



國立臺灣大學工學院高分子科學與工程學研究所

碩士論文

Institute of Polymer Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master's Thesis

含水量與溫度對高分子/纖維素水凝膠電解質特性的分  
子動力學研究

Molecular Dynamics Study on the Effects of Water  
Amount and Temperature on the Properties of  
Polymer/Cellulose Hydrogel Electrolytes

李哲安

Tse-An Lee

指導教授：鄭如忠 博士 / 闕居振 博士

Advisor: Ru-Jong Jeng, Ph.D./ Chu-Chen Chueh, Ph.D.

中華民國 114 年 7 月

July, 2025

## 誌謝



轉眼間，短短兩年的碩士生涯即將畫下句點，回首這段旅程，心中充滿感慨，深感時光飛逝。這段時光不僅是學術上的磨練，更是人生成長的重要階段。而在這段旅途中，我最想感謝的，便是我的指導教授鄭如忠老師與闢居振老師。您們在我最需要幫助的時刻，給予我指導與支持，照亮了我的前行之路。您們不僅以豐富的學識與嚴謹的治學態度引領我，更以溫暖與耐心陪伴我，使我得以在研究的道路上持續精進。您的教誨讓我學會如何嚴謹思考、如何從容面對困難，並在一次次挑戰中積累寶貴經驗。除了學術上的指導，您們更在人生道路上給予我深刻的啟發，讓我學會以成熟的心態迎接挑戰。此外，我要感謝我的爸爸、媽媽，以及我的女朋友。是你們讓我明白，無論遭遇什麼困難，都有你們默默支持著我，陪伴我走過每一個重要的階段，見證我的成長與成就。同時，我也要感謝在這段旅途中帶領我認識險惡環境、給予我指引與協助的學長姐們。特別要感謝老大哥宇賢，雖然我們共事的時間不算長，但無論是做事風格還是 DISC 人格分析(老虎)，我們都十分相似，並且也給予我許多實質的建議與幫助。未來我們一定要繼續攜手合作，發揮我們的「老虎精神」；品均和怡晨，是我剛進實驗室時唯一感受到滿滿善意的兩位學姊。妳們總是很耐心地在各種繁瑣的事情上提供協助，也讓實驗室變成一個充滿歡笑和溫暖的地方。結果害我之後去到別的環境時，常常覺得氣氛怎麼都這麼壓抑、低落；還有宇鴻和元方，研究上遇到卡關的時候，問你們準沒錯！你們總是能用簡單明瞭的方式解釋複雜的問題，讓我少走很多冤枉路，真的超感謝你們的幫忙和耐心。最後也謝謝同屆的好夥伴們，圓徵、永辰、凱瑞…在忙碌之餘，還能一起打球、聊聊廢話，一起放鬆心情，讓研究生活多了不少樂趣。

終於也換我說了，因為要感謝的人太多了，不如謝天吧！李哲安下台一鞠躬。

## 中文摘要



近年來，鋰離子電池已廣泛應用於現代科技產品中。然而，其使用的液態電解質存在潛在的安全風險。在此背景下，高分子凝膠電解質 (GPE) 因具非液態特性，因而成為極具潛力的替代電解質之一。目前相關的研究多著重於提升 GPE 的離子導電率，而鮮少系統性地探討含水量對 GPE 機械性質等的關鍵影響，同時也缺乏明確的最佳化標準。本論文以分子動力學模擬探討含水量與溫度對複合凝膠電解質性能的影響，並引入纖維素作為補強材料，旨在建立最適含水量條件，並釐清微觀機制對宏觀性質的調控，作為 GPE 設計的理論依據。儘管本研究以 GPE 應用作為出發點，所探討之高分子/水/纖維素三元系統亦涵蓋水凝膠常見設計元素，研究成果具延伸至生醫、感測與智慧軟體等應用的潛力，對力學與結構調控理解同樣具啟發性。

本論文的第二章首先討論模擬理論與模型建構的過程，涵蓋 PVA、PEO、PAN 與 PVDF 等高分子及纖維素之分子模型建立，並構築具不同含水量的系統。模擬採用 COMPASS 力場與 NVT 平衡條件，評估系統在多種含水量與溫度下的熱力學與機械性質。

在第三章中，我們針對含水量與溫度兩項變因進行論。首先，我們分析含水量對系統的影響。結果顯示，在 40% 含水量時 (除 PVDF/CEL 外)，各系統之內聚能密度達局部極大化，結合能與機械性質亦表現最佳。而當含水量超過 50% 時，水分子開始主導鍵結行為，使系統性質由高分子支配轉變為水相控制。此外，透過徑向分布函數與氫鍵幾何參數 (數量、角度與長度) 之分析，證實了水分子在不同含水量下對微觀結構的調控機制。其次，本研究探討機械性質最優化時所對應的含水量條件，溫度 (298-378 K) 對內聚能密度的影響、結合能與機械性質之關係。結果顯示，內聚能密度與結合能整體隨溫度上升而下降，惟結合能並非單調遞減，尤其在 338-358 K 之間依高分子性質出現非線性變化。氫鍵之間的動態平衡與相變行為亦與溫度密切相關，進一步揭示微觀運動對結合能非線性行為的影響。

最後在第四章中，我們將模擬結果與現有文獻數據進行比對。PVA-纖維素於不同含水量下所模擬之楊氏模量變化趨勢，與實驗文獻中所觀察到的實驗結果一致，均呈現先下降後上升的行為。另模擬所得之蒲菴比與玻璃轉移溫度等參數亦與

實測數據相符，證實所採用之多初始態統計平均法可有效降低小晶胞模擬誤差，提升結果重現性與可信度。

**Keywords:** 鋰離子電池、高分子凝膠電解質、分子動力學、機械性質、氫鍵

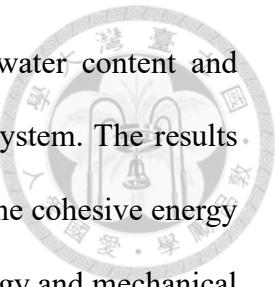


# Abstract



In recent years, lithium-ion batteries have been widely adopted in modern technological products. However, the liquid electrolytes used in their batteries pose potential safety risks. Against this backdrop, gel polymer electrolytes (GPEs) have emerged as a promising alternative due to their non-liquid characteristics. Current research has primarily focused on enhancing the ionic conductivity of GPE, with limited systematic exploration of the critical influence of water content on mechanical properties and other key aspects of GPEs. Moreover, there is a lack of clear optimization standards. This thesis employs molecular dynamics simulations to investigate the effects of water content and temperature on the performance of composite GPEs, and introduces cellulose as a reinforcing material. The aim is to establish the optimal hydration condition and clarify the microscopic mechanisms regulating their macroscopic properties, thereby providing a theoretical foundation for future GPE design. Although the work is rooted in GPEs, the investigated polymer/water/cellulose ternary system also reflects key structural features commonly found in hydrogel materials. Consequently, the insights gained from this work may apply to broader hydrogel-related applications, such as biomedical engineering, sensing, and soft robotics, where mechanical stability and structural regulation are equally crucial.

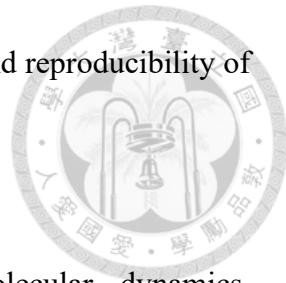
In **Chapter 2**, the simulation theory and model construction process are first discussed, covering the establishment of molecular models for polymers such as PVA, PEO, PAN, PVDF, as well as cellulose, and constructing systems with different water contents. The simulation uses the COMPASS force field and NVT ensemble conditions to evaluate the thermodynamic and mechanical properties of the system under various hydration levels and temperatures.



In **Chapter 3**, we discuss the effects of two key variables: water content and temperature. First, we analyzed the effects of water content on the system. The results show that at 40% water content (except for the PVDF/CEL system), the cohesive energy density of all systems reaches a local maximum, and the bonding energy and mechanical properties also exhibited optimal performance. When the water content exceeds 50%, water molecules begin to dominate the intermolecular interactions, causing the system properties to transition from polymer-dominated to water-phase dominated. Furthermore, through analyses of the radial distribution function and hydrogen bond geometric parameters (bond number, angle, and length), we confirmed the regulatory mechanism of water molecules on the microstructure at different hydration levels. Second, this study investigated the hydration condition corresponding to the optimal mechanical performance, the effects of temperature (298–378 K) on cohesive energy density, and the relationship between binding energy and mechanical properties. The results showed that the cohesive energy density and binding energy decrease overall with increasing temperature, but the binding energy does not decrease monotonically, particularly exhibiting nonlinear changes between 338–358 K depending on polymer properties. The dynamic equilibrium between hydrogen bonds and phase transition behavior are closely related to temperature, further revealing the influence of molecular motion on the nonlinear behavior of binding energy.

Finally, in **Chapter 4**, we compare the simulation results with existing literature data. The simulated Young's modulus of PVA/cellulose systems at different hydration levels show a trend consistent with the experimental results observed in the literature, exhibiting a decrease followed by an increase. Additionally, the simulated parameters such as the Poisson's ratio and glass transition temperature ( $T_g$ ) are in agreement with the measured data, validating that multi-initial-state statistical averaging method effectively reduces

small-cell-size simulation errors, thereby enhancing the reliability and reproducibility of the results.

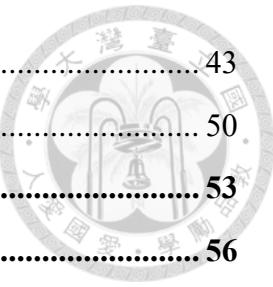


**Keywords:** Lithium-ion battery, gel polymer electrolyte, molecular dynamics, mechanical properties, hydrogen bond

# 目次



誌謝.....	i
中文摘要.....	ii
Abstract .....	iv
目次.....	vii
圖次.....	ix
表次.....	xi
<b>壹、 緒論 .....</b>	<b>1</b>
1.1    高分子凝膠電解質 (GPE).....	1
1.2    GPE 理論計算概述.....	4
1.3    GPE 動力學模擬研究概況 .....	6
1.4    研究目標.....	9
<b>貳、 模擬方法 .....</b>	<b>11</b>
2.1    力場選擇 .....	11
2.2    模型建構.....	12
2.3    模擬流程.....	14
2.4    徑向分佈函數 (Radial distribution function, RDF).....	18
<b>參、 結果與討論 .....</b>	<b>19</b>
3.1    探討含水量對複合凝膠電解質之影響.....	19
3.1.1    內聚能密度 (Cohesive energy density, CED) .....	19
3.1.2    結合能 (Binding energy) .....	22
3.1.3    機械性質 (Mechanical properties).....	24
3.1.4    氫鍵機制 (Hydrogen bond mechanism).....	27
3.1.5    結論 .....	36
3.2    探討溫度對複合凝膠電解質之影響 .....	37
3.2.1    內聚能密度 (Cohesive energy density).....	37
3.2.2    結合能 (Binding energy) .....	39
3.2.3    機械性質 (Mechanical properties).....	41

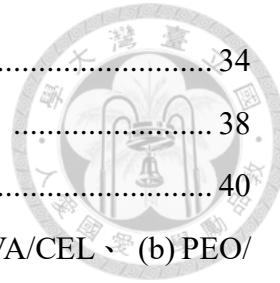


3.2.4	氫鍵機制 (Hydrogen bond mechanism).....	43
3.2.5	結論 .....	50
肆、	與現有文獻數據比較.....	53
伍、	結論 .....	56
陸、	未來工作與展望 .....	58
柒、	參考文獻 .....	59

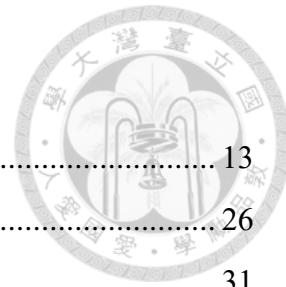
# 圖次



圖 1-1 Ohno 和 Saneyuki 等人[25]所有樣品 (a)之室溫離子電導率與 (b)相對標準差及相對中位數誤差。 .....	3
圖 1-2 Mankovsky 等人[26]之不同含水量樣品的離子電導率: (a) PAN-LiClO <sub>4</sub> 50 wt% 、(b) AMAC-LiTFSI 30 wt%和(c) PEO-LiTFSI 24.5 wt% 。 .....	4
圖 1-3 (a)上圖為隨機體系與下圖為 z 向取向之 PEO 系統中 Li <sup>+</sup> 傳輸的模擬模型[38]。(b)對數尺度下隨機與取向 PEO 體系中 Li 傳輸之均方位移與擴散時間的關係[38]。 .....	8
圖 1-4 目前已知且常見的高分子膠態電解質材料。 .....	10
圖 2-1 本研究模擬流程圖。 .....	14
圖 2-2 (a)能量隨模擬時間的變化關係和 (b)溫度隨模擬時間的變化關係。 .....	15
圖 2-3 在 40%含水量且 298 K 下的複合凝膠之平衡結構: (a) PVA/CEL 、(b) PEO/CEL 、(c) PAN/CEL 和 (d) PVDF/CEL 。表示方式:高分子鏈 (ball and stick) 、纖維素 (CPK) 、水分子 (stick) 。 .....	16
圖 3-1 不同含水量之各複合凝膠電解質之內聚能密度。 .....	21
圖 3-2 不同含水量之各複合凝膠電解質系統的溶解度參數變化。 .....	22
圖 3-3 不同含水量之各複合凝膠電解質之結合能變化。 .....	23
圖 3-4 不同含水量對各複合凝膠電解質中的機械性質變化: (a) PVA/CEL 、(b) PEO/CEL 、(c) PAN/CEL 和 (d) PVDF/CEL 。 .....	26
圖 3-5 不同含水量對各複合凝膠電解質中水分子與高分子之 RDF: (a) PVA/CEL 、(b) PEO/CEL 、(c) PAN/CEL 和 (d) PVDF/CEL 。 .....	29
圖 3-6 探討氫鍵機制之分子形貌圖 (以水分子作為示意)。 .....	32
圖 3-7 複合凝膠電解質中氫鍵鍵角與鍵長的 PDF 隨含水量變化之結果: (a-h) 為 H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O 間的氫鍵作用,(i-p)為 H <sub>2</sub> O-Poly 間的氫鍵, 分別對應 PVA/CEL (a, e, i, m) 、PEO/CEL (b, f, j, n) 、PAN/CEL (c, g, k, o) 及 PVDF/CEL (d, h, l, p) 。 .....	33
圖 3-8 不同含水量下複合凝膠電解質中氫鍵幾何構型 (PDF 最大峰值處之鍵角與鍵長)之變化: (a-h) 為 H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O 間氫鍵 , (i-p)為 H <sub>2</sub> O-Poly 間氫鍵, 分別對應 PVA/CEL (a, e, i, m) 、PEO/CEL (b, f, j, n) 、PAN/CEL (c, g, k, o) 及	



PVDF/CEL (d, h, l, p)。	34
圖 3-9 不同溫度下不同複合凝膠電解質之 CED 阿瑞尼斯分析。	38
圖 3-10 不同溫度下不同複合凝膠電解質之結合能變化。	40
圖 3-11 不同溫度對各個複合凝膠電解質之機械性質變化: (a) PVA/CEL、(b) PEO/CEL、(c) PAN/CEL 和 (d) PVDF/CEL。	42
圖 3-12 不同溫度對各複合凝膠電解質之水分子與高分子間之 RDF 變化: (a) PVA/CEL、(b) PEO/CEL、(c) PAN/CEL 和 (d) PVDF/CEL。	45
圖 3-13 複合凝膠電解質中氫鍵鍵角與鍵長的 PDF 隨溫度變化之結果: (a-h) 為 H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O 間的氫鍵作用，(i-p) 為 H <sub>2</sub> O-Poly 間的氫鍵，分別對應 PVA/CEL (a, e, i, m)、PEO/CEL (b, f, j, n)、PAN/CEL (c, g, k, o) 及 PVDF/CEL (d, h, l, p)。	46
圖 3-14 不同溫度下複合凝膠電解質中氫鍵幾何構型 (PDF 最大峰值處之鍵角與鍵長)之變化: (a-h) 為 H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O 間氫鍵，(i-p) 為 H <sub>2</sub> O-Poly 間氫鍵，分別對應 PVA/CEL (a, e, i, m)、PEO/CEL (b, f, j, n)、PAN/CEL (c, g, k, o) 及 PVDF/CEL (d, h, l, p)。	48



## 表次

表 2-1 無定形晶胞所設定的參數。 .....	13
表 3-1 不同含水量下複合凝膠電解質之機械性質變化。 .....	26
表 3-2 各複合凝膠電解質隨含水量之氫鍵數目變化。 .....	31
表 3-3 不同溫度下複合凝膠電解質之機械性質變化。 .....	42
表 3-4 各複合凝膠電解質不同溫度之氫鍵數目變化。 .....	45
表 4-1 Santi 等人研究不同纖維素含量之 PVA/CEL 楊氏模量(未經熱處理)。 .....	55
表 4-2 本研究 PVA/CEL 不同含水量(對應纖維素重量百分比)之楊氏模量。 .....	55

# 壹、緒論



## 1.1 高分子凝膠電解質 (GPE)

隨著工業化的迅速發展、化石燃料的使用顯著的增加、全球人口的持續增長以及電子產品的普及，全球能源需求呈指數增長的趨勢。在此背景下，與其僅僅關注能源的消耗，不如更加重視如何高效地利用可產生的能源或地殼中可供開發與利用的能源資源[1, 2]。因此，能源儲存技術的發展已成為研究的核心領域，尤其是能夠滿足未來需求的超級電容與電池。其中，鋰離子電池 (Lithium-ion battery, LIB) 因其高能量密度 ( $3860 \text{ mA g}^{-1}$ )、快速充電能力、低自放電率及環境友好性[3-7]，被視為最具潛力的儲能解決方案之一。然而，傳統液態電解質存在洩漏、易燃及鋰枝晶生長等安全風險；雖然固態電解質可提高安全性，但仍面臨離子傳導性不足與界面不相容等挑戰[8-10]。相比之下，高分子凝膠電解質 (Gel Polymer Electrolytes, GPEs)除了結合了高分子基質的柔韌性與液態電解質的高離子導電性，同時存在適當的機械強度，能夠有效抑制鋰枝晶的生長，在液態與固態電解質之間取得平衡，是極具潛力的替代方案。

儘管 GPE 展現出卓越的性能，其離子電導率仍未能滿足大多數電子產品的需求，因此如何提升其離子電導率成為一項重要挑戰。GPE 中的離子傳輸主要依賴跳躍機制 (hopping mechanism)，該過程受到高分子鏈段運動中配位鍵斷裂與重組的影響，並主要發生於高分子基質的無定形區域[11]。鋰離子首先在高分子凝膠電解質中的極性基團 (如聚環氧乙烷中的醚基)提供的活性位點處被配位。隨後，在電場的驅動下，高分子鏈的局部鏈段運動促使鋰離子從一個配位位點遷移至相鄰的另一個活性位點，從而實現離子遷移[12]。為克服這一瓶頸，學者們已嘗試多種高分子材料 (如 Poly(ethylene oxide) (PEO)、Poly(vinylidene difluoride) (PVDF)、Polyacrylonitrile (PAN)、Polyvinyl alcohol (PVA)、Poly(methyl methacrylate) (PMMA) 等)及不同改質方法。文獻中提升 GPE 性能的主要策略可歸納為三類，其一為添加奈米填料，該方法希望透過引入奈米填料來降低高分子的結晶度，進而創造更多的離子傳輸通道，進一步提升離子電導率。例如 Ma 等人[13]的研究發現將僅有 2.0-3.0 nm 的 Carbon quantum dots (CQD) 引入至 PEO 基質，可以顯著提高離子電導率，

原因在於 CQD 提供大量路易斯酸位點，提高鋰鹽的解離度以及 PEO 的無定形性；Liu 等人[14]透過靜電紡絲製備帶正電荷的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{ZrO}_2$  (YSZ) 奈米線，降低了高分子結晶度，提高離子電導率並增強電化學穩定性；Croce 等人[15]則發現，添加  $\text{TiO}_2$  (13 nm) 不僅顯著提高導電性，還降低與電極的界面阻抗，同時具備適當的機械強度。其次，共聚改植透過高分子材料中的活性官能基團進行化學反應，調整改變網絡結構，以結合不同高分子的優勢。如 Wang 等人[16]成功合成碳酸亞乙烯酯 (Ethylene carbonate) 和丙烯腈 (Acrylonitrile) 共聚的 GPE，其中氰基提供優異的陽極穩定性，而羧基可抑制鋰枝晶的形成，使該電解質於 200 次循環後仍能保持高達 90% 的放電容量；Liu 等人[17]則透過 1,3-dioxolane (DOL) 與 Tetrahydrofuran (THF) 共聚，提高鋰離子遷移數，成功抑制鋰枝晶生長並實現長循環壽命。最後，透過共混技術以物理方式混摻高分子材料，可透過較簡單的製備方法與較低成本實現優異的 GPE 性能，因此共混法成為最常見且廣泛應用的改質策略之一。如 Liu 等人[18]於 2012 年採用物理共混法製備 P(VDF-HFP)/PMMA 的 GPE，在提高熱穩定性（熱分解溫度超過  $300^\circ\text{C}$ ）的同時也存在良好的離子電導率 ( $0.45 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ )；Wen 等人[19]則發現，PEO 與超支化 Poly-Ac1b 共混後，其電解質整體性能均優於純 PEO，且引入的 Poly-Ac1b 可有效抑制 PEO 結晶，提高鋰離子遷移數與界面穩定性；Subramania 等人[20]於 PVA 基質中摻入不同含量的 PAN，發現 PAN 相較於其他高分子能吸收更多電解質溶液，有助於提升離子電導率，但同時也導致機械強度下降。此外，過量鋰鹽會限制高分子鏈段運動，使結晶度上升並進一步抑制離子遷移率[21]。由此可見，學者們透過廣泛的實驗研究，開發出具有優異離子電導率的複合凝膠電解質，以縮小與現今電子產品需求之間的性能差距。然而，這些方法在提升離子電導率的同時，往往忽略了對 GPE 機械性能的潛在影響。無論是增強高分子鏈的流動性，或是降低其結晶度，皆可能降低其機械性質，進而削弱 GPE 抑制鋰枝晶生長及阻擋氧化還原反應物質傳輸的能力[22, 23]。

自 1980 年代以來，就已經有學者關注溶劑吸收對 GPE 電化學與機械性能的影響，雖然許多高分子與鋰鹽被證實具有吸濕性，但至目前其內部溶劑含量仍未被明確報告[24]。然而，由於內部溶劑含量未被明確報告，不同環境所得的 GPE 性能可能存在顯著差異，特別是當內部溶劑含量只有超過數百 ppm 時，其電化學與機械特性可能就受到顯著影響。Ohno 和 Saneyuki 等人[25]利用四分位距方法

(Interquartile range method) 對室溫下的 GPE 的離子電導率進行統計分析，如圖 1-1。研究結果顯示，即便製程相同，不同實驗室獲得的電解質其離子導電率存在顯著差異（相對標準偏差 35-50%）。這表明，材料間的性能比較在不同實驗環境下極具挑戰，因其在製備過程、手套箱條件以及測試環境的差異，使得吸收的溶劑與水含量難以精確控制，進一步影響實驗重現性。Mankovsky 等人[26]透過嚴格控制 GPE 含水量並監測其離子電導率，發現經過兩次乾燥處理的 GPE (PAN-LiClO<sub>4</sub>, AMAC-LiTFSI, PEO-LiTFSI) 其離子導電率均低於摻水或未經特殊乾燥處理的 GPE (常見於 GPE 相關文獻)，如圖 1-2。此外，該研究還指出，在 120 °C 下乾燥 24 小時 (GPE 文獻常見的製備程序) 所得的 GPE，其含水量反而高於經過兩次乾燥處理的樣品，顯示常用乾燥方法可能無法完全去除水分。進一步分析發現，即便在乾燥條件下，GPE 暴露於空氣僅 10 秒，即可迅速吸收至少 0.5 wt% 的水分，顯示大多數 GPE 即使被視為無水，實際上仍可能殘留水分，而這些水分可顯著提升離子電導率。此外，其他研究亦指出，水及特定溶劑對 PEO 及其他常見高分子具有塑化效應，能降低玻璃轉移溫度，降低結晶度並提高側鏈的流動性[27]。綜上所述，缺乏溶劑含量的詳細信息並不太合理，尤其水對 LIB 的性能影響深遠，不僅提升離子電導率外，亦可能影響鋰離子電池陽極的穩定性。然而，水的量化其存在情況通常未被明確報告，且由於不同研究對相對濕度、水/溶劑比及溶劑濃度的處理方式各異，使得跨研究比較充滿挑戰。

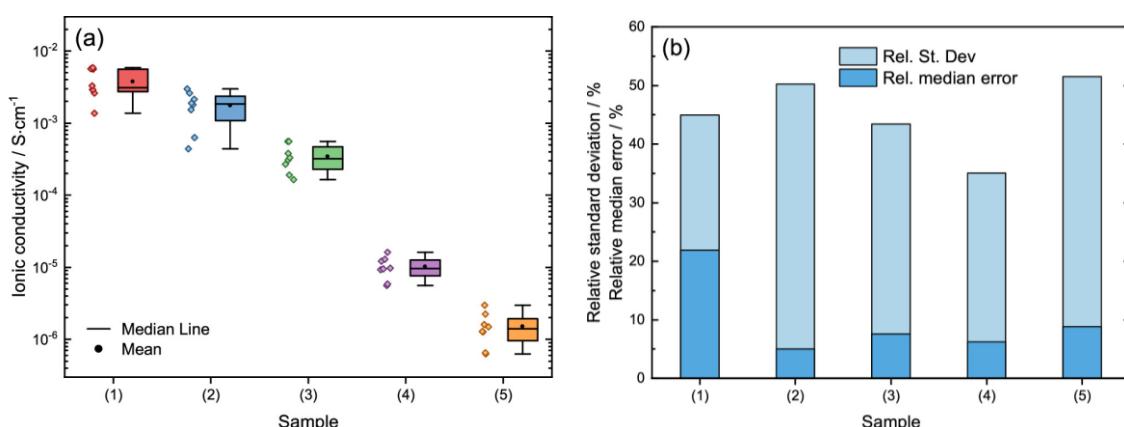


圖 1-1 Ohno 和 Saneyuki 等人[25]所有樣品 (a)之室溫離子電導率與 (b)相對標準差及相對中位數誤差。

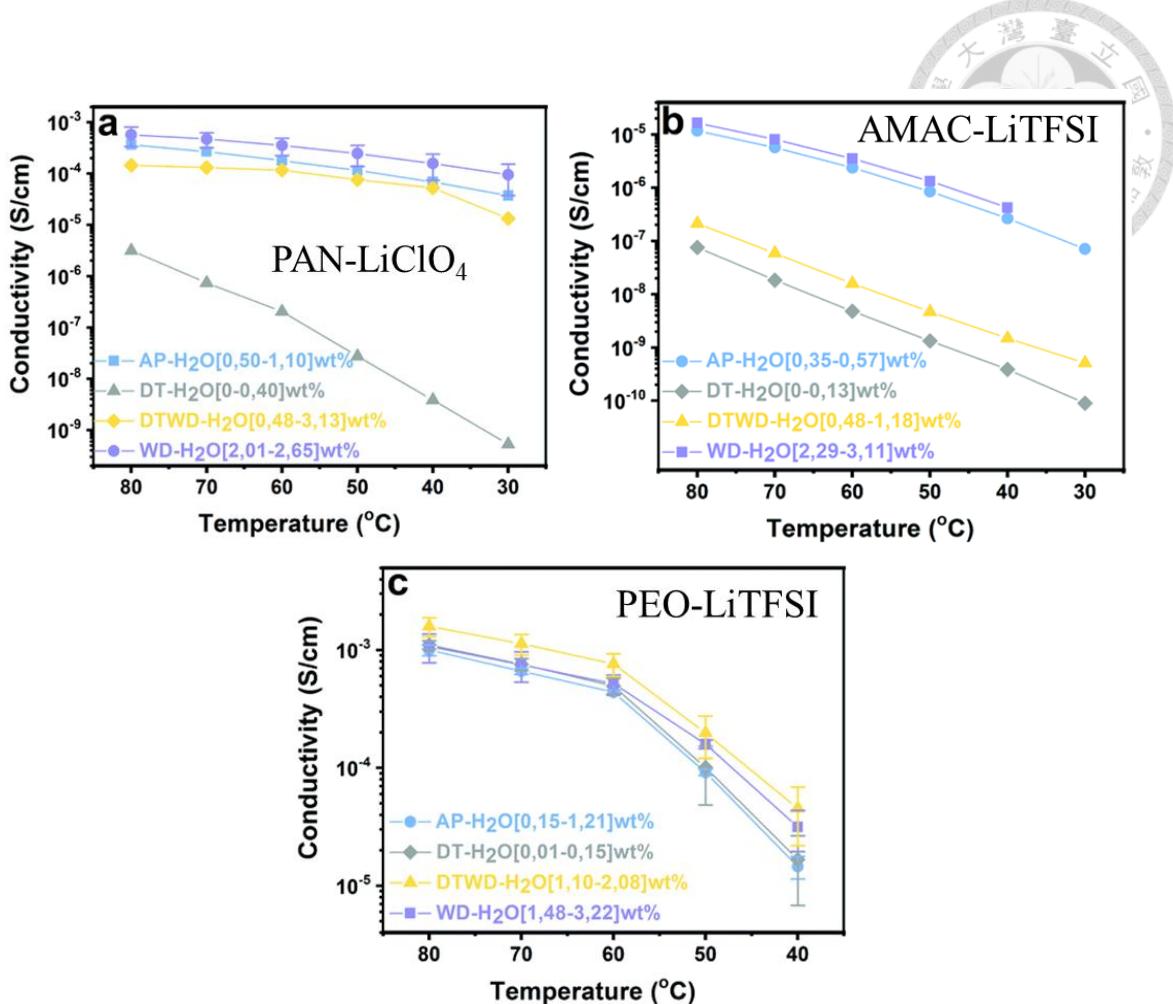


圖 1-2 Mankovsky 等人[26]之不同含水量樣品的離子電導率: (a) PAN-LiClO<sub>4</sub> 50 wt%、(b) AMAC-LiTFSI 30 wt%和(c) PEO-LiTFSI 24.5 wt%。

綜合來看，儘管提升 GPE 性能的策略眾多，然而改善離子電導率的同時，對機械性能的平衡卻往往未獲足夠重視。溶劑含量尤其是水，對 GPE 的電化學和機械性能有顯著影響。儘管許多研究強調 GPE 應為無水系統，實際上大多數 GPE 在製備過程中仍保留一定水分。適量的水分可顯著提升離子電導率，但過多的水分則會降低機械強度並損害穩定性，從而影響 GPE 壽命。因此，適度控制水分含量並明確報告其影響對 GPE 性能至關重要。

## 1.2 GPE 理論計算概述

在前一節中，我們可以看見眾多研究學者透過實驗開發出優異的製程與性能突出的新穎 GPE，持續探索創新方法以進一步提升其性能。然而，目前 GPE 在內

部溶劑含量的量化與分子層面的理論機制上仍存有空白，使得研究主要依賴試誤法來獲取最終性能，這不僅耗時且成本高昂，亦可能導致實驗誤差。值得慶幸的是，經過多年累積，實驗研究已為 GPE 的材料理論奠定了堅實基礎。此外，隨著計算科學的進步，多種模擬技術逐漸成為探索 GPE 微觀機制的關鍵工具，能有效縮減研究時間與成本，並揭示實驗難以觀察的物理機制與普遍規律。計算模擬的核心目標在於驗證理論假設以及支持實驗結果的解釋，並加速新材料的發現與優化。在此背景下，密度泛函理論和分子動力學方法成為研究 GPE 材料最主要的計算方法。

在眾多從頭計算 (*ab initio*)方法中，密度泛函理論 (Density functional theory, DFT)是最具代表性的一種。DFT[28]能夠精確計算材料的電子基態與能帶結構，並根據系統選擇適當的交換相關泛函 (Exchange-correlation functional)，以平衡計算準確性與計算成本。這使其在研究材料電子性質方面成為重要工具，廣泛應用於能源材料、催化劑設計及生物分子等領域。在 GPE 研究中，DFT 可用於解析鹽、高分子、塑化劑與溶劑之間的電子結構、軌道能級及電荷分佈，進而探討不同成分之間對鋰離子電子環境。此外，DFT 可精確計算能量變化，幫助評估鋰鹽的解離能、離子與其他成分間的結合能[29-31]，以及離子遷移所需克服的活化能。不僅如此，DFT 亦可應用於研究困擾 LIB 許久的鋰枝晶問題，探討其成核與成長機制[32, 33]。鋰枝晶的形成主要涉及電極-電解質界面反應，而 DFT 可透過計算界面電子結構、鋰成核電位及鋰枝晶的活化能來預測鋰的沉積行為及可能的副反應。這些計算有助於深入理解 GPE 中的離子遷移行為、內部的電化學和界面穩定性，並為 GPE 的設計提供重要參考。雖然 DFT 在電子性質分析中具備優異的精確度，在解析 GPE 系統的局部相互作用及能量變化表現出色，但由於其主要透過計算多原子系統的電子密度來獲得結果，因此計算成本較高，通常受限於僅能處理數百個原子的體系。這也意味著，在研究高分子系統，甚至是結構高度複雜的 GPE 系統時，DFT 的適用性將受到計算資源與時間尺度的限制，難以單獨實現全面性的模擬。換言之，DFT 雖然能提供關鍵的電子結構資訊，但在探討長時間尺度的微觀運動行為、離子遷移機制及結構演變時，仍存在一定局限性。因此，為了補足這些限制，分子動力學模擬提供了一種能夠從原子尺度探討 GPE 內部微觀運動行為的有效方法，透過描述原子的時序演化，進一步彌補 DFT 在時間尺度上的不足，從而提供更完整的系統動力學視角。

分子動力學 (Molecular Dynamics, MD) 模擬是將原子核與其外層電子視為單一粒子，並基於所選力場 (Force field) 計算粒子在截斷半徑內的相互作用力，進而通過數值積分牛頓運動方程模擬粒子的運動行為。與從頭計算方法相比，MD 模擬大幅降低了計算成本，能夠模擬更大規模且更長時間的分子行為，從而有效解析 GPE 內部的微觀運動機制。該方法的一大優勢在於能夠追蹤整個系統中各分子隨時間變化的行為，並且在不同溫度、壓力和環境條件下分析這些變化。通過 MD 模擬，我們不僅能夠清楚地分析高分子鏈段運動對離子傳輸的影響，還能觀察高分子鏈的構象變化、相分離現象及離子聚集行為。正是基於這些動力學特徵的分析，我們才能確定 GPE 中離子傳導機制主要是跳躍機制。由於 MD 模擬提供了粒子的運動軌跡，研究者能夠利用均方位移 (Mean square displacement) 來分析擴散係數，並透過徑向分佈函數 (Radial distribution function) 探討內部網絡結構和氫鍵網絡的變化，這些都是實驗中難以直接觀察的特徵，因此 MD 模擬成為研究 GPE 不可或缺的工具之一。隨著計算技術的進步及 MD 模擬的普及，其研究範疇不再僅限於單一高分子 GPE 體系，而是逐步拓展到多種建模策略，這些策略能夠探討不同高分子基質在 GPE 中的相互作用，並能夠在極端條件下預測材料行為及探索變化趨勢，從而有效降低實驗過程中的風險。MD 模擬的另一大優勢在於能夠排除外部因素對 GPE 性質的影響，精確調控操作變因，這有助於提高研究結果的可再現性並幫助系統性地分析各種影響因素。這不僅有助於深入理解 GPE 的機制，還能在奈米尺度上探索新型 GPE 系統的行為，為材料設計提供嶄新思路，進而推動高效能電池技術的發展。隨著對 GPE 系統研究的深化，MD 模擬將成為設計新型電池材料的重要工具，並為能源存儲領域帶來突破。

### 1.3 GPE 動力學模擬研究概況

隨著 GPE 在能源儲存等領域的廣泛應用，其微觀結構及離子傳輸機制備受關注。相較於 DFT 僅能針對局部電子結構進行精細計算，MD 模擬則能涵蓋整個 GPE 系統，捕捉高分子鏈的構象變化、離子運輸以及外部環境因素對整體性能的影響。MD 模擬具備大尺度與長時間尺度的優勢，能夠在奈米至微米級別上呈現 GPE 的全貌，從而提供更全面的系統動力學資訊。

近年來，MD 模擬已被廣泛應用於 GPE 研究，以探討高分子鏈微觀變化、離子溶劑化、遷移機制與尚未明確的機制。例如，Brandell 等人[34]利用 MD 方法對 PSTFSI 及其與 PEO 的混合物進行模擬，並通過徑向分佈函數分析發現，鋰離子與 PEO 中氧原子的配位性遠高於 TFSI 陰離子中的氧原子，進一步證實 PEO 作為鋰離子溶劑的優越性，幾乎能夠實現鋰離子的完全溶劑化，將陰離子固定於高分子基質上。此外，該模擬結果與實驗研究趨勢一致，表明 PEO/Li-PSTFSI 具有較高的鋰離子遷移數；Brooks 等人[35]基於分子動力學模擬對 PEO 結構中引入 Li-TFSI 後的系統進行研究，探討了不同溫度、分子量及離子濃度下的變化。其模擬結果與實驗觀察高度一致，並進一步提出新見解，指出柔韌性較高的高分子可能會過度配位鋰離子，從而降低整體導電度；Mogurampelly 等人[36]使用分子動力學分析不同表面化學性質的奈米粒子對於離子傳輸的影響，分析發現要實現比純高分子基質更高的離子電導率，必須考慮奈米粒子對高分子鏈段動力學及環境局部變化的影響，特別是奈米粒子與高分子還有離子之間的相互作用；Diddens 等人[37]則使用分子動力學模擬研究了在 PEO/LiTFSI 電解質中添加離子液體 (PYR<sub>13</sub>TFSI) 以及由離子液體取代 PEO 鏈的電解質系統，結果顯示離子液體不僅能夠提升導電度，還能作為增塑劑的角色，加速高分子的運動，對於鋰離子有至關重要的影響；Wan 等人[38]將 PEO/LiTFSI 填入至具有垂直通道的多孔聚醯亞胺 (Polyimide) 奈米膜並結合分子動力學探討與性能之關係。透過實驗結果，得出在 30°C 下的 PEO/LiTFSI 的離子電導率僅為  $5.4 \times 10^{-5} S cm^{-1}$ ，而具有垂直通道的 GPE 其電導率顯著提升至  $2.3 \times 10^{-4} S cm^{-1}$ 。這一提升主要歸因於內部通道有助於高分子鏈的排列，使鋰離子能夠沿排列方向更有效地擴散，並分子動力學模擬的鋰離子均方位移結果進一步驗證了此觀點，如圖 1-3；Ravikumar[39]等人首次利用分子動力學定量研究不同溶劑組成對固體電解質中間相形成與生長的影響，獲得了該界面層的詳細結構與分佈特徵。同時，研究結果顯示，固體電解質中間相的機械強度高於鋰金屬但低於石墨陽極；Asha 等人[40]對 PEO 及 Polylactic Acid (PLA) 與 LiClO<sub>4</sub> 在不同含水量下的分子動力學模擬，探討離子電導率及彈性模量的變化，從其研究成果可以看見少量的水確實可以提升離子電導率，並且可以維持其彈性模量，這都必須歸因於離子、高分子與水分子間的相互作用；Mo 等人[41]透過分子動力學研究鋰離子在富含氫鍵的網絡環境中的傳輸機制，並成功製備出 Fluorinated gel-deep eutectic

solvated (FG-DES) 電解質。實驗結果顯示，該電解質在經過 600 次循環後仍保持 94.7% 的容量，展現出優異的穩定性與循環性能；Zhang[42]等人成功透過有機改質製備出具有阻燃性的 GPE，並利用分子動力學模擬驗證溴官能基不僅有助於提升電化學性能，還能有效抑制鋰枝晶的生長，並揭示其機制。該研究為實現高性能且具安全性的 GPE 提供了一種新方法；Sundari[43]等人運用分子動力學探究鋰離子擴散與配位環境間的關係，發現鋰離子擴散係數的降低與鋰離子  $O_{CMCS}$  的配位數的降低以及鋰離子  $O_{TFSI}^-$  的配位數的增加密切有關，表明離子傳輸特性需從整體配位進行綜合考量。

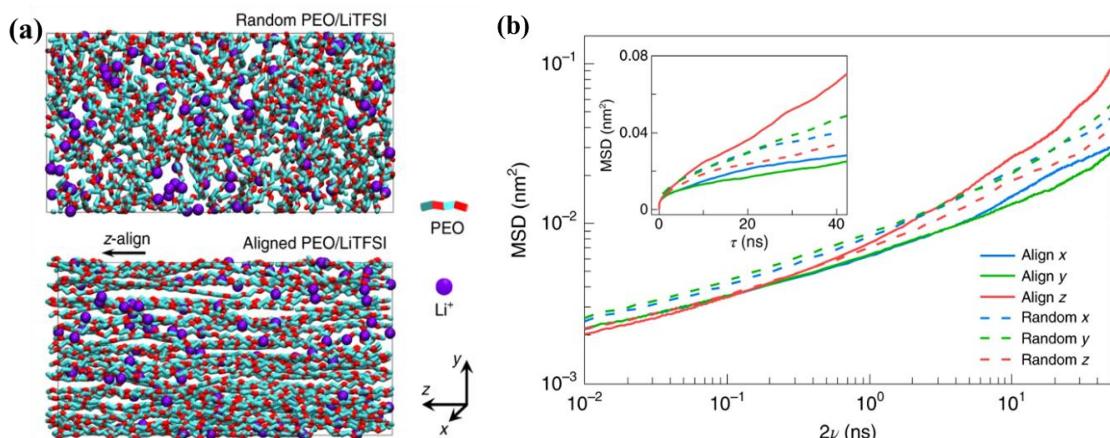


圖 1-3 (a) 上圖為隨機體系與下圖為  $z$  向取向之 PEO 系統中  $Li^+$  傳輸的模擬模型[38]。(b) 對數尺度下隨機與取向 PEO 體系中  $Li$  傳輸之均方位移與擴散時間的關係[38]。

總而言之，隨著 GPE 研究的深入，我們看見學者們不斷透過材料改質與結構優化顯著提升其離子傳輸性能，並藉由 MD 模擬揭示微觀層面的關鍵影響機制。MD 模擬不僅驗證了這些關鍵因素的作用，還能彌補實驗研究的不足，提供對離子溶劑化、局部結構變化與傳輸行為的細緻解析。隨著計算技術的進步與模擬方法的優化，MD 模擬在 GPE 研究中的應用將愈加廣泛，不僅有助於探索新型電解質材料，亦能預測其在極端條件下的行為，從而為高效能電池技術的發展提供關鍵的理論支持與設計依據。



## 1.4 研究目標

全球能源轉型的核心挑戰在於擺脫對化石燃料的依賴，推動清潔與可持續能源技術發展。鋰離子電池因其高能量密度與安全性，已成為關鍵技術。GPE 因其同時具備液態電解質的高離子導電性與固態電解質的機械穩定性，成為柔性與可穿戴設備中的理想選擇。然而，GPE 的離子導電性與機械性能之間的權衡，仍是亟待解決的挑戰。現有研究指出，即使在相同的製備流程下，GPE 的離子電導率也會因測量、製程環境及對大氣的高敏感度 (GPE 僅暴露於空氣中 10 秒，即可迅速吸收至少 0.5 wt%的水)而有所不同，且含水量的微小變化可顯著影響性能。這些因素使得內部水分與溶劑的準確量化變得至關重要，但相關研究報告尚不充分，導致研究結果難以比較且重現性受限。

為了解決上述挑戰，本研究將採用分子動力學模擬，深入探討不同含水量與溫度變化對 GPE 微觀結構與氫鍵網絡的影響，並分析其對機械性能的作用。由於實驗方法受限於高成本與標準化不足，即便材料與條件相同，現有文獻中的電解質性質數據仍難以互相比較。相較之下，MD 模擬具備高度可控性能有效避免此現象，能精確調控系統條件，並從原子尺度揭示變因對 GPE 結構與性能的影響及其微觀演變機制。本研究將針對多種不同的高分子膠態電解質材料 (如圖 1-4 所示)並引入纖維素以增強機械性能，期望其豐富的官能基團將有助於提高 GPE 的熱穩定性和機械強度。首先，我們將量化不同含水量對 GPE 機械性能的影響及其機理，接著在最優機械性能條件下進行溫度變化模擬，分析溫度對分子層面結構的影響。此外，將透過計算結合能、內聚能密度、RDF、氫鍵及機械性質等關鍵參數，系統性闡明含水量與溫度對 GPE 內部交互作用及機械性能的影響，並為高性能 GPE 的設計提供新的理論見解。

值得一提的是，雖然本研究以鋰離子電池導向的高分子凝膠電解質為出發點，所探討的高分子/水分子/纖維素三元系統，其交互作用與結構特徵亦涵蓋水凝膠常見的材料設計元素。透過對廣泛含水量範圍的分析，氫鍵網絡與高分子鏈段互作的微觀解析，研究成果亦具備推廣至其他水凝膠系統之潛力，尤其在生醫材料、感測裝置與智慧軟體等應用中，對力學穩定性與結構調控的理解同樣關鍵。因此，本研究不僅可作為 GPE 優化設計的理論依據，亦可為其他水凝膠相關應用提供材料結

構-性質的耦合理解。

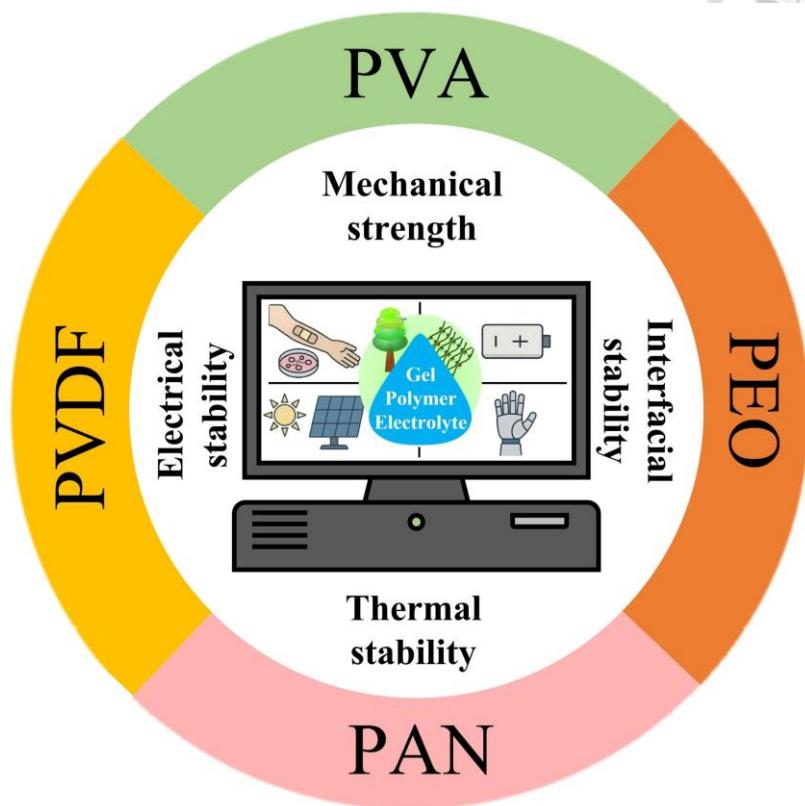


圖 1-4 目前已知且常見的高分子膠態電解質材料。



## 貳、模擬方法

### 2.1 力場選擇

分子動力學 (Molecular dynamics) 模擬使用 Materials Studio 20.1 和 Condensed-phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies (COMPASS) 力場進行。本研究選用了 COMPASS 力場，該力場已被證明在有機和無機系統建模中具有良好的效果[44]。由於 COMPASS 力場在非鍵合相互作用方面參數化完善，特別適用於長鏈生物材料、高分子等以凡德瓦力為主導相互作用的系統。COMPASS 力場中的勢能函數是通過以下數學表達式表示：

$E = \sum_b [K_2(b - b_0)^2 + K_3(b - b_0)^3 + K_4(b - b_0)^4]$	(2-1)
$+ \sum_\theta [H_2(\theta - \theta_0)^2 + H_3(\theta - \theta_0)^3 + H_4(\theta - \theta_0)^4]$	(2-2)
$+ \sum_\phi [V_1(1 - \cos(\phi - \phi_1^0)) + V_2(1 - \cos 2(\phi - \phi_2^0)) + V_3(1 - \cos 3(\phi - \phi_3^0))]$	(2-3)
$+ \sum_\chi K^\chi \chi^2$	(2-4)
$+ \sum_b \sum_{b'} K_{bb'}(b - b_0)(b' - b'_0)$	(2-5)
$+ \sum_b \sum_\theta K_{b\theta}(b - b_0)(\theta - \theta_0)$	(2-6)
$+ \sum_\theta \sum_{\theta'} K_{\theta\theta'}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0)$	(2-7)
$+ \sum_b \sum_\phi F_{b\phi}(b - b_0)[V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi]$	(2-8)
$+ \sum_{b'} \sum_\phi F_{b'\phi}(b' - b_0)[F_1 \cos \phi + F_2 \cos 2\phi + F_3 \cos 3\phi]$	
$+ \sum_\theta \sum_\phi (\theta - \theta_0)[V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi]$	(2-9)

$+ \sum_{\phi} \sum_{\theta} \sum_{\theta'} K_{\phi\theta\theta'} \cos\phi (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0)$	(2-10)
$+ \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$	(2-11)
$+ \sum_{i>j} \epsilon_{ij} \left[ 2 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$	(2-12)

式 2-1、2-2 及 2-3 分別描述了鍵長伸展、鍵角彎曲及扭轉變形的位能貢獻。其中，K、H 與 V 分別表示鍵長伸展、鍵角偏離及平面結構維持的彈簧常數，而 b、 $\phi$  及  $\theta$  分別表示兩原子間的距離、兩鍵之間的鍵角以及兩平面之間的扭轉角。式 2-4 用於表徵平面外變形能量，而式 2-5 至 2-10 則描述了鍵長-鍵長、鍵長-鍵角、鍵角-鍵角、鍵長-扭轉、鍵角-扭轉及鍵角-鍵角-扭轉耦合能量項。 $K_{bb'}$ 、 $K_{b\theta}$ 、 $K_{\theta\theta'}$ 、 $K_{\phi\theta\theta'}$  常數則對應於這些耦合項的特定耦合係數。非鍵結相互作用項分為庫倫作用力項（式 2-11）及凡德瓦力項（式 2-12）。在庫倫作用力中， $q_i$  與  $q_j$  分別表示原子 i 和 j 所帶的電荷，而  $r_{ij}$  則代表兩原子間的距離；凡德瓦力則採用 Lennard-Jones 9-6 勢能參數表示。

## 2.2 模型建構

根據高分子 (PVA、PEO、PAN 和 PVDF) 的分子結構，我們在 Materials Studio 的 Visualizer 模組中構建了高分子鏈。所得高分子鏈包含 20 個單體單元，並對頭尾端的碳原子進行氫化處理，以確保結構穩定性。同樣地，根據 Khazraji 等人 [45] 提出的方法，從均聚物庫中選擇碳水化合物，並將 12  $\alpha$ -D-葡萄糖設定為重複單元。為了簡化計算，選擇了包含 12 個葡萄糖單體的纖維素鏈進行建模。同時，使用 Visualizer 模組中的原子工具構建了水分子的結構，最後採用 Materials Studio 中 Forcite 模組的 Smart 演算法將所有分子進行結構最佳化，以獲得能量穩定的構型。在結構優化之後，採用 Amorphous cell 模組建構了考慮周期性邊界條件的複合凝膠電解質系統。為了比較複合凝膠電解質系統的機械性能和內聚能密度，無定形晶胞的建構在室溫下進行。這些無定形晶胞包括已經優化的三條相同高分子鏈（每條重複單元為 20），不同含水量（重量百分比介於 10% 至 80% 之間），以及一條經過優

化的纖維素鏈（每條重複單元為 12）。為了確保模擬結果的可靠性並考量初始條件對結果的影響，在相同的系統參數下（如高分子鏈、含水量及溫度）建立了至少三種不同的初始態。這些初始態的分子排列方式會有所不同，但系統總體特性保持一致，複合凝膠系統的性質以及設定參數詳見表 2-1。

為了確保分子動力學模型建構及模擬過程中的高準確性，凡德瓦力計算採用以原子為基礎的方法[46]，而庫倫作用力則通過 Ewald summation[47]進行計算，並將截斷半徑設為 18.5 Å。雖然該方法對計算資源需求較高，但能有效降低因週期性邊界條件對庫倫作用力計算所產生的誤差，從而提高數值的精確度。在模擬過程中，使用 Andersen 恆溫器[48]來調控溫度，初始速度則通過玻爾茲曼隨機分佈法設定。

圖 2-1 展示了本研究的完整模擬流程。

表 2-1 無定形晶胞所設定的參數。

	Water (molecules)	Water (wt %)	Polymer (wt %)	Cellulose (wt %)	Initial density (g/cm <sup>3</sup> )	Cell size (Å)
PVA/CEL	29	10	51.6	38.4	1.0	20.4
	64	20	45.9	34.1	1.05	20.9
	110	30	40.2	29.8	1.1	21.5
	171	40	34.5	25.5	1.2	22.0
	257	50	28.7	21.3	1.02	24.7
	384	60	23.0	17.0	1.01	26.7
	600	70	17.3	12.7	1.03	29.2
	1025	80	11.5	8.5	1.04	33.3
PEO/CEL	29	10	52.0	38.0	1.0	20.5
	65	20	46.2	33.8	1.05	21.0
	111	30	40.5	29.5	1.1	21.6
	173	40	34.7	25.3	1.2	22.1
	259	50	28.9	21.1	1.02	24.8
	388	60	23.2	16.8	1.01	26.8
	604	70	17.4	12.6	1.03	29.3
	1035	80	11.6	8.4	1.04	33.4
PAN/CEL	32	10	55.7	34.3	1.0	21.2
	72	20	49.5	30.5	1.05	21.7
	123	30	43.4	26.6	1.1	22.3
	191	40	37.2	22.8	1.2	22.8

	286	50	30.9	19.1	1.02	25.6
	429	60	24.8	15.2	1.01	27.7
	668	70	18.6	11.4	1.03	30.3
	1145	80	12.4	7.6	1.04	34.5
PVDF/CEL	36	10	59.6	30.4	1.0	22.1
	81	20	53.0	27.0	1.05	22.6
	138	30	46.4	23.6	1.1	23.2
	215	40	20.3	39.7	1.2	23.8
	323	50	33.1	16.9	1.02	26.7
	484	60	26.5	13.5	1.01	28.8
	753	70	19.9	10.1	1.03	31.5
	1291	80	13.2	6.8	1.04	35.9

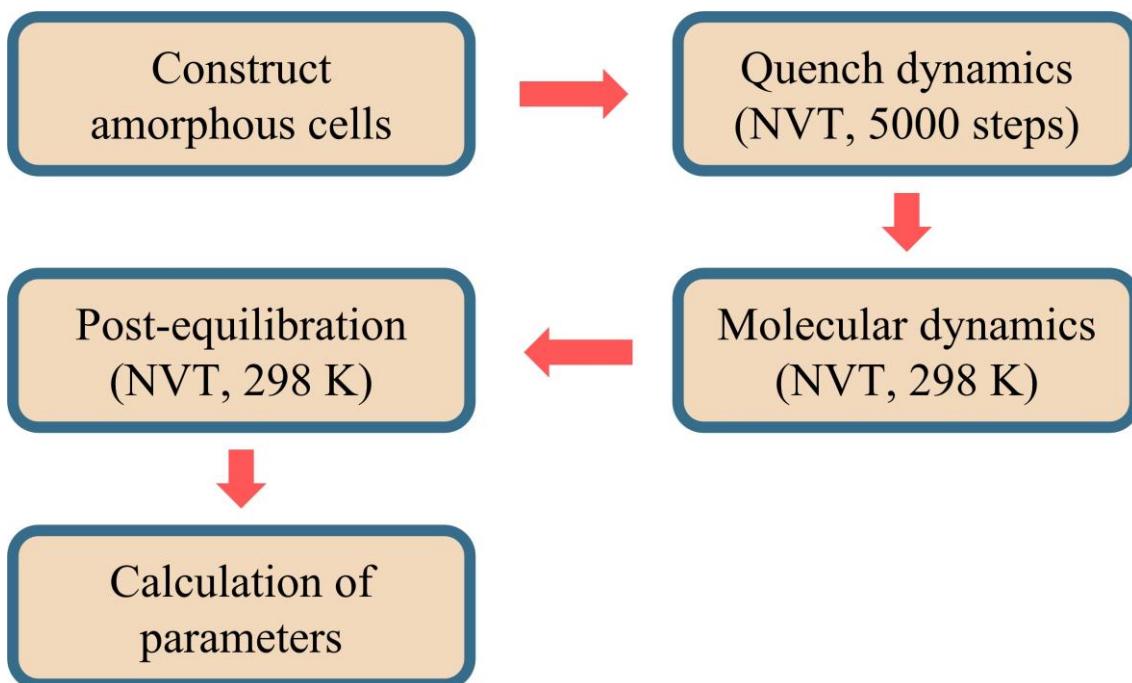


圖 2-1 本研究模擬流程圖。

## 2.3 模擬流程

- **幾何優化**

在幾何優化無定形晶胞系統上，結合 COMPASS 力場、SMART 算法及 NVT (Canonical)熱力學系綜進行了淬火動力學模擬，收斂標準設為  $2.0 \times 10^{-5}$  kcal/mol，

以確保模擬過程的精確性與穩定性。模擬採用 1 fs 的時間步長，總模擬時間為 5 ps，溫度固定在 298 K。在總共 5000 步模擬過程中，每 250 步進行一次淬火。此外，為探討溫度對複合凝膠電解質的影響與依賴性，研究進一步以 20 K 為間隔，將溫度從 298 K 提升至 378 K，並維持含水量於具備最佳機械性質的條件下。

- 平衡系統

在計算內聚能密度、結合能及靜態機械性能之前，對系統進行了平衡處理，以達到最穩定的結構。對於複合凝膠電解質模型，需延長模擬時間以保持系統穩定並實現界面結構的放鬆[49]，此平衡步驟對於確保模擬結果的準確性和可靠性至關重要。因此，將時間步長設為 1.0 fs，總模擬時間固定為 300 ps。平衡透過同時穩定的溫度和能量曲線來評估，當這些參數圍繞某一恆定值在 5-10%範圍內波動時，系統被認為達到了平衡，圖 2-2 展示了溫度和能量曲線在穩定波動後達到穩態。在初始能量優化後，使用 NVT 系綜進行分子動力學模擬，以實現穩定的熱力學系綜和動態平衡。

於是在平衡完成後，使用相同的 NVT 系綜重新模擬系統，時間步長設為 5.0 ps。在該模擬過程中，每隔 500 步提取 11 個採樣軌跡 (Sampling trajectories)，以利進行後續的結果分析。

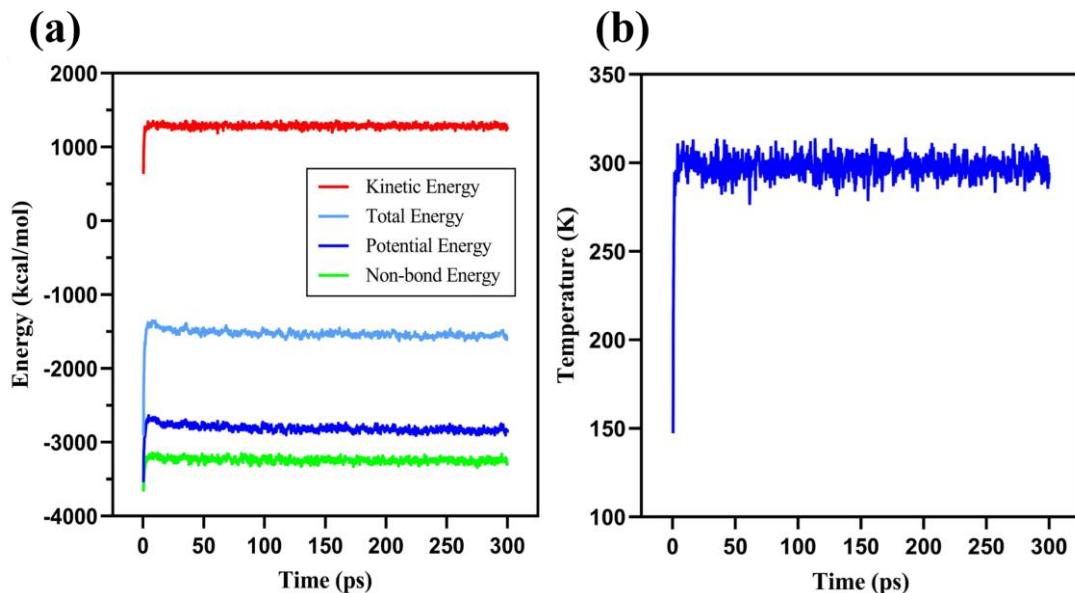


圖 2-2 (a)能量隨模擬時間的變化關係和 (b)溫度隨模擬時間的變化關係。

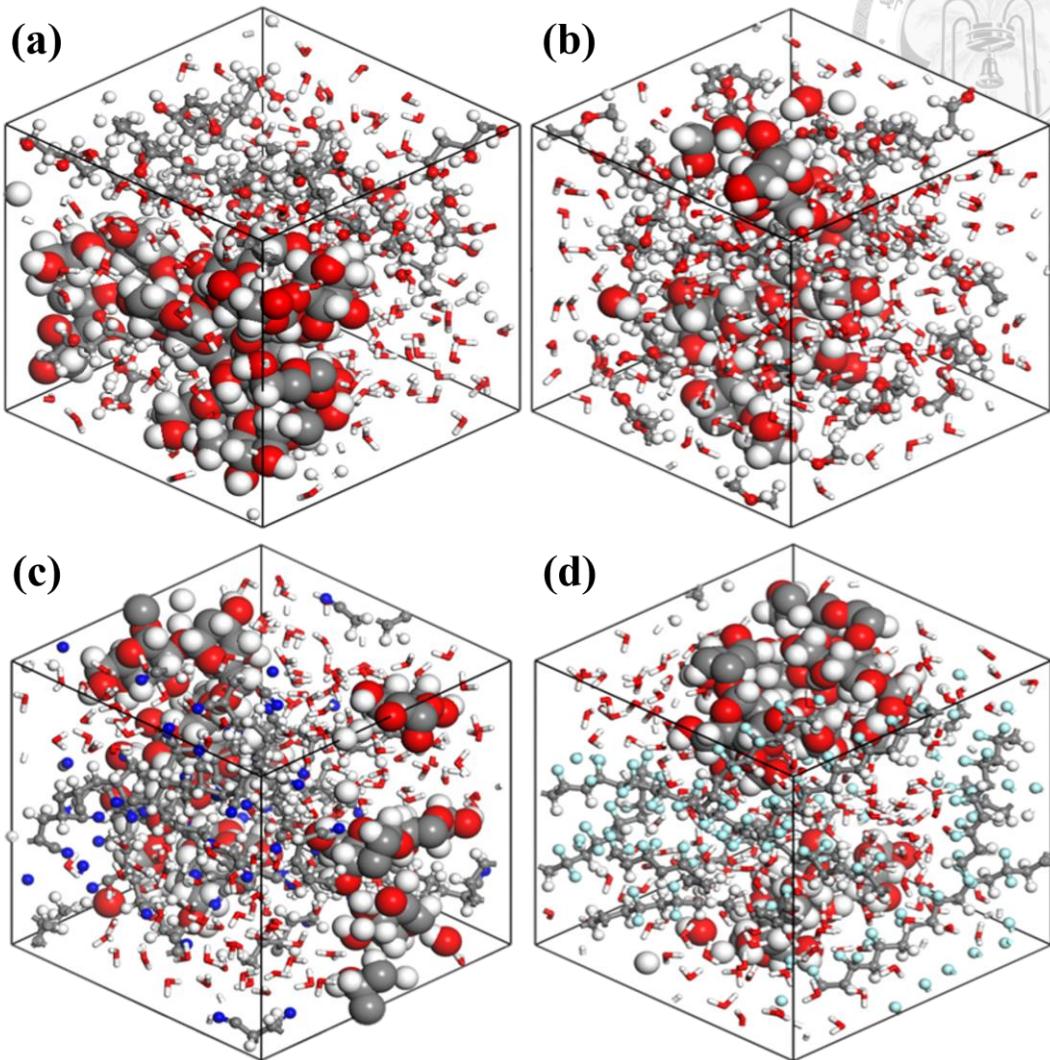
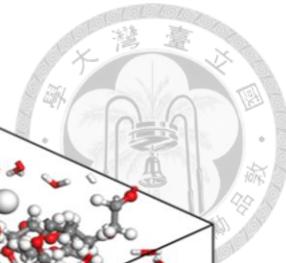


圖 2-3 在 40% 含水量且 298 K 下的複合凝膠之平衡結構: (a) PVA/CEL、(b) PEO/CEL、(c) PAN/CEL 和 (d) PVDF/CEL。表示方式:高分子鏈 (ball and stick)、纖維素 (CPK)、水分子 (stick)。

- 計算內聚能密度及結合能

在系統平衡後，使用高精度與 Ewald 求和方法分別計算凡德瓦能與靜電能，進而確定內聚能密度及結合能。將總共生成的 11 個幀，並對由三條具有 20 個重複單元的高分子鏈與包含 12 個葡萄糖單元的纖維素所組成的不同模型，在不同含水量與室溫條件下計算內聚能密度及結合能，還分析了溫度對內聚能密度及結合能的影響。最後，對複合凝膠電解質在各種水含量和溫度下的內聚能密度及結合能進行了比較分析。



### • 計算機械性質

本論文透過靜態模型的原子層面分析來評估機械性質，並利用維里方程計算內應力張量 ( $\sigma$ )，式 2-13 為關係式：

$$\sigma = -\frac{1}{V_0} \left[ \left( \sum_{i=1}^N m_i (v_i v_i^T) \right) + \left( \sum_{i < j} r_{ij} f_{ij}^T \right) \right] \quad (2-13)$$

系統的體積為  $V_0$ ，其中  $m_i$  是第  $i$  個原子的質量， $v_i$  是第  $i$  個原子的速度， $r_{ij}$  表示第  $i$  個原子和第  $j$  個原子之間的距離， $f_{ij}$  是第  $i$  個原子和第  $j$  個原子之間的相互作用力。由於我們採用的是靜態分子模擬方法，因此維里方程式中與速度相關的部分可以忽略，透過求解對應力和應變的一階導數，我們可以得到六維剛度矩陣 ( $C_{ij}$ )。在假設系統為各向同性材料的情況下，可以使用拉姆常數 (Lame coefficient) 來定義這個六維剛度矩陣。此矩陣在式 2-14 所示。

$$\begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (2-14)$$

儘管現實中的複合凝膠分子結構並非完全各向同性，因此模擬結果可能會與真實情況存在一定差異，但此矩陣仍然能夠提供有關材料的基本性質。通過矩陣中的拉姆常數 ( $\lambda$  與  $\mu$ )，我們可以進一步計算出楊氏模量 ( $E$ )、體積模量 ( $K$ )、剪切模量 ( $G$ )、蒲菘比 ( $v$ ) 以及柯西壓力等機械性質。式 2-15 和 2-16 定義了拉姆常數，這些常數是用來描述材料彈性性質的重要參數；式 2-17、2-18、2-19、2-20 則分別給出了楊氏模量、體積模量、剪切模量以及蒲菘比的計算方式。

$$\lambda = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{2}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (2-15)$$

$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66})$	(2-16)
$E = \mu \left( \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \right)$	(2-17)
$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu$	(2-18)
$G = \mu$	(2-19)
$v = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}$	(2-20)

## 2.4 經向分佈函數 (Radial distribution function, RDF)

徑向分佈函數 (RDF) 是一種用來描述系統內任意一個 A 原子在距離  $r$  范圍內找到 B 原子的機率之統計分析方法，它表示特定區域的原子數密度與整體系統的原子數密度之比值。透過此方法，我們希望觀察在複合凝膠電解質中，隨著含水量和溫度的變化，了解在實驗中無法觀測的氫鍵形成之難易程度及強度變化。具體而言，任意選取一個 A 原子為中心，計算在第  $n$  層殼內的  $dr$  區間中出現的 B 原子數量，並將其除以該殼層的局部體積，即可得出該範圍內的局部原子數密度。系統的總原子數密度則可由總原子 B 數量  $N_B$  與系統總體積  $V$  的比值計算而得，而 RDF 其表達方式如式 2-21 所示。

$g(r)_{A-B} = \left( \frac{n_B}{4\pi r^2 dr} \right) / \left( \frac{N_B}{V} \right)$	(2-21)
--	--------

該函數用以描述原子在空間中的排列情況，從而反應局部結構與整體系統的關係。

## 參、 結果與討論



本研究以分子動力學模擬方法全面探討並分析目前已知最為常見應用在高分子凝膠電解質的高分子材料，並引入目前地球上含量最豐富的天然高分子纖維素，期望能提升常被遺忘的機械性質，並藉由分析氫鍵的特性，包括其數量、角度及長度還有 RDF，從微觀角度觀察原子層面的變化，針對不同分子結構與 GPE 之間的關係進行探討，以揭示其對機械性能的影響與關聯性。有趣的是，由於我們和其他研究人員[50]皆採用較小的晶胞進行模擬，因此晶胞內分子排列的差異會對模擬結果產生較大的影響，這可能導致蒲菴比及其他機械性質的異常偏差。為解決此問題，我們採用多初始態模擬並取平均的方法，以提高結果的可靠性。此方法核心在於透過多組具不同初始構型之模擬進行統計平均，以更準確反映複合共混凝膠電解質的實際行為。鑑於實際共混製程中，高分子鏈的排列與分子初始位置具高度隨機性與多樣性，單一構型所產生之模擬結果往往難以全面呈現材料的整體性質。藉由多初始構型的平均化處理，可有效降低由初始結構差異所造成的偏差，減少分子位置變異引發的不一致性，進而提升模擬結果的再現性，使其對實際系統行為的描述更具合理性與可信度。與其他研究人員的模擬結果相比，我們的方法顯示出的蒲菴比(0.27-0.33)與實驗文獻數據[51, 52]和模擬研究所使用的參數設定[53, 54]有較好的一致性。我們透過建立並分析多種初始態，成功地解決了小晶胞模擬中因分子排列導致的蒲菴比異常問題，從而使結果更符合實際複合高分子凝膠電解質的物理性質。

### 3.1 探討含水量對複合凝膠電解質之影響

#### 3.1.1 內聚能密度 (Cohesive energy density, CED)

電池應用材料的穩定性對電池系統的循環效能具有決定性影響。其中，高分子在溶劑中的混溶性是評估複合凝膠電解質作為電池材料適用性與穩定性的關鍵因素。CED 可以用於衡量克服分子間作用力，使複合凝膠電解質轉變為氣相所需的能量。當所有分子間相互作用被克服時，CED 代表每莫耳材料所增加的能量，其主要來自非鍵合作用、靜電力及凡德瓦力的貢獻。影響複合凝膠電解質穩定性的因素包括複合凝膠內部分子間的作用力、高分子在水中的溶解性與分散性，以及水分



子之間的相互作用。特別是，CED 作為單位體積內聚能的量度，不僅能反應分子間相互作用強度，還能揭示高分子混溶性對溫度及能量變化的影響。另外，CED 的定義如式 3-1 表達，由於 CED 可視為汽化莫耳能，其對溶解性、相容性及汽化熱等物理性質具有重要意義，進而影響複合凝膠電解質的穩定性。

$$CED = \frac{E_{coh}}{V} = \frac{-\langle E_{inter} \rangle}{V} = \frac{\langle E_{intra} \rangle - \langle E_{total} \rangle}{V} \quad (3-1)$$

其中  $E_{coh}$  指的是內聚能而  $V$  是材料的混合體積。

為了探討水含量對複合凝膠電解質系統分子間作用力的影響，我們計算了不同高分子材料的複合凝膠電解質平衡結構的 CED，結果如圖 3-1 (a) 所示。圖 3-1 (a) 顯示，無論是哪種高分子材料，CED 隨著含水量的增加而逐漸上升，且各系統之間的差異不大。這一現象主要歸因於氫鍵作用力主導了分子間的相互作用，且隨著水分子不斷引入，氫鍵作用力增強，從而促使穩定性提升。值得注意的是，在所有系統中，當含水量達到 40% 時，CED 均出現局部極大值，隨後在 50% 含水量時略微下降，而在 60% 含水量後則趨於穩定上升。此外，其他研究結果[55]亦顯示，當含水量從 40% 增加至 50% 時，高分子鏈的均方位移、鍵長伸展與鍵角彎曲能均發生顯著變化。因此，我們推測，含水量介於 40-60% 之間可能是複合凝膠電解質鍵合結構轉變的關鍵範疇。當含水量低於 50% 時，系統性質主要由高分子結構主導；然而，當含水量超過 50% 時，水分子的作用逐漸增強，並成為材料行為的主要驅動因素，可能對機械強度及離子傳導性能產生顯著影響。此外，50% 的含水量可能為一重要的轉捩點，導致系統穩定性有所下降，但隨後逐漸回升。除此之外，我們亦可在 PVDF/CEL 系統中觀察到，其 CED 相較於其他系統略低。這主要歸因於 PVDF 中強電負度的氟原子 ( $\chi = 4.0$ [56])，使三個孤對電子被緊密地結合在一起，不願意作為氫鍵受體，限制了氫鍵的形成，從而降低了 CED。

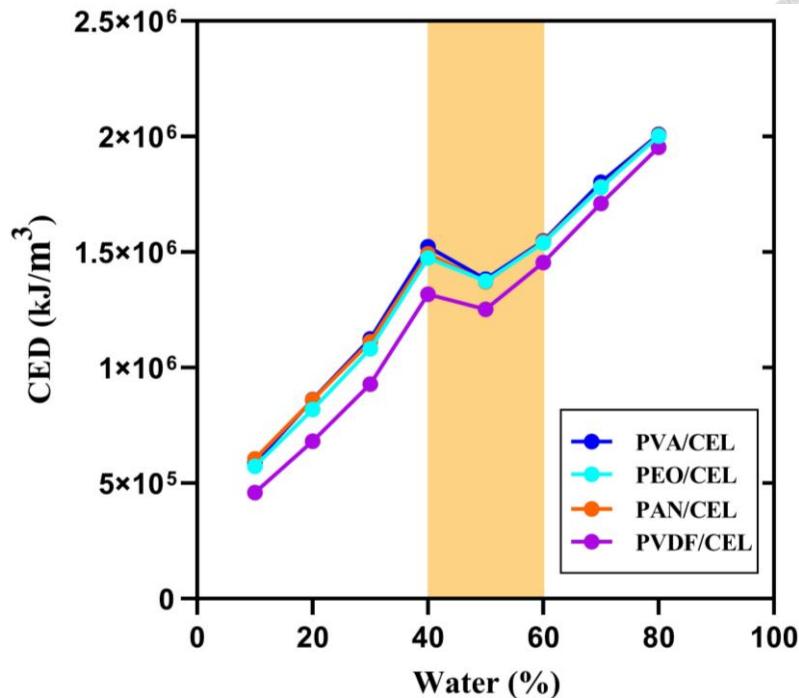


圖 3-1 不同含水量之各複合凝膠電解質之內聚能密度。

接著，我們也利用式 3-2 將模擬計算所得的 CED 換算成希爾德布蘭德溶解度參數 (Hildebrand solubility parameter,  $\delta$ )，其變化趨勢與 CED 一致，如圖 3-2 所示。此轉換的目的是在未來的實驗設計中，能夠根據溶解度參數合理設計鋰離子電池電解質的組成，以進一步提升電池系統的性能[57]。

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}} \quad (3-2)$$

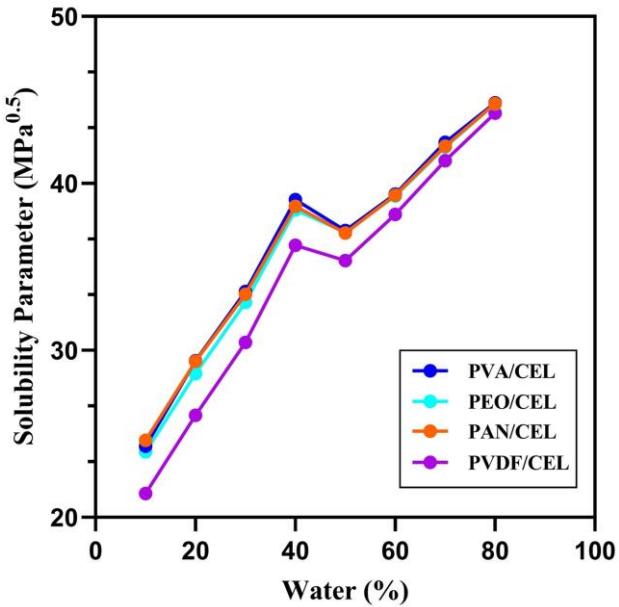


圖 3-2 不同含水量之各複合凝膠電解質系統的溶解度參數變化。

### 3.1.2 結合能 (Binding energy)

結合能為理解複合凝膠電解質系統內組成物之間的分子相互作用提供了關鍵資訊，並可作為評估複合凝膠電解質兩種高分子混溶性與相容性的核心參數，且會顯著影響整體穩定性。同樣地，界面化學與結合能作為互動能量的表徵，決定了複合凝膠電解質在電池應用中的穩定性與效能。較高的結合能意味著更強的分子作用力，無論是分子內部還是分子之間，這有助於提升系統的穩定性及性能。相互作用能的定義為複合系統總能量與其個別組成能量總和之間的差異。我們由不同高分子 (PVA、PEO、PAN、PVDF)和纖維素組成的複合凝膠電解質系統中，纖維素作為強化複合凝膠電解質機械性質的成分，探討與其他高分子之間的相互作用能與結合能可透過式 3-3 和 3-4 計算。

$$E_{inter} = -(E_{total} - E_{poly+water} - E_{cellulose}) \quad (3-3)$$

$$E_{bind} = -E_{inter} \quad (3-4)$$

總能量 ( $E_{total}$ )由三條高分子鏈、水分子及纖維素構成。結合能 ( $E_{bind}$ )則為相互作用能的負值，其計算涉及高分子和水分子的能量 ( $E_{poly+water}$ ) 以及纖維素自身的能量 ( $E_{cellulose}$ )。



結合能的大小反映了成分間分子相互作用的強度。圖 3-3 顯示隨著含水量增加，結合能亦呈上升趨勢，與 CED 的變化趨勢高度一致。這可能源自於水分子作為橋接介質，增強了分子間的氫鍵作用，從而提高了高分子與纖維素的相容性。各系統之間結合能的大小順序為 PVA /CEL > PAN/CEL > PEO/CEL > PVDF/CEL，這與親水性最強的 PVA 和最弱的 PVDF 相互對應。值得注意的是，當含水量從 10% 到達 40% 時，各系統結合能的增加幅度相似，顯示此時結合能的上升主要由於水分子的引入，水分子透過增強氫鍵作用提升高分子與纖維素之間的相容性。特別地，除 PVDF/CEL 系統外，其他複合凝膠電解質的結合能均在此區間內達到絕對極大值，這可能與 PVDF 的強疏水性有關。然而，當含水量進一步增加至 50% 時，系統空間逐漸被水分子填滿，這可能誘發高分子的排擠效應，從而影響水分子、高分子與纖維素之間的相互作用，導致結合能普遍下降。這表明，水分子對結合能的作用可能由最初的增強氫鍵作用轉變為削弱高分子與纖維素之間的直接相互作用。因此，當含水量超過 50% 時，結合能的變化趨勢不再一致，結合能的主導因素逐漸由水分子轉變為高分子的內在特性，從而使不同系統呈現各自不同的變化趨勢。此結果進一步印證了我們在 CED 分析中的推測，表明 50% 含水量時系統的鍵結狀態發生變化。此現象凸顯了確定最適含水量的重要性，以確保高分子與纖維素之間的最佳交互作用。

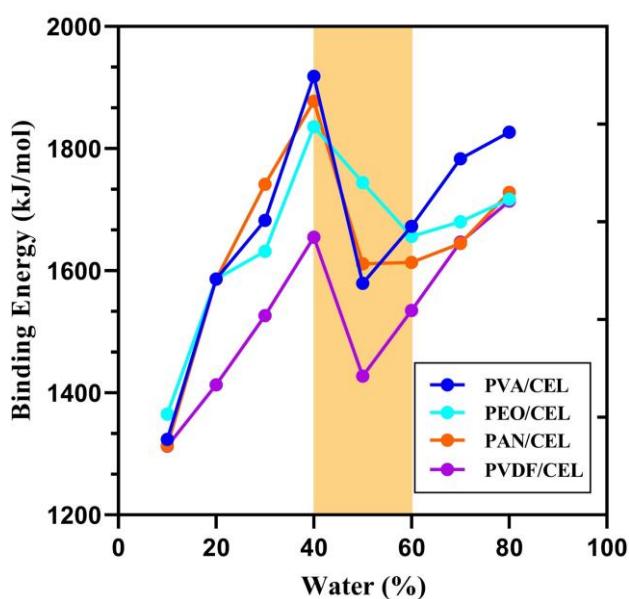


圖 3-3 不同含水量之各複合凝膠電解質之結合能變化。



不僅如此，我們還發現結合能的變化趨勢在含水量 10-40% 與 50-80% 之間，其斜率增加的趨勢並不完全相同，最主要的差異來自於高分子中能與水分子形成氫鍵官能基團數的多寡。PVA/CEL 和 PVDF/CEL 在含水量範圍 10-40% 和 50-80% 之間，結合能隨含水量增加的斜率變化趨勢差異不大，這一現象主要源於：PVA 系統含有 60 個羥基，其中羥基可以做為與水分子形成氫鍵的供體與受體，具有比其他高分子系統更多的反應位點，使得隨著水分子含量的增加，仍能持續形成氫鍵，使斜率增加的趨勢與 10-40% 相似；PVDF 系統含有 120 個氟原子，氟的高電負性使得 C-F 鍵具有強極性。然而，由於氟的孤對電子高度局限，其難以有效參與氫鍵相互作用，因此 C-F 鍵在實際情況下難以形成穩定的氫鍵。儘管如此，在理論模擬中，只要 C-F 鍵的距離和角度符合氫鍵的幾何條件，即可觀察到瞬時氫鍵的形成。因此，在 10-40% 含水量範圍內，水分子主要作為填充物，填補分子間的空隙，而在 50-80% 含水量範圍內，隨著水分子的增加，系統需要平衡疏水性所引發的能量不穩定，從而促使少數氟原子與水分子形成氫鍵，這使得結合能在含水量 50-80% 的斜率變化不會因疏水性而顯著降低，並最終在 80% 含水量時出現結合能的絕對極大值。在 PEO (6 個羥基和 57 個醚基) 及 PAN (60 個氰基) 中，由於可形成穩定且強氫鍵的反應位點較少，且這些基團僅能作為氫鍵受體，使得氫鍵的形成受限，反應位點在較低含水量時即趨於飽和。意味著結合能在 10-40% 與 50-80% 的斜率隨含水量增加的斜率變化趨勢不同。最後，需要特別關注的是在 PEO/CEL 系統中，結合能的局部極小值並非出現在 50% 含水量，而是 60%。這可能是由於 PEO 主要由較為柔性的醚基構成，使 50% 含水量下的結合能處於過渡狀態，尚未重組形成穩定的結構與鍵結狀態。關於是否存在過渡狀態的進一步驗證，將在後續的微觀分析中進行探討。

### 3.1.3 機械性質 (Mechanical properties)

高分子凝膠電解質的機械性質對於電池的耐用性與功能性至關重要。適當的強度與柔韌性能夠提升電極與電解質之間的界面接觸，從而減少裂紋與洩漏的風險。電池抵抗外力與斷裂的能力與電解質材料的韌性密切相關。我們關注的機械性質有以下幾點：楊氏模量 (Young's modulus) 用於評估複合凝膠電解質在外應力作

用下的變形能力，楊氏模量數值越低，材料越容易變形。此外，剪切模量 (Shear modulus) 與體積模量 (Bulk modulus) 亦為關鍵參數，可進一步表徵複合凝膠電解質的機械強度；柯西壓力 ( $C_{12}$ - $C_{44}$ ，其中  $C_{12}$  與  $C_{44}$  為彈性係數) 亦常用於評估材料的延展性與內部結構的穩定性。較高的柯西壓力值通常對應於較佳的高分子鏈運動能力與結構柔韌性，表明複合凝膠電解質具有較好的延展性與抗變形能力。相反地，當柯西壓力為負值時，則表示複合凝膠電解質的高分子網絡受到較大的內部應力限制，使其變得較為脆弱，進而降低延展性，增加裂紋或結構破壞的可能性。綜合而言，楊氏模量、剪切模量與體積模量能夠有效地描述材料在不同應力條件下的強度，特別是其對彈性變形的抵抗能力。

根據靜力學原理，本研究透過分析平衡態的結構軌跡來探討複合凝膠電解質的機械性質。圖 3-4 與表 3-1 顯示了複合凝膠電解質在不同含水量下的機械性質變化。我們首先觀察到，我們所模擬出的蒲菘比介於 0.27 至 0.33 之間，不僅落在各向同性材料的理論範圍 (0.5-1) 內 [51]，更是與其他模擬研究高分子凝膠電解質學者所設定的蒲菘比參數相符 [53, 54]。另外，柯西壓力隨著水含量的增加而增加，顯示水分子的引入促進了氫鍵的形成，增強了高分子網絡內部的拉伸應力，使系統更有效地抵抗溶脹變形，從而提升其延展性。然而，當含水量的進一步增加，高分子結構對機械性質的貢獻卻也因此逐漸被水分子所主導，導致整體機械強度下降。值得注意的是，從圖中我們可以發現各系統中機械性質 (楊氏模量、體積模量及拉伸模量) 最佳的含水量與 3.1.2 節中討論的結果一致，進一步支持了當高分子與纖維素的相容性越佳時，複合凝膠電解質的楊氏模量、體積模量以及拉伸模量亦能隨之提升。此外，最佳機械性能所對應的含水量不僅與結合能高度吻合，不同材料間的結合能大小順序亦與機械性質的變化趨勢相吻合，其關係依序為 PVA/CEL > PAN/CEL > PEO/CEL > PVDF/CEL。

綜上所述，我們可以再次看見最適化複合凝膠電解質含水量的重要性。過量的水分子非但會削弱高分子與纖維素之間的相互作用力和氫鍵，還會使其機械性質逐漸受到水分子的主導。

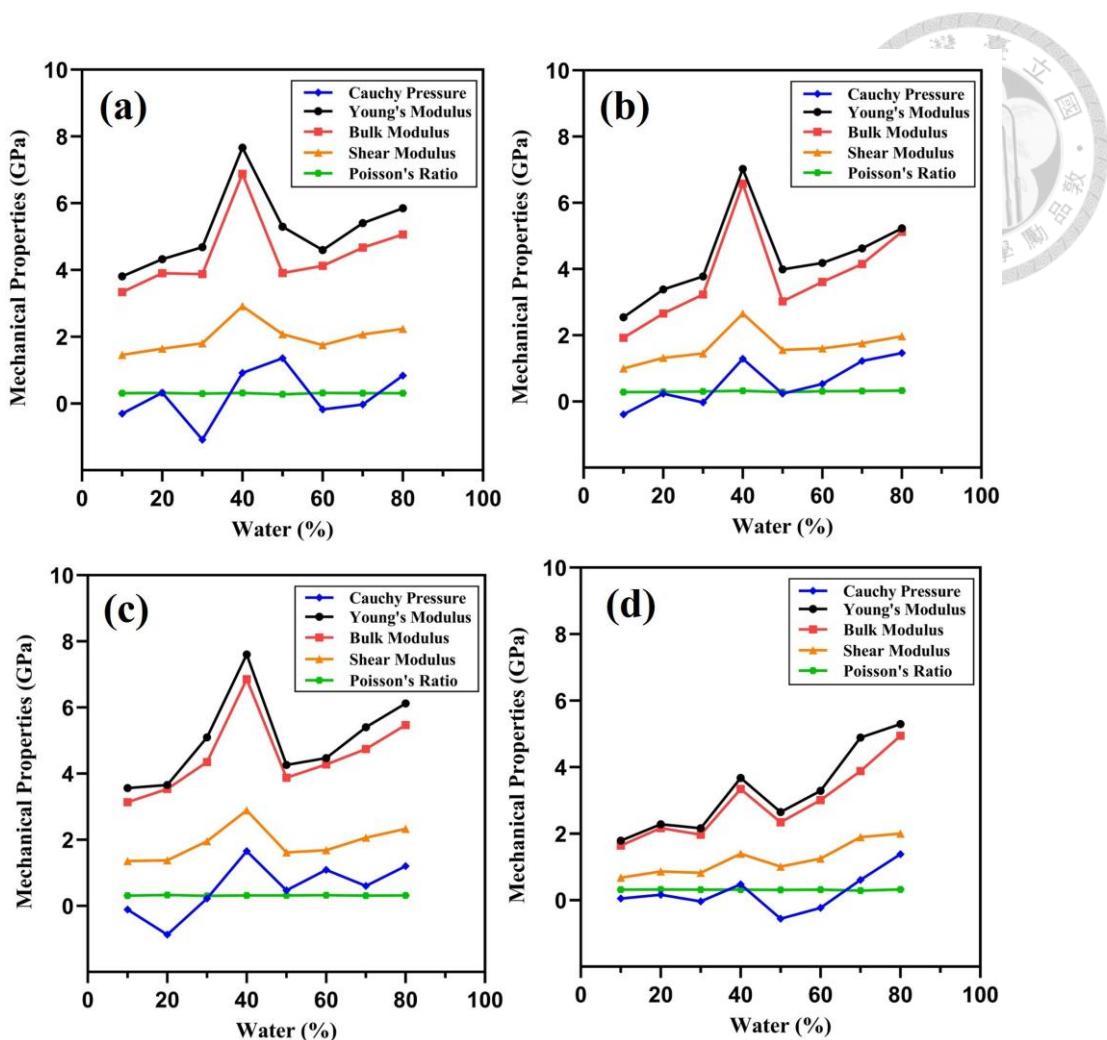
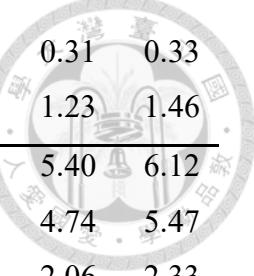


圖 3-4 不同含水量對各複合凝膠電解質中的機械性質變化：(a) PVA/CEL、(b) PEO/CEL、(c) PAN/CEL 和 (d) PVDF/CEL。

表 3-1 不同含水量下複合凝膠電解質之機械性質變化。

$C_w$ (wt%)	10	20	30	40	50	60	70	80	
PVA/ CEL	E	3.81	4.32	4.68	7.66	5.30	4.60	5.41	5.85
	K	3.34	3.91	3.87	6.88	3.91	4.12	4.67	5.07
	G	1.46	1.64	1.80	2.92	2.08	1.75	2.07	2.24
	v	0.31	0.32	0.30	0.31	0.27	0.31	0.31	0.31
	$C_{12}-C_{44}$	-0.30	0.33	-1.09	0.92	1.36	-0.18	-0.03	0.84
PEO/ CEL	E	2.54	3.39	3.78	7.02	3.99	4.18	4.62	5.23
	K	1.93	2.66	3.23	6.58	3.02	3.61	4.15	5.12
	G	0.99	1.32	1.45	2.66	1.56	1.60	1.76	1.97



	v	0.28	0.29	0.31	0.32	0.28	0.31	0.31	0.33
	C <sub>12</sub> -C <sub>44</sub>	-0.39	0.24	-0.03	1.29	0.24	0.53	1.23	1.46
PAN/ CEL	E	3.56	3.66	5.10	7.61	4.26	4.47	5.40	6.12
	K	3.14	3.54	4.35	6.86	3.88	4.28	4.74	5.47
	G	1.36	1.38	1.95	2.89	1.62	1.69	2.06	2.33
	v	0.31	0.33	0.31	0.32	0.32	0.33	0.31	0.31
	C <sub>12</sub> -C <sub>44</sub>	-0.11	-0.87	0.22	1.66	0.47	1.09	0.60	1.21
PVD  F/CE  L	E	1.79	2.28	2.17	3.68	2.65	3.29	4.89	5.30
	K	1.64	2.17	1.97	3.34	2.34	3.01	3.88	4.94
	G	0.68	0.86	0.82	1.40	1.01	1.25	1.90	2.00
	v	0.32	0.32	0.32	0.32	0.31	0.32	0.29	0.32
	C <sub>12</sub> -C <sub>44</sub>	0.05	0.17	-0.04	0.48	-0.56	-0.23	0.61	1.38

### 3.1.4 氢鍵機制 (Hydrogen bond mechanism)

在前三節的討論中，我們已看見氫鍵的形成對複合凝膠電解質整體性能具有關鍵影響。然而，先前的分析皆基於宏觀層面的探討，因此我們進一步利用模擬研究的優勢，解析實驗難以直接觀察的氫鍵形成機制及其對系統的影響。為深入探討氫鍵的影響，首先我們透過 RDF 了解複合凝膠內部分佈情況，接著進一步將其區分為水分子間 (H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O) 及水分子與高分子間 (H<sub>2</sub>O-Poly) 所的氫鍵，同時分析所形成的氫鍵數目、鍵角與鍵長的變化，以探討其對複合凝膠電解質行為的影響。

- 徑向分佈函數 (RDF)

結合能在一定程度上可以反映複合凝膠系統內部組件之間的相互作用強度，但是在針對水分子的分佈及其與其他成分的分子間作用模式的研究仍較為有限。我們希望透過分析平衡結構的 RDF，彌補現有文獻的不足，進而揭示複合凝膠電解質系統中的原子層面相互作用的機制，以及水分子與其他分子之間的關係。由於水分子主要透過氫鍵與高分子和纖維素發生作用，因此僅需分析可能產生強交互作用的原子間的 RDF。針對水分子的表示方式，我們以其氧原子作為代表進行標記；而高分子 (PVA、PEO、PAN、PVDF 及纖維素) 的表示方式，以 PVA 作為舉例，因為 PVA 分子鏈可透過羥基 (-OH) 的氧原子及與水分子進行相互作用，故我們以

羥基中的氧原子進行標記。

圖 3-5 顯示材料間在不同含水量的 RDF 與標記原子示意圖。在 RDF 中，我們僅關注第一個峰值，因為當距離超過  $3.4\text{ \AA}$  時，兩原子間的距離已過遠，不再具備氫鍵作用力。在圖 3-5 中，無論高分子材料的種類為何，我們都可以根據峰值位置將鍵結狀態大致分為兩類：第一類為含水量介於 10-40% 的系統，此時複合凝膠電解質中高分子影響較大，相較之下，氫鍵強度較高且氫鍵形成較為容易，整體性能由高分子主導；第二類則為含水量介於 50-80% 的系統，在此範圍內，整體性能逐漸轉變由水分子成主導，相較於第一類系統，該類系統的峰值位置明顯下降，氫鍵強度略有下降，且氫鍵形成的難度亦隨之增加。這也進一步解釋了為何在 PVA/CEL、PEO/CEL 和 PAN/CEL 系統中，含水量 40% 時能夠表現出最優異的機械性質、結合能及最適化的 CED。其關鍵在於，儘管 40% 含水量時的峰值位置略低於 10%，但由於系統內含有更多水分子，可形成足夠的氫鍵，使複合凝膠電解質的網絡分佈維持在高分子主導與水分子主導系統之間的平衡狀態。此平衡不僅能避免過量水分子導致複合凝膠電解質性質逐漸被水所主導，亦能有效促進氫鍵的形成，進而增強複合凝膠電解質的整體性能。

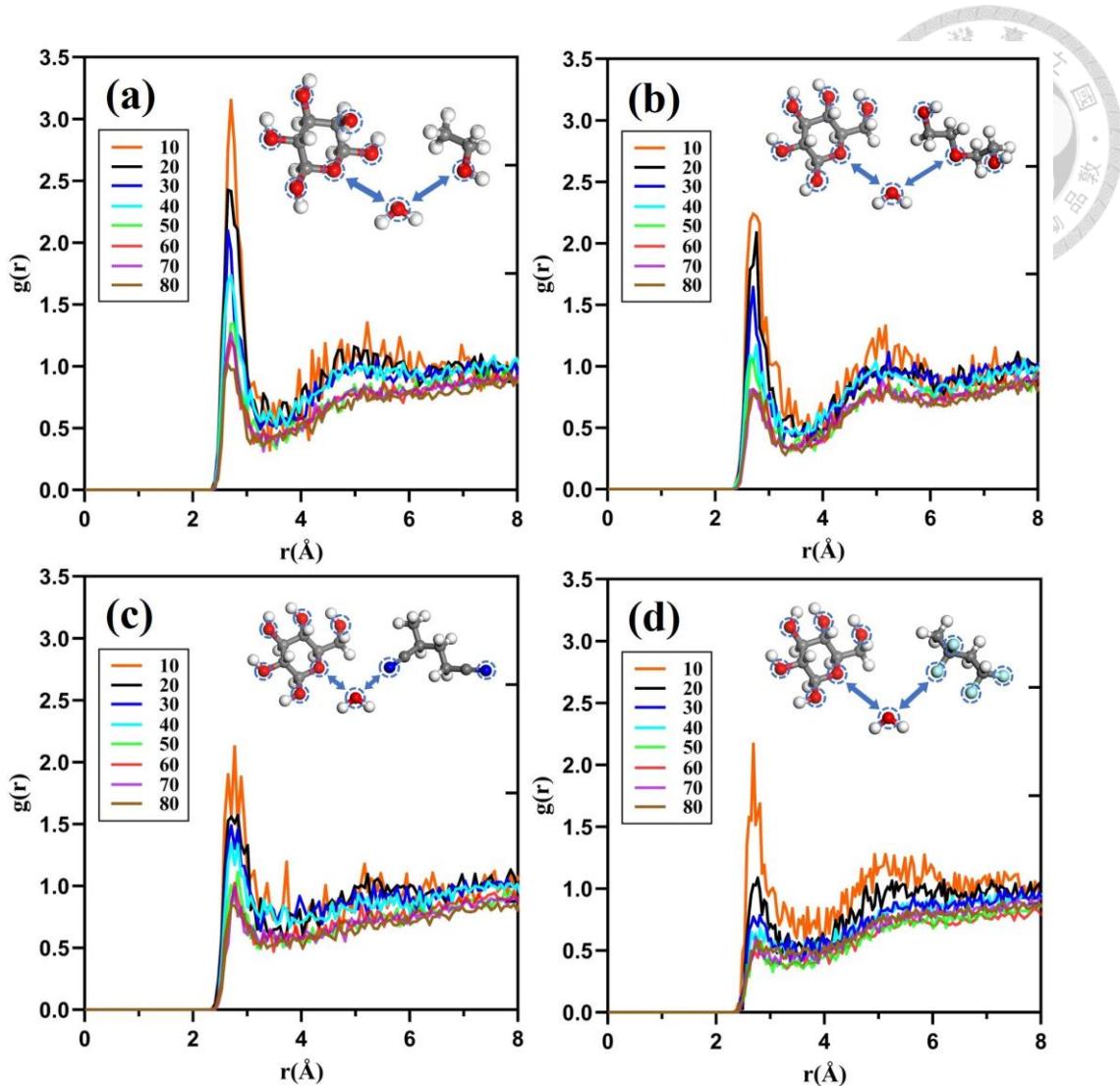


圖 3-5 不同含水量對各複合凝膠電解質中水分子與高分子之 RDF: (a) PVA/CEL、(b) PEO/CEL、(c) PAN/CEL 和 (d) PVDF/CEL。

值得注意的是，在 3.1.2 節的分析中，我們已發現 PVDF/CEL 和 PEO/CEL 系統的行為與其他系統存在顯著差異，而這一現象在 RDF 結果中亦得到了進一步驗證。首先，PVDF/CEL 系統在 80% 含水量時的 RDF 峰值位置高於 50-70% 含水量，顯示該系統在此條件下更容易形成氫鍵，且氫鍵強度更高，因此 80% 含水量下展現出最優異的機械性能、結合能及最適化的 CED。此現象主要歸因於 PVDF 的疏水作用，根據 Tamai 等人的研究[58]發現存在疏水作用的高分子確實會影響周圍水分子的分佈，使周圍水分子數降低，但其影響程度有限，為了補償局部水分子的減少，水分子傾向於形成更多氫鍵以穩定系統能量，因此處於疏水區域的水分子所形成的氫鍵數目與純水環境中的水分子相當。所以在低含水量條件下，由於疏水效應，

水分子更傾向於彼此形成氫鍵。然而，隨著含水量的增加，水分子不斷引入，使系統內部逐漸變得擁擠。在該環境下，水分子為了形成更多氫鍵必須克服疏水作用，以維持整體能量穩定，因此水分子與氟原子形成氫鍵機率隨之上升，更傾向於與 PVDF 產生氫鍵，最終影響 PVDF/CEL 系統的氫鍵結構與整體性能。另一方面，PEO/CEL 系統在不同鍵結狀態下的 RDF 峰值位置變化趨勢與其他系統不同。相較於其他系統在含水量變化時出現明顯的峰值位移，PEO/CEL 系統的峰值位置則呈現較為平緩的下降趨勢。這一結果與結合能分析結果相互印證，進一步支持我們的推測，即 PEO/CEL 系統在 50% 含水量時處於從高分子主導向水主導的網絡結構轉變的過渡狀態，但可能受到一定的分子間作用力限制，使其氫鍵結構的演變趨勢與其他系統有所不同。為了深入探討此現象的成因，我們將接續分析系統內的氫鍵數目、鍵角與鍵長，探究分子間相互作用影響。

- **氫鍵數目**

表 3-2 為各複合凝膠電解質隨含水量之氫鍵數目變化，我們可以從表中觀察到，無論是 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 的氫鍵亦或者是 H<sub>2</sub>O-Poly 間，皆隨著含水量的增加而有所提升，這一趨勢符合我們的預期。其中除了 PVDF/CEL 系統外，當含水量從 30% 增加至 40% 時，H<sub>2</sub>O-Poly 的氫鍵數目增幅最為顯著，甚至超過 60% 含水量條件下的 H<sub>2</sub>O-Poly 氢鍵數目與總氫鍵數目。這一現象可解釋為何這些系統在 40% 含水量時展現出最佳的機械性質，儘管水分子數量相對較少，但仍能形成比 60% 含水量條件下更多的 H<sub>2</sub>O-Poly 的氫鍵數目，避免系統在高含水環境下被水相所主導，從而確保適當的機械強度。同樣地，在 PVDF/CEL 系統中，當含水量從 70% 增加至 80% 時，H<sub>2</sub>O-Poly 的氫鍵數目顯著增加。隨著水分子的引入，系統內部變得更加擁擠，同時水分子必須形成更多的氫鍵以補償，從而維持系統能量的穩定。由於水分子間所形成的氫鍵趨於飽和，因此必須克服疏水作用與 PVDF 進行氫鍵作用，這最終導致在 80% 含水量下的 H<sub>2</sub>O-Poly 的氫鍵數目顯著增加。該結果也與 RDF 的分析相互印證，證明在 80% 含水量下 H<sub>2</sub>O-Poly 的氫鍵形成機率確實比 50%-70% 含水量條件下更高。除此之外，我們發現無論哪種類型的複合凝膠電解質，當含水量從 40% 增加至 50% 時，H<sub>2</sub>O-Poly 的氫鍵數目出現驟降。然而，當含水量進一步增加至 60% 時，氫鍵數目雖有所回升，但仍低於 40% 含水量時的水平。此結果也與 CED、



結合能及 RDF 的分析結果相互印證，即在較低含水量 (10-40%)下，由高分子主導整個系統性質，而當含水量逐漸超過 50%時，水分子數大幅增加，導致複合凝膠電解質的鍵合狀態發生調整，使系統的性質逐漸由水相主導。

這些結果進一步證實氫鍵在調控複合凝膠電解質機械性質與結構穩定性中的關鍵作用，並支持我們對鍵合狀態變化的推論。此外，研究結果揭示了疏水作用對氫鍵結構的特殊影響，為未來優異機械性能材料的設計提供了新的理論依據。

表 3-2 各複合凝膠電解質隨含水量之氫鍵數目變化。

C <sub>w</sub> (wt%)		10	20	30	40	50	60	70	80
PVA/CEL	H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O	24	88	202	411	614	992	1717	3215
	H <sub>2</sub> O-Poly	74	131	165	225	195	209	251	283
PEO/CEL	H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O	30	97	220	439	642	1032	1751	3258
	H <sub>2</sub> O-Poly	64	109	161	222	181	201	238	261
PAN/CEL	H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O	29	106	238	484	699	1131	1957	3625
	H <sub>2</sub> O-Poly	64	111	153	216	176	192	226	242
PVDF/CEL	H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O	41	136	290	526	816	1274	2123	3975
	H <sub>2</sub> O-Poly	81	117	152	193	165	197	211	253

#### • 水分子間 (H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O) 之氫鍵形成

為了更深入探討複合凝膠電解質的內部機制並凸顯模擬研究的價值，我們將從微觀角度分析其關鍵氫鍵作用的鍵角與鍵長分佈。透過這些分析，我們期望揭示其內在趨勢並賦予其物理意義，從而為實驗設計提供合理的理論依據。如圖 3-6 所示，我們針對其氫鍵鍵角為  $\theta_{OHO}$  以及鍵長 (O-O distance) 進行分析，這一選擇主要基於其直觀性及其在目前研究文獻中的廣泛應用 [59-62]，使本研究的討論能與既有研究保持一致。圖 3-7 (a-h) 顯示不同含水量下複合凝膠電解質中 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 氢鍵的鍵角與鍵長之整體 Probability density function (PDF) 分布。為進一步探討其結構特性，我們提取各含水量下 PDF 最高峰對應的鍵長與鍵角變化，並將其結果呈現在圖 3-8 (a-h)。根據圖 3-7 (a-h)，我們發現無論是親水性或疏水性的高分子，其整體分佈趨勢並無顯著差異，尤其在高含水量 (50-80%) 的條件下更為明顯。同樣在圖 3-8 (a-d) 的模擬結果，我們可以看見 40% 含水量下，其最大 PDF 之氫鍵角度

以及機率密度都與高含水量相似。而在圖 3-8(e-h)結果中，我們可以明顯看見 40% 含水量下存在最短的氫鍵鍵長，同時機率密度比高含水量還高，顯示所形成之氫鍵大致集中於此鍵長下，具有較高的氫鍵強度。綜上所述，不論高分子材料種類，40% 含水量（高分子主導）下的分佈竟與高含水量（水分子主導）下極為相似，顯示出相近的水分子空間分佈。因此，我們認為可以適度減少水分子，同時最大限度地提高 H<sub>2</sub>O-Poly 的氫鍵數目，防止過多的水分子對複合凝膠電解質的負面影響。

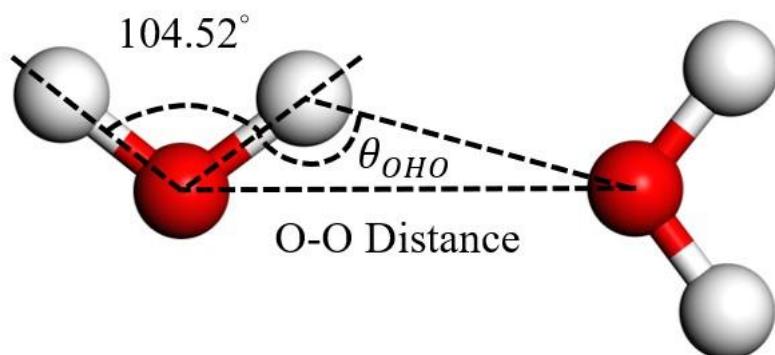


圖 3-6 探討氫鍵機制之分子形貌圖（以水分子作為示意）。

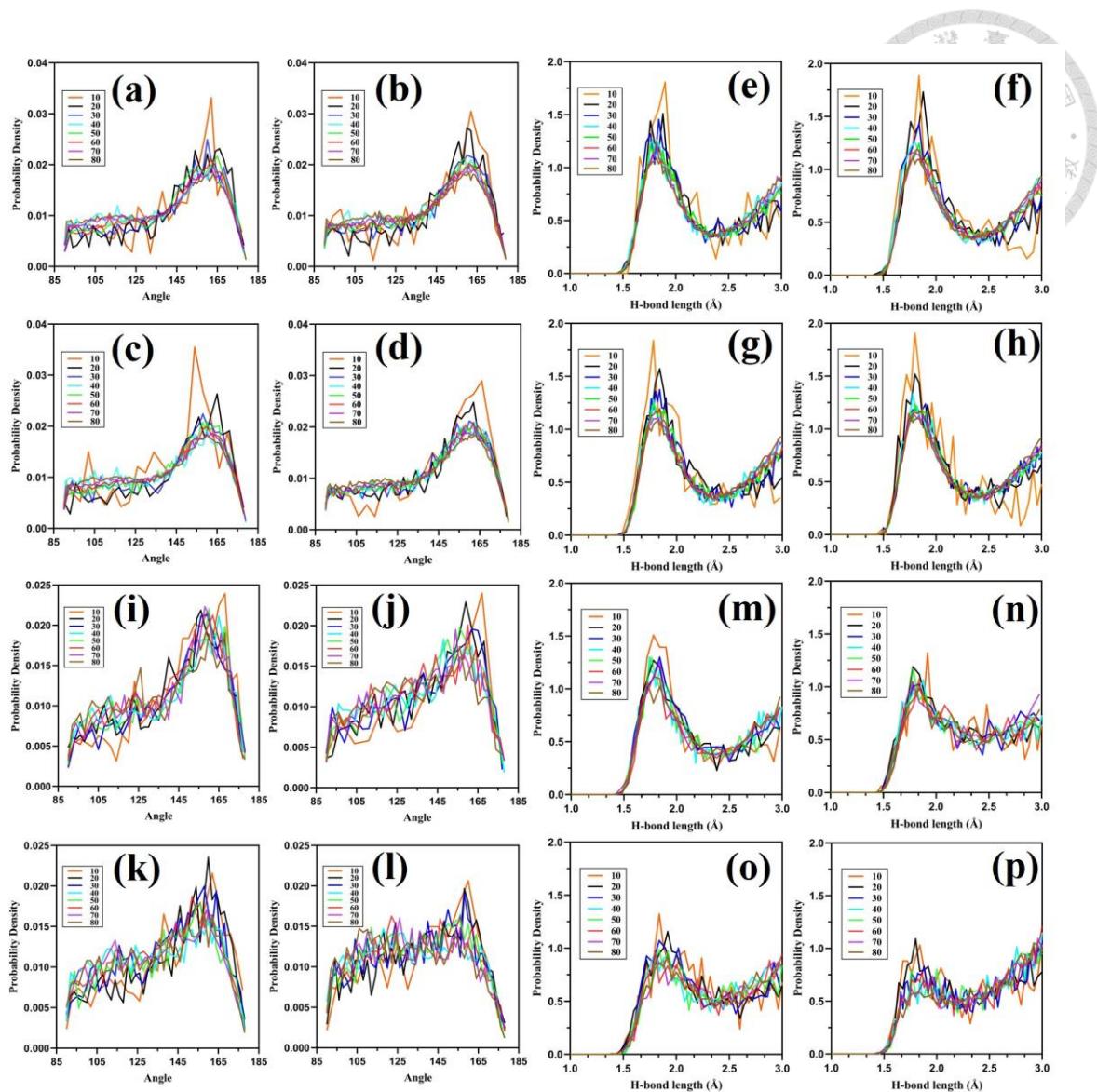
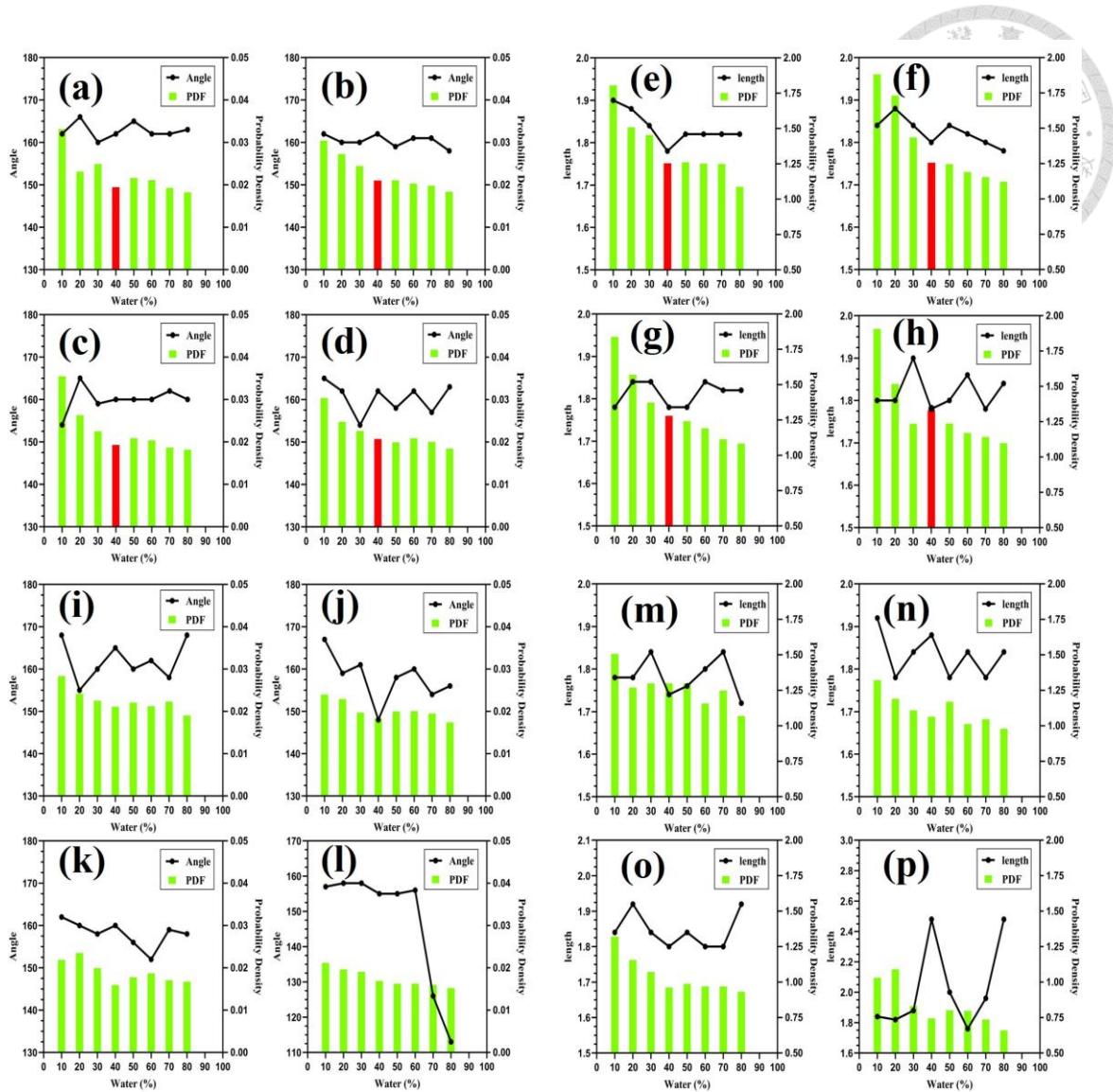


圖 3-7 複合凝膠電解質中氫鍵鍵角與鍵長的 PDF 隨含水量變化之結果: (a-h) 為  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  間的氫鍵作用，(i-p)為  $\text{H}_2\text{O}-\text{Poly}$  間的氫鍵，分別對應 PVA/CEL (a, e, i, m)、PEO/CEL (b, f, j, n)、PAN/CEL (c, g, k, o)及 PVDF/CEL (d, h, l, p)。



**圖 3-8 不同含水量下複合凝膠電解質中氫鍵幾何構型 (PDF 最大峰值處之鍵角與鍵長)之變化:** (a-h)為  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  間氫鍵，(i-p)為  $\text{H}_2\text{O}-\text{Poly}$  間氫鍵，分別對應 PVA/CEL (a, e, i, m)、PEO/CEL (b, f, j, n)、PAN/CEL (c, g, k, o)及 PVDF/CEL (d, h, l, p)。

- **水分子與高分子間 ( $\text{H}_2\text{O}-\text{Poly}$ )之氫鍵形成**

水分子與高分子間氫鍵的分析方式與  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  氢鍵的探討相似，唯一的區別在於圖 3-6 的氫鍵受體在此被替換為高分子或纖維素。首先，圖 3-7(i-l)顯示不同含水量下各複合凝膠電解質之水分子與高分子間的鍵角 PDF 分佈。我們發現其趨勢與  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  的鍵角分佈相似，即 40% 含水量與高含水量 (由水分子主導的系統) 下的分佈較為接近，表明氫鍵數目已趨於飽和。此外，隨著含水量的進一步增加，

鍵角逐漸減小，顯示氫鍵強度下降，這意味著持續引入水分子不僅可能無助於提升材料性能，還會削弱原有的氫鍵穩定性。圖 3-8 (i-l)為不同含水量下 H<sub>2</sub>O-Poly 的最大 PDF 之鍵角變化，我們觀察到 PVA/CEL、PAN/CEL 及 PVDF/CEL 在 40% 含水量下雖未呈現最高的鍵角（氫鍵強度）與機率密度，但仍具相當大的氫鍵角度。而在 PEO/CEL 系統的 40% 含水量下，雖然圖 3-8 (j)顯示該系統的氫鍵角度相較於其他含水量系統較小，但從整體 H<sub>2</sub>O-Poly 鍵角分佈分析可見，圖 3-8 (j)中存在兩個顯著的 PDF 峰值，分別位於 148° 及 162°，且 148° 的機率密度略高，這使得該趨勢未能在圖 3-8 (j)中清晰呈現。這主要歸因於 PEO 鏈段較其他高分子柔軟，需透過整體分佈變化來進行有效分析，並非僅以最大 PDF 之鍵角變化作為判斷依據。由此也進一步說明，PEO/CEL 系統在 40% 含水量下實際呈現與其他系統相似的趨勢，並且具有雙重性質：一方面維持結構穩定性，另一方面賦予局部構形的靈活性。

接著，圖 3-7 (m-p)顯示 H<sub>2</sub>O-Poly 之鍵長 PDF 分佈，我們可以觀察到隨著含水量增加，峰值位置逐漸降低。此外，圖 3-8 (m-p)進一步分析了不同含水量條件下 H<sub>2</sub>O-Poly 最大 PDF 對應的鍵長變化，並在 40% 含水量條件下觀察到一項關鍵現象：無論是 PVA (1.74 Å) 還是 PAN (1.80 Å)，均表現出較短的鍵長且其機率密度與高含水量條件相當甚至超過，顯示氫鍵鍵長主要集中於此範圍，進一步驗證了 40% 含水量對複合凝膠電解質之機械性質的優化作用。而 PEO/CEL 之 H<sub>2</sub>O-Poly 的鍵長與鍵角分析方法與 H<sub>2</sub>O-Poly 角度分析相似，需要與整體 H<sub>2</sub>O-Poly 鍵長進行分析。圖 3-7 (n)顯示，PEO/CEL 系統在 40% 含水量下也呈現出第二個較短的鍵長 (1.74 Å) 的明顯峰值，只不過其機率密度略低於最大峰值，故在圖 3-8 (n)無法觀察到，但仍顯示出與 PVA/CEL 和 PAN/CEL 相似的趨勢，同樣支持 40% 含水量有助於機械性能提升的結論，並再次體現其結構穩定與靈活並存的特性。相較之下，PVDF/CEL 系統由於強烈的疏水作用，導致局部區域水分子濃度的差異，以致氫鍵鍵長變化較為紊亂，難以確立明確的趨勢。

除此之外，在 PEO/CEL 系統中，H<sub>2</sub>O-Poly 的分佈顯示出有趣的現象。在圖 3-8 (j)及圖 3-8 (n)中，50% 含水量條件下，鍵角 (158°) 較 40% 大，鍵長 (1.78 Å) 較 40% 短，表明此時的氫鍵相對較強。綜合這兩點，50% 含水量的 PEO/CEL 系統在鍵角與鍵長方面均顯示出較穩定的能量狀態，暗示其較 40% 含水量時可能具有更穩定的結構。然而，當含水量增加至 60% 時，維持穩定能量變得更加困難。加上氫鍵數



目的分析可發現，在此過程中，同時實現能量穩定與足夠的氫鍵數目變得不可行。因此，在 60% 含水量時，系統開始犧牲氫鍵的穩定性來促進更多氫鍵的形成。這一結果進一步驗證了在結合能分析中，PEO 系統於 50% 含水量時確實處於過渡狀態，即通過降低氫鍵數目來換取氫鍵的穩定性，但隨著水分子進一步增加，這種平衡趨勢無法持續，導致氫鍵重組與結合能的下降。

### 3.1.5 結論

許多研究表明，水分子的存在對複合凝膠電解質的關鍵性能具有顯著影響，包括機械性質、鋰離子遷移率及導電度。然而，水分子的最適含量如何在不同性能之間取得平衡，仍是一個值得深入探討的問題。因此，本研究致力於界定適當的水分子含量，並透過系統分析不同含水量對複合凝膠電解質的 CED、結合能、機械性質及氫鍵形成的影響，以闡明其微觀結構與整體性能之間的關聯性。首先，CED 反映了整體複合凝膠電解質的分子間作用力，而結合能則評估不同高分子與纖維素間的相容性。兩者的模擬結果皆顯示，隨含水量增加，鍵合狀態逐漸轉變。除具有疏水性高分子的 PVDF/CEL 例外，其他系統的最佳含水量皆為 40%。結合能的結果顯示，40% 含水量時，高分子與纖維素間的相容性達到最佳，這與氫鍵的增強作用相符。40% 含水量下，水分子有效促進了氫鍵的形成，從而增強了高分子和纖維素的相容性，進一步提升了系統的穩定性和整體性能。與此同時，機械性質分析亦顯示，在 40% 含水量下，複合凝膠電解質的楊氏模量、拉伸模量、體積模量與剪切模量均達最大值，進一步驗證高分子間相容性對其性能的正向影響。在氫鍵作用力分析中，RDF 結果顯示，不同含水量影響複合凝膠電解質內部網絡分佈，並可根據峰值位置將鍵合狀態區分為由高分子主導 (10-40%) 及由水分子主導 (50-80%) 的系統，與 CED 及結合能的趨勢相符。此外，我們計算了不同含水量下的氫鍵數目，發現 40% 含水量的系統，即使水分子數較少，仍能形成比 60% 含水量更多的 H<sub>2</sub>O-Poly 氢鍵。於此同時，H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 的氫鍵分析亦顯示，40% 含水量的水分子空間分佈與高含水量系統相似，且還具有較短的氫鍵長度，顯示較強的氫鍵強度。綜上所述，40% 含水量的複合凝膠電解質不僅在高分子主導的系統下最大化氫鍵數目，其內部結構亦與高含水量系統相近，並維持高分子與纖維素的良好相容性。另外，40% 含水量下的 H<sub>2</sub>O-Poly 氢鍵鍵長較短，進一步強化整體機械性質。這些發現充



分解釋了 40% 含水量系統具有最佳機械性能的原因。

此外，在 PEO/CEL 系統中，無論是結合能還是 RDF 的結果均顯示，50% 含水量時系統呈現過渡狀態的特徵。透過氫鍵數目的統計與氫鍵機制的分析，我們發現，在 50% 含水量下，系統透過限制氫鍵數目的增加來促進更穩定的氫鍵形成。然而，隨著含水量的進一步提升，該機制已無法維持，系統轉而增加氫鍵數目並降低氫鍵強度，以適應額外引入的水分子，同時避免過度減弱高分子與纖維素間的作用力。另外，在 PVDF/CEL 中的氫鍵形成結果分析，當含水量達 80% 時，無論鍵角或是鍵長，其峰值分佈位置皆為最低，然而該含水量下氫鍵數目的增加幅度卻最大，使得系統在 80% 含水量時展現最佳的機械性能。綜合以上兩個系統的結果可見，氫鍵數目對整體性質的影響顯著，儘管氫鍵的強度與穩定性重要，但氫鍵數目的影響更為顯著。

承上所述，我們已掌握含水量對複合凝膠電解質之關鍵影響因素，並確認複合凝膠電解質的性能並非隨著水分子數量的增加而持續提升。接下來，我們針對各系統在最優機械性質含水量下進行熱穩定性模擬分析，探討溫度變化對複合凝膠電解質原子層面的影響，並期望能夠歸納出具有物理意義的通則，以作為未來調控鋰離子電池操作溫度的參考。

## 3.2 探討溫度對複合凝膠電解質之影響

### 3.2.1 內聚能密度 (Cohesive energy density)

我們已確定各複合凝膠電解質在機械性質表現最佳的最適含水量，接下來則探討其隨溫度變化之行為。隨著溫度升高，高分子鏈段運動加劇，削弱分子間作用力，進而降低系統整體穩定性。從熱力學角度而言，這一現象可歸因於自由能變化與分子間相互作用的調整。較高溫度下，系統吸收額外能量，使分子間距離增加，導致 CED 線性下降。因此，為進一步量化複合凝膠電解質對溫度的依賴性，本研究採用阿瑞尼斯方程 (Arrhenius equation) 進行分析，結果如圖 3-9 所示。由於各複合凝膠電解質的 CED 皆隨溫度升高而降低，因此所計算之活化能皆為負值，其大小順序為 PAN/CEL > PVDF/CEL > PEO/CEL > PVA/CEL。需特別指出的是，鑑於本研究以各系統機械性質最佳之含水量作為溫度分析條件，其中 PVA/CEL、

PEO/CEL 與 PAN/CEL 系統之含水量皆為 40%，唯 PVDF/CEL 系統因其機械性質於高含水量下表現較佳，故採用 80% 含水量。此一含水量設定差異可能導致 PVDF/CEL 系統之活化能與其餘 40% 含水量系統呈現一定程度的偏差。

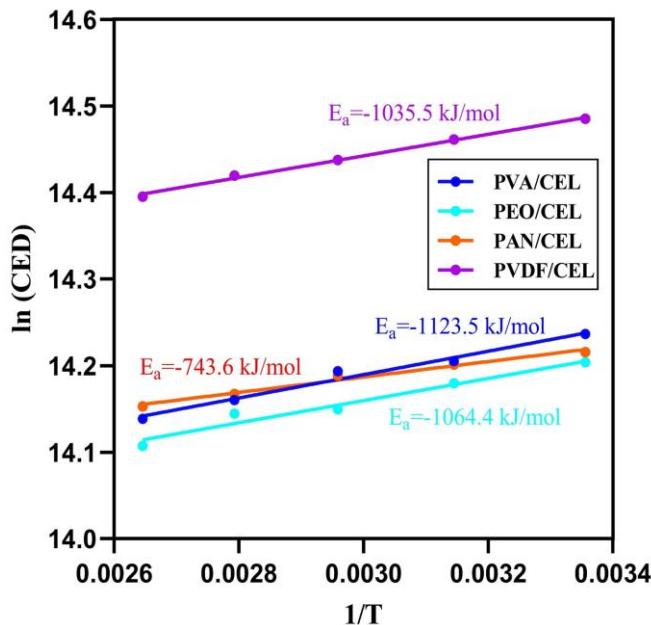


圖 3-9 不同溫度下不同複合凝膠電解質之 CED 阿瑞尼斯分析。

活化能大小反映了材料對溫度變化的敏感程度，PVA/CEL 對溫度變化的敏感性最高，而 PAN/CEL 則表現相對穩定。此差異可歸因於不同高分子與水之間的溶劑化能力，特別是氫鍵作用的強弱。為進一步解釋並驗證此現象，我們將分析其漢森溶解度參數 (Hansen Solubility Parameters, HSP) 期待能夠提供關鍵理論依據。HSP 將分子間作用力細分為三個獨立分量：色散力 ( $\delta_D$ )、極性作用力 ( $\delta_P$ ) 以及氫鍵作用力 ( $\delta_H$ )，以利其更精確地描述材料間的相容性。其中，氫鍵分量  $\delta_H$  反映分子形成氫鍵的能力，涵蓋其作為氫鍵供體與受體的潛勢，數值越高表示分子中含有越多可參與氫鍵的官能基，與極性分子 (如水) 形成穩定作用的機率亦越高。此參數對預測高分子與溶劑間，或複合系統中分子交互作用尤為重要，尤其在涉及水合作用的系統中更具參考價值。根據其它相關文獻數據，各高分子  $\delta_H$  值依序為 PVA ( $18.0 \text{ MPa}^{0.5}$  [63]) > PEO ( $13.1 \text{ MPa}^{0.5}$  [64]) > PVDF ( $10.2 \text{ MPa}^{0.5}$  [63]) > PAN ( $9.1 \text{ MPa}^{0.5}$  [63])。由於 PVA 與 PEO 含有具電子供體性的官能基，容易與水形成氫鍵，導致  $\delta_H$  值較高；相對地，PAN 與 PVDF 官能基具吸電子性，其與水主要透過



偶極-偶極作用力，易與氫鍵作用力競爭，導致 $\delta_H$ 值表現較低。此趨勢與本研究中觀察到的活化能排序呈現相反關係，主因在於氫鍵相較於偶極-偶極作用具有更高的方向性與結構依賴性，使其對溫度變化更加敏感，因而對應的活化能相對較低。此結果進一步驗證不同的溶劑化能力，特別是氫鍵作用力，對複合凝膠電解質熱穩定性具有關鍵影響。

綜合上述分析，各複合凝膠電解質對溫度變化的敏感性，與其分子間氫鍵作用強弱密切相關。具較高 $\delta_H$ 值之高分子，如 PVA 與 PEO，雖能與水形成穩定氫鍵，卻因其高方向性與結構依賴性，使系統對熱擾動更為敏感，導致 CED 活化能較低；反之，PAN 與 PVDF 等 $\delta_H$ 值較低之材料，受溫度影響較小，顯示其熱穩定性相對較佳。此結果說明，分子間氫鍵結構不僅決定溶劑化能力，更是影響複合凝膠電解質熱穩定性的重要因素。未來在材料設計上，應兼顧分子間作用力的強度與其對溫度的響應性，以實現兼具機械與熱穩定性的複合凝膠電解質系統。

### 3.2.2 結合能 (Binding energy)

圖 3-10 顯示不同溫度下各複合凝膠電解質的結合能變化。隨著溫度升高，高分子鏈段的動能增加，導致高分子與纖維素間的結合能理論上應逐漸降低，然而在 338-358 K 區間，結合能並未呈現單調下降的趨勢，而是出現較為明顯的波動，與 CED 的線性趨勢有顯著不同。特別是在 358 K，PVA/CEL、PEO/CEL 及 PVDF/CEL 系統的結合能略有回升，而 PAN/CEL 系統則出現明顯的下降，可能由於存在較大偶極-偶極作用力的氰基，促使在此溫度範圍內可能涉及更複雜的交互作用機制。

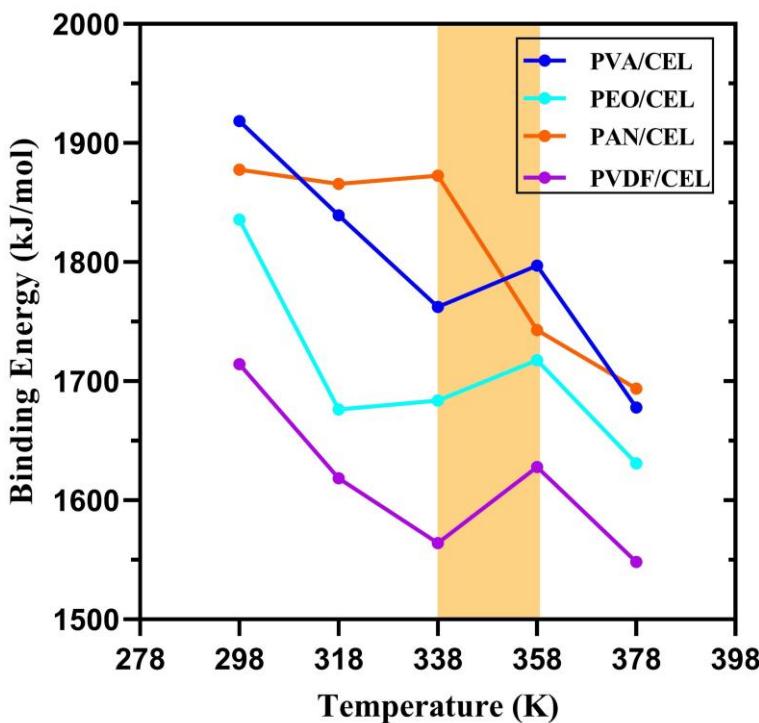


圖 3-10 不同溫度下不同複合凝膠電解質之結合能變化。

這種異常波動可能來自水分子在高溫下的重新分佈與動態調整。在 338-358 K，高溫促使水分子的動能提升，導致氫鍵的重排頻率增加，導致高分子與纖維素間的作用趨於動態化。此時，水分子可能發生兩種主要行為：第一，水分子的運動性提高，使氫鍵形成與斷裂的速率加快，促進氫鍵的重排與動態平衡，從而增強高分子與纖維素間的相互作用，使結合能回升，並使整體能量趨於穩定；第二，水分子的運動加劇也可能導致局部區域的脫水，使原有的穩定氫鍵網路遭到破壞，降低結合能。因此，水分子的作用可能從單純的橋接介質轉變為調節交互作用的動態因子，這或許能夠解釋為何不同高分子系統在此溫度區間內皆呈現結合能的異常變化。此外，此區間內的結合能變化也可能與高分子的結構轉變有關，特別是相變化或鏈段柔順性的變化。在高溫條件下，高分子鏈段的運動性提升，高分子與水的相互作用改變可能導致局部結構變化，影響高分子與纖維素的相容性，使結合能偏離單調下降趨勢。

綜合來看，338-358 K 區間的結合能波動可能歸因於水分子的動態重排、高分子鏈段的結構變化，以及微觀相分離的影響。這些因素共同作用，使得不同高分子與纖維素間的結合能在此溫度範圍內出現不同的變化趨勢，而非呈現簡單的線性



下降行為。

### 3.2.3 機械性質 (Mechanical properties)

圖 3-11 與表 3-3 為各複合凝膠電解質隨溫度之機械性質變化。根據 Yang 和 Qing 等人的研究[65]，高分子的玻璃轉移溫度 (glass transition temperature,  $T_g$ ) 可以透過分子動力學方法測定，並且可以利用預測密度、自由體積、比體積、RDF、非鍵能、扭轉能、均方位移與機械性質等參數進行分析。在本研究中，透過分析各系統的機械性質，我們觀察到 PVA/CEL (338-358 K)、PEO/CEL (338-358 K) 以及 PAN/CEL (358-378 K) 在該溫度範圍內均表現出機械性質的急遽變化，反映其可能經歷了玻璃轉移過程。相較之下，PVDF/CEL 系統在相同溫度範圍內則未呈現明顯的溫度依賴性，顯示其機械性質較為穩定。

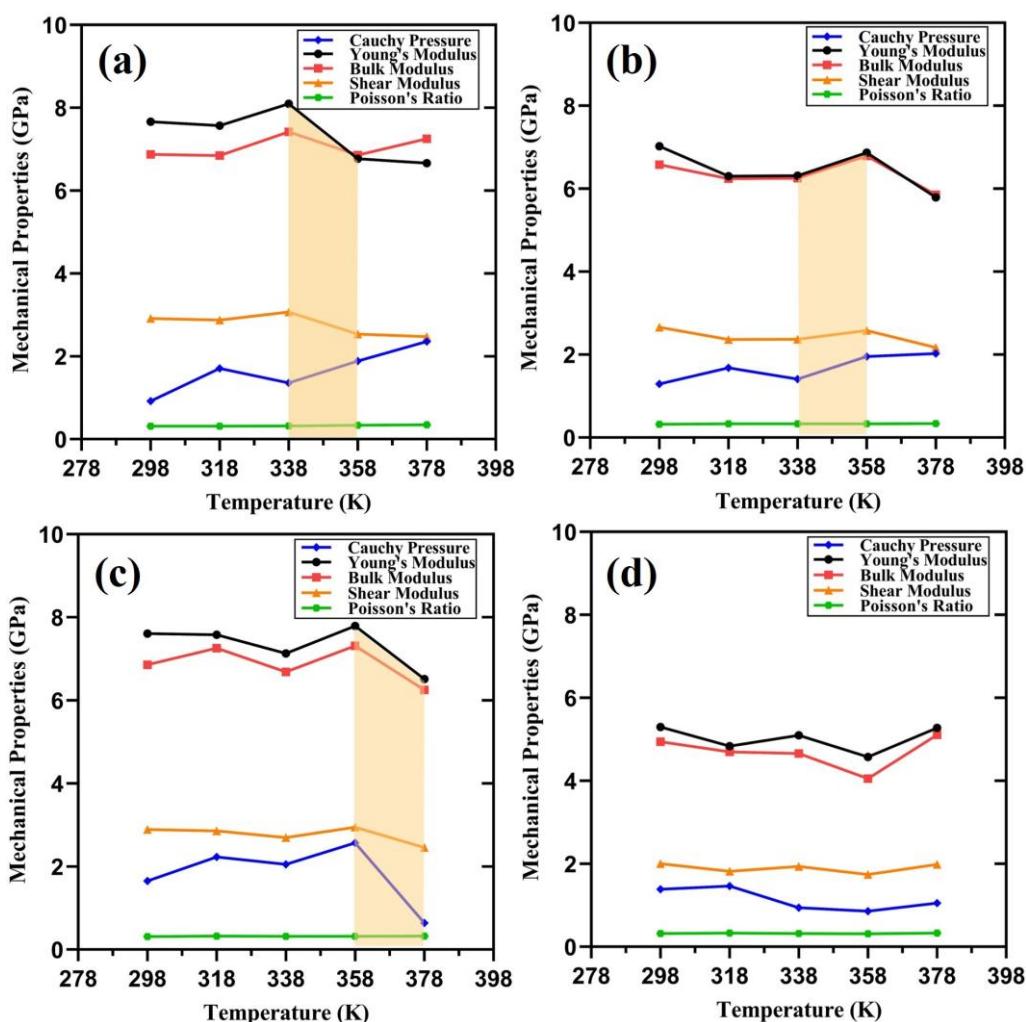


圖 3-11 不同溫度對各個複合凝膠電解質之機械性質變化: (a) PVA/CEL、(b) PEO/CEL、(c) PAN/CEL 和 (d) PVDF/CEL。



表 3-3 不同溫度下複合凝膠電解質之機械性質變化。

Temp. (K)		298	318	338	358	378
<b>PVA/CEL</b>	<b>E</b>	7.66	7.57	8.10	6.77	6.66
	<b>K</b>	6.88	6.85	7.42	6.86	7.25
	<b>G</b>	2.92	2.88	3.07	2.53	2.47
	<b>v</b>	0.31	0.32	0.32	0.34	0.35
	<b>C<sub>12</sub>-C<sub>44</sub></b>	0.92	1.71	1.36	1.89	2.36
<b>PEO/CEL</b>	<b>E</b>	7.02	6.30	6.31	6.87	5.79
	<b>K</b>	6.58	6.24	6.25	6.79	5.86
	<b>G</b>	2.66	2.37	2.37	2.58	2.17
	<b>v</b>	0.32	0.33	0.33	0.33	0.34
	<b>C<sub>12</sub>-C<sub>44</sub></b>	1.29	1.68	1.41	1.95	2.02
<b>PAN/CEL</b>	<b>E</b>	7.61	7.58	7.13	7.79	6.52
	<b>K</b>	6.86	7.26	6.69	7.31	6.25
	<b>G</b>	2.89	2.86	2.70	2.95	2.46
	<b>v</b>	0.32	0.33	0.32	0.32	0.33
	<b>C<sub>12</sub>-C<sub>44</sub></b>	1.66	2.23	2.05	2.57	0.64
<b>PVDF/CEL</b>	<b>E</b>	5.30	4.84	5.10	4.58	5.27
	<b>K</b>	4.94	4.70	4.66	4.06	5.11
	<b>G</b>	2.00	1.82	1.94	1.74	1.99
	<b>v</b>	0.32	0.33	0.32	0.31	0.33
	<b>C<sub>12</sub>-C<sub>44</sub></b>	1.38	1.47	0.94	0.86	1.05

據實驗文獻，純高分子的  $T_g$  分別為 PVA (349 K[66]) 與 PAN (398 K[67])，而 PEO 的熔點則為 338 K[67]。在本研究的複合凝膠電解質體系中，PVA/CEL (338-358 K) 與 PAN/CEL (358-378 K) 範圍內的機械性質顯著變化，表現出與玻璃化轉變相關的特徵。然而，相較於純高分子材料的  $T_g$ ，複合凝膠電解質系統的  $T_g$  略有偏移，這一現象可歸因於水分子的引入對  $T_g$  的顯著影響。其影響機制主要包括以下

幾點：首先，水分子能夠與高分子形成氫鍵，該作用在局部增強了分子間相互作用，但同時削弱了高分子鏈之間原有的氫鍵，使鏈間作用力被稀釋，進而降低材料的整體剛性。其次，水分子作為增塑劑滲入高分子鏈之間，不僅削弱鏈間的凡得瓦力，使鏈段運動更為容易。整體而言，儘管氫鍵的形成可能在局部範圍內抑制鏈段運動，但水分子的綜合作用仍導致  $T_g$  下降，進一步影響複合凝膠電解質的機械性能。

除此之外，PEO/CEL 系統在 338-358 K 溫度範圍內的行為與實驗文獻中純 PEO 的熔點 (338 K) 存在一定的相關性。然而，值得注意的是該系統的機械性質並未如預期般下降，反而呈現上升趨勢，這與純 PEO 熔融後機械性能降低的特徵相異，顯示出複合凝膠電解質系統中可能存在其他影響因素。這一現象與 Guo 等人[68, 69]針對 PEO/CEL 共混物的研究結果相符。Guo 等人發現，無論所使用的溶劑種類為何，該系統皆會經歷固-固相變，且具有由有序相轉變為無序相的特徵。同樣的，Pielichowska 等人[70]的實驗研究也發現相同趨勢，且與我們的模擬條件更為相似。他們不僅使用水作為溶劑，且 PEO 與纖維素的比例 (3:1) 與本研究一致。透過 MTDSC 與 FTIR 分析，他們提出 PEO/CEL 系統的固-固相變化主要受 PEO 與纖維素間豐富的氫鍵作用影響。這可以合理解釋為在我們的模擬結果中，機械性質在 358 K 時出現上升，這與固-固相變行為一致。隨後，機械性質表現出不穩定的波動，這可能是由於系統經歷了由有序相轉變成無序相的固-固轉變，從而導致後續機械性質的不穩定。

### 3.2.4 氢鍵機制 (Hydrogen bond mechanism)

- 徑向分佈函數 (RDF)

圖 3-12 顯示了不同溫度下複合凝膠電解質中水分子與高分子之間的 RDF 變化趨勢。結果顯示，隨著溫度升高，RDF 的峰值位置逐漸下降，此趨勢與相關文獻的研究結果一致。隨著溫度的升高，系統內水分子的布朗運動強度增加，使部分氫鍵被破壞。此外，結合上一節 3.2.3 中  $T_g$  的分析結果，可以觀察到在該玻璃轉化溫度範圍內，RDF 的峰值皆出現明顯下降，表明系統內部分子間相互作用顯著改變，水分子與高分子之間的相互作用減弱，進一步暗示了相變化的發生。唯有 PVA/CEL 系統，其下降的幅度較小，這可能是由於其高度親水且容易形成氫鍵之特性，使得即使高分子鏈段流動性增強，仍能易與水分子形成氫鍵。此結果與我們

關於相變化的推論相互呼應，進一步支持了我們的觀點。接著，對於水分子在 338-358 K 具有足夠動能的推論，也可從 RDF 結果中找到進一步的證據。為排除相變化效應的干擾，我們不考慮 PVA/CEL 與 PEO/CEL，因其在此溫度範圍內會發生相變化。因此，我們將焦點聚焦於 PAN/CEL 與 PVDF/CEL 系統，以單獨探討水分子動能對空間分佈的影響。結果顯示，在 338-358 K 溫度範圍內，PAN/CEL 的峰值位置從 2.71 Å 向後偏移至 2.77 Å，而具有強烈疏水作用材料的 PVDF/CEL 系統也同樣地從 2.81 Å 向後偏移至 2.87 Å。此現象表明，隨著溫度升高，水分子與高分子之間的平均距離增加，同時水分子與高分子之間相遇的機率降低，使得氫鍵的形成變得更加困難。最後，在 PVDF/CEL 系統中，即使水分子滲入高分子內部，其疏水作用仍未顯著減弱，顯示該系統的疏水作用仍主要受熵所支配。這導致 RDF 的變化隨溫度升高並無顯著改變，表明水分子與高分子或纖維素的相遇機率仍然較低，進一步支持疏水作用在整體系統中的主導地位。

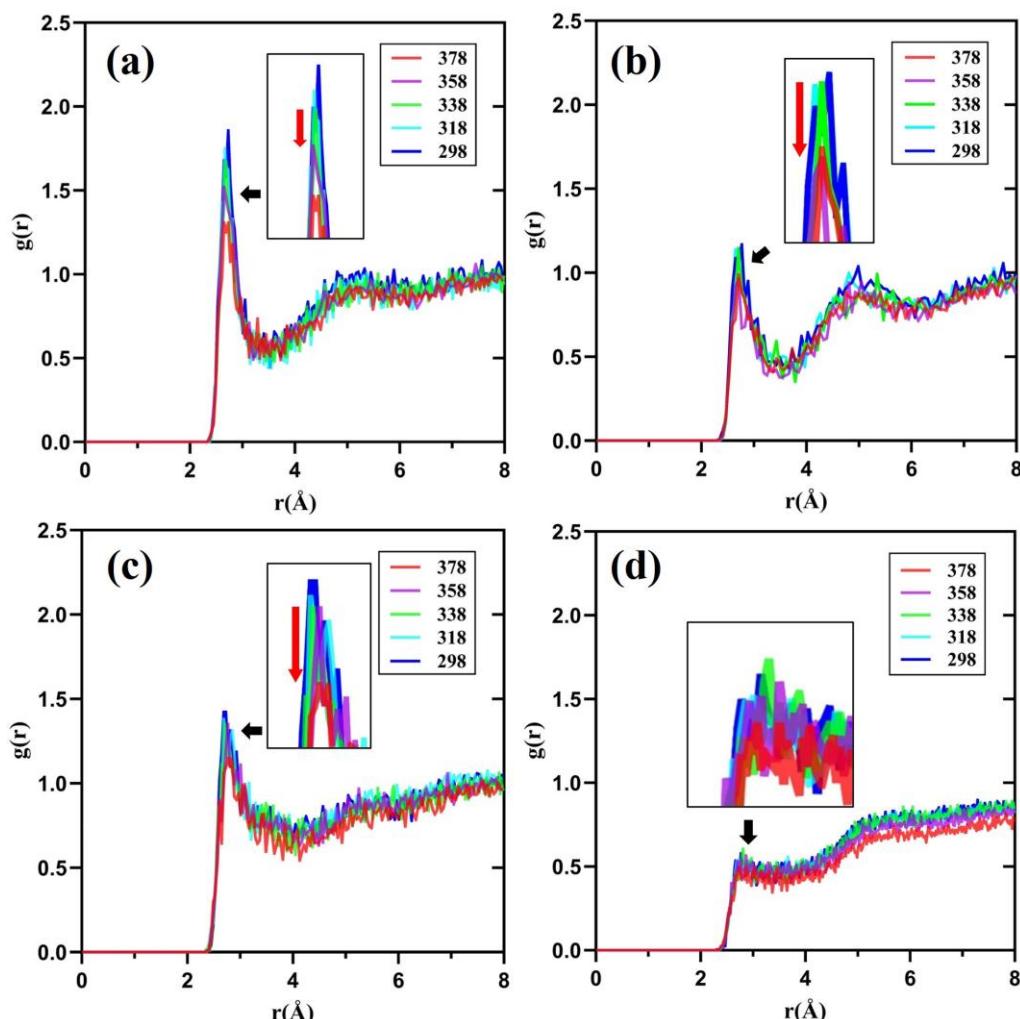




圖 3-12 不同溫度對各複合凝膠電解質之水分子與高分子間之 RDF 變化: (a) PVA/CEL、(b) PEO/CEL、(c) PAN/CEL 和 (d) PVDF/CEL。

- 氢鍵數目

表 3-4 分析了不同複合凝膠電解質在各溫度下氫鍵數目的變化。根據表 3-4 的結果，PVA/CEL、PEO/CEL 及 PAN/CEL 系統在其對應的相變化溫度範圍內， $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  的氫鍵數目顯著增加，而  $\text{H}_2\text{O}-\text{Poly}$  的氫鍵數目則有所下降。這一現象可歸因於在  $T_g$  範圍下，高分子鏈獲得更大的運動自由度，同時水分子具備足夠的動能，使其更易於聚集並形成氫鍵。因此， $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  的氫鍵數量增加，而高分子的流動性則降低了  $\text{H}_2\text{O}-\text{Poly}$  的氫鍵形成。然而，值得注意的是在 PVA/CEL 系統中， $\text{H}_2\text{O}-\text{Poly}$  的氫鍵數目不減反增。這可歸因於 PVA 的高度親水性以及強電子供體能力，儘管在一定程度的流動性下，高分子鏈段仍能穩定地與水分子形成氫鍵，這也驗證了其 RDF 下降幅度較小的觀察結果。此外，在 PVDF/CEL 系統中， $\text{H}_2\text{O}-\text{Poly}$  的氫鍵數目並未隨溫度變化而顯著改變。這一結果與其機械性質的趨勢相呼應，即未顯示出明顯的溫度依賴性，進一步表明該系統具有優異的熱穩定性。

表 3-4 各複合凝膠電解質不同溫度之氫鍵數目變化。

Temp. (K)		298	318	338	358	378
PVA/CEL	$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	411	434	441	455	464
	$\text{H}_2\text{O}-\text{Poly}$	225	212	213	215	207
PEO/CEL	$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	439	461	477	493	499
	$\text{H}_2\text{O}-\text{Poly}$	222	220	217	194	205
PAN/CEL	$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	484	496	518	517	553
	$\text{H}_2\text{O}-\text{Poly}$	216	215	211	210	196
PVDF/CEL	$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	3975	4065	4143	4205	4285
	$\text{H}_2\text{O}-\text{Poly}$	253	253	255	257	267

- 水分子間 ( $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ) 之氫鍵形成

類似於對不同含水量複合凝膠電解質的分析，本研究透過微觀角度探討關鍵氫鍵作用的鍵角與鍵長分佈。圖 3-13 (a-d) 和 圖 3-13 (e-h) 分別顯示不同溫度下對



系統 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 氢鍵的鍵角與鍵長 PDF 分佈結果。整體而言，所有複合凝膠電解質系統中，H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 氢鍵的鍵角與鍵長分佈均隨著溫度升高而逐漸降低。這一趨勢表明，隨著溫度的提升，水分子獲得更高的動能，導致運動加劇，使得氫鍵的幾何構型更加多樣化，鍵角與鍵長分佈範圍擴展，不再局限於特定區域。

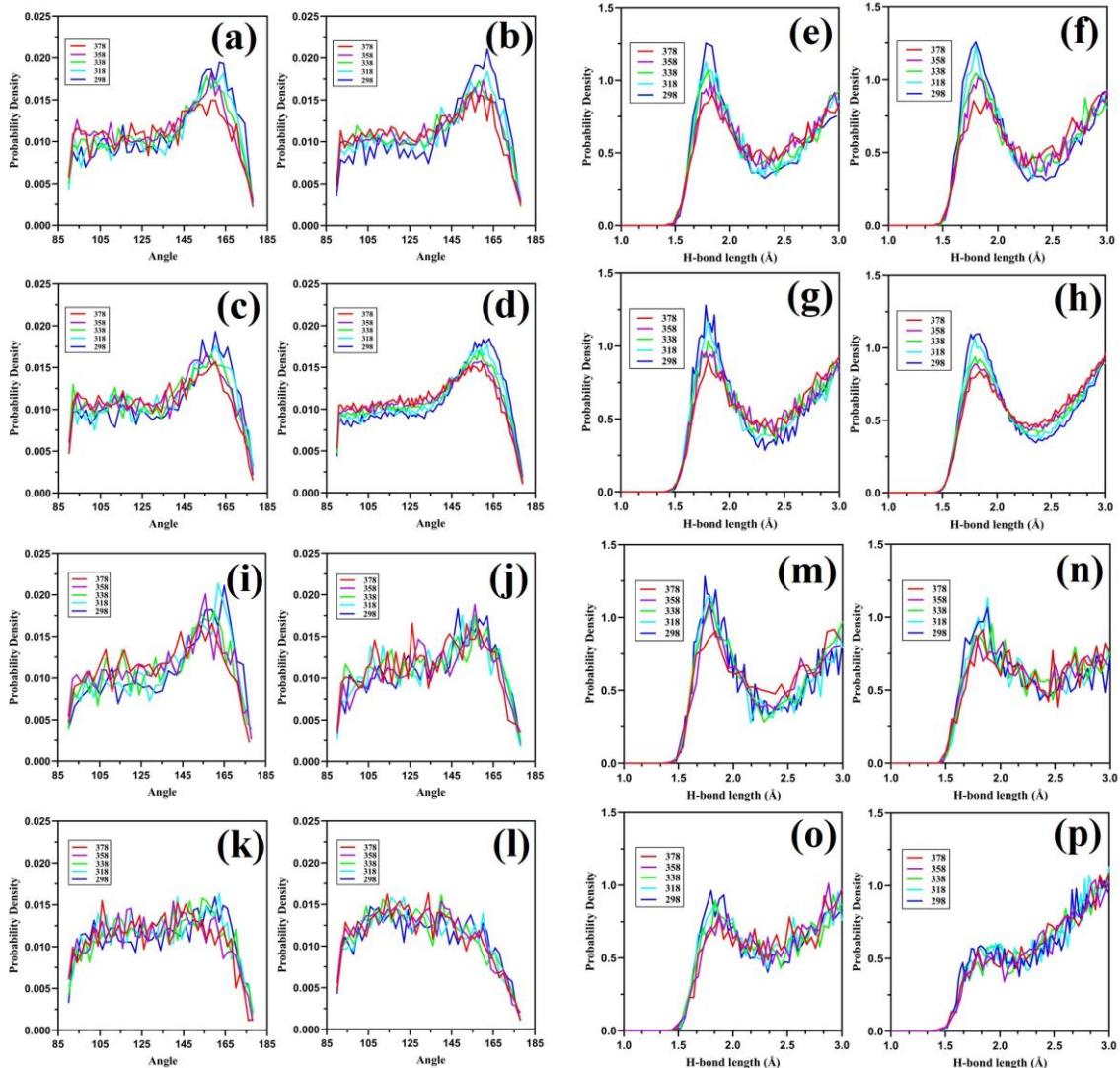


圖 3-13 複合凝膠電解質中氫鍵鍵角與鍵長的 PDF 隨溫度變化之結果：(a-h)為 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 間的氫鍵作用，(i-p)為 H<sub>2</sub>O-Poly 間的氫鍵，分別對應 PVA/CEL (a, e, i, m)、PEO/CEL (b, f, j, n)、PAN/CEL (c, g, k, o) 及 PVDF/CEL (d, h, l, p)。

首先，圖 3-14 (a-d)為不同溫度對 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 之最大 PDF 對應的鍵角變化，用以分析 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 所形成的鍵角分布與特性。在 PVA/CEL、PEO/CEL 及 PVDF/CEL 系統中，當溫度從 298 K 升高至 338 K 時，氫鍵角度顯著下降。然而，當溫度進一步

步升高至 358 K 時，H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 鍵角反而較 338 K 更大，並且保持一定的機率密度，顯示氫鍵相互作用有所增強；相較之下，在 PAN/CEL 系統中，H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 氢鍵角度從 298 K 至 338 K 持續下降，並在 338 K 至 358 K 範圍內持續偏向更小的角度，反映出氫鍵強度的減弱。上述趨勢皆與各系統的結合能的變化一致。具體而言，在 PVA/CEL、PEO/CEL 及 PVDF/CEL 系統中，結合能在 338-358 K 的範圍內顯示出顯著上升的趨勢，這可以歸因於水分子獲得足夠的動能，增強了氫鍵相互作用，從而提升了系統的穩定性和結合能。相對地，PAN/CEL 系統的結合能則呈現下降的趨勢，主要由於 PAN 分子中極性基團氰基 (-C≡N) 的影響。N 原子 (sp 雜化) 電子雲集中在三鍵方向，表現出顯著的偶極-偶極相互作用 (3.7 D[71])，影響周圍水分子的取向與排列。在未引入動能的情況下，這些作用未顯著表現，但當動能加入後，效應變得更加明顯，導致水分子無法以最佳角度形成氫鍵，從而降低結合能。相比之下，雖然 PVDF/CEL 系統也含有極性基團 (-CF<sub>2</sub>-)，但由於其結構對稱，偶極矩分佈較為均勻，對水分子取向的影響較小，因此未顯示出與 PAN/CEL 系統相同的趨勢。然而，單獨分析 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 鍵角對於解釋結合能變化的合理性仍顯不足，因此我們期望進一步探討圖 3-14 (e-h) 不同溫度對 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 之最大 PDF 對應的鍵長變化，以提供更有力的佐證。

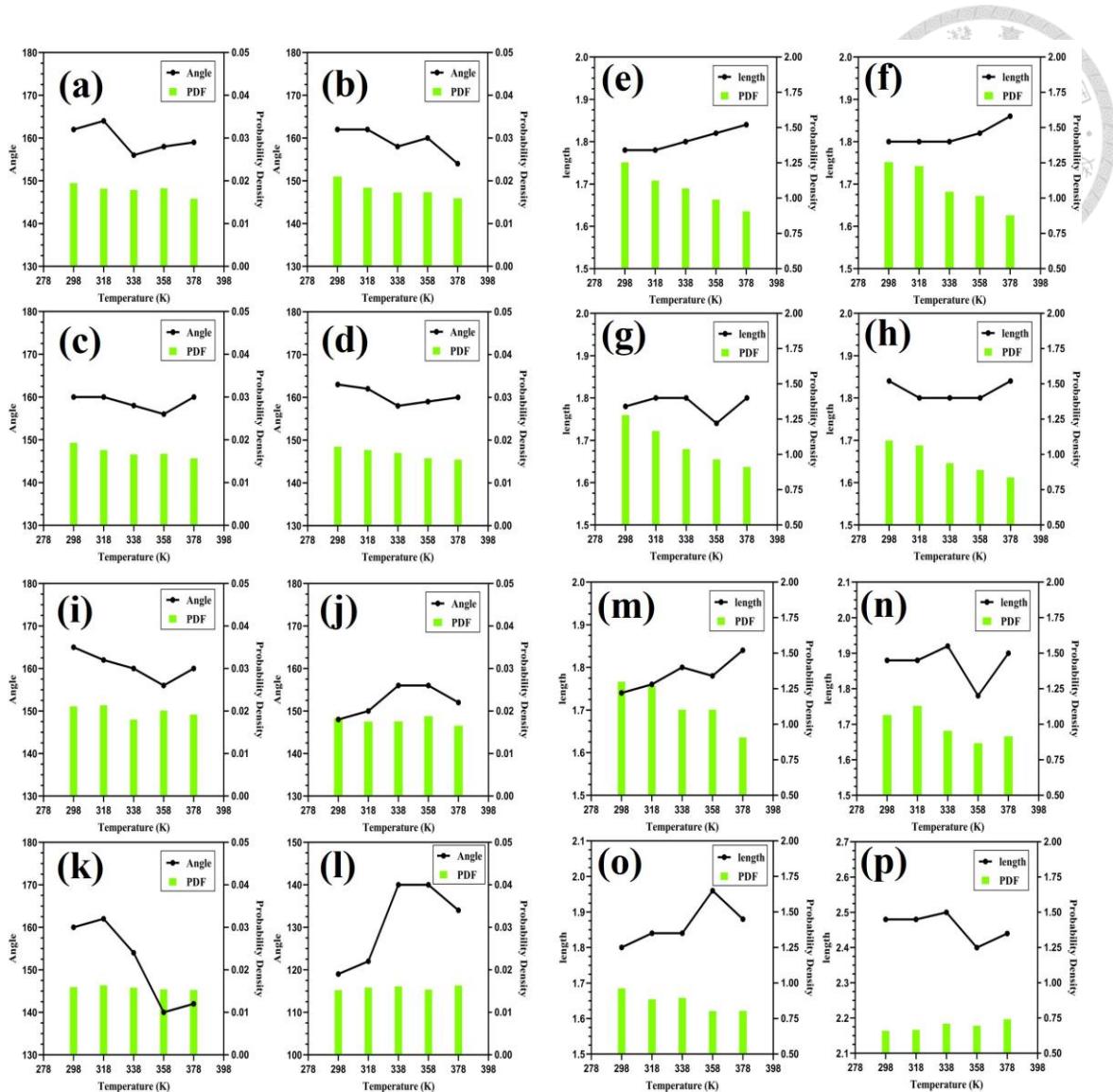


圖 3-14 不同溫度下複合凝膠電解質中氫鍵幾何構型 (PDF 最大峰值處之鍵角與鍵長)之變化: (a-h) 為  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  間氫鍵, (i-p) 為  $\text{H}_2\text{O}-\text{Poly}$  間氫鍵, 分別對應 PVA/CEL (a, e, i, m)、PEO/CEL (b, f, j, n)、PAN/CEL (c, g, k, o) 及 PVDF/CEL (d, h, l, p)。

在圖 3-14(e-h) 中，我們看見不論複合凝膠電解質系統為何， $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  之鍵長機率密度皆隨著溫度的增加隨之降低，意味著氫鍵的幾何構型趨於多樣化。我們可以看見 PVA/CEL、PEO/CEL 和 PVDF/CEL 系統，隨著溫度的升高， $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  鍵長逐漸增加，氫鍵強度逐步減弱，這與我們的預期結果一致。不同的是，在 PAN/CEL 系統中，當溫度從 338-358 K 時， $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  鍵長反而顯示下降趨勢，氫鍵強度意外增強。這一異常現象可歸因於 PAN 中氰基所產生的強偶極-偶極相互作用，該作用



對周圍水分子的取向與排列產生了顯著影響。值得注意的是， $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  鍵長的變化趨勢與結合能的變化呈現相反的走向。綜上所述，在溫度範圍 338-358 K 內，各複合凝膠電解質呈現出一個特殊的趨勢。隨著水分子動能的增加，PVA/CEL、PEO/CEL 與 PVDF/CEL 系統中的  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  鍵長逐漸增長，導致氫鍵強度下降；然而，這些系統的鍵角逐漸增加，進而增強了氫鍵強度，而結合能在此溫度範圍內提升。與此不同的是在 PAN/CEL 系統中，水分子動能增加時， $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  鍵長減小，氫鍵強度增強；但鍵角隨之減少，抑制了氫鍵的作用，同時結合能則呈下降趨勢。儘管各系統呈現不同趨勢，結果均顯示，鍵角的變化對氫鍵強度的影響具有決定性作用，並在影響高分子與纖維素結合能的過程中發揮重要作用。基於此，我們可以得出結論：儘管  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  鍵長的變化會影響氫鍵強度，但鍵角的變化更顯著地影響氫鍵的作用，進而影響高分子與纖維素的結合能。

這一結果與 Scott 等人[72] 的研究結果一致，透過高精度 DFT 模擬研究純水系統中氫鍵的鍵角與鍵長影響，儘管其鍵角 ( $\theta_{HOO}$ ) 定義與本研究不同，仍發現鍵角對氫鍵強度及體系能量的影響遠大於鍵長變化。值得注意的是，即使鍵角定義上存在差異，但無論是本研究還是 Scott 等人的文獻結果，皆發現氫鍵鍵角相較於鍵長對能量 (結合能) 的影響更為顯著。綜合上述文獻與本研究結果，可進一步支持  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  氢鍵鍵角在調控氫鍵強度及高分子與纖維素結合能方面的關鍵作用，強調了其在複合凝膠聚合物電解質微觀結構調控中的重要性。

- 水分子與高分子間 ( $\text{H}_2\text{O-Poly}$ ) 之氫鍵形成

圖 3-13 (i-l) 為不同溫度下各複合凝膠電解質的  $\text{H}_2\text{O-Poly}$  鍵角之 PDF。整體而言，隨著溫度的升高，氫鍵鍵角的峰值位置逐漸降低，這可歸因於動能的增加，從而使鍵角的分佈變得更加多樣化。然而，不同系統的具體變化趨勢存在顯著差異，這一現象可通過圖 3-14 (i-l) 看見其趨勢，該圖展示了不同溫度下複合凝膠電解質中最大 PDF 對應的  $\text{H}_2\text{O-Poly}$  氢鍵鍵角分佈的變化。在 338-358 K 溫度範圍內，PVA/CEL 和 PEO/CEL 系統中， $\text{H}_2\text{O-Poly}$  氢鍵鍵角的最大機率密度增加，且鍵角並未顯著降低，兩者皆為  $156^\circ$ 。這表明在該溫度範圍內，PVA/CEL 與 PEO/CEL 系統中的氫鍵結構相對穩定，且氫鍵角度分佈呈現更加集中的趨勢。相比之下，在 PVDF/CEL 系統中，儘管  $\text{H}_2\text{O-Poly}$  鍵角未顯著降低，但由於 PVDF 疏水性特徵及

動能的增加，最大機率密度逐漸下降，顯示其 H<sub>2</sub>O-Poly 氢鍵角度的分佈變得更加分散，進而對氫鍵的形成與結構穩定性產生了影響。而在該溫度範圍內的 PAN/CEL 系統中，除了 H<sub>2</sub>O-Poly 氢鍵鍵角偏向較小的角度，最大機率密度也逐漸下降，這一現象與其他系統有所不同。這可歸因於氰基 (-C≡N) 的影響，電子雲集中於三鍵方向，並且直線剛性結構限制了其調整方向以形成理想的氫鍵角度。此外，隨著水分子動能的增加，再結合氰基的共同作用，使得氫鍵強度大幅下降，從而顯著影響了系統的結構穩定性。**圖 3-14 (m-p)** 顯示了不同溫度下複合凝膠電解質中最大 PDF 對應的 H<sub>2</sub>O-Poly 氢鍵鍵長分佈變化。結果顯示，在 PVA/CEL、PEO/CEL 及 PVDF/CEL 系統中，當溫度範圍至 338-358 K 時，H<sub>2</sub>O-Poly 鍵長驟降，表明此時的氫鍵強度大幅增加。然而，在 PAN/CEL 系統中，H<sub>2</sub>O-Poly 鍵長於 358 K 時顯著增加，導致氫鍵強度進一步降低，呈現與其他系統相異的趨勢。值得注意的是，相較於 H<sub>2</sub>O-Poly 鍵角在該溫度範圍內的變化，鍵長的變化幅度更為顯著。這可歸因於水分子的運動對氫鍵長度的影響較為直接，使其更容易產生顯著變化；反之，氫鍵角度的變化受到分子間方向性與幾何穩定性的約束，因此變化相對較為溫和。

綜上所述，我們發現 H<sub>2</sub>O-Poly 氢鍵的趨勢與 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 氢鍵的趨勢相反。在 338-358 K 溫度範圍內，PVA/CEL、PEO/CEL 和 PVDF/CEL 系統中，雖然 H<sub>2</sub>O-Poly 氢鍵角度略微降低，顯示氫鍵強度有所減弱，但三者的 H<sub>2</sub>O-Poly 鍵長均顯示縮短趨勢，表明氫鍵強度有所增強，且結合能隨之提升。相較之下，在 PAN/CEL 系統中，H<sub>2</sub>O-Poly 氢鍵角度顯著下降，顯示氫鍵強度明顯減弱，並伴隨 H<sub>2</sub>O-Poly 鍵長顯著增加，進一步削弱了氫鍵強度，同時導致結合能下降。儘管各系統呈現不同的變化趨勢，結果均顯示結合能的變化與 H<sub>2</sub>O-Poly 鍵長的變動密切相關，凸顯了 H<sub>2</sub>O-Poly 鍵長對能量調控的重要性，且其對能量的影響優於鍵角。值得注意的是，即使在具有疏水性的 PVDF/CEL 系統中，H<sub>2</sub>O-Poly 氢鍵仍呈現類似的趨勢，顯示鍵長在能量調控中的主導地位。這一結果突顯了 H<sub>2</sub>O-Poly 調控複合凝膠電解質內部氫鍵結構中的關鍵作用，並揭示了 H<sub>2</sub>O-Poly 的鍵長及鍵角對整體能量調節的關鍵作用。

### 3.2.5 結論

在本研究中，我們基於 3.1 節所模擬的各種複合凝膠電解質，於其最優異機械

性能對應的含水量條件下進一步探討其熱穩定性與其變化趨勢。從能量變化的觀點出發，我們首先分析了不同複合凝膠電解質的 CED 對溫度變化之關係，顯示 CED 隨溫度升高呈線性下降，反映高分子鏈段運動性增加、分子間作用力減弱。此外，藉由阿瑞尼士方程以分析 CED 之活化能，顯示材料對溫度變化的敏感性存在顯著差異，PVA/CEL 與 PEO/CEL 對溫度變化較為敏感，而 PAN/CEL 及 PVDF/CEL 較為穩定，這歸因於官能基對電子供體能力的不同，故造成溶劑化能力的差異。其次，由於氫鍵相比偶極-偶極作用力具有較高的方向性與結構依賴性，因此對溫度變化更為敏感，從而導致 CED 活化能較低。同時，我們也進一步透過現有文獻中有關高分子的漢森溶解度參數中之氫鍵作用分量數據進行驗證，可發現該參數與本研究所得之 CED 活化能趨勢呈現反向關係，進一步支持氫鍵在熱穩定性調控中所扮演之關鍵角色，亦佐證本研究所採用分析方法之準確性與可信度。接著，我們發現結合能的變化趨勢並未如預期地呈線性遞減，暗示可能受到其他因素的影響。這一結果表明，在所模擬的工作溫度範圍內，複合凝膠電解質可能經歷了不同的結構重組或分子相互作用變化。為了進一步驗證這些變化，我們通過機械性能分析與 RDF 來探討內部網絡結構的變化，結果顯示部分複合凝膠電解質確實發生了相變化，這意味著即使複合凝膠電解質回復至室溫，其原始性能仍難以完全保持。此外，根據 RDF 中我們發現，隨著溫度升高，水分子即使被限制在高分子網絡中，其疏水作用仍主要由熵效應主導。接著，進一步分析 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 與 H<sub>2</sub>O-Poly 的氫鍵形成特性，我們觀察到在 338-358 K 的溫度範圍內，水分子獲得足夠的動能以促進運動，從而調節氫鍵的動態平衡，使整體能量趨於穩定。具體而言，這種動態平衡可歸納為兩種氫鍵類型的調節機制：首先，是 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 的氫鍵。研究結果顯示，H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 鍵角變化對能量的影響大於 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 鍵長變化，因此水分子更傾向於形成較大的鍵角，而非縮短鍵長；第二種為 H<sub>2</sub>O-Poly 的氫鍵。結果表明，H<sub>2</sub>O-Poly 鍵長變化對能量的影響更為顯著，相較於 H<sub>2</sub>O-Poly 鍵角變化更具決定性。因此在 PVA/CEL 和 PEO/CEL 系統，將上述兩種類型氫鍵之間的平衡機制，再加上相變化過程所引發的協同效應，進而改變其 CED 與結合能的變化趨勢。相比之下，在具有高度疏水性高分子的 PVDF/CEL 系統中，儘管缺乏相變化所引發的協同效應，氫鍵類型之間的平衡機制依然影響了 CED 與結合能的變化趨勢。這表明氫鍵動態平衡對能量變化至關重要，並且高度疏水性並未對此趨勢產生顯著的變化。最後，在

PAN/CEL 系統中，除了氫鍵之間的平衡，氰基對水分子的影響也進一步改變了該溫度範圍內的能量變化趨勢。



## 肆、與現有文獻數據比較

最後，我們將本研究所預測的相關數據嘗試與現有文獻中的實驗數據進行比較。在本研究模擬流程中，利用分子動力學之靜力學方法來測定機械性質，同時我們透過使用相同參數建立多種初始態，以克服其他模擬文獻[50]中出現的蒲菘比異常值的問題。結果顯示，所得蒲菘比更接近實驗所得之蒲菘比 ( $\nu = 0.33$ )，驗證了優化後的模擬方法在精確性與合理性上的提升。蒲松比是描述材料受拉伸或壓縮時形變的指標，衡量橫向變形與軸向變形的比值，並提供了比較材料在機械行為與彈性應變時性能的基本指標，進而幫助了解材料在外力作用下的整體變形狀態。換句話說，相同應用層面的材料間，其應具備相近的蒲菘比。在我們所模擬的系統中，無論在不同含水量或溫度變化條件下，蒲菘比皆落於 0.27-0.35 之間，顯示較小的誤差範圍，並與實驗文獻[51, 52]有較高的一致性。此外，部分針對鋰枝晶動力學的模擬研究[53, 54]，其蒲菘比設定值甚至與本研究結果相同。這表明，本研究計算得到的機械性質與實際情況高度一致，驗證了我們模擬結果的可靠性與準確性。綜合來看，這些結果不僅反映了我們所得到的蒲松比及機械行為與實際 GPE 系統的一致性，亦強化了對複合凝膠電解質力學特性描述的準確性。

接著，我們將所建立的高分子/CEL 系統之  $T_g$  與  $T_m$  預測結果與實驗文獻進行比較。由於目前缺乏針對高分子與纖維素共混系統的熱性質實驗數據，且為確保條件的一致性，我們選擇純高分子之實驗數據作為對照。根據文獻，PVA 的  $T_g$  與  $T_m$  分別為 356 K[73]與 476 K[73]，PEO 為 209 K[67]與 338 K[67]，PAN 為 398 K[67]與 590 K[67]，PVDF 為 233 K[67]與 444 K[67]，而纖維素的  $T_g$  則為 493 K[74]。相較之下，在 298-398 K 的溫度範圍內，我們預測的結果顯示 PVA/CEL 的  $T_g$  範圍為 338-358 K、PEO/CEL 的  $T_m$  範圍為 338-358 K，及 PAN/CEL 的  $T_g$  範圍為 358-378 K，而 PVDF/CEL 則展現出優異的熱穩定性，與其上述純高分子的實驗數據良好對應。儘管我們的預測結果大致略低於純高分子的實驗數值，但降低的幅度是可接受的。這一變化主要是源於水分子在系統中充當增塑劑的作用，促使高分子在較低的溫度範圍內更具流動性，從而提升離子電導率，並導致  $T_g$  的降低[75]，同時  $T_m$  亦隨之下降[27]。與此同時，在溫度變化條件下的 PEO/CEL 系統中，無論是 Guo 等人使用的不同溶劑[68, 69]，抑或是 Pielichowska 等人研究[70]中與我們模擬設置更



為相近的實驗條件，我們的模擬皆與實驗高度一致，均觀察到固-固相變化。我們透過分析溫度變化對機械性質的影響，除了觀察到 PEO/CEL 系統的固-固相變化外，還間接支持了結構由有序相轉變為無序相的過程，進而驗證了模擬結果與實驗結果的高度吻合。

由於本研究的主要目標是最適化含水量對複合凝膠電解質機械性能的影響，因此我們期望模擬結果能夠與現有實驗文獻進行對比，以驗證其準確性並確保結果的一致性。Santi 等人[76]是透過不同纖維素含量與熱處理條件探討 PVA/CEL 複合材料之性能。然而，由於嚴格控制含水量具有高度挑戰性，而該文獻是透過熱處理方式盡可能調控含水量，因此直接比較該實驗數據中的楊氏模量並不合理。此外，該文獻的實驗變因與本研究存在較大差異，因此我們僅關注未經熱處理的 PVA/CEL 材料。這是因為 PVA 具有高度親水性，而未經熱處理 (Untreated, NT) 的系統未額外調控 PVA/CEL 的含水量，因此在固定 PVA 含量並改變纖維素含量之前提下，其剩餘成分主要為水，從而使其結果更具可比性。表 4-1 列出了該文獻未經熱處理條件下，不同纖維素含量的楊氏模量變化。為了更清晰地比較模擬與該實驗結果，我們將本研究結果中的水含量對應纖維素的重量百分比進行分類，如表 4-2 所示，以確保比較方式的合理性。具體而言，當含水量為 70-80% 時，纖維素重量比範圍為 8.5-12.7%，可近似為 10%；當含水量為 50-60% 時，纖維素重量比範圍為 17.0-21.3%，可視為 20%；而當含水量為 30-40% 時，纖維素重量比範圍為 25.5-29.8%，可視為 30%。這樣的對應方式有助於我們將模擬研究的數據與實驗結果進行比較。本研究也就是模擬結果顯示，當纖維素重量比從 10% 增加到 20% (對應含水量從 70-80% 降至 50-60%) 時，楊氏模量降低；然而，隨著纖維素重量比進一步增加至 30% (對應水含量降至 30-40%)，楊氏模量顯著提升，這一趨勢與實驗結果一致。實驗文獻指出，當纖維素的重量百分比處於 10%-20% 範圍內時，楊氏模量隨纖維素增加而下降，接著再隨纖維素持續增加又顯著上升，此結果與本研究在相同區間內觀察到的趨勢相符。值得注意的是，實驗中若對 PVA/CEL 進行熱處理以調控含水量，則不會出現楊氏模量下降的趨勢，進一步證實水分子對複合凝膠電解質性質的影響與本研究結果一致。

表 4-1 Santi 等人研究不同纖維素含量之 PVA/CEL 楊氏模量(未經熱處理)。

Cellulose (wt%)	Untreated Modulus (MPa)
0	30.18±1.83
10	97.55±12.98
20	94.25±8.13
30	175.84±1.02
40	418.47±24.25
50	1773.00±183.04
55	1647.60±244.10

表 4-2 本研究 PVA/CEL 不同含水量(對應纖維素重量百分比)之楊氏模量。

C <sub>w</sub> (wt%)	Cellulose (wt%)	Cellulose (wt%)	Young's Modulus (GPa)
80	8.5	10	5.85
70	12.7		5.41
60	17.0	20	4.60
50	21.3		5.30
40	25.5	30	7.66
30	29.8		4.68

## 伍、結論



本研究採用分子動力學模擬方法，針對不同含水量與溫度條件，系統性探討常見複合凝膠電解質的結構與性質變化。為提升模擬結果的可靠性，本研究透過建立多個無定形晶胞並取其平均值，近似模擬實際材料行為，並克服過去文獻中小晶胞所導致的機械性質異常問題，諸如蒲菴比數值偏離常理等現象在本研究中未見發生。與既有模擬研究相比，本研究於計算效率、數據精確度、結果再現性與合理性方面均展現更佳表現。此外，我們深入分析了複合凝膠電解質的 CED、結合能、機械性質及氫鍵形成機制，以揭示其原子層級的相互作用行為。模擬所得之機械性質趨勢亦與實驗結果一致，驗證本研究模型的可靠性，並有助於建立未來複合凝膠電解質合理設計之理論依據。

本研究透過多個初始態模擬，探討複合凝膠電解質在不同含水量下的行為。結果顯示，過量水分削弱氫鍵結構，降低結合能與穩定性，並改變內部網絡結構。除高疏水性 PVDF/CEL 外，其餘系統在 40% 含水量下展現最佳機械性質、結合能及 CED。進一步分析發現，40% 含水量下，系統雖仍以高分子主導，但網絡分佈與高含水量條件相似，並且氫鍵數目遠高於 60% 含水量，因此我們可以同時避免過量水分對系統性能的不利影響，進而獲得最佳機械性質。特別的是在 PEO/CEL 系統中，50% 含水量下，雖然氫鍵強度增加，但氫鍵數量有所減少；而在 60% 含水量時，則呈現相反趨勢，意味著氫鍵數量的增加優先於氫鍵強度的增強。相比之下，PVDF/CEL 系統在 80% 含水量下，無論氫鍵類型如何，均顯示最弱的氫鍵強度，但由於氫鍵數量顯著增加，該機械性質表現最佳。綜合來看，形成足夠氫鍵對於複合凝膠電解質性能的提升，比單純增加氫鍵強度更為關鍵。

接續，我們進一步探討各複合凝膠電解質在最佳機械性質的含水量下，隨溫度變化的行為。從能量變化角度分析，隨著高分子鏈段運動性增加，分子間作用力減弱，所有系統的 CED 皆線性下降。因此，我們接續透過阿瑞尼斯方程分析不同複合凝膠電解質的 CED 對溫度變化的依賴性，結果顯示活化能分析表明，PVA/CEL 與 PEO/CEL 對溫度變化較敏感，而 PAN/CEL 與 PVDF/CEL 較穩定，此趨勢與官能基電子供體能力及氫鍵形成能力的差異有關，且與漢森溶解度參數中的氫鍵分量 ( $\delta_H$ ) 呈現反比關係，進一步驗證氫鍵在調節熱穩定性中所扮演的關鍵角色。此



外，結合能並未雖溫度變化呈現單一線性遞減的趨勢，其中 PVA/CEL、PEO/CEL 與 PVDF/CEL 在 338-358K 呈上升的趨勢，僅 PAN/CEL 則顯示出下降現象，表明在這些系統中，還有其他因素影響了複合凝膠電解質的結構重組或分子間相互作用。在機械性質的分析中，除 PVDF/CEL 系統表現出優異的熱穩定性外，其餘系統均出現明顯相變化，且其玻璃轉移溫度及熔化溫度範圍皆與實驗文獻報導的純高分子高度吻合。由此可見，在鋰離子電池的實際運行條件下，若溫度升高至一定程度，即使冷卻回原始溫度，材料性能仍難以完全恢復。另外，隨著溫度上升，系統動能不斷增加，使氫鍵之間的動態平衡趨於顯著。透過氫鍵形成行為的分析，我們發現，在水分子間的氫鍵作用中，鍵角變化對能量影響更為顯著；而在水分子與高分子間的氫鍵作用中，則是鍵長變化對能量影響更為關鍵。由於這兩種趨勢恰好相互補償，無需犧牲任一方的穩定性，因此能夠促成穩定性更佳的複合凝膠電解質。

最後，透過本研究所找出的重要關鍵因素，為後續學者在新材料的設計與開發提供了明確的指引。期望本研究的成果能加速複合凝膠電解質及相關功能材料的發展，促進技術進步，提升其在實際應用中的效能與便利性。

## 陸、未來工作與展望

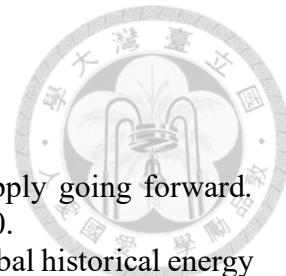


本研究透過分子動力學模擬，成功地系統化解析了含水量與溫度對高分子/纖維素複合凝膠電解質機械性質與微觀氫鍵網絡的影響。研究不僅確立了 40% 含水量作為多數系統的最佳機械性能點，更揭示了氫鍵「數量」比「強度」更關鍵的穩定性原則，以及溫度效應下由鍵角和鍵長分別主導的雙重氫鍵調控機制。這些發現為 GPEs 的合理設計提供了堅實的理論基礎，並由此延伸出數個極具價值的未來研究方向，有望將目前的理解從結構穩定性推向完整的電化學功能性。

首要的擴展方向，是在現有模型中整合完整的電化學系統。本論文的核心在於奠定 GPEs 的機械穩定性基礎，而最直接的下一步便是在已知的最優化結構模型（如 40% 含水量的 PVA/CEL）中引入鋰鹽。這將使研究從單純的結構分析，提升至對電解質核心功能的探討。透過此模型，我們將能直接計算鋰離子導電率、分析離子的溶劑化鞘層結構（Solvation sheath）、以及鋰離子遷移數。這能夠幫助我們深入探討此二者間的協同或權衡關係，是開發兼具高離子導電性與優異機械性質 GPEs 的關鍵。其次，建立理論模擬與精準實驗之間的緊密連結，是將模擬成果轉化為實際應用價值的終極目標。模擬不應止步於解釋現象，更應成為預測與指導材料開發的核心工具。我們強烈建議未來工作可依據模擬預測，進行精準的樣品製備（特別是嚴格控制含水量）與多尺度實驗量測。透過「模擬預測、實驗驗證、模型修正」的閉環研究策略，不僅能強而有力地驗證理論模型的準確性，更能大幅縮短新材料的開發週期，降低研發過程中的試誤成本。

總而言之，本論文所建立的分析框架與理論洞見，為 GPEs 的基礎研究與應用開發鋪平了道路。透過上述整合電化學分析、擴展材料體系以及與實驗緊密結合的未來工作，將有助於提升我們對 GPEs 與其他功能性水凝膠材料之理解，推動兼具高機械性與優異電化學性能之次世代複合凝膠電解質的快速發展與應用落實。

## 柒、參考文獻



1. Siirala, J.J., Speculations on global energy demand and supply going forward. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2014. **5**: p. 96-100.
2. Ahmad, T. and D. Zhang, A critical review of comparative global historical energy consumption and future demand: The story told so far. *Energy Reports*, 2020. **6**: p. 1973-1991.
3. Long, L., S. Wang, M. Xiao, and Y. Meng, Polymer electrolytes for lithium polymer batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016. **4**(26): p. 10038-10069.
4. Tarascon, J.-M. and M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *nature*, 2001. **414**(6861): p. 359-367.
5. Bruce, P.G., B. Scrosati, and J.M. Tarascon, Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008. **47**(16): p. 2930-2946.
6. Dunn, B., H. Kamath, and J.-M. Tarascon, Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science*, 2011. **334**(6058): p. 928-935.
7. Lee, H., M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, and X. Zhang, A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2014. **7**(12): p. 3857-3886.
8. Kim, K.H., Y. Iriyama, K. Yamamoto, S. Kumazaki, T. Asaka, K. Tanabe, C.A. Fisher, T. Hirayama, R. Murugan, and Z. Ogumi, Characterization of the interface between LiCoO<sub>2</sub> and Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> in an all-solid-state rechargeable lithium battery. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(2): p. 764-767.
9. Ong, S.P., Y. Mo, W.D. Richards, L. Miara, H.S. Lee, and G. Ceder, Phase stability, electrochemical stability and ionic conductivity of the Li 10±1 MP 2 X 12 (M= Ge, Si, Sn, Al or P, and X= O, S or Se) family of superionic conductors. *Energy & Environmental Science*, 2013. **6**(1): p. 148-156.
10. Wenzel, S., T. Leichtweiss, D. Krüger, J. Sann, and J. Janek, Interphase formation on lithium solid electrolytes—An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics*, 2015. **278**: p. 98-105.
11. Cheng, X., J. Pan, Y. Zhao, M. Liao, and H. Peng, Gel polymer electrolytes for electrochemical energy storage. *Advanced Energy Materials*, 2018. **8**(7): p. 1702184.
12. Lu, Y., L. Li, Q. Zhang, Z. Niu, and J. Chen, Electrolyte and interface engineering for solid-state sodium batteries. *Joule*, 2018. **2**(9): p. 1747-1770.
13. Ma, C., K. Dai, H. Hou, X. Ji, L. Chen, D.G. Ivey, and W. Wei, High ion-conducting solid-state composite electrolytes with carbon quantum dot nanofillers. *Advanced Science*, 2018. **5**(5): p. 1700996.
14. Liu, W., D. Lin, J. Sun, G. Zhou, and Y. Cui, Improved lithium ionic conductivity in composite polymer electrolytes with oxide-ion conducting nanowires. *ACS nano*, 2016. **10**(12): p. 11407-11413.
15. Croce, F., L. Persi, F. Ronci, and B. Scrosati, Nanocomposite polymer electrolytes and their impact on the lithium battery technology. *Solid State Ionics*, 2000. **135**(1-4): p. 47-52.
16. Wang, P., J. Chai, Z. Zhang, H. Zhang, Y. Ma, G. Xu, H. Du, T. Liu, G. Li, and G. Cui, An intricately designed poly (vinylene carbonate-acrylonitrile) copolymer electrolyte enables 5 V lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019. **7**(10): p. 5295-5304.

17. Liu, Q., J. Tan, Z. Liu, X. Hu, J. Yu, X. Wang, J. Wu, B. Cai, Q. Wang, and Y. Fu, Transference number reinforced-based gel copolymer electrolyte for dendrite-free lithium metal batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022. **14**(23): p. 26612-26621.
18. Liu, L., Z. Li, Q. Xia, Q. Xiao, G. Lei, and X. Zhou, Electrochemical study of P(VDF-HFP)/PMMA blended polymer electrolyte with high-temperature stability for polymer lithium secondary batteries. *Ionics*, 2012. **18**: p. 275-281.
19. Wen, Z., T. Itoh, Y. Ichikawa, M. Kubo, and O. Yamamoto, Blend-based polymer electrolytes of poly (ethylene oxide) and hyperbranched poly [bis (triethylene glycol) benzoate] with terminal acetyl groups. *Solid state ionics*, 2000. **134**(3-4): p. 281-289.
20. Subramania, A., N. Kalyana Sundaram, G. Vijaya Kumar, and T. Vasudevan, New polymer electrolyte based on (PVA-PAN) blend for Li-ion battery applications. *Ionics*, 2006. **12**: p. 175-178.
21. Subramania, A., N.K. Sundaram, and N. Sukumar, Development of PVA based micro-porous polymer electrolyte by a novel preferential polymer dissolution process. *Journal of power sources*, 2005. **141**(1): p. 188-192.
22. Manthiram, A., X. Yu, and S. Wang, Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nature Reviews Materials*, 2017. **2**(4): p. 1-16.
23. Quartarone, E. and P. Mustarelli, Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives. *Chemical Society Reviews*, 2011. **40**(5): p. 2525-2540.
24. Foran, G., D. Mankovsky, N. Verdier, D. Lepage, A. Prebe, D. Ayme-Perrot, and M. Dolle, The impact of absorbed solvent on the performance of solid polymer electrolytes for use in solid-state lithium batteries. *iScience*, 2020. **23**(10): p. 101597.
25. Ohno, S., T. Bernges, J. Buchheim, M. Duchardt, A.-K. Hatz, M.A. Kraft, H. Kwak, A.L. Santhosha, Z. Liu, N. Minafra, F. Tsuji, A. Sakuda, R. Schlem, S. Xiong, Z. Zhang, P. Adelhelm, H. Chen, A. Hayashi, Y.S. Jung, B.V. Lotsch, B. Roling, N.M. Vargas-Barbosa, and W.G. Zeier, How certain are the reported ionic conductivities of thiophosphate-based solid electrolytes? An interlaboratory study. *ACS Energy Letters*, 2020. **5**(3): p. 910-915.
26. Mankovsky, D., D. Lepage, M. Lachal, L. Caradant, D. Ayme-Perrot, and M. Dolle, Water content in solid polymer electrolytes: the lost knowledge. *Chem Commun (Camb)*, 2020. **56**(70): p. 10167-10170.
27. Zhang, X., L. Zhou, Y. Wang, and Q. Zhou, Influence of humidity on the complex structure of PEO-lithium salt polymer electrolyte. *Polymer Science, Series A*, 2018. **60**: p. 50-56.
28. Hohenberg, P. and W. Kohn, Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 1964. **136**(1964): p. B864.
29. Johansson, P., Electronic structure calculations on lithium battery electrolyte salts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007. **9**(12): p. 1493-1498.
30. Unge, M., H. Gudla, C. Zhang, and D. Brandell, Electronic conductivity of polymer electrolytes: electronic charge transport properties of LiTFSI-doped PEO. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020. **22**(15): p. 7680-7684.
31. Marchiori, C.F., R.P. Carvalho, M. Ebadi, D. Brandell, and C.M. Araujo, Understanding the electrochemical stability window of polymer electrolytes in solid-state batteries from atomic-scale modeling: the role of Li-ion salts. *Chemistry of Materials*, 2020. **32**(17): p. 7237-7246.

32. Chen, D., Y. Liu, C. Xia, Y. Han, Q. Sun, X. Wang, W. Chen, X. Jian, W. Lv, and J. Ma, Polybenzimidazole functionalized electrolyte with Li-wetting and self-fluorination functionalities for practical Li metal batteries. *InfoMat*, 2022. **4**(5): p. e12247.
33. Li, Y., L. Zhang, Z. Sun, G. Gao, S. Lu, M. Zhu, Y. Zhang, Z. Jia, C. Xiao, and H. Bu, Hexagonal boron nitride induces anion trapping in a polyethylene oxide based solid polymer electrolyte for lithium dendrite inhibition. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020. **8**(19): p. 9579-9589.
34. Brandell, D., H. Kasemägi, T. Tamm, and A. Aabloo, Molecular dynamics modeling the Li-PolystyreneTFSI/PEO blend. *Solid State Ionics*, 2014. **262**: p. 769-773.
35. Brooks, D.J., B.V. Merinov, W.A. Goddard III, B. Kozinsky, and J. Mailoa, Atomistic description of ionic diffusion in PEO-LiTFSI: Effect of temperature, molecular weight, and ionic concentration. *Macromolecules*, 2018. **51**(21): p. 8987-8995.
36. Mogurampelly, S. and V. Ganesan, Influence of nanoparticle surface chemistry on ion transport in polymer nanocomposite electrolytes. *Solid State Ionics*, 2016. **286**: p. 57-65.
37. Diddens, D. and A. Heuer, Simulation study of the lithium ion transport mechanism in ternary polymer electrolytes: the critical role of the segmental mobility. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014. **118**(4): p. 1113-1125.
38. Wan, J., J. Xie, X. Kong, Z. Liu, K. Liu, F. Shi, A. Pei, H. Chen, W. Chen, and J. Chen, Ultrathin, flexible, solid polymer composite electrolyte enabled with aligned nanoporous host for lithium batteries. *Nature nanotechnology*, 2019. **14**(7): p. 705-711.
39. Ravikumar, B., M. Mynam, and B. Rai, Effect of salt concentration on properties of lithium ion battery electrolytes: a molecular dynamics study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018. **122**(15): p. 8173-8181.
40. Asha, A.S., M. Jamal, S. Gravelle, M.L. Mayes, and C. Shen, Exploring the impact of minor water content on polymer electrolytes with molecular dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2025.
41. Mo, Y., Y. Gao, M. Li, S. Qi, W. Zhang, Y. Su, H. Song, Z. Cui, and L. Du, Fluorinated deep eutectic polymer electrolytes with hydrogen bonds-rich networks: Realizing targeted management of primary solvation sheath migration. *Small*, 2025: p. 2501741.
42. Zhang, S., L. Huang, C. Zhang, Q. Lv, Z. Wu, J. Lai, L. Wang, and C. Li, Non-flammable polymer electrolyte with fast ion conductivity for high-safety Li batteries. *Energy Storage Materials*, 2024. **71**: p. 103581.
43. Sundari, C., P. Fitriani, I. Arcana, and F. Iskandar, Correlation between lithium-ion diffusion and coordination environment in solid polymer electrolytes: a molecular dynamics study. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2024. IOP Publishing.
44. Sun, H., COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998. **102**(38): p. 7338-7364.
45. Chami Khazraji, A. and S. Robert, Self-assembly and intermolecular forces when cellulose and water interact using molecular modeling. *Journal of Nanomaterials*, 2013. **2013**(1): p. 745979.
46. Tosi, M.P., Cohesion of ionic solids in the Born model. *Solid state physics*. Vol.



16. 1964: Elsevier. 1-120.
47. Ewald, P.P., Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. Annalen der physik, 1921. **369**(3): p. 253-287.
48. Andersen, H.C., Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. The Journal of chemical physics, 1980. **72**(4): p. 2384-2393.
49. Guan, Y., M.-H. Chi, W.-F. Sun, Q.-G. Chen, and X.-L. Wei, Molecular dynamics simulations of molecular diffusion equilibrium and breakdown mechanism of oil-impregnated pressboard with water impurity. Polymers, 2018. **10**(11): p. 1274.
50. Offia-Kalu, N.E., S.C. Nwanonenyi, B. Abdulhakeem, N.Y. Dzade, and P.A. Onwalu, Theoretical investigation of electronic, energetic, and mechanical properties of polyvinyl alcohol/cellulose composite hydrogel electrolyte. J Mol Graph Model, 2024. **127**: p. 108667.
51. Greaves, G.N., A.L. Greer, R.S. Lakes, and T. Rouxel, Poisson's ratio and modern materials. Nat Mater, 2011. **10**(11): p. 823-37.
52. Li, C., Z. Hu, and Y. Li, Poisson's ratio in polymer gels near the phase-transition point. Physical Review E, 1993. **48**(1): p. 603.
53. Monroe, C. and J. Newman, The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(2): p. A396.
54. Barai, P., K. Higa, and V. Srinivasan, Lithium dendrite growth mechanisms in polymer electrolytes and prevention strategies. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(31): p. 20493-20505.
55. Shi, L. and Q. Han, Molecular dynamics study of deformation mechanisms of poly (vinyl alcohol) hydrogel. Molecular Simulation, 2018. **44**(17): p. 1363-1370.
56. O'Hagan, D., Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C–F bond. Chemical Society Reviews, 2008. **37**(2): p. 308-319.
57. Gor, G.Y., J. Cannarella, C.Z. Leng, A. Vishnyakov, and C.B. Arnold, Swelling and softening of lithium-ion battery separators in electrolyte solvents. Journal of Power Sources, 2015. **294**: p. 167-172.
58. Tamai, Y., H. Tanaka, and K. Nakanishi, Molecular dynamics study of polymer–water interaction in hydrogels. 1. Hydrogen-bond structure. Macromolecules, 1996. **29**(21): p. 6750-6760.
59. Chen, B., I. Ivanov, M.L. Klein, and M. Parrinello, Hydrogen bonding in water. Phys Rev Lett, 2003. **91**(21): p. 215503.
60. Kumar, R., J.R. Schmidt, and J.L. Skinner, Hydrogen bonding definitions and dynamics in liquid water. J Chem Phys, 2007. **126**(20): p. 204107.
61. Walrafen, G.E., Effects of equilibrium H-bond distance and angle changes on Raman intensities from water. J Chem Phys, 2004. **120**(10): p. 4868-76.
62. Li, Y. Study on the properties of water molecule at different temperatures. in Journal of Physics: Conference Series. 2022. IOP Publishing.
63. Hansen, C.M., Hansen solubility parameters: a user's handbook. 2007: CRC press.
64. Barton, A.F., CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters. 2017: Routledge.
65. Yang, Q., X. Chen, Z. He, F. Lan, and H. Liu, The glass transition temperature measurements of polyethylene: determined by using molecular dynamic method. RSC Advances, 2016. **6**(15): p. 12053-12060.
66. Li, J., J. Du, J. Xu, H.L. Chan, and F. Yan, The influence of gate dielectrics on a high-mobility n-type conjugated polymer in organic thin-film transistors. Applied physics letters, 2012. **100**(3).

67. Zheng, J., W. Li, X. Liu, J. Zhang, X. Feng, and W. Chen, Progress in gel polymer electrolytes for sodium-ion batteries. *Energy & Environmental Materials*, 2022. **6**(4).
68. Guo, Y.-Q. and X.-H.L. Lclc, The miscibility of cellulose-polyethylene glycol blends. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2006. **38**(4): p. 439-447.
69. Guo, Y.-Q. and X.-H. Liang, Phase transition properties of polyethylene glycol-cellulose blends and their miscibility in mixed solvents. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2006. **38**(4): p. 449-459.
70. Pielichowska, K. and K. Pielichowski, Biodegradable PEO/cellulose-based solid-solid phase change materials. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011. **22**(12): p. 1633-1641.
71. Sagawa, N. and T. Shikata, Are all polar molecules hydrophilic? Hydration numbers of nitro compounds and nitriles in aqueous solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. **16**(26): p. 13262-13270.
72. Scott, J. and J. Vanderkooi, A new hydrogen bond angle/distance potential energy surface of the quantum water dimer. *Water*, 2010. **2**: p. 14-28.
73. Sudhamani, S., M. Prasad, and K.U. Sankar, DSC and FTIR studies on gellan and polyvinyl alcohol (PVA) blend films. *Food Hydrocolloids*, 2003. **17**(3): p. 245-250.
74. Szczęśniak, L., A. Rachocki, and J. Tritt-Goc, Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. *Cellulose*, 2008. **15**: p. 445-451.
75. Donoso, J.P., M. Cavalcante, T.J. Bonagamba, O.R. Nascimento, and H. Panepucci, Magnetic resonance study of water absorption in some peo-lithium salt polymer electrolytes. *Electrochimica acta*, 1995. **40**(13-14): p. 2357-2360.
76. Santi, R., A. Cigada, B. Del Curto, and S. Farè, Modulable properties of PVA/cellulose fiber composites. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 2019. **17**(1): p. 2280800019831224.