

Chitosan solid polymer electrolyte from electrolytic process

林剛毅、涂耀國

E-mail: 9318491@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

In this research, three different degree of deacetylation (DD) chitosan were produced by using high concentration sodium hydroxide solution. These chitosans were further dissolved in acetic acid aqueous solution respectively and formed three electrolyte solutions. These solutions were electrolyzed and three chitosan films with different DD value were obtained. These films were modified by soaking in LiCl(aq). During electrolysis the pH and conductivity of the electrolyte solutions were decreased consequentially. From the impedance analysis results, we found that the modified films have conductivity of 10-3 S/cm which are higher than 10⁻⁸ S/cm of unmodified films. From the X-ray patterns we found the crystallinity of chitosan films were changed after electrolysis. Key Words: degree of deacetylation, electrolyze, chitosan film, conductivity, impedance.

Keywords : degree of deacetylation ; electrolyze ; chitosan film ; conductivity ; impedance

Table of Contents

封面內頁 簽名頁 授權書	iii	中文摘要	iv	英文摘要	
.....v	誌謝	vi	目錄	vii	圖目錄
.....xi	表目錄	xiii	第一章 研究目的	1	第二章 文獻回顧
.....2	2.1 幾丁質與幾丁聚醣	2	2.1.1 幾丁質與幾丁聚醣之來源	2	2.1.2 幾丁質與幾丁聚醣之結構
.....2	2.1.3 幾丁質與幾丁聚醣之製備	5	2.1.4 幾丁質與幾丁聚醣之溶解性	7	2.1.5 幾丁質與幾丁聚醣之去乙酰度
.....9	2.1.6 幾丁質與幾丁聚醣之分子量的量測	10	2.1.7 幾丁質與幾丁聚醣之應用	11	2.2 固態聚電解質
.....13	2.2.1 高分子與電之接觸	13	2.2.2 固態聚電解質	13	2.2.3 SPE之導電原理
.....14	2.2.4 SPE之改質	14	2.2.5 SPE之重要性質	17	2.2.6 SPE之應用
.....24	2.3 電化學原理	28	2.3.1 電解	28	2.3.2 電離之理論
.....28	2.3.3 電離之理論	28	第三章 材料與設備	31	3.1 材料
.....31	3.1 材料	31	3.2 設備	32	第四章 研究方法
.....33	4.1 原料之製備	33	4.2 原料分析	34	4.2.1 去乙酰度之分析
.....34	4.2.2 分子量之分析	35	4.3 幾丁聚醣電解實驗	38	4.3.1 電解液之製備
.....38	4.3.2 薄膜之製備	38	4.3.3 pH值量測	40	4.3.4 導電度量測
.....40	4.4 薄膜改質	42	4.5 產物分析	43	4.5.1 產率分析
.....43	4.5.2 吸水率及含鹽率測定	43	4.5.3 電阻抗分析	43	4.5.4 掃描式電子顯微鏡分析
.....44	4.5.5 X光繞射分析	44	4.5.6 熱重量分析儀	45	第五章 結果與討論
.....48	5.1 原料製備	48	5.2 原料分析	49	5.2.1 去乙酰度之分析
.....49	5.2.2 分子量之分析	50	5.3 幾丁聚醣電解實驗	55	5.3.1 電解液之製備
.....55	5.3.2 薄膜之製備	55	5.3.3 pH值	56	5.3.4 導電度量測
.....57	5.4 產物分析	60	5.4.1 產率及產物分析	60	5.4.2 吸水率及含鹽率測定
.....62	5.4.3 阻抗圖譜分析	67	5.4.4 阻抗數值分析	76	5.4.5 掃描式電子顯微鏡分析
.....83	5.4.6 X光繞射分析	87	5.4.7 熱重量分析儀	89	第六章 結論
.....93	第七章 未來展望	95	參考文獻	96	圖目錄
.....6	圖2.1纖維素、幾丁質及幾丁聚醣之化學結構	6	圖2.2幾丁質及幾丁聚醣之製備流程圖	8	圖2.3電容器的充電
.....25	圖2.4阻抗之耐奎斯特圖	26	圖2.5 X光繞射示意圖	27	圖4.1奧氏瓦黏度計
.....36	圖4.2電解裝置圖	39	圖4.3酸鹼度測定器面板	41	圖4.4 LCR儀器裝置
.....47	圖5.1去乙酰度86%之幾丁聚醣濃度對黏度關係圖	51	圖5.2去乙酰度92%之幾丁聚醣濃度對黏度關係圖	52	圖5.3去乙酰度98%之幾丁聚醣濃度對黏度關係圖
.....53	圖5.4電解液pH值對電解時間之關係圖	58	圖5.5電解液導電度對電解時間之關係圖	59	圖5.6不同去乙酰度薄膜在不同濃度氯化水溶液下之吸水率
.....64	圖5.7不同去乙酰度薄膜在不同濃度氯化水溶液下之含鹽率	65	圖5.8 86A之耐奎斯特圖	69	圖5.9 92A之耐奎斯特圖
.....70	圖5.10 98A之耐奎斯特圖	71	圖5.11 86B之耐奎斯特圖		

圖.....	72	圖5.12 86C之耐奎斯特圖.....	73	圖5.13 86D之耐奎斯特
圖.....	74	圖5.14 86E之耐奎斯特圖.....	75	圖5.15去乙醯度86%樣品之耐奎斯特
圖.....	77	圖5.16去乙醯度92%樣品之耐奎斯特圖.....	78	圖5.17去乙醯度98%樣品之耐奎斯特
圖.....	79	圖5.18不同去乙醯度薄膜在不同濃度氯化鋰水溶液改質後之電解質阻抗值.....	81	
圖5.19不同去乙醯度薄膜在不同濃度氯化鋰水溶液改質後之導電度.....	82	圖5.20幾丁聚醯電解薄膜之表面圖.....	85	圖5.21去乙醯度98%之幾丁聚醯電解薄膜之表面圖.....
光繞射圖.....	88	圖5.23去乙醯度86%之幾丁聚醯TGA分析圖.....	90	圖5.24去乙醯度92%之幾丁聚醯TGA分析圖.....
圖5.25去乙醯度98%之幾丁聚醯TGA分析圖.....	92	表目錄 表2.1含幾丁質之部分		
代表性生物.....	3	表2.2全球年幾丁質回收估計量.....	4	表2.3幾丁質與幾丁聚醯產品之應用領域.....
表2.4幾丁聚醯固態聚電解質研究結果之最佳導電度.....	30	表4.1不同離子強度下黏度常數a、K、R2值.....	37	表4.2薄膜改質配方.....
表4.3 LCR儀器之測量值.....	46	表5.1不同去乙醯處理及所得去乙醯度.....	49	表5.2不同去乙醯度之幾丁聚醯分子量.....
表5.3幾丁聚醯電解薄膜之產率.....	61	表5.4幾丁聚醯原料及產物之特性.....	61	表5.5單位質量薄膜浸泡去離子水後之水溶液導電度值.....
表5.6不同樣本之熱裂解溫度.....	89			

REFERENCES

- 王三郎 (2001), 生物技術, 頁173-196, 高立圖書有限公司, 台北。
- 白世榮 (2002), 固態聚電解質之應用與研究, 高分子會訊, 4 (2), 頁29-36。
- 白世榮 (2004), 俱有高超離子導電性的全共軛雜環芳香族硬桿式固態聚電解質, 第二十七屆高分子研討會, 頁198, 台北。
- 田福助、吳溪煌 (1993), 電化學理論與應用, 頁8-46, 五洲出版社, 台北。
- 宋金穎 (2000), 微孔性聚偏氟乙烯高分子電解質之電化學特性研究, 國立清華大學化學工程學系博士論文。
- 杜育霖 (2001), 聚乙二醇為軟鏈段的熱塑性聚醯電解質之導電行為與應用之研究, 國立成功大學化學工程學系碩士論文。
- 周興國 (1991), 電子學精要, 頁104-171, 徐氏基金會出版, 台北。
- 吳介臣 (1998), LCR阻抗量測技術, 電子檢測與品質季刊, 33, 頁36-40。
- 吳豐智 (2002), 幾丁質幾丁聚醯製備, 幾丁質幾丁聚醯生物科技應用研討會, 頁161-187, 台北。
- 林振華、林振福 (2001), 充電式鋰離子電池材料與應用, 章7, 全華科技圖書股份有限公司, 台北。
- 施詔銘 (2001), 幾丁聚醯於防霉抗菌材料之應用, 私立大葉大學食品工程研究所碩士論文。
- 洪良邦 (2002), 幾丁質類產品之N-乙醯化程度及純度之分析, 幾丁質幾丁聚醯生物科技應用研討會, 頁221-239, 台北。
- 徐世昌 (2001), 生物性高分子-幾丁質與幾丁聚醯之介紹與應用, 化工資訊, 15 (2), 頁36-45。
- 孫清華 (2001), 可充電電池技術大全, 章6, 全華科技圖書股份有限公司, 台北。
- 張聖傑 (1996), 熱分析的簡介與DSC的原理及應用, 塑膠資訊, 6, 頁11-22。
- 張六文、陳福左 (1998), X光繞射分析的原理與應用, 技術與訓練, 23 (1), 頁59-86。
- 郭建志 (1992), 高分子的高科技應用, 頁47-66, 高立圖書有限公司, 台北。
- 游福照 (1994), 基本電學, 頁47, 全華科技圖書股份有限公司, 台北。
- 楊純誠 (2001), 氫氧化鎳粉末對鎳/氫電池電性影響, 明志技術學院學報, 33, 頁109-123。
- 楊純誠 (2001), 鎳氫電池用聚氧化以烯鹼性固態電解質之開發, 中國化學工程學會暨專題研討會, 頁147-158, 台中。
- 鄭宗田、張憲彰、溫添進 (1995), 固態高分子電解質之研發與應用, 化學, 53 (4), 頁359-368。
- 劉豫川 (2001), 鋰電池內高分子電解質與鋰鹽之間作用力的研究, 中國化學工程學會暨專題研討會, 頁143-146, 台中。
- Arof, A. K. and N. M. Morni (1999), Chitosan-lithium triflate electrolyte in secondary lithium cells, *Journal of Power Sources*, 77, 42-48.
- Arof, A. K., N. Kamarulzaman, Z. Osman, M. R. Muhamad, Z. A. Ibrahim and N. S. Mohamed (2001), Performance characteristics of LiMn2O4/polymer/carbon electrochemical cells, *Journal of Power Source*, 97-98, 722-725.
- Arof, A. K. and M. Z. A. Yahya (2002), Studies on lithium acetate doped chitosan conducting polymer system, *European Polymer Journal*, 38, 1191-1197.
- Arof, A. K. and M. Z. A. Yahya (2003), Effect of oleic acid plasticizer on chitosan-lithium acetate solid polymer electrolytes, *European Polymer Journal*, 39, 897-902.
- Creber, K. A. M., Y. Wan, B. Peppley and V. Tam Bui (2003), Ionic conductivity of chitosan membranes, *Polymer*, 44, 1057-1065.
- Chen, H. R. and M. L. Tsaih (1997), Effect of molecular weight and urea on the conformation of chitosan molecular in dilute solution, *Biological Macromolecules*, 20, 233-240.
- Croce, F., F. Capuano, A. Selvaggi, B. Scrosati and G. Scibona (1990), The lithium polymer electrolyte battery. Use of composite electrolytes, *Journal of Power Sources*, 32, 381-388.
- Croce, F., F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G. B. Appetecchi and B. Scrosati (1994), Synthesis and characterization of highly conducting gel electrolytes, *Electrochimica Acta*, 39(14), 2187-2194.
- Kumar, R. and N. V. Majeti (2000), A review of chitin and chitosan applications, *Reactive and Functional Polymers*, 46, 1-27.
- Mohamed, N. S., R. H. Y. Subban and A. K. Arof (1995), Polymer batteries fabricated from lithium complexed acetylated chitosan, *Journal of Power Sources*, 56, 153-156.
- Morni, N. M., N. S. Mohamed and A. K. Arof (1997), Silver nitrate doped chitosan acetate films and electrochemical cell performance, *Materials Science and Engineering*, B45, 140-146.
- Osman, Z., Z. A. Ibrahim and A. K. Arof (2001), Conductivity enhancement due to ion dissociation in plasticized chitosan based polymer electrolytes, *Carbohydrate Polymers*, 44, 167-173.
- Shigemasa, Y., H. Matsuura, H. Sashiwa and H. Saimoto (1996), Evaluation of different absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin, *International Journal of Biological Macromolecules*, 18, 237-242.
- Stevens, M. P. (1999) *Molecular Weight and Polymer*, Polymer Chemistry, 3rd Ed., 35-59. Oxford, New York, NY.
- Subban, R. H. Y., A. K. Arof and S. Radhakrishna (1996), Polymer batteries with chitosan electrolyte mixed with sodium perchlorate, *Materials Science and Engineering*, B38, 156-160.
- Tharanathan, R. N., K. V. Harish Prashanth and F. S. Kittur (2002), Solid state structure of chitosan prepared under different N-deacetylating conditions, *Carbohydrate Polymers*, 50, 27-33.
- Twu, Y.

K., C. C. Ping, I. T. Chang and C. M. Shih (2002) Theory and characterization of producing chitosan by electrochemical process. In: *Advances in Chitin Science*. K. Suchiva, S. Chandkrachang, P. Methacanon and M. G. Peter Eds., 19-21. Academic Press, Thailand. 40. Arof, A. K. and M. Z. A. Yahya (2004), Conductivity and X-ray photoelectron studies on lithium acetate doped chitosan films, *Carbohydrate Polymers*, 55, 95-100.