

2m11.2614.2

Université de Montréal

La micro-séparation de phase dans les électrolytes à base de polyoxypropylène

Par

Marc Bégin

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Maître ès science (M. Sc.)

en chimie

mars, 1998

© Marc Bégin, 1998



QD

3

US4

1998

0.017



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

" La micro-séparation de phase dans les électrolytes à base de
polyoxypropylène "

présenté par:

Marc Bégin

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

	Julian Zhu	président-rapporteur
président-rapporteur:	Jacques Prud'homme	directeur de recherche
	Michel Armand	membre du jury

directeur de recherche: prof. Jacques Prud'homme

membres du jury:

Mémoire accepté le:

06.07.1998

SOMMAIRE

Ce travail porte sur la micro-séparation de phase dans les électrolytes caoutchoutiques à base de polyoxypropylène (POP) atactique, un polyéther non cristallisable capable de dissoudre des sels métalliques. Ce phénomène, qui intervient en deçà d'une certaine teneur en sel en régime concentré, n'est pas observé pour le polyoxyéthylène (POE), un polyéther cristallisable qui a un pouvoir solvatant plus grand que celui du POP à l'état fondu. La séparation de phase dans le POP se traduit par un dédoublement de T_g (température de transition vitreuse), l'une des transitions étant comparable à celle du POP pur et l'autre, plus élevée, correspondant à une phase riche en sel. Cette séparation est microscopique car les mélanges donnant un dédoublement de T_g sont généralement limpides quelle que soit leur composition. Ce phénomène n'a été rapporté que très récemment, alors que plusieurs chercheurs avaient déjà utilisé des POP de faible masse molaire (4×10^3) dans diverses études visant à mieux comprendre le mécanisme de conduction ionique dans les polyéthers. Il va de soit que les résultats de ces études étaient hautement problématiques.

Nous avons poursuivi l'étude de ce phénomène sur deux plans distincts, celui de la masse molaire du POP et celui de la nature des cations métalliques. Des études calorimétriques portant sur trois sels alcalins, NaClO_4 , NaCF_3SO_3 et $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI), montrent que le pouvoir solvatant d'un POP de haute masse molaire (2×10^5) est encore plus faible que celui du POP de masse molaire

4×10^3 examiné antérieurement. Les microdomaines formés sont plus riches en sel et leur taille plus grande, produisant ainsi une perturbation encore plus marquée de la conductivité. Ce pouvoir solvatant plus faible résulte probablement de la concentration moins grande en groupements OH terminaux. Une étude parallèle effectuée avec des POE montre toutefois que ces groupements OH ont un effet marginal sur la conductivité en régime homogène.

Cette étude, de même que celle de deux sels de zinc, $Zn(TFSI)_2$ et $ZnBr_2$, dans un POP de masse molaire 4×10^3 , indique que la concentration et la taille des microdomaines sont également régies par la densité de charge des ions. Toutes ces observations confirment que la micro-séparation de phase dépend du rapport de force entre les interactions cation-polymère, qui favorisent une dispersion homogène des ions, et les interactions ion-ion à longue distance, qui s'opposent à une telle dispersion. Quelle que soit la nature des ions ou la masse molaire du polymère, le POE est exempt de cette complication. Il constitue donc un meilleur choix que le POP pour effectuer des études de base sur la conduction ionique dans les polyéthers.

TABLES DES MATIÈRES

	page
SOMMAIRE.	iii
TABLE DES HORS-TEXTES	
LISTE DES TABLEAUX.	vii
LISTE DES FIGURES.	x
GLOSSAIRE.	xiv
REMERCIEMENTS.	xv
INTRODUCTION.	1
CHAPITRE 1: Systèmes POP-NaClO ₄ , POP-NaCF ₃ SO ₃ et POP-LiTFSI	
1.1 Propriétés thermiques.	12
1.2 Conductivité.	25
CHAPITRE 2: Systèmes POP-Zn(TFSI) ₂ et POP-ZnBr ₂	
2.1 Les systèmes de référence à base de POE.	35
2.2 Les systèmes à base de POP.	47

page

CONCLUSION. 60

ANNEXE A

Partie expérimentale

A.1 Les polymères et les sels. 63

A.2 Les mélanges polymère-sel. 64

A.3 Calorimétrie DSC. 65

A.4 Conductimétrie. 65

ANNEXE B

Données conductimétriques et thermiques. 68

BIBLIOGRAPHIE. 81

TABLE DES HORS-TEXTES**LISTE DES TABLEAUX**

	page
Tableau 1: Données de conductivité et T_g des mélanges POP- NaClO_4 préparés avec un POP de masse molaire 2×10^5	68
Tableau 2: Données de conductivité et T_g des mélanges POE- NaClO_4 préparés avec un POE de masse molaire 4×10^6	69
Tableau 3: Données de conductivité et T_g des mélanges POP- NaClO_4 préparés avec un POP de masse molaire 4×10^3	70
Tableau 4: Données de conductivité et T_g des mélanges POE- NaClO_4 préparés avec un POE de masse molaire 4×10^3	71

Tableau 5: Données de conductivité et T_g des mélanges POP- NaCF_3SO_3 préparés avec un POP de masse molaire 2×10^5	72
Tableau 6: Données de conductivité et T_g des mélanges POE- NaCF_3SO_3 préparés avec un POE de masse molaire 4×10^6	73
Tableau 7: Données de conductivité et T_g des mélanges POP-LiTFSI préparés avec un POP de masse molaire 2×10^5	74
Tableau 8: Données de conductivité et T_g des mélanges POE-LiTFSI préparés avec un POE de masse molaire 4×10^6	75
Tableau 9: Données de conductivité et T_g des mélanges POE- $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ préparés avec un POE de masse molaire 4×10^3	76

Tableau 10: Données de conductivité et T_g des mélanges

POE-ZnBr₂ préparés avec un POE de masse

Molaire 4×10^3 78

Tableau 11: Données de conductivités et T_g des mélanges

POP-ZnBr₂ préparés avec un POP de masse

molaire 4×10^3 79

LISTE DES FIGURES

	page
<p>Figure 1: Courbes de DSC montrant le dédoublement de T_g observé pour certains mélanges du système POP-NaClO_4 préparés avec un POP de haute masse molaire.</p>	13
<p>Figure 2: Courbes de DSC illustrant l'effet de la masse molaire sur le dédoublement de T_g caractéristique des compositions $\text{OP/Na} = 16$ et 20 du système POP-NaClO_4.</p>	14
<p>Figure 3: Diagrammes de T_g en fonction de la fraction molaire en sel pour les systèmes POP-NaClO_4 et POE-NaClO_4 de faible et haute masse molaire.</p>	16
<p>Figure 4: Courbes de DSC illustrant l'effet de la masse molaire sur le dédoublement de T_g caractéristique des compositions $\text{OP/Na} = 16$ et 20 du système POP-NaCF_3SO_3.</p>	23

Figure 5: Courbes de DSC illustrant l'effet de la masse molaire sur le dédoublement de T_g caractéristique des compositions $OP/Li = 16$ et 20 du système POP-LiTFSI.	24
Figure 6: Effet de la masse molaire sur les isothermes de conductivité (à $60\text{ }^\circ\text{C}$) des systèmes POP- NaClO_4 et POE- NaClO_4	27
Figure 7: Effet de la masse molaire sur le rapport des conductivités de NaClO_4 dans le POP et le POE à $60\text{ }^\circ\text{C}$	29
Figure 8: Effet de la masse molaire sur le rapport des conductivité de NaCF_3SO_3 (et LiTFSI) dans le POP et le POE à $60\text{ }^\circ\text{C}$	30
Figure 9: Effet de la masse molaire sur la conductivité réduite de NaClO_4 dans le POP et le POE à $T = T_g + 110\text{ }^\circ\text{C}$	33

Figure 10: Diagramme d'état du système POE-Zn(TFSI) ₂	36
Figure 11: Diagramme calorimétrique relatif aux équilibres liquide-solide observés pour le système POE-Zn(TFSI) ₂	37
Figure 12: Diagrammes de T _g en fonction de la fraction molaire en sel pour les systèmes POE-Zn(TFSI) ₂ et POE-ZnBr ₂ comparés aux systèmes POE-LiTFSI et P(OM/PEG ₂₀₀)-LiBr.	41
Figure 13: Isothermes de conductivité (à 60 °C) des quatre systèmes POE-sel décrits sur la figure 12.	44
Figure 14: Conductivité réduite (à T = T _g + 110 °C) des quatre systèmes POE-sel décrits sur la figure 12.	45
Figure 15: Courbes de DSC montrant le dédoublement de T _g observé pour certains mélanges du système POP-Zn(TFSI) ₂	48

- Figure 16: Diagramme de T_g du système POP-Zn(TFSI)₂
comparé à celui du système POE-Zn(TFSI)₂. 50
- Figure 17: Courbes de DSC montrant l'absence de
dédoublément de T_g pour les mélanges du
système POP-ZnBr₂. 52
- Figure 18: Courbes de DSC illustrant l'effet de la masse
molaire sur les courbes de DSC caractéristiques
des compositions OP/Zn = 14, 16 et 20 du
système POP-ZnBr₂. 53
- Figure 19: Diagramme de T_g du système POP-ZnBr₂ comparé
à celui du système POE-ZnBr₂. 54
- Figure 20: Conductivité réduite (à $T = T_g + 110$ °C) du système
POP-ZnBr₂ comparée à celle du système POE-ZnBr₂. 56

GLOSSAIRE

k : constante de la cellule à conductivité

L : distance entre les électrodes

M_{GPC} : masse molaire moyenne déterminée au pic du chromatogramme en GPC.

M_n et M_w : masses molaires moyennes en nombre et en poids

M_w/M_n : indice de polymolécularité

O : groupement éther

OE et OP : motifs de répétition du POE et POP

OM : motif oxyméthylène

POE : polyoxyéthylène

POP : polyoxypropylène

S : surface des électrodes

TFSI : anion trifluorométhanesulfonimidure, $(CF_3SO_2)_2N^-$

T_f : température de fusion

T_g : température de transition vitreuse

T_o : température de transition vitreuse idéale

W_{sel} : fraction massique en sel

x_{sel} : fraction molaire en sel

σ : conductivité

σ_R : conductivité réduite à une valeur de $(T - T_g)$ donnée

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au département de chimie de l'Université de Montréal dont je tiens à remercier la direction pour avoir accepté ma candidature au programme de maîtrise.

Je remercie le Professeur Jacques Prud'homme, mon directeur de recherche, pour ses nombreux conseils et son soutien financier.

Je remercie également mes collègues Christian Labrèche et Frédéric Lemaître-Auger pour leur grande disponibilité et leur esprit d'équipe.

Enfin, je tiens à remercier les membres de ma famille à qui je dédie ce travail.

INTRODUCTION

Depuis une vingtaine d'années, on observe un nombre grandissant d'études fondamentales portant sur les électrolytes caoutchoutiques constitués d'un sel métallique dissous dans un polyéther. On s'intéresse à ces matériaux parce qu'ils constituent une nouvelle classe de conducteurs ioniques alliant les propriétés d'un milieu aprotique liquide à l'échelle moléculaire à celles d'un solide souple à l'échelle macroscopique. Leur conduction ionique a été découverte par Wright⁽¹⁾ en 1975. Quelques années plus tard, en 1979, le groupe d'Armand⁽²⁾ proposait de les utiliser sous la forme de films minces comme séparateurs d'électrodes dans des batteries rechargeables au lithium. De tels films étant transparents et adhésifs, ils ont vite connu d'autres applications dans divers dispositifs électrochimiques, notamment comme séparateurs d'électrodes dans des fenêtres électrochromes^(3,4).

Parmi les polyéthers, ceux dont le motif de répétition est constitué de la séquence C-C-O analogue à celle des éthers couronne ont la propriété de dissoudre un grand nombre de sels métalliques. Dès 1966, Moacanin et Cuddihy⁽⁵⁾ montraient que le polyoxypropylène (POP) atactique, un polyéther non cristallisable de structure $(-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$, pouvait dissoudre jusqu'à 20% en poids de LiClO_4 . Quelques années auparavant, en 1964, Blumberg *et al.*⁽⁶⁾ avaient établi la structure cristalline d'un complexe entre HgCl_2 et le polyoxyéthylène (POE), un polyéther cristallisable de structure $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$. Ce complexe, de stoechiométrie 4/1 (rapport OE/sel), comportait 61% en poids de sel. Dans son

travail de 1979, le groupe d'Armand notait que le pouvoir solvatant du POE est supérieur à celui du POP. Par exemple, à 90 °C KSCN est deux fois plus soluble dans le POE que dans le POP^(7,8). Dès lors, divers copolymères et réticulats comportant une fraction importante d'unités OE, tout en étant peu ou pas cristallisables, ont été choisis de préférence au POP et au POE pour les applications électrochimiques^(3,4).

De tels copolymères et réticulats sont difficiles à reproduire d'un laboratoire à un autre. Ils se prêtent donc mal à des études fondamentales visant à mieux comprendre la structure ionique et le mécanisme de conduction dans les électrolytes caoutchoutiques à base de polyéther. Pour effectuer ce type d'études, certains auteurs ont choisi le POP, alors que d'autres ont choisi le POE en prenant garde de travailler dans la plage de température et de composition où les mélanges avec ce polymère sont tout amorphes (fondus ou surfondus). Plusieurs travaux ont été effectués avec des POP et des POE commerciaux de masse molaire 4×10^3 . Les mélanges polymère-sel préparés avec ce type de polymère sont plus malléables que ceux préparés avec le POP et le POE de haute masse molaire ($M > 1 \times 10^5$). Leur mise en forme dans diverses cellules de mesure à géométrie fixe et bien définie, comme des cellules à conductivité et à spectroscopie IR et Raman, est plus aisée. Cette plus grande malléabilité, qui se traduit par un écoulement libre sous l'effet d'un simple chauffage à des température modérées (70-120 °C), est essentiellement due au faible degré d'enchevêtrement des chaînes dans ces polyéthers de faible masse molaire. Pour le POE, dont les mélanges sont

crystallisables, cette dernière caractéristique est également favorable à la cristallisation maximale en deçà d'une certaine température, ce qui est un atout pour la construction des diagrammes d'état et la caractérisation des solvates cristallins associés à certains sels métalliques. Par exemple, le diagramme d'état du système POE-LiClO₄ montre la formation de quatre solvates cristallins de stoechiométrie 6/1, 3/1, 2/1 et 1/1 (rapport OE/sel) donnant lieu à divers équilibres liquide-solide selon la température et la teneur en sel⁽⁹⁾.

A priori, le POP commercial, un polymère atactique ne formant aucun solvate cristallin avec les sels métalliques, devrait constituer un meilleur choix que le POE pour examiner les propriétés relatives à l'état caoutchoutique homogène. Toutefois, si l'on considère certaines caractéristiques physiques du système POP-LiClO₄ rapportées il y a plus de trente ans par Moacanin et Cuddihy⁽⁵⁾, ce n'est apparemment pas le cas. En effet, cette étude, effectuée par spectroscopie thermomécanique avec un POP de haute masse molaire, montre qu'il y a une micro-séparation de phase en deçà d'une certaine concentration (OP/sel = 10) en régime concentré. Ce phénomène est mis en évidence par l'apparition d'un second pic de relaxation correspondant au POP pur, dont l'amplitude augmente avec la dilution. Parallèlement, le pic de relaxation associé au polymère complexé par le sel se déplace vers celui du polymère non complexé et s'atténue progressivement pour disparaître en deçà de la composition OP/sel = 70 en régime plus dilué. Jusqu'à très récemment, cette caractéristique du système POP-LiClO₄, bien que

citée dans l'ouvrage "Ion-Containing Polymers" d'Eisenberg et King⁽¹⁰⁾, a échappé aux chercheurs travaillant dans le domaine des électrolytes polymère.

Parmi les travaux de base effectués avec un POP de masse molaire 4×10^3 , il faut citer l'étude de Schantz et Torell⁽¹¹⁻¹³⁾ portant sur les systèmes POP-LiClO₄ et POP-NaCF₃SO₃. Selon ces auteurs, l'intensité relative de deux bandes Raman assignées à la vibration symétrique des ions ClO₄⁻ et CF₃SO₃⁻ permet de caractériser la population des anions libres et des paires d'ions dans ces deux systèmes. Les résultats de cette étude sont surprenants. En effet, en supposant leurs mélanges homogènes, Schantz et Torell^(12,13) arrivent à la conclusion que le degré de dissociation de LiClO₄ demeure voisin de 87% sur une grande plage de composition (depuis OP/Li = 1000 en régime dilué jusqu'à OP/Li = 10 en régime concentré) pour ensuite décroître avec la teneur en sel. Sur la même base, ils rapportent un comportement analogue pour NaCF₃SO₃, soit un degré de dissociation de 50% depuis OP/Na = 1000 jusqu'à OP/Na = 16, suivi d'une fraction croissante de paires d'ions à plus grande teneur en sel.

Ces résultats furent contestés par Gray⁽¹⁴⁾ en 1991 dans un article spécifiquement consacré au travail de Schantz et Torell. Sans proposer une explication physique autre qu'une erreur possible dans l'assignation des bandes Raman, cet auteur alléguait que pour LiClO₄ pareil comportement allait à l'encontre des données de conductivité obtenues par son groupe pour un copolyéther non cristallisable comportant une fraction importante de motifs OE

(80%). La conductivité molaire de ce système montrait que le degré de dissociation apparent du sel passait par un minimum au voisinage de la plus faible concentration (0,01 mol/L) examinée par Schantz et Torell, pour ensuite croître avec la teneur en sel. Cette dernière caractéristique, qui est aussi observée pour certains électrolytes liquides, par exemple pour LiClO_4 dans le tétrahydrofurane, a été expliquée en termes d'un changement dans le potentiel d'énergie des paires d'ions dû aux interactions entre paires d'ions et entre ces dernières et les ions libres⁽¹⁵⁾. De telles interactions, de plus en plus fréquentes avec l'augmentation de la concentration, contribueraient à déstabiliser les paires d'ions en régime concentré.

Signalons que la même année (1991) une étude conductimétrique et viscosimétrique effectuée par McLin et Angell⁽¹⁶⁾ sur ces mêmes systèmes (POP-LiClO_4 et $\text{POP-NaCF}_3\text{SO}_3$) semblait à première vue légitimer les résultats de Schantz et Torell. Toutefois, l'analyse des données montrait une anomalie. Le produit de Walden (de la conductivité molaire par la viscosité) relatif aux compositions OP/sel = 30 et 40 était nettement plus faible que celui relatif aux compositions OP/sel = 8 et 10. Des courbes de DSC (analyse enthalpique différentielle) rapportées par ces auteurs montraient la présence d'une seule transition vitreuse (T_g) pour toutes les compositions. Cependant, cette transition présentait un certain élargissement au voisinage de la composition OP/sel = 16 séparant les deux régimes observés pour les produits de Walden. Là encore, aucune mention n'était faite de la double relaxation thermomécanique rapportée

par Moacanin et Cuddihy pour le système POP-LiClO₄, un travail qui était pourtant cité à d'autres fins dans ce même article de McLin et Angell⁽¹⁶⁾.

Ce n'est qu'en 1993, que Vachon et al.⁽¹⁷⁾ ont signalé cette double relaxation et proposé une explication à la question soulevée par Gray concernant les travaux de Schantz et Torell. A travers une étude détaillée effectuée par DSC, ils ont montré qu'un phénomène de micro-séparation de phase analogue à celui rapporté par Moacanin et Cuddihy se produisait pour LiClO₄, NaClO₄ et NaI dans un POP de masse molaire 4×10^3 . En deçà d'une certaine concentration (OP/sel = 10 pour LiClO₄ et NaI, et OP/sel = 13 pour NaClO₄), les mélanges contenant ces sels étaient des matériaux limpides présentant un dédoublement de T_g . Cette caractéristique persistait jusqu'à la composition OP/sel = 24 environ. Dans le cas du système POP-NaClO₄, ces mélanges, de même qu'un mélange moins concentré (OP/sel = 32), n'étaient pas stables à la température ambiante. Avec le temps, ils devenaient turbides et se séparaient en deux couches distinctes, dont l'une était constituée de POP pur. De plus, lorsque portés à une température plus élevée (40-50 °C), ils redevenaient limpides de manière réversible. Par ailleurs, pour les systèmes POP-LiClO₄ et POP-NaI, une analyse quantitative des données de DSC montrait que les mélanges en deçà de la composition critique étaient constitués d'une microphase complexée de composition fixe (OP/sel = 10) en équilibre avec une microphase de POP pur. Dès lors, il était clair que l'invariance des spectres Raman du système POP-LiClO₄ en deçà de cette même composition s'expliquait par l'invariance de la concentration dans la microphase complexée.

Récemment, Vachon et al.⁽¹⁸⁾ ont étendu leur étude à d'autres sels de lithium [LiBr, LiCF₃SO₃ et LiN(CF₃SO₂)₂] et montré que ce phénomène de micro-séparation de phase est une caractéristique générale des systèmes POP-sel alcalin. Dans cette seconde étude, de même que dans un travail ultérieur de Vachon⁽¹⁹⁾ portant sur le système POP-NaCF₃SO₃, une comparaison avec des mélanges fondus et surfondus de ces mêmes sels avec un POE de masse molaire 4×10^3 a montré que ce phénomène a un effet néfaste sur la conductivité dans le POP. En deçà de la composition critique, cette dernière décroît beaucoup plus rapidement avec la dilution que dans le POE.

La comparaison avec le POE a également montré que la séparation de phase dans le POP est une caractéristique résultant de son faible pouvoir solvatant. Selon Vachon et al.⁽¹⁷⁾, si ce phénomène intervient en deçà d'une certaine concentration, c'est que les interactions ion-ion à longue distance s'opposent à une plus grande dispersion des ions dans le polymère. Seul un pouvoir solvatant plus grand (interactions cation-polymère plus fortes) comme celui du POE peut contrecarrer cet effet. La phase complexée qui se sépare du polymère est donc l'équivalent d'un cristal liquide stabilisé par des forces électrostatiques. Le degré de dispersion de cette phase dépend de la tension interfaciale, laquelle est également régie par les interactions ion-ion et ion-polymère. La comparaison des systèmes POP-LiBr, POP-LiClO₄, POP-LiCF₃SO₃ et POP-LiN(CF₃SO₂)₂ montre que la taille des microdomaines décroît avec la densité de charge décroissante de cette série d'anions⁽¹⁸⁾.

Ce modèle n'est pas le seul qui ait été proposé dans la littérature. En 1995, un autre travail effectué par le groupe d'Angell⁽²⁰⁾ montrait un dédoublement de T_g en deçà de la composition OP/sel = 10 pour des mélanges du système POP-Mg(ClO₄)₂ préparés avec un POP de masse molaire 4×10^3 . De plus, une étude portant sur les propriétés viscoélastiques de ces mélanges révélait un comportement mécanique analogue à celui rapporté par Moacanin et Cuddihy. Pour expliquer ce comportement, ce groupe, qui ignorait le modèle précédent, proposa une réticulation physique résultant de la forte densité de charge des ions magnésium. Selon ce modèle, les ions Mg²⁺ interagiraient préférentiellement avec les groupements OH terminaux des chaînes de POP. De plus, une fois ces sites saturés, les ions Mg²⁺ en excès se regroupaient d'abord sur les groupements OP voisins de ces sites pour former une microphase complexée. Une telle interaction préférentielle cation-groupement OH a récemment été mise en évidence par Bernson et Lindgren⁽²¹⁾ pour LiCF₃SO₃ dans divers oligomères du POP. Exploitant la spectroscopie IR, ces derniers ont également montré⁽²²⁾ que les groupements OH terminaux du POP forment des liaisons hydrogène avec certains anions, notamment avec les anions ClO₄⁻ et CF₃SO₃⁻.

Plus récemment, McLin et Angell⁽²³⁾ ont repris cet argument pour expliquer une anomalie concernant la viscosité de certains mélanges du système POP-NaClO₄ à basse température. Pour la composition OP/sel = 30, la viscosité au voisinage de l'unique T_g observé (celui de la phase de POP pur selon Vachon et al.⁽¹⁷⁾) était treize ordres de grandeur plus élevée que celle attendue

pour un polymère de faible masse molaire. Par ailleurs, l'accord était très bon au voisinage de l'unique T_g observé 38 °C plus haut pour la composition OP/sel = 16. Ce dernier T_g correspond à celui de la microphase complexée mise en évidence par Vachon et al.⁽¹⁷⁾. Sans voir cette incohérence, ils ont considéré le modèle de Vachon et al. comme une alternative à leur modèle tout en insistant sur la vraisemblance d'une réticulation physique à travers les groupements OH terminaux. De plus, citant l'étude de Moacanin et Cuddihy, ils omettent de mentionner qu'elle avait été effectuée avec un POP de haute masse molaire dans lequel la densité des groupements OH terminaux devait être négligeable. Enfin, ce qui est encore plus déconcertant, ils ont suggéré que l'absence de dédoublement de T_g dans leurs courbes de DSC pourrait s'expliquer par la présence d'eau dans leurs mélanges.

Jusqu'à présent, personne n'a examiné de manière détaillée l'effet de la masse molaire du polymère sur les propriétés thermiques et la conductivité des électrolytes caoutchoutiques à base de polyéther. Cette remarque s'applique autant au POP qu'au POE. La seule étude systématique que nous connaissons est celle de Shi et Vincent⁽²⁴⁾ concernant l'effet de la masse molaire du POE sur le coefficient de diffusion du lithium (D_{Li}) dans des électrolytes POE-LiCF₃SO₃ de composition OE/sel = 20. Cette étude, effectuée par la technique du gradient de champ pulsé (RMN ⁷Li) à 70 et 90 °C, montre que D_{Li} décroît lorsque M augmente depuis 400 jusqu'à 3,2 x 10³ pour ensuite devenir invariant aux masses molaires plus élevées. Ce changement de régime coïncide avec la masse molaire

critique d'enchevêtrement du POE pur telle que déterminée par viscosimétrie à 100 °C⁽²⁴⁾. Il suggère qu'au delà de $M = 3,2 \times 10^3$ le mouvement des ions est essentiellement dû au mouvement des segments de chaîne. En d'autres mots, sur le plan de la conductivité, un POE de masse molaire 4×10^3 devrait être représentatif d'un POE de haute masse molaire. Il n'est pas certain que cette hypothèse s'applique au POP. Le présent travail comporte deux volets dont l'un concerne spécifiquement cette question.

Dans le premier volet de ce travail (chapitre 1), nous avons examiné le comportement thermique (T_g) et la conductivité (σ) de plusieurs mélanges des systèmes POP- NaClO_4 et POE- NaClO_4 préparés avec des polymères de haute masse molaire (2×10^5 pour le POP et 4×10^6 pour le POE). La comparaison de nos données avec celles obtenues par d'autres chercheurs de notre laboratoire pour des POP et POE de masse molaire 4×10^3 va à l'encontre de l'argument de McLin et Angell concernant l'effet des groupements OH terminaux. Pour vérifier la généralité de nos résultats, nous avons étendu cette comparaison à deux autres sels alcalins, NaCF_3SO_3 et $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI), pour lesquels Vachon^(18,19) avait observé des dédoublements de T_g nettement moins accentués que ceux relatifs à LiBr, LiClO_4 , NaClO_4 et NaI dans un POP de masse molaire 4×10^3 .

Le deuxième volet de ce travail (chapitre 2) concerne les propriétés thermiques et la conductivité de $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ et ZnBr_2 dans le POP et le POE. Selon un travail récent de Fishburn et Barton⁽²⁵⁾, ZnBr_2 , qui est connu pour former des

complexes anioniques du type ZnBr_3^- et ZnBr_4^{2-} en solution aqueuse, conduit majoritairement à l'espèce ZnBr_4^{2-} dans le POP. Dans cette étude effectuée par diffusion des rayons X avec un POP de masse molaire 4×10^3 , seuls deux mélanges (de composition OP/sel = 6 et 16) avaient été examinés. De plus, selon les auteurs, les courbes de DSC de ces mélanges ne montraient qu'une seule transition vitreuse. Sauf pour quelques compositions du système POP- ZnBr_2 , notre étude de ces deux sels de zinc a été effectuée dans des POP et POE de masse molaire 4×10^3 . Pour le travail portant sur le système POE- ZnBr_2 , nous nous sommes appuyés sur le diagramme d'état construit par Paquette dans notre laboratoire⁽²⁶⁾. L'étude du système POE- $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ a nécessité la construction de son diagramme d'état. Ce nouveau sel est particulièrement intéressant car, comme LiTFSI, il conduit à des mélanges de bas points de fusion avec le POE. Signalons que LiTFSI est parmi les sels de lithium les plus conducteurs dans ce polymère⁽⁹⁾. Il nous a donc été possible de comparer la conductivité de ces deux sels à des températures modérées sur une large plage de composition dans ce polymère. La partie expérimentale relative à l'ensemble du travail est présentée dans l'annexe A à la fin du mémoire.

CHAPITRE 1

Systèmes POP-NaClO₄, POP-NaCF₃SO₃ et POP-LiTFSI

1.1 Propriétés thermiques

La figure 1 reproduit des courbes de DSC enregistrées en régime de chauffe (40 °C/min) pour certains mélanges du système POP-NaClO₄. Tel que mentionné dans l'introduction, ces mélanges, comme ceux des systèmes POP-NaCF₃SO₃ et POP-LiTFSI qui seront examinés plus loin, ont été préparés avec un POP de haute masse molaire (2×10^5). On peut noter que les mélanges dont la composition est comprise entre OP/Na = 12 et OP/Na = 64 présentent un dédoublement de T_g analogue à celui observé par Vachon^(17,19) pour un POP de faible masse molaire (4×10^3). De plus, comme le montre une comparaison effectuée pour les compositions OP/Na = 16 et 20 (figure 2), cet effet est plus accentué pour le présent POP. En effet, la transition vitreuse associée à la microphase complexée est moins étalée que celle observée pour le POP de faible masse molaire. Elle est également plus élevée de plusieurs degrés par rapport à cette dernière.

Toutes les courbes reproduites sur les figures 1 et 2 ont été enregistrées suite à un refroidissement lent (5 °C/min) depuis 50 °C. Le même type de courbes a été obtenu suite à un refroidissement rapide (320 °C/min) depuis 100 °C. Rappelons que les mélanges relatifs au POP de faible masse molaire donnaient lieu à une séparation macroscopique après un séjour de plusieurs semaines à la température

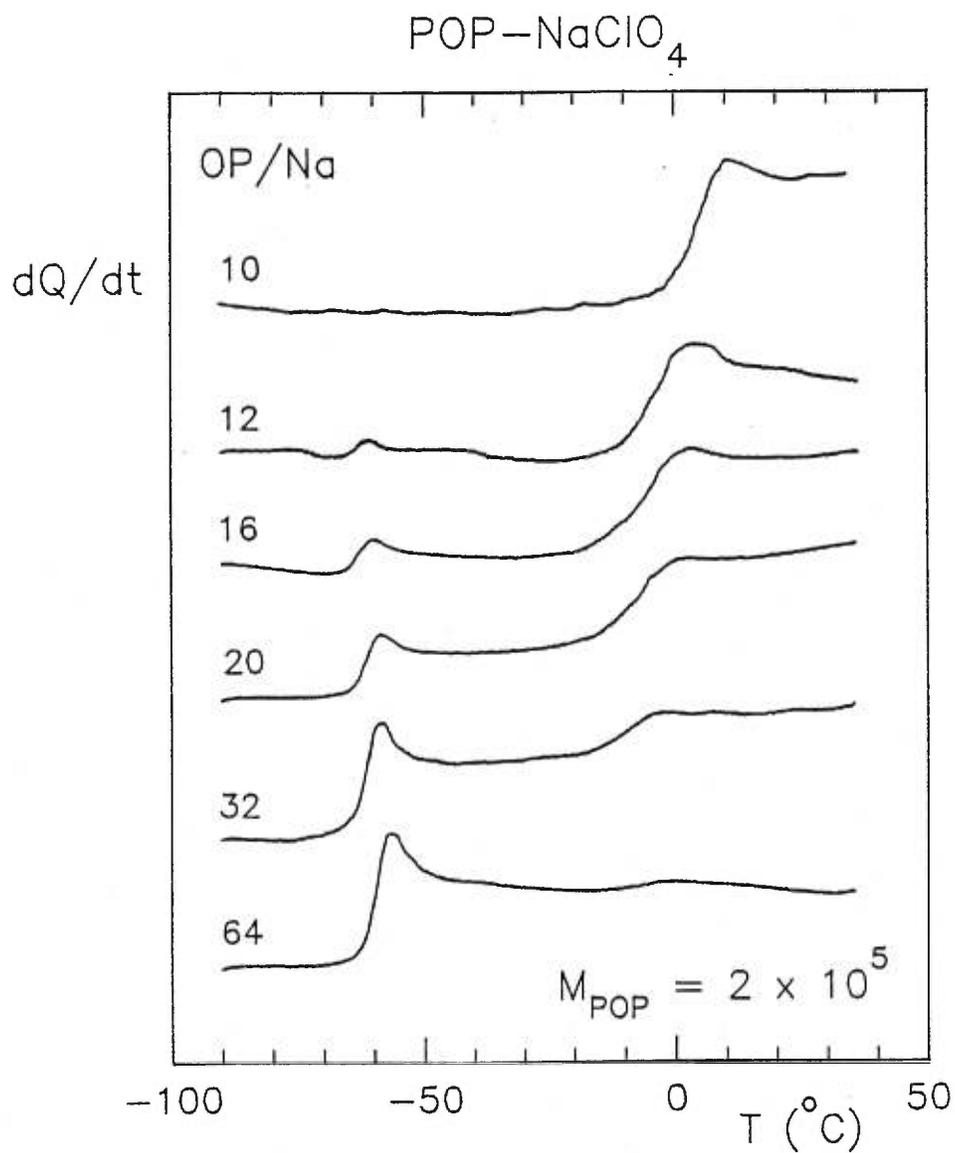


Figure 1: Courbes de DSC montrant le dédoublement de T_g observé pour certains mélanges du système POP-NaClO₄ préparés avec un POP de haute masse molaire.

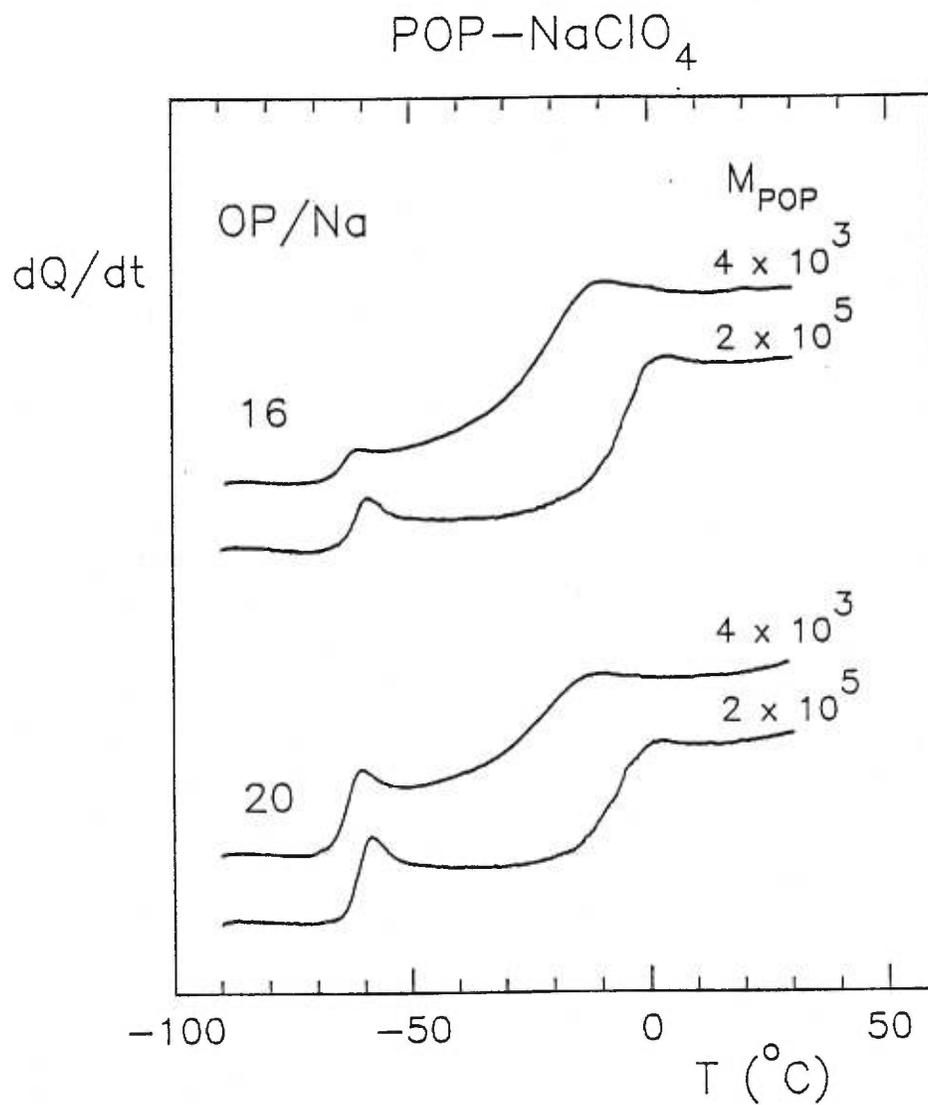


Figure 2: Courbes de DSC illustrant l'effet de la masse molaire sur le dédoublement de T_g caractéristique des compositions OP/Na = 16 et 20 du système POP-NaClO₄.

ambiante. Une telle séparation, qui disparaissait de manière réversible après un chauffage à 50 °C, n'a pas été observée dans le cas du POP de haute masse molaire.

Sur la figure 3, nous avons construit des diagrammes dans lesquels les données de T_g obtenues pour chacun des POP sont portées en graphique en fonction de la fraction molaire en sel (x_{sel}) par rapport aux motifs polymère. Ces données ont été établies en extrapolant sur la ligne de base locale la tangente au point d'inflexion relatif à chacune des transitions sur les courbes de DSC. Dans le cas du POP de faible masse molaire, elles ne tiennent pas compte de l'étalement de la seconde transition bien en deçà du point d'inflexion. Chaque diagramme comporte également les données de T_g relatives au système POE- NaClO_4 correspondant. Ces dernières données ne concernent que des mélanges qui ont pu être surfondus par effet de trempe dans l'appareil DSC. Pour le POE, une telle surfusion conduisant à des mélanges tout amorphes vitrifiés n'est possible qu'au delà d'une certaine teneur en sel^(8,9), ce qui explique l'absence de données en régime dilué ($\text{OE/sel} > 32$).

L'examen de la figure 3 montre qu'une augmentation de la masse molaire du POE depuis 4×10^3 jusqu'à 4×10^6 conduit à des mélanges présentant une augmentation de T_g voisine de quatre degrés seulement. Un écart analogue est observé entre les T_g des deux POP purs et entre ceux de leurs mélanges les plus concentrés ne donnant pas de dédoublement de T_g . Lorsqu'il y a un dédoublement

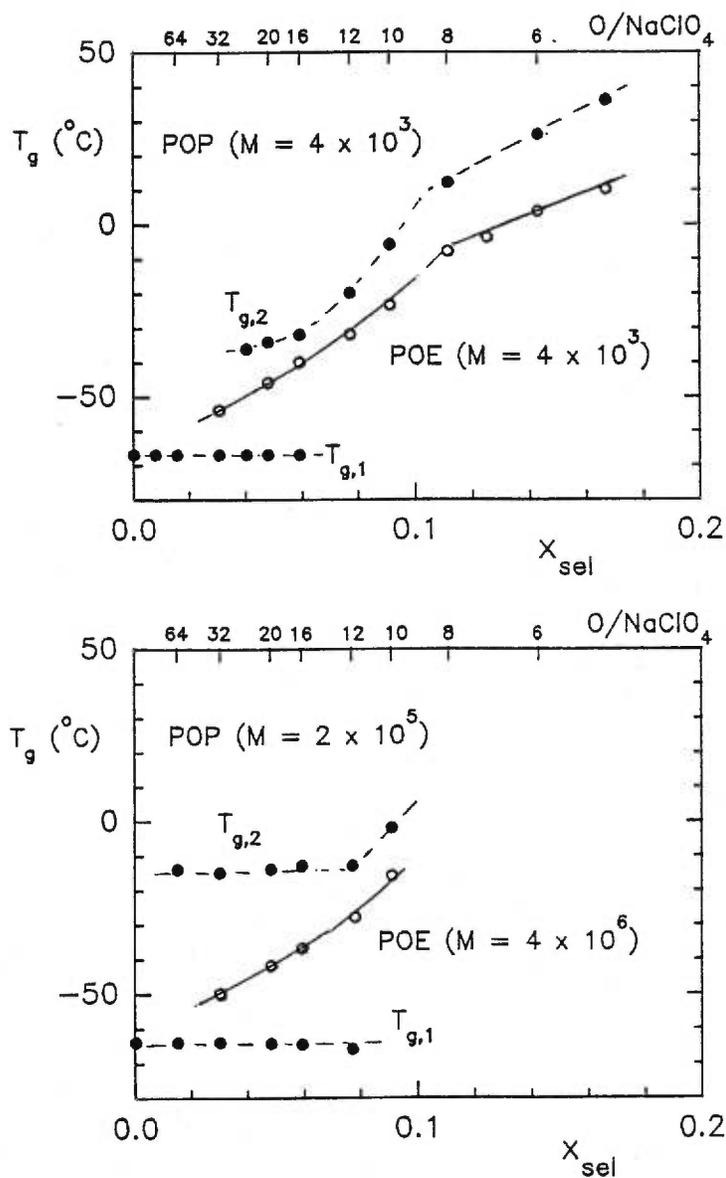


Figure 3: Diagrammes de T_g en fonction de la fraction molaire en sel pour les systèmes POP- NaClO_4 et POE- NaClO_4 de faible et haute masse molaire. $T_{g,1}$ et $T_{g,2}$ désignent les deux transitions observées pour certains mélanges avec le POP. Les données relatives aux polymères de faible masse molaire sont tirées du travail de Vachon^(17,19).

de T_g , la première transition ($T_{g,1}$) est presque identique à celle des POP purs, alors que la seconde transition ($T_{g,2}$) augmente légèrement avec la teneur en sel. Elle se situe au voisinage de -35 °C pour le POP de faible masse molaire et de -15 °C pour le POP de haute masse molaire. Ces mêmes diagrammes montrent que la composition critique en deçà de laquelle il y a micro-séparation de phase est voisine de $OP/Na = 13$ pour $M = 4 \times 10^3$ et de $OP/Na = 11$ pour $M = 2 \times 10^5$. L'écart de 20 °C entre les valeurs de $T_{g,2}$ relatives au deux POP s'explique donc par une teneur en sel plus grande dans la microphase complexée relative au POP de haute masse molaire. Il reste cependant à expliquer pourquoi le dédoublement de T_g persiste jusqu'à $OP/Na = 64$ et pourquoi $T_{g,2}$ est beaucoup moins étalé pour ce polymère. Dans cet exposé, le terme $T_{g,2}$ sera utilisé indifféremment, soit pour désigner la seconde transition dans son entier comme phénomène, soit pour parler des données de la figure 3, lesquelles correspondent à la définition analytique plus restrictive donnée plus haut.

Selon Vachon et al.⁽¹⁷⁾, l'étalement progressif conduisant à la disparition de $T_{g,2}$ en deçà de $OP/Na = 24$ pour le POP de faible masse molaire suggère un effet de nature dynamique. Cet effet serait analogue à celui proposé par Denault et al.⁽²⁷⁾ pour des copolymères biséquencés du styrène et de l'isoprène comportant 50% en poids de motifs styrène. Ces copolymères sont constitués de microphases lamellaires dont l'épaisseur décroît avec la masse molaire des séquences. En deçà d'une certaine épaisseur (ou masse molaire), il y a étalement et abaissement progressif du T_g de la microphase de polystyrène ($T_{g,s}$) par rapport à celui de l'homopolymère correspondant. Cet effet a été expliqué en évoquant un

transfert d'énergie cinétique entre la microphase plus mobile de polyisoprène et celle plus rigide de polystyrène. Ce transfert, favorisé par la jonction chimique entre les séquences de nature chimique différente, augmenterait la mobilité des motifs styrène situés au voisinage de l'interface. La fraction croissante de ces motifs avec la diminution de l'épaisseur des microdomaines expliquerait l'étalement de $T_{g,s}$. Comme on doit s'attendre à ce que cette perturbation finisse par atteindre le cœur des microdomaines en deçà d'une certaine épaisseur de ces derniers, elle expliquerait également l'abaissement de $T_{g,s}$. Il n'en est pas de même pour la microphase de polyisoprène. Sa transition vitreuse ($T_{g,l}$), qui intervient dans une situation où la seconde microphase est vitreuse (i.e., inerte sur le plan dynamique), ne montre aucun étalement. Par ailleurs, probablement en raison de la perte de mobilité de l'une des extrémités des chaînes de polyisoprène, elle augmente légèrement en deçà d'une certaine épaisseur des microdomaines.

La micro-séparation de phase dans les mélanges POP- NaClO_4 conduit elle-aussi à des microdomaines ayant des T_g très différents, donc susceptibles d'interagir les uns avec les autres sur le plan dynamique. Par ailleurs, une fois ces microdomaines formés, il est vraisemblable qu'ils soient constitués non de chaînes entières mais de séquences relatives à des chaînes différentes. Cette structure séquencée n'est toutefois pas immuable et régulière comme celle des copolymères séquencés. Comme le montre la séparation macroscopique observée pour le POP de faible masse molaire, lorsque les chaînes de POP sont courtes, certaines réussissent peu à peu à se dégager de toute complexation avec le sel et migrent vers la surface des spécimens en raison de leur plus faible densité.

Rappelons que cette séparation n'intervient qu'en deçà de 40 °C et qu'elle met un certain temps à se produire^(17, 19). Si une telle séparation n'est pas observée pour le POP de haute masse molaire, c'est que les enchevêtrements caractéristiques d'un tel polymère, de concert avec la réticulation physique résultant de la présence des microdomaines complexés, empêchent toute migration substantielle des chaînes.

L'étalement de $T_{g,2}$ et sa disparition prématurée dans le cas du POP de faible masse molaire suggèrent la formation de microdomaines complexés plus petits et plus labiles que dans le cas du POP de haute masse molaire. Cette caractéristique présente un certain intérêt car elle corrobore l'hypothèse que la tension interfaciale est d'autant plus faible que la teneur en sel (ou l'énergie électrostatique) est faible dans les microdomaines complexés. Cette teneur en sel est elle-même régie par le pouvoir solvatant du polymère. Plus ce dernier est grand, plus grande pourra être la dilution avant que n'intervienne la micro-séparation de phase. Sur cette base, on peut affirmer que le pouvoir solvatant du POP de faible masse molaire est plus grand que celui du POP de haute masse molaire.

L'étude de Vachon⁽¹⁹⁾ portant sur les mélanges ayant subi une séparation macroscopique à la température ambiante a montré que cette séparation n'est pas accompagnée d'un changement notable de $T_{g,2}$. Pour le mélange de composition OP/Na = 32, pour lequel cette séparation donnait deux couches distinctes, des courbes DSC ont pu être enregistrées pour chacune des couches. La couche turbide sous-jacente à la couche de POP pur présentait deux T_g ($T_{g,1} = -67$ °C et

$T_{g,2} = -35\text{ °C}$) avec une amplitude relative et un étalement de $T_{g,2}$ comparables à ceux du mélange de composition OP/Na = 16 sur la figure 2. Comme ce dernier mélange était presque totalement turbide après la même période de temps (la couche surnageante était à peine visible), on voit que la migration des chaînes de POP est un processus qui devient de plus en plus lent au fur et à mesure que la fraction volumique de la phase complexée croît dans la couche turbide. Toutefois, à première vue il est difficile concilier cette turbidité, qui est le signe d'une séparation macroscopique, avec l'étalement de $T_{g,2}$, qui indique que l'on a affaire à des microdomaines complexés de très petite taille. Seule une structure morphologique plus complexe, comme par exemple la superposition de deux états de dispersion distincts, pourrait expliquer ce comportement. Il pourrait s'agir d'une dispersion microscopique de la phase complexée dans le POP pur (ou de POP pur dans la phase complexée), elle-même dispersée de manière macroscopique dans le POP pur.

Dans le cas du POP de haute masse molaire, l'amplitude relative de $T_{g,1}$ et $T_{g,2}$ (figure 1) indique que la fraction volumique de la microphase complexée augmente progressivement avec la teneur globale en sel pour atteindre 100% à la composition critique. Cette même caractéristique pouvait être déduite des données de relaxation mécanique rapportées par Moacanin et Cuddihy⁽⁵⁾ en 1966 pour LiClO_4 dans un POP de haute masse molaire. Comme l'a montré Vachon^(17,19) sur la base d'une analyse calorimétrique, elle s'applique également à ce dernier sel dans un POP de faible masse molaire. À première vue, cette caractéristique permet d'anticiper une inversion dans la nature de la microphase dispersée au

voisinage d'une certaine composition, comme c'est le cas de part et d'autre de la composition symétrique (50% en volume) pour les copolymères séquencés. Bien que les présentes données ne permettent pas de statuer sur ce point, celles de Moacanin et Cuddihy⁽⁵⁾ montrent que la phase complexée se comporte comme la matrice sur le plan mécanique dès lors que la teneur en sel est supérieure à $OP/Li = 16$ environ. Par ailleurs, ces mêmes données montrent qu'un mélange de composition $OP/Li = 10$ présente encore un dédoublement de T_g , indiquant que la composition critique relative à $LiClO_4$ dans un POP de haute masse molaire est elle-aussi supérieure à celle dans un POP de faible masse molaire ($OP/Li = 10$)^(17,19).

Parmi les systèmes POP-sel alcalin étudiés par Vachon, ceux relatifs à $LiCF_3SO_3$, $NaCF_3SO_3$ et $LiTFSI$ ne donnent pas lieu à des dédoublements de T_g aussi évidents que ceux relatifs à $LiClO_4$ et $NaClO_4$. Toutefois, la dérivée des courbes de DSC enregistrées pour ces systèmes montre clairement la présence de deux relaxations en deçà d'une certaine composition^(18,19). Une telle dérivée permet de mieux définir les points d'inflexion relatifs à $T_{g,1}$ et $T_{g,2}$. Dans les cas plus complexes où ces points d'inflexion sont mal résolus, elle permet de mieux visualiser tout étalement anormal dû à la superposition d'une double relaxation. En raison de la formation d'un solvate cristallin de haut point de fusion, $LiCF_3SO_3$ se prête mal à une comparaison avec le POE⁽⁹⁾. Comme ce polymère sera exploité en tant que référence dans l'étude conductimétrique des présents systèmes, seuls $NaCF_3SO_3$ et $LiTFSI$ ont été examinés dans le POP de haute masse molaire. De plus, l'étude de ces sels n'a porté que sur deux compositions

(OP/sel = 16 et 20). Ces dernières sont situées en deçà de la composition critique de micro-séparation de phase dans le POP de faible masse molaire, soit $OP/Na = 13$ pour $NaCF_3SO_3$ et $OP/Li = 15$ pour $LiTFSI$ ⁽¹⁹⁾. Les figures 4 et 5 reproduisent les courbes de DSC enregistrées pour chacun de ces sel dans les deux POP.

En dehors du fait qu'un dédoublement de T_g est observé pour les quatre mélanges préparés avec le POP de haute masse molaire, on peut faire deux constats distincts. Le premier concerne $T_{g,2}$. Cette transition se situe à plus haute température que le second point d'inflexion observé pour le POP de faible masse molaire, lequel n'est discernable que pour $OP/Na = 20$ (figure 4) et $OP/Li = 16$ (figure 5). On peut en déduire que, comme pour $NaClO_4$ et $LiClO_4$, la composition critique relative à ces sels est plus élevée dans le POP de haute masse molaire. Le second constat concerne l'étalement plus grand de $T_{g,2}$ en comparaison de celui observé pour $NaClO_4$ dans ce même polymère sur la figure 2. Cette caractéristique suggère que la microphase complexée est plus dispersée (de taille plus petite) que dans le cas de $NaClO_4$.

L'étude de Vachon a montré que $NaCF_3SO_3$ et $LiTFSI$ produisent une élévation de T_g inférieure à celle produite par $NaClO_4$ dans les mélanges surfondus préparés avec le POE de faible masse molaire⁽¹⁹⁾. Par exemple, pour la composition $OP/sel = 16$, T_g est égal à -48 °C et -50 °C pour $NaCF_3SO_3$ et $LiTFSI$, comparativement à -40 °C pour $NaClO_4$. Lorsque cette caractéristique est transposée au POP, elle explique en partie pourquoi $T_{g,1}$ et $T_{g,2}$ sont mal résolus

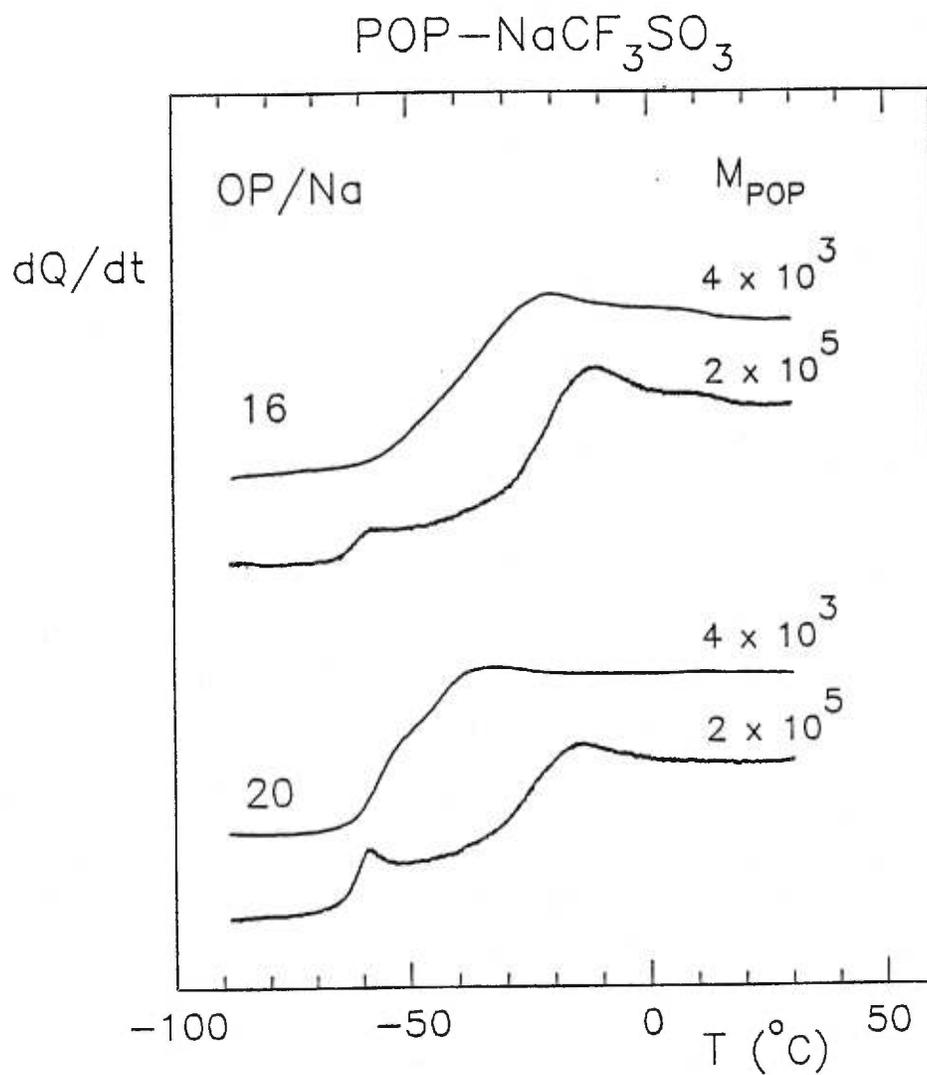


Figure 4: Courbes de DSC illustrant l'effet de la masse molaire sur le dédoublement de T_g caractéristique des compositions OP/Na = 16 et 20 du système POP-NaCF₃SO₃.

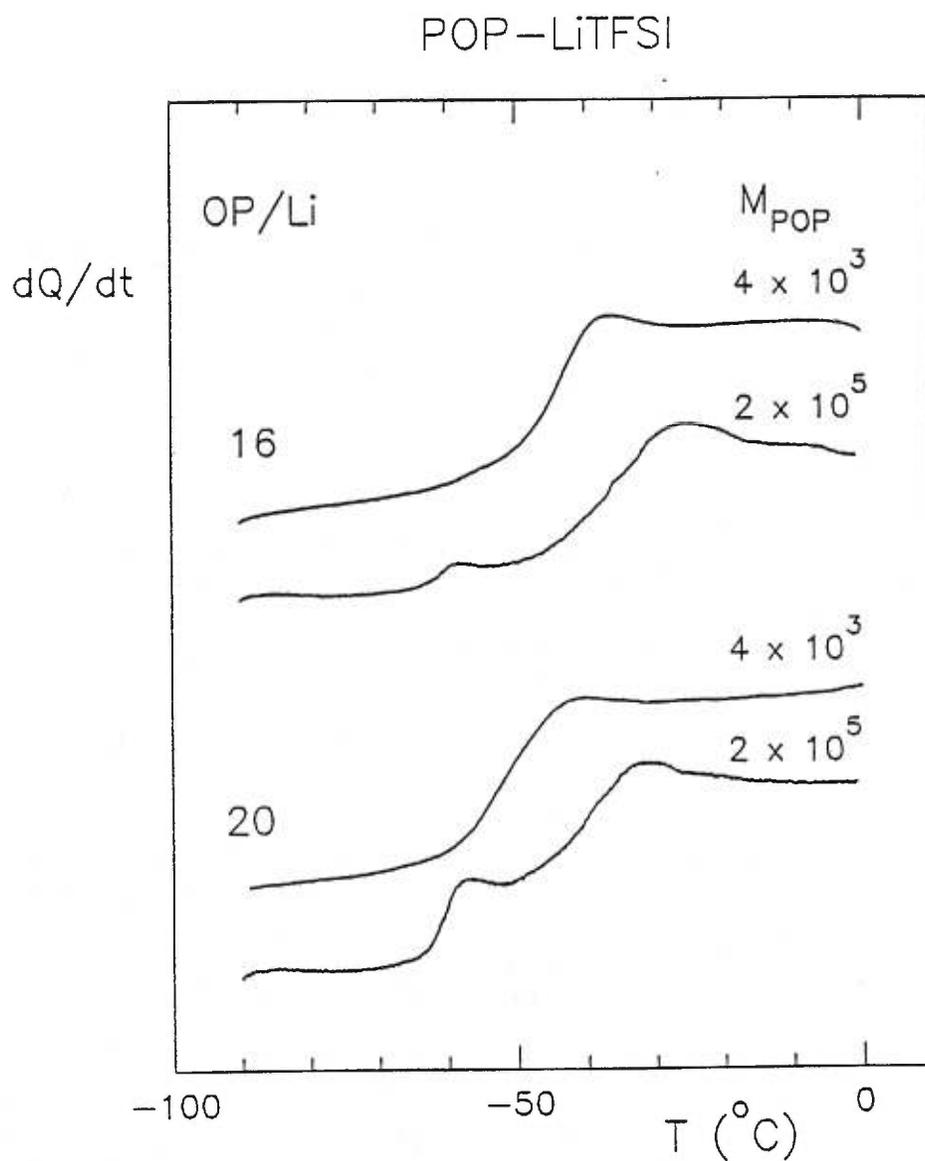


Figure 5: Courbes de DSC illustrant l'effet de la masse molaire sur le dédoublement de T_g caractéristique des compositions OP/Li = 16 et 20 du système POP-LiTFSI.

pour ces deux sels dans le POP de faible masse molaire. Un autre facteur qui contribue nécessairement à cette mauvaise résolution est l'étalement plus grand de $T_{g,2}$ pour NaCF_3SO_3 et LiTFSI (par rapport à NaClO_4), tel qu'observé dans le POP de haute masse molaire. Comme nous l'avons vu, cet étalement, qui est maximal pour LiTFSI , indique la formation de microdomaines complexés plus petits.

La conclusion que nous pouvons tirer de cette étude est que les microdomaines formés dans un POP de haute masse molaire sont plus riches en sel et de taille plus grande que ceux formés dans un POP de masse molaire 4×10^3 . Cette étude montre également que la taille des microdomaines décroît dans l'ordre $\text{NaClO}_4 > \text{NaCF}_3\text{SO}_3 > \text{LiTFSI}$ dans les deux types de POP.

1.2 Conductivité

Vachon et al.⁽¹⁸⁾ ont montré que la micro-séparation de phase affecte grandement la conductivité (σ) de LiClO_4 , LiBr , LiCF_3SO_3 et LiTFSI dans un POP de masse molaire 4×10^3 . Leur argumentation était essentiellement basée sur une comparaison avec un POE de même masse molaire, laquelle était effectuée à une même température réduite $T = T_g + 110$ °C. Cette approche, normalement utilisée pour comparer des électrolytes homogènes dans des conditions de volume libre identique, montrait l'existence d'un seuil de percolation au voisinage de la

composition critique de micro-séparation de phase dans le POP. De plus, ces auteurs ont proposé une relation de cause à effet entre l'étalement très faible de $T_{g,2}$ pour LiClO_4 et LiBr (indiquant des microdomaines de forte taille et peu labiles) et la très faible conductivité réduite de ces sels en deçà de la composition critique de micro-séparation de phase. Cette proposition était renforcée par l'observation d'un effet relativement plus faible pour LiCF_3SO_3 et LiTFSI qui, comme on l'a vu pour LiTFSI , donnent un fort étalement de $T_{g,2}$.

Notre étude, qui porte sur les mélanges de la section précédente, visait à clarifier deux questions. La première concerne l'effet des groupements OH terminaux sur la conductivité dans des matériaux homogènes comme ceux que l'on peut obtenir avec le POE. Seule une étude portant sur des polymères de masse molaire très différente pouvait répondre à cette question. La seconde question concerne l'effet de la taille des microdomaines sur la conductivité dans le POP. Les déductions de la section précédente suggèrent qu'une étude portant sur l'effet de la masse molaire pourrait également clarifier cette question. Comme Vachon n'a pas examiné la conductivité de NaClO_4 , tous les résultats relatifs à ce sel sont originaux. Pour les deux autres sels (NaCF_3SO_3 et LiTFSI), seuls les résultats relatifs aux POE et au POP de haute masse molaire sont originaux. Les données de conductivité et de T_g relatifs à nos travaux sont consignées dans l'annexe B à la fin de ce mémoire.

La figure 6 présente les conductivités obtenues à 60 °C pour NaClO_4 dans les deux POP et POE, sous la forme d'un diagramme de $\log \sigma$ en fonction de x_{sel} .

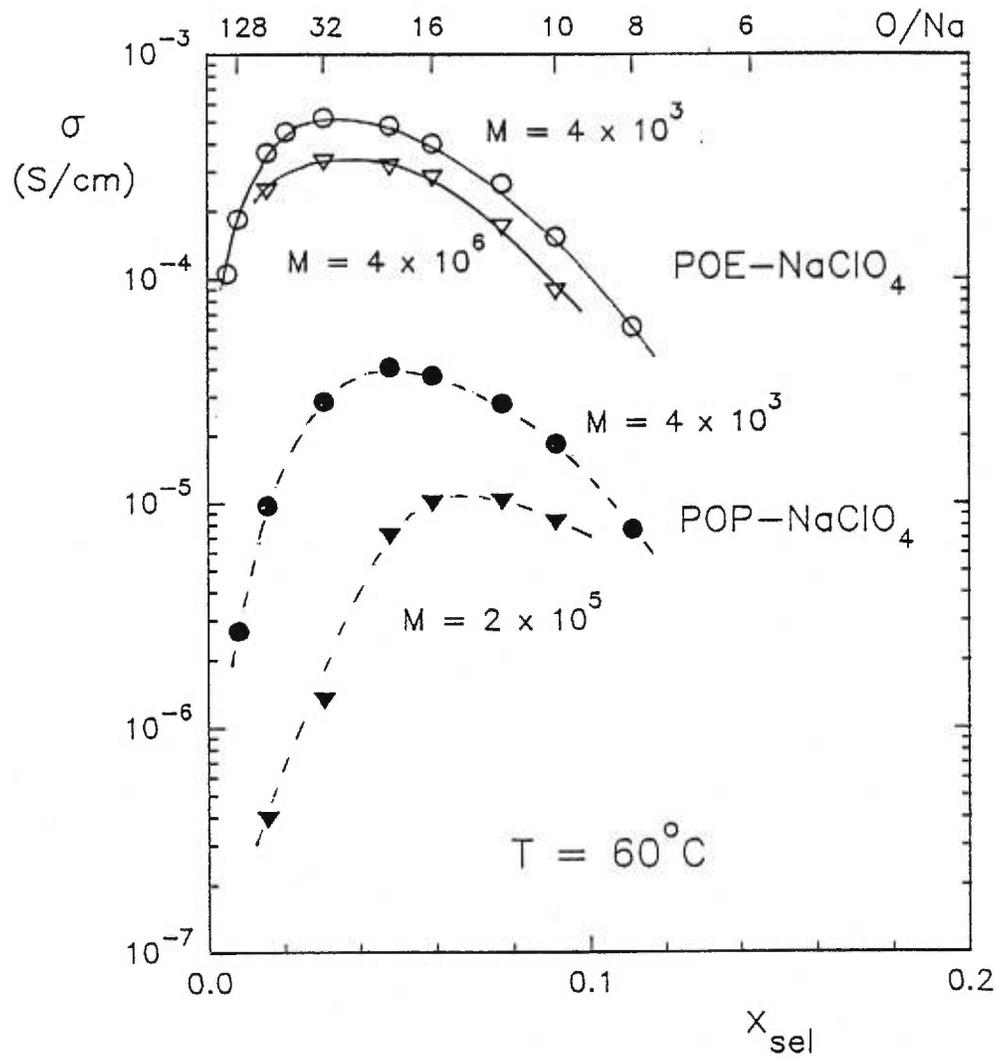


Figure 6: Effet de la masse molaire sur les isothermes de conductivité à 60°C des systèmes POP- NaClO_4 et POE- NaClO_4 .

Tel que rapporté par Vachon *et al.*⁽¹⁸⁾, dans un tel diagramme on ne peut discerner aucune singularité résultant de la micro-séparation de phase dans le POP. Toutefois, on constate que la conductivité est plus faible dans ce polymère que dans le POE et que la différence entre les deux polymères augmente considérablement avec la dilution. On voit également que la masse molaire a peu d'effet sur la conductivité dans le POE alors qu'elle a un effet important sur celle dans le POP.

À partir des données de la figure 6, nous avons construit un second diagramme (figure 7) montrant la variation du rapport $\sigma_{POP}/\sigma_{POE}$ en fonction de x_{sel} pour chaque type de polymère (faible et haute masse molaire). Dans les deux cas, ce rapport décroît de manière appréciable avec la dilution. Cette décroissance est toutefois beaucoup plus accentuée pour les polymères de haute masse molaire (depuis 0,09 pour $O/Na = 10$, jusqu'à 0,0015 pour $O/Na = 64$) que pour les polymères de faible masse molaire (depuis 0,11 pour $O/Na = 10$, jusqu'à 0,027 pour $O/Na = 64$). Comme les conductivités sont sensiblement les mêmes dans les deux POE, cette différence ne peut s'expliquer que par une perturbation plus grande due à la formation de microdomaines moins labiles dans le POP de haute masse molaire.

Les diagrammes de $\sigma_{POP}/\sigma_{POE}$ relatifs à $NaCF_3SO_3$ et $LiTFSI$ sont présentés sur la figure 8. Comme pour $NaClO_4$, les deux compositions examinées dans les polymères de haute masse molaire ($O/sel = 16$ et 20) présentent des valeurs plus

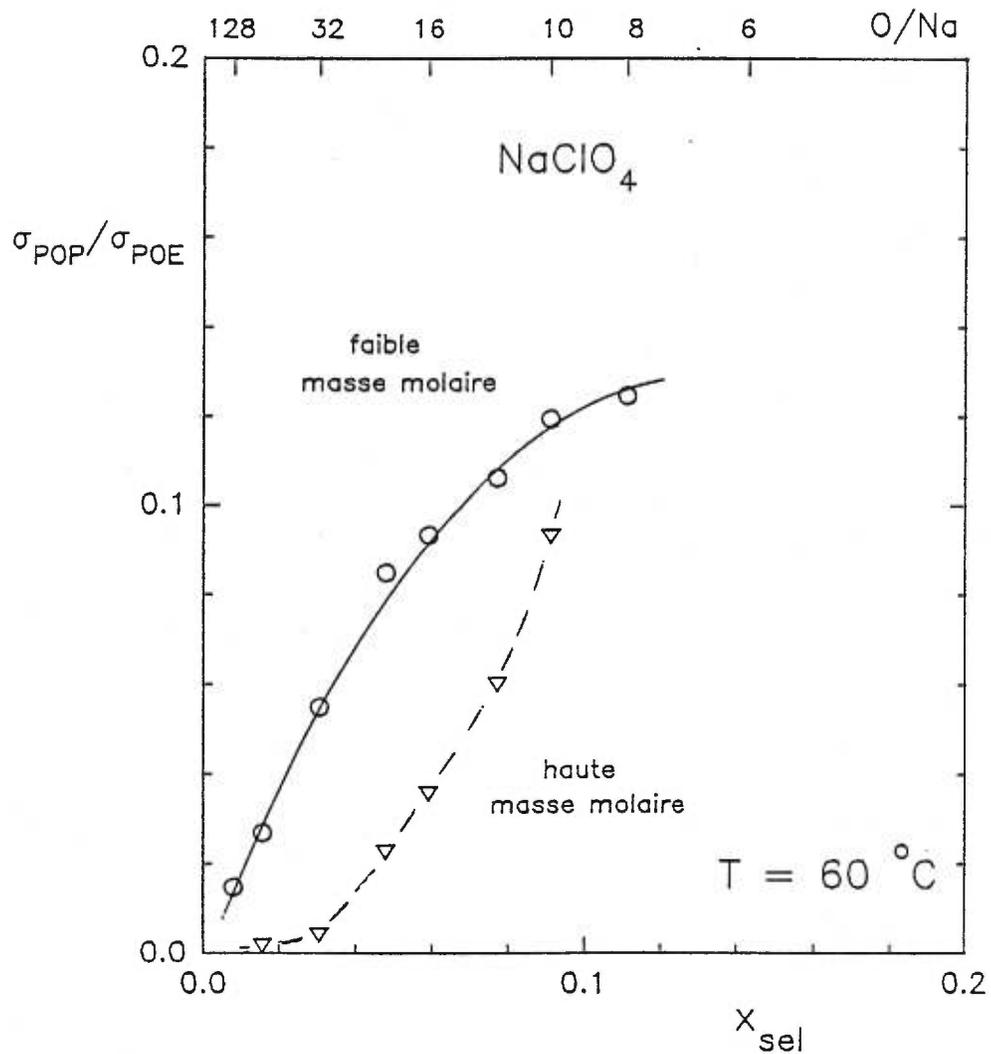


Figure 7: Effet de la masse molaire sur le rapport des conductivités de NaClO_4 dans le POP et le POE, à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Graphique construit à partir des données de la figure 6.

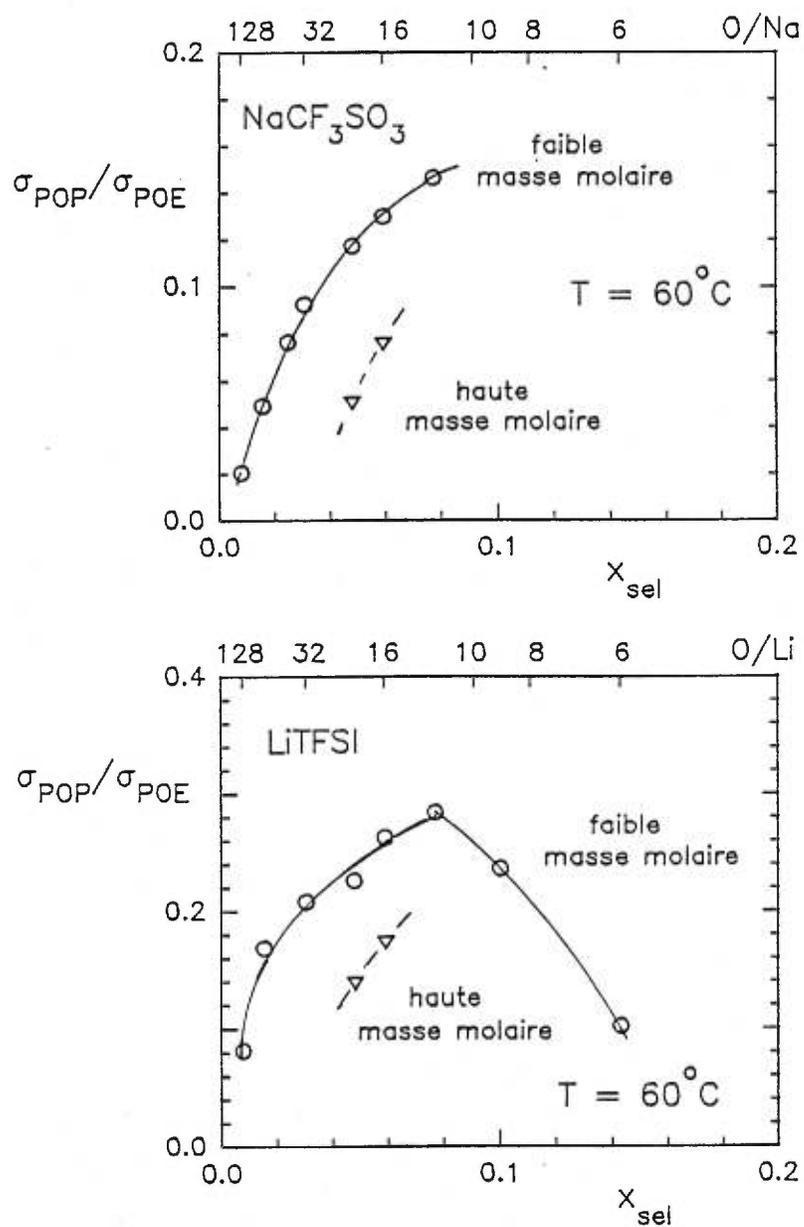


Figure 8: Effet de la masse molaire sur le rapport des conductivités de NaCF_3SO_3 (et LiTFSI) dans le POP et le POE, à 60°C . Les données relatives aux polymères de faible masse molaire sont tirées du travail de Vachon^(18,19).

faibles de ce rapport. Toutefois, sur une base relative, l'écart observé entre les deux types de polymère (faible et haute masse molaire) décroît dans l'ordre $\text{NaClO}_4 > \text{NaCF}_3\text{SO}_3 > \text{LiTFSI}$. L'effet de la masse molaire sur la labilité des microdomaines est donc minimal pour LiTFSI. Par ailleurs, quelle que soit la masse molaire, $\sigma_{\text{POP}}/\sigma_{\text{POE}}$ croît dans l'ordre de $\text{NaClO}_4 < \text{NaCF}_3\text{SO}_3 < \text{LiTFSI}$, indiquant que c'est également pour ce sel que les microdomaines sont les plus labiles. Cette dernière déduction est fondée sur le fait que la masse molaire a peu d'effet sur la conductivité dans le POE. Ces deux déductions sont en accord avec les conclusions de la première section.

Dans la section précédente, nous avons vu qu'en régime homogène NaClO_4 produit une élévation de T_g plus grande pour le POP que pour le POE. Cette différence s'explique par l'effet des groupements méthyle du POP sur les barrières de rotation des segments de chaîne complexés. Il est bien connu que la conductivité des électrolytes caoutchoutiques, comme celle des électrolytes liquides ou des sels fondus, décroît de manière exponentielle lorsque la température se rapproche de T_g . De fait, sur un grand intervalle de température au dessus de T_g , leur conductivité obéit à une même relation phénoménologique. Il s'agit de la relation de VTF (Vogel-Tammann-Fulcher)⁽³⁾:

$$\sigma(T) = A \exp[-B/(T-T_0)] \quad (1)$$

où A et B sont des paramètres empiriques, et T_0 est la température de transition vitreuse dite idéale, laquelle est inférieure à T_g mesurée par DSC.

Au début de cette section, nous avons mentionné que des comparaisons basées sur la conductivité à une même température réduite $T = T_g + 110$ °C avaient mis en évidence un seuil de percolation pour tous les sels de lithium examinés dans le POP de faible masse molaire. Des comparaisons comme celles que nous venons de faire sont nécessairement affectées par la différence de T_g entre les matériaux à base de POP et de POE. En effet, à partir des courbes de $\sigma_{POP}/\sigma_{POE}$ relatives à NaClO_4 (figure 7), on pourrait conclure qu'il y a un seuil de percolation dans le POP de haute masse molaire seulement. De plus, on pourrait croire que ce phénomène se produit bien en deçà de la composition critique de ce système ($\text{O}/\text{Na} = 11$). Cette première analyse visait à montrer que certaines déductions pouvaient être faites à partir des données brutes, c'est-à-dire avant toute réduction, même justifiée, de la variable température. L'approche des températures réduites ayant déjà été appliquée par Vachon à NaCF_3SO_3 et LiTFSI dans les polymères de faible masse molaire^(18,19), nous terminerons cette étude par un examen de la conductivité réduite (σ_R) de NaClO_4 dans les quatre polymères à $T = T_g + 100$ °C (figure 9).

Signalons que cette température réduite a été choisie de manière à être accessible expérimentalement. En effet, selon la nature du polymère et la composition du mélange, elle correspond à une température réelle située entre

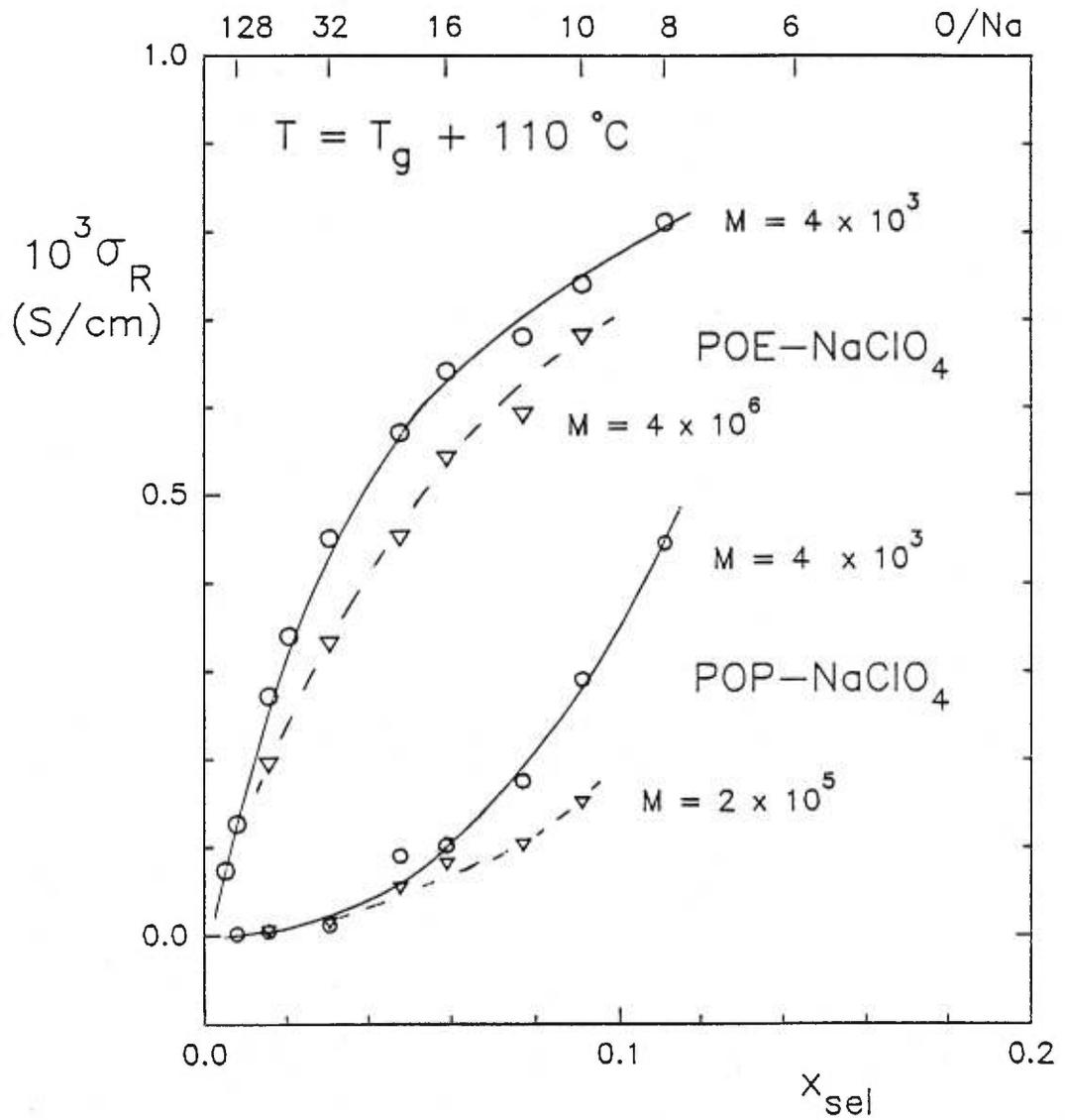


Figure 9: Effet de la masse molaire sur la conductivité réduite de NaClO_4 dans le POP et le POE, à $T = T_g + 110 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour les mélanges POP- NaClO_4 présentant un dédoublement de T_g , seule la valeur de $T_{g,2}$ a été utilisée.

45 °C et 125 °C. Pour les mélanges POE- NaClO_4 de faible teneur en sel qui ne pouvaient être surfondus par effet de trempe, T_g a été estimé par extrapolation sur la figure 3. Enfin, signalons que pour les mélanges POP- NaClO_4 présentant un dédoublement de T_g , seule la valeur de σ_R correspondant à $T_{g,2}$ a été portée en graphique sur la figure 9. Celle, plus faible, obtenue avec $T_{g,1}$ a été omise pour des raisons de clarté. Bien qu'une pareille analyse sous-estime l'abaissement de conductivité en deçà de la composition critique, elle est très éloquente. En effet, contrairement à ce qui est observé pour le POE, dans le cas du POP σ_R croît d'abord très lentement avec la teneur en sel pour ensuite présenter une augmentation accélérée au delà de la composition critique. Cette dernière caractéristique, qui est particulièrement bien définie pour le POP de faible masse molaire, a tous les attributs d'un seuil de percolation. Elle est moins évidente pour le POP de haute masse molaire car, dans ce cas, une seule composition excède la composition critique.

Cette étude confirme que l'abaissement de conductivité dû à la micro-séparation de phase dans le POP est intimement liée à la taille des microdomaines. Si les interactions avec les groupements OH terminaux jouent un rôle dans le POP de masse molaire 4×10^3 , elles contribuent à abaisser la tension interfaciale et à rendre les microdomaines plus petits et plus labiles. Ces interactions affectent peu la conductivité dans POE.

CHAPITRE 2

Systèmes POP-Zn(TFSI)₂ et POP-ZnBr₂

2.1 Les systèmes de référence à base de POE

Les résultats relatifs à ces systèmes de référence ne concernent que le POE de faible masse molaire (4×10^3). La figure 10 présente le diagramme d'état du système POE-Zn(TFSI)₂. Ce diagramme, construit à partir de mélanges qui avaient été laissés à cristalliser pendant plusieurs mois à la température ambiante, ne comporte que deux équilibres liquide-solide. Les données calorimétriques relatives à cette étude (figure 11) montrent qu'il s'agit du liquidus du POE, présent jusqu'à OE/Zn = 16, et du liquidus d'un composé intermédiaire, présent entre OE/Zn = 8 et OE/Zn = 5. Ce solvate, de stoechiométrie 6/1 (OE/Zn), fond à une température modérée (106 °C) et ne forme pas d'eutectique avec le POE. Un comportement analogue a été rapporté pour le système POE-LiTFSI impliquant un POE de même masse molaire⁽⁹⁾. De plus, comme pour ce système POE-LiTFSI, on note une brèche de cristallinité entre OE/Zn = 14 et OE/Zn = 8. Bien que ces deux caractéristiques suggèrent une température eutectique inférieure à la température ambiante, aucune cristallisation additionnelle n'a été notée lors du refroidissement des spécimens (à 5 °C/min) dans l'appareil DSC.

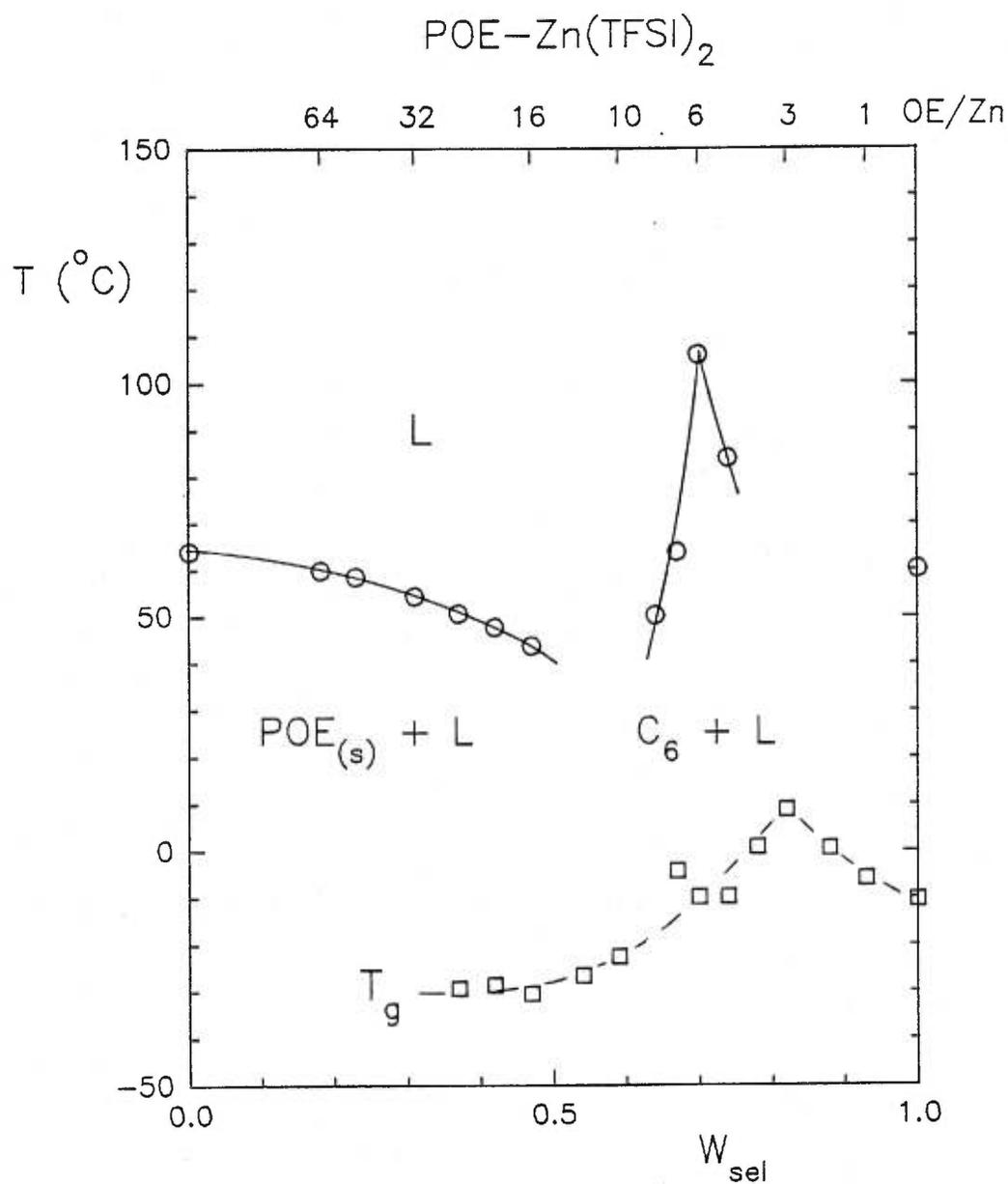


Figure 10: Diagramme d'état du système POE-Zn(TFSI)₂. Les cercles représentent les équilibres liquide-solide alors que les carrés représentent les températures de transition vitreuse. La formation d'un solvate cristallin de stoechiométrie 6/1 (OE/Zn) est confirmée par l'analyse calorimétrique présentée sur la figure 11.

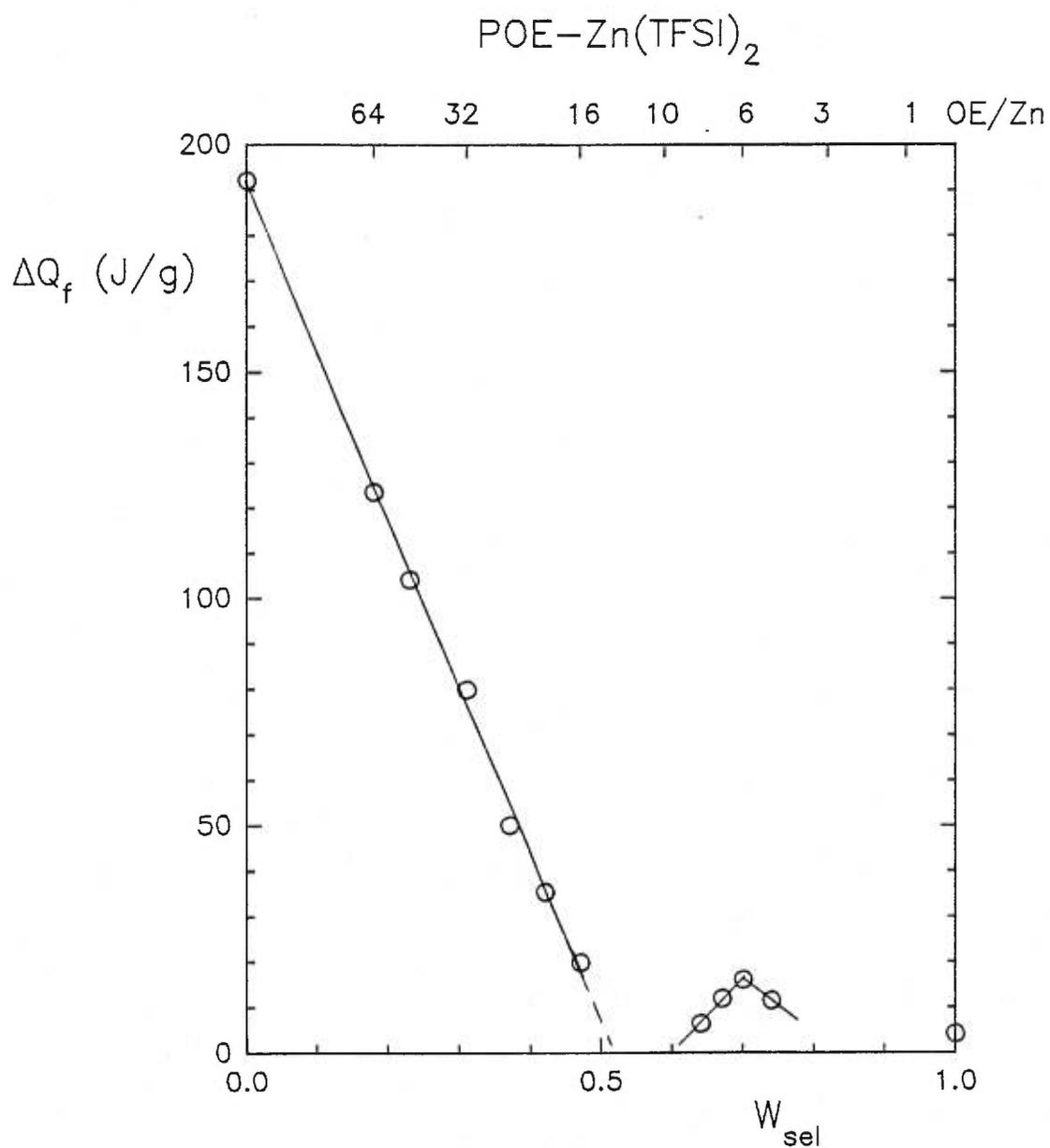


Figure 11: Diagramme calorimétrique relatif aux équilibres liquide-solide observés pour le système POE-Zn(TFSI)₂. Les chaleurs de fusion et de dissolution sont exprimées en joules par gramme de mélange.

Sur la figure 10, on peut également observer que la phase amorphe dans les mélanges semi-cristallins les plus dilués est caractérisée par un T_g voisin de $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Comme la viscosité locale dans un polymère croît de manière exponentielle lorsque la température se rapproche de T_g , cette caractéristique explique l'absence de cristallisation en deçà de la température ambiante. Par ailleurs, nous avons noté qu'un effet analogue empêche toute cristallisation rapide de $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$, un sel dont la température de fusion ($60\text{ }^\circ\text{C}$) est rapprochée de sa valeur de T_g (-10°C). Cette dernière caractéristique est probablement à l'origine de la seconde brèche de cristallinité observée au delà de $\text{OE}/\text{Zn} = 5$ sur la figure 10. Comme on le verra plus loin, en raison de toutes ces caractéristiques, le système $\text{POE-Zn}(\text{TFSI})_2$ se prête bien à une comparaison avec le système POE-LiTFSI . Dans les deux cas, la conductivité en régime tout amorphe (état fondu ou surfondu) est accessible sur une large plage de compositions à des températures modérées ($50\text{-}120\text{ }^\circ\text{C}$).

Il n'en est pas de même pour le système POE-ZnBr_2 dont le diagramme d'état a été construit par Paquette⁽²⁶⁾. Dans ce cas, le POE forme un eutectique de composition $\text{OE}/\text{Zn} = 20$ avec un composé intermédiaire de stoechiométrie 3/1 (OE/Zn). Comme ce solvate a un haut point de fusion ($200\text{ }^\circ\text{C}$), son liquidus dépasse $100\text{ }^\circ\text{C}$ dès lors que la teneur en sel atteint la composition $\text{OE}/\text{Zn} = 12$. Cette composition correspond donc à la concentration maximale pouvant être examinée en régime tout amorphe à des températures modérées. La situation est encore moins favorable pour le système POE-LiBr dont le diagramme d'état a été

construit par Labrèche^(18,28). Dans ce cas, le POE forme un eutectique de faible teneur en sel ($OE/Li > 60$) avec un composé intermédiaire de stoechiométrie 2/1 (OE/Li) de très haut point de fusion ($330\text{ }^{\circ}\text{C}$). De plus, aucun des mélanges de ce système ne peut être surfondu par effet de trempe dans l'appareil DSC.

Bien que cette dernière caractéristique exclut toute comparaison entre $ZnBr_2$ et $LiBr$ dans le POE, nous utiliserons les résultats de Labrèche^(18,28) relatifs à $LiBr$ dans un copolymère $P(OM/PEG_{200})$ de masse molaire 4×10^4 . Ce type de copolymère, constitué de courtes séquences de poly(oxyéthylène)glycol de masse molaire 200 couplées par un motif oxyméthylène, est peu cristallisable. Cette comparaison, de même que celle possible entre $Zn(TFSI)_2$ et $LiTFSI$, nous permettra d'examiner l'effet de la densité de charge du cation sur l'élévation de T_g et la conductivité dans le POE. En effet, le cation Zn^{2+} ayant un rayon ionique voisin de celui de Li^+ (0,074 nm comparativement à 0,068 nm), sa densité de charge est presque le double de celle du cation lithium. Cette question a déjà été examinée par Perrier *et al.*⁽²⁹⁾ dans un travail portant sur deux familles de sels alcalins, $MSCN$ et $MTFSI$ ($M = Li^+, Na^+, K^+$ et Cs^+), et une famille plus réduite de sels alcalino-terreux, $M(SCN)_2$ ($M = Ca^{2+}$ et Ba^{2+}). Les membres de chacune de ces familles de sels produisaient essentiellement la même élévation de T_g , caractérisée par des gradients dT_g/dx_{sel} presque identiques en régime modérément concentré ($OE/sel > 8$). Par ailleurs, tel qu'anticipé en raison de la densité de charge plus forte des cations alcalino-terreux, cette élévation de T_g était deux fois plus grande pour $Ca(SCN)_2$ et $Ba(SCN)_2$ que pour les thiocyanates alcalins.

La quasi invariance de dT_g/dx_{sel} pour les membres de chacune de ces familles de sels a été expliquée en proposant une compensation entre deux effets distincts⁽²⁹⁾. L'un serait l'énergie décroissante de la coordination cation-oxygène avec l'augmentation de la taille des cations. L'autre serait l'augmentation du nombre de coordination des cations avec la taille de ces derniers. A ces effets compensatoires, s'ajoute le changement de volume libre associé à la présence des anions. Contrairement aux cations, les anions n'interagissent que faiblement avec le polymère. Outre cette interaction faible, leur nombre (par cation), leur taille et leur rigidité agissent nécessairement sur T_g . L'étude de plusieurs sels de lithium et de sodium⁽²⁹⁻³¹⁾ dans le POE a montré que dT_g/dx_{sel} croît dans l'ordre $MTFSI = MCF_3SO_3 < MSCN < MCIO_4 < MB(Ph)_4$. Dans cette série, l'anion TFSI est de forte taille mais flexible, alors que l'anion $B(Ph)_4^-$ également de forte taille, est rigide.

Sur la figure 12, nous avons regroupé les données de T_g relatives à $Zn(TFSI)_2$, LiTFSI et $ZnBr_2$ dans le POE avec celles de LiBr dans le copolymère P(OM/PEG₂₀₀) mentionné plus haut. Toutes ces données correspondent à des mélanges surfondus par effet de trempe dans l'appareil DSC. On peut noter que l'élévation de T_g produite par $Zn(TFSI)_2$ est deux fois supérieure à celle produite par LiTFSI. Toutefois, celle produite par $ZnBr_2$ dans le POE est presque identique à celle produite par LiBr dans le copolymère P(OM/PEG₂₀₀). Ce dernier

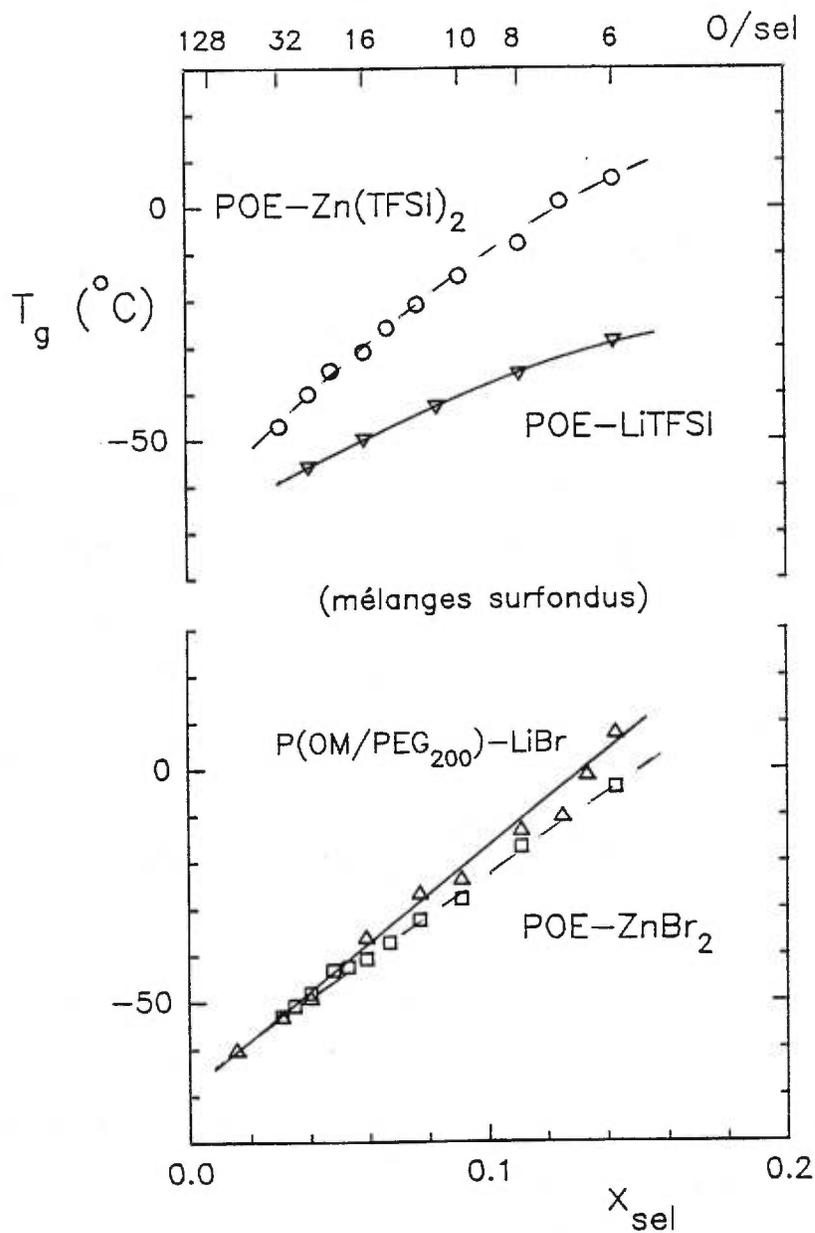


Figure 12: Diagrammes de T_g en fonction de la fraction molaire en sel pour les systèmes POE-Zn(TFSI)₂ et POE-ZnBr₂ comparés à ceux rapportés par Vallée *et al.*⁽⁶⁾ pour le système POE-LiTFSI et par Vachon *et al.*⁽¹⁸⁾ pour le système P(OM/PEG₂₀₀)-LiBr.

comportement suggère que pour ZnBr_2 une fraction des cations Zn^{2+} n'interagissent pas avec le polymère. Cette interprétation est essentiellement basée sur l'effet très important observé pour $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ et celui déjà mentionné pour $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ et $\text{Ba}(\text{SCN})_2$. Elle est en accord avec la formation d'un complexe anionique, par exemple ZnBr_4^{2-} comme le suggère l'étude de Fishburn et Barton⁽²⁵⁾ portant sur deux mélanges de ce sel dans le POP ($\text{OP}/\text{Zn} = 6$ et 16). Les quatre ions bromure de ce complexe formeraient un écran autour du cation Zn^{2+} , l'empêchant d'entrer en contact avec les atomes d'oxygène du polymère.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la conductivité des électrolytes caoutchoutiques décroît de manière exponentielle lorsque la température se rapproche de T_g . Cette décroissance, qui obéit à la relation phénoménologique de VTF (équation 1), suggère que la mobilité des ions est principalement régie par le volume libre. Toutefois, en raison de leur forte interaction avec le polymère, les cations sont moins mobiles que les anions dans ces matériaux. Leur migration ne peut se faire qu'à travers un échange de sites de solvation, lequel est tributaire de l'énergie et du nombre de coordination des cations avec les groupements éther. D'une manière générale, la conductivité d'un électrolyte dilué est donnée par l'équation :

$$\sigma = F \sum z_i c_i u_i \quad (2)$$

où z_i , c_i et u_i sont la charge, la concentration et la mobilité de chacune des espèces ioniques et F est la constante de Faraday.

Dans leur travail portant sur les familles de sels alcalins MSCN et MTFSI ($M = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ et Cs^+), Perrier et al.^(29,30) ont observé que la conductivité des thiocyanates alcalins augmentait de manière importante avec la taille des cations (dans l'ordre $\text{LiSCN} < \text{NaSCN} < \text{KSCN} < \text{CsSCN}$), alors que celles des imidures MTFSI était pratiquement indépendante de cette grandeur. Comme LiSCN était nettement moins conducteur que LiTFSI , ils conclurent que cette variation de σ résultait d'une interaction cation-anion du type ion-dipôle induit associée à une polarisation plus grande de l'anion SCN^- . Par ailleurs, pour expliquer le comportement des imidures, ils proposèrent une forte dissociation des ions (interaction cation-anion très faible) assortie d'une interaction globale cation-polymère quasi indépendante du rayon cationique. Cette dernière hypothèse est celle évoquée plus haut pour expliquer l'invariance de dT_g/dx_{sel} .

La figure 13 présente les isothermes de conductivité (à 60 °C) des quatre sels examinés précédemment. On peut noter que Zn(TFSI)_2 est aussi conducteur que LiTFSI en régime semi-dilué ($\text{OE/sel} > 24$). Par ailleurs, ZnBr_2 est nettement moins conducteur que LiBr sur toute la gamme des compositions examinées. Dans le but de séparer l'effet dû aux interactions de celui résultant de la variation de T_g , nous avons repris cette comparaison sur la base d'une même température

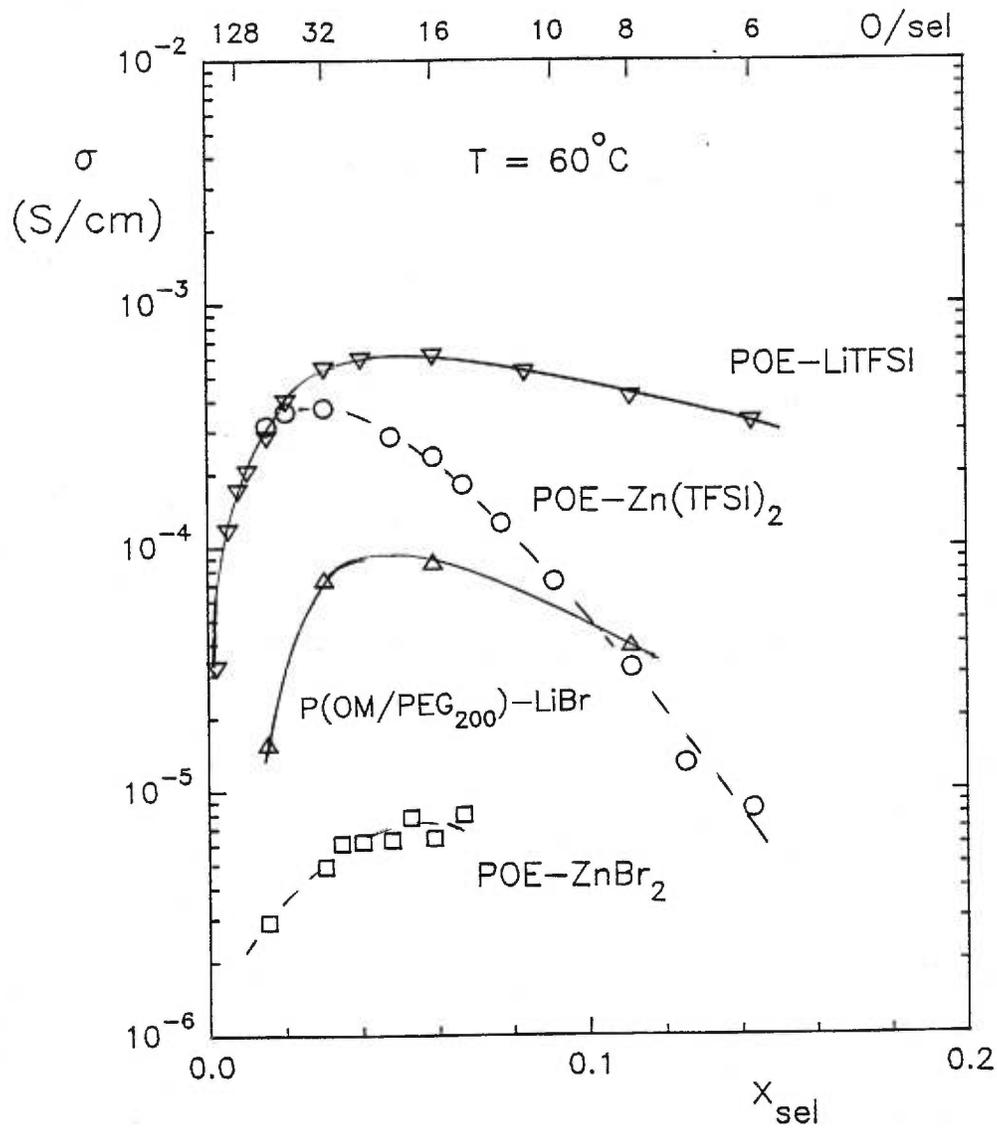


Figure 13: Isothermes de conductivité (à 60°C) des quatre systèmes POE-sel décrits sur la figure 12.

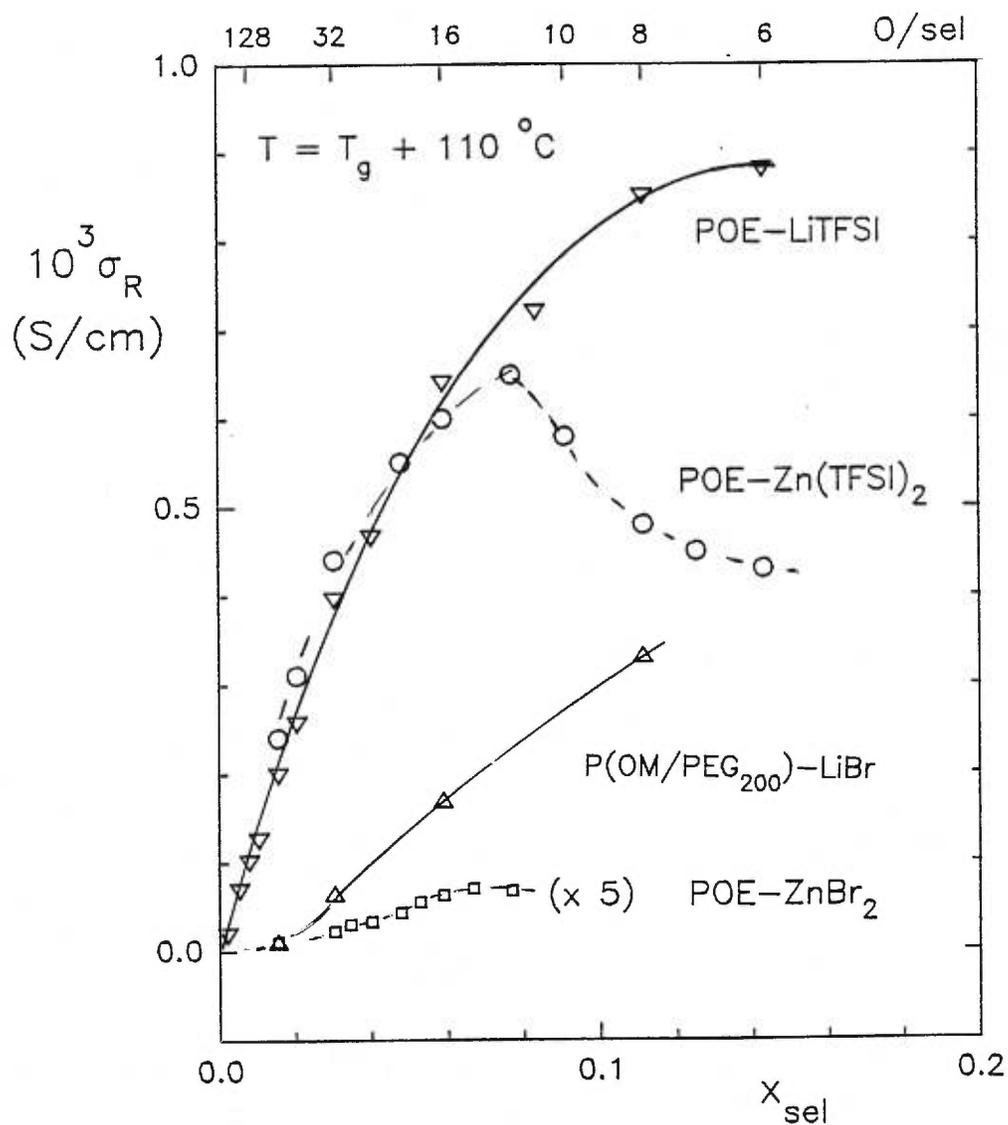


Figure 14: Conductivité réduite (à $T = T_g + 110^\circ \text{C}$) des quatre systèmes POE-sel décrits sur la figure 12.

réduite $T = T_g + 110$ °C. Sur la figure 14, on peut noter que la conductivité réduite, σ_R , de $Zn(TFSI)_2$ est comparable à celle de LiTFSI jusqu'à $OE/sel = 12$.

Au delà de cette concentration, elle chute de manière abrupte pour atteindre une valeur deux fois plus faible que celle de LiTFSI à la concentration maximale examinée ($OE/sel = 6$). Selon l'équation 2, pour des électrolytes fortement dissociés et en absence de toute interaction pouvant affecter la mobilité des ions, on devrait s'attendre à une conductivité plus grande pour $Zn(TFSI)_2$. En effet, ce sel comporte deux fois plus d'anions que LiTFSI et son cation porte deux charges. L'effet résultant de ces caractéristiques est apparemment compensé par des interactions plus fortes que dans le cas de LiTFSI. Il peut s'agir de l'un ou l'autre, ou même des deux types d'interactions déjà mentionnées (cation-anion et cation-polymère), car toutes deux sont tributaires de la densité de charge du cation.

Sur la figure 14, on peut également noter, que la conductivité réduite de $ZnBr_2$ est beaucoup plus faible que celle de LiBr, cette dernière étant elle-même beaucoup plus faible que celle de LiTFSI ou $Zn(TFSI)_2$ aux faibles concentrations. En fait, au voisinage de la composition $OE/sel = 12$, où la conductivité réduite des deux sels de zinc est maximale, celle de $ZnBr_2$ est 50 fois plus faible que celle de $Zn(TFSI)_2$. Cette dernière comparaison confirme que $ZnBr_2$ est fortement associé dans le POE. Outre l'espèce $ZnBr_4^{2-}$ évoquée plus haut, cette association pourrait également impliquer des espèces neutres. Une interprétation plus poussée des courbes de la figure 14, en particulier du maximum observé pour les sels de zinc, ne pourrait être que spéculative. Comme

le but de cette section était de définir les propriétés de ces sels dans des matériaux homogènes pouvant servir de référence pour notre étude avec le POP, nous nous bornerons aux constats déjà faits concernant le comportement très particulier de ZnBr_2 par rapport à $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$.

2.2 Les systèmes à base de POP

Parmi tous les sels de lithium examinés dans un POP de masse molaire 4×10^3 , rappelons que LiTFSI est celui pour lequel le dédoublement de T_g caractéristique de la micro-séparation de phase a été le plus difficile à mettre en évidence par la technique DSC⁽¹⁸⁾. Cette difficulté était en grande partie due à la faible concentration critique ($\text{OP/Li} = 15$) relative à ce sel. La microphase complexée étant stabilisée par les interactions coulombiennes à longue distance, une concentration critique plus faible conduit à un étalement plus grand de $T_{g,2}$. Par ailleurs, nous venons de voir que l'élévation de T_g produite par $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ dans le POE est deux fois plus grande que celle produite par LiTFSI . Cette différence, attribuée à la forte densité de charge de Zn^{2+} , permet d'anticiper une meilleure séparation de $T_{g,1}$ et $T_{g,2}$ dans le POP. Il reste cependant à vérifier si cette densité de charge plus grande a un effet sur la concentration critique. Dans l'introduction, nous avons mentionné l'étude du groupe d'Angell⁽²⁰⁾ portant sur le système POP- $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Le rayon ionique de Mg^{2+} (0,067 nm) est très proche de celui de Li^+ (0,068 nm). Selon les données de DSC rapportées par ces auteurs, la

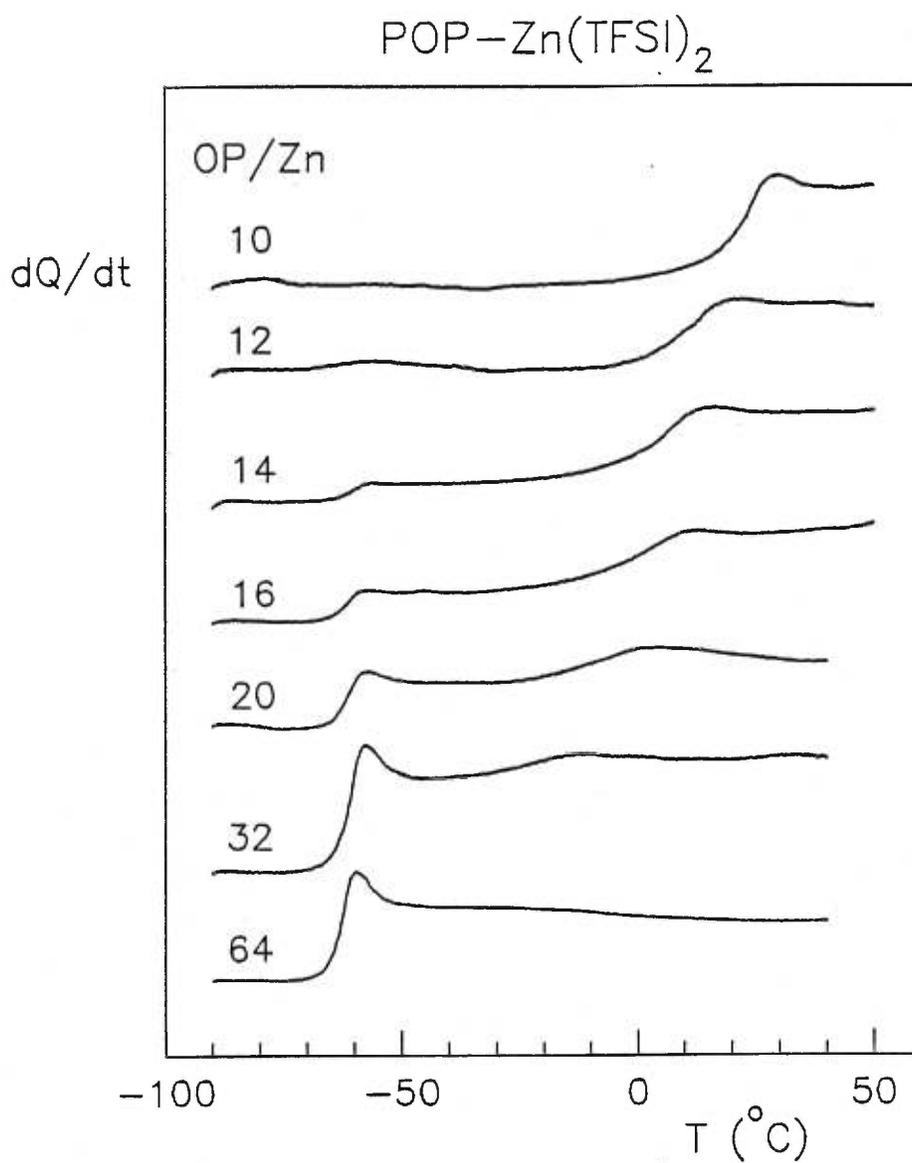


Figure 15: Courbes de DSC montrant le dédoublement de T_g observé pour certains mélanges du système POP-Zn(TFSI)₂.

concentration critique de ce système (OP/Mg = 9,5) diffère peu de celle du système POP-LiClO₄ (OP/Li = 10).

Comme on peut le voir sur les courbes de DSC de la figure 15, le dédoublement de T_g relatif à Zn(TFSI)₂ dans un POP de masse molaire 4×10^3 est suffisamment accentué pour nous dispenser de toute étude dans un POP de haute masse molaire. Ces courbes montrent que la concentration critique est voisine de OP/Zn = 12, donc relativement plus élevée que celle du système POP-LiTFSI (OP/Li = 15). De plus, comme le montre le diagramme de la figure 16, $T_{g,2}$ décroît de manière appréciable avec la dilution (depuis 3 °C pour OP/Zn = 12, jusqu'à -28 °C pour OP/Zn = 32). Cette variation de $T_{g,2}$ est comparable à celle rapportée pour LiClO₄ et LiBr⁽¹⁸⁾. Elle est toutefois moins grande que celle relative à LiTFSI. Sur cette base, il est clair que la densité de charge plus grande de Zn²⁺ a pour effet de conduire à des microdomaines plus riches en sel, moins labiles que ceux relatifs à LiTFSI. Si une telle différence n'existe pas entre Mg(ClO₄)₂ et LiClO₄, c'est probablement parce que la densité de charge de l'anion ClO₄⁻ est plus forte que celle de l'anion TFSI, ce qui laisse peu de place pour une augmentation significative de la concentration critique. En effet, parmi toutes les concentrations critiques répertoriées pour un POP de masse molaire 4×10^3 , c'est celle relative à LiBr (OP/Li = 9) qui est la plus élevée⁽¹⁸⁾. Elle correspond à un anion dont la densité de charge est 50% plus forte que celle de ClO₄⁻.

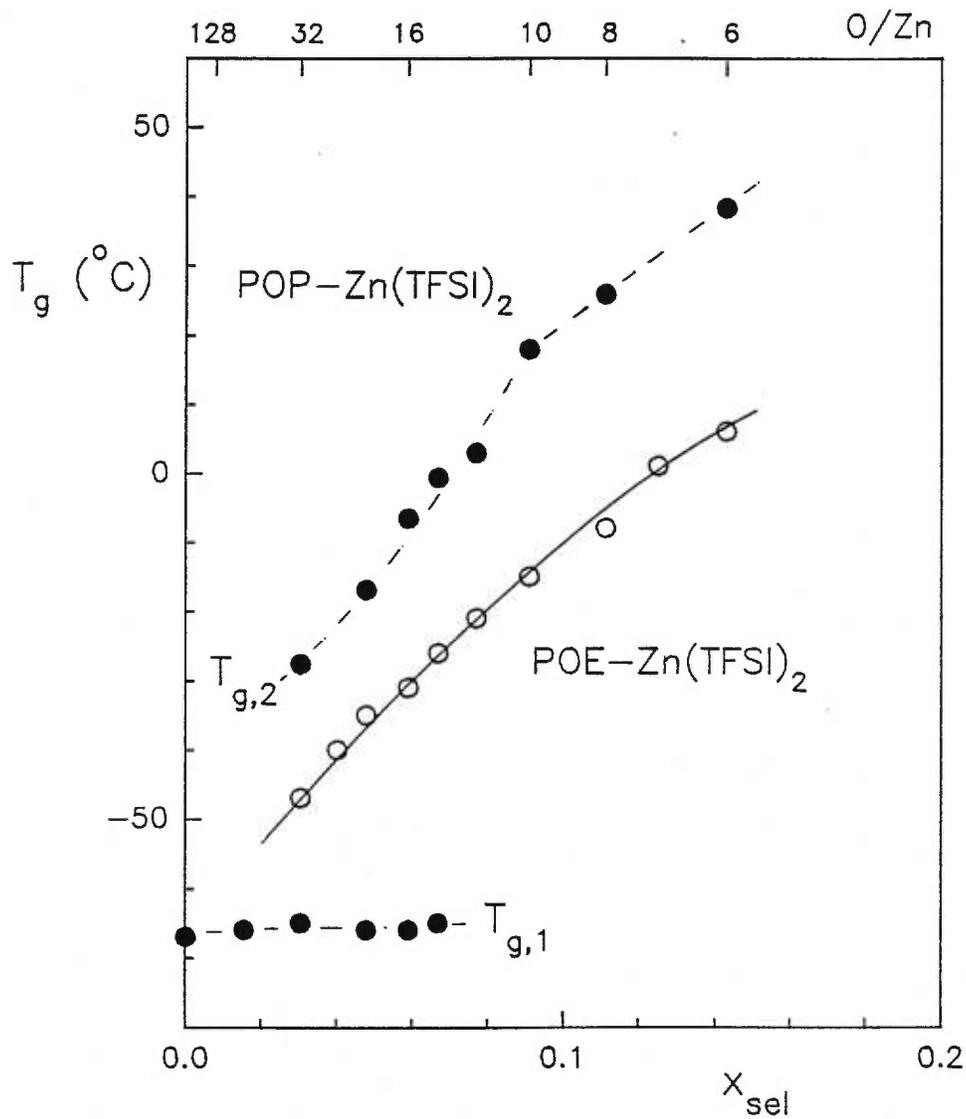


Figure 16: Diagramme de T_g du système POP-Zn(TFSI)₂ comparé à celui du système POE-Zn(TFSI)₂. Dans ce diagramme, $T_{g,1}$ et $T_{g,2}$ désignent les deux transitions observées pour certains mélanges avec le POP.

Sur la figure 16, on peut également noter que les valeurs de T_g relatives aux mélanges homogènes du systèmes POP-Zn(TFSI)₂ ($OP/Zn < 12$) sont nettement plus hautes que celles obtenues avec le POE. Ces données de T_g en régime concentré, de même que le dédoublement de T_g très accentué en deçà de la composition critique, permettent d'anticiper un fort abaissement de conductivité sur toute la plage des compositions examinées par DSC. Comme cette technique nous a fourni des informations précises sur les caractéristiques physiques de ce système, nous avons jugé qu'il était inutile d'en examiner la conductivité. Il n'en est pas de même pour le système POP-ZnBr₂. En effet, comme le montrent les courbes de DSC de la figure 17, aucun dédoublement de T_g n'est observé pour ce système. Tout-au-plus note-t-on un étalement de la transition vitreuse, lequel est maximal pour la composition $OP/Zn = 14$. Cette caractéristique s'applique également au POP de haute masse molaire (figure 18). Par ailleurs, comme le montre le diagramme de la figure 19, tous les mélanges préparés avec le premier POP, à l'exception du plus concentré ($OP/Zn = 6$), ont des T_g inférieurs à ceux du système POE-ZnBr₂ correspondant. Un tel comportement va à l'encontre de ce qui a été observé pour Zn(TFSI)₂ (figure 16).

Sur la base de cette comparaison du système POP-ZnBr₂ avec le système POE-ZnBr₂, on pourrait croire qu'une fraction encore plus grande des cations Zn²⁺ sont soustraits de toute interaction avec le POP. Toutefois, une telle déduction ne serait valable que pour des mélanges homogènes dans ce polymère. Or, l'étalement de T_g sur la figure 17 permet d'en douter. Il serait donc plus

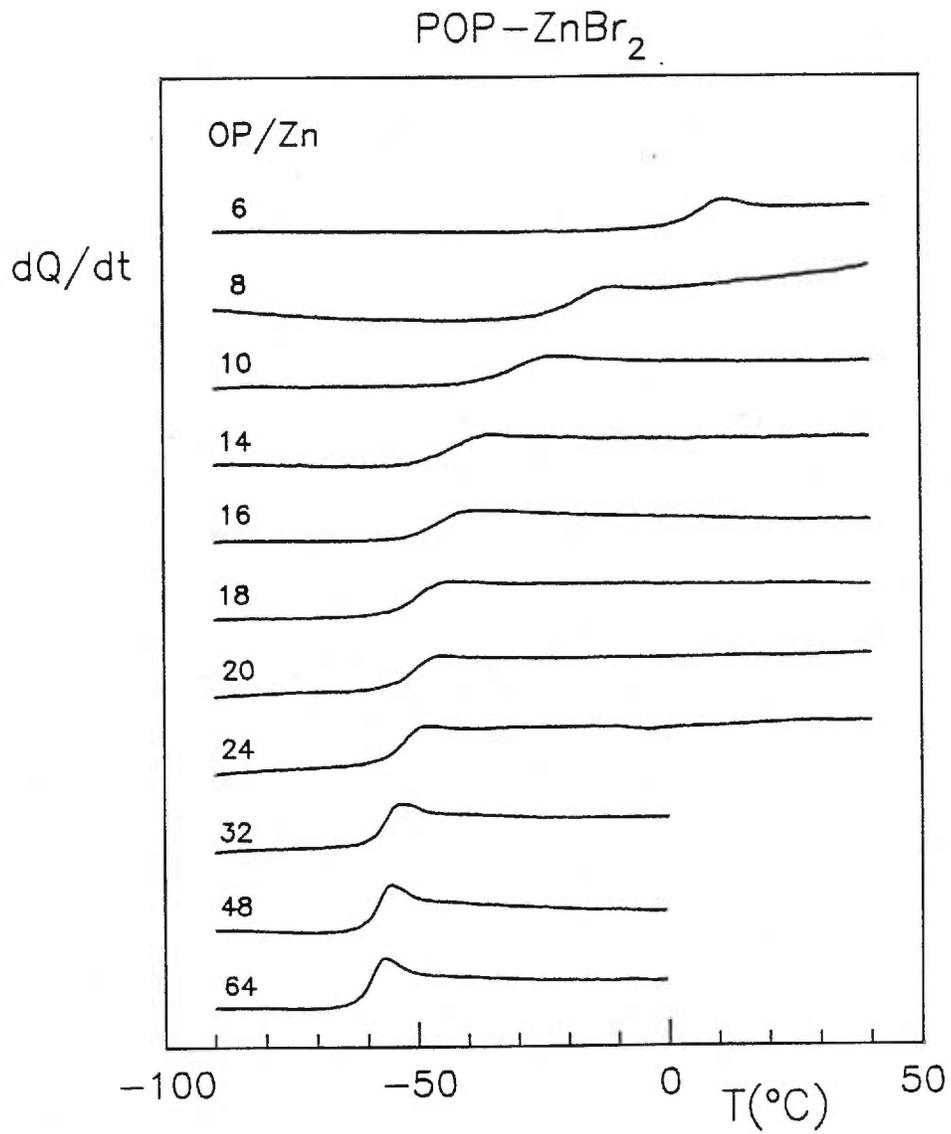


Figure 17: Courbes de DSC montrant l'absence de dédoublement de T_g pour les mélanges du système POP-ZnBr₂

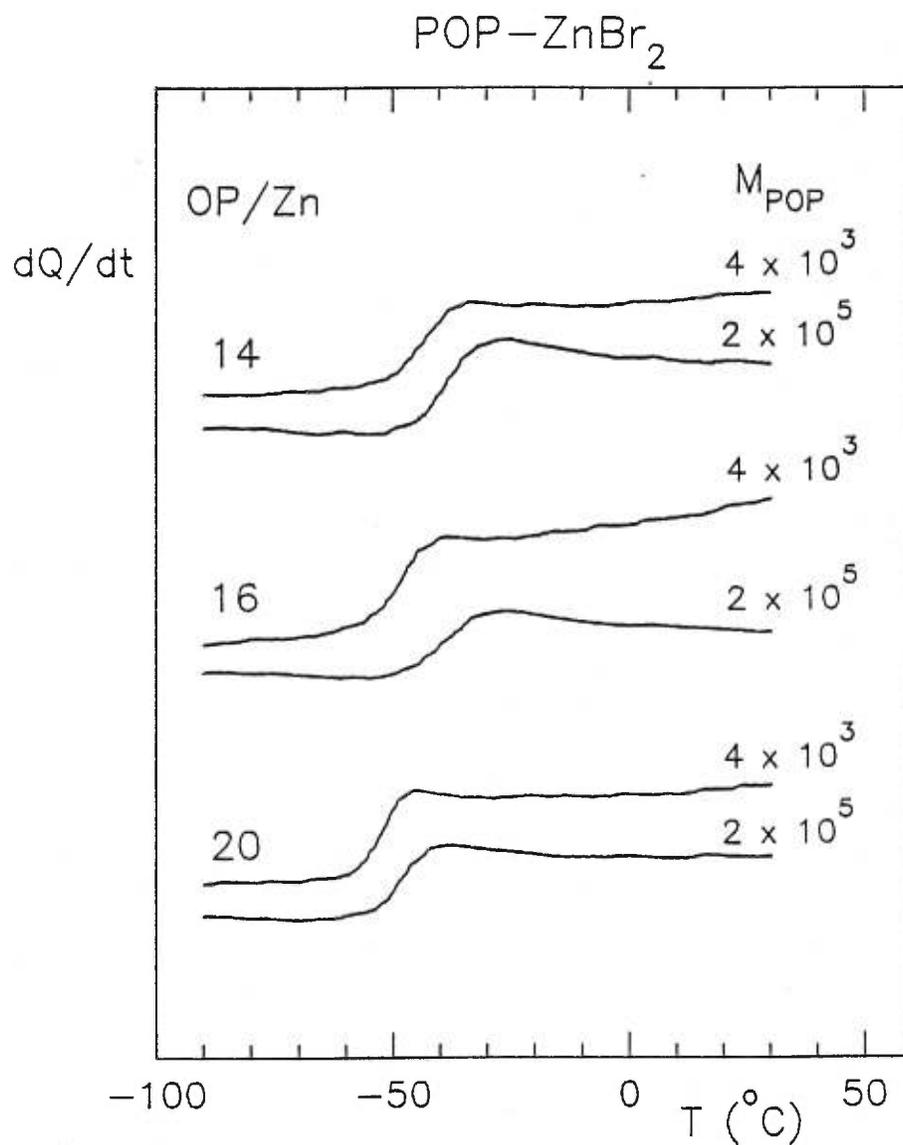


Figure 18: Courbes de DSC illustrant l'effet de la masse molaire sur les courbes de DSC caractéristiques des compositions OP/Zn = 14, 16 et 20 du système POP-ZnBr₂.

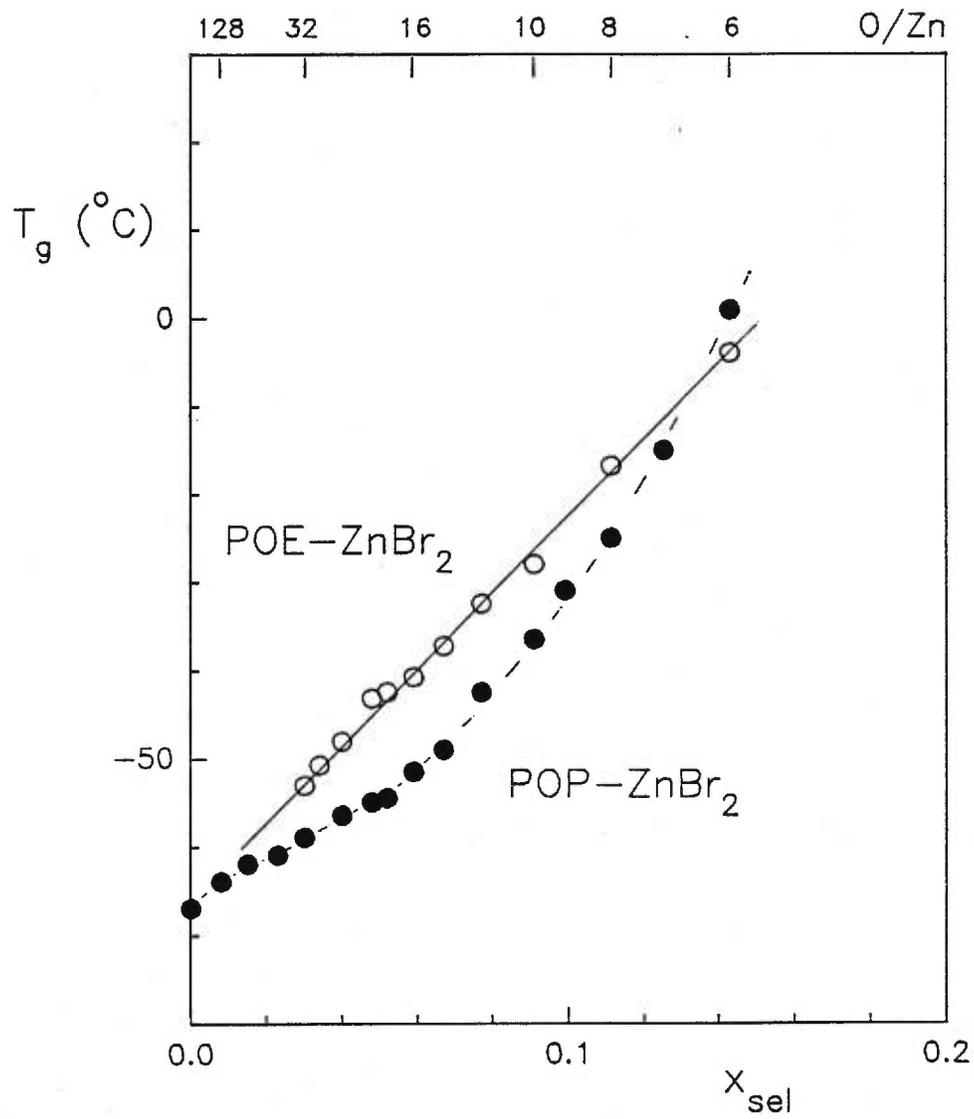


Figure 19: Diagramme de T_g du système POP-ZnBr₂ comparé à celui du système POE-ZnBr₂.

réaliste de considérer la possibilité d'une micro-séparation de phase assortie d'un effet comparable à celui proposé pour expliquer la faible différence de T_g entre les systèmes POE-ZnBr₂ et P(OM/PEG₂₀₀)-LiBr (figure 12). En effet, la formation d'un complexe anionique, par exemple du type ZnBr₄²⁻ tel que proposé par Fishburn et Barton⁽²⁵⁾, en réduisant la concentration effective des espèces chargées, pourrait contribuer à déplacer la concentration critique au delà de celle relative à LiBr (OP/Li = 9). Nous reprendrons cette discussion de manière plus élaborée lorsque nous aurons plus d'éléments d'information concernant ce système.

Dans le chapitre 1, nous avons vu que la variation de la conductivité réduite, σ_R , avec la teneur en sel est bien différente selon que l'on a affaire à un système homogène ou hétérogène à l'échelle microscopique. En effet, dans le cas d'un système caractérisé par un dédoublement de T_g , la courbe obtenue révèle la présence d'un seuil de percolation au voisinage de la composition critique de micro-séparation de phase. Comme le montre la figure 20, un tel comportement est observé pour le système POP-ZnBr₂. Les données de σ_R relatives à ce système demeurent très faibles jusqu'à OP/Zn = 8 pour ensuite augmenter de manière appréciable au delà de cette limite. Toutefois, à la composition maximale examinée (OP/Zn = 6), la conductivité réduite de ce système est 50 fois plus faible que celle rapportée pour le système POP-LiTFSI⁽¹⁸⁾. Rappelons qu'à la composition maximale qui a pu être examinée dans le POE (OE/Zn = 12), la conductivité réduite de ZnBr₂ est également 50 fois plus faible que celle de

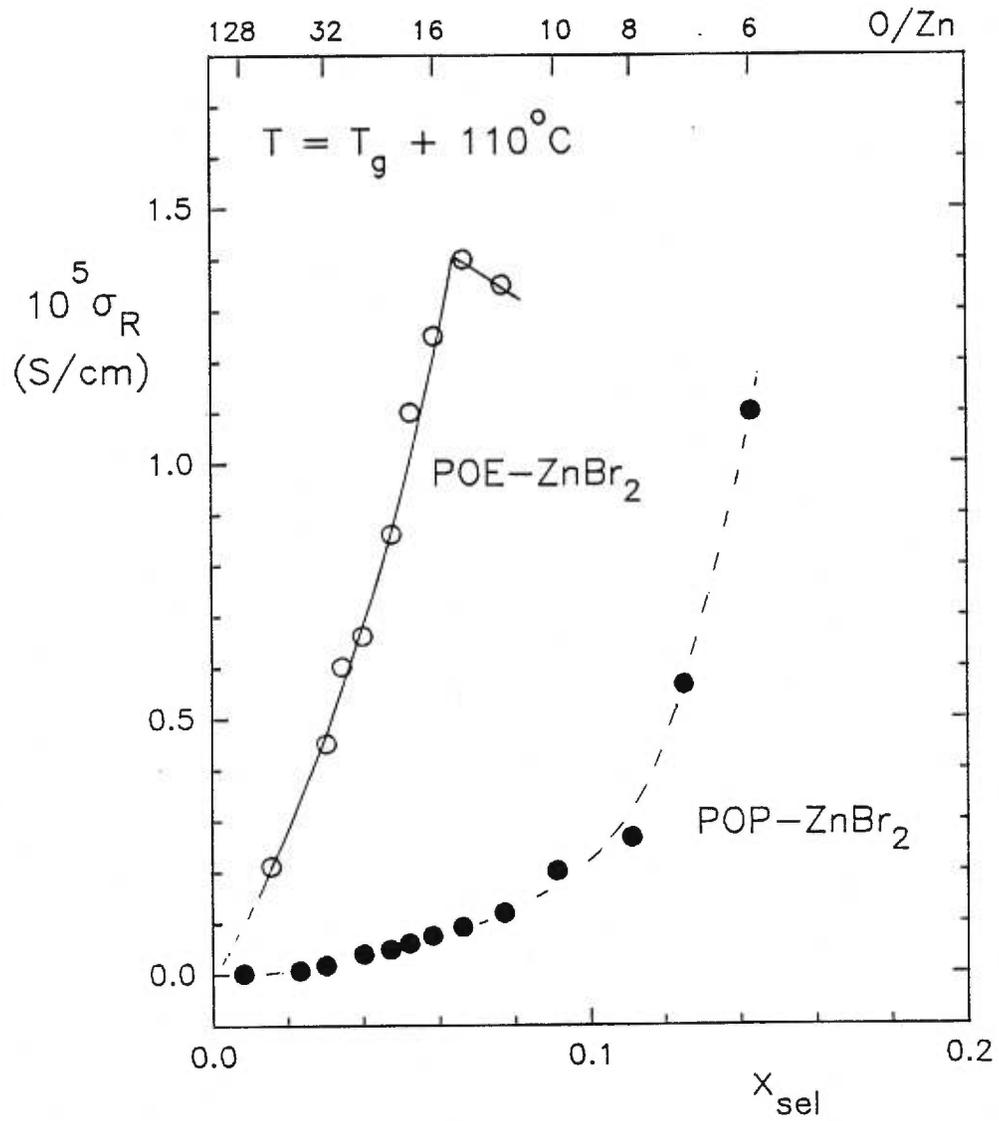


Figure 20: Conductivité réduite (à $T = T_g + 110^\circ\text{C}$) du système POP-ZnBr₂ comparée à celle du système POE-ZnBr₂.

LiTFSI ou $Zn(TFSI)_2$. A cette même composition, celle de LiBr dans le copolymère P(OM/PEG₂₀₀) n'est que trois fois inférieure à celle de LiTFSI⁽¹⁸⁾. Cette dernière comparaison montrent que le couple zinc-brome conduit à une association ionique beaucoup plus forte que le couple lithium-brome. De plus, cette association est spécifique à ce couple, car on ne la retrouve pas pour le couple zinc-TFSI.

Jusqu'à maintenant, toutes les observations que nous avons faites plaident en faveur d'une association sous la forme d'un complexe anionique dans lequel le zinc est entouré de plusieurs ligands brome. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, seule la formation d'un complexe capable de soustraire une fraction importante des ions Zn^{2+} de toute interaction avec le POE ou le POP permet d'expliquer la faible élévation de T_g produite par $ZnBr_2$ dans ces deux polymères. De plus, un tel complexe permet de concilier deux observations qui semblent contradictoires. En effet, bien que la concentration critique du système POP- $ZnBr_2$ soit relativement élevée ($OP/Zn = 8$, d'après les données de σ_R), on n'observe pas de dédoublement de T_g même dans le POP de haute masse molaire. Tout-au-plus, observe-t-on un étalement de T_g qui suggère la formation de microdomaines de taille très petite. Leur taille serait encore plus petite que dans le cas du système POP-LiTFSI, un système pour lequel la concentration critique est relativement faible ($OP/Li = 15$). Tel qu'anticipé plus haut dans cette section, c'est parce que la formation d'un complexe anionique riche en brome modifie la

concentration des ions qu'on arrive à cette contradiction. Pour clarifier ce point, nous allons nous appuyer sur l'étude de Fishburn et Barton⁽²⁵⁾.

Selon cette étude structurale effectuée par diffusion des rayons X, presque tout le brome serait impliqué dans un complexe du type ZnBr_4^{2-} pour les deux compositions examinées ($\text{OP/Zn} = 6$ et 16). En pareil cas, la concentration des cations capables d'interagir avec le polymère serait deux fois plus faible que la concentration nominale (celle de ZnBr_2). Ce raisonnement appliqué à la composition critique nominale ($\text{OP/Zn} = 8$) conduit à une composition critique réelle deux fois moindre ($\text{OP/Zn}^{2+} = 16$). Les interactions coulombiennes à longue distance seraient donc beaucoup plus faibles que celles relatives à LiBr . C'est cette différence qui expliquerait la formation de microdomaines très petits et très labiles. Par ailleurs, cette composition critique réelle serait plus faible que celle observée pour LiBr parce que l'espèce anionique formée a une densité de charge plus faible que Br^- . La comparaison avec $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ suggère qu'elle serait encore plus faible que celle de l'anion TFSI^- .

Terminons en soulignant que l'étude de Fishburn et Barton permettait d'anticiper la présence d'une microphase dans les mélanges du système POP-ZnBr_2 . En effet, ces auteurs arrivent à la conclusion que, quantitativement, l'environnement local des ions primaires ne change presque pas lorsque la composition des mélanges passe de $\text{OP/Zn} = 6$ à $\text{OP/Zn} = 16$. Cette invariance, comme celle des bandes Raman des anions CF_3SO_3^- et ClO_4^- en deçà de la

concentration critique des systèmes POP- NaCF_3SO_3 et POP- LiClO_4 , était un indice probant d'une anomalie concernant le mélange le plus dilué.

CONCLUSION

Toutes les observations faites dans ce travail sont en accord avec le modèle de Vachon et al.⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ selon lequel la micro-séparation de phase, qui intervient en deçà d'une certaine concentration dans le POP, résulte d'un changement dans le rapport de force entre les interactions cation-polymère et les interactions ion-ion à longue distance. En effet, la teneur en sel dans les microdomaines complexés est d'autant plus grande que la densité de charge des ions (anions ou cations) est forte. La tension interfaciale étant régie par ce même rapport de force, cette règle s'applique également à la taille des microdomaines. Notre étude comparative de NaClO₄, NaCF₃SO₃ et LiTFSI dans les POP de faible et haute masse molaire est très éloquente à cet égard. En effet, en passant d'une masse molaire 4×10^3 à une masse molaire 2×10^5 on note une augmentation de la concentration critique, laquelle est accompagnée d'une augmentation de la taille des microdomaines ($T_{g,2}$ plus net) et d'une perturbation encore plus grande de la conductivité par rapport au POE correspondant.

Ces résultats sont en désaccord avec l'argument du groupe d'Angell^(20,23) selon lequel la micro-séparation de phase serait induite par les groupements OH terminaux. De plus, comme en témoigne le faible écart de conductivité entre les POE de faible et haute masse molaire, ces groupements terminaux ont un effet marginal sur la structure ionique en régime homogène. Les règles qui précèdent concernant l'effet de la densité de charge des ions s'appliquent également aux

couples LiTFSI-Zn(TFSI)₂, NaCF₃SO₃-LiCF₃SO₃ et NaClO₄-LiClO₄, chacun comportant des cations de densité de charge différente. Le quatrième couple examiné, LiBr-ZnBr₂, déroge à ces règles parce que ZnBr₂ forme un complexe anionique (ZnBr₄²⁻ d'après Fishburn et Barton⁽²⁵⁾) qui a une densité de charge moins forte que Br⁻. La formation de ce complexe a pour second effet de réduire la concentration des ions Zn²⁺, ce qui biaise la comparaison avec LiBr sur le double plan de la concentration critique et de la taille des microdomaines.

Le groupe d'Angell^(16,20,23) comme beaucoup d'autres groupes ayant travaillé avec le POP^(11-13,21,22,32-36), ont été leurrés par le fait que les systèmes POP-sel donnent des mélanges limpides. La complexité de ces mélanges sur le double plan structural et dynamique est telle qu'il est quasi impossible d'évaluer les performances d'un nouveau sel sur la base d'une étude dans le POP. La comparaison que nous aurions pu faire de la conductivité de Zn(TFSI)₂ avec celle de LiTFSI dans ce polymère aurait été biaisée par la teneur en sel plus grande de sa microphase complexée. Bien que cristallisable, le POE est de loin le meilleur polyéther commercial pouvant servir de modèle pour les copolymères et réticulats utilisés par l'industrie. Dans ce polymère, Zn(TFSI)₂ est aussi conducteur que LiTFSI en régime semi-dilué. Les interactions plus fortes résultant de la densité de charge plus grande de Zn²⁺ sont donc en partie compensées par le nombre plus grand d'anions dans ce sel.

Bien que le POP atactique soit un mauvais modèle pour les copolymères et réticulats utilisés par l'industrie, il n'est pas impossible que des phénomènes de séparation beaucoup plus discrets interviennent dans ces matériaux ne comportant pas 100% d'unités OE. Comme l'ont noté Vachon *et al.*⁽¹⁸⁾, la conductivité réduite de LiBr dans le copolymère P(OM/PEG₂₀₀) ne se comporte pas tout-à-fait comme celle de LiClO₄, LiCF₃SO₃ et LiTFSI dans le POE. La figure 14 montre qu'elle demeure très faible jusqu'à O/Li = 64 avant d'augmenter de manière quasi linéaire au delà de cette limite. En résolvant certaines questions, comme celle posée par le groupe d'Angell, notre étude aura contribué à une meilleure compréhension de ces phénomènes.

ANNEXE A

Partie expérimentale

A.1 Les polymères et les sels

Les POP et POE de faible masse molaire (Aldrich) ont été caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique (GPC) dans le tétrahydrofurane, à l'aide d'une courbe d'étalonnage construite avec des standards de POE. Leurs caractéristiques moléculaires étaient $M_n = 4,2 \times 10^3$ et $M_w/M_n = 1,38$ pour le POP, et $M_n = 4,4 \times 10^3$ et $M_w/M_n = 1,02$ pour le POE. Les polymères de haute masse molaire (Hercules pour le POP et Aldrich pour le POE) étaient beaucoup plus polydispersés ($M_w/M_n = 5$ et 7 , respectivement). Leur masse molaire moyenne calculée au pic du chromatogramme était $M_{GPC} = 2 \times 10^5$ pour le POP, et $M_{GPC} = 4 \times 10^6$ pour le POE. Ces quatre polymères ont été séchés sous vide et conservés dans une boîte à gants sous une atmosphère d'air sec.

NaClO_4 (Aldrich), NaCF_3SO_3 (Alpha) et ZnBr_2 (Fisher) ont été séchés sous vide à 130°C . $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (Fluka), désigné par $\text{LiTFSI}^{(37)}$, a été séché sous vide à 170°C . Quant à $\text{Zn}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$, désigné par $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$, il a été préparé par neutralisation de $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ (Fluka) par un léger excès (2%) de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Aldrich) dans de l'acétonitrile sous atmosphère d'azote sec. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ n'étant pas

soluble dans l'acétonitrile, le sel a pu être isolé par filtration de la solution sur verre poreux et évaporation du solvant. Il a ensuite été séché sous vide à 130 °C. Tous ces sels ont été conservés dans la même boîte à gants que les polymères.

A.2 Les mélanges polymère-sel

La préparation des mélanges a été effectuée dans une seconde boîte à gants purgée avec de l'azote sec. Une quantité de sel était d'abord déposée dans un pèse-tare, pesée, puis dissoute dans du méthanol ou de l'acétonitrile sec. Un second pèse-tare était utilisé pour dissoudre une quantité de polymère ajustée selon le rapport OP/sel ou OE/sel désiré. Seule cette dernière pesée impliquait un contact (de courte durée) avec l'air ambiant. L'acétonitrile a été utilisé pour préparer les mélanges comportant le POE de haute masse molaire seulement. Toujours dans cette seconde boîte à gants, le contenu des deux pèse-tares était mélangé dans une ampoule munie d'un robinet à vide, laquelle était retirée de la boîte à gants pour procéder à une évaporation du solvant sous pression réduite. Une fois le solvant évaporé, le mélange était séché sous vide et l'ampoule était ensuite introduite dans la première boîte à gants, où son contenu était transféré dans une bouteille à échantillon de 20 mL.

A.3 Calorimétrie DSC

Les transitions thermiques ont été déterminées à l'aide d'un appareil DSC-4 de Perkin-Elmer. L'enceinte calorimétrique était purgée par un courant d'hélium sec. Pour les mélanges comportant du POE, les températures de fusion ou de dissolution ont été lues au sommet des endothermes enregistrés lors d'une première chauffe effectuée à 10 °C/min. Les températures de transition vitreuse ont été lues au point d'intersection du prolongement de la ligne de base enregistrée avant la transition, avec la tangente au point d'inflexion du changement de signal correspondant à la transition. Pour obtenir plus de sensibilité, les courbes de DSC relatives aux mesures de T_g ont été enregistrées à 40 °C/min. Les mélanges comportant du POE ont été trempés par refroidissement rapide (320 °C/min) dans l'appareil DSC. Lors de leur chauffe subséquente à 40 °C/min pour déterminer leur T_g , seuls les mélanges ne donnant aucun endotherme de fusion à plus haute température, ou ceux donnant un exotherme de cristallisation suivi d'un endotherme de fusion de même intensité, ont été jugés comme véritablement surfondus.

A.4 Conductimétrie

Les cellules de mesures, constituées de deux blocs cylindriques en acier inoxydable encastrés dans un anneau en téflon, étaient du même type que celles décrites par Lascaud et al.⁽³⁷⁾. La surface des électrodes ($S = 0,80 \text{ cm}^2$) et leur

distance ($L = 0,30$ cm) donnaient une constante de cellule ($k = S/L$) voisine de 2,7 cm, laquelle était établie avec une précision de 0,5% à partir de la géométrie exacte de la cellule. La conductivité ($\sigma = 1/kR$) était calculée à partir de la résistance ohmique R de la cellule, laquelle était déterminée à l'aide d'un analyseur d'impédance Hewlett-Packard modèle 4192A selon la méthode décrite par Lascaud et al.⁽³⁷⁾. Cet appareil était couplé à un ordinateur qui gérait les mesures tout en pilotant la température, laquelle était mesurée avec une précision de $\pm 0,1$ °C à l'aide d'un thermocouple inséré dans le corps de la cellule. Le four était une chambre d'essai Instron modèle 3111 modifiée pour un asservissement par ordinateur.

Avant de remplir la cellule, ses divers éléments étaient séchés dans une étuve à 150 °C pour les pièces en acier inoxydable et à 85 °C pour les pièces en téflon. Une fois ces éléments introduits dans la boîte à gants, l'électrolyte était déposé dans la cavité inférieure de la cellule encore chaude (entre 70 °C et 120 °C selon la masse molaire du polymère et la teneur en sel), puis la cellule était assemblée et boulonnée. Les mesures de conductivité étaient d'abord effectuées en régime de chauffe, de 70 °C jusqu'à 125 ou 130 °C par paliers de 5 ou 10 °C, puis en régime de refroidissement jusqu'à 30 ou 40 °C. Lorsqu'un nouveau palier était atteint, une halte de 20 min était prévue pour l'homogénéisation de la température avant que ne soit effectuée la mesure. Pour les électrolytes à base de POE, un diagramme de VTF [$\log \sigma$ en fonction de $1/(T-T_0)$] construit selon l'équation 1, avec $T_0 = T_g - 25$ °C tel que défini pour plusieurs systèmes POE-sel⁽³⁷⁾, a permis d'établir la température en deçà de laquelle il y avait eu cristallisation. Les

données pour les températures inférieures à cette limite, qui s'écartaient de la droite obtenue à plus haute température, n'ont pas été retenues.

Chaque électrolyte a été soumis à deux mesures dans des cellules distinctes. Lorsque les résultats de ces deux mesures présentaient un écart supérieur à 5%, une troisième mesure était effectuée avec une nouvelle cellule. La principale source d'erreur était la formation de bulles d'air lors du remplissage des cellules. Les électrolytes les plus concentrés préparés avec les polymères de haute masse molaire étaient des matériaux peu maléables même à des températures de 100-120 °C.

ANNEXE B

Tableau 1: Données de conductivité, $10^5 \sigma$ (S/cm), des mélanges POP-NaClO₄ préparés avec un POP de masse molaire 2×10^5 .

T (°C)	OP/Na					
	64/1	32/1	20/1	16/1	12/1	10/1
40		0,0215			0,143	
45		0,0345	0,180	0,225	0,260	
50	0,0150	0,056	0,323	0,41	0,43	0,315
55	0,0245	0,085	0,48	0,63	0,67	0,53
60	0,0390	0,133	0,71	1,00	1,03	0,82
65	0,057	0,195	1,00	1,50	1,48	1,25
70	0,080	0,275	1,38	2,05	2,18	1,80
75	0,110	0,385	1,90	2,75	3,15	2,75
80	0,153	0,56	2,50	3,8	4,4	4,1
85	0,215	0,78	3,20	4,9	5,9	5,4
90	0,295	1,08	4,5	6,4	7,6	6,9
95	0,40	1,40	5,1	7,9	9,6	8,5
100	0,54	1,80	6,5	10,0	11,6	10,5
105	0,69	2,40	8,0	12,4	14,5	13,1
110	0,85	3,10	9,7	15,0	17,3	16,0
115	1,00	3,8	11,4	17,6	21,0	19,0
120	1,23	4,7	13,5	20,8	24,5	23,0
125	1,45	5,6	16,0	24,0	29,5	26,5
T _{g,1}	-64	-64	-64	-64	-66	
T _{g,2}	-14	-15	-14	-13	-13	-2

Tableau 2: Données de conductivité, $10^4 \sigma$ (S/cm), des mélanges POE-NaClO₄ préparés avec un POE de masse molaire 4×10^6 .

T (°C)	OE/Na					
	64/1	32/1	20/1	16/1	12/1	10/1
45	1,30			1,10		0,223
50	1,60	1,95		1,55	0,820	0,38
55	2,00	2,55	2,40	2,10	1,17	0,59
60	2,45	3,30	3,00	2,80	1,70	0,88
65	2,90	4,0	3,9	3,6	2,30	1,25
70	3,35	4,7	5,0	4,7	3,15	1,75
75	3,8	5,6	6,2	5,9	4,0	2,45
80	4,4	6,5	7,7	7,3	5,1	3,30
85	4,9	7,5	9,3	8,8	6,4	4,3
90	5,6	8,5	11,0	10,5	8,3	5,6
95	6,2	9,6	12,8	12,3	10,0	7,0
100	6,8	10,5	15,0	14,5	12,3	9,0
105	7,4	12,0	17,5	17,0	14,7	11,3
110	8,0	13,3	20,0	20,0	18,0	13,8
115	8,6	15,0	22,0	23,5	21,2	16,8
120	9,3	16,8	24,5	26,5	25,0	20,0
125	9,9	18,4	26,5	29,5	28,5	24,0
130			29,5	32,5	32,5	28,0
T _g	(-56) ^a	-50	-42	-37	-28	-16

(a) Obtenu par extrapolation de la courbe de T_g en fonction de x_{sel} (figure 3)

Tableau 3: Données de conductivité, $10^5 \sigma$ (S/cm), des mélanges POP-NaClO₄ préparés avec un POP de masse molaire 4×10^3 .

OP/Na				
T (°C)	128	64	32	20
30	0,055	0,141	0,350	
40	0,117	0,332	0,88	1,03
50	0,190	0,62	1,75	2,20
60	0,267	0,97	2,85	4,1
70	0,365	1,36	4,4	6,8
80	0,47	1,85	6,5	10,6
90	0,58	2,50	9,1	15,7
100	0,68	3,02	12,0	21,0
110	0,77	3,70	14,7	28,2
120	0,87	4,4	18,0	37
T _{g,1}				-67
	-67	-67	-67	
T _{g,2}				-34

OP/Na				
T (°C)	16	12	10	8
30	0,290		0,048	
40	0,80	0,45	0,250	0,042
50	1,83	1,23	0,74	0,195
60	3,73	2,80	1,95	0,76
70	7,0	5,9	4,53	2,04
80	11,2	10,3	8,7	4,5
90	17,6	17,5	15,4	9,1
100	25,2	26,1	25,0	17,3
110	34,0	37,0	36,2	27,9
120	44	50	52	42
T _{g,1}	-66			
		-20	-6	12
T _{g,2}	-32			

Tableau 4: Données de conductivité, $10^4 \sigma$ (S/cm), des mélanges POE-NaClO₄ préparés avec un POE de masse molaire 4×10^3 .

T (°C)	OE/Na				
	128	64	48	32	20
45	1,04	1,85	2,37	2,75	2,21
50	1,30	2,44	3,05	3,44	2,97
60	1,83	3,63	4,5	5,2	4,8
70	2,43	5,1	6,2	7,5	7,3
80	3,04	6,6	8,0	9,9	10,3
90	3,7	7,9	10,1	12,8	14,0
100	4,4	9,3	12,4	16,7	19,0
110	5,0	11,1	14,8	20,5	26,1
120	5,6	13,0	17,9	25,0	32,0
T _g	(-64) ^a	(-60,5) ^a	(-58,5) ^a	-54	-46

(a) Obtenu par extrapolation de la courbe de T_g en fonction de x_{sel} (figure 3)

T (°C)	OE/Na			
	16	12	10	8
45	1,63	0,93	0,46	0,135
50	2,30	1,33	0,69	0,234
60	4,0	2,64	1,55	0,61
70	6,4	4,6	3,02	1,32
80	9,6	7,5	5,4	2,65
90	13,8	12,0	8,9	4,7
100	19,6	18,0	13,8	8,1
110	27,0	26,0	21,1	12,5
120	35,0	35,5	30,0	18,9
T _g	-40	-32	-23,5	-8

Tableau 5: Données de conductivité, $10^5 \sigma$ (S/cm), des mélanges POP-NaCF₃SO₃ préparés avec un POP de masse molaire 2×10^5 .

T (°C)	OP/Na	
	20/1	16/1
30	0,150	0,178
35	0,260	0,295
40	0,39	0,43
45	0,56	0,69
50	0,82	0,97
55	1,13	1,35
60	1,48	1,80
65	1,90	2,40
70	2,45	3,00
75	2,95	3,7
80	3,6	4,5
85	4,4	5,4
90	5,2	6,6
95	6,0	7,6
100	6,9	8,9
105	7,8	10,5
110	8,6	11,7
115	9,6	13,0
120	10,8	14,5
125	11,8	16,0
130	12,5	17,5
T _{g,1}	-64	-64
T _{g,2}	-36	-33

Tableau 6: Données de conductivité, $10^4 \sigma$ (S/cm), des mélanges POE-NaCF₃SO₃ préparés avec un POE de masse molaire 4×10^6 .

T (°C)	OE/Na	
	20/1	16/1
55		1,85
60	3,00	2,40
65	3,7	3,00
70	4,4	3,8
75	5,3	4,7
80	6,2	5,6
85	7,2	6,6
90	8,3	7,6
95	9,5	8,7
100	10,8	10,0
105	12,0	11,2
110	13,5	12,5
115	15,0	13,8
120	16,8	15,0
125	18,3	16,4
130	20,0	17,8
(T _g) ^a	---	---

(a) Ces mélanges n'ont pu être surfondus par effet de trempé

Tableau 7: Données de conductivité, $10^5 \sigma$ (S/cm), des mélanges POP-LiTFSI préparés avec un POP de masse molaire 2×10^5 .

T (°C)	OP/Li	
	20/1	16/1
30	0,80	0,94
35	1,35	1,55
40	2,00	2,38
45	2,90	3,45
50	4,0	5,0
55	5,4	6,7
60	7,2	9,0
65	9,5	12,0
70	12,0	15,5
75	15,0	19,5
80	18,3	24,5
85	22,0	30,0
90	26,5	36
95	31,5	42
100	36	51
105	42	59
110	50	70
115	57	80
120	64	90
125	72	
$T_{g,1}$	-64	-64
$T_{g,2}$	-49	-46

Tableau 8: Données de conductivité, $10^4 \sigma$ (S/cm), des mélanges POE-LiTFSI préparés avec un POE de masse molaire 4×10^6 .

T (°C)	OE/Li	
	20/1	16/1
45	2,50	2,45
50	3,45	3,25
55	4,3	4,1
60	5,2	5,2
65	6,4	6,4
70	7,6	8,0
75	9,3	10,0
80	10,5	12,0
85	12,8	14,8
90	15,3	18,0
95	17,5	20,8
100	20,0	24,0
105	22,0	
110	25,0	
115	27,8	
120	31,5	
125	33,5	
T_g	---- (a)	-47

(a) Mélange qui n'a pu être surfondu par effet de trempe

Tableau 9: Données de conductivité, $10^4 \sigma$ (S/cm), des mélanges POE-Zn(TFSI)₂ préparés avec un POE de masse molaire 4×10^3 .

T (°C)	OE/Zn						
	48/1	32/1	20/1	16/1	14/1	12/1	10/1
45					0,630	0,410	0,190
50	2,40	2,38	1,65	1,20	0,920	0,620	0,315
55	3,00	3,00	2,20	1,75	1,30	0,900	0,47
60	3,6	3,7	2,85	2,35	1,80	1,25	0,62
65	4,4	4,6	3,6	3,10	2,35	1,75	1,00
70	5,2	5,4	4,4	3,9	3,25	2,40	1,40
75	5,9	6,4	5,5	4,8	4,2	3,15	1,85
80	6,8	7,4	6,8	6,0	5,4	4,0	2,50
85	7,7	8,6	8,3	7,5	7,0	5,1	3,25
90	8,8	10,0	10,0	9,2	8,6	6,4	4,3
95	9,9	11,5	12,0	11,0	10,5	8,0	5,6
100	11,0	13,0	14,0	13,0	13,0	10,0	7,0
105	12,0	15,0	16,3	15,5	16,0	12,0	9,0
110	13,5	17,0	19,0	18,0	19,0	14,5	11,5
115	15,0	19,0	22,0	21,0	22,3	18,0	14,0
120	16,5	20,7	25,3	24,0	25,0	21,0	17,0
125	18,0	22,5	28,0	27,5	28,0	25,0	20,5
T _g	(-54) ^a	-47	-35	-30	-26	-21	-15

(a) Obtenu par extrapolation de la courbe T_g en fonction de x_{sel} (figure 12)

(Voir la suite de ce tableau sur la page suivante)

Tableau 9: (suite): Données de conductivité, $10^4 \sigma$ (S/cm), des mélanges POE-Zn(TFSI)₂ préparés avec un POE de masse molaire 4×10^3 .

T (°C)	OE/Zn					sel pur
	8/1	7/1	6/1	4/1	2/1	
45			0,0120			
50	0,150		0,0235			0,0220
55	0,190	0,072	0,046			0,044
60	0,300	0,130	0,083	0,0160	0,0150	0,085
65	0,46	0,205	0,140	0,0285	0,0240	0,150
70	0,66	0,330	0,210	0,047	0,038	0,240
75	0,98	0,50	0,305	0,072	0,057	0,375
80	1,35	0,73	0,42	0,115	0,090	0,56
85	1,80	1,05	0,58	0,175	0,143	0,80
90	2,45	1,45	0,82	0,265	0,210	1,15
95	3,25	2,00	1,13	0,39	0,320	1,65
100	4,3	2,60	1,63	0,560	0,47	2,25
105	5,6	3,50	2,25	0,790	0,64	3,00
110	7,0	4,6	3,20	1,10	0,87	4,0
115	8,8	5,8	4,2	1,50	1,20	5,2
120	10,3	7,3	5,6	1,95	1,60	6,6
125		9,1	7,3	2,55	2,05	8,3
T _g	-8	1	6	6	-1	-10

Tableau 10: Données de conductivité, $10^6 \sigma$ (S/cm), des mélanges POE-ZnBr₂ préparés avec un POE de masse molaire 4×10^3 .

T (°C)	OE/Zn						
	28/1	24/1	20/1	18/1	16/1	14/1	12/1
35						1,70	
40	2,45	2,50	2,30	2,80		2,45	0,66
45	3,25	3,20	3,05	3,7	3,1	3,50	0,96
50	4,2	4,0	3,9	4,8	4,0	4,8	1,35
55	5,1	5,0	5,0	6,2	5,2	6,2	1,90
60	6,3	6,2	6,3	7,8	6,4	8,0	2,60
65	7,5	7,5	7,7	9,8	8,0	10,3	3,70
70	8,8	8,8	9,4	11,8	10,0	12,5	5,0
75	10,5	10,5	10,3	14,0	12,5	15,3	6,7
80	12,0	12,0	13,5	16,8	14,8	18,5	9,2
85	14,0	14,0	16,0	20,0	17,5	22,0	12,5
90	16,0	16,0	19,0	23,0	21,0	25,5	17,5
95	18,0	18,5	21,5	27,0	24,0	29,5	23,5
100	20,0	21,0	25,0	30,5	27,5	35	30,0
105	22,0	23,5	28,0	35	31,0	41	36
110	24,5	26,0	31,0	39	35	46	43
115	27,0	28,5	35	43	40	52	48
120	29,5	31,5	37	48	45	57	54
125	32,0	34,0	42	50	51	63	60
T _g	-51	-48	-43	-42,5	-41	-37	-32,5

Tableau 11: Données de conductivité, $10^6 \sigma$ (S/cm), des mélanges POP-ZnBr₂ préparés avec un POP de masse molaire 4×10^3 .

T (°C)	OP/Zn						
	28/1	48/1	32/1	24/1	20/1	18/1	16/1
30				0,085		0,098	0,096
35			0,0700	0,125	0,130	0,150	0,155
40	0,0060	0,0420	0,0900	0,175	0,185	0,215	0,225
45	0,0080	0,0520	0,120	0,240	0,265	0,300	0,325
50	0,0105	0,0640	0,155	0,310	0,35	0,40	0,45
55	0,0130	0,0780	0,200	0,40	0,47	0,53	0,60
60	0,0160	0,0980	0,245	0,50	0,62	0,70	0,80
65	0,0195	0,115	0,300	0,62	0,80	0,88	1,03
70	0,0235	0,137	0,37	0,75	1,00	1,10	1,30
75	0,0275	0,160	0,44	0,92	1,25	1,35	1,65
80	0,0320	0,185	0,52	1,10	1,50	1,70	2,05
85	0,038	0,215	0,61	1,30	1,80	2,00	2,50
90	0,044	0,245	0,70	1,53	2,10	2,40	3,05
95	0,050	0,280	0,80	1,80	2,50	2,85	3,7
100	0,057	0,320	0,91	2,05	2,90	3,30	4,4
105	0,064	0,36	1,05	2,40	3,40	3,9	5,3
110	0,073	0,41	1,15	2,75	3,9	4,5	6,2
115	0,082	0,46	1,33	3,10	4,5	5,1	7,2
120	0,092	0,52	1,50	3,50	5,1	5,7	8,3
125	0,103	0,58	1,68	3,9	5,7	6,3	9,3
130	0,113	0,66	1,88	4,4	6,3	7,0	11,0
T _g	-64	-61	-56,5	-56,1	-55	-54,5	-51,5

(Voir la suite de ce tableau sur la page suivante)

Tableau 11: (suite): Données de conductivité, $10^6 \sigma$ (S/cm), des mélanges POP-ZnBr₂ préparés avec un POP de masse molaire 4×10^3 .

T (°C)	OP/Zn					
	14/1	12/1	10/1	8/1	7/1	6/1
30	0,080	0,070	0,050	0,0190		
35	0,140	0,100	0,090	0,038		
40	0,220	0,165	0,160	0,066		
45	0,335	0,250	0,270	0,11	0,085	
50	0,47	0,38	0,42	0,19	0,170	
55	0,66	0,55	0,61	0,30	0,280	
60	0,90	0,77	0,88	0,45	0,46	0,210
65	1,15	1,05	1,25	0,68	0,74	0,35
70	1,50	1,35	1,70	0,96	1,10	0,56
75	1,90	1,80	2,25	1,30	1,60	0,90
80	2,35	2,30	3,00	1,80	2,25	1,35
85	2,85	2,90	3,9	2,50	3,15	2,05
90	3,6	3,7	5,0	3,35	4,3	3,00
95	4,3	4,5	6,3	4,4	5,6	4,3
100	5,2	5,6	7,8	5,6	7,5	5,8
105	6,3	6,6	9,6	7,2	10,0	7,8
110	7,5	8,0	11,5	9,0	12,5	10,3
115	8,8	9,4	14,0	11,0	16,5	13,5
120	10,3	11,0	16,8	13,0	20,3	17,5
125	11,8	12,7	19,7	16,0	25,0	22,0
T _g	-49	-42,5	-36,5	-25	-15	1

BIBLIOGRAPHIE

- 1) P. V. Wright, Br. Polym. J., **7**, 319 (1975)
- 2) M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot, dans Fast ion Transport in Solids, éd. par P. Vashishta, J. N. Mundi et G. K. Shenoy, Elsevier North Holland, New-York, p. 31 (1979)
- 3) F. M. Gray, Solids Polymers Electrolytes, VHS, New-York (1991)
- 4) M. Gauthier, M. Armand, D. Muller, dans Electroresponsive Molecular and polymeric Systems, éd. par T. A. Skotheim, Marcel Dekker inc, New-York Vol .1, p. 41 (1988)
- 5) J. Moacanin et E. F. Cuddihy, J. Polym. Sci, Part C, **14**, 313 (1966)
- 6) A. A. Blumberg, S. S. Pollack et C. A. J. Hoeve, J. Polym. Sci, Part A, **2**, 2499 (1964)
- 7) C. Robitaille, S. Marquès, D. Boils et J. Prud'homme, Macromolecules, **20**, 3023 (1987)
- 8) D. Teeters, S. L. Stewart et L. Svoboda, Solid State Ionics, **28-30**, 1054 (1988)
- 9) A. Vallée, S. Berner et J. Prud'homme, Electrochim. Acta, **37**, 1579 (1992)
- 10) A. Eisenberg et M. King, Ion-Containing Polymers, Academic Press, New-York, p. 81 (1977)
- 11) L. M. Torell et S. Schantz, dans Polymer Electrolyte Review-2, éd. par J. R. MacCallum et C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, New-York, Chap.1 (1989)

- 12) S. Schantz, J. Chem. Phys., 94, 6296 (1991)
- 13) S. Schantz et L. Torell, Solid State Ionics, 60, 6862 (1993)
- 14) F. M. Gray, J. Polym. Sci, Part B, 29, 1441 (1991)
- 15) S. Petrucci et E. M. Eyring, J. Phys. Chem., 95, 1731 (1991)
- 16) M. G. McLin et C. A. Angell, J. Chem. Phys., 15, 9464 (1991)
- 17) C. Vachon, M. Vasco, M. Perrier et J. Prud'homme, Macromolecules, 26, 4023 (1993)
- 18) C. Vachon, C. Labrèche, A. Vallée, S. Besner, M. Dumont et J. Prud'homme, Macromolecules, 28, 5585 (1995)
- 19) C. Vachon, Thèse de Doctorat, Université de Montréal (1995)
- 20) Q. Lu, E. Sanchez et C. Angell, Electrochim. Acta, 40, 2239 (1995)
- 21) A. Bernson et J. Lindgren, Polymer, 35, 4842 (1994)
- 22) A. Bernson et J. Lindgren, Polymer, 35, 4848 (1994)
- 23) M. G. McLin et C. A. Angell, Polymer, 37, 4713 (1996)
- 24) J. Shi et C. A. Vincent, Solid State Ionics, 60, 11 (1993)
- 25) J. R. Fishburn et S. W. Barton, Macromolecules, 28, 1903 (1995)
- 26) C. Paquette, Mémoire de Maîtrise, Université de Montréal (1993)

- 27) J. Denault, B. Morèse-Séguéla, R. Séguéla et J. Prud'homme, Macromolecules, **23**, 4658 (1990)
- 28) C. Labrèche, Mémoire de maîtrise, Université de Montréal (1995)
- 29) M. Perrier, S. Besner, C. Paquette, A. Vallée, S. Lascaud et J. Prud'homme, Electrochim. Acta, **40**, 2123 (1995)
- 30) M. Perrier, Thèse de Doctorat, Université de Montréal (1995)
- 31) S. Besner, A. Vallée, G. Bouchard et J. Prud'homme, Macromolecules, **25**, 6480 (1992)
- 32) I. Albinsson, B.-E., Mellander et J. R. Stevens, J. Chem. Phys., **96**, 681 (1992)
- 33) J. Manning et R. French, Polymer, **33**, 3487 (1992)
- 34) A. Lundin et P. Jacobsson, Solid State Ionics, **60**, 43 (1993)
- 35) A. Ferry, P. Jacobsson et L. M. Torell, Electrochim. Acta, **40**, 2369 (1995)
- 36) A. Ferry, P. Jacobsson et J. R. Stevens, J. Phys. Chem., **100**, 12574 (1996)
- 37) S. Lascaud, M. Perrier, A. Vallée, S. Besner, J. Prud'homme et M. Armand, Macromolecules, **27**, 7469 (1994)