

石油暨石化科技產業科技學術合作

八十九年度期末報告

探討改進 PVP 系固態高分子電解質之導電性

計畫編號：NSC 89-CPC-7-009-007

執行期間：八十九年十月一日至九十年九月三十日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：張豐志 教授

共同主持人：

執行單位：交通大學應用化學研究所

中華民國 九十年 九月 二十三日

中文摘要：

高分子電解質是這最近幾年被人熱烈討論的研究題目之一，因為其有輕、薄、短、小等的多項優點，藉由高分子官能基的作用，鋰鹽陽離子會被吸附於鏈上，再藉由高分子鏈的擺動，陽離子可由電池的正極跳躍到電池的負極中，因此達到離子傳導的效果。

PVP 高分子是屬於完全無定形的高分子且由於在結構上具有 pyrrolidone 基團，因而使此 PVP 高分子擁有非常高的玻璃轉移溫度。因為此高分子無結晶故在實驗過程中少了一個會影響離子導電度變化的因素。

由 PVP 高分子與 LiClO_4 所組成的高分子電解質中其反應機制可由固態 NMR 與 FTIR 詳細的探討。由此二光譜相互應用，可得 PVP 上的 N 原子的孤對電子對會流向於 C=O 官能基團，預期會有此結果的理由是因為 C=O 官能基團擁有更強的鹼性。而鋰陽離子與 C=O 官能基團作用的形態應該會隨著鋰金屬含量的增加而有不同的作用形態，此可由 NMR 來追蹤。在不同的莫耳比(PVP/Li)時，鋰離子對會有三種不同形式解離方式存在，其分別被稱為：自由離子、離子對、與聚集離子，各代表著解離程度的多寡，這些微細的現象亦可由紅外線光譜的化學位移變化來探測。不同的

化學位移將代表著不同的陰離子處於不同的電荷環境。

在計本計畫中最後將利用交流阻抗分析儀進行導電度的分析，藉由導電度的數據將可與由固態 NMR 與 FTIR 得到的理論做一對照，與進一步的驗證之前所提的機制。

關鍵字：高分子電解質；PVP；固態 NMR；FTIR

英文摘要：

During the past decades, many studies have been devoted in the polymer electrolyte due to many advantages including the light, thin, short, and small. The lithium cation could be attracted by the functional group possessing the negative charges. Furthermore, the lithium cation will shift from the positive electrode to the negative electrode and complete the ionic conducting purpose.

The poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) is amorphous and possesses high T_g due to the presence of the rigid pyrrolidone groups. The amorphous characteristic may decrease a factor of affecting ionic conductivity in the experiment procedure.

The interaction mechanism of polymer electrolytes composed of poly(vinyl pyrrolidone)(PVP) and lithium perchlorate (LiClO_4) could be investigated in detail by solid-state NMR and FTIR spectroscopies. It could be predicted that the N-atom of the PVP polymer is able to donate its lone pair electrons toward the C=O group by these two technologies, which results in a higher basicity of the C=O group. There might existence different reaction types of $\text{Li}^+\cdots\text{C}=\text{O}$ with increasing concentration of lithium salts, and the trends could be monitored by NMR spectroscopies. Three different dissociation types could form (free ions, ionic pairs and aggregation) when increasing the lithium salts, and the tiny changes could also be detected directly by different chemical shifts of FTIR. The reasons of that the different chemical shifts replace different charge environment of cationic.

In this project it also has to use A.C impedance to measure the

ionic conductivity at last. The conductivity data could be compared with the results obtained from the IR and NMR spectroscopies. And further evidence the mechanisms proposed before.

Keyword : polymer electrolyte; PVP; Solid-State NMR; FTIR

一、緒論

1-1 前言

在已邁入二十一世紀之初，電子、資訊及通訊等 3C 產品均朝向無線化、可攜帶化方向發展，對於產品的各項高性能元件也往「輕、薄、短、小」的目標邁進，因此對於體積小、重量輕、能量密度高的二次電池需求相當迫切。小型二次電池包括鎳鎘電池、鎳氫電池及鋰電池。由於防止鎘污染的環保訴求下，鎳鎘電池慢慢被取代已成趨勢。鎳氫電池雖無環保問題，但是能量密度低，高溫特性差及少許記憶效應等缺點，在 3C 產品應用上，已被鋰離子電池取代。

在高性能電池的發展上，鋰電池是非常具有潛力的系統。所謂鋰電池一般係指以鋰金屬、鋰合金、鋰嵌入碳或鋰嵌入化合物為電極所組成的電池系統。鋰二次電池具有工作電壓高 (3.7 Volt)、能量密度大 (120 Wh/Kg)、重量輕、儲存壽命長、操縱溫度範圍寬廣、環保性佳等優點。表 1 為鋰離子二次電池與其他二次電池之一般性能比較 [1]，可見其在蓄電性能上優於其他高能量電池。

目前鋰電池所應用之電解質液以有機電解質為主，因為是使用有機電解質液，不僅在應用上有漏液、爆炸或毒性等問題，而

且大多數都無法承受高電壓而易被分解，造成電池循環壽命太短。為了改善此一問題，有人提出以固態高分子電解質 (solid polymer-base electrolyte, SPE) 應用在二次鋰電池。所謂 SPE 即是高分子 (polymer)和鋰鹽所形成之錯合物 (complex)，由於鋰離子在 SPE 中移動，使其具有可觀之導電度。此種材料之製備是將鋰鹽 (如 LiClO_4)和高分子溶解於有機溶劑中 (如 N, N-dimethyl formamide, DMF)，然後將此溶液塗佈於鐵氟龍 (teflon) 板或玻璃板上，最後再將溶劑除去所製成 [2, 3]。這類 SPE，其導電度約在 10^{-9} 到 10^{-8} S/cm；一般均將其製成薄膜狀，以減少內電阻。以固態高分子應用於鋰電池系統有下列優點：

- (1) 薄膜狀態易於製作、處理。
- (2) SPE 可承受較高電壓，因而提高循環壽命。
- (3) 熱穩定性和電化學穩定性佳。
- (4) 和電池電極相容性好，接觸電阻低。
- (5) 機械強度高。

表 1 二次電池之比較 [1]

	鎳	鎳 氫	鋰離子二次
動作電壓 (V)	1.2	1.2	3.6
重量能量密度	50	60	115
體積能量密度	155	180	220
自發放電率 (%/月)	25	20-25	10
內部阻抗	低	低	高
記憶效應	有	無	無
價格比	1	1.3	1.5

但目前 SPE 之缺點為導電度太低，因此如何提高其導電度已成為國內外熱門研究對象。

第一個研究高分子電解質起於 1973 年 Wright 等人 [4]，他們利用 poly(ethylene oxide) (PEO) 與 KSCN 混合，形成具結晶性的錯合物。接著 1975 年 Wright 等人 [5] 更進一步證明，在高溫下 (100 °C 以上) 這些錯合物具有 10^{-4} S/cm 以上的導電度。此後許多研究單位積極投入高分子電解質導電度的研究，希望能夠改善其室溫下導電度過低的缺點 [6,7]。一般最常被研究的高分子主體是 PEO [4,6,8,9]，它在室溫下是一種半結晶 (Semi-crystalline) 的高分子 [10]，由於離子的傳導機構是發生在高分子非結晶區，因此導電

度很低。以 PEO-LiSO₃CF₃ 為例，在 20°C 時，導電度僅有 7.7 × 10⁻⁷ S/cm [6]。另一種高分子主體，Poly(propylene oxide) (PPO)，亦是常被研究的對象 [11,12]，雖其為非晶型高分子，但在 25°C，(PPO)₈-LiClO₄ 導電度仍只有 10⁻⁸~10⁻⁴ S/cm。

1-2 鋰離子二次電池之發展

在眾夕電池系統當中，鋰二次電池因兼具在氧化還原電位(標準還原電位 E=-3.01 V)和電化學當量(高達 3,860 mAh/g)兩方面的優勢，若與其他採用含水系電解液的電池系統相比，確實有能量密度大(可高達 150 Wh/Kg 和 300 Wh/L)、操作電壓高(可高達 4V 左右)、及自放電率低(儲存壽命做計約 5~10 年)等優點[72-76]，故近年來成為備受矚目的系統。事實上，「鋰二次電池」這個名稱只是概念上的總稱，與它相關的電極及電解質材料表 2 所示。

表 2 鋰電池常見之電極與電解質材料

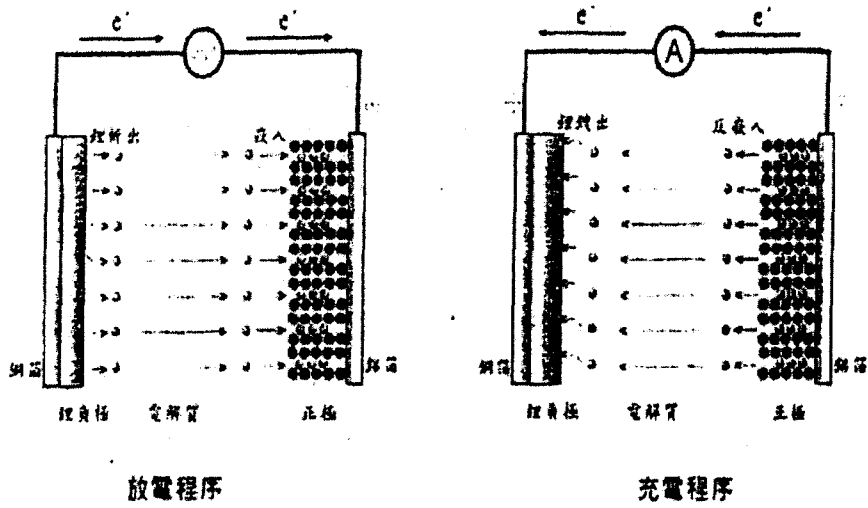
負極	純鋰金屬 (Li)	碳材 (石墨、焦炭、碳纖維)	鋰合金 (LiAl、LiSn)	過渡金屬化合物 (LiWO ₂ 、LiMoO ₂ 、LiTiS ₂)
正極	嵌入式材料 (LiCoO ₂ 、LiNiO ₂ 、LiMn ₂ O ₄ 、TiS ₂ 、V ₂ O ₅ 、V ₆ O ₁₃ ...)	共軛導電高分子 (Polyacetylene、Polypyrrole)	無機電解質 (SO ₂)	
電解質	液態有機電解質 鋰鹽(如 LiClO ₄ 、LiPF ₆ 、LiAsF ₆ 、...) + 有機溶劑 (如 EC、DMC、EMC)	高分子電解質 (PEO、PAN、PMMA、PVC、PVDF 等系 列，又分固態和膠態)	固態電解質 (β-alumina、LiLaTiO ₃ 、LiAlCl ₄)	

簡單的說，電池依負極材料種類可分成傳統的「鋰電池」與新式的「鋰離子電池」兩種；前者之負極材料為純鋰金屬，而後者則為碳材。當初之所以有這樣的分別，主要是基於安全的考量。這一點可以藉由它們各自的充放電原理來加以說明[19, 22-25].

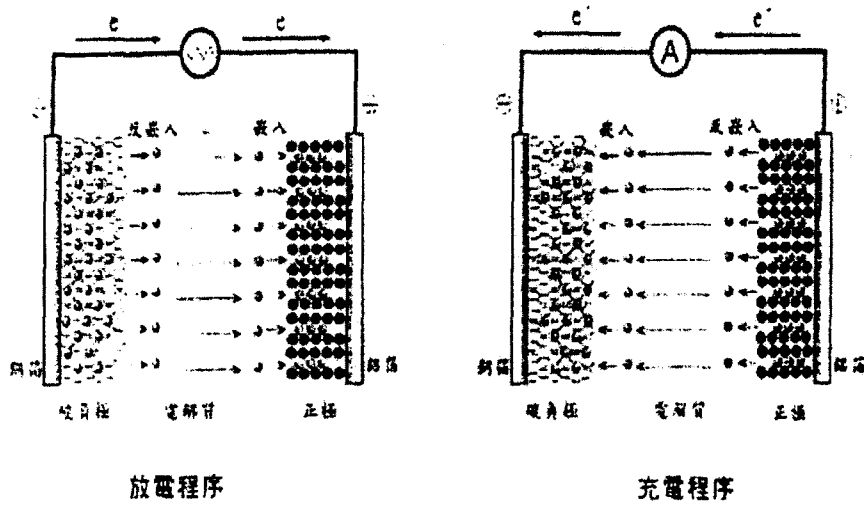
早期的鋰二次電池都是以鋰金屬作為負極，如圖一上所示，其放電程序主要是負極上的鋰進行氧化反應，所形成的鋰離子在電場作用下經由電解質而擴散到正極，接著再嵌入到正極結構的層間位置。在此同時，原本在負極所產生的自由電子也經由外部電路來到了正極，其目的即是平衡因鋰離子嵌入正極所帶來的正電荷，讓整個電池隨時保持電中性的動態。至於充電程序則恰好反向進行。簡單來說，電池運作的重點就是鋰離子在正極的嵌入及反嵌入與電子對電極的電荷補償；前者導至電極體積的膨脹及收縮，而後者則是讓電極材料中的過渡金屬產子在氧化態上產生可逆變化。從充放電基本原理來看，整個程序和電解液並沒有太大的關聯，似乎任何可以傳導鋰離子的液體或固體都能夠扮演電解質的角色，如果在鋰離子的嵌入重作不致於影響到電極結構穩定性的前提之下，電池理當可以擁有相當長的壽命，然而，電池的實際性效能明顯受到發生在負極與電解質之間界面上難以控制的副反應之影響。雖然鋰金屬在高電容量上極具發展性，但它活

潑的化性也降低了電池的穩定性及反應動力。

鋰二次電池



鋰離子二次電池



○ : 電子 ◻ : 锂离子 ● : 正極 (eg.: TIS) ◻ : 負極 (eg.: 石墨)

圖一 鋰二次電池與鋰離子二次電池之充放電原理示意圖

確切的說，鋰金屬幾乎和所有的電解質都會進行反應，其產物便在鋰金屬表面形成所謂的「鈍化層」，或稱為 SEI 的原物 [26-29]。縱然這層鈍化膜其有保護鋰金屬使其不被電解液持續腐蝕的好處，卻同時也帶來了一些反效果，例如：(1)電池內阻變化，(2)充放電率變小，及(3)其他副產物造成電池內壓升高或化學上不平衡現象。到目前為止，鈍化層被公認為對電池影響最大的特點，高是它本身的形成面並不平整，所以會連帶地造成在充電程序中讓負極表面上沈積出來的鋰金屬鍍層也不平整，反而呈現樹枝狀的結晶。若此結晶持續成長，輕者將會因刺穿電池隔離膜而導至電池短路失效，重者甚至會因為電池密度不均、局部受熱過度而導致至嚴重的意外事件。事實上，便曾經有配備鋰電池的設備割生過起火燃燒的事件，而其還不乏是發生在被公認是鋰電池技術相當不錯的公司，例如加拿大的 Moli Energy 及日本的 Sony Energy。正因為鈍化膜對鋰電池有如此深遠的影響，所以也激發了相當多的相關研究，企圖剖枉其產生機制與反應重力現象[28]。

針對這個問題，陸續已經有許多解決方案被提出來，若以方法論加以分類，則有：(1)選擇反應性較低的電解質；(2)加入如 CO_2 、 HF 、 SnI_2 、或 AlI_3 等添加劑來改善鈍化層的結構和形態；(3)使用高分子解質以抑制枝晶鋰的成長；及(4)以嵌入式材料，如碳

材，直接替換負極的鋰金屬。在目前仍沒有完全掌握鈍化膜和枝晶鋰之產生機制和各項特性下，似乎還是以上述的第(3)和第(4)種辦法較為有效，而且也因此延伸出「鋰高分子電池」與「鋰離子電池」兩個子系統來。鋰高分子電池是否能得以成功，其中的關鍵就是高分子電解質，這也是為何高分子電解質在近年來一直被熱烈討論的原因。

1-3 高分子電解質簡介

「高分子電解質」是一門相當特殊、技術範圍函蓋電化學、高分子科學、有機化學、甚至無機化學的跨領域研究主題。由於它的應用範圍極廣，除了可充電式鋰電池之外，還能應用在超高電容器 (supercapacitor)、電變色窗 (electrochromic window)、和感應器 (sensor) 等電化學的相關產品上，所以過去二十多年來便一直受到學術界和產業界的高度重視 [12, 30, 77-78]。

高分子電解質的研究是由 1973 年 Wright 等人發表在 Polymer 期刊上的一篇論文 [4]，但是這篇文章的貢獻在當時並沒有受到重視，直到 Armand 等人發表了相關研究 [31,32] 之後才漸漸被注意。他們發現分別由鋰鹽和 PEO 所形成的結晶性錯合物有離子導電的功能，並宣稱這種錯合物能夠應用在電池中作為固態電解質。從此

以後，有關：(1)對既有 PEO 進行結構改質，或合成新材料；(2)探討高分子電解質結構及離子傳導特性；(3)建立電荷轉移程序之理論模型；(4)與電極之間界面反應等的研究就極為豐富[79-80]。使用高分子電解質的好處，我們可以歸納成下列數點：

(1)抑制枝晶鋰的產生：這是使用高分子電解質最早的動機。

以鋰金屬作為負極的鋰二次電池，鋰離子在充電過程中會回到原來鋰極表面，但是還原出來的鋰，其形態多半呈現樹枝狀。一般所使用的隔離膜都是多孔性材料，其內的孔洞縱然不大 ($\sim 0.1 \mu\text{m}$)，但卻因相互連通，往往成為枝晶鋰成長的最佳環境，最後可能導致電池短路，甚至還會引發危險。

(2)更能承受電極體積的週期性變化：電池在充放電過程中，因為鋰離子來回進出電極內部，所以電極的體積也就跟著膨脹與收縮。由於高分子電解質本身較柔軟，可撓性佳，比其它無機固態電解質更能承受電極體積的週期性變化。

(3)反應性比液態電解質低：以熱力學觀點來說，到目前為止還沒有任何一種溶劑可以和鋰金屬穩定並存，即便是部份碳極材料也是一樣。高分子電解質外觀呈固態，內含液體的量較少，所以比起原液態電解質來說，其反應性自然下降很多。

(4)提昇電池安全性：安全性是鋰離子電池和鋰高分子電池發

展上的最重要的要求。以固態高分子作為電解質，其電池較能承受如撞擊、振動、和變形等，在使用過程中不可預測或抗拒的外在因素。此外，此類電池因為不會有過大內壓的累積，也就不會有發生爆炸的危險，所以可以包裝在薄薄的真空袋裡，不必像液態電解質系的電池必須放置在金屬罐，高分子電解質在厚度上比較沒有限制，甚至高分子電池厚度預測可能達到 0.1mm 以下。圖 2 為鋰高分子電池的構造示意圖，其中鋰負極的厚度約 $50\ \mu\text{m}$ ，高分子電解質約為 $10\ \mu\text{m}$ ，而正極約為 $20\ \mu\text{m}$ 。

(5)形狀因子佳，生產程序一致性提高：在電子產品一片要求輕薄短小的趨勢中，產品內部空間的使用效率成為訴求重點，於是電池的形狀就變成一項相當重要的設計參數。薄片狀的高分子電池本質上的條件，在這方面顯然佔盡優勢。另外一項好處是它的生產程序一致性提高，也就是說，包括正負極和電解質的製造程序都可以同時使用類似的塗佈方式進行，連續生產的可行性逐漸提高。圖 3 為高分子電池製程示意圖，電池的封裝異於傳統鋰離子電池的封裝方式，採用金屬鋁箔為外袋並採用熱封方式封口。

在下列的章節中我們將繼續對高分子電解質的發展、特性、種類、固態和膠態高分子電解質研究及鋰離子的傳導行為做一詳細的整理。

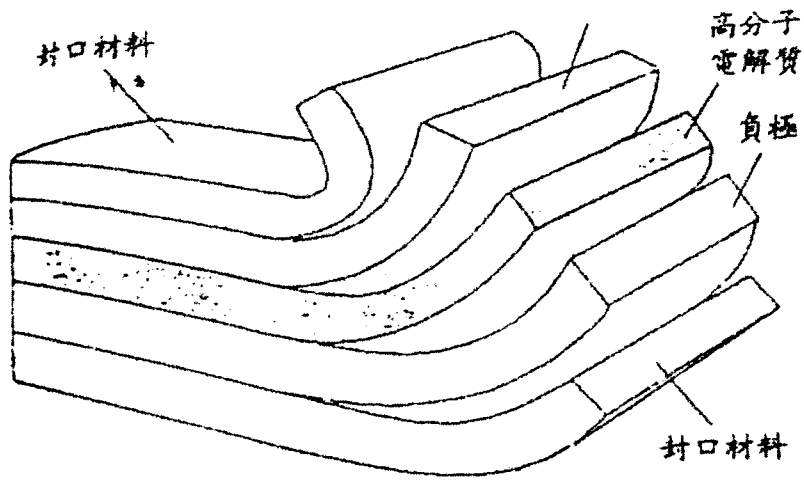


圖 2 高分子電池構造示意圖

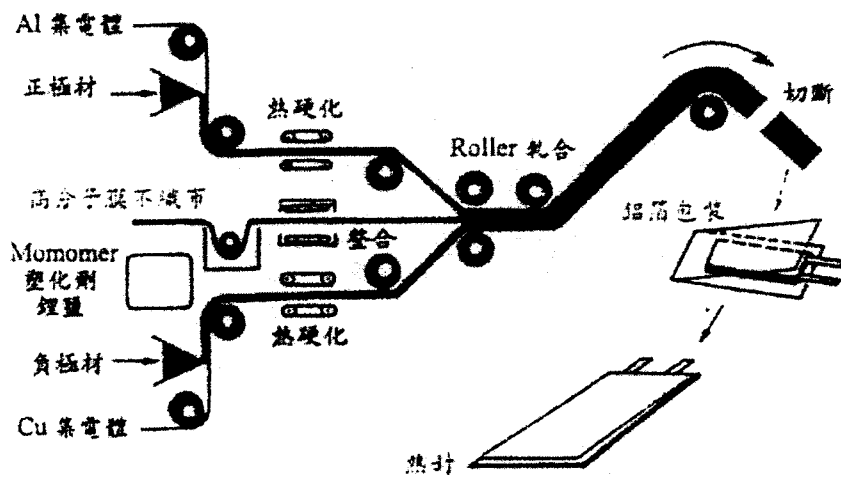


圖 3 高分子電池製程示意圖

1-4 高分子電解質的發展

高分子電解質是將鹽類溶在分子中而形成的。高分子電解質的研究從1973年Wright開始[4, 5]，他將PEO(Polyethylene oxide)和KSCN(Potassium Thiocyanate)混合在一起形成具結晶性的錯合物(Crystalline Polymer-Salt Complex)，1975年時，Wright證明PEO/Na⁺之結晶性錯合物在高於室溫下具有導電特性。更詳細的導電性質測量報告於1978年由Armand發表[31]，他認為高分子和鹽類形成的高分子電解質可能成為高能量密度電池的電解質，在1979年時Armand提出高分子電解質的導電機構[32]，高分子電解質的離子導電是因陽離子在PEO晶體螺旋通道(helical channels)內移動，如圖4所示，PEO/NaBH₄具有非常低的導電度。Shriver利用此特性來證明Armand提出的導電機構，他提出離子的移動應該是在高分子螺旋結構內或螺旋結構間經由非結晶區域移動，從此各種可能機構被提出。1983年，Berthier等人[33]以核磁共振方法證明了在SPE中離子主要是經由非晶相傳導。PEO系統在室溫下導電度極差($10^{-7} \sim 10^{-8}$ S/cm)，即是因為結晶度高，分子不易運動的緣故。因此許多研究便致力於改變高分子結構，或是採用共聚物(copolymer)，也有加入大量塑化劑(plasticizer)，亦有加入無機物添加物。而使高分子電解質形成了三種形式發展[34]：(1)固態高分

子電解質(dry SPE)；(2)膠態高分子電解質(gelled SPE)；(3)微孔性高分子電解質(porous SPE)。圖 5 為高分子電解質之發展歷史，有利用交聯式聚合(cross-linking)，高分子共聚合(copolymer)等方法改變高分子構形，增進離子導電度；圖 6 為改善離子導電度之演變圖。對於這些高分子電解質的種類會在詳細說明。

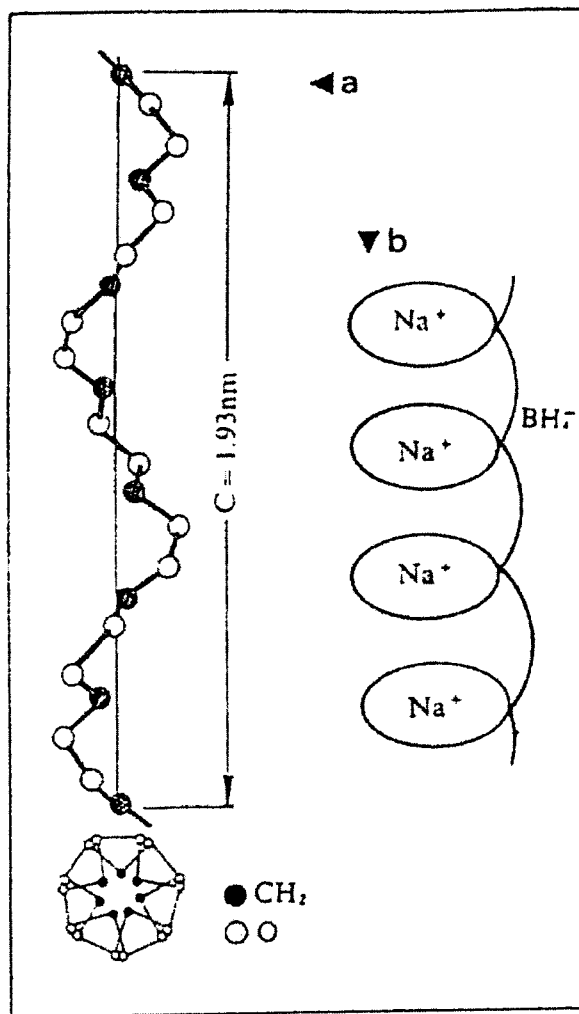


圖 4 (a) PEO 螺旋晶體結構 ((b) 鈉離子經由螺旋結構內移動

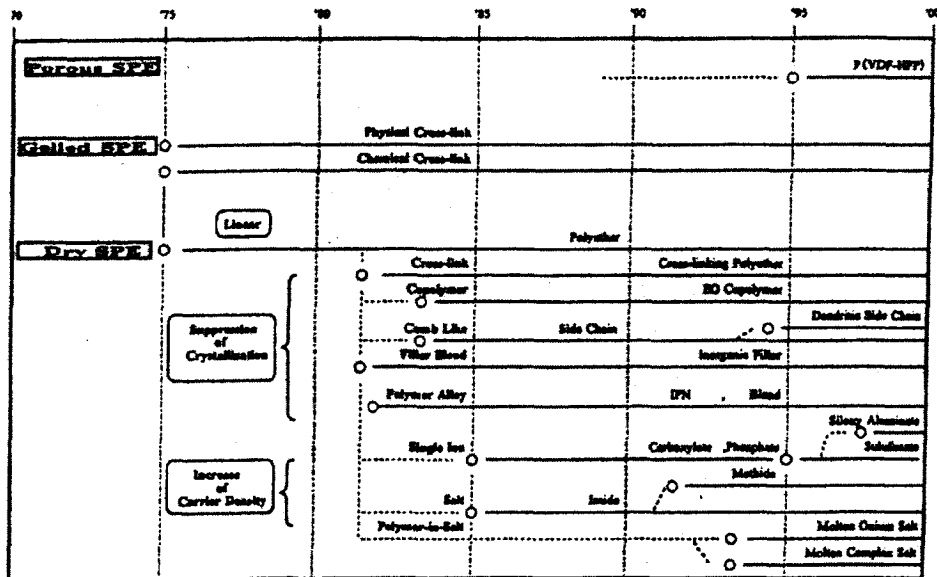


圖 5 高分子電解質之發展歷史示意圖

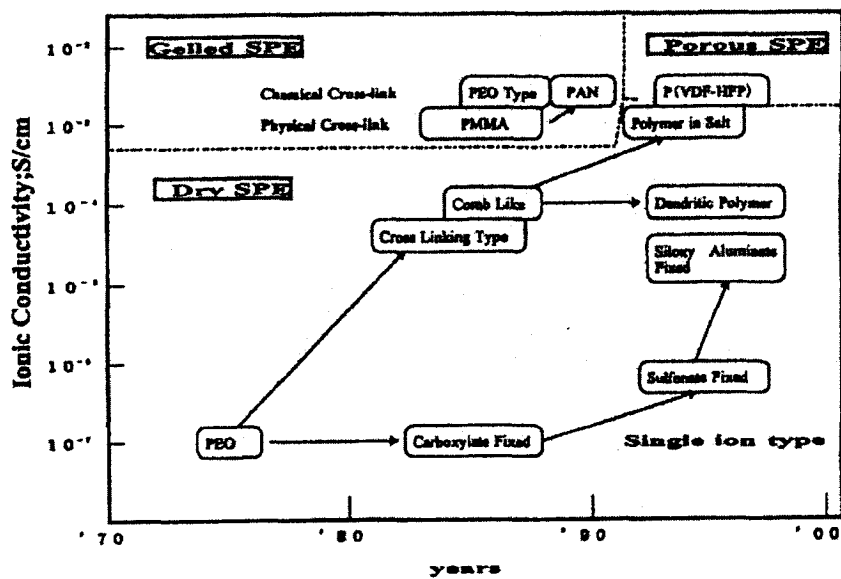


圖 6 改善離子導電度之演變圖

1-5 高分子電解質的特性

在電池系統中，電解質的主要功能是提供離子在正負極間之傳導，它必須具有高離子導電度、低電子導電度且不與電極反應等特性。高分子電解質即因具有上述特性而被應用在鋰二次電池。高分子電解質的製備是利用鹼金屬鹽類和高分子主體溶於有機溶劑中，然後再將溶劑去除，即得到固態高分子電解質[35]。另一種高分子電解質在製備過程中並不將溶劑除去，而直接冷卻至室溫，即得膠態高分子電解質[36]。由於高分子電解質的導電機構是離子在高分子內移動，而離子移動又是隨著高分子鏈的局部運動所造成[37]，因此高分子主體必須具有以下特性：

- (1) 高分子鏈上之原子必須具有未共用電子對，使高分子和陽離子形成錯合物。
- (2) 高分子必須具有較低玻璃轉移溫度，以利離子移動。
- (3) 鏈結旋轉能低，使高分子得以局部運動。
- (4) 分子內各旋轉中心距離適當，使陽離子得以順利換位。

高分子電解質具有加工容易、儲存壽命長、化學安全性高、電化學穩定性佳及機械性質優越等特性，因此用來取代傳統液態電解質而應用在鋰二次電池上是未來的趨勢。研發出更高室溫導電度、優越機械性質與高化學穩定性的高分子電解質，將是此領域

的主要目標。

1-6 高分子電解質之種類

到目前為止，已經有相當多的系統被提出過可以作為高分子電解質的主體材料，種類極為繁多，但基本上還是以簡單、容易取得的高分子材料較受歡迎。需要另行合成的系統則可能因為目前的價格和性能未盡理想，所以接受度還太低。至於較普遍接受的高分子電解質有：PEO[4,5,12,31,32]、PAN (polyacrylonitrile) [38-42]、PMMA (poly (methyl methacrylate)) [42-46]、PVC (poly (vinyl chloride))[47-49]、PVDF (poly(vinylidene fluoride))[50-53] 等系統。表 3 即是一些常見高分子電解質主體材料的基本資料。從這幾種高分子的化學結構不難發現，它們的重複單位 (repeating unit) 絕大部份均屬於即興較強者，這是為了搭配一般鋰電池系統常用的即興有機溶劑的緣故。儘管已經發表的系統繁多，但若以是否被溶劑塑化的觀點來看，我們可以簡單的地將它們分成兩大類：(1)固態高分子電解質 (solid state polymer electrolyte ; SPE) 和(2)膠態高分子電解質 (gelled state polymer electrolyte ; GPE)。

表 3 常用高分子電解質主體材料的資料

高分子基材	重複單位	Tg (°C)	Tm (°C)
Poly(ethylene oxide)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$	-64	65
Poly(propylene oxide)	$-(\text{CH}(\text{-CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n-$	-60	-
Poly(dimethylsiloxane)	$-(\text{SiO}(\text{-CH}_3)_2)_n-$	-127	-40
Poly(methyl methacrylate)	$-(\text{CH}_2\text{C}(\text{-CH}_3)(\text{-COOCH}_3))_n-$	105	-
Polyacrylonitrile	$-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{-CN}))_n-$	125	317
Poly(vinyl chloride)	$-(\text{CH}_2\text{CHCl})_n-$	82	-
Poly(vinylidene fluoride)	$-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$	-40	170

1-6-1 固態高分子電解質 (Solid State Polymer Electrolyte; SPE)

所謂固態高分子電解質系指鹼金屬鹽和具有未共用電子對電子或官能基的高分子所形成的錯合物(complex)，幾乎是不含溶劑的狀態。在固態高分子電解質的發展中，有兩種方法可以增加 SPE 的離子導電度：(1)抑制高分子鏈中的結晶區域，以增加高分子鏈之運動性；(2)增加攜帶電子的載子濃度。握制高分子鏈中的結晶區域去增加高分子鏈的擺動，又可歸納成下列方法：(I) 高分子交聯 (cross-linking)；(II) 高分子共聚合(co-polymerization)；(III) 高分子支鏈形成(comb formation)，側鏈或是枝狀高分子；(IV) 高分子摻雜質(polymer alloy)；和(V) 無機添加物聚摻(inorganic filler blend)。

在 1984 年時，Cheradame 等人利用高分子交聯及共聚合方法，成功的將氧化乙烯，及氧化丙烯形成交聯塊狀共聚合高分子，而具形成枝狀形態，室溫導電度可達到 $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。1986 年時，Hall

在 Polysiloxane 鏈中加入 PEO 側鏈，室溫導電度增加到 2×10^{-4} S/cm。而後在 1993 年時，Watanabe 等人合成出在 glycidyl ether 側鏈上接枝 PEO 鏈的樹枝狀高分子。而在增加攜帶電子的載子濃度，也可歸納成下列方法：(I)使用高度解離的離類；和(II)增加鹽類的濃度。高度解離的鹽類包含一是陰離子不固定在高分子鏈上，和陰離子固定在高分子鏈上(單離子導電)兩種。對於不固定陰離子在高分子鏈上的鹽類，必須要有小的晶格能和大的陰離子，1992 年時，Vallee 等人將 Li trifluorosulfonyl imide 加入到 PEO 系統中，使得室溫導電度可以達到 4×10^{-5} S/cm。1995 年時，

Bendabah 等人在 sulfonate 單離子傳導系統中，將導電度提昇至 6×10^{-6} S/cm。因為固態高分子電解質的導電度較低，如何增進導電度到室溫下 1×10^{-3} S/cm，為固態高分子電解質目前發展的重點。

1-6-2 膠態高分子電解質 (gelled state polymer electrolyte; GPE)

所謂膠態高分子電解質是指鋰鹽、有機溶劑與高分子混合所得之錯合物，此類高分子電解質是為了改善固態高分子電解質導電度無法達到實用階段而發展的。膠態高分子電解質的發展可分為二種形態：(1)物理交聯(physical cross-linking)的 SPE；和(2)化學

交聯(chemical cross-linking)的 GPE。物理交聯的 GPE 開始於 1975 年，Feuillade [59] 等人對 PAN 系統的研究；在 1983 年時，Tsuchida [50] 等人增加室溫導電度至 1×10^{-3} S/cm 在 PVDF 系統；而後在 1985 年時，Iijima [43] 等人改善室溫導電度至 1×10^{-3} S/cm 在 PMMA 系統。化學交聯的 GPE 開始於 1975 年，Feuillade [59] 等人研究 P(VDF-HFP)交聯系統；而後在 1999 年，Boudin [60] 等人製備多孔性 PVDF/HFP-EC/PC/DMC-LiPF₆ 高分子電解質薄膜，在室溫導電度可達 3.7×10^{-3} S/cm。膠態高分子電解質雖有較好的導電度，但也含有機溶劑和塑化劑等有毒性質，在未來環保意識抬頭的環境中，將而臨更多的挑戰。

1-7 高分子電解質之導電行為

由於高分子電解質在電容器、高能量密度電池和鋰二次電池方面的實際應用需要，對於離子導電高分子離子傳重理論研究，一直以來是具有挑戰性的課題。

(1) 導電度和溫度的關係符合 Arrhenius 公式：

$$\sigma = A \cdot \exp(-E/KT) \quad (1)$$

其中 E 為離子傳遞反應的活化能，A 為指數前因子，該指

數溫度依賴關係是符合傳統的晶格跳躍理論，PEO 和鹼金屬鹽 LiTf 錯合物的導電行為符合上式[12, 62]。

(2) 高分子電解質的導電度符合 Volgel-Tamman-Fulcher (VTF)

方程式：在許多高分子電解質中離子遷移與高分子鏈段運動直接開關，因此他們的導電度的溫度依賴性通常為非 Arrhenius 型，在對數導電度對溫度倒數的圖上，表現為圓弧的曲線。如以 PEO 為基材的高分子電解質[12, 62, 63] 的導電度與溫度關係，能很好的適用 VTF 經驗公式[64]：

$$\sigma = AT^{-0.5} \exp[-E/(T-T_0)] \quad (2)$$

式中 A 為常數， T_0 為參考溫度，通常為 -50°C 。導電度與溫度關係，也可用與 VTF 緊密相關的 Williams-Landel-Ferry (WLF) 方程式來表示[12, 65]：

$$\text{Log}[\sigma(T)/\sigma(T_g)] = C_1(T-T_g)/C_2 + (T-T_g) \quad (3)$$

式(3)中 C_1 、 C_2 為 WLF 方程式中的係數， T_g 為玻璃轉移溫度。符合這兩個公式的有兩種模型：一種是自由體積的模型，雖然這一模型對高分子電解質的許多性能進行了成功的解釋，特別

導電度對溫度的依賴性，但也由於一些原因使得這一模型在許多方面解釋的不是很完整，主要的不足是該模型忽視了與大分子相關的動力學影響。另外模型並不與微觀方面相關，因此不能直接預見類似於離子大小、極性、離子對、離子濃度、高分子結構這些能夠影響導電過程的變量。另一種模型則是結構熵模型，是由 Gibbs 等人首先提出的[12, 65-66]，它是以某種程度上克服上所提及的一些不足，但是結構熵模型所討論的只是高分子的性質，在這一模型中導電理論被假設成是高分子鏈段相互配合的重整。雖然在這一模型中能獲得合理的實驗數據來與 VTF/WLF 方程式相對應，但當超出不同的溫度範圍時將對使參數有明顯的出入。

雖然建構於自由體積和結構熵模型的 VTF 和 WLF 方程度有許多優點，即使它們能描述和解釋許多高分子傳導行為，但它們仍不是型於高分子材料的微觀範圍，缺少理論上的細節。

一些高分子電解質中存在多種相結構，隨著溫度的變化，相結構發生變化，而影響離子的傳導，使高分子電解質導電行為不完全符合上述方程式，其實還有許多因素會影響離子的傳導，造成導電行為有不同變化。

1-8 目前鋰高分電池發展現況及展望

鋰離子二次電池自從 1991 年由日本 Sony Energy Tech、導入市場以來，由於性能受到可攜式電子產品製造業者的肯定，被廣泛應用於各種可攜式電子產品，如筆記型電腦、行動電話、攝錄影機、數位式相機，迷你光碟機、PDA（數位數據機）等。Sony 公司以 C 取代鋰金屬作為負極材料，推出了第一代 LiCoO_2/C 的鋰離子二次電池，使的鋰二次電池的安全性有突破性改進。鋰離子二次電池主要是以能夠儲存和釋出大量鋰離子的金屬氧化物（ LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 ）為正極，以具嵌入和釋出鋰離子特性的碳材為負極，形成一完全不具鋰金屬的鋰離子二次電池，因此此電池又可稱為搖椅式電池（Rocking Chair Batteries）。主要組成包括正極、負極、電解液、隔離膜及零組件。由於鋰離子電池系統主要是靠鋰離子在具層狀結構的正、負極材料間進出，不會有明顯的電極表面結構變化及鋰金屬沈積的危險，因此大幅提高了電池的安全性及循環壽命，為現今鋰二次電池的主流。鋰離子電池技術困難度遠高於其他小型二次電池，主要的技術包括：(1) 材料配方 (2) 電池設計 (3) 極版製程 (4) 電池封裝 (5) 活化及安全測試技術。材料配方主要是開發高性能且低成本的正負極材料，並達到配方的最佳化條件。極版製程及電池封裝技術除了影響電池性能外，

也影響電池良率及生產成本。電池設計技術影響電池性能（包括電池容量、大電流放電率、壽命、溫度效應）及電池安全性。電池最重要的是安全性佳，因此除了建立較佳的活化技術外，良好的電池設計，才能反應出安全的電池。生產鋰離子電池的製程複雜且技術層次較高，因此需要的製造設備較多且精密。整個製造流程所需之設備，包含混漿、塗佈、碾壓、分條、乾燥、組裝、灌液、封灌、清洗及檢驗等設備，鋰離子電池是屬於非水溶液態的鋰離子電池，因此需要有嚴格水份控制環境，來製造電池，所以需要蒸餾系統及乾燥室。為了驗證所生產電池性能及安全性，需要有活化、電池壽命及安全測試等設備。

目前國內有六家業者已設廠，包括太電電能、興能高科技、能元科技、台灣超能源、鋰新科技及鋰葳能源；其中太電電能為工研院材料所技術移轉之廠家。太電電能資本額為 12 億，股東包括太平洋電線電纜、長榮重工、大陸工程及倫飛集團等。初期將先生產適用於筆記型電腦之圓筒形鋰電池，在進入方型鋰電池。興能科技除了自 Bellcore 引進 PVDF 系統的鋰高分子電池，實驗技術外，也積極開發方型鋰電池技術。能元科技是由和信集團投資，投資額預估 19 億，預計在南科成立第一期廠房，以生產圓型及方型電池。台灣超能源公司是由 Ultralife 投資及技術協助的公

司，主要是生產 PVDF 系統的鋰高分子電池。除了以上四家業者外，湯淺台達、耐能電池、鋰新科技及鋰葳能源等公司，也積極研究開發鋰離子電池，表 4 為台灣鋰二次電池業者投資及發展概況。

根據日本電池工業會調查，日本 1998 年鋰離子電池生產量，高達 27 億顆，其中 Sony 居於領先群雄，佔有 28%，三洋 (Sanyo) 居次約 22%，松下 (Matsushita)、東芝 (Toshiba)、日本電池 (GS) 則分別排名第 3、5 位；其佔有率則為 20%、13%、8%；另外還有 NEC (%)、日立 (4%) 及 Yuasa (%) 等共佔 9%。日本電池廠商在液態鋰離子電池生產方向已由量移轉至品質，朝向產品多種類發展，圓筒型電池有生產過剩的情形，但方型電池，尤其超薄方型電池，不但利潤高且需求量大。

韓國 LG 化學、三星電管及 Saehan 集團也積極投入鋰離子電池的生產。其中 LG 化學計畫自 1999 年下半年起，月產 200 萬顆電容量 1650mAh 的鋰離子電池，應用於日本筆記型電腦用電池組業者。三星電管也開發出 1650mAh 圓型鋰離子電池，1998 年 10 月開始小量生產，每月 5 萬顆。Saehan 集團在 1999 年 3 月開發鋰離子電池和高分子鋰電池，大約 2000 年正式量產。

英國 AGM 電池公司是由日本電池、三菱材料及 AEA 所合資

成立，主要生產通訊、醫療設備及其他特殊用途的鋰離子電池。

高分子鋰電池由於具有安全性高、厚度薄、形狀變化自由度大，因此是未來鋰二次電池相當看好的產品，但國外現階段有許多公司或研究單位積極投入開發，表 5 為國外高分子鋰電池研發現況。

未來高分子電解質研究的重點，著重提高其低溫導電度以及抗氧化穩定性上。

表 4 國內鋰二次電池投資及發展概況

廠商	資本額(億)	主要投資者	電池系統
太電電能	12	太平洋集團	圓型/方型
興能高科技	30	中紡集團	高分子/方型
能元科技	19	和信集團	圓型/方型
台灣超能源	12	Ultralife	高分子
鋰新科技	7.3	台光電子	高分子
鋰麓能源	10	瓏麓集團	方型

表 5 國外高分子鋰電池研發現況

廠家	Ultralife	三星	Valence	Yusasa	Belcore	Richo	Lithium Tech.	Polyplus	Sanyo	Sony	南韓工研院	日本工研院
種類	Li-ion						Li-Metal					
國家別	美國	南韓	美國	日本	美國	日本	美國	美國	日本	日本	南韓	日本
電解質 導電率 (mS/cm)	1	1	2	2	2.5	3	0.5-1	-	1	3	1-3	1-3
正極材料	LiMn ₂ O ₄	LiCoO ₂	LiMn ₂ O ₄	LiCoO ₂	LiMn ₂ O ₄	V ₂ O ₅	V ₆ O ₁₃	聚合物高分子電池	LiCoO ₂	LiCoO ₂	LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄	LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄
負極材料	Carbon	Carbon	Carbon	Carbon	Carbon	Carbon	Li	Li	Li	Li	Li, etc	Li, etc
高分子電 解質材料	PVdF	PVdF, PAN	PVdF	PBO	PVdF	-	-	PAN	PMMA	PAN	PAN, PVdF	PAN, PVdF

1-9 離子傳導原理

在 高 分 子 電 解 質 中 ， 離 子 的 輸 送 程 序 可 被 想 像 成 滾 動 前 進 (roll-on) 的 機 構 。 當 鋰 鹽 解 離 後 ， 起 初 鋰 離 子 與 高 分 子 主 鏈 上 未 共 用 電 子 對 形 成 配 位 鍵 (coordination) ， 再 結 合 到 一 個 或 更 多 個 高 分 子 鏈 節 ； 陽 離 子 在 移 動 時 ， 會 與 移 動 的 反 方 向 的 氧 原 子 的 鍵 結 打 斷 ， 然 後 和 前 面 的 氧 原 子 結 合 ， 陽 離 子 即 依 靠 此 種 方 式 ， 與 高 分 子 鏈 結 運 動 偶 合 前 進 。 鋰 離 子 在 固 態 高 分 子 電 解 質 中 的 傳 導 方 式 如 圖 1 所 示 ， 在 高 分 子 電 解 質 兩 端 加 上 電 壓 作 為 驅 動 力 ， 又 由 於 高 分 子 鏈 本 身 的 轉 動 (rotation) ， 而 造 成 整 條 高 分 子 鏈 的 扭 動 (flexibility) ， 鋰 離 子 就 在 這 種 情 況 下 得 以 順 利 移 動 (A→D) ， 致 使 固 態 高 分 子 電 解 質 具 有 離 子 導 電 度 。 膠 態 高 分 子 電 解 質 中 ， 鋰 離 子 雖 然 是 在 溶 劑 相 移 動 ， 但 由 於 其 與 高 分 子 主 鏈 上 未 共 用 電 子 對 仍 有 作 用 力 存 在 ， 因 此 其 導 電 度 無 法 達 到 液 態 電 解 質 的 範 圍 。

陽離子移動方向→
 ⊖ 陽極 ⊕ 陰極

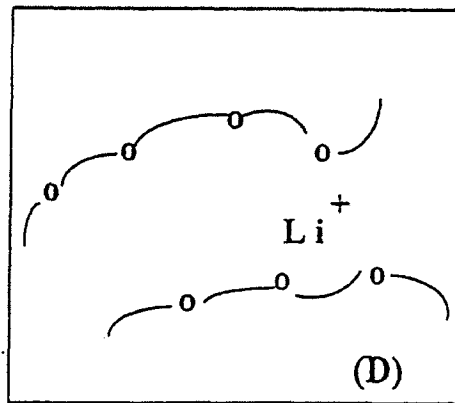
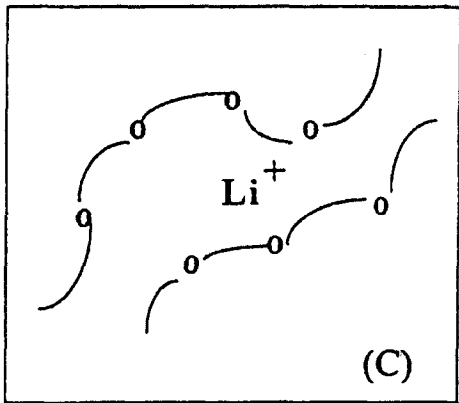
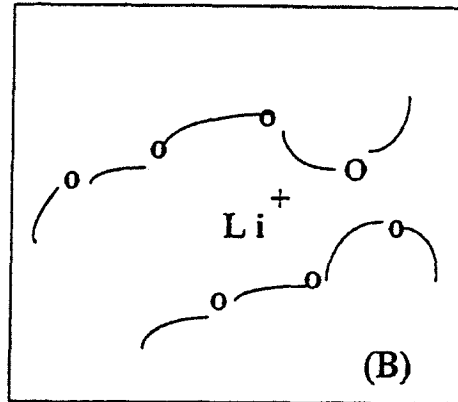
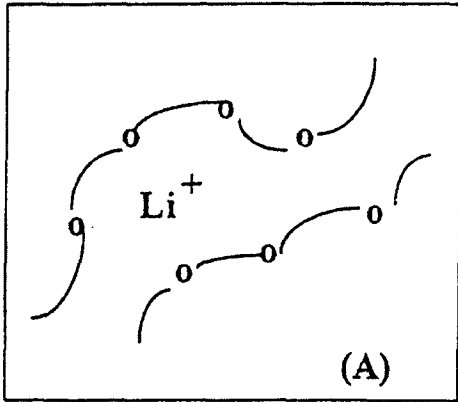


圖 7 鋰離子在高分子電解質中之傳導行為

二、高分子電解質發展歷史

1. 1973 年 Wright 發現 PEO (Polyethylene oxide) 和 KSCN 混合在一起形成具結晶性的錯合物。
2. 1975 年時，Wright 證明 PEO/Na⁺ 之結晶性錯合物在高於室溫下具有導電特性。同年 PAN 系及 PVDF 系之膠態高分子電解質研究開始。
3. 1978 年由 Armand 發表導電性質測量報告，他認為高分子和鹽類形成的高分子電解質可能成為高能量密度電池的電解質。
4. 1979 年時 Armand 提出高分子電解質的導電機構，高分子電解質的離子導電是因陽離子在 PEO 晶體螺旋通道 (helical channels) 內移動。
5. 1983 年時，Berthier 等人以核磁共振方法證明了在固態高分子電解質中離子主要是經由非晶相傳導。
6. 1984 年時，Cheradame 等人利用高分子交聯及共聚合方法，成功的將 EO (ethylene oxide) 及 PO (propylene oxide,) 形成交聯塊狀共聚合高分子，而且形成枝狀形態，室溫導電度可達到 5×10^{-5} S/cm。
7. 1985 年時，Iijima 等人改善室溫導電度至 1×10^{-3} S/cm 在 PMMA 系統。

8. 1986 年時，Hall 在 Polysiloxane 鏈中加入 PEO 側鏈，室溫導電度增加至 2×10^{-4} S/cm。
9. 1991 年時，由日本 Sony Energy Tech 推出充電式鋰離子電池。
10. 1992 年時，Vallee 等人將 Li trifluorosulfonyl imide 加入到 PEO 系統中，使得室溫導電度達到 4×10^{-5} S/cm。
11. 1993 年時，Watanabe 等人合成出在 glycidyl ether 側鏈上接枝 PEO 鏈的樹枝狀高分子。
12. 1995 年時，Bendabah 等人在 sulfonate 單離子傳導系統中，將導電度提昇至 6×10^{-6} S/cm。
13. 1999 年時，Boudin 等人製備多孔性 PVDF/HFP-EC/PC /DMC-LiPF₆ 高分子電解質薄膜，在室溫導電度可達 3.7×10^{-3} S/cm。

研究之目的：

PVP 高分子是屬於完全無定形的高分子且由於在結構上具有 pyrrolidone 基團，因而使此 PVP 高分子擁有非常高的玻璃轉移溫度[80-82]。因為此高分子無結晶故在實驗過程中少了一個會影響離子導電度變化的因素。以 PVP 系作為電解質，由於此電解質和金屬離子形成的錯合物結構更加穩定，這使鋰離子擴散加容易。這理由大致上如下所示：

1. 因為 N 原子可以推基材聚合物鏈上的活性基的孤電子對，這孤電子對的路易士鹼度大富地增加，導至解離金屬類(如鋰、鈉…等鹽類)的能力大幅提高。換言之，離子在固態聚合物電解液沿著電場的流動性亦大幅增加。
2. 另一方面，形成錯合化後，N 原子可形成類陽離子，金屬鹽類中的陰離子可以與之形成鍵結，對金屬鹽類的解離度有大幅提高。
3. 另外，這電解質 PVP 是完全不定形，沒有傳統的固態聚合物電解質的結晶度，阻礙離子傳導的問題。相同的理由，這電導度本質上將也是增加的。

在 PVP 系的電解質中加入極少量的可塑劑，可以增加其電導度至 10^{-3} S/cm，達到商用的價值。其成膜性仍十分良好。因此“膠

態”或者“濕”的電解質則不會產生。此固態電解質的機械性質可以設計出“短、小、輕、薄”的電化學裝置。固態聚合物電解液，基本上由可撓的基材聚合物和金屬鹽類所構成，當兩者摻混完全時，在基材聚合物無定形的區域中，使這金屬鹽離子化和活性基互相作用形成錯合物結構。離子在基材聚合物中沿著這電場中經由擴散移，因此完成離子的傳導過程。離子在基材聚合物中沿著這電場中經由擴散移動，因此完成離子的傳導過程。由於聚合物具可撓的本質，所以錯合物結構的聚合物是能夠形成有可撓的薄膜，並具有銀好的機械性質。這固態聚合物電解質中的聚合物中錯合物結構的離子可適時和電極產生離子-電子交換反應。這現象應用於在電化學裝置上是很有利的。由於這些理由，這固態聚合物電解液材料特別適合於高能量密度的電池，特別在“薄”電池等攜帶式能源的裝置。

在另一方面，研究 PVP 系及傳統的 PEO 系固態聚合物電解質的離子結合行為，及離子傳導的機制。比較兩者的異同，可以此學術上的結果為基礎，作為選擇最適化的固態聚合物電解質的依據。

由 PVP 高分子與 LiClO_4 所組成的高分子電解質中其反應機制可由固態 NMR 與 FTIR[82-87]詳細的探討。由此二光譜相互應

用，可預測 PVP 上的 N 原子的孤對電子對會流向於 C=O 官能基團，預期會有此結果的理由是因為 C=O 官能基團擁有更強的鹼性 [88-91]。而鋰陽離子與 C=O 官能基團作用的形態應該會隨著鋰金屬含量的增加而有不同的作用形態，此可由 NMR 來追蹤。在不同的莫耳比(PVP/Li)時，鋰離子對會有三種不同形式解離方式存在，其分別被稱為：自由離子、離子對、與聚集離子，各代表著解離程度的多寡，這些微細的現象亦可由紅外線光譜的化學位移變化來探測。不同的化學位移將代表著不同的陰離子處於不同的電荷環境。

在計本計畫中最後將利用交流阻抗分析儀進行導電度的分析，藉由導電度的數據將可與由固態 NMR 與 FTIR 得到的理論做一對照，與進一步的驗證之前所提的機制。在清楚了解整體的離子傳導機置之後，我們就可根據離子傳導機置設計出更好的離子傳導環境以達到更高的離子傳導率，也就是更高的離子導電度，因為高分子有不與鋰電極作用的鈍性反應，所以高分子電解質若可擁有高導電行為的話，那就成功的應用在商業產品上了。

研究方法及步驟：

試片製作：

- (1) 材料準備：鋰金屬鹽 (LiClO_4) 購買於 Aldrich。Poly(vinyl pyrrolidone)， $M_n=90,000$ 購買於 Aldrich。在進行任何實驗之前都將樣品置於 60°C 真空烘箱中連續抽真空 24 小時，以確保水氣的去除。待抽完真空後，將所有樣品儲存於填充氮氣的手套箱內保箱，以隔絕樣品水氣的吸收。
- (2) 電解質薄膜的製備：將混合金屬鹽，基材高分子，以及可塑劑依據預定的比例溶到有機溶劑 THF 中，在適當的溫度下 ($\sim 80^\circ\text{C}$) 以磁石連續攪拌 24 小時，最後將得到金屬鹽/基材高分子/可塑劑均勻溶液。將此均勻溶液適量地塗佈在鐵氟龍盤上(其中以自旋塗佈的方法較佔優勢，另外必須控制溶液的濃度及自旋塗的速率以得到適當的固態電解質薄膜的厚度還有鐵氟龍盤面須經由拋光過程，如此才可成功的製造均勻的薄膜)置於室溫下 24 小時，使其溶劑(THF)自然揮發，之後將此鐵氟龍盤置於 60°C 的烘箱 6 小時，待其表面的溶劑幾乎都已揮發完畢時再將鐵氟龍盤放置於真空烘箱中，以 80°C 的溫度連續抽真空 48 小時。48 小時後，將真空烘箱以氮氣填充以洩壓，並迅

速取出，放置於手套箱中等其冷卻至室溫，再進行各項的測試實驗。

儀器測試：

- (1) DSC：DSC 實驗是以 Du-Pont (DSC-9000)來進行量測，實驗過程中，須取 30~60 mg 的待測物於鋁盤中，並在充實氮氣的室溫下由室溫升溫至 160°C(以確保熱歷史的相同)，於此溫度恒溫 10 分鐘後再淬火(quench)至-100°C，再以 10°C/min 的升溫速率加熱到 160°C 並記錄此段升溫過程。做 DSC 實驗的目的乃是為了了解不同鋰鹽對高分子 PVP 中鏈活動性的影響，根據過去的文獻，鋰鹽離子會對高分子中帶有負電荷的官能基作用，所以理所當然的高分子鏈會被鋰陽離子所吸引，因此造成鏈活動性的下降，但在不同環境下此種效應會有不同的反應，所以做 DSC 的實驗可以由鏈的活動性被影響的程度來推算離子的運動機置。

- (2) FT-IR：不同組成的樣品溶於有機溶劑中(THF)，取出少許的溶液塗佈於 KBr 鹽片中，並將此鹽片置於真空烘箱下於 60°C 抽真空(將溶劑移除)24 小時，之後將鹽片置於加熱器上 140°C

以 Nicolet AVATR 320 FTIR 進行紅外線光譜掃描。所有的紅外線光譜實驗都在充滿氮氣下的室溫中以 1 cm^{-1} 的解析度進行，且連續掃描 32 次。FT-IR 是一重要的儀器，我們藉由紅外線光譜的吸收可知道陰離子於高分子中的活動情況，進而推算出鋰鹽離子於高分子基材中的解離情形。基本上若陰離子中“自由”吸收峰變大時我們認為是離子解離的更好，因為此時陰離子不再受到強大的陽離子吸引，所以此時的離子活動性最佳，相對的負責導電的陽離子此時也具有最佳的活種性，此可由 FT-IR 很直接的偵測出來。

(3) 交流阻抗分析：將不同的組成溶液置於鐵氟龍盤中以製備 0.01 cm 厚的均勻薄膜，將此膜置於以 1 cm 為直徑的不銹鋼電極中，以 AUTOLAB 由頻率 10 MHz 到 1 Hz 進行電化學的量測。

(4) NMR：高解析度的固態 NMR，以清大貴儀 Bruker DSX-400 進行量測， ^1H 與 ^{13}C 分別於共振頻率下 400.23 與 100.61 MHz 下進行，而 ^{13}C CP/MAS 則在條件為 $3.9\ \mu\text{s}$, 90° pulse angle, 3 s pulse delay time, 30 ms acquisition time, 1 ms contact time and 2048 scans. 所以的 NMR 實驗進行都在室溫下量測，且(magic angle spinning) MAS 為 10 KHz . 此與 FT-IR 不同的地方是，

FT-IR 是偵測陰離子的活動性，而 NMR 是直接偵測鋰陽離子的活動性的，所以做固態核磁共振可以提供一項更直接的探測工具。

研究之結果：

為了能更有效且清楚地了解本實驗的結果，我們將分別討論不同儀器偵測的鋰離子在聚合物 PVP 中的作用情況，之後我們會在最後將所得到的實驗結果整理且作一結論。

PVP 與 Li^+ 的交互作用力

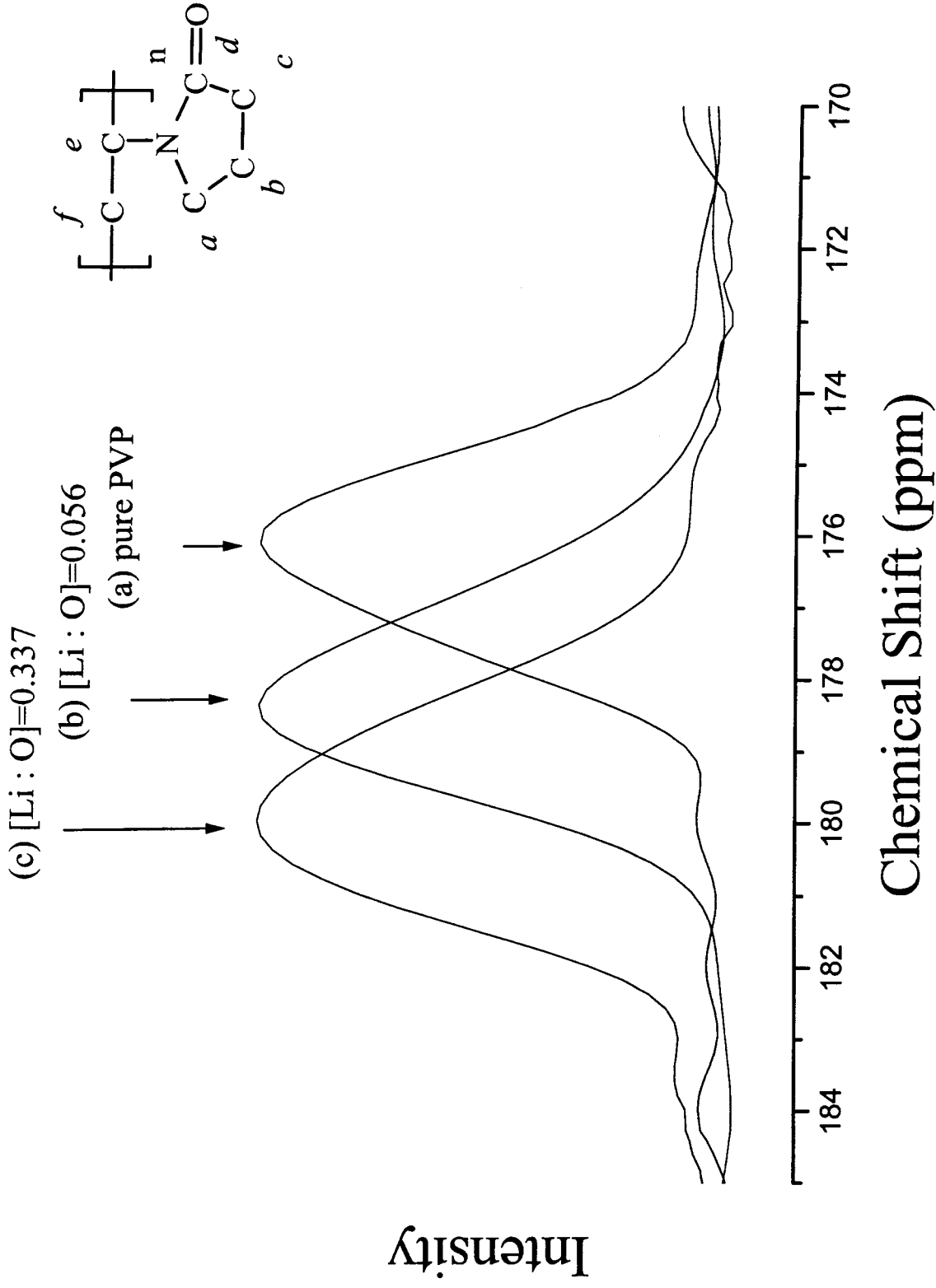
為了更了解高分子分子鏈的運動性、微結構之相行為等基本資料，是可預測金屬離子在聚合物鏈中作用的情形。進行固態 NMR 實驗可了解鋰陽離子與 PVP 高分子上官能基之作用情形，通常當高分子上的碳原子是帶有電荷且提供電子時，其會對中心核子產生更強大的遮蔽效應，因為電子的感受力已被改變，故會產生一些化學位移的變化也就是會往 downfield 偏移(高 ppm)。相對的，若碳原子是接受電子對時，其遮蔽效應相對地減小，因此亦會產生往 upfield 偏移(低 ppm)的化學位移[92-93]。根據此簡單的理論，我們可藉由 NMR 光譜所產生的化學位移來推算 PVP 高分子與鋰金屬作用的機制。圖一(a)與(b)是 ^{13}C CP/MAS NMR 圖譜[94]，其相對位置(ppm)皆對照於右上的結構，在純 PVP 中 C=O 的共振頻率約是 176.1 ppm。當鋰金屬加入時(Li:O=0.337)，C=O

會偏移到 179.9 ppm，這樣的化學位移(~3.8 ppm)已超過氫鍵的作用力(~2 ppm)，這也意味著鋰陽離子與 C=O 官能基有著強大的作用力。PVP 高分子的鹼性會隨著鋰金屬含量的提高而增加，這意味著 C=O 官能基可以當成強大的電子提供者以與鋰陽離子進行作用。C_a 與 C_e 共振頻率為 43.6 ppm, C_c 是 33.1 ppm, 而 C_b 與 C_f 則為 20.1 ppm。在這些共振頻率中，C_a, C_e 與 C_c 和 C=O 官能基一樣都隨著鋰鹽含量的增加而往 downfield 偏移，C_a, C_e 與 C_c 表現出電子贈予的特性。其中 C_a 與 C_e 因為緊臨 PVP 上的 N 原子，故可更強烈的感受到電子的拉引，故其化學位移也較 C_c 位置來得明顯。PVP 上 N 原子強大的拉電子特性也可當作“假陽離子”，因為電荷的集中，帶給 N 原子有足夠的能量與鋰金屬的陰離子作用。另外值得注意的是，C_b 與 C_f 兩位置並不會受到鋰鹽離子的加入有產生化學位移的變化，我們將此原因歸納為它們的位置距離活性基團太過遙遠，故感到到的電荷變化太微弱，以至於沒有任何的化學位移變化的生成。

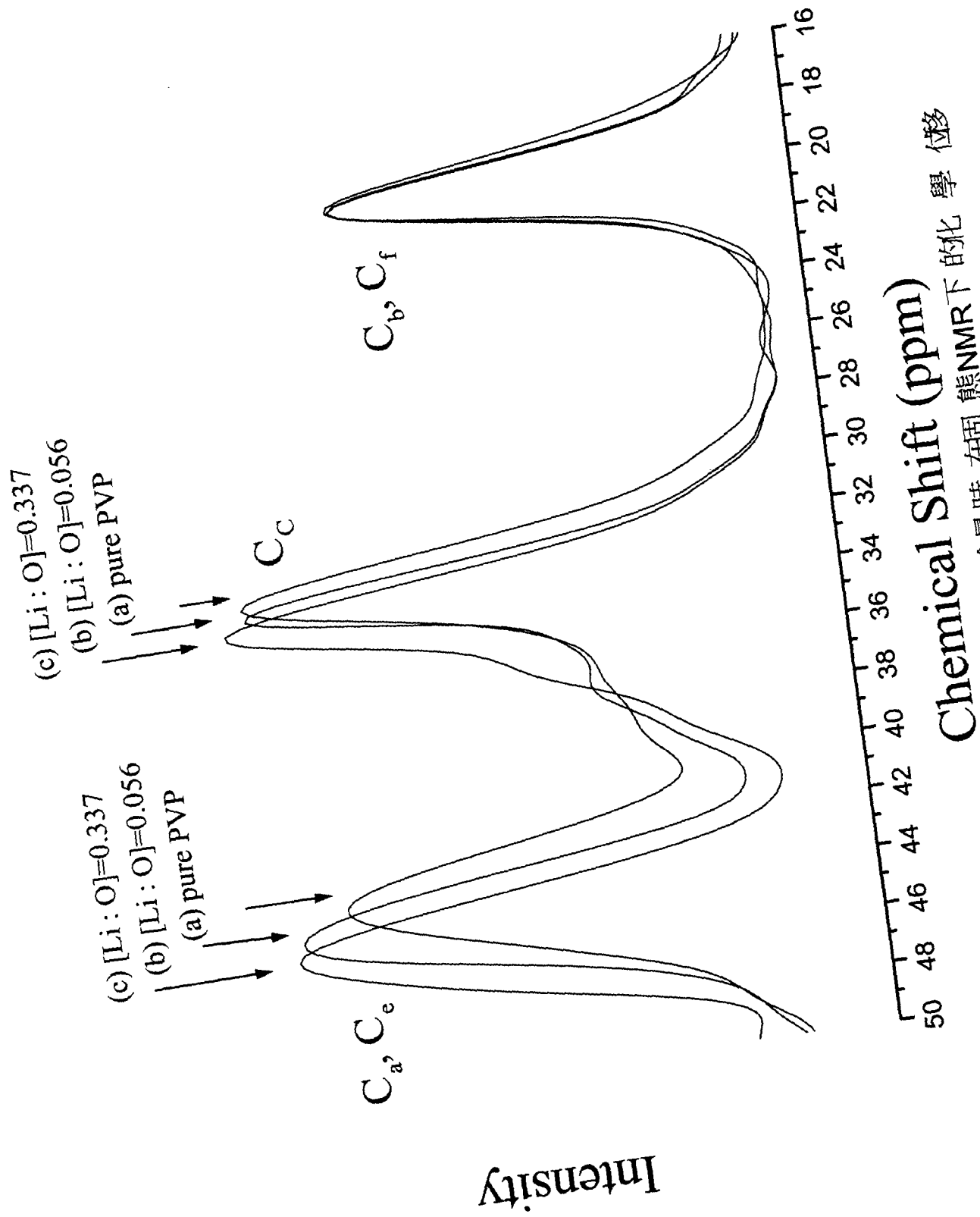
圖二乃是 PVP-LiClO₄ (Li:O=0.056) 於 140°C 下量測的 FTIR 圖譜，其對應的特徵吸收峰整理於表一中。圖三是一由波數 1350 到 1225 cm⁻¹ 的紅外線光譜圖，相對於紅外線光譜的吸引，純的 PVP 高分子於 1283 cm⁻¹ 有的主要的吸引峰，另外在 1314 cm⁻¹ 亦有一微

小的吸引峰，其對照的乃是 CH_2 位置的振動模式。當鋰離子鹽類加入時，此主要的吸引峰位移到較高波數。造成 CH_2 位移的原因是環繞於其上電子被高電負度的 N 原子或 $\text{C}=\text{O}$ 所播奪，因而造成鄰近的 C 原子擁有部份的正電荷[97-98]。

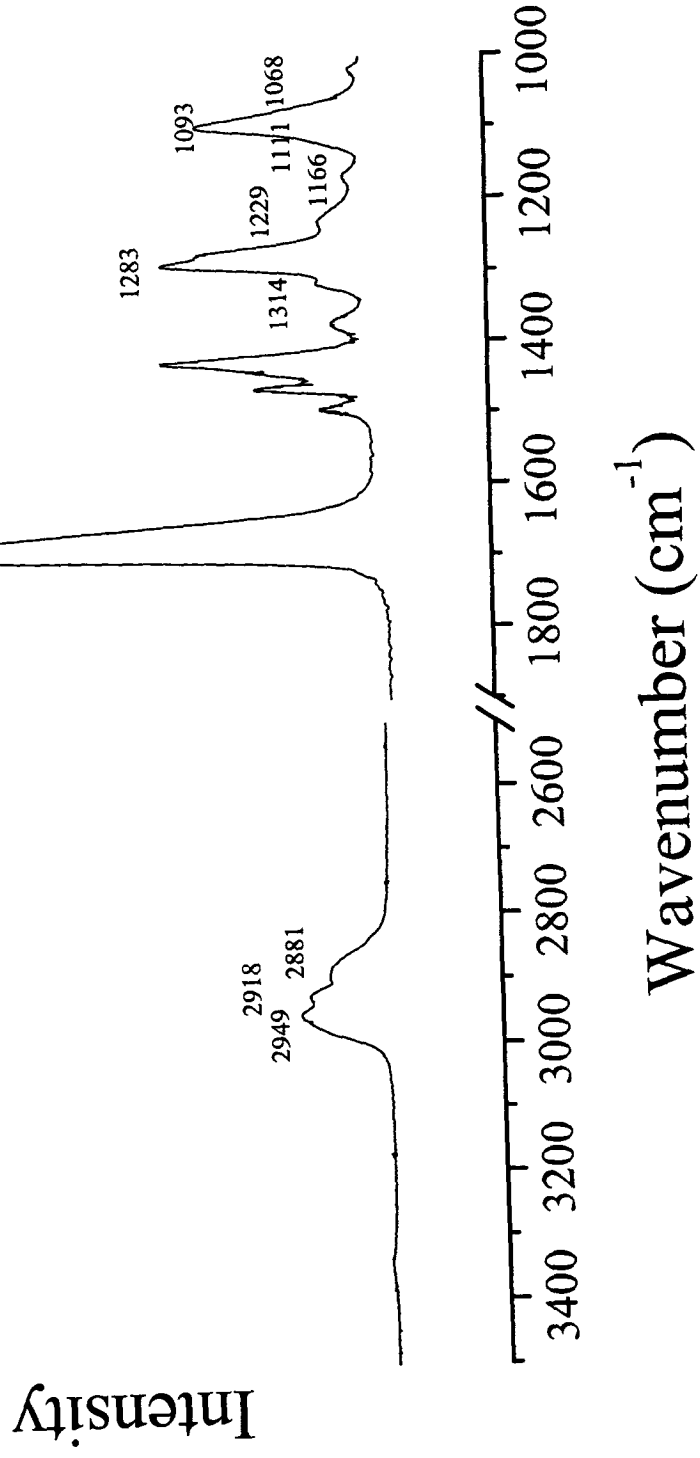
經由固態 NMR 與紅外線光譜分析結果我們可了解到電荷於高分子 PVP- LiClO_4 鏈系統中的流向，經由實驗結果，我們試著將其電子流向的示意圖描繪於圖解 1。



圖一 PVP分子在不同鋰鹽含量時在固態NMR下的化學位移



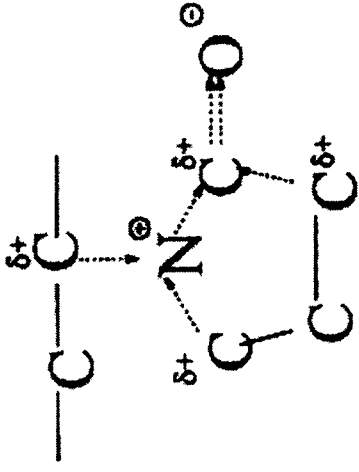
圖一 (b) PVP高分子在不同鋰鹽含量時在固態NMR下的化學位移



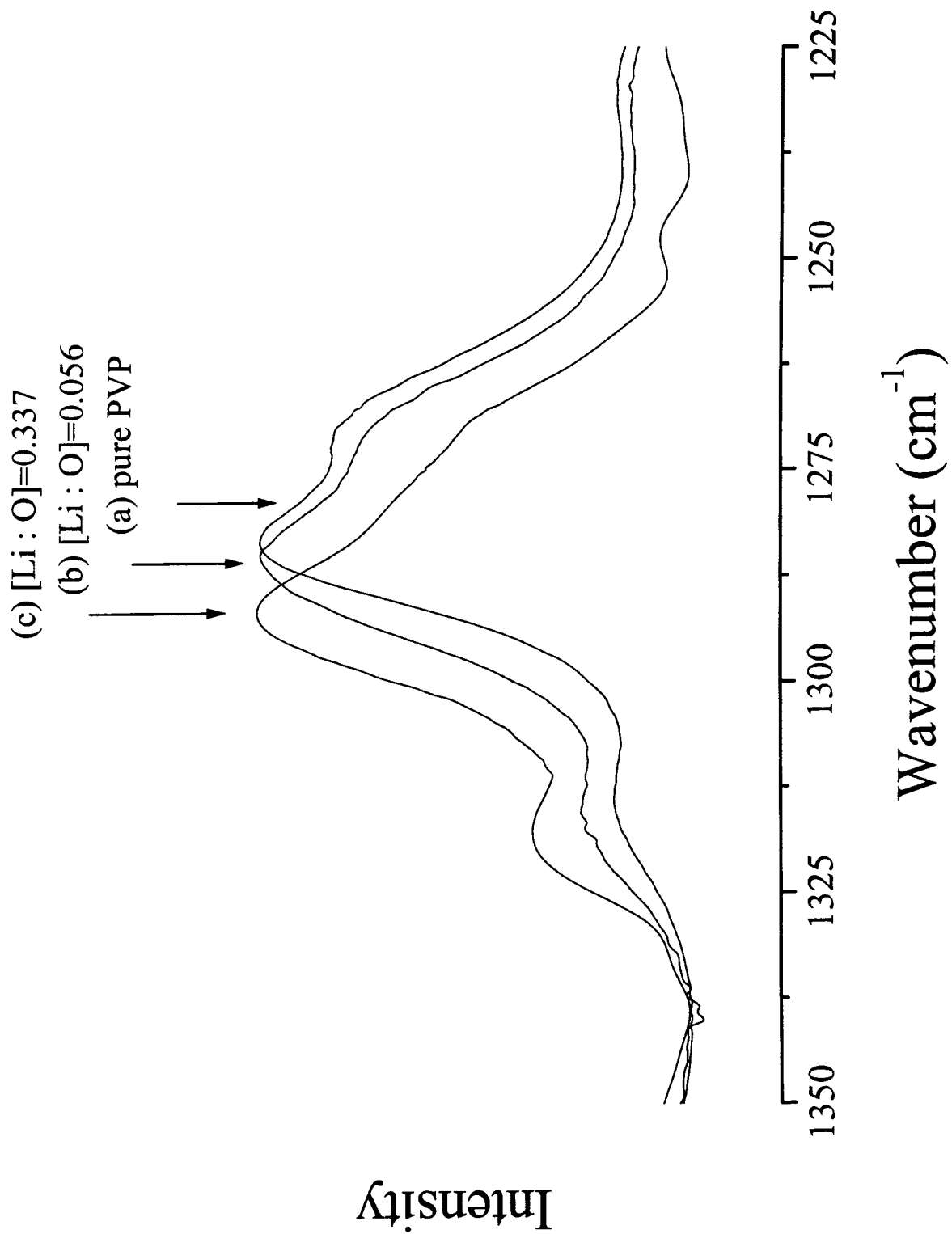
圖二 PVP高分子於 140°C 時在 FT-IR 下的吸收峰

表一 PVP-LiClO₄ Complex 在 FT-IR 光譜中的吸收位置與推算的官能基吸收峰在 [Li : O] = 0.056 的組成下, 且 140 °C.⁽²⁵⁾

PVP-LiClO ₄ complex (cm ⁻¹)	Assignments (.)
2949, 2918, 2881	CH ₂ or CH stretching
~1680 (strong and board)	C=O stretching
1314, 1283, 1229	CH ₂ deformation
1166	C—CH ₂ stretching
1093	Cl—O stretching (free ClO ₄ ⁻)
1111, 1068 (shoulder of 1093)	Cl—O (ion pair)



(Scheme 1) 高分子 PVP 於鋰陽離子作用時其間的電子傳導流向



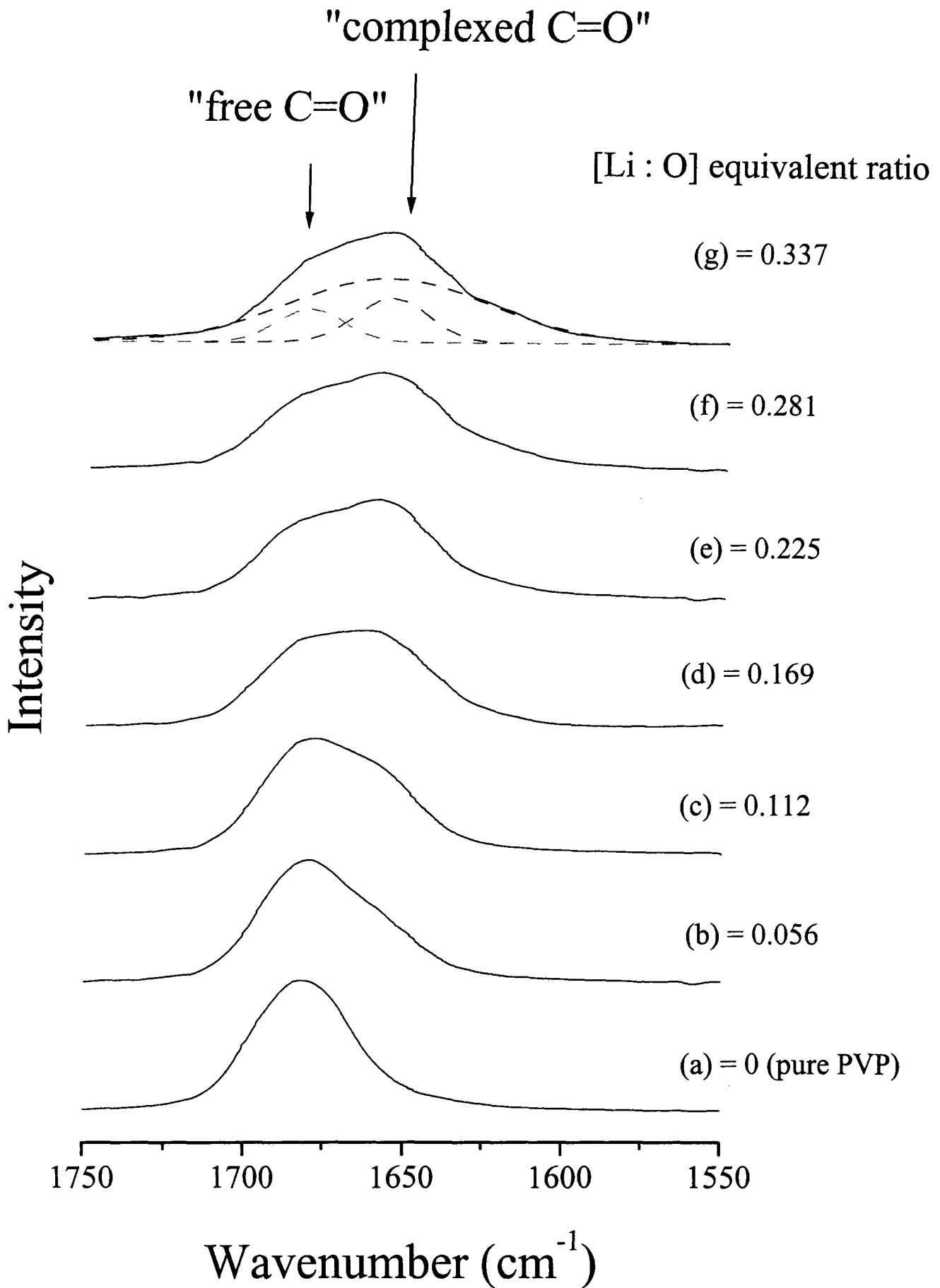
圖三 不同[Li:O]含量下的FT-IR吸收峰

鋰陽離子於 PVP-LiClO₄ 錯合物中的作用行為

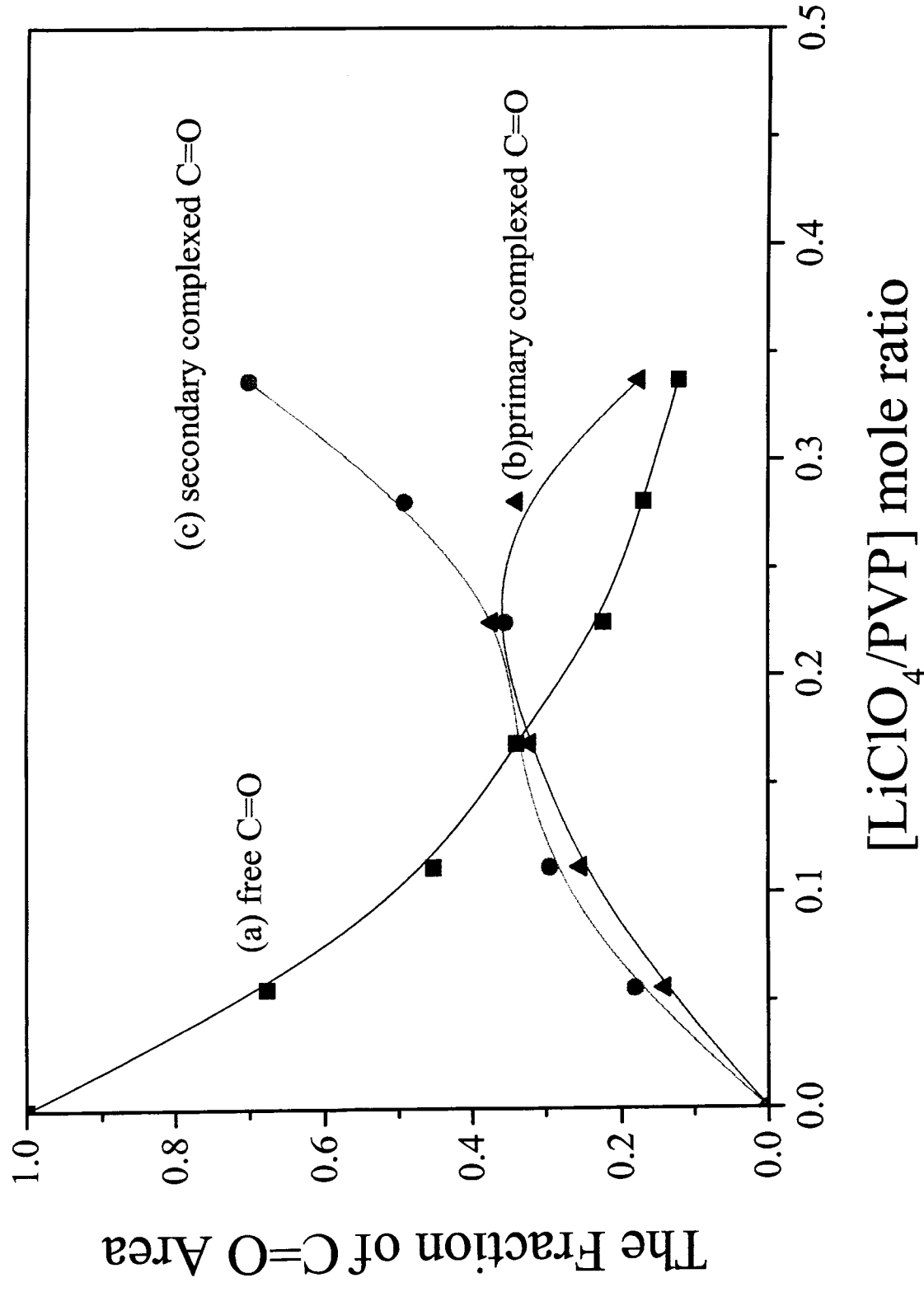
量測不同組成下比較與有作用的 C=O 官能基是一最常用來定量“free”的方法，藉由紅外線光譜的分析我們可相對的觀測到“free”的 C=O 官能基會隨著鋰金屬含量的增加而有所變化 [98-101]。圖四是 C=O 於紅外線光譜下的吸收，此根吸引峰會隨著鋰鹽的添加而慢慢變胖，這意味著其 C=O 官能基的作用力會隨著鋰鹽的加入而更加複雜。我們將加入鋰鹽後的 C=O 分成三個高斯分佈的吸收峰，在 $\sim 1683\text{ cm}^{-1}$ ，伴隨著半高寬 $\sim 25\text{ cm}^{-1}$ 我們將其認定為“free”，也就是未參與任何作用力的 C=O 吸收，另外二個吸收則認為是有作用力的(complexed)的 C=O 吸收峰，其位置約在 $\sim 1657\text{ cm}^{-1}$ [102-103]，此根吸收峰實際上包含著二根高斯分佈的吸收峰，一較小的半高寬吸收峰($w_{1/2} = \sim 25\text{ cm}^{-1}$)我們認定為是主要鍵結(primary complex)，另一較寬廣的吸收峰($w_{1/2} = \sim 65\text{ cm}^{-1}$)則被認定為是二級鍵結(secondary complex)。

自由 C=O 官能基與有鍵結的 C=O 官能基比例、半高寬與相對的位學位移都將整理於表二與圖五，由圖五中可明顯的比較出“free” C=O 官能基團會隨著鋰鹽的添加而有指數性的下降趨勢，然而相對的，主要鍵結(primary complex)與二級鍵結(secondary complex)的含量在鋰鹽含量添加至 $\text{Li}:\text{O}=0.225$ 時有上升的趨勢。

之後，隨著鋰鹽的繼續加入，主要鍵結(primary complex)的比例開始下降，然而二級鍵結(secondary complex)則持續的增加。很明顯地，我們可認為當鋰鹽含量持續添加，主要鍵結(primary complex)會慢慢的轉移到二級鍵結(secondary complex)。這也指出了二級鍵結的生成似乎有利於高濃度的 ClO_4^- 。另一方面在任何組成下我們都可發現“free”含量的存在，這表示著並非所有添加的鋰金屬鹽都會與 $\text{C}=\text{O}$ 官能基作用而形成錯合物，即使在高鋰鹽含量下都依然可以發現到“free”含量的存在。換句話說，鋰陽離子的同時受到鋰陰離子(ClO_4^-)與 $\text{C}=\text{O}$ 的作用，而其解離情形則是系統中電荷平衡所擁有的最終結果。



圖四 C=O於 FT-IR光譜 隨著不同比例的[Li:O]的變化



圖五 經由 Curve Fitting，以 C=O 的含量對不同比例的 [Li:O] 作圖

表二 以 Curve-Fitting 方式求出 C=O 吸收於 FT-IR 中的相對吸收強度且於 140 °C 中改變不同 PVP/LiClO₄ 的比例.

[Li : O] equivalent ratio	"Free" C=O			The Primary Complexed C=O		
	ν, cm^{-1}	$w_{1/2}, \text{cm}^{-1}$	$A_f \%$	ν, cm^{-1}	$w_{1/2}, \text{cm}^{-1}$	$A_c \%$
0	1682	29.15	100.00			
0.056	1682	25.76	67.73	1658	23.97	14.14
0.112	1682	25.41	45.25	1657	21.76	25.3
0.169	1681	30.28	33.95	1656	22.94	32.1
0.225	1686	23.30	22.36	1658	27.26	37.29
0.281	1686	22.24	17.01	1658	28.89	33.85
0.337	1682	21.05	12.26	1656	22.65	17.62

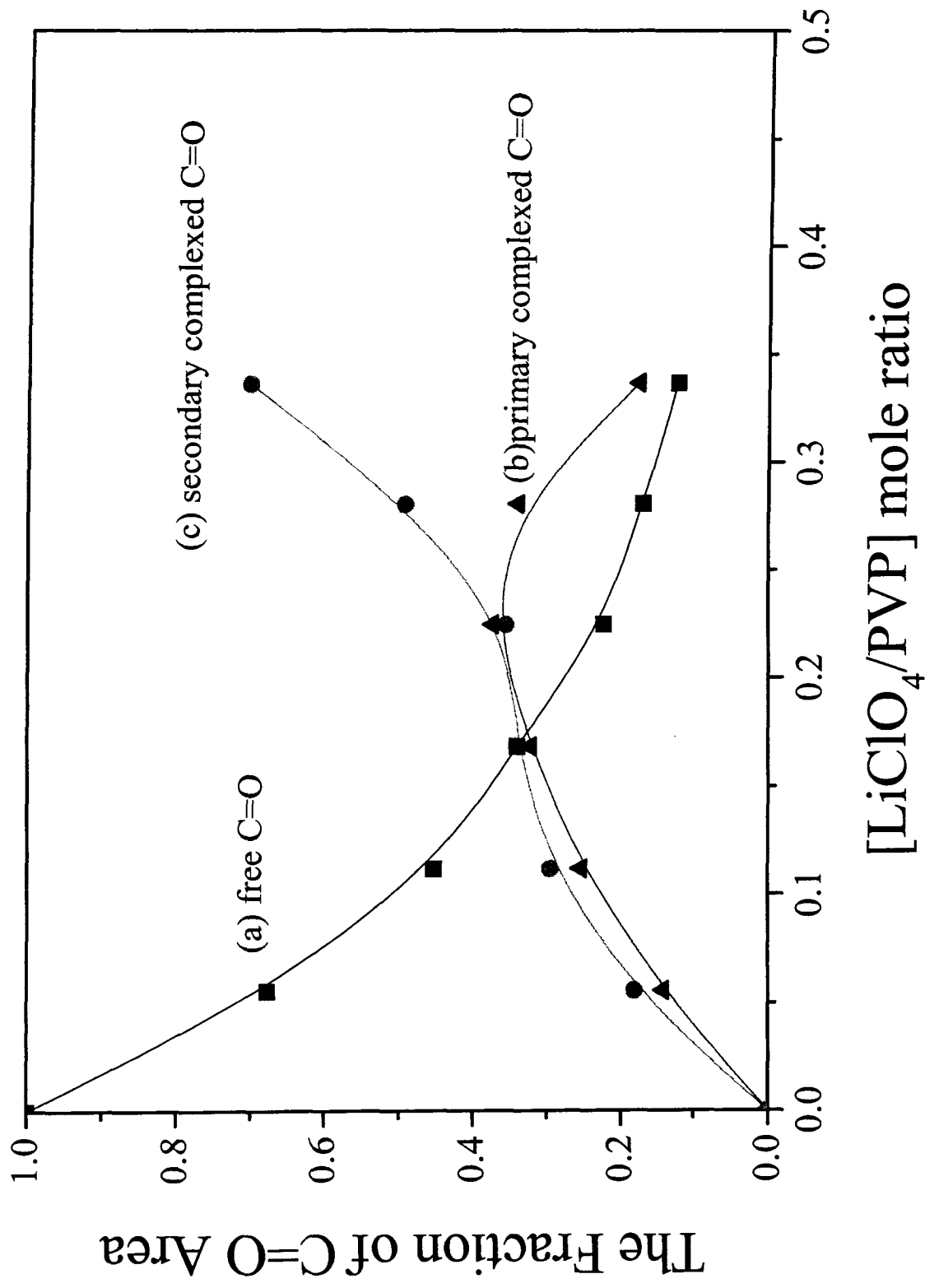
陰離子(ClO_4^-)的解離行為

經由紅外線光譜探測鋰金屬陰離子的吸收位置一直是觀察鋰金屬溶解情形的最佳方法。圖六是波數由 1150 到 1025 cm^{-1} 的紅外線光譜圖於 ClO_4^- 的吸收，其比較出在純的 PVP 與有添加鋰金屬鹽類的錯合物下其吸收位置變化情形。由圖中可明顯的發現當鋰鹽含量增加時，其由原來單一的小吸收峰慢慢的轉變成多峰形態的吸收峰。每一小吸收峰代表著不同的陰離子環境，換句話說，當鋰鹽含量提高時，鋰陰離子的環境會變得更加複雜，衍生的是不同形態的吸收峰表現。

在少量鋰鹽加入時在波數 1092 cm^{-1} 有一主要的吸收峰。根據文獻記載，我們將此吸收峰定義為“free”的陰離子(也就是未受到任何作用力的陰離子)，當鋰鹽慢慢的加入，於波數 1112 和 1065 cm^{-1} 各出現了新的吸收峰，且其強度亦隨著鋰鹽含量的增加而相對的提高。這兩個新的吸收峰我們將其認定為是陽離子與陰離子的相互作用力。這兩個吸收峰其隨著鋰鹽含量增加而增大，且其增大的速率將大於原本在 1092 cm^{-1} 出現的吸收峰，當鋰鹽含量為 ($\text{Li}:\text{O}=0.281$) 時， 1092 cm^{-1} 吸收峰已不再容易被觀測到，相對的，在波數 1112 與 1065 cm^{-1} 二吸收位置則佔據了主要的面積。這些變化可用來說明當鋰鹽含量慢慢的增加時， ClO_4^- 陰離子會逐漸的

與鋰陽離子、PVP 上的 N 原子作用而促進著陽離子與陰離子的作用情形。

換句話說，增加鋰鹽離子的濃度將會使 PVP 上的 N 原子變成“假陽離子” (quasi-cation)，如此將促使 N 原子上的靜電荷去拉引陰離子，而促進了陽離子與陰離子的作用情形。



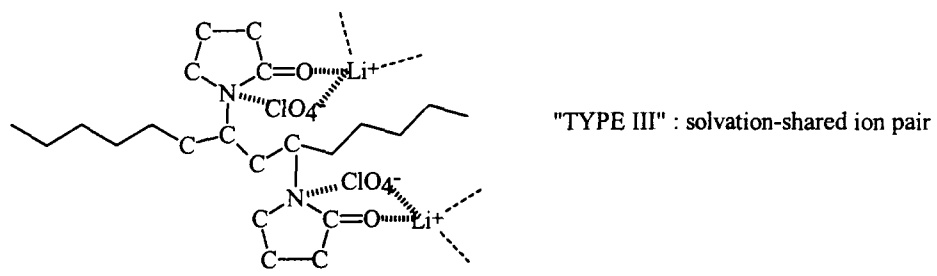
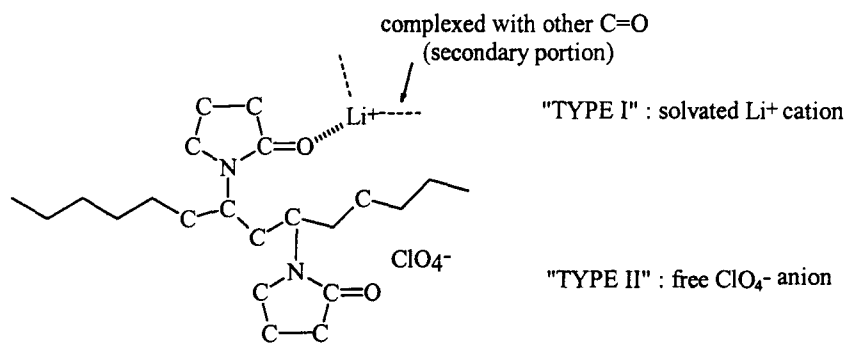
圖六 經由 Curve Fitting，以 C=O 的含量對不同比例的 [Li:O] 作圖

PVP-LiClO₄ 錯合物的形成

從固態 NMR 與 FTIR 結果來看，我們可認為鋰陽離子與不但會與 C=O 官能基作用，同時間亦會與陰離子作用。然而，鋰陰離子並非單純的只與陰陽離子作用，PVP 上的 N 原子會經由鋰鹽的加入而形成所謂的“假陽離子”(quasi-cation)，故此假陽離子亦會與鋰陰離子作用，而形成了複雜的作用模式。在這些複雜的作用機制，我們將以圖七表示各式各樣的作用模式。錯合物 I，描述著鋰陽離子與 C=O 官能基作用的情形。而錯合物 II，描述著“free” ClO₄⁻ 陰離子於 PVP 電解質中生成，這也指出了鋰陽離子可於主要鍵結(primary complex)、二級鍵結(secondary complex)和“free” C=O 官能基相互移動與轉換。鋰陽離子這樣的交換運動模式也提供了系統中離子導電的環境。當增加鋰鹽含量時，鋰陽離子同時與 C=O 官能基與 ClO₄⁻ 鋰陰離子作用，且最後變形一種電中性的離子對，此如圖七所示的錯合物 III。事實上，中性離子對的擺動既不對導電度有任何的貢獻，也不會影響離子移動的數目。

當鋰鹽含量增加到某種程度時，PVP 上的 N 原子得確會形成“假陽離子”而吸引著“free”的陰離子。因為在 ClO₄⁻ 與 N-假陽離子中存在著強大的作用力，故我們推測“free”的 ClO₄⁻ 活動性並不會比其它主體高分子來得強(如：PEO, PAN 等)。此相複雜的

作用力也將使得系統中的導電度受到影響，預期其導電度亦會因為陰離子基團活動性的下降而下降。



..... : the primary complex bond

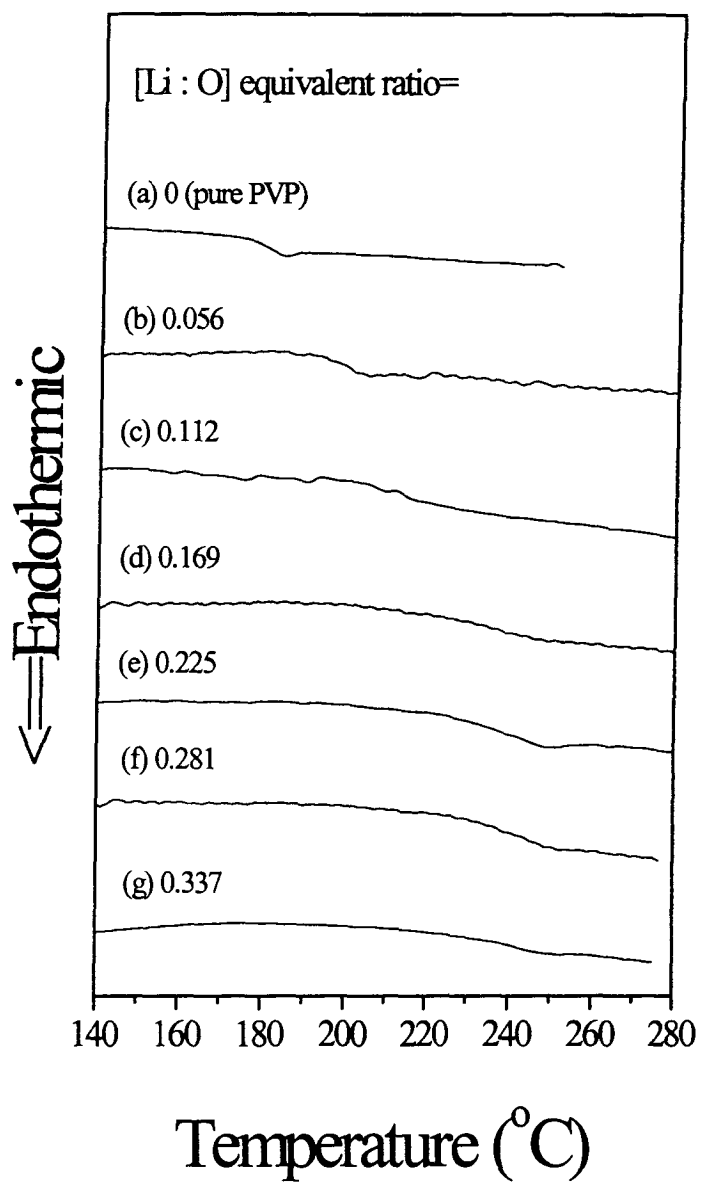
----- : the secondary complex bond

PVP 高分子鏈的活動性質

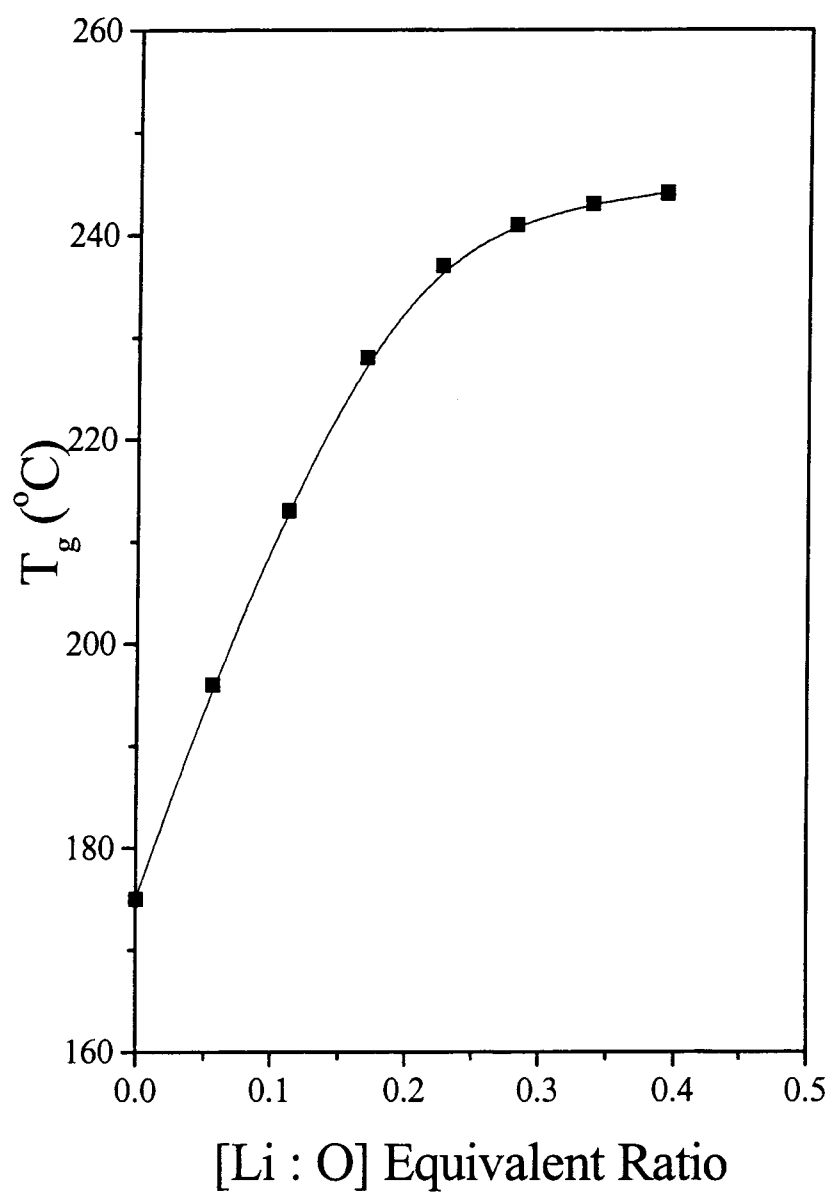
為了更進一步的了解鋰鹽離子與高分子鏈的作用情形，我們做了微分掃描熱分析的實驗隨著不同比例的鋰鹽離子的加入，圖八是升溫過後，降溫再升溫記錄的熱分析圖形，很明顯的可由圖八(a)，沒有加入鋰鹽的組成中發現，在約 180 °C 時有一時明顯的轉折點，我們認定此為 PVP 高分子的玻璃轉移溫度(Tg)，接下來，隨著不同比例的鋰鹽添加，此轉折溫度慢慢地轉移到更高溫度，在當[Li:O]為 0.169 時此玻璃轉移溫度升到 240 °C，足足大了純組成(不加鋰鹽時)60 °C，根據以後的實驗推論，我們認為 Tg 的上升是由於鋰鹽陽離子與高分子鏈上的官能基有很強的作用力，因此藉由它的吸引，高分子鏈上活動性因此而下降，也因此升高了玻璃轉移溫度(Tg)。再繼續觀測下去，在當鋰鹽含量提高到[Li:O]為 0.225 時玻璃轉移溫度已不再變化了，我們認為此時高分子鏈上的官能基已飽和的與既有的鋰鹽子作用完畢，故鋰鹽子於此時的作用已減弱了。

圖 9 是以玻璃轉移溫度對不同的[Li:O]所作出的圖形，在此張圖形中我們可更清楚的了解到玻璃轉移溫度隨著[Li:O]上升且升高的變化情況，由此圖中可發現在當[Li:O]為 0.2 時 Tg 極速的升高，之後，則只有平緩地提高，此種高斜率代表著玻璃轉移溫度

在少量鋰鹽含量時有很強的關聯性，相反地，在多量鋰鹽含量時，此種關聯性就沒有那麼強了。會有這樣的結果是因為高分子鏈在受到一定的鋰離子束伏後其大大的減弱其鏈的活動性，當活動性降低到某種程度時，即使在鏈中還有一些尚未與鋰陽離子錯合的官能基，但由於活動性的關係，高分子鏈已不再與鋰離子作用了，故此時再添加的鋰鹽離子不會再度的提高高分子中的玻璃轉移溫度了。



圖八 DSC 圖譜隨著 [Li:O] 的變化情形



圖九 T_g 對 [Li:O]，隨著鋰鹽含量的添加作圖

PVP-PC-LiClO₄ 所組成的膠態高分子電解質

高分子 PVP 由於玻璃轉移溫度太過於高，所以在室溫下導電性實在不佳，為了要提高 PVP 系統的導電質，我們於 PVP-LiClO₄ 系統中加入可塑劑 PC，因而形成了 PVP-PC-LiClO₄ 系列的膠態電解質。

圖 10 是一以離子導電度對[Li:O]作圖，在圖中可發現隨著可塑劑含量的增加，系統的導電值亦會隨著提高，這是因為可塑劑的加入可使高分子鏈的活動性增加，換句話說，可塑劑的添加可降低高分子鏈的玻璃轉移溫度，因此離子的活種性因此也可隨之而提高，而達到高離子導電度的要求。值得特別注意的是，在加入 50 phr 的 PC 時系統 PVP-PC-LiClO₄，其導電值為約 1×10^{-3} S/cm 此比沒有加入可塑劑時提高了將近 6 倍的數位值，另一方面，此時的電解質薄膜仍具有非常完善的機械性質，高分子 PVP 此時呈現了柔軟、可撓且高離子傳導的薄膜，若其它的電性質亦屬穩定的話，此薄膜可商業化的機會將大大的提昇。

另外值得一提的，在不同可塑劑的添加曲線我們可觀察到導電值會先隨著鋰鹽含量的提高而提高，當鋰鹽添加到某種程度時，導電值不再的提高，而呈現在一種持平的現象，這樣的不同的斜率是可以分別討論的。

在鋰鹽含量少時，添加鋰鹽會大大的提高系統的導電值，此時導電值的提高是因為系統中多了可以載電的離子，換句話說，就是系統中的可傳導電荷的陽離子增加了，因而導電效率也會增加，也就是導電度也會隨之增加。但當鋰鹽含量加到某一種度時，這時的載電效應就不會那麼的明顯了，因為多量的鋰鹽會將高分子鏈束伏，而造成高玻璃轉移溫度的形成，這時就會有另一個不利導電度的因素產生，那就是離子活動性的下降，所以即使離子載體濃度的提高會提高導電值，但活動性的降低卻抑制了此項提高導電值的因素了。

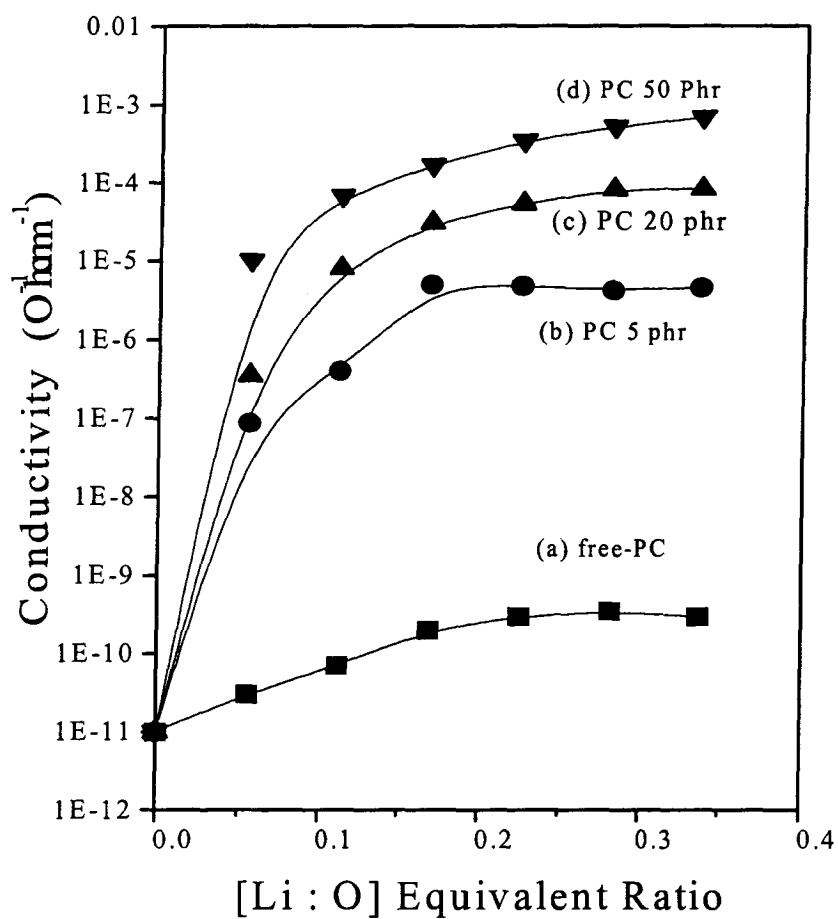


圖 10 離子導電值隨著不同鋰鹽含量與可塑劑的添加之變化情形

實驗結果及結論與建議

藉由固態 NMR 與 FTIR 的研究結果可清楚地了解鋰金屬鹽離子於 PVP-LiClO₄ 高分子電解質系統中的作用情形。PVP 上的 N 原子在加入鋰金屬鹽類後可形成“假陽離子”，其乃是因為它可以提供自己的電子而增加了 C=O 官能基的鹼性強度。而溶解鋰陽離子於 PVP 電解質系統中可區分為二種不形態的作用方式。在主要鍵結與嚴緊的 Li⁺...C=O 作用力模式下將有較短的鍵距。然而在二級鍵結存在下將牽涉到鋰陽離子與幾個 C=O 官能基同時的作用，此時存在著複雜的作用機制。當鋰鹽含量添加到 Li:O=0.281 時，二級鍵結在此時是為最主要的作用力。另一方面，“free”的陰離子似乎只存在非常稀薄的鋰鹽系統中，此時因為系統中含有少量的金屬鹽離子且大量的作用官能基，因此“free”陰離子在此時比例亦較高。當鋰鹽含量慢慢增加，鋰鹽受到極性官能基的平均作用力將下降，這使得“free”陰離子比例急速下降，在此同時鋰陰離子開始與鋰陽離子和 PVP 上 N 之假陽離子作用。

實驗建議

在實驗進度中仍未進行導電度的量測，在經由固態 NMR 與 FTIR 的研究結果，我們知道了 PVP 與金屬鋰鹽的作用機制。之後我們將進一步使用交流阻抗分析儀(A. C. Impedance) 來進行導電度的量測，再將其導電度的分佈數據和固態 NMR、FTIR 做一比較，這樣將會更加印證了之前所追蹤到的數據。另外我們也將會添加微量的可塑劑於電解質中使其導電值能藉由可塑劑的添加而提高，而達到商業上可被利用的價值。本次計劃不但致力於學術上的研究，更希望能對工業界有所貢獻，期為最高的研究目標。

誌謝

感謝中油公司所提供的金錢贊助，使本實驗室於這一年來能對高分子電解質能更深入研究的機會，敝實驗室相信，貴公司所提供的贊助將會促使科技進步，對全體人類將會有卓越的貢獻。

参考文献：

1. T. K. Fey, Modern Engineering and Technology Seminar, Hsinchu, Taiwan, R. O. C., p. 7, December, 1992.
2. M. Watanabe, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 27, p. 4191, 1982.
3. M. Watanabe, Journal of Polymer Science-Polymer Physics Edition, Vol. 21, p. 939, 1983.
4. D. E. Fenton, J. M. Parke and P. V. Wright, polymer, Vol. 14, p. 589, 1973.
5. P. V. Wright, Brit. Polym. J., Vol. 7, p. 319, 1975.
6. C. W. Walker, Jr. and M. Salomon, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, p. 3409, 1993.
7. F. Croce, F. Gerace and G. Dautzenberg et al., Electrochim. Acta, Vol. 39, p. 2187, 1994.
8. D. W. Xia, D. Soltz and J. Smid, Solid State Ionics, Vol. 14, p. 221, 1984.
9. H. S. Lee, X. Q. Yang and J. Mcbreen Z. S. Xu et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 141, p.886, 1994.
10. D. J. Bannister, G. R. Davies and J. E. McIntyle, Polymer, Vol. 25, p. 1600, 1984.
11. M. Armand, Solid State Ionics, Vol. 9&10, p. 745, 1983.
12. M. Watanabe and N.Ogata, "Polymer Electrolyte Review-1", Edited by J. R. MacCallum and C. A. Vincent, Elsevier Applied Science Publisher Ltd., London, 1987.
13. R. D. A. Paulkner, A. R. Kulkarni, "Solid State Ionic - Materials and Applications", Edited by B. V. R. Chowdari et al., World Scientific, Singapore, 1992.
14. J. E. Weston, B. C. H. Steele, Solid State Ionics, Vol. 7, p. 75, 1982.
15. J. Plocharski, W. Wiczorek, Solid State Ionics, Vol. 28-30, p. 979, 1998.
16. C. Liquan, "Materrials for Solid State Batteries", Edited by B.V. Chowdari and S. Radhakrishna, World Scientific, Singapore, 1988.
17. Zhikai Zhong and Qipeng Guo*, Polymer, Vol. 39, No. 3, p. 517, 1998.
18. P. P. Chu* and H. D. Wu, Polymer, Vol. 41, p. 101, 2000.
19. D. Linden, "Handbook of Batteries", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1994.
20. J. O. Besenhard, "Handbook of Battery Materials", Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999.
21. M. Wakihara and O. Yamamoto, "Lithium Ion Battery: Fundamental and Performance", Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998.
22. M. Winter, J. O. Besenhard and P. Novak et al., Adv. Mater., Vol. 10, p. 725, 1998.
23. B. Scrosati, J. Electrochem. Soc., Vol. 139, p. 2776, 1992.
24. S. Megahed and B. Scrosati, Interface, Vol. 4, No. 4, p. 34, 1995.
25. J. R. Owen, Chem. Soc. Rev., Vol. 26, p. 259, 1997.
26. E. Peled, J. Electrochem. Soc., Vol. 126, p.2047, 1979.

27. E. peled, D. Golodnitsky, G. Ardel and V. Eshkenazy, *Electrochim. Acta*, Vol. 40, p.2197, 1995.
28. E. peled, D. Golodnitsky and G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, p. 208, 1997.
29. Y. Ein-Eli, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 2, p. 212, 1999.
30. F. M. Gray, "Solid Polymer Electrolytes: Fundamental and Technological Applications", VCH, New York, 1991.
31. M. B Armand, J. M. Chabagno and M. Duclot, "Second International Meeting on Solid Electrolytes", Extended Abstract, St. Andrew, Scotland, September 20-22, 1978.
32. M. B Armand, J. M. Chabagno and M. Duclot, "Poly-ethers as Solid Electrolytes: in Fast Ion Transport in Solid, Edited by P. Vashista", J. N. Mundy and G. k. Shenoy, Elsevier, North-Holland, Amsterdam, Netherlands, 1979.
33. C. Berthier, W. Gorecki and B. Armand et al., *Solid State Ionics*, Vol. 11, p. 91, 1983.
34. Kazuo Murata, Shuichi Izuchi and Youetsu Yoshihisa, *Electrochimica Acta*, Vol. 45, p.1501, 2000.
35. K. M. Abraham, M. Alamgir and R. K. Reynolds, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, p. 3576, 1989.
36. F. Croce, F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G. B. Appetecchi and B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, Vol. 39, p.2187, 1994.
37. M. Watanabe and N. Ogata, *Brit. Polym. J.*, Vol. 20, p. 181, 1988.
38. M. Watanabe, M. Kanba and K. Tsunemi et al., *Makromol. Chem.-Rapid. Commun.*, Vol. 2, p. 741, 1981.
39. M. Watanabe, M. Kanba and I. Shinohara et al., *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 27, p. 4191, 1982.
40. M. Watanabe, M. Kanba and I. Shinohara et al., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Edit.*, Vol. 21, p. 939, 1983.
41. K. M. Abraham and M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, p. 1657, 1990.
42. F. Croce, F. Gerace and B. Scrosati et al., *Electrochim. Acta*, Vol. 39, p. 2187, 1994.
43. T. Iijima, Y. Toyoguchi and N. Eda, *Denki Kagaku*, Vol. 53, p. 619 1985.
44. O. Bohnke, G. Frand and C. Truche et al., *Solid State Ionics*, Vol. 66, p. 105, 1993.
45. X. Liu and T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, p. 3066, 1997.
46. E. Quartarone, C. Tomasi and F. Croce et al., *Electrochim. Acta*, Vol. 43, p. 1435, 1998.
47. M. Alamgir and K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, p. 96, 1993.
48. G. Pistoia, A. Antonini and G. Wang, *J. Power Sources*, Vol. 58, p. 139, 1996.

49. H. Y. Sung, Y. Y. Wang and C. C. Wan, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, p. 1207, 1998.
50. E. Tsuchida, H. Ohno and K. Tsunemi, *Electrochim. Acta*, Vol. 28, p. 591, 1983.
51. Z. Jiang, B. Carroll and K. M. Abraham, *Electrochim. Acta*, Vol. 42, p. 2667, 1997.
52. P. Mustarelli, E. Quartarone and A. Magistris et al., *Solid State Ionics*, Vol. 122, p. 285, 1999.
53. T. Michot, A. Nishimoto and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, Vol. 45, p. 1347, 2000.
54. A. Killis, J. F. LeNest and J. P. Cohen et al., *Solid State Ionics*, Vol. 14, p. 231, 1984.
55. P. G. Hall, G. R. Davies and J. E. McIntyre et al., *Polym. Commun.*, Vol. 27, p. 98, 1986.
56. J. Nishimoto, N. Furuya and M. Watanabe, *Extend Abstracts of 62nd Meeting of Japanese Electrochemical Society*, 3J12, 1995.
57. A. Vallee, S. Besner and J. Prud'homme, *Electrochim. Acta*, Vol. 37, p. 1579, 1992.
58. D. Benrabah, S. Sylla and M. Armand et al., *Electrochim. Acta*, Vol. 40, p. 2259, 1995.
59. G. Feuillade and Ph. Perche, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 5, p. 63 (1975).
60. F. Boudin, X. Andrieu and I. I. Olsen et al., *J. Power Sources*, Vol. 81-82, p. 804, 1999.
61. F. Muller-Plathe and W. F. Van Gunsteren, *J. Chem. Phys.*, Vol. 103, p. 4745, 1995.
62. M. Watanabe and N. Ogata, *Macromolecules*, Vol. 20, p. 569, 1987.
63. J. F. Le Nest, H. Cheradame and A. Candini, *Solid State Ionics*, Vol. 28-30, p. 1032, 1988.
64. M. Watanabe, A. Suzuki and N. Ogata, *Macromolecules*, Vol. 19, p. 1921, 1986.
65. J. H. Gibbs and E. A. Marzio, *J. Chem. Phys.*, Vol. 28, p. 373, 1958.
66. G. Adams and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, Vol. 43, p. 139, 1965.
67. Leszek A. Utracki, *Polymer Alloys and Blend : Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1989.
68. Y. Zaks, L. Jeelen and D. Raucher et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 27, p. 913, 1982.
69. Hew-Der Wu, Chen-chi Ma and Yi-Feng Su et al., *J. Composites, Part A: Appl Sci Manuf*, Vol. 28A, p. 895, 1997.
70. M. Watanabe, M. Rikukawa and K. Sanui et al., *Macromolecules*, Vol. 17, p. 2902, 1984.
71. M. Watanabe, M. Togo and K. Sanui et al., *Macromolecules*, Vol. 17, p. 2908, 1984.

72. Scrosati, B. In "Polymer Electrolyte Reviews-I", MacCallum, J. R. and Vincent, C. A., Eds.; Elsevier Applied Science: New York, 1989, Vol 1, 315.
73. Scrosati, B. In "Applications of Electroactive polymers" Scrosati, B., Eds.; Chapman and Hall: New York, 1993, p 251
74. , M. B. Armand, Solid State Ionics, Vol. 9~10, p. 745, 1983.
75. S. Chao, M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc., Vol. 109, p. 2197, 1987.
76. M. B. Armand, Anu, Rev. Mater. Sci., Vol. 16, p. 245, 1986.
77. M. A. Ratner, D. F. Shriver, Chem. Rev., Vol. 88, p. 109, 1988.
78. M. B. Armand, J. Y. Sanchez, M. Gauthier, Y. Choquette, In "Polymeric Materials for Lithium Batteries, in The Electrochemistry of Novel Materials"; Lipilowski, J.; Ross, P. N., Eds.; VCH: New York, 1994, p. 65
79. B. Scrosati, R. J. Neat, In "Applications of Electroactive Polymers"; Scrosati, B., Ed.; Chapman and Hall: London, 1993; p 182
80. R. Spindler and D. F. Shriver, Macromolecules, Vol. 19, p. 347, 1986.
81. L. Blecher, D. H. Lorenz, H. L. Lowd, A. S. Wood, D. P. Wyman, In "Handbook of Water-Soluble Gums and Resins"; Davidson, R. L., Ed.; McGraw-Hill: New York, 1980
82. M. A. K. L. Dissanayake, R. Frech, Macromolecules, Vol. 28, p. 5312, 1995.
83. S. Chintapalli, R. Frech, Macromolecules, Vol. 29, p. 3499, 1996.

84. J. Dong, Y. Ozaki, K. Nakashima, *Macromolecules*, Vol. 30, p. 1111, 1997.
85. X. Zhang, K. Takegoshi, K. Hikichi, *Macromolecules*, Vol. 25, p. 2336, 1992.
86. T. Miyoshi, K. Takegoshi, K. Hikichi, *POLYMER*, Vol. 37, p. 11, 1996.
87. F. A. Bovey, and P. A. Mirau, "NMR of Polymers", Academic Press: New York, Chap. 4, 1996
88. P. C. Painter, J. F. Graf, M. M. Coleman, *Macromolecules*, Vol. 24, p. 5630, 1991.
89. C. C. M. Ma, H. D. Wu, C. T. Lee, *J. Polym. Sci. Part. B-Polymer Physics*, Vol. 36, p. 1721, 1998.
90. M. Goldstein, *Macromolecules*, Vol. 18, p. 277, 1985.
91. X. Luo, S. H. Goh, S. Y. Lee, *Macromolecules*, Vol. 30, p. 4934, 1997.
92. H. D. Wu, C. C. M. Ma, F. C. Chang, *Macromolecules*, (Accepted), 1999.
93. T. March, Ed., "Advanced Organic Chemistry—Reactions, Mechanism, and Structure" 3rd, Chap. 1, p 14, John Wiley & Sons: New York, 1985
94. F. A. Bovey and P. A. Mirau, "NMR of Polymers", Academic Press: New York, Chap. 1, p .68, 1996.
95. M. K. Cheung, S. Zheng, Y. Mi, Q. Guo, *POLYMER*, Vol. 39, p. 6289, 1998.

96. D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, "Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules; Academic Press: San Diego, 1991
97. J. Williamson, Am. Chem. Soc. 1963, 85, 516; Laszol and Schkeyer, J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 2709
98. M. M. Coleman, J. F. Graf, and P. C. Painter, "Specific Inteactions and the Miscibility of Polymer Blends—Practical Guides for Prediction and Designing Miscible Polymer Mixtures", Technomic, Publishing Co. Inc.: Landcaster Basel, Pennsylvania, USA, 1991
99. C. C. M. Ma, H. D. Wu, and H. T. Tseng, Macromolecules, Vol. 30, p. 5443, 1997.
100. Here "free" identified as no coordination with Lithium ion.
101. T. P. Yang, E. M. Peace, T. K. Kwei, Macromolecule, Vol. 22, p. 1813, 1989.
102. J. Y. Lee, P. C. Painter, M. M. Coleman, Macromolecule, Vol. 21, p. 954, 1988.
103. F. M. Gray, "Polymer Electrolytes" Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. 1997