

石油暨石化產業科技學術合作

八十八年度期中報告

功能性高分子應用技術開發—

子計畫八：高分子固態電解質的開發應用

計畫編號：88-CPC-E-032-003

執行期間：87年8月1日至88年1月31日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：林雲山

共同主持人：王文竹

執行單位：淡江大學化學系

中華民國八十八年五月

壹、研究目的

鋰電池之發展，除其導電度在應用溫度範圍內必需符合高於 10^{-5} s/cm之要求外，其尺寸穩定性、性能安定性與輕且薄之要求最高。為了達到此目標，含鋰鹽之高分子固態電解質是目前最重要的關鍵技術。本研究乃利用具高度反應性之芳香族類異氰酸酯官能基與聚醚類二元醇於室溫下進行聚合，製成薄膜後於高溫下交聯反應，不僅可獲得安定之交聯產物，同時亦降低聚醚類多元醇之結晶性，並保有苯環之剛硬性，以維持電解質之尺寸穩定性。本研究目標即針對此製程，進行不同配比反應物之合成反應，探討影響導電度之因素，期以開發出製程簡單、經濟可行之高分子固態電解質系統。

除外，並對溶液、固態、融熔態及膠態電解質之導電行為進行探討，以了解有機高分子電解質之導電行為。

貳、研究方法

一、實驗裝置與步驟

(一)藥品

藥品等級

LiClO ₄	試藥級
PU prepolymer(L75)	工業級
Polyethylene glycol MW 200	工業級
MW 400	工業級
MW 600	工業級
MW 1000	工業級
MW 2000	工業級
MW 4000	工業級
MW 6000	工業級
THF(Tetrahydrofuran)	試藥級
Dibutylamine	試藥級
Bromophenol blue	試藥級
NaOH	試藥級
HCl	試藥級
Diethylene glycol	試藥級

Acetic anhydride	試藥級
Pyridine	試藥級
Ethanol	工業級
BaO	試藥級
Phenolphthalein	試藥級
Potassium biphthalate $C_6H_4(COOK)(COOH)$	試藥級

(二)儀器與設備

紅外光譜儀

交流阻抗頻譜儀

真空烘箱

熱電偶

恆溫槽

(三)導電度之量測

測定有機薄膜導電度之方法有交流阻抗法與直流極化法，交流阻抗法可以測出鋰離子在鈍化膜和電解質中之電阻，而直流極化法由於初始電流值難以準確測量，不容易得到可靠性結果。

交流阻抗測量：在氮氣流內組裝面積約為 $0.4-1\text{cm}^2$ 之電極夾具，兩側為鎳片電極，高分子電解質夾於兩電極之間，測量電池之體電阻 R_b 。

一典型的高分子膜鎳片電池之阻抗圖，如圖一(a)， C_g 代表在電極與電解質介面之電雙層電容， R_b 與 C_e 分別代表電解質之體電阻與電容，由等效

電路理論，我們可以得到一理論的等效電路圖譜，如圖一(b)，即在高頻區有一半圓，而在低頻區有一垂直相切之直線，但實際之頻譜圖為一斜線，傾斜的原因可能與電極表面之粗糙度或是電極與電阻介面發生法拉第反應有關，此兩種效應顯示理想之阻塞電極並顯示在等效電路之模式中應考量相當之內部界面電阻 R_{e^*} ，因為傾斜角無意義，我們可由直線與Z軸之交點直接讀出電解質之體電阻 R_b ，導電度可由下列公式算出。

$$\sigma = 1/R_b * (L/A)$$

L 代表電解質膜之厚度

A 代表電極之面積

(四)實驗進行步驟

1. 藥劑之除水

電解質中之水含量為影響導電度之重要因素，因水氣會與鋰鹽水合而限制鋰離子與-(COC)-鏈之媒合作用；另在合成反應中，異氰酸酯在水的存在下，會和水生成不穩定的氨基甲酸(Carbamic Acid)，氨基甲酸再進一步裂解成胺(Amine)和二氧化碳，上述反應再和胺生成(Substituted Urea)，如圖二。

PEG200、400、600、1000、2000、4000、6000、LiClO₄、THF、Pyridine均先經除水再使用。

2. PU預聚合物L75之異氰酸酯官能基之滴定

原理：PU預聚合物中NCO基團會和過量的二丁基胺(Dibutylamine)發生反應，然後過量未反應的二丁基胺再以HCl溶液來滴定，HCl當量之差即為所求得之NCO總當量數，其反應式如圖三。

3. 聚醚多元醇OH官能基之滴定

原理:聚醚多元醇鏈兩端之OH基和過量之醋酸酐加熱進行乙醯化反應(acetylation)，反應完全後，將未反應之過量醋酸酐水解，然後用NaOH反滴定，其反應式如圖四(a)、(b)。

4.合成

異氰酸酯官能基具極性，且有共振形式存在，如圖五(a)，只要含有活性氫原子之任何化合物均能與之反應，當R為拉電子基時能使異氰酸酯之反應性增加，所以芳香族異氰酸酯比脂肪族更具有反應性。本研究乃利用多元芳香族異氰酸酯官能基，如圖五(b)，與尾端具有兩個OH官能基之不同分子量(PEG200、400、600、1000、2000、4000、6000)之聚醚類，添加鋰鹽後，於室溫下反應，將一邊之OH官能基接於NCO官能基上，反應至相當程度後，將之刮於鎳片上(或將濃稠溶液傾倒於Teflon片上)，形成薄膜後，再於100°C烘箱中行交聯反應，以製得柔軟、無結晶性、高導電度之電解質

5.導電度之測量

將上述所製得各種不同PEG分子量完全乾燥、不含溶劑之含鋰鹽高分子電解質，在氮氣循環下，置於鎳片電極夾具上，利用交流阻抗頻譜儀在頻率100KHz-10Hz之間測量其間不同溫度下之阻抗，以得知高分子電解質之電阻。

伍、結果與討論

一、PEG聚醚多元醇OH官能基之分析

- 1.各種不同分子量之PEG經乙醯化後水解，再用NaOH乙醇溶液滴定，結果如表一。
- 2.本實驗所用之聚醚類多元醇係為工業級產品，其生產方法係由環氧乙醚在陰離子或陽離子觸媒下，行開環反應，形成聚合物，其聚合程度可由低分子量之液態油類至高分子量的固體，視所用觸媒而定。經本研究分析知PEG600至PEG4000之產品品質控制良好，但低分子量PEG200、400，OH官能基與理論值差距較大，可能是所使用之觸媒(氟化硼)所催化之環乙烷聚合作用發生了可逆的鏈移轉，而無法完全百分之百轉化。
- 3.PEG2000之OH官能基多於理論15%，表示PEG2000分子量之分布多集中於較小分子量，致使OH之官能基較預期多，而PEG6000之OH官能基僅及理論77%，表示PEG6000分子量之分布多集中於較大分子量，致使OH之官能基較預期少。
- 4.本實驗針對官能基含量誤差達5%以上者作校正。

二、預聚合物L75異氰酸酯官能基之滴定

- 1.預聚合物L75異氰酸酯官能基之滴定結果如表二。
- 2.本實驗PU預聚合物L75取3g，其總當量數約0.008，僅達其理論當量數(為220)之二分之一，表示其NCO官能基理論上有3個，但本研究所用的僅有1.5個。在本實驗中陸續分析L75之官能基，發現其性質尚稱穩定，故此樣品可能於工廠製造完成時，因儲存之不完備，而使官能基逐漸喪失，分子量加大而至非常黏稠，難以用一般化工製程輸送。

三、導電度與分子量之關係

- 1.不同分子量之PEG製備含鋰鹽電解質及其導電度，如表三及表四(異氰酸酯

與醇之比例為1:2，COC與鹽之莫耳比為1:0.04)。

2. 異氰酸酯與COC雙元醇之比例為1:2，COC與鹽之莫耳比為1:0.04之條件下，不同分子量之PEG影響導電度，如圖六。由圖中可明顯看出導電度之排序依次為PEG1000、PEG400、PEG2000、PEG600，電度最差者為PEG4000。PEG4000在40°C以下可測出導電度，40°C以上之導電度儀器無法測出來。
3. 分子量200之聚醚類二元醇，OH官能基僅有38%，經過校正後所製成之電解質非長黏，室溫下無法具有一定之外形，室溫下其導電度約在 10^{-6} order，溫度超過35°C，電極片即接觸無法測量。PEG400所製成之電解質亦非常黏，其交聯度比PEG200略高，可以在高溫測量導電度，其導電度隨溫度變化較接近直線。此樣品含有很多未轉化之非晶性聚醚類二元醇，與電池組接觸非常不穩定，使得在測量之溫度區間內，導電度之圖譜均未能被軟體所接受。
4. 相較之下，分子量1000之聚醚類具有最適當之交聯程度，PEG1000在室溫下具有結晶性，但經聚合及交聯反應後其晶相完全消失，成為柔軟透明之非晶態物質，其導電度在低溫(8°C)下為 10^{-6} order，室溫下為 10^{-5} order，高溫下(55°C以上)則具有 10^{-4} order之導電度。
5. NCO官能基與分子量4000之PEG聚醚類在高溫下(100°C)多數形成單邊OH結晶性之產物，因其聚合程度太高，相對的交聯度不足，高溫時具輕微黏滯性，室溫下析出白色顆粒狀之PEG結晶鏈，因其具有高度之結晶性，鋰離子賴以傳輸之自由體積不足，使其在室溫下之導電度低至 10^{-7} order，而在高溫下其晶態融解，造成電極之短路而無法測其導電度。
6. 分子量6000之PEG結晶度太高， Li^+ 無法與-(COC)_n-鏈媒合，在長時間攪拌下，濃稠度均無法增加。此配比在高溫下形成結晶性產物，其間摻著顆粒狀之PEG6000結晶，因其結晶度太高，完全無自由體積，在室溫下無導電度，而在高溫下結晶態融熔，造成電極之短路而無法測其導電度。

四、異氰酸酯官能基/OH官能基之比例與鹽含量之關係

1. PEG2000經實驗分析，知其OH官能基含量較預期多15%，在進行PEG2000導電度之分析時所配製之處方之當量數均經過修正成理論當量數。表五為不同配比之PEG2000電解質之製備。
2. 各種不同配比之變溫導電度經繪圖整理，如圖七至十，分述如下：
3. NCO官能基含量與OH官能基含量之比值為1:2.3，COC與鋰鹽之配比为1:0.08，導電度最高；1:0.06之導電度約比1:0.08小1.5 order，但此兩組斜率在高溫區均已趨緩，可能是高溫區解離度增加，但過剩之離子慢慢產生離子對，故導電度增加率減緩。而1:0.04之配比導電度最低，但在高溫區其導電度又快速增加，故可知在NCO/OH之配比之下，鋰鹽與高分子之含量在1:0.04時含量不足，使導電度無法提高，但在高溫區高分子自由體積增加，提高鋰鹽之解離度，致使其導電度快速增加。
4. 當NCO官能基含量與OH官能基含量之比值為1:2，COC與鋰鹽之配比在1:0.06與1:0.08之導電度相若，但1:0.08之導電度在低溫區與高溫區均低於1:0.06，因此可知在此反應物配比之下，鹽與高分子之配比在1:0.06為最適當。
5. PEG4000在NCO:OH=1:2, COC:Li⁺=1:0.04時所製備出之電解質，僅在室溫下具有導電度，但若將高分子之比例降低，使NCO:OH=1:1，則在室溫下導電度提高1 order，高溫下導電度亦可提高至10⁻⁴ order。
6. PEG6000在NCO:OH=1:1.6, COC:Li⁺=1:0.04時所製備出之電解質交聯度非常低，在高溫時融解的高分子，使表面非常黏，當冷卻至室溫，此樣品之外觀為微細之黃色結晶，中間分佈大顆粒高分子結晶，此細微之結晶可能為L75接單邊OH官能基之結晶，因高結晶性在室溫無導電性，當在高溫時此樣品融解，使兩電極接觸，而無法測出導電度。
7. 大分子量PEG具有高度之結晶性，其導電度不佳，因此試著把PEG6000之

NCO:OH降低到1:1，仍維持COC:Li⁺=1:0.04之配比，此樣品外觀為細微之結晶分佈於交聯結構中。經分析其變溫導電度，此樣品在低溫時不具導電度，但在35°C以上，出現高溫導電度，且其斜率陡升，而其導電度更是由44°C至48°C急劇跳升100倍，而達到10⁻³ order，如圖十一，高溫下為全部產品最高之導電度，經檢視此產品，發現交聯構造中支撐著結晶融溶態，交聯構造使電極不致因短路而接觸，並說明融溶晶態之導電度優於高分子自由體積之導電度。

8.由以上實驗可知，在大分子量之聚醚二元醇中，高分子含量要降低，即NCO比例要提高，使之能適度的交聯，使在高溫下同時兼具導電度與機械強度。

五、鋰離子解離度之影響

1.PEG1000在中至低溫之區間，其導電度明顯高於其他分子量所製成之電解質。若改變所摻入鋰鹽之配比，分別為1:0.02、1:0.03、1:0.04、及1:0.06，測量其變溫導電度，如圖十二，發現1:0.03在整個溫度區間整體斜率變化較小，而鋰鹽摻配在1:0.04之樣品，在室溫之下導電度增加；而1:0.02之樣品，在高於室溫至50°C，導電度亦增加，至於1:0.06之樣品其導電度從40度以下逐漸降低，相同的組成僅鹽類添加量不同，竟有如此之差異，其原因可能是在不同溫度下鹽類之解離度不同所致。(在整體之溫度區間以1:0.03之配比为最恰當之比率，其解離度隨溫度之增加而增加，鋰離子荷電荷亦逐漸增加，故導電度亦增加，在室溫之下導電度增加)。至於1:0.06之樣品，其導電度在高溫區低於其他兩組，在40°C以下導電度更是據降，是因為此比例之鹽成份過多，產生Li⁺ClO₄⁻離子對，使自由離子含量減少，而使其導電度在整個溫度區間均屬最低。

2.在異氰酸酯與COC雙元醇之比例為1:2條件下，分別變化PEG2000與PEG1000之鹽與COC之莫耳比，發現PEG1000其鹽類之莫耳比最高僅能添加至0.06，而PEG2000則可添加至0.08，PEG1000之導電度最高者為1:0.04，而PEG2000之導電度卻為1:0.08，此現象說明PEG2000與鋰離子之

媒合程度優於PEG1000，PEG2000之COC鏈段使LiClO₄之解離度增加，因而增加其導電度。

- 3.由上述實驗數據可歸納出交聯式高分子(無結晶)鋰離子含量與導電度之關係，在相同的異氰酸酯官能基下，較低鋰鹽含量時(1:0.04)，高分子含量不可太多，高分子含量過高，與高分子媒合之鋰離子不足，使導電度降低；而在高鋰鹽含量時，高分子含量相對提高，可使鋰離子與高分子充份媒合，導電度亦相對提高。
- 4.影響導電度之因素除PEG之分子量、鹽類之解離度影響及異氰酸酯與COC雙元醇之配比外，尚發現所研製之電解質品質不甚穩定，因此針對其他可能影響因素再做研究。

附錄 A

- 表一、工業級聚醚二元醇 OH 官能基之滴定分析
- 表二、工業級 PU 預聚合物 L75 異氰酸酯官能基之滴定分析
- 表三、由不同分子量之 PEG 製備含鋰鹽電解質
- 表四、不同分子量之 PEG 製備含鋰鹽電解質之導電度
- 表五、製備 PEG2000 之含鋰鹽電解質

表一、工業級聚醚二元醇OH官能基之滴定分析

PEG分子量	理論當量數	修正當量數	OH官能基含量%
200	100	38	38
400	200	150	75
600	300	290	97
1000(A)	500	502	100
1000(B)	500	521	104
2000	1000	1152	115
4000	2000	1981	99
6000	3000	2315	77

表二、工業級 PU 預聚合物 L75 異氰酸酯官能基之滴定分析

	sample 1	sample 2	sample 3
L75	4g	3g	3g
NCO當量數	0.0113	0.0077	0.0079