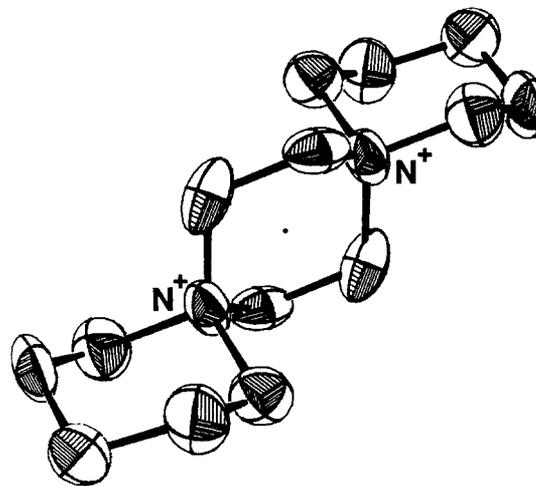


Fig. 3. Géométrie du cation tricyclique $[\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2^+]$.

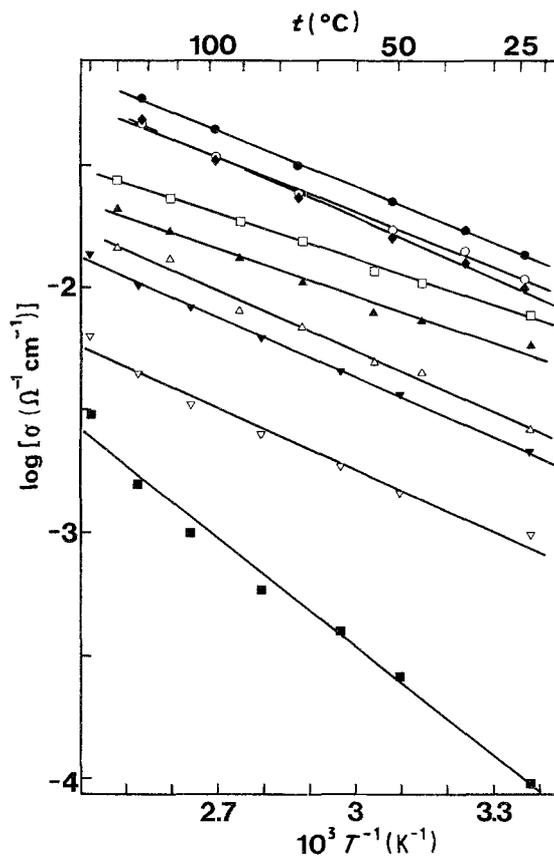


Fig. 4. Conductivité électrique totale du système DDHI₂-AgI en fonction de l'inverse de la température absolue. Equivalent AgI (%) (◆) 75 (○) 77,5 (●) 80 (□) 82,5 (▲) 85 (△) 87,5 (▼) 90 (▽) 92,5 (■) 95.

cette composition, est calculée entre $T_1 = 298$ K et $T_2 = 373$ K à partir de l'équation restreinte d'Arrhenius. On a

$$E = [RT_1 T_2 / (T_2 - T_1)] (\ln_e \sigma_2 - \ln_e \sigma_1) \quad (1)$$

avec R la constante des gaz parfaits; $\ln_e \sigma_1$ et $\ln_e \sigma_2$ qui correspondent aux températures T_1 et T_2 . E est égale à 3,53 kcal mole⁻¹ (0,153 eV). Cette valeur (inférieure à 0,26 eV) indique la formation d'un composé à structure ouverte. De plus cette composition ne présente pas de changement de pente dans tout le domaine étudié. Cette observation nous incite à penser que sa structure (ouverte ou moyenne) reste inchangée entre la température ambiante et la température maximum de travail.

Les isothermes du logarithme de la conductivité en fonction de la composition du système sont reportés sur la Fig. 5. La composition, formée de 80% en équivalent d'iodure d'argent, présente un maximum de conductivité électrique totale quelque soit la température choisie (298, 323 et 373 K).

3.3. Nombre de transport cationique

Nous avons porté sur le Tableau 1 les résultats de l'étude du nombre de transport de l'électrolyte. Nous avons fait passé une densité de courant de 0,25 mA h cm⁻² pendant 14 h à travers la cellule d'étude, ce qui correspond à une quantité de courant de 16,72 C. On observe une perte de 19 mg d'argent au

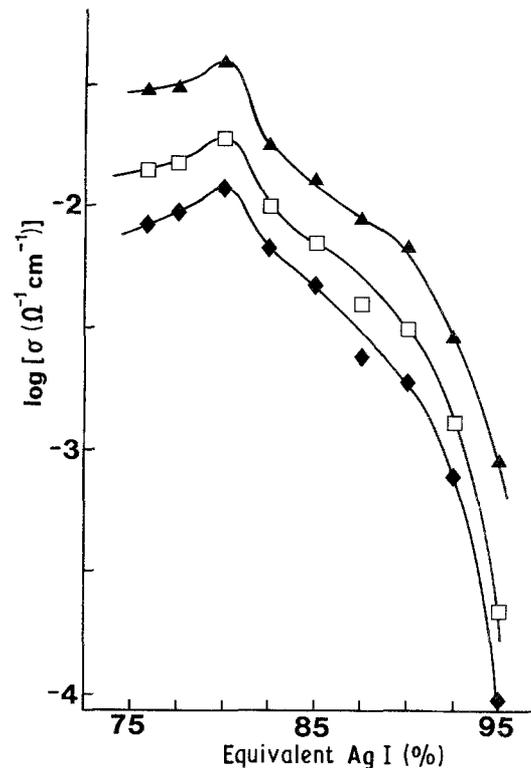


Fig. 5. Isothermes du logarithme de la conductivité électrique totale en fonction de la composition du système, DDHI₂-AgI. Température (▲) 100°C (□) 50°C (◆) 25°C.

compartiment anodique pour une valeur théorique de 18,7 mg d'argent. Le calcul donne un nombre de transport, pour l'ion argent, égal à l'unité aux erreurs expérimentales près. Nous sommes en présence d'un conducteur cationique pur.

3.4. Application à l'étude d'un générateur

Cette étude utilise comme électrolyte la composition renfermant 80% en équivalent de AgI que nous représentons symboliquement par [DDHI₂-AgI(80%)].

3.4.1. *Etude des mélanges anodiques.* Nous avons étudié le comportement de deux mélanges anodiques au contact de l'électrolyte choisi. La première de ces compositions anodiques est formée d'argent en poudre. La seconde est obtenue à partir d'un mélange

Tableau 1. Nombre de transport de l'électrolyte DDHI₂-AgI (80%)

Diamètre de la cellule (cm)	1,3
Intensité (mA)	0,33
Densité de courant (mA h cm ⁻²)	0,25
<i>Changement en masse (mg) au compartiment anodique</i>	
Poudres d'argent et d'électrolyte	- 18,0
Pastille I	- 0,1
Pastille II	- 0,1
Total	- 19,0
Nombre de coulombs passés au cours de l'expérience	16,72
Durée de l'expérience (h)	14

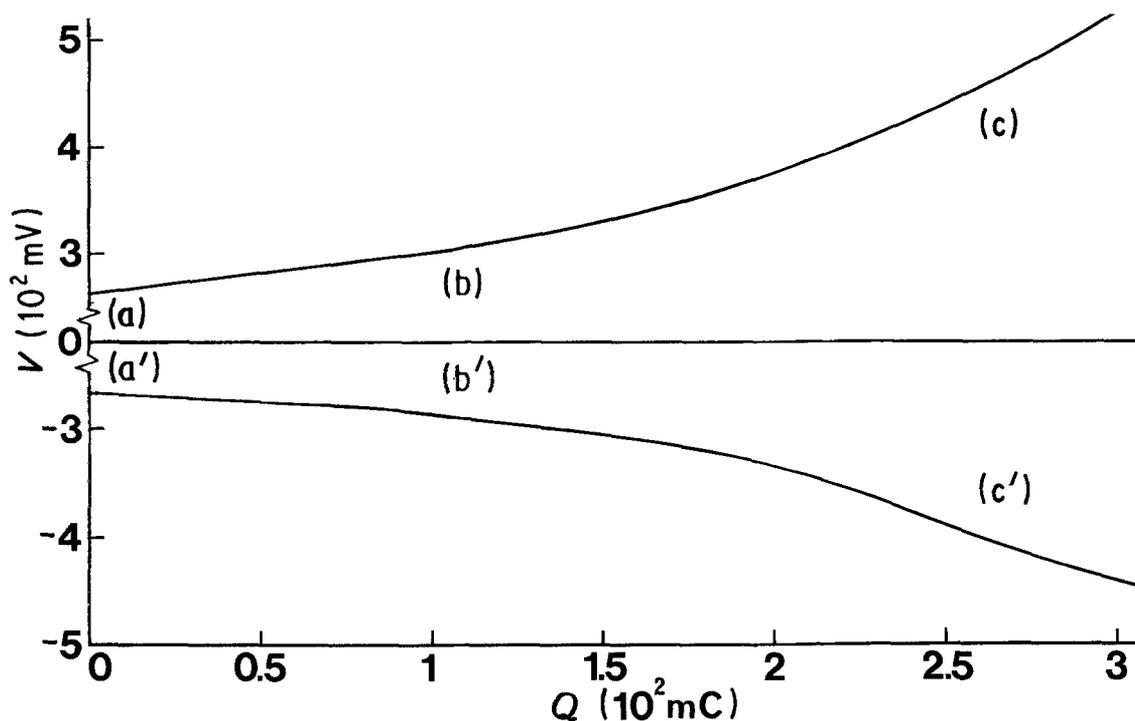


Fig. 6. Etude de la polarisation de la cellule Ag/E/Ag (courant direct). $E = 0,8\text{AgI}-0,2 [\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2^{2+}, 2\text{I}^-]$. $J = 2,235 \text{ A m}^{-2}$.

équimassique argent en poudre-électrolyte. Les électrolyses sont pratiquées en utilisant une densité constante de courant ($J = 2,235 \text{ A m}^{-2}$). Nous portons en abscisse la quantité de coulombs passée à travers la cellule d'étude. La tension s'inscrit en ordonnée.

3.4.1.1. *Etude de la cellule Ag/E/Ag.* En courant direct, l'électrolyse de cette cellule (Fig. 6) montre qu'au départ, la tension anodique croît instantanément (partie A): le courant de cette cellule est dit non-faradique. Cette tension atteint ensuite un plateau métastable (partie B) pour augmenter fortement (partie C) quand on poursuit l'électrolyse. Les parties B et C correspondent à des courants faradiques. La tension cathodique présente une allure symétrique à la tension anodique (parties A', B' et C'). L'examen des enregistrements des polarisations anodique et cathodique de la cellule de travail permet d'expliquer l'allure des courbes. Pour la polarisation anodique, l'augmentation initiale de 264 mV (partie A) est due à la charge de la capacité de la double couche. Les parties B et C représentent des processus d'électrolyse pure. Le plateau B correspond à une dégradation régulière de l'interface. La polarisation croît à raison de $0,5 \text{ mV mC}^{-1}$. La presque totalité de la charge passe pendant cette durée. Au-delà d'une polarisation de 350 mV (ce qui correspond au passage de 180 mC environ), on aborde la partie C. Ce potentiel correspond à la décharge de l'espèce active à l'électrode et au décollement de l'anode de l'électrolyte. Liang [28] avec la pile Li/LiI (dopé)/PbI₂ et Butherus [29] avec la cellule symétrique Ag/RbAg₄I₅/Ag observent un tel phénomène. Raleigh [30] conclut que le courant anodique, qui passe à travers l'interface Me/MeX (avec Me le métal et MeX un conducteur cationique), dissout le métal et crée des lacunes sur les sites en surface de l'électrode. L'étude métallographi-

que de l'interface Ag/RbAg₄I₅ [31] confirme les observations et conclusions des différents auteurs précités. Cette perte progressive de contact, à l'interface anode-électrolyte, diminue la durée de vie de cette électrode dans une cellule rechargeable.

La polarisation cathodique de la cellule provient de la formation de dendrites. Ce phénomène est généralement plus faible que celui de la polarisation anodique. Cette polarisation comprend trois étapes que l'on note A', B' et C'. A' est due à la formation de la double couche, B' et C' correspondent à une poussée dendritique (sous forme d'aiguilles). Pour B' le contact en surface entre le corps de l'électrode et l'électrolyte est maintenu; avec C' on a un décollement de la cathode; seul, subsiste un contact partiel dû aux pointes des aiguilles de métal. Les parties B' et C' sont dénommées: surtension de cristallisation [29].

Si nous inversons le courant de cette cellule (Fig. 7), nous obtenons un ensemble de courbes ayant même allure que dans le cas précédent. Le compartiment anodique est l'ancien compartiment cathodique. On a essentiellement à cette interface une consommation des dendrites formées.

Si nous faisons la comparaison de la surtension anodique en courant direct et en courant indirect, nous observons que cette polarisation est plus faible dans le deuxième cas (313 mV pour 300 mC, Fig. 7) que dans le premier cas (530 mV pour 300 mC, Fig. 6). Dans le premier cas, nous avons eu une consommation d'argent en surface (ou frontale) dans le second cas, du fait de la formation des dendrites (l'anode est l'ancienne cathode), on a une consommation spatiale (dendrites) puis frontale.

3.4.1.2. *Etude de la cellule Ag + E/E/Ag + E.* L'électrolyse de cette cellule, en courant direct, est représentée sur la Fig. 8. La croissance instantanée de

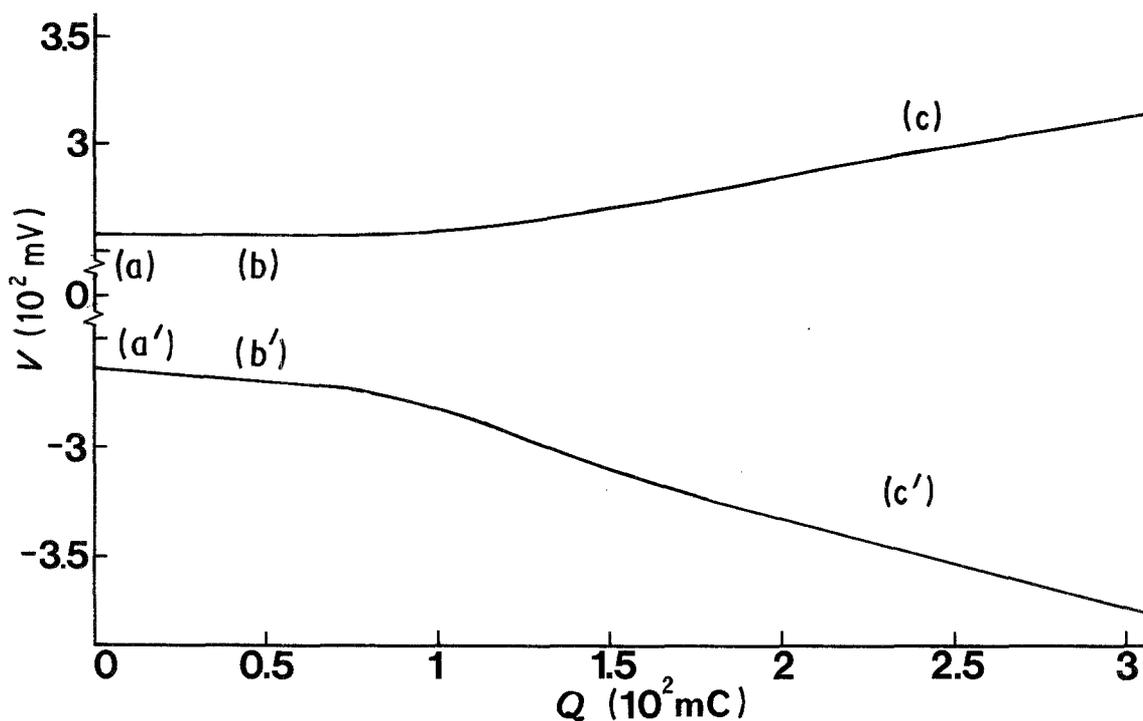
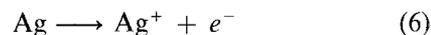


Fig. 7. Etude de la polarisation de la cellule Ag/E/Ag (courant inverse). $E = 0,8\text{AgI}-0,2 [\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2^{2+}, 2\text{I}^-]$. $J = 2,235 \text{ A m}^{-2}$.

la tension anodique (39,5 mV) (partie A) apparaît lors de la fermeture du circuit: c'est la polarisation dite de contact due au contact intergranulaire des poudres d'argent et d'électrolyte. Elle peut être interprétée comme étant la charge de la capacité de la double couche. A cette tension est associé un courant non-faradique. Durant tout le reste de l'électrolyse (partie B) la tension augmente de manière linéaire, faiblement, à raison de $0,057 \text{ mV mC}^{-1}$. Cette partie de la courbe est une polarisation purement anodique. On a consommation des atomes d'argent à l'anode suivant

la réaction



La partie B correspond à un courant faradique.

La polarisation cathodique donne une courbe de même allure que la polarisation anodique (en valeur absolue): nous avons un chargement de la capacité de la double couche (partie A') qui est égale à $-39,5 \text{ mV}$ puis une croissance de la tension cathodique. Cette deuxième phase correspond au dépôt d'argent à la cathode qui se fait à raison de $0,025 \text{ mV mC}^{-1}$.

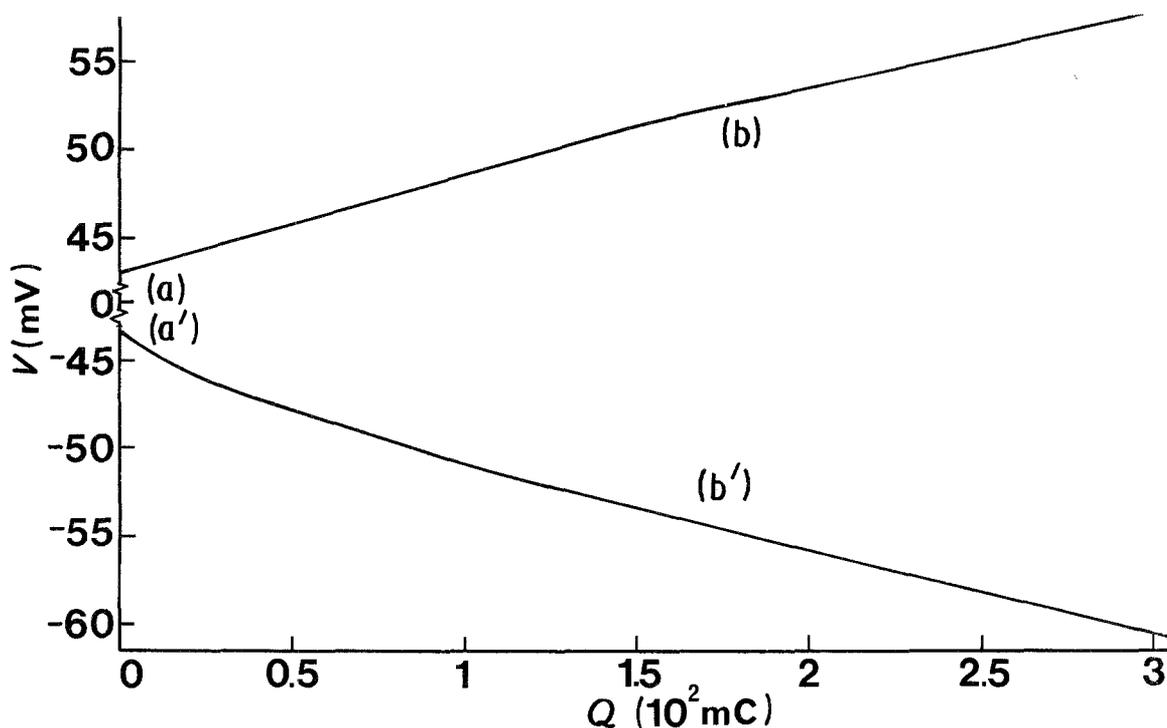


Fig. 8. Etude de la polarisation de la cellule Ag+E/E/Ag+E (courant direct). $E = 0,8\text{AgI}-0,2 [\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2^{2+}, 2\text{I}^-]$. $J = 2,235 \text{ A m}^{-2}$.

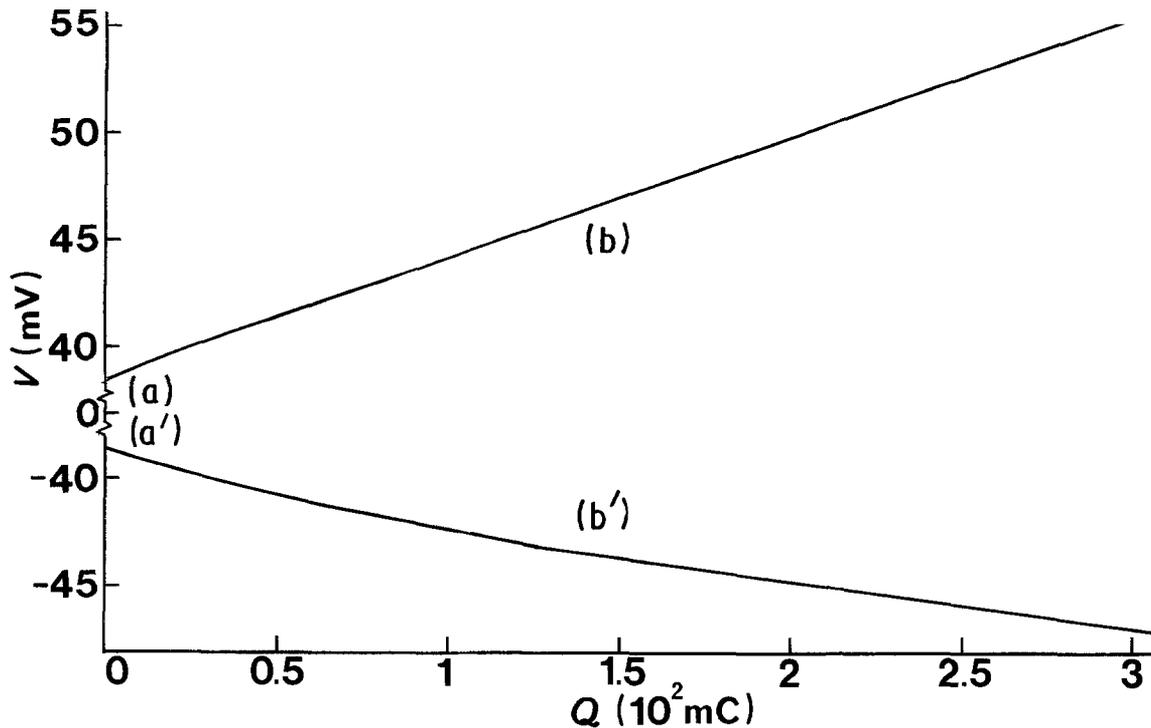


Fig. 9. Etude de la polarisation de la cellule $\text{Ag} + \text{E}/\text{E}/\text{Ag} + \text{E}$ (courant inverse). $E = 0,8\text{AgI}-0,2 [\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2^{2+}, 2\text{I}^-]$. $J = 2,235 \text{ A m}^{-2}$.

Comme dans le cas de l'étude de la première cellule, nous observons que la polarisation cathodique est moins pénalisante que la polarisation anodique.

Si on inverse le courant de la cellule (Fig. 9) on note, pour chaque électrode, deux phases:

A et B pour l'anode (anciennement la cathode)

A' et B' pour la cathode (anciennement l'anode).

A l'anode, nous avons une polarisation de contact de 43 mV (A) puis une croissance régulière de la tension à raison de $0,050 \text{ mV mC}^{-1}$. Les microdendrites (obtenues à la cathode lors de l'électrolyse en courant direct) augmentent la surface de contact argent-électrolyte. Leur présence explique cette polarisation plus faible en inversion qu'en courant direct.

A la cathode après une polarisation de contact de

$-43,5 \text{ mV}$, on obtient une augmentation régulière de la tension (en valeur absolue) de $0,055 \text{ mV mC}^{-1}$. La polarisation cathodique en courant inverse est supérieure à celle en courant direct. Elle reste toutefois très inférieure à celle obtenue avec l'électrode en poudre d'argent pur.

3.4.1.3. *Comparaison et choix.* Nous avons porté sur le Tableau 2 les détails des polarisations obtenues dans chacune des cellules étudiées. Nous observons en particulier que la polarisation des électrodes se fait en trois temps pour l'électrode utilisant la poudre d'argent et en deux temps pour celle formée à partir de poudre d'argent et d'électrolyte. Les deux premières phases sont communes aux deux électrodes: la formation de la capacité de la double couche suivie d'une polarisation due à l'électrolyse proprement dite.

Tableau 2. Polarisation d'électrode des cellules $\text{Ag}/\text{E}/\text{Ag}$ et $\text{Ag} + \text{E}/\text{E}/\text{Ag} + \text{E}$. A et A' = polarisation de contact, B et B' = polarisation due à l'électrolyse, C et C' = polarisation due à la séparation de l'interface électrode-électrolyte

Cellule	Anodique	Cathodique	Electrolyse à courant
Ag/E/Ag	A = 264 mV B = $0,5 \text{ mV mC}^{-1}$ C = $1,36 \text{ mV mC}^{-1}$ B + C = $0,853 \text{ mV mC}^{-1}$	A' = -270 mV B' = $-0,314 \text{ mV mC}^{-1}$ C' = -1 mV mC^{-1} B' + C' = $-0,6 \text{ mV mC}^{-1}$	direct
	A = 258 mV B = $0,05 \text{ mV mC}^{-1}$ C = $0,28 \text{ mV mC}^{-1}$ B + C = $0,2 \text{ mV mC}^{-1}$	A' = -265 mV B' = $-0,01 \text{ mV mC}^{-1}$ C' = $-0,5 \text{ mV mC}^{-1}$ B' + C' = $-0,38 \text{ mV mC}^{-1}$	indirect
Ag + E/E/Ag + E	A = 39,5 mV B = $0,056 \text{ mV mC}^{-1}$	A' = -39,5 mV B' = $-0,027 \text{ mV mC}^{-1}$	direct
	A = 4 mV B = $0,05 \text{ mV mC}^{-1}$	A' = -43,5 mV B' = $-0,055 \text{ mV mC}^{-1}$	indirect

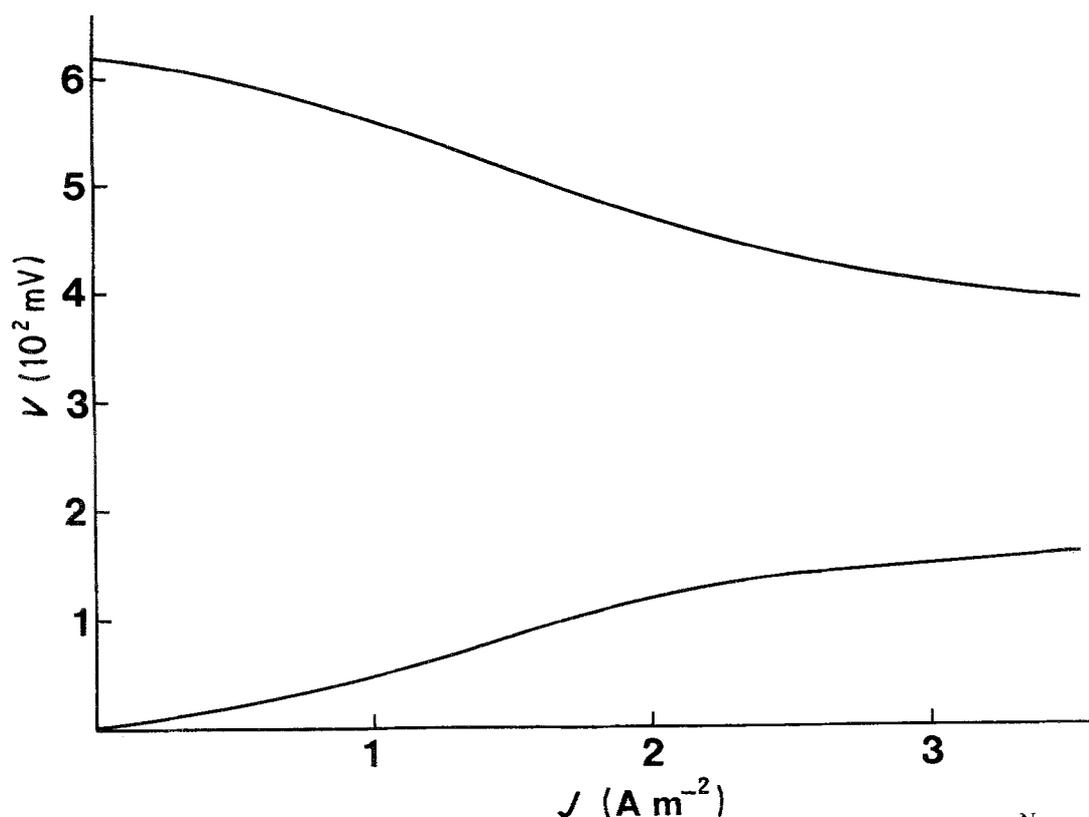


Fig. 10. Courbes de polarisation du générateur $\text{Ag} + \text{E}/\text{E}/\text{Ph}-\text{I}_2 + \text{E}$. $\text{E} = 0,8\text{AgI}-0,2 [\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2^{2+}, 2\text{I}^-]$. $\text{Ph} =$ 

Le potentiel correspondant au décollement (troisième phase) n'apparaît pas pour le mélange Ag-électrolyte. On notera que toutes les polarisations sont abaissées de près de 90% dans le cas du mélange argent + électrolyte par rapport à la poudre d'argent. C'est le

mélange argent + électrolyte qui sera l'anode du générateur étudié.

3.4.2. *Courbe de polarisation de générateur.* Nous avons utilisé le générateur $\text{Ag} + \text{E}/\text{E}/\text{Ph}-\text{I}_2 + \text{E}$ avec

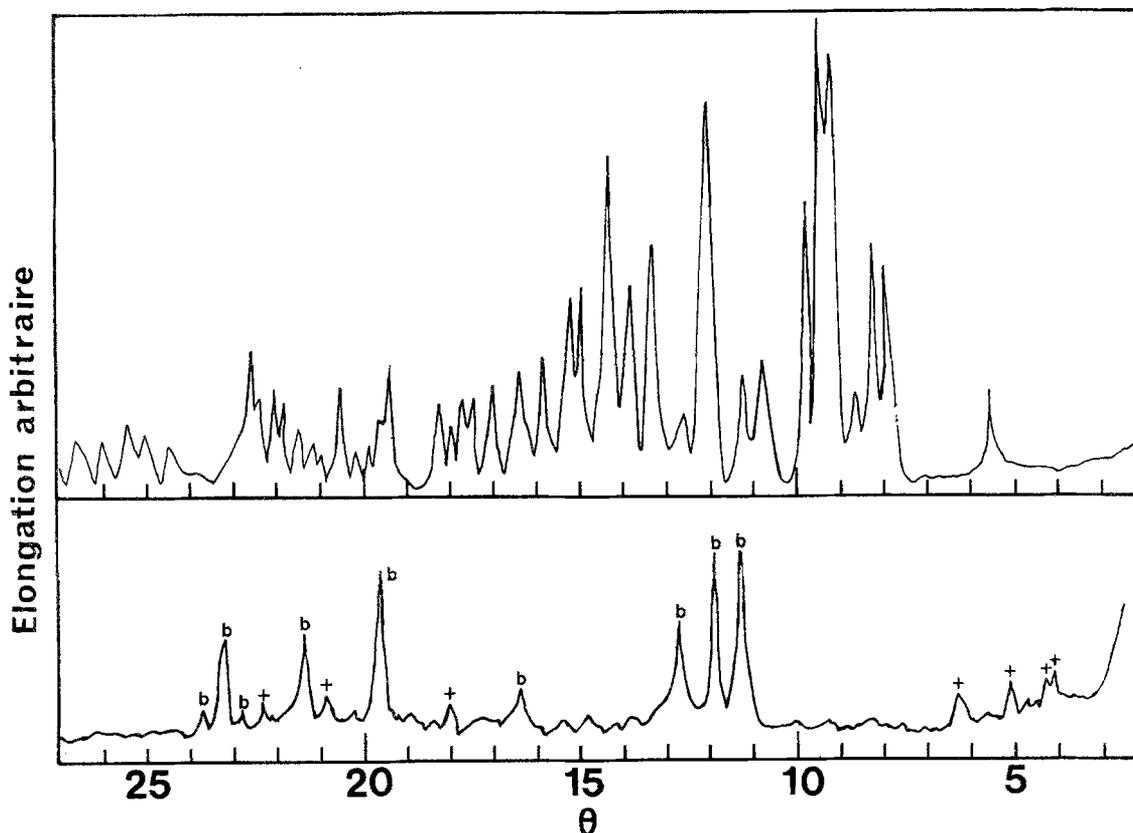
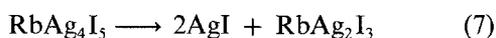


Fig. 11. Spectres R.X. de AgI bêta, du DDHI_2 et d'un nouveau composé. $\text{DDHI}_2 = [\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2^{2+}, 2\text{I}^-]$, (+) = $[(\text{DDHI}_2)_{(1-x)} - (\text{AgI})_x]$ et (b) = AgI- β .

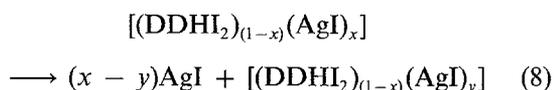
Tableau 3. Spectres RX du DDHI₂, AgI bêta et du composé nouveau [(DDHI₂)_(1-x)-(AgI)_y]

(a) DDHI ₂														
d (nm)	0,789	0,582	0,553	0,492	0,482	0,457	0,415	0,396	0,370	0,336	0,323	0,314	0,298	0,294
θ	5,6	7,6	8	9	9,2	9,7	10,7	11,2	12	13,25	13,8	14,2	15	15,2
I/I ₁	26	45	51	90	100	58	32	29	74	51	43	67	43	43
(b) AgI bêta														
d (nm)			0,375			0,230				0,398				0,196
(c) [(DDHI ₂) _(1-x) -(AgI) _y]														
d (nm)		1,077		1,027		0,866		0,713		0,249				0,216
θ		4,1		4,3		5,1		6,2		18				20,9
I/I ₁		40		38		36		30		32				28

Ph-I₂ = un complexe à transfert de charge formé de phénothiazine et d'iode, E = l'électrolyte [DDHI₂-AgI(80%)]. Nous observons que la polarisation cathodique augmente plus fortement que la polarisation anodique quand la densité de courant croît (Fig. 10). Ce phénomène est dû essentiellement à la formation d'iodure d'argent à l'interface électrolyte-cathode. Ce sel est moins conducteur que l'électrolyte étudié. De plus la cellule étudiée présente un comportement plus faible que ceux observés avec d'autres générateurs qui utilisent les électrodes habituelles (Ag + E et Ph-I₂+ E) [32-33]. L'examen aux rayons X de l'électrolyte [DDHI₂-AgI(80%)], utilisé dans ce travail, fait apparaître des raies correspondant à la présence de AgI bêta et d'un composé nouveau (Fig. 11) différent de l'électrolyte utilisé. De plus ces raies ne correspondent pas au sel organique de départ: le DDHI₂. Nous pensons que l'électrolyte subit une dégradation thermodynamique du même type que celle observée avec RbAg₄I₅ [34] tel que



Dans notre cas, nous aurons



avec $x > y$. L'électrolyte DDHI₂-AgI (80%) aurait pour formule générale [(DDHI₂)_(1-x)(AgI)_x]. Il se décomposerait en un composé faiblement conducteur (AgI) et un composé non conducteur [(DDHI₂)_(1-x)(AgI)_y] dont les raies caractéristiques sont portées sur le Tableau 3. A titre de comparaison sont mentionnées celles de AgI bêta et celles de DDHI₂.

4. Conclusion

Le présent travail nous a permis de montrer qu'un diiodure de type diazonia dispiro comme le diiodure de diazonia-6,9-dispiro [5.2.5.2] hexadécane peut être obtenu directement par cyclisation intramoléculaire à partir d'un dihalogénure alpha oméga pentane et de la pipérazine. Si ce sel est associé à 80% en mole d'iodure d'argent, on obtient un composé conducteur. L'électrolyte obtenu reste cependant instable comme le font apparaître les études électrochimiques et RX.

Remerciements

Nous remercions le Professeur Guy Robert, Directeur du Laboratoire d'Electrochimie des Solides à la Faculté des Sciences et des Techniques de Besançon, le Professeur Hubert Bodot, Directeur de Laboratoire de Chimie Organique Structurale de l'Université de Provence, pour les moyens mis à notre disposition et l'intérêt porté à ce travail, Michel Armand, Directeur de Recherches au CNRS pour les fructueuses discussions et le referee pour les suggestions.

References

- [1] B. Owens, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 1536.
- [2] M. de Rossi, M. Berardelli, C. Biondi, G. Fonseca et M. Giomini, *ibid.* **119** (1972) 114.
- [3] M. Thackeray et J. Coetzer, *Electrochim. Acta* **21** (1976) 37.
- [4] *Idem*, *ibid.* **24** (1979) 495.
- [5] B. Owens, J. Christie et J. Tiedeman, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 1144.
- [6] T. Takahashi, Japan Kokai 74-61697 (juin 1974) Chemical Abstracts number 81 - 180369.
- [7] G. Robert, J. Faucheu et J. J. Rosenberg, *J. Power Sources* **1** (1976/77) 359.
- [8] F. Blicke et E. Hotelling, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 2422.
- [9] A. Rembaum, W. Baumgartner et H. Eisenberg, *J. Polym. Sci.* **B6** (1968) 159.
- [10] H. Noguchi et A. Rembaum, *Polym. Prepr.* **10** (1969) 718. 158th National Meeting, American Chemical Society (New York) Div.
- [11] A. Rembaum, *J. Macromol. Sci.* **A3** (1969) 87.
- [12] H. Noguchi et A. Rembaum, *J. Polym. Sci.* **B7** (1969) 383.
- [13] A. Rembaum, H. Rile et R. Somoano, *J. Polym. Sci.* **B8** (1970) 457.
- [14] D. Casson et A. Rembaum, *Macromolecules* **5** (1972) 75.
- [15] A. Rembaum et H. Noguchi, *ibid.* **5** (1972) 253.
- [16] *Idem*, *ibid.* **5** (1972) 261.
- [17] J. J. Rosenberg, A. Benchettarra et A. Nouacer, *Electrochim. Acta* **31** (1986) 2, 155.
- [18] B. Frentz, 'The Enraf-Nonius CAD-4 SDP. A real time system for concurrent X-ray data collection and crystal structure determination in crystallography' Enraf-Nonius, Delft (1978).
- [19] C. Tubandt, 'Handbuch der Experimentalphysik' Vol. 12, (1932) p. 383.
- [20] K. Akagi, S. Oae et M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 3118.
- [21] L. Chow et R. Fuoss, *ibid.* **80** (1958) 1095.
- [22] K. Murai et C. Kimura, *Kogyo Kagaku Zasshi* **74** (1971) 1842.
- [23] *Idem*, *Chem. Lett.* **4** (1972) 347.
- [24] *Idem*, *Nippon Kagaku Kaishi* (1972) 2096.
- [25] H. Noguchi et Y. Uchida, *J. Polym. Sci.* **B15** (1977) 31.
- [26] T. Tsuruta, K. Kataoka, N. Ohki et N. Donkai, *Makromol. Chem.* **180** (1979) 65.
- [27] J. Estienne, P. Pierrot, A. Baldy, J. J. Rosenberg et G. Robert, *Acta Cryst.* **C40** (1984) 1478.

-
- [28] C. Liang, in Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Conference (1971) p. 673.
- [29] D. Butherus, Electrochemical Society Meeting (Houston) Abstract 177 (mai 1972) p. 451.
- [30] D. Raleigh, *Progress Solid State Chem.* **3** (1967) 83.
- [31] B. Scrosati, *J. Applied Chem. Biotechnol.* **21** (1971) 223.
- [32] B. Scrosati et A. Butherus, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 128.
- [33] B. Scrosati, M. Torrioni et A. Butherus, in Proceedings of the 8th International Powder Sources Symposium (1972) p. 453.
- [34] L. Topol et B. Owens, *J. Phys. Chem.* **72** (1968) 2106.