

壹、緒論

目前發展之電容器有許多種類，其中以電解電容器之單位體積成本最低，且發展最久，產品特性穩定。因此，電容器被廣泛運用在各項民生電子產品，如電腦週邊設備、音響、電視機、、、等。由於電腦等資訊的需求日增，使得交換式電源供應器需求相對增加，此種作為在穩定電壓的產品，需要使用大量的鋁電解電容器，此類電容器需具有超低阻抗值、耐電壓和高級波電流的特性。

目前使用最普遍為鋁液態電解電容器，由於使用電解質為液體，導致其具有使用壽命短、頻率及溫度特性不佳，並且不易小型化等缺點。若將電解質改為固態，則可提高可靠度、改善焊接時的耐熱性、延長使用壽命，同時可達到高頻低阻抗等特性。而在眾多的固態電解電容器的電解質材料中，導電性高分子具有高導電度與熱穩定性佳等特性，因此適合作為固態電容器之電解質。

一般來說，導電性高分子可由電化學法及化學法製備，但在電化學法中，因其產物受到電極的大小影響而有尺寸上的限制，造成不易大量製備，並在製備時所需的花費較為昂貴。因此我們考慮以化學聚合中的乳化聚合合成顆粒較小且均勻的導電性高分子，塗佈在鋁箔上，而製備固態電解電容器。

本論文以乳化聚合法合成導電性高分子 polypyrrole，並藉由添加

入不同的黏著劑，使導電性高分子黏著於介電層(Al_2O_3)上，而製備成 Ppy/ Al_2O_3 /Al 作為固態電解電容器。比較加入不同黏著劑之電容器電學性質，並觀察添加不同比例的黏著劑及固態電解質對電容器的影響。最後討論腐蝕氧化層及導電性高分子中所含離子是否對電容器有所影響。

貳、文獻回顧

2-1、電容器

2-1-1、電容器之基本構造與原理[1]

電容器是應用於類比、數位、電力等廣泛用途的電子零件，具有濾波、直流充放電、振盪、分壓等用途。而所謂的電容器是指在兩片導體電極板中間插入介電材料作為絕緣體所組成。簡單的說，電容工作模式是在真空中隔著一定的間隔 d ，放置面積 S 的電極板 A、B，當施加電壓 V 後即可在電極間儲存電荷 Q ， $Q=CV$ ，所以施加相同的電壓時，儲能大小的關鍵就由電容來決定，即可構成電容器(圖 2-1)。在充電時，電容器之兩端子間通以直流電壓時，兩極間之電壓達到施加電壓以前，電流會短時間入電容器內，一端電極會有正電，另一端之電極會有負電積存著，而造成極化現象。而放電時，即在電容器兩端構成回路，而使電極上正、負的自由電荷經由外回路而中和。電容器的介電物質多採極性化合物，因其極性作用較強，在同強度的電場中能產生較多的極化電荷，而達到小體積、大容量的目的。

電容器具有(1)能在短時間內作靜電能與動電能之轉換；(2)儲能少，但授受電能的功率大，充放電的時間短、效率高；(3)容抗與頻率成反比的特色，足以扮演濾波、儲能、諧振、timing 等諸多角色[1]。

在不考慮外加電壓的條件下，想要有效增加電容器之電容量，可

考慮三個方式：(1)增加兩極間相對面積，使正電與負電相吸引之場所增大；(2)減少兩電極間之距離，即儘量減少絕緣體之厚度。兩電極越近，正負電相吸引之力量就越強，電量就越容易積存；(3)慎選絕緣體材料。真空雖可當做絕緣體來考慮，然而空無一物也會使兩電極間之負電相吸引力量顯得很微弱。而使用固體或液體之絕緣體，比利用真空狀態反而能在兩電極間獲得較大的電容量，這是由於絕緣體加上電壓時，其內部因電場發生變化，使外加電場之正負與相對應之電荷都會感應在絕緣體表面，受感應作用感應出來之電荷在內部連結力極強，且正負相反電極之電荷不會發生中和作用，只會相互吸引在一起。

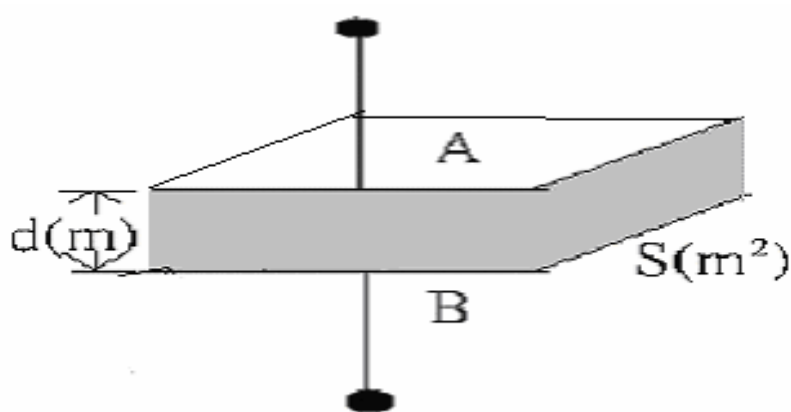


圖 2-1、簡易電容器[1]

由於在絕緣層加上電壓時兩電極間會獲得強大的吸引力量，而這一種強大的吸引力則來自絕緣物質內部的極化作用(Polarization)，因為絕緣物質雖然不導電但在其分子內部有等量的負電及正電，當無電

場存在時呈現雜亂無章的排列形成平衡的狀態。但當絕緣體被施加一電場時，極片上的電荷吸引了這些正負電，而造成有規則的同一方向排列，於是極片上的電荷作用經由這些排列整齊的電子而到達對方，使得絕緣物質在此變為靜電荷的媒介體。

極化現象(圖 2-2)又分為四類[2]：

(1) 電子極化(electron polarization)：介質在電場下使正負電荷中

心偏向一邊，即為電子極化，這是所有材料均會發生的現象。

此種極化的鬆弛時間極快，所以此種極化可以在很高頻率的電場產生。

(2) 離子極化(ionic polarization)：排列整齊的離子結構，由於受電

場的影響，造成陰陽離子相對偏移，以致於離子結構產生改

變，和電子極化一樣，離子極化也是被誘導出來的，其鬆弛時間也相當快。

(3) 順向極化(orientational polarization)：材料內含有永久偶極矩

時，如分子或錯離子中常有不平衡電荷分佈存在，當外加一

電場作用時，這些偶極矩會有順著電場的方向排列的傾向，

稱為順向極化，此種極化的鬆弛時間較前兩者來的長，是靠分子的運動來完成的。

(4) 缺陷極化(defect polarization)：由於結構的缺陷或含有雜質，

使其在電場影響下，造成電子或離子的移動，進而堆積形成偶極矩，稱為缺陷極化。非均相系統中的界面即會發生此極化現象。

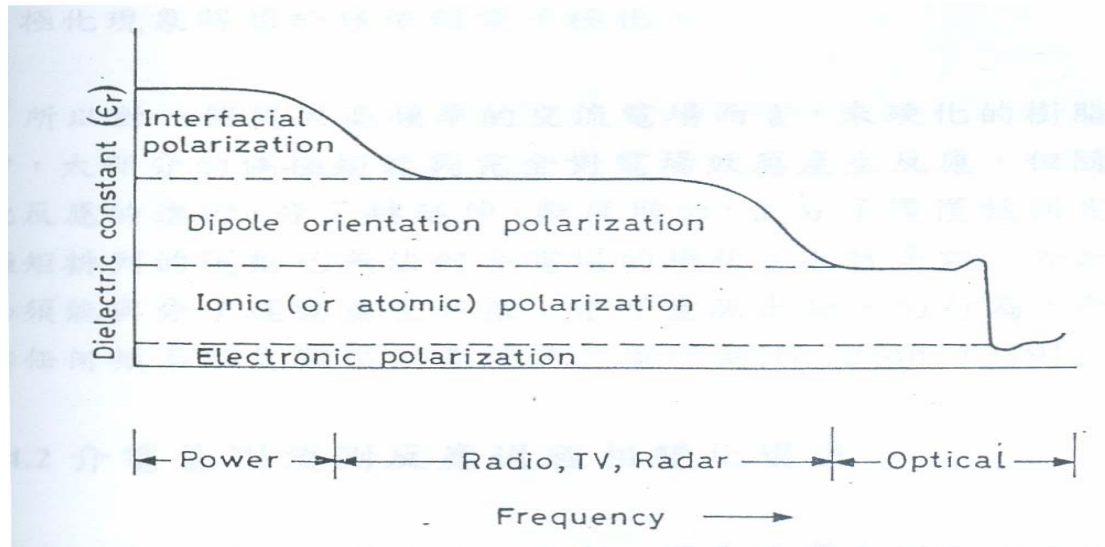


圖 2-2、極化現象與頻率之關係[2]

因此，增加兩電極之相對面積，減少絕緣體厚度及選用介電常數較高之材料來做兩電極間之絕緣體，即可增加電容器之電容量。其相互間之關係可以下式表示：

$$\text{電容器之電容量} \propto \frac{\text{電極相向面積} \times \text{介電常數}}{\text{電極間距離}} \quad (2-1)$$

然而介電物質不一定都具有優良的絕緣性質，但使用在電容器上之介電物質一定要選用絕緣性佳的材料，且介電常數要高。

2-1-2、電容器發展現況與種類

在市場上的電容器依介質材料可簡單分為極性與非極性(若絕緣

層由陽極電解所生的氧化層稱極性)兩大類如圖 2-3 所示，並於表 2-1 介紹常見的幾種電容器類型之介電材料、電極材料以及其介電率。而極性電容器一般其電容量高，適宜儲能；非極性電容器則以塑膠、陶瓷電容器為代表，在諧振、濾波等電路中擔綱。因應高頻電力電子電路的技術演進，產品輕、薄、短、小發展潮，高能量密度、高頻化極性電容器的進步尤其可觀。此外，金屬化的塑膠膜以及無感性電容器的應用也相當普及。

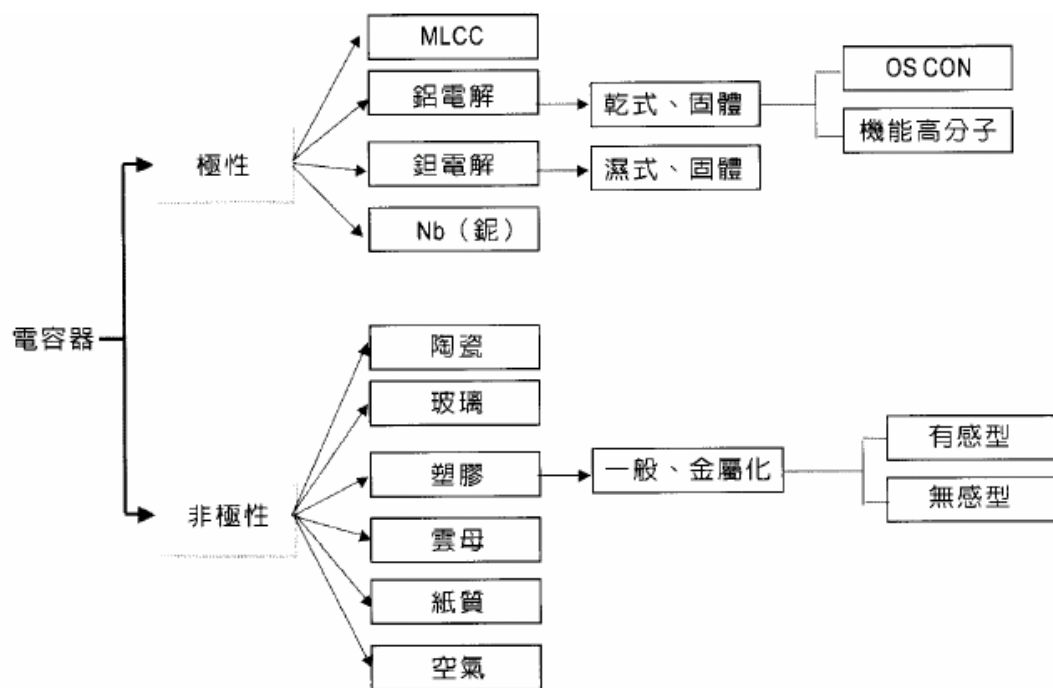


圖 2-3、電容器之分類[1]

表 2-1、電容器的組成材質與介電率[1]

種類	介電質的主要材料	電極材料	介電率
鋁固體電解電容器	鋁氧化膜	鋁固體電解質	7-10
鋁乾式電解電容器		鋁液體電解質	
鉭固體電解電容器	鉭氧化膜	鉭固體電解質	85-170
鉭濕式電解電容器		鉭液體電解質	
塑膠膜電容器	塑膠膜	金箔	1.9-3.1
陶瓷電容器 (種類 I)	陶瓷 (溫度校正)	塗敷金屬膜	15-100
陶瓷電容器 (種類 II)	陶瓷 (高介電率)		300-3000
陶瓷電容器 (種類 III)	陶瓷 (半導體)		3500-15000
玻璃電容器	玻璃	塗敷金屬膜	5-16
雲母電容器	雲母	塗敷金屬膜、金箔	5-7
紙質電容器	紙、紙質	金箔	2.0-2.6

若是以成分組成來區分的話，又可分為四個基本類型[3、4]:

- (1) 非電解電容器：此電容器之構造最簡單，其第一、二電極由金屬所構成，絕緣體則有陶瓷、玻璃、雲母...等。且依絕緣物性質之不同而彼此各具特徵。而這種電容器的重要特性幾乎完全取決於絕緣層的種類。
- (2) 電雙層電容器：電雙層電容器主要是由電極與電解質接觸面形成的雙層電荷作為主要的儲電機制。但受限於電極材料與電解質之特性，其耐高電壓的特性並不理想。同時串聯的電阻極大，不能在交流電系統中作為電容器。電雙層電容器也可利用活性電極材料表面的電荷轉移來儲存電荷，不同於利用靜電力儲存電荷，稱電化學雙層電容

(Electrochemical Double Layer Capacitor)。

- (3) 有機半導體電容器 (organic semiconductor, OS-CON Capacitor)：在電容器中所使用之固體大部份都屬於電流能夠順利流通之導體及幾乎不能流通之絕緣體兩大類，然而在材料中有一部分稱之為半導體，此材料的導電特性介於導體於絕緣體之間。半導體材料主要有矽、鍺及金屬之氧化氧 . . . 等。在 1982 年發展出 TCNQ(7,7,8,8-tetracyano-1,4-quinodimethane)鋁質電容器，所使用之 TCNQ 即為有機半導體，稱為有機半導體電容器。
- (4) 電解電容器：陽極主要是由鋁或鈹之類容易生成耐電壓性氧化膜的閥金屬(valve metal)構成，絕緣體利用陽極表面藉電解生成氧化膜，而陰極則使用電解質、半導體或金屬膜等為其特徵之電容器。電容器之特性常隨著第二電極所使用材質不同而不同，使用液態電解質所組成之電解電容器，稱普通電解電容器(normal electrolytic capacitor)。若使用具有半導體特性之金屬氧化物與有機物，或是導電性高分子作為陰極材質所組成之電解電容器，一般稱為固態電解電容器

2-1-3、固態電解質之發展

在固態電解電容器發展初期(約 1970-1980 年)，主要是將二氧化錳當作電解質使用，由於二氧化錳為一不溶解的固體粉末無法直接使用。因此借由硝酸來含浸，經反覆加熱後使二氧化錳分解沉積於氧化膜上，能改善電容器較難在高頻下使用的缺點。而 1982 年後 SANYO[5] 發表使用有機半導體為電解質的固體 OS-CON 電容，主要是將 TCNQ 錯合鹽取代二氧化錳。此電容的內部填充有機半導體，使電容器具有熱穩定性佳、高電容及高頻下壽命長等特性。

1991 年，Kudoh 等人[6]利用熱裂解 $MnNO_3$ ，將 MnO_2 沉積在 Al_2O_3 為預鍍層並摻雜陰離子 TIPNI(tri-*i*-propylnaphthalenesulfonate)，再以定電位法將 pyrrole 聚合至 MnO_2 ，其結果與未摻雜比較，可提高電解電容器之熱穩定性與壽命。

1993 年 Kring 等人[7]利用化學聚合方法將 Polypyrrole 沉積在化成鋁箔之 Al_2O_3 氧化層表面為預鍍層，再利用電化學聚合 Polypyrrole 至預鍍層 Polypyrrole 表面上，其電容特性與以 MnO_2 為電解質之電容器比較，在高溫下有較好的性質，且溫度穩定性較佳。隔年[8]，則利用 ion-beam 放射法沉積 TCNQ 在多孔性的氧化鋁上，這可使電容量提高至 $2\mu F/cm^2$ 並使導電度增加至 $5S/cm^2$ 。

1999 年 Kudoh 及 Akami[9]等人在鋁電解電容器中使用二氧化錳並用 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)為固態電解質。在高頻時具有高導電度及電容量，並且經過長時間後仍有良好的穩定性。

同年 Atsushi 等人[10]，在高溫苯胺單體及質子酸鹽溶液中含浸多孔性金屬(鋁箔)，取出後在常溫下陰乾，再利用氧化劑溶液進行氧化聚合，而得到均勻之聚苯胺沉積在多孔性金屬表面，而製成電容器。此電容器具有較高的導電性且阻抗較低。

2002 年陳佩君學姐[11]利用電化學的方法，於含界面活性劑 DBSA 之溶液中製備 Ppy/Al₂O₃/Al 電解電容器。在實驗中發現，以 0.1M DBSA 與 0.1M pyrrole 單體於電流密度 0.6mA cm⁻² 下聚合，可得到厚度 10μm 的 polypyrrole。若先將鋁箔於 0.1M NaOH 浸泡，然後於相同的條件聚合，可得到電容量 522.9nF/cm² 及電阻 8.15(Ω)。在文獻中也提到，以電蝕刻方式可增加電極有效面積及電容器之電容量。

2004 年黃志偉[4]利用不同的電化學蝕刻條件，如：蝕刻電流密度、蝕刻溫度及添加不同種類的酸，對鋁箔進行電蝕，並加入十二烷基苯磺酸來製備 Ppy/Al₂O₃/Al 電解電容器。其結果發現，在蝕刻過程中，以固定通電量(3C)以 200mA/cm² 進行蝕刻而製備的電容器，電容量為 654nF/cm²、介電損耗為 10.6%，但其漏電流太大。而以鋁合金

粉進行擠壓，並於高純氮下進行燒結所製成的電容器，電容量可達
8789nF/cm²、電阻為 4.14 歐姆。

2-2、電容器之參數

2-2-1 電容器之電容量及介電係數

在一真空平行板電容器上加上一直流電壓 V ，在兩個極板上將產生一定量的電荷 Q_0 ，此電容量為 $C_0=Q_0/V$ 。若將材料放入充滿電介質的平行板間，使感應的電荷增加為 Q ， $Q=CV$ 。一般在工業上電容量的表示則異於此，通常以等值串聯淨電容(equivalent series capacity)表示 $C=\epsilon A/d$ ，其中 ϵ 為此材料的介電係數， A 為電極相向面積， d 為電極間距離。而電極相向面積，是指電極單側面積，但若為多層重疊的方式則需將正反兩面面積相加，因皆具有蓄電能力。電極間距離為絕緣層之厚度。 ϵ 可視為電容器儲存電能能力的大小。在真空下介電係數為 1，一般絕緣體都隨著種類之不同而有不同的介電係數，鋁氧化膜介電係數為 7~10。

2-2-2 電容器之介電損耗[12]

電容器在交流電場中，由於消耗一部分電能，使介質本身發熱，這就是介電損耗 ϵ'' 。通常由二種原因所造成：(1)電容器中含有能導電的電子，它在外加電場下產生電導電流，消耗掉一部分電能轉為熱能，稱電導損耗；(2)電容器在交流電場下的極化過程中，與電場發生能量交換，順向極化過程是一種鬆弛過程，電場使偶極子轉向時，

一部分電能損耗於克服內黏滯阻力上，轉化為熱量而發生鬆弛損耗。一般而言影響介電損耗的因素有：分子結構的影響、頻率、溫度、電壓及雜質的影響。

在交流電場系統中，由於極化鬆弛的影響，使得交流電場的動態介電係數和靜態介電係數不同，因此介質內的電位移與電場強度的相位不同。將電介質放入電容器中，則引起通過電容器的交變電流的相位差比起電壓超前不及 $\pi/2$ (相位差 $\psi < \pi/2$)，這表示電介質中有能量的損耗。為描述電介質損耗，引入複數介電常數 ϵ^*

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2-2)$$

其中 ϵ' 為介電係數， ϵ'' 為介電損耗

介電係數與偶極化難易程度有關，可藉著測量偶極的排列程度而得到；而介電損耗則與能量有關，可測量排列偶極與離子時所須之能量。因此，材料的分子運動情形，可藉由電場下偶極矩排列相關的參數來顯示出。如介電損耗角正切 $\tan\delta$ (dielectric loss tangent) 其定義為每周期內介質損耗的能量與介質儲存的能量之比值：

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2-3)$$

又稱為損耗因素或介電損耗因子， $\tan\delta$ 、 ϵ' 及 ϵ'' 都是頻率的函數。而對一優良的電容器而言，其 $\tan\delta$ 值越小代表越不易發熱，越不易被破壞。

2-2-3、電解電容器之等效電路-電容器之阻抗(impedance)

在理想電容器是沒有能量損失，然而外加電壓於實際電容器上使用時，內部溫度會稍微上升。電解電容器都有方向性，因此，一般皆於施加直流電壓後外加交流電壓之情形下使用。此等效電路為交流壓頻之函數，亦即當改變交流電之電壓頻率時，等效電路中之電容量與電阻大小會隨之改變，甚至整個等個等效電路的元件亦將隨之改變。即電解電容器之總損失(overall loss)可分為直電壓下之損失及交流電壓下之損失兩部分，而直流電壓下顯示出電力損失之電阻 $R(\Omega)$ 主要可分為三個部分所構成：(1)介質損耗所代表的等效串聯電阻 R_1 ；(2)電解質所代表的等效串聯電阻 R_2 ；(3)電極歐姆電阻、導線的歐姆電阻以及組裝時的接觸電阻 R_3 ，為該實際電容器之等效串聯電阻 (Equivalent Series Resistance, R_S)

$$R_S = R_1 + R_2 + R_3 \quad (2-4)$$

一般在頻率不是很高且組裝過程沒有差錯， R_3 的部分可以忽略掉， R_2 可以使用導電性高的導電性高分子來做為其固態電解質。而 R_1 主要由氧化膜介質的性質來決定[3]，電容器對交流電之損失，有電容器之電容抗(Reactance)， $X_C = \frac{1}{2\pi f C_S}$ ， X_C 值隨頻率(f)增加而減少。當線圈中流通之電流發生變化時，內部會產生反抗變化之電力。此種稱為自感作用，此時線圈對交流電之電抗若為 X_L ，則線圈電感之電抗(Reactance) $X_L = 2\pi f L$ ， X_L 隨頻率增加而增加，將此種線圈與電容器

串聯連結在一起之電路(如圖 2-4 所示)，此種電路對交流電之阻抗稱為 $|Z|$ (impedance)

$$|Z| = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (2-5)$$

式中 $R=R_L+R_C$

X_L ：電感抗(inductive, Ω)= $2\pi fL=\omega L$

X_C ：電容抗(capacitive, Ω)= $1/(2\pi fL)=1/(\omega L)$

f ：施加之交流頻率

R ：等效串聯電阻(Equivalent Series Resistance, Ω)

L ：等效串聯電感(Equivalent Series inductive, Ω)

為了在高頻下達到低阻抗，必須將電解液中的 R 值降低，而文獻[3]中以 Polypyrrole 做為其固態電解質，導電性可由 0.01Scm^{-1} 提升到 100Scm^{-1} 使 R 值降低達到低阻抗的效果。

隱藏在電容器內之電感、電容及電阻會隨頻率而表達出不同的特性，會發現在較低頻率使用時，可視為由一電容和一電阻相並聯的電路，且阻抗隨頻率之增加而減少，當使用頻率增高時，其固有的電感和電極與導線等形成的高頻電阻，以及接觸電阻所產的影響使非常突出，這時電容器可視為由電阻、電感，電容組成的等效串聯電路。電容量將隨頻率增加而下降，介電損耗值超過一定頻率將迅速上升。由一般電解電容器的阻抗頻率之關係如圖 2-5 所示，但是在頻率增加

到某一段頻率內，電容及阻抗會急下降，而且阻抗值會達到一個最低點，一般認為是電容器本身的諧振頻率(f_s)。電路在諧振頻率時，因 $X_C=X_L$ ，即感抗與容抗互相抵消，致 Z 僅有電阻存在，而電壓與電流同向。此時之線路阻抗屬於電阻性(Resistive)。當頻率超過 f_s 時，感抗大於容抗，線路阻抗呈現電感性(Inductive)，阻抗則隨頻率之增加而增加，將使電器失去在電子線路中濾波作用。頻率在(f_s)以下時，容抗大於感抗，電容器表現出來的行為屬於電容特性。

由 $Z = \frac{1}{2\pi fC}$ 可知，當頻率 f 越高則阻抗(Z)越小，也就是說在這頻率範圍內阻抗值與頻率是成反比的關係。但頻率在最低點的諧振頻率時，不會受到電容性質的影響，其所得阻抗值為整個系統的總阻抗值。

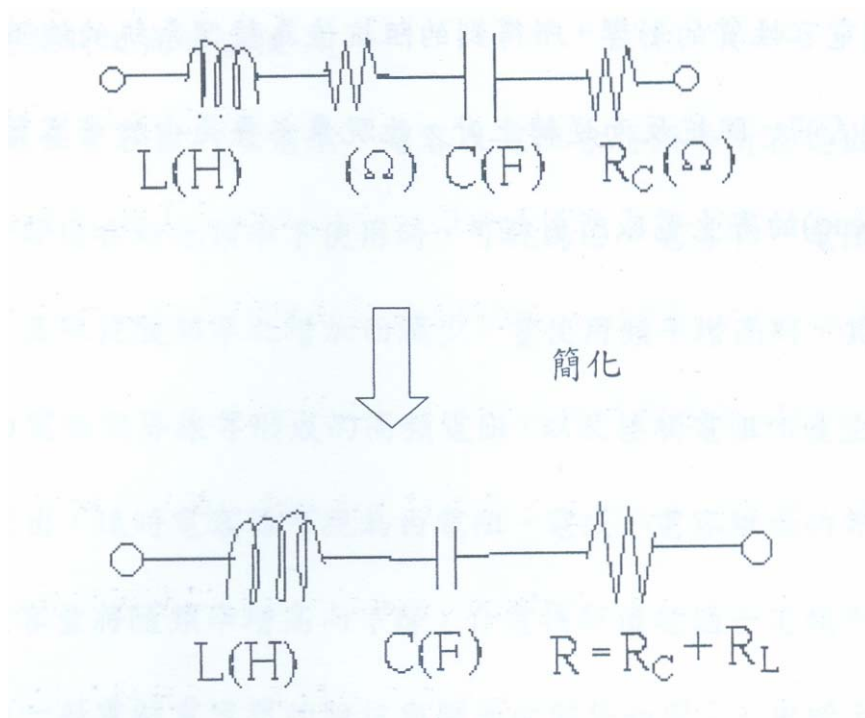


圖 2-4、電解電容器等效電路[3]

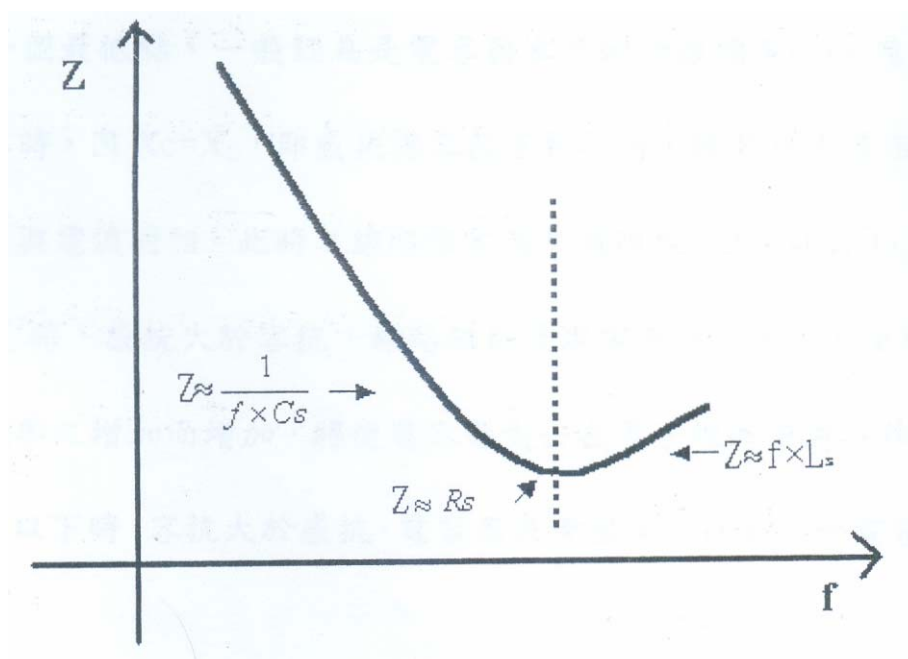


圖 2-5 電解電容器阻抗與頻率之特性[3]

2-2-4、漏電流

漏電流是指在電解電容器中施加一直流電壓時，並經相當時間後，所繼續流通之電流。而這漏電流通常量測值很小，單位為微安培(μA)，此種情形一般都是將充電電流與介質吸收電流除去不計。在電容器之電容性質中，其漏電流值的大小，通常代表其內部氧化膜介電層良窳，而一般就漏電流而言，可接受之漏電流計算方法如下試：

$$I_c=0.05CV \quad (2-6)$$

其中 C 為電容量，V 為外加電壓值。

2-3 導電性高分子

2-3-1 導電性高分子簡介

1973 年，Walatka 等人合成了無機線狀導電高分子硫化氮 (polysulfur nitride)，這可以說是最早發現的導電性高分子[13]。其在室溫下導電性高達 $10^3(\text{S cm}^{-1})$ 而打破高分子聚合物是絕緣體這一傳統觀念。而在 1977 年 MacDiarmid 和 Heeger 等人[14] 摻入碘及五氟化砷聚合乙炔而得薄膜狀的聚乙炔，致使導電度顯著提高之研究結果發表以後。自此導電性聚合物的使用引起了科學工商業界的高度興趣。

導電性高分子由於結構主要是含有共軛的雙鍵，與單鍵交替連接，而容易接受氧化；這些高分子在摻雜時暴露於質子酸裡而產導電性。但這一類聚合物大多難溶於一般溶劑中，其分子鍵間的氫鍵和電荷的影響受到限制。而導電度方面，可由未摻前的 $10^{-12}\sim 10^{-9}(\text{S cm}^{-1})$ 經摻雜後增至 $10^3(\text{S cm}^{-1})$ 相差了 $10^{12}\sim 10^{15}(\text{S cm}^{-1})$ 。依摻雜的程度不同，涵蓋了絕緣體 ($<10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$)、半導體 ($\sim 10^2 \text{ S cm}^{-1}$)、導體 ($10^{15} \text{ S cm}^{-1}$) 等導電範圍。

在導電性高分子中較常被討論及研究的高分子有：聚苯胺 Polyaniline(PANI)[15-16]、聚乙炔 Polyacetylene(t-Pac)、聚吡咯 Polyoyrrole(Ppy)、及聚塞吩 Polythiophene(PTh)[17-18] 等高分子。如

圖示(圖 2-6)

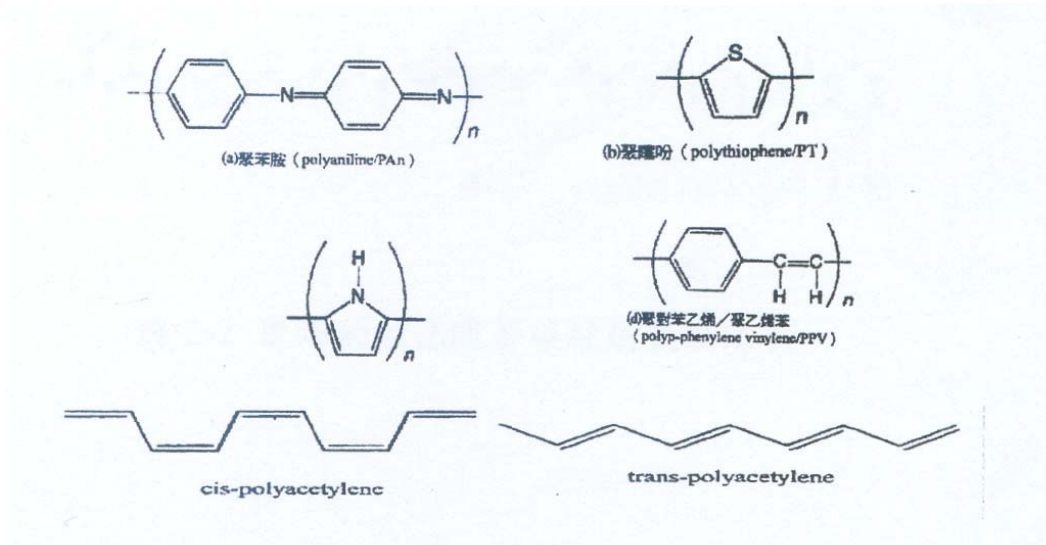


圖 2-6 導電性高分子[19]

在外觀上，導電性高分子由於其本身的共軛結構，常導致在外觀上呈深色，而且如果增加碳數而提高共軛雙鍵的數目，顏色就會越深，其吸收波長就會更長；以聚乙炔為例，其顏色會從深紅色變成紫色乃至於變成黑色，而且其共軛雙鍵數的數目夠大時，就可顯示出半導體的性質。

在使用上，對導電性高分子而言其電阻值(R)在 $10^5 \sim 10^8$ 歐姆是合理的。而導電性高分子最主要的缺點是在高溫及高溼度下導程度的穩定性很差，並在 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 的高溫下，其導電性質會急速衰退。

導電性高分子在聚合過程中，影響導電性的原因為陰、陽離子摻雜。在氧化時，導電性高分子上的氮或硫鍵會因過氧化形成正電荷，

為了維持電中性，正電荷會吸引溶液中的陰離子與之配位，形成穩定的形態；相反，則稱為去摻雜。導電性高分子薄膜帶正電性之摻雜稱為 p-摻雜，帶負電稱 n-摻雜。

導電性高分子的導電機構分為下列兩種說法較為人所接受：

(1) 摻雜物造成的導電性：

電子的移動需要有部分填滿的能帶，空或全滿的軌域均無法提供電子轉移而導電。摻雜物可藉著從價帶帶走電子(p-摻雜)，或於導電帶添加電子(n-摻雜)，電子可在半滿的價帶軌域中移動導電。

(2) 導電性高分子內電子的傳遞：

導電性高分子內的主鏈結構主要為共價鍵(conjugate bond)，指主鏈上的鏈段是由單鍵及雙鍵交替連接，當施加電場時， π 電子能在高分子內移動，而藉由單、雙鍵的交互變化發生導電。

此外聚合物的鏈狀排列方式也是影響因素之一，若鏈結為異向(ansiotroy)或不對稱，則鍵的某一方向導電度，將會高於其他方向的導電度。

2-3-2、導電性高分子之能帶理論(band theory)

利用電子能帶理論(band theory)來解釋其電子性質，依照固體的能帶理論來說，固體電子的能階可以歸納出導電能帶 (Conduction band) 和價能帶 (Valence band)。能階位在導電帶裡的電子稱為自由電子，可以隨外加電場而走動，造成導電的現象，能階位在價能帶裡的電子則不自由，受著原子的束縛，不能隨外加電場走動。價能帶裡的電子稱為價電子，在一般固體裡，導電帶和價能帶之間有一個能量間隔，如果固體有足夠的熱能 (如晶體格子的振動)，可以提升價電子，超過能量間隔，到導電帶做自由電子。在絕對零度的情形下導電帶裡，沒有自由電子存在，所有電子都在價能帶裡，而且把價能帶填得滿滿。如果價能帶被填得滿的話，價能帶裡的電子只能固守在原來的狀態上因而無法走動，所以這些電子不能促成導電。

導電性高分子由於具有共軛的主鏈由單鍵、雙鍵交替連接所構成。由主鏈上的 π 軌域電子因共振效應相互重疊，而形成一連續的分子軌域。其分子軌域 π - π^* 間的能量間隙會隨 π 電子的共軛長度增加而降低。如此便可類似半導體電子結構的內部電子，經過激發便可讓電子從價帶躍升到導電帶，而產生導電的功能(圖 2-7)。

以 polypyrrole 為例，當一個電子從 polypyrrole 的共價帶上被移走，則產生一個空缺(vacancy)稱自由基陽離子(radical cation)，當空缺

擴展到幾個單位時，將造成高分子結構變形。而因此自由基陽離子為不安定性的鍵軌域(bonding orbital)，所以其能階比價帶的能階高。換句話說，其能量的升高類似於一電子從一填滿鍵結分子軌域被移離後其能階提高一樣。若一個自由基陽離子在某些高分子鍵作部分不定域化(delocalize)稱為偏極子(polaron)。如果另一個電子從已含偏極子的高分子中移去時，有二種情形發生：(1)此電子從高分子鏈上的不同鍵結移去而產生另一新的偏極子；(2)從先前形成的偏極子能階移去(移去未成對電子)而形成雙偏極子(dipolaron)。而偏極子與雙偏極子比可藉著共軛系統在電場下單雙鍵重排而沿高分子鏈移動[20]，而產生導電效果。(圖 2-7)

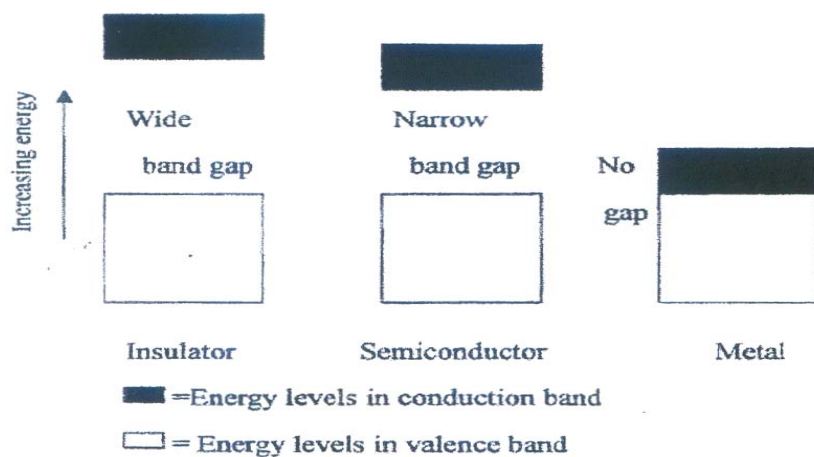


圖 2-7、金屬、半導體及絕緣體 [21]

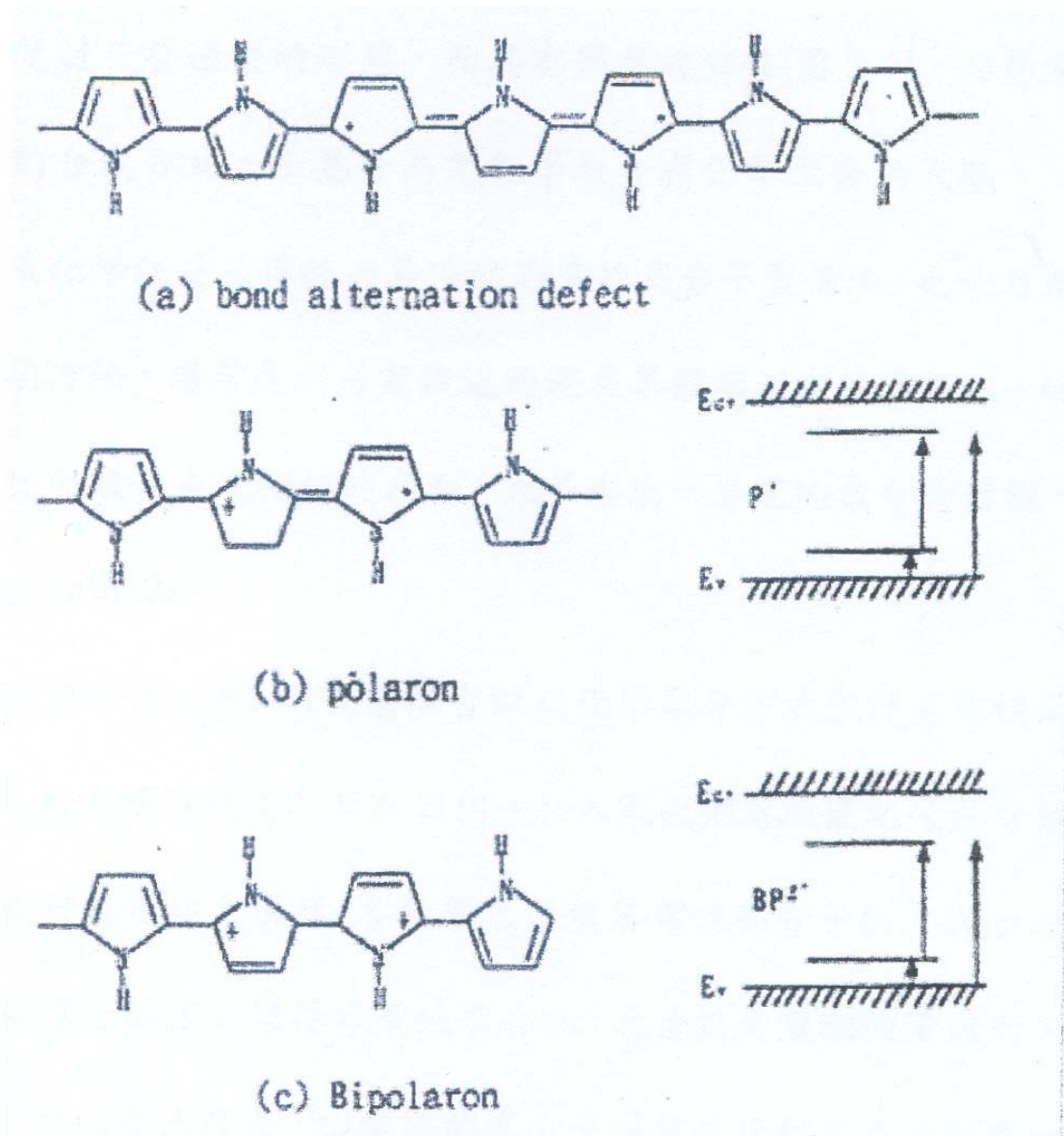


圖 2-8、Polypyrrole 之能帶[21]

- (a) 鍵結缺陷
- (b) 偶極子
- (c) 雙偏極子

2-3-3、導電性高分子之應用

導電性高分子之所以引起關注，是因為其具有許多優異的性能及廣泛的應用，導電性高分子的應用可歸納如下：

(1) 微波吸收材料：導電性高分子其在半導體狀態時，對微波的較好的吸收，而不同的導電率有不同的吸波功能。法國 Laurent Olmedo 等人[22]研究了聚-3-辛基塞吩在 0~20GHz 微波反射率平均為 8dB 最大衰退為 36.5dB。單一的導電高分子吸波頻率較窄，因此可利用複合導電性高分子提高吸波頻率的頻寬。

(2) 氣體感測器：藉由摻雜或是混合其他高分子來改變導電性高分子導電性及催化活性，使其對於不同的吸附物質及吸附量而有不同的導電特性。Dogan[23]發現聚苯胺/聚碳酸酯的複合膜可以檢測 NH_3 及 HCl ，當吸收 NH_3 及 HCl 時電阻發生變化，在環境中吸收 0.1% 的 NH_3 即可使電阻從 10^2 上升到 10^7 ，對低濃度的 NH_3 氣體檢測非常靈敏。

(3) 發光二極體：導電性高分子具有以電激發產生電子、電洞，經偏壓使電荷載子再結合放出光子的電致發光(Electroluminescence)的特性。此種高分子所製成的發光二極體(LED)比液晶顯示器相比具有省電、無視角的限制且響應快。目前聚吡咯及聚塞吩都已有商業化的產品[42]。

(4) 電池：導電性高分子經由電化學摻雜後，導電性高分子電極與對

應電極及電解質構成一個蓄有電能之電池，若加一負載而放電，導電性高分子即進行去摻雜，此摻雜(充電)/去摻雜(放電)為一可逆反應。

在導電性高分子中，以聚苯胺為電極的研究最多[42]。

(5) 電容器：由於液態電解質具有壽命短、高阻抗、熱安定性差及不易晶片化等缺點。因此，以導電性高分子為固態電解質來取代液態電解質。其具有高導電性、可附著於介電層上而不會破壞介電層、在外加電壓下不成電解質惡化、耐熱性及溫度特性佳，使用壽命長等優點，而使導電性高分子電容器有很大的發展空間[1]。

2-3-4、導電性高分子之製備

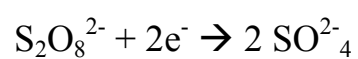
導電性高分子的聚合反應，是單體被氧化後生成共振的自由基，再兩兩相結合，最終形成長鏈的高分子聚合物；最終的聚合物因為具有單雙鍵交替連接的形態，而具有導電性。以圖 2-9 為例，過硫酸根被還原成硫酸根離子，而 pyrrole 單體被氧化成自由基陽離子，陽離子自由基分別與單體及陽離子自由基不斷進行反應，直到反應終止。一般在製備導電性高分子方法中通常以化學聚合法與電化學聚合法二種方法。

電聚合法是較傳統且普遍的電性高分子製備法，其可得到較高的導電度[24]。藉由通入電流使單體將直接至陽極表面被氧化生成自由

基陽離子，其中陽離子自由基分別與其他陽離子自由基進行反應，而進行聚合[25]。一般電化學聚合法其製備方式及方法如表 2-1，主要是利用定電位法，在酸性電解液中，將導電性高分子聚合在鈍性陽極 (inert anode) 上，如鐵、Au 及白金等電極材料上。電化學聚合法優點是可藉由通入的電量來控制導電性高分子的厚度，並且轉化率比較高，並且容易將導電度控制在一穩定的範圍。可是受限於電極尺寸的大小以及所需費用昂貴，所以無法大量的製造。

而化學聚合法製備導電性高分子，主要是將系統置於反應器中，加入氧化劑使單體與產生的自由基離子進行氧化還原反應。各種化學法製備導電性高分子的方式如表 2-2，利用乳化聚合、懸浮聚合等方法，藉由加入氧化劑進行氧化還原反應，如鐵鹽(FeCl_3 、 FeSO_4)、過硫酸銨及 CuCl_2 等，並且可加入摻雜劑來提升聚合後導電性高分子的導電性。優點為：容易大量生產，花費少，且可在製程中克服導電性高分子不易加工的困難。且在尺寸的控制上也容易的多。

還原:



氧化

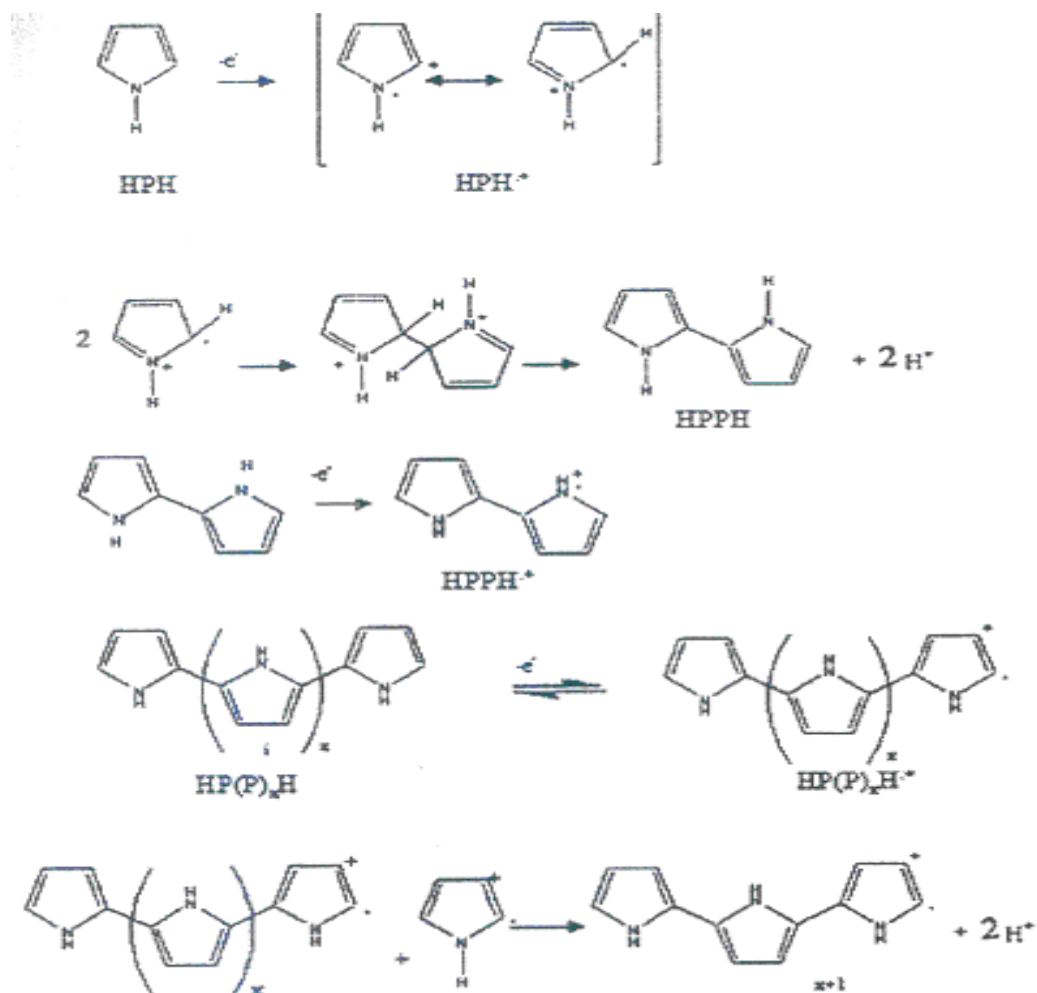


圖 2-9、Polypyrrole 的氧化還原聚合反應機構[21]

表 2-2 導電性高分子之電化學合成[19]

Matrix	Reaction medium	Synthetic method	Characterization techniques
polyurethane	H ₂ O/acetonitrile/ ethyleneglycol	potentiostatic	conductivity, Young's modulus, tensile strength, elongation, SEM, FTIR, UV-vis
polycarbonate	HCl/acetonitrile/TFA	potentiostatic	FTIR, conductivity, SEM, DSC
polystyrene sulphonate and polyperfluorosulphuric acid (nafion)	H ₂ SO ₄	potentiostatic	CV
PMMA	H ₂ SO ₄	potentiostatic	CV, SEM, conductivity, UV-vis
polyphenylene terephthalamide/ diphenylether terephthalamide	H ₂ SO ₄	galvanostatic	conductivity, tensile strength, elongation, FTIR, CV, SEM
WO ₃	HCl	galvanostatic	CV, SEM, XRD, CHN, charge/ discharge, UV-vis, photocurrent
poly(<i>p</i> -styrene sulphonic acid)	<i>p</i> -styrene sulphonic acid	galvanostatic	FTIR, SEM, CV
nitrilic rubber	acetonitrile/TFATFB	CV	CV
Prussian blue	H ₂ SO ₄	CV	CV, electrochromism
iridium oxide	H ₂ SO ₄	CV	impedance, CV
poly(2-acryl-amido-2- methyl-1-propane sulphonic acid) (PAMPS)	PAMPS	CV	CV
WO ₃	H ₂ SO ₄	double potential pulse technique	CV, UV-vis, SEM, chronoamperometry
superconductive YBa ₂ Cu ₃ O ₇	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , oxalic acid, HF	open circuit	CV

表 2-3 導電性高分子之化學合成[19]

Method	Acid	Polymer matrix	Characterization methods
in situ	HCl HCl	nylon-6 polyacrylamide	IR, conductivity, SEM FTIR, DMA, TGA, DTA, conductivity, SEM, charge/discharge
	HBF ₄ HClO ₄ HCl HCl HCl HClO ₄	PVA nafion copolymer/latex PVA polysaccharide polyoxymethylene	SEM, DMA charge/discharge, SEM, CV CHN, conductivity, TGA, SEM UV-vis, FTIR CV, UV-vis FTIR, conductivity
in situ, dry blending in situ	HCl HCl HCl	nafion PVA PVA, hydroxy cellulose, gelatin, carboxymethyl cellulose, sodium salt, polysodium acrylate, polysodium 4-styrene sulphonate nylon 6	UV-vis, thermal stability conductivity, FTIR, UV-vis UV-vis, CV, XPS, mol. weight
	HCl	nylon 6	WAXD, tensile strength, UV-vis, Young's modulus
in situ, coagulation, dry blending	HCl HCl HCl	PET PMMA, polystyrene methyl methacrylate- butadiene-styrene copolymer	SEM, UV-vis, FTIR conductivity, DSC
in situ	HCl	silica	FTIR, Rutherford scattering spectra, SEM, conductivity, TGA
	HCl HCl	WO ₃ PVA, polystyrene divinyl benzene	IR, reflectance conductivity, charge/discharge
	HCl, benzene sulphonic acid, sulphosalicylic acid, <i>p</i> -toluene sulphonic acid HCl	nylon-6 polysodium styrene sulphonate polysodium acrylate	UV-vis, DSC, TEM, WAXD UV-vis, FTIR UV-vis, CV
counterion- induced processibility	DBSA, CSA	PMME, PE, nylon	conductivity, UV-vis

表 2-3 導電性高分子之化學合成(continued)

Method	Acid	Polymer matrix	Characterization methods
emulsion dispersion	DBSA, CSA	polyethylene terephthalate, polystyrene, styrolux, polyether sulfone, zytel, polycarbonate, trogamid, polyvinyl- pyrrolidone, PMMA	UV-vis, conductivity
	CSA	PMMA	conductivity, TEM
	CSA	PMMA	conductivity
	CSA	PMMA	WAXD, conductivity
	DBSA, CSA	PMMA	EPR, magnetic susceptibility
	CSA	PMMA	thermoelectric power
	CSA	PMMA	conductivity, thermoelectric power
	CSA, DBSA	PMMA, nylon, PC, PVA, ABS, polyvinyl butyryl (PVB), PE, PP, PS	UV-vis, WAXD
	DBSA	HDPE, polystyrene, PVC, ethylene, butylene-styrene copolymer	conductivity, tensile strength, modulus, elongation, DSC
	DBSA	PE	tensile strength, modulus, elongation, conductivity
	DBSA	LDPE	impedance
	CSA, DBSA	UHMWPE	WAXD, UV-vis
	HCl	polystyrene	FTIR, SEM, conductivity, CHN
	HCl	PMMA	conductivity, SEM, FTIR
	HCl	silica	SEM, TGA, UV-vis, IR, conductivity
solution	HCl	silica	particle size, TEM, TGA
	HCl	PVC, PS, PMMA, PVAc, PVA	conductivity, TEM
		PVC	TEM, conductivity, thermoelectric power
		PMMA, PVC, PET	TEM, conductivity, thermopower
	HCl	PMMA-BuA copolymer latex	SEM, TEM, conductivity
		polyamic acid	IR, WAXD
		PEO	charge/discharge, impedance
		phosphoric acid diesters	conductivity, FTIR
		polyacrylonitrile, PMMA, ABS, PVC	
		HCl	PVC

2-4、乳化聚合法[26]

一般而言自由基聚合反應裡可分為四種方法：總體聚合(bulk polymerization)、溶液聚合(solution polymerization)、乳化聚合(emulsion polymerization)及懸浮聚合(suspension polymerization)。而其比較如表 2-4：

表 2-4、聚合法比較(1)[26]

方法	優點	缺點
均一相聚合		
總體法(批式)	雜質摻雜最少；以鑄單	單體及聚合體之熱傳導度小，且粘度易於急速增加，放熱大，熱之除去困難；在高轉化率時分子量分佈寬；做成小粒子時較為複雜。
總體法(連續式)	如每 pass 之轉化率小時，其傳熱將可控制而使分子量分佈變窄	需攪拌、輸送、分離及循環之設備
溶液法	易控制反應熱	不能利用來製乾燥的聚合體(因要完全除去水分困難)
非均一相聚合		
懸浮法	易於控制聚合熱，懸浮液或形成之顆粒有的可直接使用	對單位反應器體積而言，產率較小；須連續攪拌；會混雜有的安定劑；須水洗、乾燥及摻配，很難連續操作
乳化法	迅速聚合成高分子量產物，其分佈較窄；易控制熱；乳化的可直接使用	易雜有乳化劑等雜質而使產色不好或不易保持顏色，須水洗、乾燥及摻配

表 2-4、聚合法比較(2)[26]

聚合法	總體	溶性	懸浮	乳化
氧化劑	單體可溶性	單體可溶性	單體可溶性	水可溶性
成份	單體	單體、溶劑	單體、水、懸浮劑	單體、水、乳化劑
溫度控制	困難	較易	容易	容易
聚合速率	快	慢	快	特快
聚合度	較大	小	大	特大
聚合形狀	塊狀	溶液	顆粒	乳漿液
特點	電性、透明性良好	適於塗料、接著劑	加工性容易	粒子微細、適於浸漬、塗料

一般可將乳化聚合分為三個階段：

(1) 成核階段:在乳化系統中生成大量膠體粒子，此時乳液的粒子數、粒徑與整體的聚合速率皆逐漸增加；同時氧化劑在反應溫度時分解並擴散到膠體粒子中。

(2) 膠體穩定成長階段：氧化劑分解成的自由基在含有單體的膠體粒子中引發聚合反應，逐漸生成一聚合物自由基鏈。由於粒子數維持一個定值，故整體的聚合速度也保持一定，而膠體的粒徑也穩定的成長；若再擴散一個起始劑的自由基進來，則自由基鏈就會發生鏈終止反應。

(3) 聚合反應完階段：膠體粒子內部已經沒有外界提供的單體，聚合反應在此時逐漸降低或停止，起始劑則大部分被吸附在膠體表面，單體和乳化劑在水相中與膠體粒子間形成一動態的平衡。

2-4-1 乳化聚合方式製備的優點[27]:

一、易散熱

聚合反應有幾個傳熱特點，其聚合熱大，且聚合過程中放熱不均勻，高期比平均放熱速率高 2~3 倍。此外其傳熱條件差，對本體聚合來說，反應後期黏度可達十萬 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，傳熱係數大大降低。

為了解決散熱問題，即使採用高效率攪拌的熱交換裝置，也很難將所產生的聚合熱即時排除，所以聚合過程的散熱問題是一個關鍵問題。散熱問題也嚴重影響生產安全與產品品質，因為散熱不好會在聚合系統中造成局部過熱，輕則使相對分子量分布變寬，並引起支化、交聯和碳化，重則會引起爆發性聚合，使產品報廢或引發事故。

與本體聚合不同，乳液聚合的連續相是水，聚合反應發生在分散於水相中的膠體粒子內部；膠體粒內部的黏度很高，但整個反應系統的黏度則並不高，基本上接近於連續相的黏度，而且在聚合的過程中整體系統的黏度也不會產生大幅度的變化，而與本體聚合相比，乳化聚合系統較容易散熱，不會產生局部的過熱。

在溶液聚合中由於使用溶劑，因此其介質和溶劑的稀釋作用都可以降低放熱強度。但是乳化系統的散熱比溶液聚合容易的多，這一方面是因為乳化聚合系統要比溶液聚合系統黏度低；另一方面是因為水的比熱比溶劑大，水的比熱是 $4.18(\text{kJ}/\text{kg}^{\circ}\text{C})$ ，而有機溶劑的比熱一般在 $1.05\sim 2.5(\text{kJ}/\text{kg}^{\circ}\text{C})$ ，故放熱量相同時，乳化聚合的系統升溫幅度比溶液聚合小。

二、可製得高分子量的聚合物，又有高聚合反應速率：

要提高聚合物的相對平均分子量就必須降低聚合反應速率；而欲提高反應速率就須犧牲相對分子量的要求，或者兩者相互矛盾。乳化聚合可使兩者合併，製得高分子量的聚合物又有高聚合反應速率。

理論上在乳化聚合系統中，起始劑溶於水相，且在水相中不斷分解成自由基。水相中的自由基擴散到乳膠粒中，並在其中引發聚合反應，聚合反應就發生在一個個彼此孤立的膠體粒子中。一個膠體粒中的自由基鏈持續增長，直到由水相進來的第二個自由基與原來的自由基發生鏈終止反應為止。在此，每一個自由基鏈被隔離在彼此孤立的膠粒中，因為膠粒表面帶電，膠粒間存在著靜電排斥力，使膠粒穩定懸浮在水相中而不凝結，即不同膠體粒子中的自由基鏈間彼此碰撞到一起而進行鏈終止反應的機率等於零；也就是說，不同膠粒中的自由

基鏈不能互相終止，只能與由水相擴散進來的初級自由基發生終止反應。故乳化聚化的鏈終止速率比本體聚合低，乳化聚合中的自由基平均壽命比本體聚合長，而一條聚合物分子鏈若有充分的時間進行鏈增長，就可以長成很大的分子，故乳化聚合可以製得高分子量的聚合物，而其高分子的分子量可以使用鏈轉移劑來控制。

此外，因為乳化聚合的自由基終止速率比本體聚合低，當反應溫度和起始劑濃度相同時，終止反應速率低會導致自由基的濃度提高，故乳化聚合系統中的自由基濃度比本體聚合大，因為乳化聚合的反應速率比本體聚合高。

三、以水代替有機溶劑是發展方向：

1995年 Lee 等人[27]使用間甲酚為溶劑合成導電的 polypyrrole，但是因為安全及環境的考量，需要設計一個以水為基礎系統的導電性高分子製程，乳化聚合法製成的乳液聚合物是以膠體顆粒型式分散在水中的分散體。其介質“水”其特性不燃、不具爆炸性、無味無毒、不汙染環境，可以安全產生又對人體無害，而且水便宜易得，可降低成本，更重要的是如此可避免了溶劑回收及處理的困難。隨著世界各國環境保護法的相出爐，對自然環境會造成汙染的有機溶劑的使用愈見限制，以水代替有機溶劑是今後的發展方向。

四、生產靈活性大

和其他化學聚合的方法相比，乳化聚合法的生產設備較為簡單，操作方便，靈活性大，既可以採用間歇法，又可採用半連續和連續法進行生產，其生產彈性大，產量可大可小，既有年產量數十萬噸的合成橡膠、合成樹脂等大型生產裝置，又可生產各種少量特殊用途的精細聚合物。此外對於溶於水的，微溶於水的、甚至不溶於水的單體均可以用乳化聚合製得聚合物。

從單體方面來看，可以進行單一單體的均聚，也可以進行兩種或多種單體的共聚反應，同時更可以製備出接支聚合物、定向聚合物、互穿網路結構聚合物、核殼結構及異相結構聚合物等具有各種特殊結構及性能的不同聚合物。

五、聚合物乳液可直接利用：

乳化聚合後的產物，除了與其他聚合法一樣要經過處理將乳液凝聚成塊狀、顆粒或粉末，再進行加工外，在很多情況下所製的聚合物乳液本身就是產品可直接使用在建築、紡織、造紙、皮革、塗料及黏著劑等方面而不用再做特殊處理。

2-4-2、乳化聚合的缺點

在進行乳化聚合時，為了形成膠體粒子並使乳液系統穩定必須加入乳化劑，但在反應完成又需要將乳化劑去除，如此似乎造成一種藥劑上的浪費；再則，乳液聚合物中的乳化劑很難將之去除，若有乳化劑殘留在聚合物，則又會對產品的透明度、電學性質、吸水性及表面光澤等造成負面影響。

2-4-3 乳化系統的穩定性

乳狀產品是由為數極多且安定地分散在水相中的次微米聚合粒子直徑約(50~1000nm)所組成，這些次微米聚合粒子會藉由布朗運動或因機械攪拌所產生的剪切力彼此碰撞；若因此聚合粒子間的凡得瓦爾力增加到某一程度，就有可能產生凝聚現象，故很容易失去膠體系統的穩定性。

在乳化聚合系統中，因為界面活性劑的加入而降低了界面能，使所產生的膠粒得以穩定的分散在介質中，形成處於熱力學上穩定狀態的聚合物乳液。在乳液系統中，膠體顆粒是否能穩定分散，必須取決於膠粒的結構、型態、表面狀況及乳液所處的條件。在某些外在條件下，如強大的機械作用、長期放置、高溫或低溫、或加入某些物質時，乳液會變成一個不穩定的系統。聚合物乳液承受外界因素對其破壞的

能力，稱為聚合物乳液的穩定性。

以微觀視之，聚合物乳液的穩定與否，主要是膠體粒子受到六種作用力的支配：靜電力、立體空間障礙和溶劑化作用、粒子間親合力、界面張力及外力。其中，靜電力、立體空間障礙和溶劑化作用是膠粒凝結的阻力，而粒子間的親合力、界面張力及外力則是膠粒凝結的推動力。當膠體顆粒凝結的推動力小於或等於其阻力時，乳液系就會呈現穩定狀態。

由巨觀而論，乳液穩定性的影響因素則可分為電解質、機械作用、凍結與融化的影響、長期的放置、稀釋、PH 值、水溶性有機物質的加入等：

(1) 電解質：對帶電的膠粒來說，介質中電解質濃度大時異性離子向膠粒表面擴散的機率大，使膠粒表面吸附的異性離子量增大，如此電性中和的結果使電位下降，膠粒間的斥力減小，因而導致乳液的穩定性下降。

(2) 機械作用：在乳液聚合的反應過程中，以及反應後的運送與存放時，常會遇到攪拌、混合、轉移、輸送等，使乳液受到不同形式的機械剪切作用，這將使乳液系統具有較大的能量；當此量超過凝結活化能時，膠粒會越過其劫能屏障，發生凝聚而使乳液不穩定。同時，剪切作用會使膠粒表面的電雙層變形，這會導致膠粒表面的電荷數減

少，而使電位降低，減少膠粒間的靜電斥力。

(3) 凍結與融化的影響：當聚合物乳液遇到低溫條件的時候，會發生凍結。若發生凍結後再放到一定的高溫下消融，有的乳液系統能恢復到原來的乳化狀態，則可說此乳液的凍融穩定性好；若無法恢復到原來的乳化狀態，就會使乳液的黏度升高，造成膠狀粒子凝聚，則可說此乳液的凍融穩定性差。一聚合物可以承受反覆凍結與融化的次數越高，其乳液的凍融穩定性越佳。

(4) 長期的放置：聚合物乳液在長期放置的過程中，會因為不停布朗運動而發生膠體粒之間的碰撞，導致膠體粒子相互凝結。此外，長期的靜置也會由於重力作用使膠體粒子沉降，而導致膠體粒子被濃縮，粒子的間距減小，則膠粒碰撞凝結的機率增大。無論聚合物乳液具有多好的穩定性，在長期放置後都可避免的形成不可逆的凝膠而破壞了乳液。

(5) PH 值：氫離子會降低帶負電的乳膠粒子間的穩定性，若 PH 值太低，表示氫離子濃度太大，就會破壞乳液的穩定。

2-4-4、乳化聚合之界面活性劑

界面活性劑(surfactant)可定義為在氣體與液體、液體與液體或液體與固體等界面上的吸附，而使界面產生顯著變化的物質。在乳化聚合的系統中，它主要是將單體以一定的大小分散在水相中，使溶液形成乳液形，並作為聚合反應中心的膠體粒子[28]。

界面活性劑同時具有疏水基(親油基)及親水基，因此對於親油性及親水性的二種溶劑，都容易親近。換言之，它是在兩相的界面上，可以採取架橋形狀的物質。界面活性劑可依其在水中是否解離，以解離後帶何種電荷之性基，而分為：陰離子型界面活性劑、陽離子型界面活性劑、兩性界面活性劑及非離子型界面活性劑[28]。

(1) 陰離子型界面活性劑：陰離子型界面活性劑親水基團為陰離子，即當陰離子界面活性劑溶於液體時，其連接疏水基的部分為陰離子，這種界面活性劑在鹼性介質中應用效果最好。

(2) 陽離子型界面活性劑：陽離子型界面活性劑親水基團為陽離子，這種界面活性劑在酸性介質中應用效果較佳。

(3) 非離子型界面活性劑：由於分子中的羥基(-OH)或氧化乙烯鏈($t\text{CH}_2\text{-O-CH}_2+$)的醚態氧原子等與水形成氫鍵，鏈越長其親水性也越大。由於非離子性界面活性劑不論對酸或鹼也比較安定，故能與離子型界面活性劑並用。

(4) 兩性界面活性劑：在非離子界面活性劑是在同一分子中同時有酸根及胺基存在，在酸性介質中可解離成陽離子，而在鹼性介質中可解離出陰離子，故讓界面活性劑在任何 PH 值下都有效。

若在水溶液中，當界面活性劑的濃度高於臨界微胞濃度(c.m.c)時，界面活性劑會在水中形成微胞，而微胞的親水端朝外與水分子接觸，並將疏水端部分包圍。當加入不溶水的單體，單體會溶入疏水端而形成乳液聚合時所需要的膠體粒子。

2-4-5、導電性高分子之乳化聚合

在導電性高分子之乳化聚合裡，界面活性劑主要用來穩定乳液。此外，也用以摻雜在導電性高分子中藉以增加導電度。而近十年來，許多研究團隊嘗試各種不同的界面活性劑或起始劑甚至是高分子來製備導電性高分子。

在2000時Kang及Geckeler [29]改變不同的反應時間、溫度、氧化劑比例，添加入不同分子量的poly(ethylene glycol)與pyrrole反應可將polypyrrole的導電度提高至 90 S cm^{-1} 。

2002年 Jang 及 MacDiarmid 等人 [30] 以 di(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium 作為乳化劑聚合 pyrrole 得到產物 $[(\text{Py}_3)^+ (\text{DEHS})^-]_x$ 。將產物溶於不同的極性溶液中，導電度可提升為 3 S/cm^2

並且熱穩定性也升高至300°C

2002年本實驗張亞如學姐[19]，以十二烷基磺酸鈉及nonylphenol-40 mole ethylene oxide adduct二者作為複合式乳化劑聚合pyrrole，製備出約62nm及615nm的奈米尺寸Polypyrrole，並且在未經摻雜的條件下其製備出的核殼顆粒(Ps/Ppy)導電度為 $1.99 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

2003年Stejskal及Omastov [31]等人利用不同的陰離子型界面活性劑sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT)提高Polypyrrole的導電性至 15 S cm^{-1} 。

同年，Moon Gyu Han等人[32]利用十二烷基苯磺酸(DBSA)來代替十二烷基磺酸鈉(SDS)，作為摻雜劑及乳化劑聚合苯胺，其聚合後粒徑的大小約在20~30nm左右，而導電度提升至 24 S/cm^2 已大於由SDS所聚出的聚苯胺導電度[33]。

2004年Byoung-Jin Kim [34]等人藉由混摻 Fe_3O_4 並以氯化鐵為氧化劑，發現 Fe^{3+} 會吸附在粒子上，且隨著加入氯化鐵濃度增加其表面電位及導電度也隨之增加，而平均粒徑減小，但若加入過量的氯化鐵會有過氧化反應，這是因陽離子自由基受到溶劑中的陰離子攻擊，若溶劑中的陰離子愈多，對陽離子自由基的作用就愈強烈，則使得陽離子自由基的平均壽命就愈短，而造成聚合物的共軛度短、結構缺陷多，導致顆粒整體密度下降(low bulky density)、導電度及機械強度差。

2-5、黏著劑

2-5-1、黏著劑

所謂黏著劑仍是一種物質，能利用其對種種材料表面之附著力量，而使相同或不同的材料結合在一起。表 2-6 為黏著劑的分類，顯示目前黏著劑的用法與較常用的黏著劑。而目前在通訊或電子產品使用較廣泛的黏著劑如：偏二氟乙烯(PVDF)、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、CMC、、、等。而一般較常使用 PVDF 作為鋰電池的黏著劑，這是由於 PVDF 為一具有高介電常係數、良好化學穩定性、溫度特性優良的機械性質與加工性，並對提高黏著性有積極作用。但由於 PVDF 對金屬及活性物質顆粒黏著性欠佳，且當接著性能不好時，會導致電池的容量下降，因此近年來在研究中常以其他黏著劑來代替 PVDF，或是利用共聚合法、共混法、、、等方法來改質 PVDF。在文獻中，也常有一些含氟的高分子作為黏著劑使用，如：polytetrafluoroethylene (PTFE)[48、49]及聚氟乙烯與六氟丙烯(PVDF-HFP)[43、50]。而目前在使用 PVDF 時，因有機溶劑使用量大，而造成回收難、使用成本高及對環境污染大，因此有 CMC 及 gelatine 等水溶性黏著劑開始產生，其以水為溶劑，並不會有 PVDF 為黏著劑時的缺點，且兼顧了環保。因此水溶性黏著劑的使用，開始取代 PVDF 常用於電子產品的黏著。

表 2-6、黏著劑的分類[45]

液化的作法	固化的作法	例子
(1)液狀單體和液狀聚合物型	由於光、熱和硬化劑之化學作用而固化	主要熱硬化:苯酚系、尿素系、三聚氰胺系黏著劑 硬化劑硬化:環氧系 光和電子線硬化:變性丙烯系接著劑 瞬間黏著劑:苯二甲酸丙烯系
(2)溶液和乳化型	由於溶媒蒸發而固化	溶劑型:橡膠系、聚醋酸乙烯系 乳化型:丙稀系、橡膠系、聚醋酸乙烯系 其他:非水乳化系(NAD)
(3)熱熔融型	由於冷卻而固化	聚醯胺、醋酸乙烯共聚合體、苯乙烯、SBS、SIS 等群組共聚合體

2-5-2、黏著劑之文獻

2000 年汪國杰[43]等人，以聚氟乙烯(PVDF)與六氟丙烯共聚物作為鋰離子電池的黏著劑，發現由於 PVDF 的柔軟性不夠、對金屬及活性物質顆粒黏著性欠佳，特別是對負極活性物質碳材料的黏著，難度更大。而當接著性能不好時，會導致電池的容量下降、充放電循環壽命減短。

2001 年 Drofenik 等人[44]以 gelatine 為黏著劑黏著碳極，發現可逆電容可達到 340mA h g^{-1} 且擁有較低的不可逆損失(13-16%)。而電極經過 20cycle 後依然仍保持穩定，並且在第 3cycle 後效率可達到 100%。

2002年張翠芬[45]等人，在鋰離子電池中對五種PVDF(聚氟乙烯)黏著劑的粉末進行X射線分析，並用這些黏著劑製成鋰離子電池，測試性能，發現PVDF小分子量(20萬)有利於離子的遷移，但黏著的強度不夠；而大分子量(40萬)因內部自由體積小而不利於離子遷移。而以中分子量(31萬)為黏著劑，因相應的膠膜結晶度高，有利於離子遷移，並其製成電池後電池內阻較小(約 $31.6\text{m}\Omega$)且循環壽命較長。

2003年 Gaberscek 等人[46]在鋰電池中，以 carboxy methyl cellulose (CMC)為黏著劑，在添加量為2wt.%時，電池的可逆電容大於 300mA h g^{-1} ，並且發現僅添加0.25wt.%的CMC所製成鋰電池性質，比起添加了2-5 wt.%的PVDF所製成鋰電池性質擁有較佳的電學性質。

2005年 Jin-Hyon Lee 等人[47]在石墨微粒中，利用懸浮化學控制法，並以 sodium carboxymethyl cellulose (CMC)與 styrene butadiene rubber (SBR)為黏著劑組成鋰離子電池正極，其所組成的鋰離子電池正極比起僅使用單一黏著劑(CMC)所組成的鋰離子電池正極，具有較佳的電學性質。在鋰離子電池中，最初的放電電容高於 340mAh g^{-1} 並且能夠改進充放電效率。

參、實驗

3-1、實驗藥品

- 1、 過硫酸銨：化學式 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 純度 98%，購自 SHOWA。
- 2、 氯化鐵：化學式 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，購自 SHOWA，純度 95%。
- 3、 SDS：乳化劑，為陰離子型界面活性劑，Dodecylsulfuric acid sodium， $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ ，純度為 95%，購自 TCI。
- 4、 DP-30：乳化劑，非離子型界面活性劑，Polyoxyethylene — Polyoxypropylene Ether，EO/PO=75/25，分子量為 3000，購自 穩好公司。
- 5、 Pyrrole 單體：化學式 $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ，純度 99%，購自 ACROS。
- 6、 DBSA：為陰離子型界面活性劑， Dodecylbenzensulfonic acid， $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ，購自 TCI。
- 7、 硝酸銀：結構式 AgNO_3 ，純度 99.8%，購自 SHOWA。
- 8、 去離子水。
- 9、 銀膠：購自 導電王。
- 10、 鋁箔：型號為 40PFA92，由瑋生公司提供。
- 11、 CMC：WS-carboxy methyl cellulose，購自：DKS Internation。
- 12、 明膠：Gelatin，大分子分子量為 87500，小分子分子量為 40000，購自 SIGMA。

13、NMP：N-methyl- 2-pyrrolidone，購自:Mitsubishi chemical。

14、PVDF：聚偏二氟乙烯，華郁塑膠有限公司。

3-2 實驗方法

3-2-1、Polypyrrole 顆粒製備

- (1) pyrrole 單體以溫度 70°C 減壓蒸餾純化。
- (2) 由 0.4 克 DP-30 加入 40ml 去離子水配製成溶液 A 後，再將 0.2 克 SDS 加入 20ml 去離子水配製成溶液 B，將 A、B 二溶液混合，並加入 3.5 克減壓蒸餾出的 pyrrole 單體，用均質機攪拌 10 分鐘，配製成乳液 C。
- (3) 將 24 克氯化鐵溶入 500ml 去離子水為氧化劑(註)。
- (4) 恆溫水槽溫度維持在 20°C，將溶液 C 置入 1 公升反應槽內並通入氮氣 15 分鐘，此時攪拌速率為 250rpm。
- (5) 15 分鐘後將氧化劑滴入反應槽內開始反應
- (6) 將聚合後乳液經抽氣過濾，再置入真空烘箱溫度 50°C 抽真空至 40cmHg 乾燥一天後，得到 polypyrrole 顆粒。

註: 由於 FeCl₃ 中含有結晶水，因此我們將 24g 的 FeCl₃ 去水後換算成莫耳數，再與 3.5g 的 pyrrole 所換算後的莫耳相比可得到 FeCl₃/pyrrole 莫耳比為 1.7。同理 12g 的 FeCl₃ 則其 FeCl₃/pyrrole 莫耳比為 0.85。

表 3-1、Polypyrrole 製備配方

藥品	用量
Pyrrole 單體	3.5g
SDS	0.2g 溶於 20ml 去離子水
DP-30	0.4g 溶於 40ml 去離子水
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或 FeCl_3	12g~24g 溶於 500ml 去離子水

3-2-2 製備電容器

- (1) 將鋁箔裁成圖一之形狀，並置入 50ml 甲醇溶液中以去除油脂及黏著物後，再用去離水清洗。
- (2) 在 20cc 樣品瓶內，以 0.276g 的 Ppy 顆粒及 0.024g PVDF 加上 1.2ml NMP 配製成泥漿。
- (3) 以攪拌器轉速為 250 rpm 攪拌泥漿一小時。
- (4) 用滴入方式將步驟(2)的泥漿滴入 $50\ \mu\text{l}$ 於鋁箔的表面上(面積為 $1\times 1\text{cm}^2$)。
- (5) 再將鋁箔置入真空烘箱內溫度 50°C 抽真空至 40cmHg 乾燥 24 小時後，以黃金濺鍍在 Ppy 表面上使其面積為 $0.7\times 0.5\text{cm}^2$ 。
- (6) 將導電柄置入 1M NaOH 水溶液中，待十五分鐘後，取出並以去離水清洗導電柄。
- (7) 分別用銀膠將導線黏著於鋁箔的導電柄與黃金表面上，作為正負極。再置入真空烘箱 50°C 抽真空至 40cmHg 乾燥 12 小時。
- (8) 以環氧樹脂將 Ppy/ Al_2O_3 /Al 進行封裝，並在室溫下乾燥。

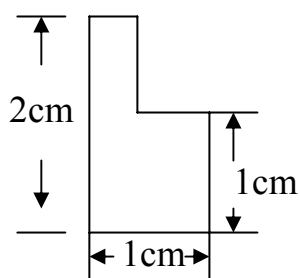


圖 3-1 鋁箔試片之圖形

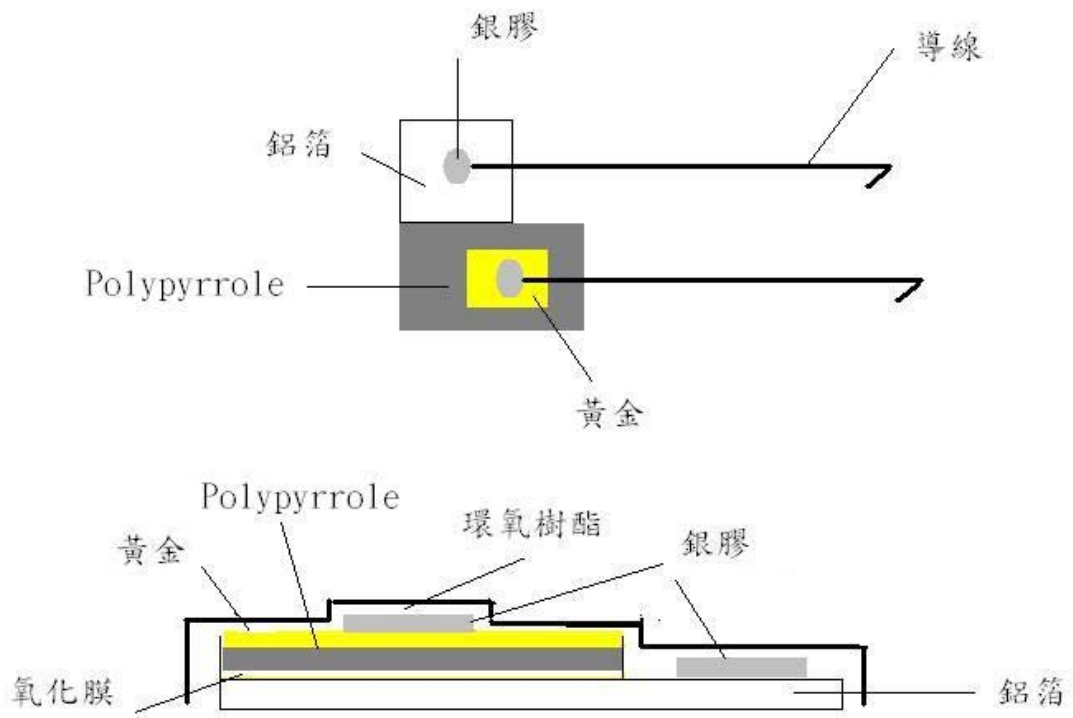


圖 3-2、電容器之組裝圖

3-3、檢測儀器設備

- 1、均質機：廠牌—JANKE&KUNKEL，型號：ULTRA-TURRAXT25，使用 8000rpm
- 2、微粒徑分析儀：廠牌—Malvern Instrument，型號：1000Hsa。操作條件是將待測的乳液以去離子水適量稀釋後注入塑膠 cell，溫度維持 25°C，黏度 0.89cP，雷射光波 633nm，重覆 8 次循環做測量，如此測得系統的粒徑分佈，系統並計算顆粒的平均粒徑。
- 3、電感、電容、電阻測試器：廠牌—HIOKI，型號：3522LCR，將封裝好的電容器連接至 LCR，設定電流為 5mA、電壓 0.8mV，改變頻率為 1、10、100、1000、10000 及 100000Hz 重覆掃描 5 次，測得電容、電阻、阻抗及損耗係數後，將不同電容器所測得的值取幾何平均數。漏電流測試則將電流設定為 5mA，在頻 100Hz 下對電壓 0.1、0.8、2、3、4、5 mV 作掃描，再將不同電容器所測得的值取幾何平均數，代入 $I=V/R$ (I 為電流、 V 為電壓及 R 為電阻)。
- 4、熱重分析儀 (TGA)：TA 公司製造，型號 Q50，在純氮氣的情形下，升溫速率為 20°C/min，加熱溫度由室溫~800°C。

- 5、 滴定分析儀：廠牌—Radiometer，型號：TIM850；pH 儀：
廠牌—Mettler Toledo，型號：InPro2000/Pt1000，使用溫度
範圍：0~140℃，由滴定儀記錄其電位值。
- 6、 去離子水：廠牌—Barnstead(U.S.A)，型號： D11901
(Nanopure Diamond Base)
- 7、 感應偶合電漿質譜儀 (Inductively Coupled Plasma Mass
Spectrometer)：廠牌—Perkin Elmer，型號： Optima3000bv，
操作條件為：先將聚合出的 polypyrrole 膠粒 1mg 溶於 10ml 硝
酸中，並於實驗前再以去離子水稀釋 50 倍後，放入 ICP 中測量。

3-4、等效電路

在等效電路中由圖 3-3(a)所示，若是以鋁箔為基材，則電容器中的電容及電阻由三個部分所構成；第一部分也是影響電容器中的電容與電阻最大的部分，其主要是由氧化層中的電容(C1)及電阻(R1)並聯所提供。在黏著劑的部份，因所使用的添加量小，使其對電容器的電容(C2)及電阻(R2)僅有少部份的影響。而在電容器中的固態電解質可能因接觸不良的關係，導致電路中串聯一電阻(R3)存在。藉由 C1、C2、R1、R2 及 R3 可組成一等效電路。而由於測量時僅能得到一個電容值和一個電阻值，因此我們將圖 3-3(a)中的等效電路簡化為圖 3-3(b)來討論。

由於僅能得到一個電容值和一個電阻值，因此我們首先測量黏著劑在等效電路中所造成的電容與電阻。等效電路圖如圖 3-3(b)所示，在 5-1 節中我們使用二片銅片為電極，藉此消除因使用鋁箔時，氧化層所生成的電容與電阻及固態電解質所造成的電阻，因此所測量的電容(C4)及電阻(R4)，主要是由在二片銅片間夾著黏著劑所形成的薄膜所構成。而在 5-2 節中，僅使用一銅片為電極，另一電極則由固態電解質來代替，由於固態電解質主要是提供導電的功能，因此我們討論黏著劑在固態電解質中所造成的電容(C4)及電阻(R4)，進而構成一等效電路。在 5-3 節中，使用鋁箔為電極，並且添加小量的黏著劑將固

態電解質黏著於氧化層上為另一電極，因此在等效電路中所測得電容(C4)及電阻(R4)，主要是氧化層及少量由黏著劑的所形成的電容及電阻所構成。在爾後的幾節，則是改變不同的變因，如:不同氧化劑種類及濃度所聚出的固態電解質、腐蝕氧化層、改變黏著劑種類、、、等變因，但其電容(C4)及電阻(R4)仍是由氧化層及少量由黏著劑的所形成的電容及電阻所構成的等效電路。

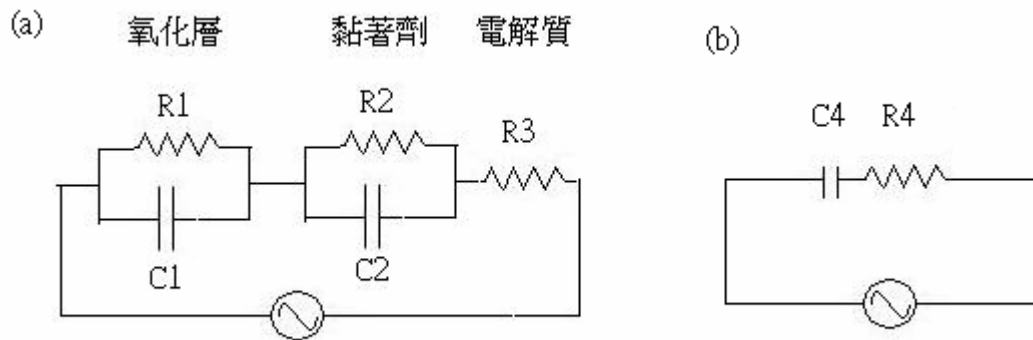


圖 3-3、電容器等效電路圖：(a)以鋁箔為基材時，實際電容器中的等效電路圖；(b)將圖 a 簡化後的等效電路圖。

肆、乳化膠體及聚合後顆粒分析

4-1、單體乳液系統之穩定性

在乳化聚合系統中，由於界面活性劑的加入而降低了界面能，使所產生的膠粒得以穩定的分散在介質中，形成處於熱力學上介穩定狀態的聚合物乳液。在界面活性劑中，陰離子型界面活性劑主要是利用靜電排斥力維持乳液中膠體穩定分散。而以非離子型界面活性劑作為乳化劑，由於其在水中不解離，親水性主要是由帶極性的聚乙基醚所構成，故親水性較弱，但也因此而不易受到強電解質存在的影響，也不易受酸鹼的影響，所以穩定性高，但因而在固體表面難以發生強烈吸附。此外，它和其它型的界面活性劑有較好的相容性，因此能夠混合使用[28]。

本節是借由目視與粒徑測量的方法來判別乳液系統的穩定性，藉以選擇較合適的界面活性劑系統來進行聚合反應，並且由粒徑分析來測量微胞的尺寸是否在我們所期望的奈米範圍內。

4-1-1、DP-30 乳化效果

在先前的研究中[19]已發現使用陰離子界面活性劑 SDS 並無法單獨維持 pyrrole 乳液的穩定性。因此，非離子型界面活性劑的使用是必要的，由於我們使用較便宜的 DP-30 來取代文獻[19]中的界面活性劑 NP-40，因此我們首先試驗 DP-30 是否可單獨讓 pyrrole 單體維

持穩定的乳液。

我們將 pyrrole 單體 3.5g 與 0.1g DP-30 加入去離水中以均質機充分混合攪拌 10 分鐘後得到 pyrrole 單體溶液。經觀察後發現，當停止攪拌後即呈現微黃透明的溶液，表示無法使 pyrrole 單體呈現出乳化的現象。若以 0.1 g 的用量增加 DP-30 與 3.5 g 的 pyrrole 單體混合，發現約 0.4g 時才能呈現出乳液狀，但乳液的穩定性時間只有不到 20min 隨後就會逐漸破乳。而當 DP-30 增加至 0.6 g 時乳液已能維持一天半的穩定性，不過其平均粒徑卻達到 243.5nm，並無法達到我們的需求。

由於利用單一的表面活性劑作乳化劑往往不能收到良好的分散效果，採用混合乳化劑或在表面活性劑中加入少量其他添加劑會大大提高乳化效率及增加乳液的穩定性[28]，因此考慮將兩種以上的界面活性劑混合。並因界面活性劑摻雜的離子種類不同，將影響導電特性也不同，文獻中建議以芳香族及磺酸根親水性離子進行摻雜具有較好的導電性[35]。因此，我們測試無苯環結構的 SDS 及有苯環的 DBSA 作為混合乳化劑的另一成份。

4-1-2、添加 SDS 的乳液系統

在乳化聚合裡 SDS 是最常被作為乳化劑的陰離子型界面活性劑，本身具有磺酸根。以 SDS 當作乳化劑，再加入非離子型界面活

性劑 DP-30 當作增強穩定劑做測試。對 60ml 去離子水中的 3.5g pyrrole 單體而言，將 0.3g DP-30 固定用量並依序增加 SDS 量由 0 g 到 0.2 g，發現當 SDS 所加量越多，乳液穩定的時間就越長，且 SDS 加至 0.1g 時穩定度已有 1 個小時。而加至 0.15g 時穩定度更可達到 4 小時。當達到 0.2g 時已有 5 小時的穩定度。

由於 0.3g DP-30 加入 0.1g SDS 及 3.5g pyrrole 單體的乳液穩定度已能維持一小時，因此我們將界面活性劑的總量固定在 0.4g 並變化 DP-30 與 SDS 的比例，觀察乳液是否有更佳的穩定性。結果列於表 4-1，隨著 DP-30 量增加而 SDS 量減少，乳液的穩定時間開始上升，但當 DP-30 超過 0.3g 時，乳液穩定時間反而下降，這是由於單獨的 DP-30 並無法有效穩定乳液。

由於 0.4g 界面活性劑總量在穩定性上皆低於一個小時以下，而不夠我們聚合反應所需的時間，這顯示必須增加界面活性劑的總量以提高乳液維持的時間。在表 4-2 中固定 pyrrole 單體 3.5g 不變，當界面活性劑的總量提高至 0.6g 時，改變 DP-30 與 SDS 的比例，發現乳液的穩定度至少已能維持 3 小時以上。因 SDS 為一陰離子型界面活性劑，其與 DP-30 形成一膜分子排列較整齊且緊密性較高的微胞 [28]，所以能維持乳液穩定較長的時間。在表中，當 DP-30 以 0.32g 為基準，並依序增加 0.02~0.05g，所得的目視之乳液維持的時間至少

提高一小時，在 DP-30 添加量達到 0.4g 時穩定度已能達到八小時，並且平均粒徑也由 156nm 減為 27nm。這顯示 DP-30 添加量增加，將有效提高目視的穩定度。雖然 DP-30 與 SDS 用量比為 3：1 時，在總量為 0.4g 的各個界面活性劑配方裡有最佳的穩定性(參見表 4-1)，但當總量上升至 0.6g 時，3：1 的系統穩定性並不如 2：1 的系統(參見表 4-2)。因此我們的合成條件選擇 DP-30 比 SDS 為 2：1。

表 4-1、總量 0.4g 界面活性劑系統之乳液目視的穩定度

DP-30(g)	SDS(g)	pyrrole 單體(g)	維持乳液的時間(h)
0.1	0.3	3.5	0
0.2	0.2	3.5	0.5
0.3	0.1	3.5	1
0.4	0	3.5	0.3

表 4-2、總量 0.6g 界面活性劑系統之乳液目視的穩定度

DP-30(g)	SDS(g)	pyrrole 單體(g)	維持乳液的時間(h)	平均粒徑大小(nm)
0.32	0.28	3.5	3	156
0.35	0.25	3.5	5	46
0.38	0.22	3.5	7	38.1
0.4	0.2	3.5	8	27.6
0.45	0.15	3.5	6	35.2
0.6	0	3.5	36	243.5

表 4-3 為固定界面活性劑 DP-30 與 SDS 比例為 2:1 並測試穩定度。發現界面活性劑總量為 0.6g 的系統與 0.45g 的系統相比，界面活性劑總量高出 0.15g 但穩定度卻提高了四個小時。當界面活性劑總量增加至 0.75g 時，乳液穩定的時間僅增加 2 小時。因為加入太多的界面活性劑會造成成本上升，所以我們選用 DP-30、SDS 與 pyrrole 單體比例為 0.4:0.2:3.5 為乳化聚合的配方。

在表 4-3 中觀察界面活性劑加入 pyrrole 單體的五分鐘平均粒徑大小，其中最有趣的是 DP-30 與 SDS 為 0.3g 和 0.15g 的系統有二個平均粒徑，這是因為其粒徑分佈圖為雙峰分佈。如在圖 4-1 所示，乳液的微胞明顯具有二個相連的分佈峰，其平均粒徑分別為 19.8nm 及 108.5nm，這二個分佈峰應該是由於所加入的界面活性劑的量尚不足穩定乳液系統的緣故，因此造成系統含有有二個平均粒徑。此外，表中同時顯示增加界面活性劑的總量，不但能使大的分佈峰消失，同時也減少單一分佈峰的平均粒徑，而使系統更加穩定。

表 4-3、固定界面活性劑 DP-30 與 SDS 比例為 2 : 1 的乳液系統穩定度與平均粒徑

DP-30(g)	SDS(g)	pyrrole 單體 (g)	維持乳液的時間(h)	平均粒徑大小 (nm)
0.3	0.15	3.5	4	19.8 及 108.5
0.4	0.2	3.5	8	27.6
0.5	0.25	3.5	10	19.4

4-1-3、添加 DBSA 的系統

由於摻雜的離子種類不同，可能會影響到 polypyrrole 的導電特性，而未洗乾淨的界面活性劑也可能扮演離子摻雜的角色。因此我們也考慮利用文獻[34、35]中提到的 DBSA 來代替 SDS 作為混合乳化劑中的一員。在表 4-4 中是固定的 pyrrole 單體 3.5g 變換 DP-30 與 DBSA 二者的比例和總量，觀察乳液穩定性及平均粒徑變化的結果。發現雖然 DBSA 乳液維持的時間夠久，穩定度至少都在 5 小時以上。但乳液容易變灰且再經過八至九個小時後會有黑色的 polypyrrole 產生。因此推論當乳液變灰時，可能是系統開始發生聚合反應。其原因這可能是由於當 0.2g 的 DBSA 溶於 60ml 的去離子中，其 pH 值為 2.65 呈現酸性溶液的狀態[24]，而造成了聚合反應的發生。隨著 DBSA 添加量越多，乳液穩定的時間及變灰的時間皆往後延長。相較於 SDS

的系統，多數 DBSA 的系統乳液微胞粒徑都有一個以上的分佈峰。小粒徑約為 200 至 300nm，而大粒徑則在 900nm 左右。以圖 4-2 為例，是以 DBSA0.6g 加 DP-30 0.4g 來製造乳液，兩個分佈峰狹窄且不相連，而平均粒徑分別約在 193nm 及 891nm。在文獻[36]中，曾提到單純以 DBSA 為乳化劑加入 pyrrole 單體所產生膠體，其平均粒徑約為 200nm 至 500nm。因此推論小粒徑應該是由 DBSA、DP-30 及單體乳液所產生的微胞。而大粒徑則同樣是由於乳液中有微胞聚集所產生的現象。

當固定 DP-30 在 0.4g，DBSA 以 0.2 g 添加量逐漸增加，在 DBSA 增加量超過 0.4g 時，目視乳液穩定時間已能超過十小時，這是由於界面活性劑總量的提升，所以目視穩定度增加。而在粒徑方面，平均粒徑在 200~500nm 間皆有微胞存在，若添加 DBSA 超過 0.6g，其在乳液中會同時存在多個不同平均粒徑的微胞分佈。

表 4-4、以 DBSA 代替 SDS 之界面活性劑乳液的目視穩定度

DP-30(g)	DBSA(g)	pyrrole 單體(g)	維持乳液的時間(h)	平均粒徑
0.4	0.2	3.5	5 約 10 分鐘後變灰	174.5
0.4	0.4	3.5	超過十小時 約 30 分鐘後變灰	213.8
0.4	0.6	3.5	超過十小時 約 1 小時後變灰	193.3 891.8
0.4	0.8	3.5	超過十小時 約 2 小時後變灰	36.3 332.8 912.6

4-1-4、隨時間變化的粒徑

雖然 DP-30 0.4g 及 SDS 0.2g 加入 Pyrrole 單體 3.5g 乳液可維持目視 8 小時穩定性，但我們仍需要其粒徑也能維持穩定，因此以粒徑分析儀觀察其平均粒徑與時間的變化，討論粒徑的穩定度。結果列於圖 4-3 中，由於使用均質機強裂攪拌使得一開始存在 19.6nm 的平均粒徑。當攪拌完後，因熱力學的關係，微胞會傾向穩定狀態而發生凝聚現象而使微胞聚集平均粒徑變大。因此，經過五分鐘後，平均粒徑已聚集為 27.6nm，並開始且保持約三個小時平均粒徑為 30nm 左右，這表示乳液之粒徑能在這三小時內呈一穩定狀態。乳液在經過四小時後，微胞開始含有二個以上的分佈峰，其平均粒徑為 78.6nm 及 249.9nm，均遠大於前三個小時的平均粒徑，這表示乳液已開始呈現不穩定的狀態，導致微胞聚集成較大的液滴。並且其大粒徑：小粒徑

的數量比為 1：9；以小粒徑的數量較多，這表示乳液剛開始發生不穩定，而使原本 30nm 平均粒徑的微胞聚集成 78.6nm 小粒徑微胞。隨著乳液不穩定的時間增加在七小時後平均粒徑也隨之增大到 294 及 2977nm，並且大粒徑：小粒徑的數量比也達到了 1：1，代表聚集現象越嚴重。

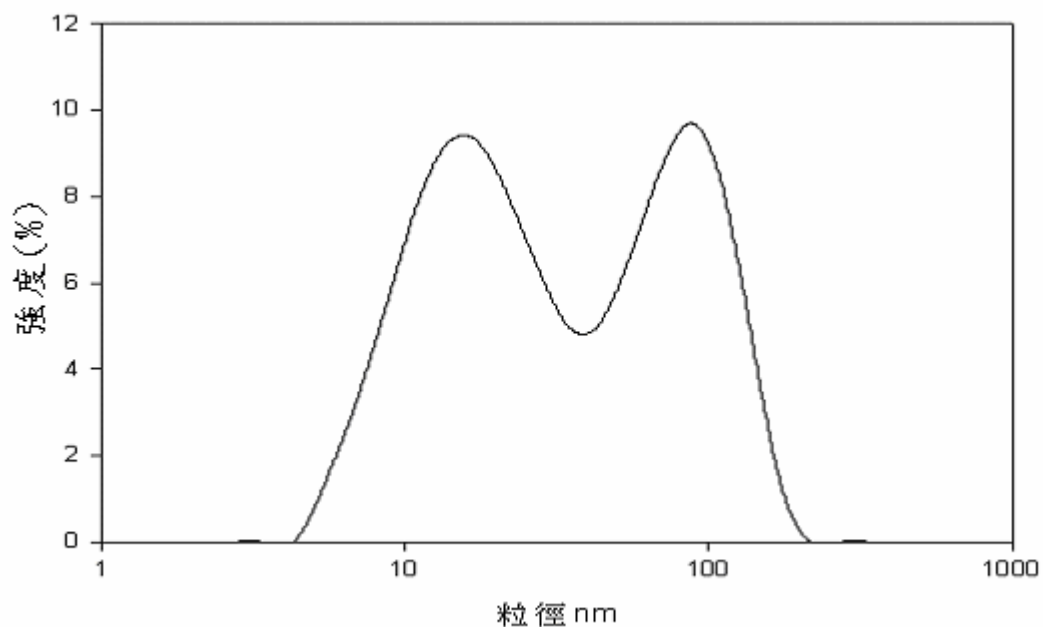


圖 4-1、界面活性劑為 0.3 g DP-30 加 SDS 0.15g 的乳液平均分佈其中 pyrrole 單體 3.5 克，去離子 60ml

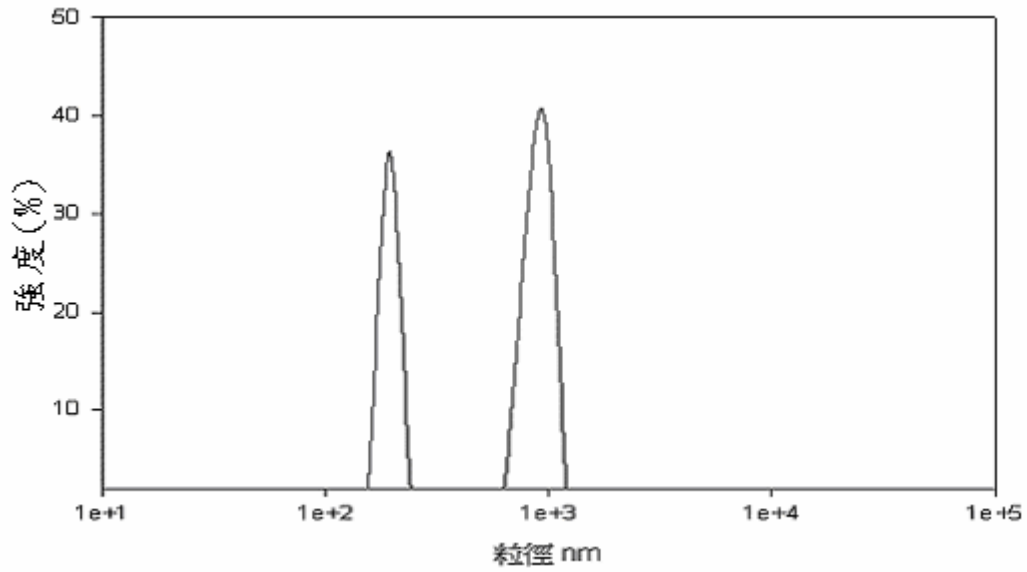


圖 4-2、界面活性劑為 0.4g DP-30 加 0.6g DBSA 的乳液平均分佈其中 pyrrole 單體 3.5 克，去離子水 60ml

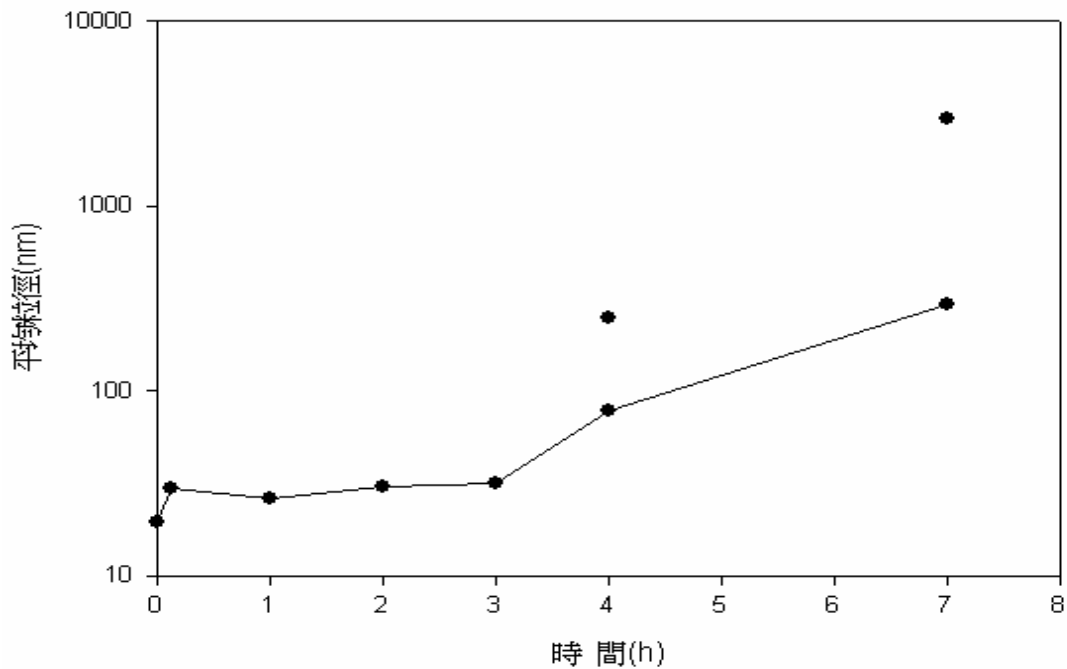


圖 4-3、界面活性劑 DP-30 0.4g 及 SDS 0.2g 加入 pyrrole 單體 3.5g 之乳液平均粒徑與時間變化

4-2、Pol ypyrrole 聚合後粒徑分析

在聚合後 polypyrrole 方面，由於不同氧化劑種類及濃度將會影響聚合後的粒徑大小。聚合完後的顆粒及聚合前單體膠粒，其乳液中較小的顆粒會逐漸向較大的顆粒聚集，使整體的膠體溶液中的顆粒粒徑越來越大，最終造成沈澱發生。因此粒徑分佈的圖形必呈單一且狹窄的分佈，乳液才能維持穩定。

在聚合過程中，常因乳液中 pH 值的變化及微胞的破乳現象，而使聚合反應發生不穩定。由於聚合過程中會有氫離子的產生，使得乳液中 pH 值變低，造成乳液微胞發生變化而產生不穩定。

4-2-1、過硫酸銨為氧化劑

圖 4-4 是由 0.4g DP-30 與 0.2g 的 SDS 再加入 pyrrole 單體 3.5 克的乳液，以過硫酸銨 24g 加入 500 毫升去離子水為氧化劑進行乳化聚合，聚合後將所得之乳液再經超音波振盪 2 小時後，以粒徑分析儀觀察其所得產物之粒徑尺寸。結果可見粒徑的分佈較廣，以分佈曲線而言可觀察到三個分佈峰，大部份的顆粒皆分佈在 $1\mu\text{m}$ 以下皆有分佈，並且也有少部份的顆粒粒徑聚集成約 $5\mu\text{m}$ 的大粒子。在圖中，60nm 左右的粒徑應是由乳化的單體直接聚合而成。而 100nm 至 1000nm 之間的分佈，為聚合後顆粒的聚集，而產生較大的粒徑分佈。在圖 4-5 中將乳化劑總量增加二倍(0.8 克 DP-30 與 0.4g 的 SDS) 仍以

過硫酸銨 24g 氧化聚合，發現分佈曲線較圖 4-4 的曲線還要來的集中，這是由於使用較多界面活性劑使得乳液較為穩定，因此聚合後的顆粒會局限在一範圍內。此外，平均粒徑增大為 $2.5 \mu\text{m}$ ，經由超音波振盪後也不易分散。

4-2-2、以氯化鐵為氧化劑

保持界面活性劑比例及總量不變，將氧化劑由過硫酸銨改為氯化鐵聚合，在圖 4-6 為以氯化鐵 24g 氧化聚合並將聚合後顆粒振盪的粒徑分佈圖，其含有二個粒徑分佈峰，小粒徑的平均粒徑約為 58nm 左右，和由過硫酸銨起始聚合的最小粒徑差不多，約為聚合前單體粒子的平均粒徑 2 倍大，因此估計是由乳化後的 pyrrole 單體直接聚合而成之顆粒。另一部份的粒徑介在 396nm 應是由聚合後的顆粒所聚集而成。在分佈曲線中，大粒徑的分佈曲線較小粒徑高，表示大粒徑在乳液所佔的比例較大。表 4-5 為不同比例的界面活性劑、改變氧化劑種類及濃度所聚合 pyrrole 的顆粒平均粒徑。固定界面活性劑(0.4g DP-30 加入 0.2g SDS)以氯化鐵為氧化劑，比較氯化鐵添加量為 24g 及 12g 的系統聚合後之平均粒徑的變化，發現在氯化鐵添加量為 12g 的系統中，其聚合後的平均粒徑為 125.2 及 675.5nm，比起添加量為 24g 的系統所聚合出的膠粒所含平均粒徑來的大，這可能是後者反應速率較快，所以不穩定的單體顆粒的結合較少，才有較小的粒徑存在。

固定氧化劑為氯化鐵添加量為 24g 時，在 0.4gDP-30 加入 0.4gSDS 系統其平均粒徑為 128nm 及 558nm。與 0.4gDP-30 加入 0.2gSDS 系統相比，當 SDS 增為二倍後，平均粒徑也約增加二倍。

表 4-5、聚合後平均粒徑分佈

DP-30(g)	SDS(g)	pyrrole 單體(g)	氧化劑及用量(g)	平均粒徑 (nm)
0.4	0.2	3.5	過硫酸銨 24g	61.6 419.4 4893
0.8	0.4	3.5	過硫酸銨 24g	2518
0.4	0.2	3.5	氯化鐵 24g	60.1 396.1
0.4	0.2	3.5	氯化鐵 12g	125.2 675.5
0.4	0.4	3.5	氯化鐵 24g	128.3 558.2

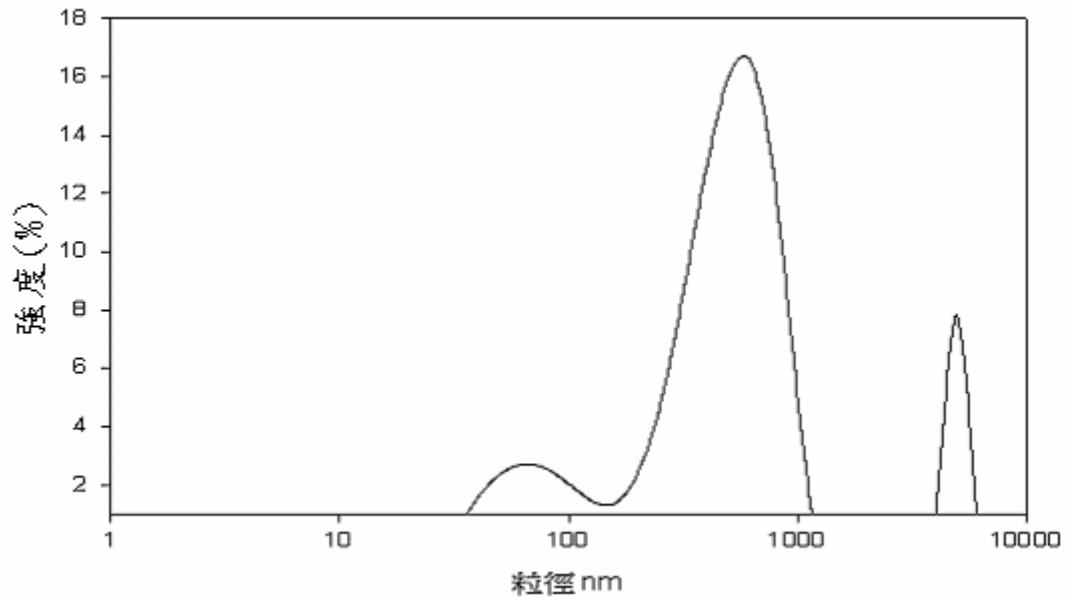


圖 4-4、0.4 g DP-30 加 SDS 0.2g 的乳液其中 pyrrole 單體 3.5 克以過硫酸銨 24g 聚合後顆粒超音波振盪 2 小時

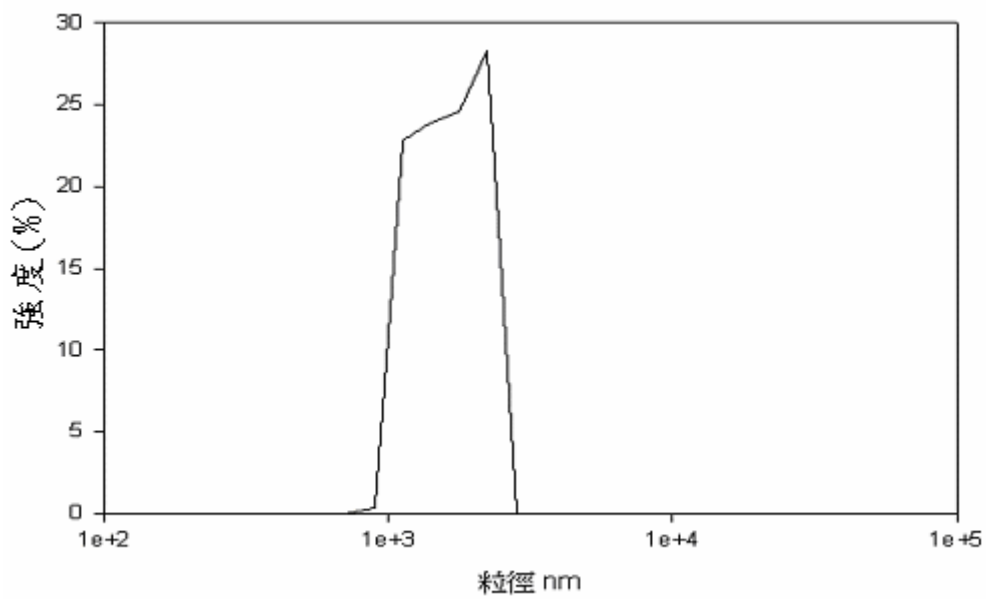


圖 4-5、0.8g DP-30 加 SDS 0.4g 的乳液其中 pyrrole 單體 3.5 克以過硫酸銨 24g 聚合後顆粒超音波振盪 2 小時

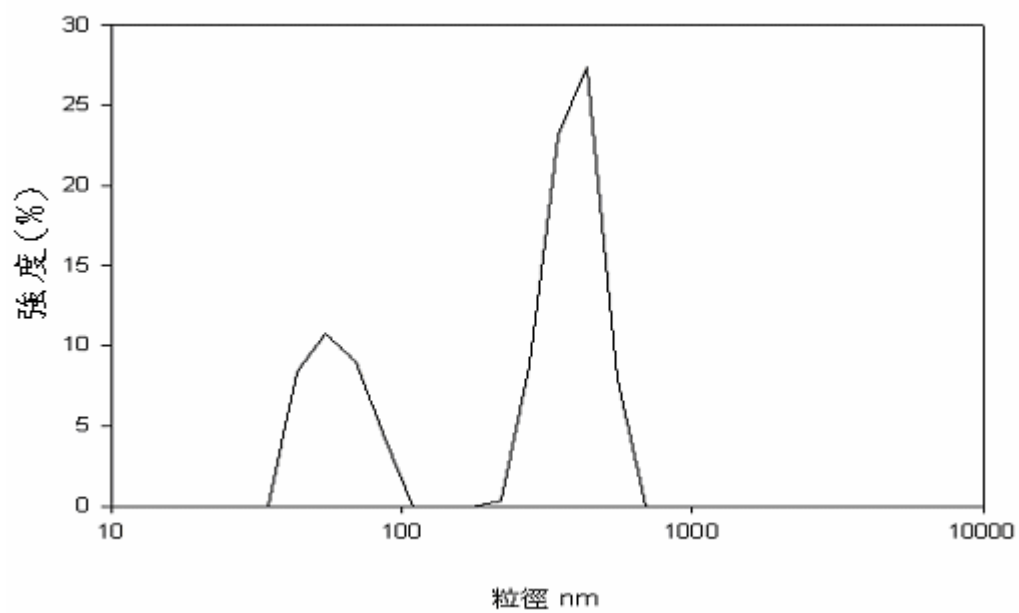


圖 4-6、0.4 g DP-30 加 SDS 0.2g 的乳液其中 pyrrole 單體 3.5 克以氣

化鐵 24g 聚合顆粒超音波振盪 2 小時

4-3、Polypyrrole 膠粒含氯量分析

由於 polypyrrole 顆料所含氯離子的多寡將影響製成電容器時的導電度以及其他介電性質，因此藉由電位滴定法測試顆粒中所含氯的比例。

電位滴定法主要是測試合適指示電極的電位變化可以得到滴定的當量點，此電位是滴定體積之函數。而電位滴定終點的應用很廣泛，並可提供比使用指示劑的方法更準確的數據。對於有色或混濁溶液之滴定，以及對於溶液中含有所料想不到的物種存在之偵測，電位滴定特別有用。但它比慣用的滴定法更耗時[37]。

決定電位滴定法之滴定終點的方法有很多種。最直接的方法是將電位對所加入試劑之體積作圖。此曲線中間變化最快速的點可以觀察估計而得滴定終點[38]。

在實驗中，主要分為二種系統處理，第一種系統是將聚合後 polypyrrole 經抽氣過濾後，以真空烘箱溫度 50°C 抽真空到 40cmHg 乾燥一天後測量。第二種系統是在 polypyrrole 經抽氣過濾時，不斷以去離子水沖洗，直到三角錐形瓶中的溶液不再產生泡沫為止，再置入真空烘箱依相同的乾燥條件乾燥，此系統是為判別經沖洗後離子是否仍吸附在膠粒上。取 0.001g 的 polypyrrole 膠粒溶於 20ml 硝酸中，並以 0.05g AgNO_3 加入 250ml 去離子水配製成 0.001M AgNO_3 為標準

液滴定硝酸溶液。滴定過程中的電位變化以清洗 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 比例為 1.7 系統為例，如圖 4-7 所示，當滴入 6.8ml 標準液時，電位瞬間由 408mV 下降至 380mV，再滴入更多標準液時，系統電位變化也不會有太大的變化，因此判斷滴入 6.8ml 標準液即達到滴定終點。

對各種含氯之 polypyrrole 顆粒滴定所得的結果，如表 4-6 所示，是以 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 系統作氧化劑其所含有的氯離子濃度最高，每克 polypyrrole 產物膠粒所含 Cl^- 濃度 0.3834(g Cl^-/g Ppy 膠粒)，其次是相同的系統但經去離子水清洗後的膠粒，最低的氯含量是只用了 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 作氧化劑的系統，在未經清洗情形下，含氯量僅及 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 系統所聚合出的 polypyrrole 產物膠粒六分之一，其所含 Cl^- 濃度為 0.0639(g Cl^-/g Ppy 膠粒)。由此可證明因使用較多量的氯化鐵聚合，導致聚合後殘留在顆粒上的氯離子濃度較高。而觀察以去離子水清洗後的結果，可發現約 0.241(g Cl^-/g Ppy 膠粒)的氯離子在 polypyrrole 膠粒上無法被沖洗掉。

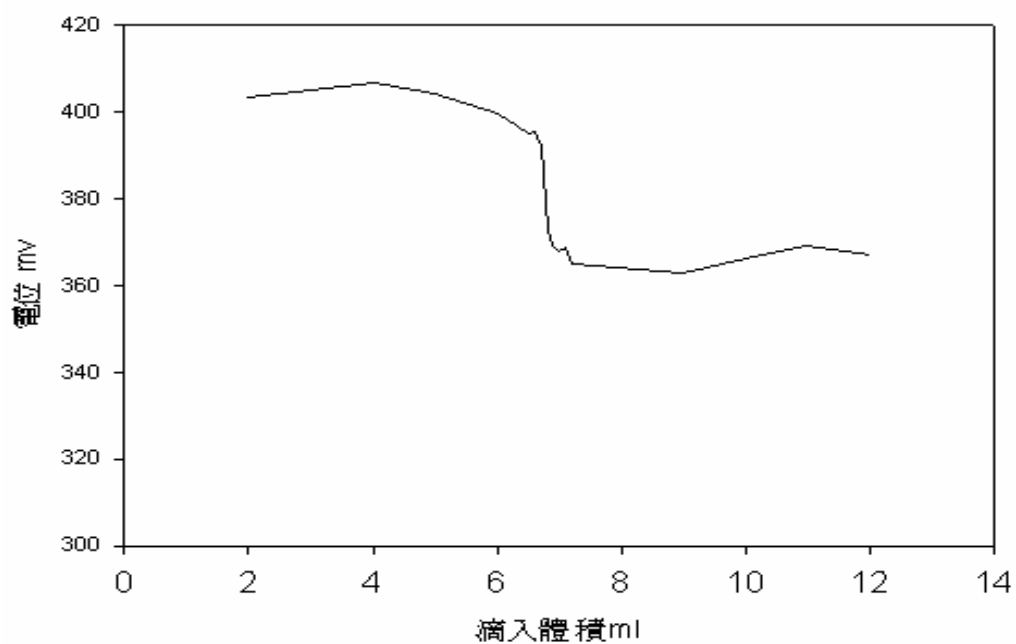


圖 4-7、電位滴定法以 0.001M AgNO₃ 滴定清洗 polypyrrole 硝酸溶液

表 4-6、Polypyrrole 膠粒所含 Cl⁻ 濃度

FeCl ₃ /pyrrole(mole/mole)	清洗	Cl ⁻ 濃度 (g Cl ⁻ /g Ppy 膠粒)
1.7	無	0.3834
1.7	有	0.241
0.85	無	0.0639

4-4、Polypyrrole 膠粒含鐵量分析

在 polypyrrole 顆粒中除了氯離子的多寡會影響製成電容器時的介電性質，此外顆粒中的鐵離子也是影響介電性質的因素之一，因此我們利用感應耦合電漿質譜儀(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer)分析顆粒中所含鐵的比例。

將聚合的 polypyrrole 經抽氣過濾後，放置在真空烘箱中以溫度 50°C 抽真空至 40cmHg 而乾燥一天，取 0.001g 的 polypyrrole 膠粒溶於 10ml 硝酸中，將 1 毫升稀釋 50 倍後，再以感應耦合電漿質譜儀測量。

實驗後所得的結果經換算後，如表 4-7 所示，在 FeCl₃/pyrrole 比例為 1.7 系統中，每克 polypyrrole 膠粒所含鐵濃度為 0.239(g Fe/g Ppy 膠粒)，比起清洗後的結果約 0.16(g Fe/g Ppy 膠粒)來的高。而 FeCl₃/pyrrole 比例為 0.85 系統的鐵濃度約為 0.095(g Fe/g Ppy 膠粒)，約為 FeCl₃/pyrrole 比例為 1.7 系統的十分之四左右。

表 4-7、Polypyrrole 顆粒所含鐵濃度

FeCl ₃ /pyrrole(mole/mole)	清洗	鐵濃度 (g Fe/g Ppy 膠粒)
1.7	無	0.239
1.7	有	0.16
0.85	無	0.095

4-5、熱穩定性質分析

熱穩定性質對於任何材料來說，均是非常重要的物理性質，表示材料對熱環境的承受能力。測量方式是利用在氮氣的環境下以熱重分析儀(TGA)做熱穩定性質分析，以升溫速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，由室溫升至 800°C 。

將聚合後 polypyrrole 以抽氣過濾，再置入真空烘箱溫度 50°C 抽真空到 40cmHg 乾燥一天，取 $15\sim 20\text{mg}$ 測量。而我們想知道乳化聚合後所聚合出的 polypyrrole 實際的最大熱裂解溫度，因此我們清洗 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 比例為 1.7 系統，先以抽氣過濾並用去離子水不斷沖洗 polypyrrole，直到三角錐形瓶中的溶液不再產生泡沫為止，利用離心機分離出 polypyrrole 膠粒，由於我們選擇的氯離子作為判斷的標準，因此利用 0.1M 硝酸銀溶液測試是否有氯離子的存在，若有，則不斷重覆步驟直到 polypyrrole 不含有氯離子的存在，最後再置入真空烘箱依相同的乾燥方法乾燥。

觀察圖 4-8 為不同的氧化劑及界面活性劑對熱裂解行為的影響。在 100°C 前 polypyrrole 膠粒約有 $2\sim 6\%$ 的重量損失，在文獻[42]中提到這是由於水蒸發所導致的損失。而界面活性劑 DP-30 及 SDS 的最大熱裂解溫度分別為 394°C 及 224°C 。由於界面活性在聚合後會吸附在顆粒表面上，而影響其熱裂解溫度。在圖中當達到 224°C 時，

polypyrrole 的熱裂解曲線有輕微的變化，這可能是受到 SDS 的影響，但因使用量小，所以變化不明顯。在 394°C 時，polypyrrole 的熱裂解曲線並沒有變化，這仍然可能是由於 DP-30 在聚合後並沒有大量吸附在 polypyrrole 膠粒上，以所對熱裂解溫度並無影響。

在表 4-8 中，可觀察出 polypyrrole 的最大裂解溫度，在四個系統中並沒有太大的差異，皆約在 256°C 發生，這顯示改變氧化劑並不會影響 polypyrrole 的裂解行為。觀察圖中各曲線，顯示裂解曲線並無法完全拉平，這可能是因為升溫速率較快，使得裂解反應不完全，也因此比較殘餘量較無意義。不過以過硫酸銨起始反應的膠粒裂解殘餘量明顯偏低，這應是因為缺乏鐵離子殘留的關係。

表 4-8、Polypyrrole 之與最大裂解溫度

sample	清洗	polypyrrole 最大裂解溫度(°C)
FeCl ₃ /pyrrole 為 1.7 系統	無	256
FeCl ₃ /pyrrole 為 1.7 系統	有	256
FeCl ₃ /pyrrole 為 0.85 系統	無	253
過硫酸銨系統	無	256
DP-30	無	394
SDS	無	224

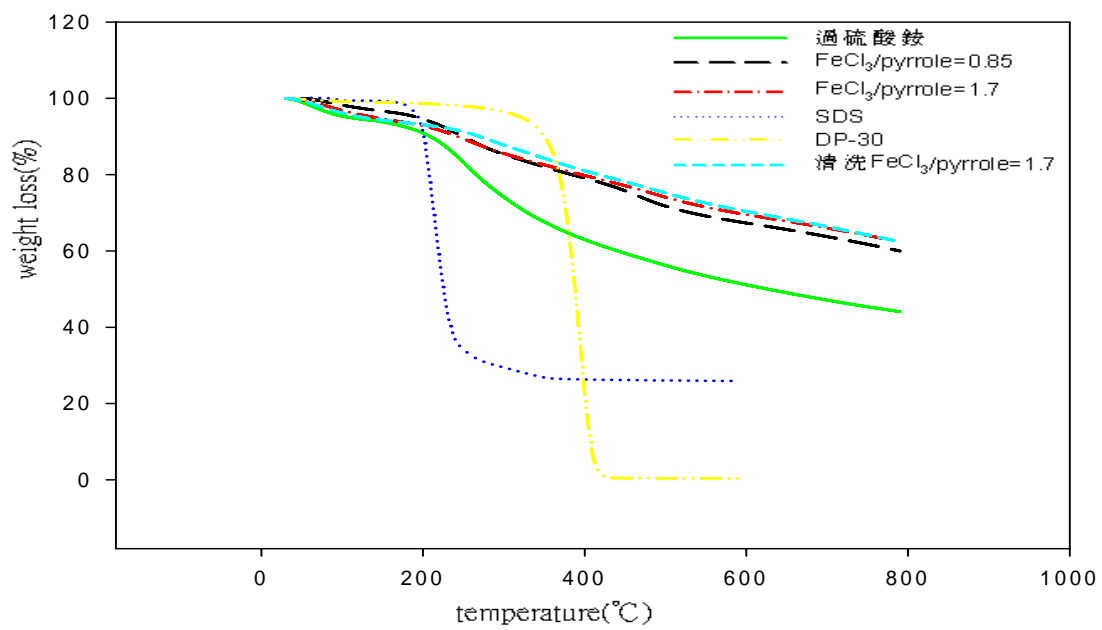


圖 4-8、Polypyrrole 膠粒及界面活性劑之熱裂解圖形

伍、電容器性質分析

電容器之性質一般包括：電容量、漏電流、損耗係數、等效串聯電阻及阻抗，這些性質為判斷電容器性質的重要指標。這些性質主要受到絕緣層 Al_2O_3 介電係數的影響，而以聚合後 polypyrrole 影響為次要，若 Al_2O_3 氧化層厚度較厚，則電容量及導電度較低，而電阻及阻抗增大；若 Al_2O_3 氧化層固定，當 polypyrrole 的含量增加，則使電容量及導電度略增，而電阻及阻抗減少。在最後利用 $\tan \delta$ 可判斷電容器之電阻及氧化層的優劣，因為影響損耗係數的原因主要是(1)電極或電解質之電阻引起之電阻發熱損失；(2)絕緣之氧化層介電損失 [3]。本節主要在討論改變起始劑種類及濃度所聚合出的 polypyrrole 為固態電解質，並藉由加不同的黏著劑製備電容器之電學性質。觀察添加不同比例的黏著劑及腐蝕氧化膜對電容器的影響。

在等效電路中，電容器的電容及電阻主要是由氧化層中的電容及電阻所影響。在黏著劑的部份，因所使用的添加量小，所以對電容器的電容及電阻影響並不大。而在電容器中的固態電解質可能因接觸不良的關係，導致電路中含有電阻的存在。

5-1、黏著劑之電學性質

由於黏著劑會對電容器產生一定的影響，所以我們利用在二片銅片(面積為 $1 \times 1 \text{cm}^2$)之間夾住黏著劑的薄膜，來討論因黏著劑所生成的多餘電容、電阻及阻抗變化。

我們在面積 $1 \times 1 \text{cm}^2$ 的銅片上，將黏著劑(PVDF、CMC、明膠大分子量及小分子量)以 $1 \text{mg}/\text{cm}^2$ 的薄膜夾於二片銅片間來比較介電性質。

5-1-1、對電容的影響

在圖 5-1 中，以二片銅片中放置不同黏著劑所製成的薄膜，其等效電容對頻率的變化圖，隨著頻率增加電容減小，這是由於電場的頻率變換太快，導致電荷不易排列整齊，所以電容下降。而在同一頻率中，電容由大到小依序為 PVDF、CMC、小分子量明膠、大分子量明膠，可發現電容最大的 PVDF 系統與最低的大分子量明膠系統，在低頻時相差了約 15~20 倍，這是由於電容器之電容受分子結構的影響，若在分子結構中存在較強的偶極矩，則有較高的介電係數，因此具有較高的電容。在 PVDF 的分子結構中含有二個氟原子，且並沒有呈對稱排列，因此 PVDF 擁有較大的偶極矩，而導致具有最大的電容。而明膠主要是由蛋白質所夠成，雖本身含有極性，但造成的偶極矩小，因此產生電容量小。而在 CMC 的系統中，其官能基中具有鈉離子及

carboxy methyl 的官能基所產生的偶極矩，而使得其具有儲存電容的能力。

5-1-2、對電阻的影響

圖 5-2 為在二片銅片電極間放置不同黏著劑之電容器其等效電阻隨頻率的變化圖，電阻會隨著頻率增加而減小，這是由於電場的頻率變換太快，造成電荷移動距離增加，因此電阻減小。而在低頻時，電阻由大到小依序為大分子明膠系統、小分子明膠系統、CMC 系統、PVDF 系統，在 CMC 的系統中，因官能基中含有鈉離子，使得其具有離子導電的能力。而在明膠系統中，因大分子量明膠的分子鏈較長，使得能量損耗較大，故大分子量明膠系統的電阻大於小分子量系統。而在圖中其實主要是其大分子量明膠系統電阻太大，其他相差不多。

5-1-3、對阻抗的影響

圖 5-3 為二片銅片電極間放置不同黏著劑之電容器其阻抗隨頻率的變化圖，阻抗隨頻率增加而減少。在低頻時阻抗的大小依序為大分子量明膠系統、小分子量明膠系統、CMC 系統、PVDF 系統，在大分子量明膠系統與 PVDF 系統的阻抗相差了近 40 倍。並且因阻抗隨頻率的變化圖與電阻隨頻率的變化圖類似，因此推測系統的阻抗受電阻影響比起電容大。而在四個不同的系統中，由於阻抗受到電阻損耗

的影響，因此使得大分子量明膠系統的阻抗值最大。而當達到高頻時，四個系統的阻抗相差值變小。

5-1-4、對損耗係數的影響

在損耗係數方面，由圖 5-4 中不同黏著劑以銅片為基材之電容器其損耗係數對頻率的變化圖，當頻率增加時，損耗係數隨之減少。在整個頻率範圍內，以大分子量明膠系統的損耗係數最大。在低頻時損耗係數的大小依序為大分子量明膠系統、小分子量明膠系統、CMC 系統、PVDF 系統。

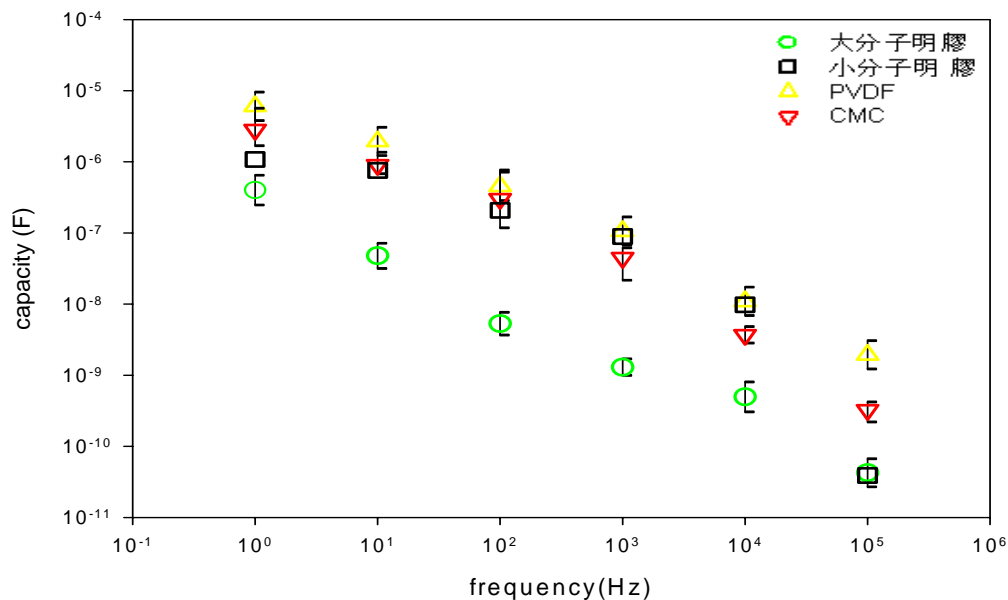


圖 5-1、不同黏著劑以銅片為基材之電容器其等效電容對頻率的變化圖

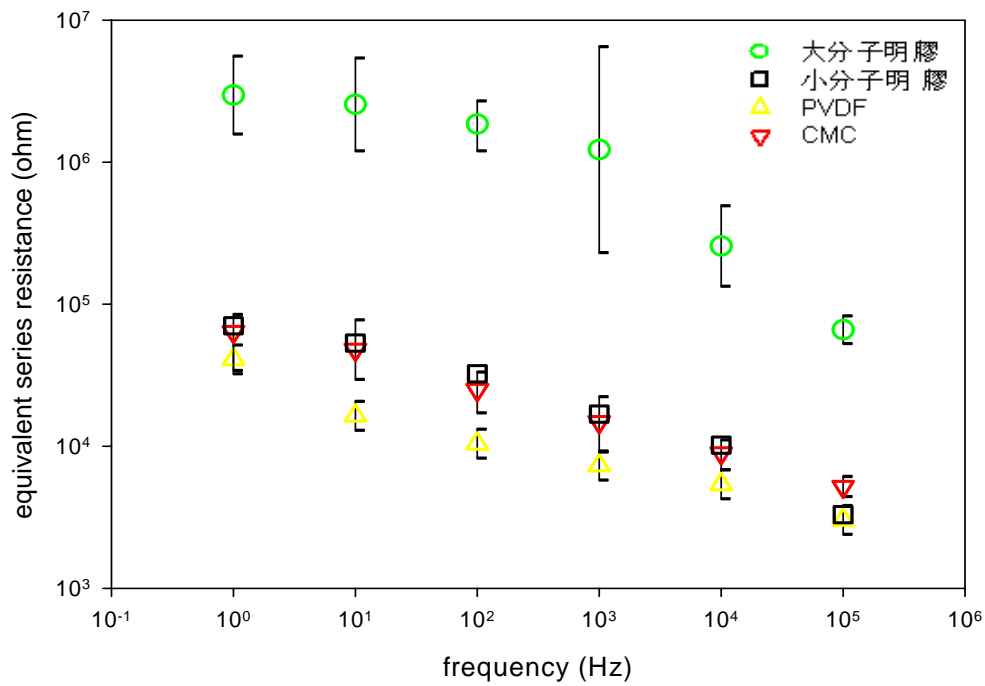


圖 5-2、不同黏著劑以銅片為基材之電容器其等效電阻對頻率的變化

圖

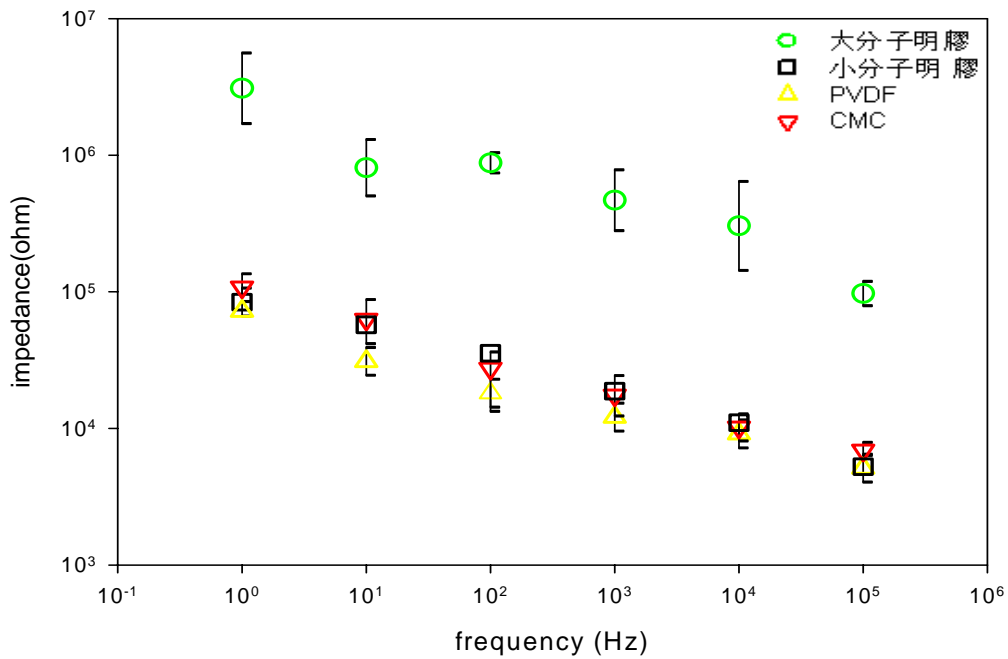


圖 5-3、不同黏著劑以銅片為基材之電容器其阻抗對頻率的變化圖

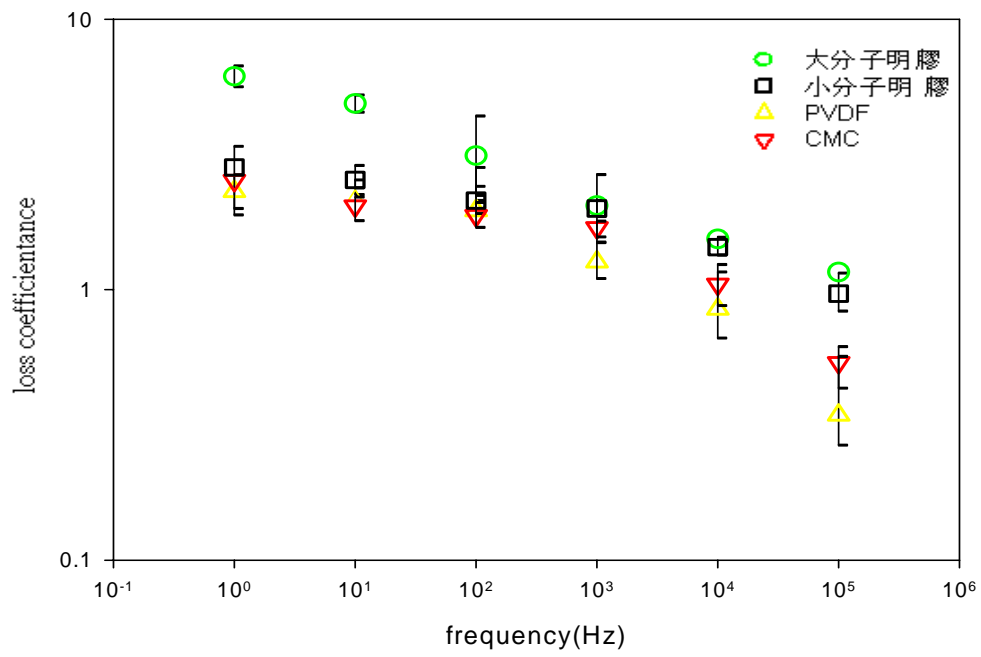


圖 5-4、不同黏著劑以銅片為基材之電容器其損耗係數對頻率的變化圖

5-2、固態電解質加入黏著劑的影響

由於在 polypyrrole 中加入黏著劑會對電容器產生一定的影響，所以我們藉由銅片電極，來討論黏著劑加 polypyrrole 的電容，電阻及阻抗的影響。

我們藉由添加黏著劑(PVDF、CMC、明膠大分子量及小分子量，其添加量皆佔黏著劑及 polypyrrole 二者總量的 8%)，並利用 FeCl₃/pyrrole 莫耳比為 1.7 系統所聚合出的 polypyrrole 為固態電解質黏著於銅片上製成電容器，來比較 polypyrrole 加入不同黏著劑後的導電性質。

5-2-1、對電容的影響

圖 5-5 為等效電容隨頻率的變化圖，在圖中隨著頻率增加電容減小，這是由於電場的頻率變換太快，導致電荷不易排列整齊，所以電容下降。並且在同一頻率中，其電容由大到小依序為 PVDF 系統、CMC 系統、明膠小分子量系統及大分子量系統。可觀察出在 polypyrrole 中添加 PVDF 為黏著劑具有高於其他三個系統的電容，並且其與電容最低的大分子量明膠系統相差了 1300 倍，由於黏著劑吸附在 polypyrrole 膠粒表面上，當施加電壓時，黏著劑可在膠粒之間形成類似絕緣體功能而儲存電容，而 PVDF 由於在前述 5-1 節中提到能儲存較多的電容，使得其加入固態電解質之間，所能生成的電容也

較大，故在四種系統中具有最大電容。

5-2-2、對電阻的影響

圖 5-6 為等效電阻對頻率的變化圖，電阻會隨著頻率增加而減小，這是由於電場的頻率變換太快，造成電荷移動距離增加，因此電阻減小。而在同一頻率中，電阻的大小依序為大分子量明膠系統、小分子量明膠系統、CMC 系統、PVDF 系統，而電阻最大的大分子量明膠系統與最低的 PVDF 系統，在低頻時相差了約 50 倍，而當達到高頻時，則相差了 2~5 倍。這可能是由於使用明膠系統為黏著劑，使得高分子導電膠粒與膠粒間的黏著性較差，導致系統的導電效果變低，而具有較低的電阻。並且在明膠系統中，因大分子量比起小分量具有較長的分子鏈段，造成大分子量明膠系統的電阻大於小分子明膠系統。

5-2-3、對阻抗的影響

圖 5-7 為不同黏著劑加入電解質並以銅片為基材的電容器其阻抗對頻率的變化，阻抗的大小依序為明膠大分子系統、明膠小分子系統、CMC 系統、PVDF 系統，這是由於 polypyrrole 加入大分子量明膠為黏著劑的所造成電阻損失較大，並且其容抗也大於其他三個系統，使得大分子量明膠系統的阻抗大於其他系統。當達到高頻時，四

個系統的阻抗值相差變小，因此可知道在高頻時受到黏著劑及 polypyrrole 的影響較小。

5-2-4、對損耗係數的影響

在損耗係數方面，由圖 5-8 中不同黏著劑以銅片為基材之電容器其損耗係數對頻率的變化圖，當頻率增加時，損耗係數隨之減少。在整個頻率範圍內，以大分子量明膠系統的損耗係數最大。在低頻時損耗係數的大小依序為大分子量明膠系統、小分子量明膠系統、CMC 系統、PVDF 系統。由圖中可發現以 PVDF 系統的損耗係數最低。

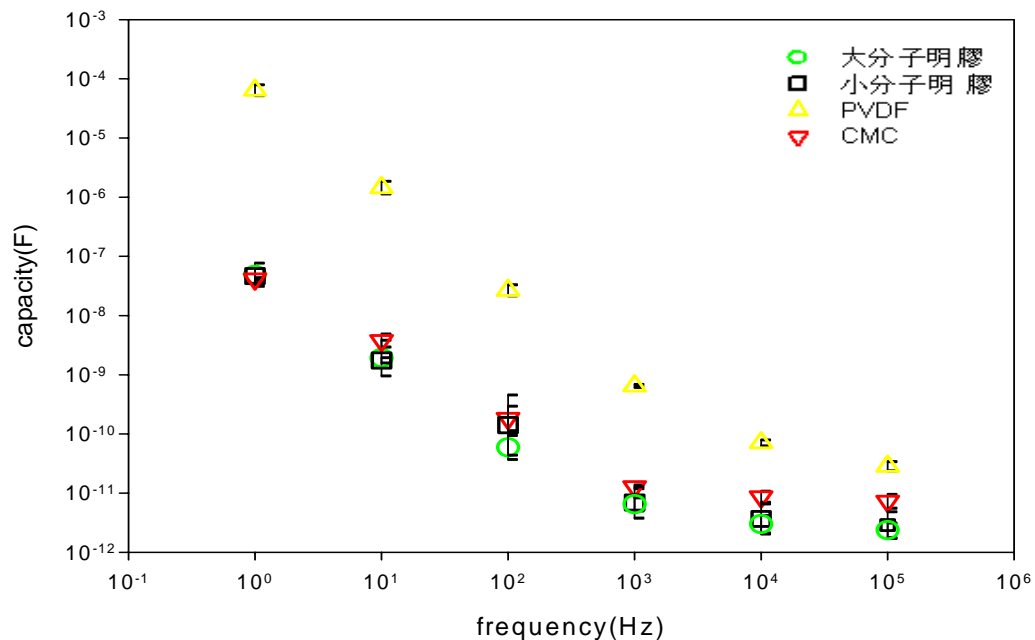


圖 5-5、等效電路電容隨 polypyrrole 加入不同黏著劑，並以銅片為基材之變化圖

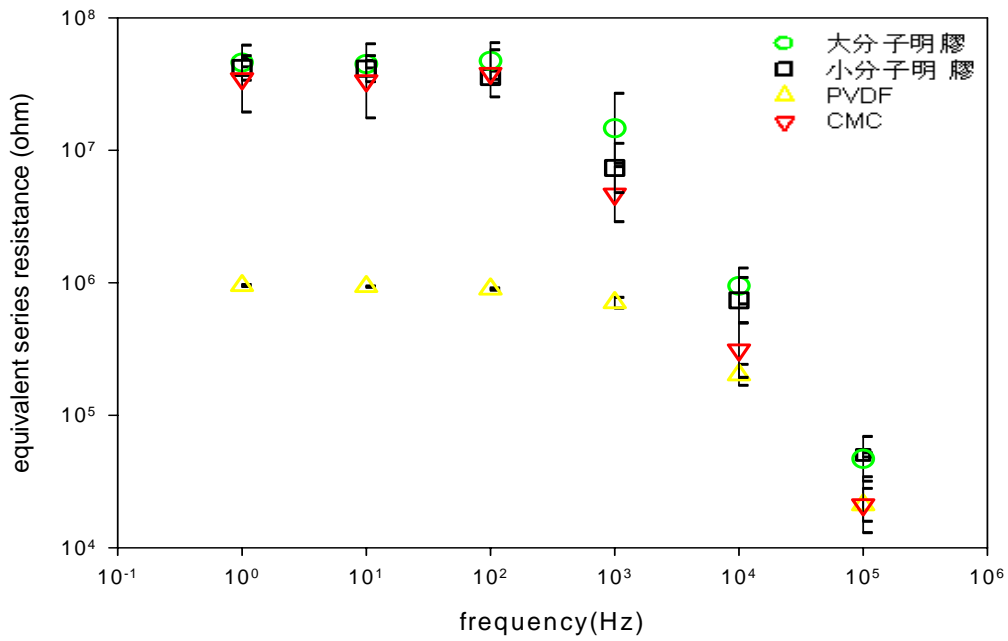


圖 5-6、等效電路電阻隨 polypyrrole 加入不同黏著劑，並以銅片為基
材之變化圖

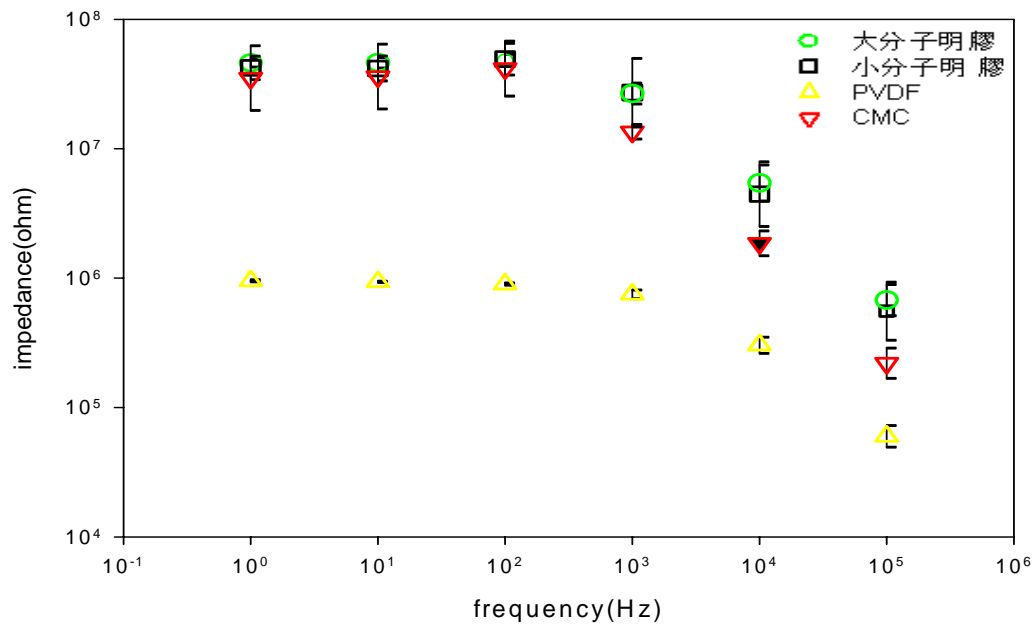


圖 5-7、阻抗隨 polypyrrole 加入不同黏著劑，並以銅片為基
材之變化圖

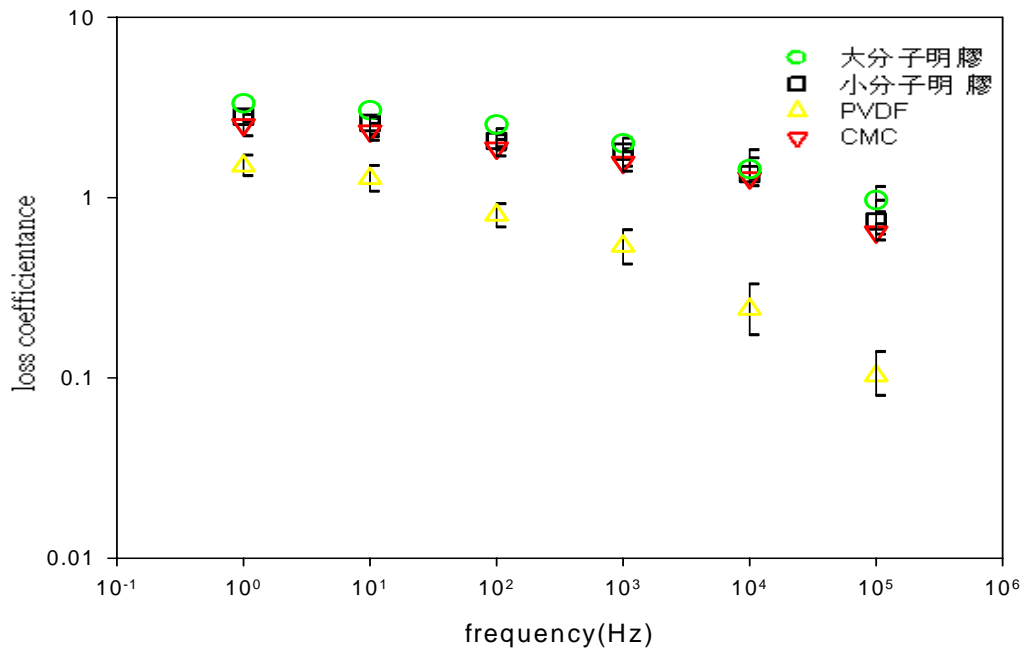


圖 5-8、損耗係數隨 polypyrrole 加入不同黏著劑，並以銅片為基材之
變化圖

5-3、不同氧化劑種類及濃度

由於固態電解質是由導電性高分子所構成，所以我們在本節中首先討論在不同的黏著劑環境下，氧化劑種類及濃度對電容器電學性質變化的影響。

5-3-1、以 PVDF 為黏著劑之電容器介電性質

在電子元件中 PVDF 是較常拿來使用的黏著劑，其具有優良的耐化學性質及黏著性佳等特性[40]，因此我們藉由添加 PVDF 使固態電解質能黏著於 Al_2O_3 上來製備電容器。以不同氧化劑種類及濃度所聚合出的 polypyrrole 為固態電解質，加入 PVDF(佔 polypyrrole 及 PVDF 二者之總量的 8%)為黏著劑黏著於鋁箔上製備電容器，並比較電學性質。

5-3-1-1、對電容的影響

圖 5-9 為等效電路電容隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以 PVDF 為黏著劑，在圖中的電容隨著頻率增加而減少，這是由於交流電場中的電場變化快，所以電荷不易儲存在絕緣體與電極之間，導致電容下降。在低頻時，電容由大到小依序為 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 比例為 1.7 的系統、清洗 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統、過硫酸銨系統。在文獻[24]中提到 $\text{Fe}^{3+}/\text{pyrrole}$ 的莫耳比為

2.4 為最適量的操作，在此比例前的導電度及介電性質會隨著 Fe^{3+} 的添加量增加而增加，而在我們所使用的 FeCl_3 中因含 6 個結晶水，因此我們將 FeCl_3 中所含的鐵重量除以其分子量後，再與 pyrrole 的莫耳數相比，得到 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 莫耳比為 1.7 的系統裡，其 $\text{Fe}^{3+}/\text{pyrrole}$ 的莫耳比為 1.7，因此其電學性質會大於 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 莫耳比為 0.85 的系統，並且因離子的摻雜，會增加聚合物的導電度，而造成系統的導電度提高，所以當導電度提高時就會提高電容，導致其電容會大於清洗後的系統。高頻時由於離子導電的降低，導致電容下降，而且差異也減少。不過當頻率達到 10000Hz 後，過硫酸銨系統電容反而大於 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統系統。在圖中可觀察出在頻率 1Hz 時 PVDF 系統具有最佳的電容量 $48.7\text{nF}/\text{cm}^2$ 。

5-3-1-2、電容器之電阻比較

圖 5-10 是等效電路電阻隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以 PVDF 為黏著劑，圖中的電阻隨著頻率增加而減小。而在整個頻率的範圍內，電阻大小依序為過硫酸銨系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統、清洗 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統，這是因為在 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統中，其 $\text{Fe}^{3+}/\text{pyrrole}$ 的 mole 比為 1.7 而大於 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統，而含有較高的導電度及低

電阻。並且因 FeCl_3 的離子摻雜在 polypyrrole 中可幫助導電[41]，導致 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統的導電度會大於清洗 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統。

5-3-1-3、電容器之阻抗比較

圖 5-11 為比較阻抗受不同氧化劑種類及濃度的變化，其阻抗大小依序為過硫酸銨系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統、清洗 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統，以過硫酸銨系統的阻抗最高，因過硫酸銨系統中的固態電解質含有較大的電阻及較低的電容，使得由電阻發熱及受容抗影響，而所造成阻抗最大。

5-3-1-4、電容器之損耗係數

圖 5-12 觀察損耗係數比較阻抗受不同氧化劑種類及濃度的變化，在頻率 1~100Hz 之間以 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 比例為 0.85 的系統的損耗係數最高，過硫酸銨系統次之。在頻率為 100Hz 時，四個系統的損耗係數最接近。而當達到高頻時，損耗係數大小依序為清洗 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 比例為 1.7 的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 比例為 1.7 的系統、過硫酸銨系統及 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 比例為 0.85 的系統。

5-3-1-5、漏電流受電壓變化之影響

在頻率 100Hz 下，我們測得不同電壓的電阻變化，並利用公式 $I=V/R$ ，其中 I 為電流、 V 為外加電壓值及 R 為電阻，可計算得通過電容器之電流，圖 5-13 為漏電流隨電壓的變化圖，可發現當電壓增大時，漏電流會隨著電壓增加而變大，並且在高壓時，漏電流的變化會趨於平緩。在整個電壓區間內，漏電流由大到小依序為 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統、清洗 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統、過硫酸銨系統。

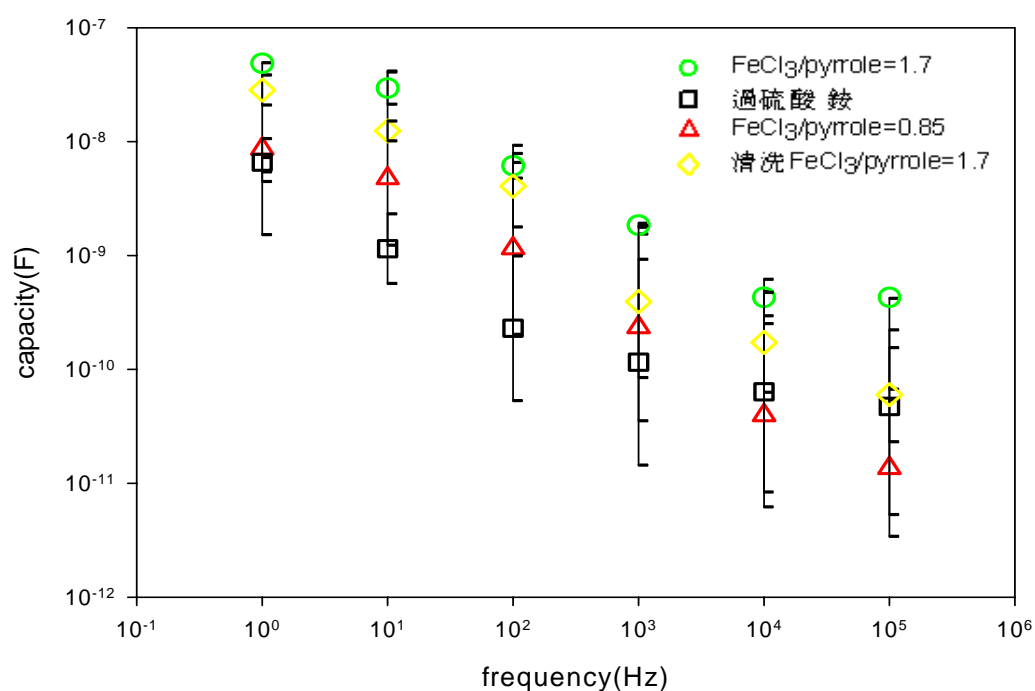


圖 5-9、等效電路電容隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以 PVDF 為黏著劑

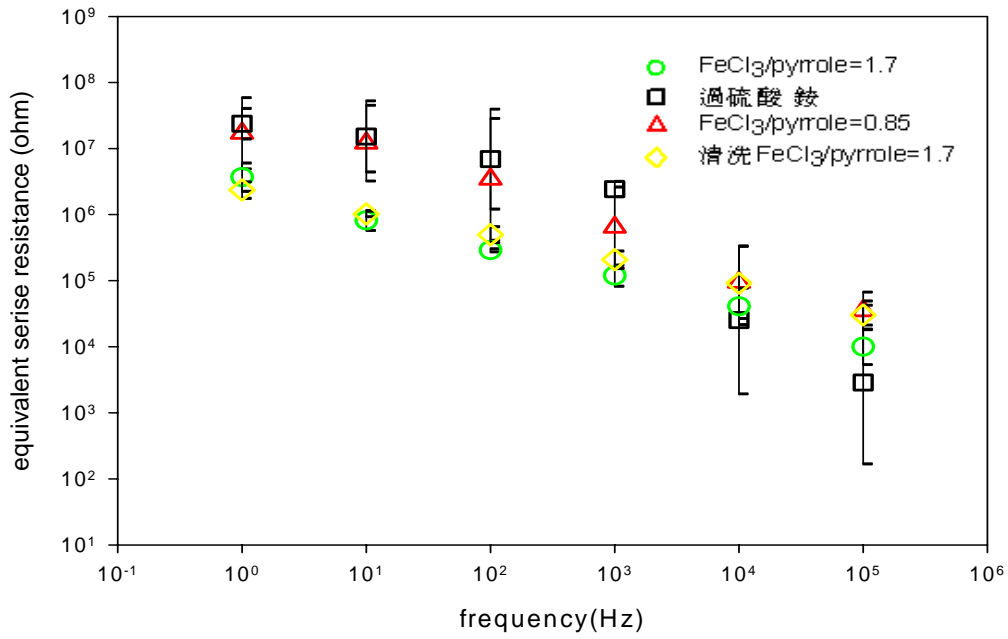


圖 5-10、等效電路電阻隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以 PVDF 為黏著劑

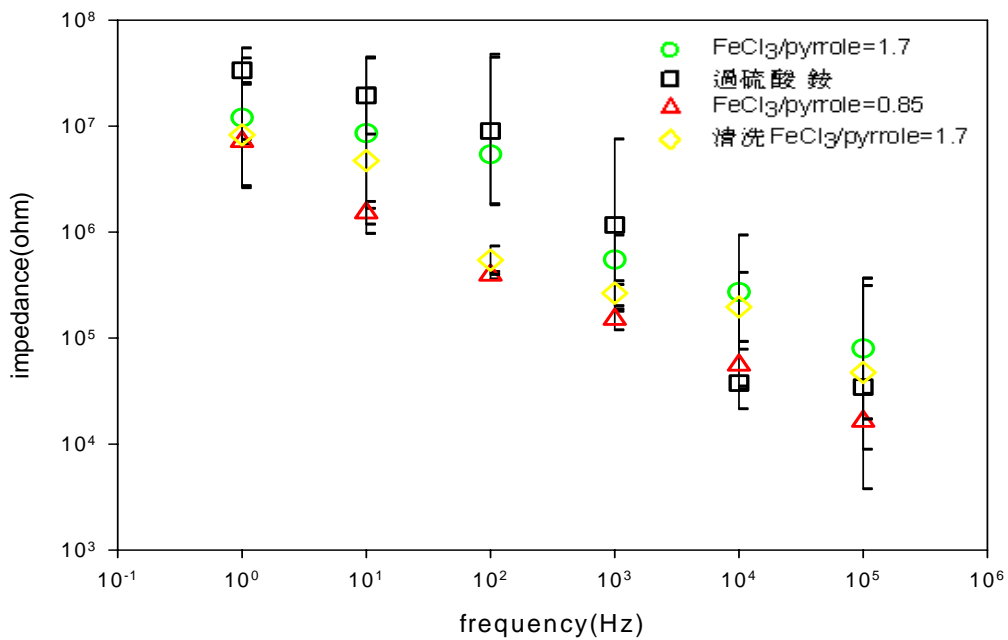


圖 5-11、等效電路阻抗隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以 PVDF 為黏著劑

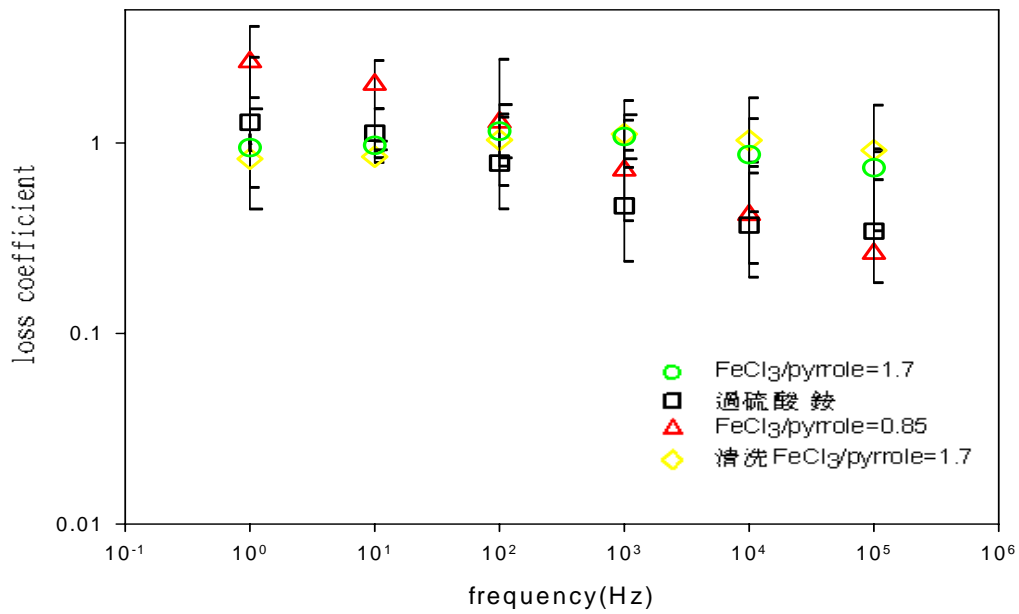


圖 5-12、損耗係數隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以 PVDF 為黏著劑

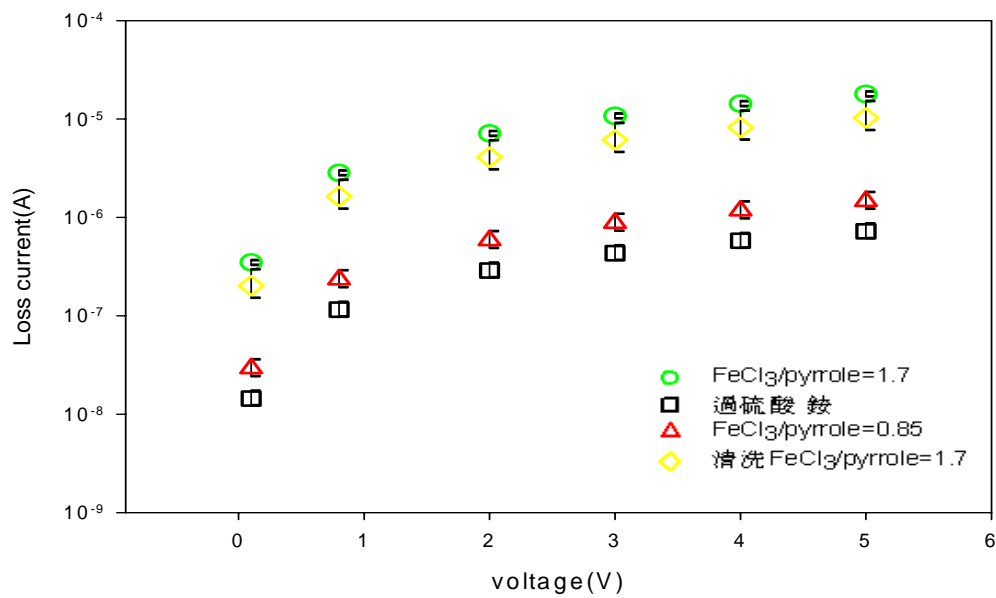


圖 5-13、漏電流隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以 PVDF 為黏著劑

5-3-2、以 CMC 為黏著劑時之電學性質

在文獻中[40]提到在鋰電池中，用 carboxy methyl cellulose (CMC) 為黏著劑黏著在石墨負極上，比起以 PVDF 為黏著劑的系統具有較佳的電學性質。因此，我們利用 CMC 為黏著劑(添加量為 CMC 及 polypyrrole 二者總量的 8%)，再加入不同氧化劑種類及濃度所聚合出的 polypyrrole 為固態電解質，並以鋁箔為基材製備電容器，並觀察電容器之電學性質。

5-3-2-1、電容器之電容比較

在圖 5-14 為等效電路電容隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以 CMC 為黏著劑，在圖中的電容隨著頻率增加而減少，並且在低頻時，電容由大到小依序為 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統、過硫酸銨系統，這是因以 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統具有較佳的 $\text{Fe}^{3+}/\text{pyrrole}$ 比例，導致其聚合後具有較高的電容及導電度，並且在 polypyrrole 的膠粒中因摻雜 FeCl_3 ，將導致 polypyrrole 電容升高。

5-3-2-2、對電阻的影響

圖 5-15 為等效電路電阻隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其

中以 CMC 為黏著劑，在低頻時，電阻的大小依序為過硫酸銨系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統，由前述的 5-3-1 節中，可知由 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統所聚合出的固態電解質具有較高的電容及低電阻。

5-3-2-3、對阻抗的影響

圖 5-16 是為阻抗隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其阻抗大小依序為過硫酸銨系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統，因過硫酸銨系統中含有最大的電阻損失及容抗，因此所造成的阻抗損耗最大。而當頻率達到 100~1000Hz 間，過硫酸銨系統與 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 比例為 1.7 的系統的阻抗相差達到了 10 倍。

5-3-2-4、對損耗係數的影響

圖 5-17 是為損耗係數隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，在頻率 100Hz 以下時，損耗係數大小分別為 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統及過硫酸銨系統。約在頻率 100Hz 以後， $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統的損耗係數反而大於 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統及過硫酸銨系統。

5-3-2-5、漏電流受電壓變化之影響

我們測量以 V 為外加電壓的電阻 R ，可計算出電容器所含之漏電流，圖 5-18 為頻率 100Hz 時，漏電流受不同氧化劑種類及濃度的影響在不同電壓下的變化圖，當電壓增大時，漏電流會隨著電壓增加而變大，而在高壓時，漏電流受電壓的影響減小。在整個電壓區間內，漏電流由大到小依序為 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統、過硫酸銨系統。

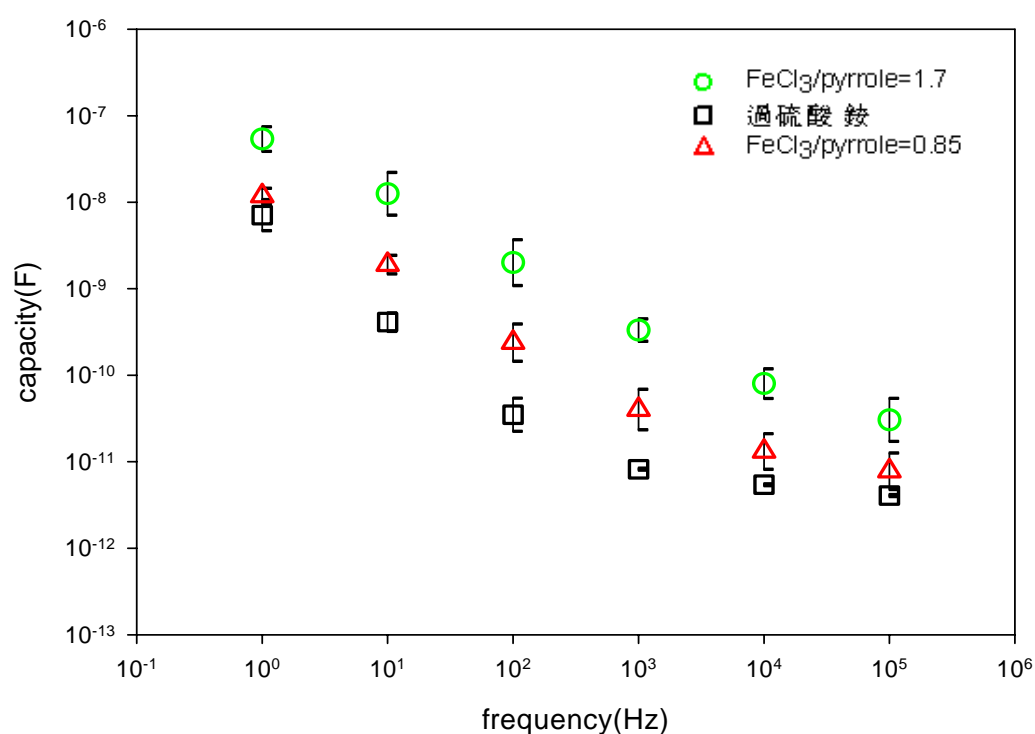


圖 5-14、等效電路電容隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以 CMC 為黏著劑

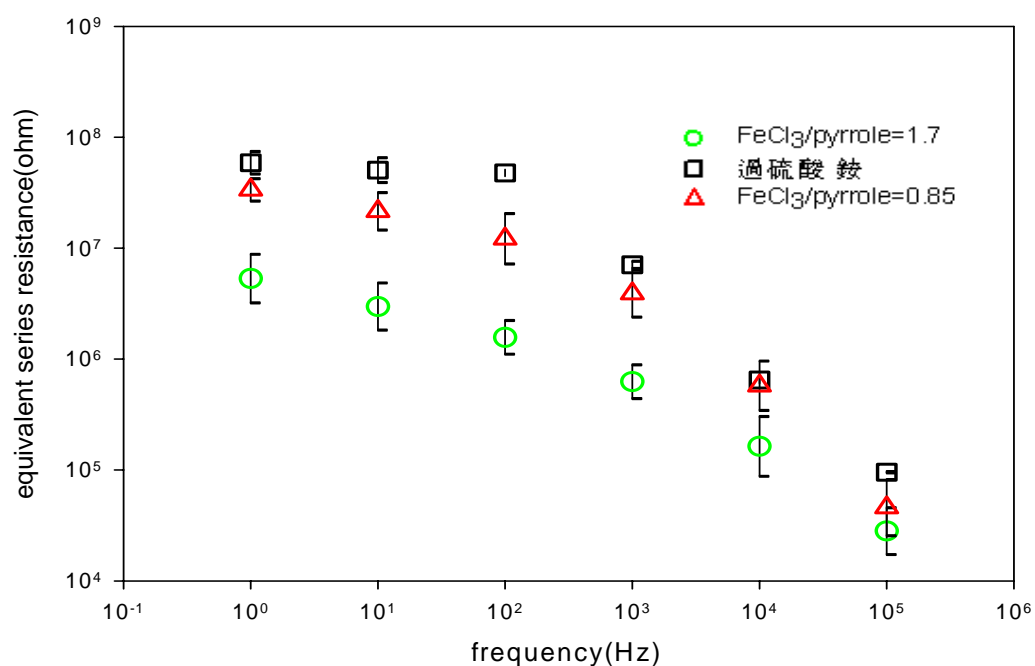


圖 5-15、等效電路電阻隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以

CMC 為黏著劑

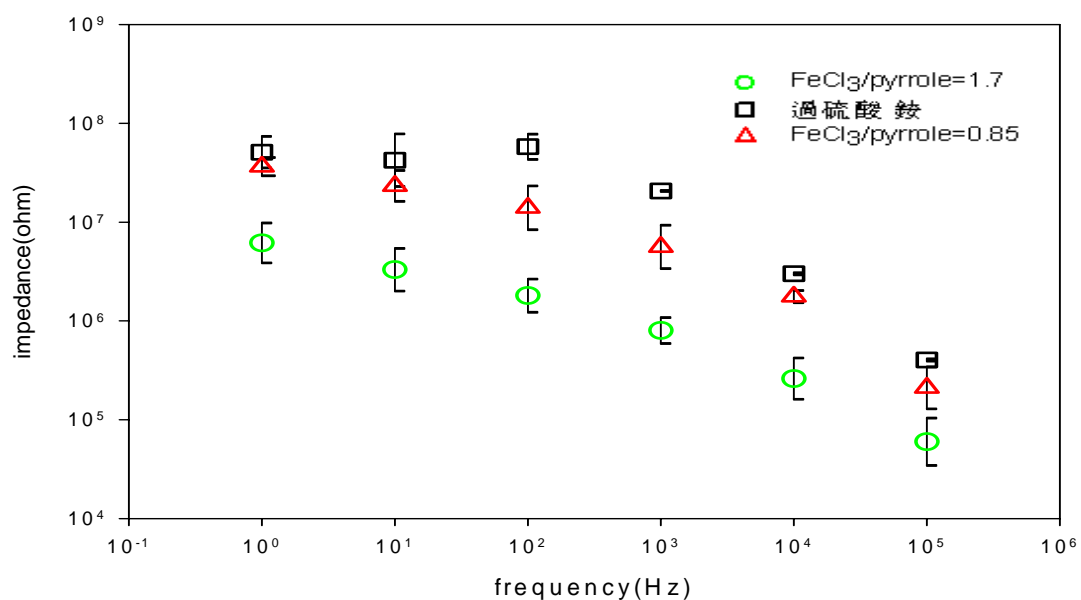


圖 5-16、等效電路阻抗隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以

CMC 為黏著劑

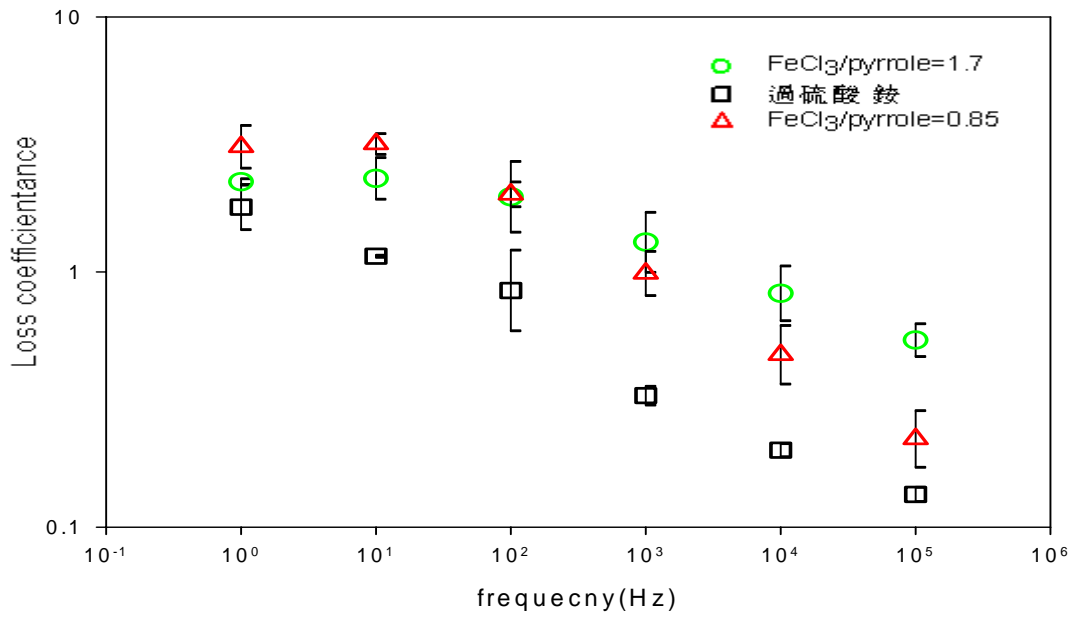


圖 5-17、損耗係數隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以 CMC 為黏著劑

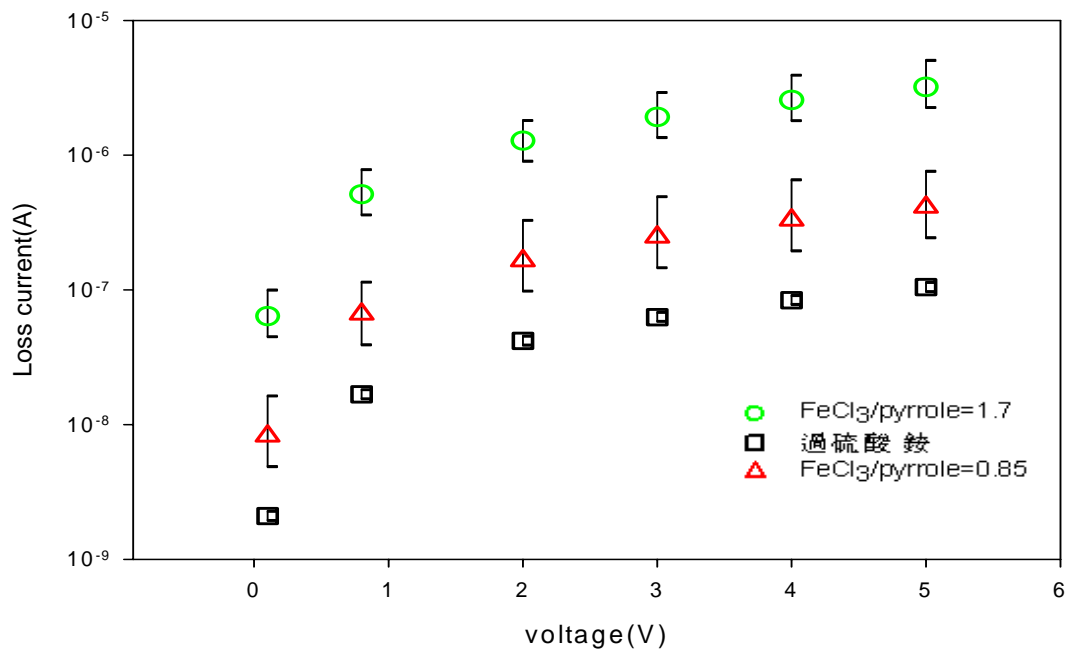


圖 5-18、漏電流隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以 CMC 為黏著劑

5-3-3、使用大分子量明膠為黏著劑

在文獻中[40]也提到在鋰電池中，明膠也是適合使用在黏著石墨負極上的黏著劑之一。因此，我們藉由大分子量明膠為黏著劑，佔總量 8%，使用不同氧化劑種類及濃度所聚合出的 polypyrrole 為固態電解質黏著在鋁箔上，而製備電容器，並觀察電容器之電學性質。

5-3-3-1、對電容的影響

在圖5-19為不同氧化劑聚合之polypyrrole對電容在不同頻率時的變化圖，在低頻時，電容量由大到小依序為 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為1.7的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為0.85的系統、過硫酸銨系統。由前述討論(5-3-1)可知 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為1.7的系統所聚合出的顆粒具有較高的電容，並且因其摻雜氯化鐵離子含量最多，所以具有最大的電容。

5-3-3-2、對電阻的影響

在圖 5-20 為等效電路電阻隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以 CMC 為黏著劑，在頻率範圍內，電阻的大小依序為過硫酸銨系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統，這是由於利用過硫酸銨為氧化劑所聚合出的高分子固態電解質電阻較大，因此使得電流通時所消耗的能量變大。在頻率為 100Hz 及

1000Hz 之間，三個系統電阻的差異性較大。

5-3-3-3、對阻抗的影響

圖 5-21 為阻抗受不同氧化劑種類及濃度對頻率的變化圖，其阻抗大小依序為過硫酸銨系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統，仍是以過硫酸銨系統的阻抗最高，這是由於過硫酸銨系統含有較大的電阻，使得能量損失大，造成其阻抗最大。在頻率為 100Hz 及 1000Hz 時，過硫酸銨系統與 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 比例為 1.7 系統的阻抗值相差到了 4~6 倍。

5-3-3-4、對損耗係數的影響

圖5-22是不同氧化劑聚合之polypyrrole對阻抗在不同頻率時的變化圖，在頻率損耗係數的大小依序時過硫酸銨系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為1.7的系統。在頻率為100Hz之後三個系統的損耗係數開始下降的較為明顯。

5-3-3-5、漏電流受電壓變化之影響

以 V 為外加電壓，測量電阻 R ，可計算出電容器所含之漏電流，圖 5-23 為頻率 100Hz 時，在不同電壓下，漏電流隨不同氧化劑種類

及濃度之變化圖，可發現當電壓增大時，漏電流也隨之變大，並且在高壓時，漏電流的變化會趨於平緩。在整個電壓區間內，漏電流由大到小依序為 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統、過硫酸銨系統。

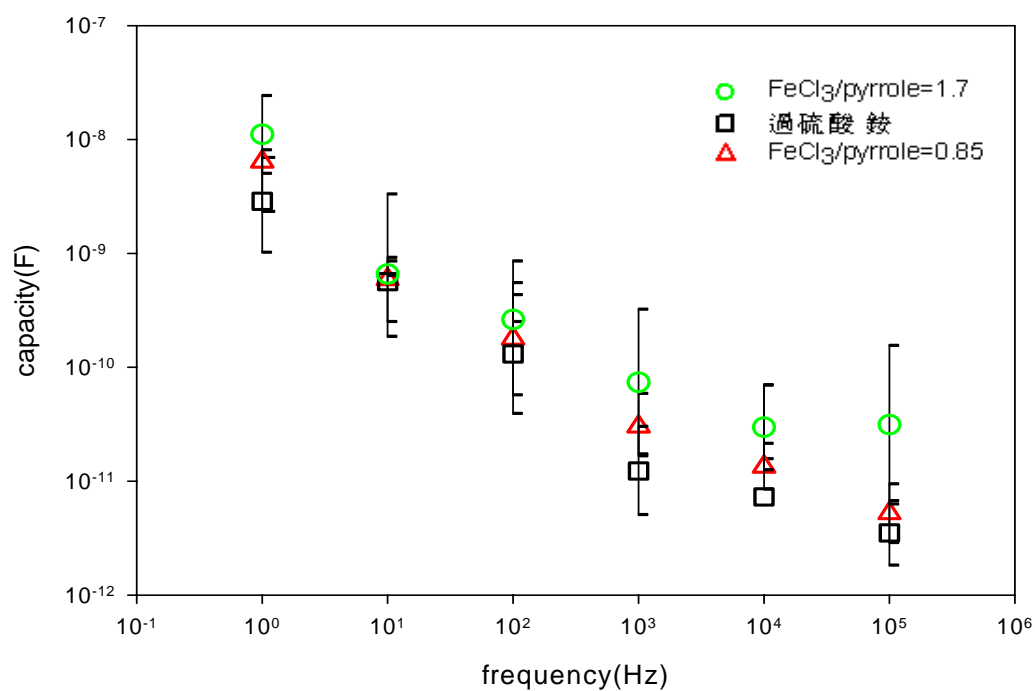


圖 5-19、等效電路電容隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以大分子量明膠為黏著劑

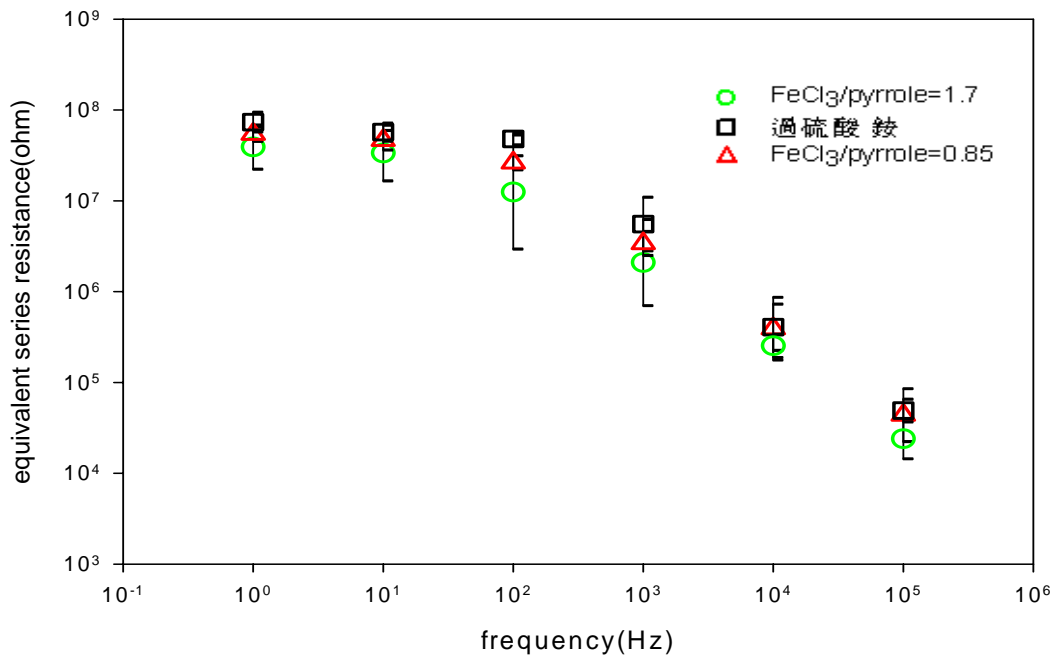


圖 5-20、等效電路電阻隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以大分子量明膠為黏著劑

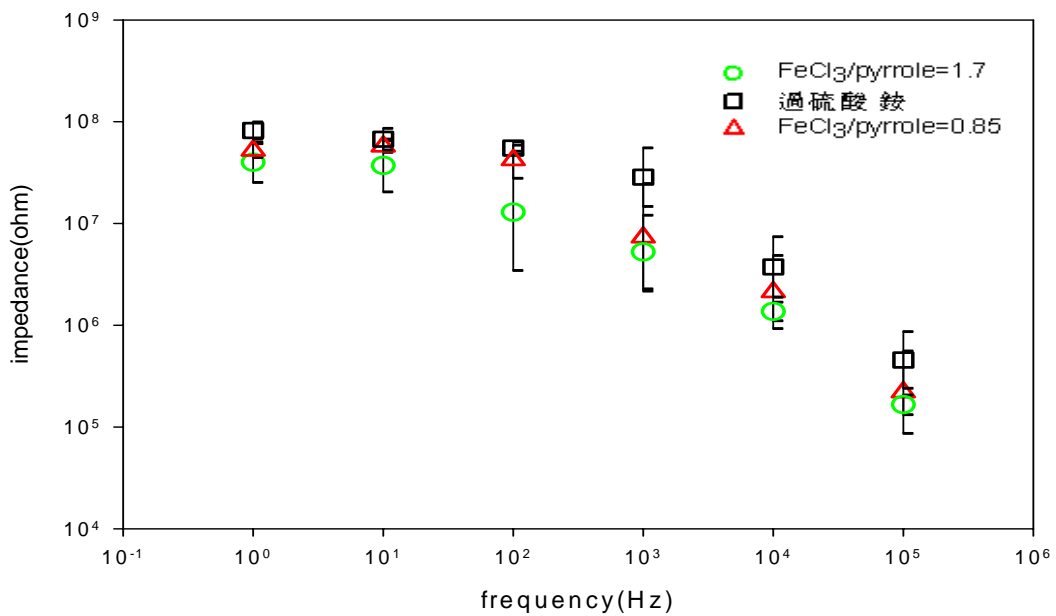


圖 5-21、等效電路阻抗隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以大分子量明膠為黏著劑

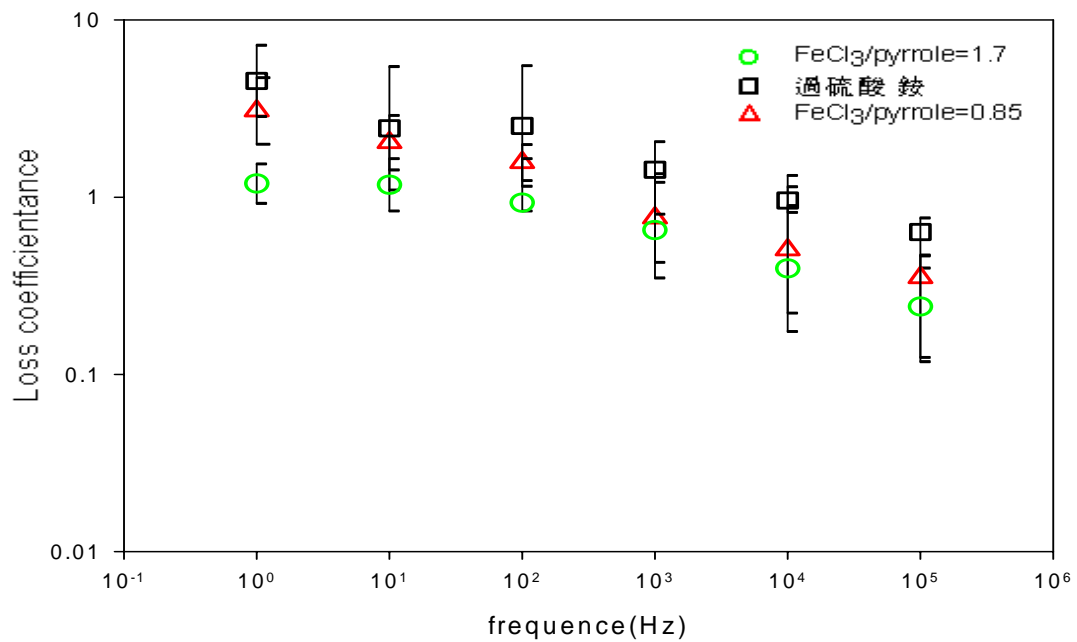


圖 5-22、損耗係數隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以大分子
量明膠為黏著劑

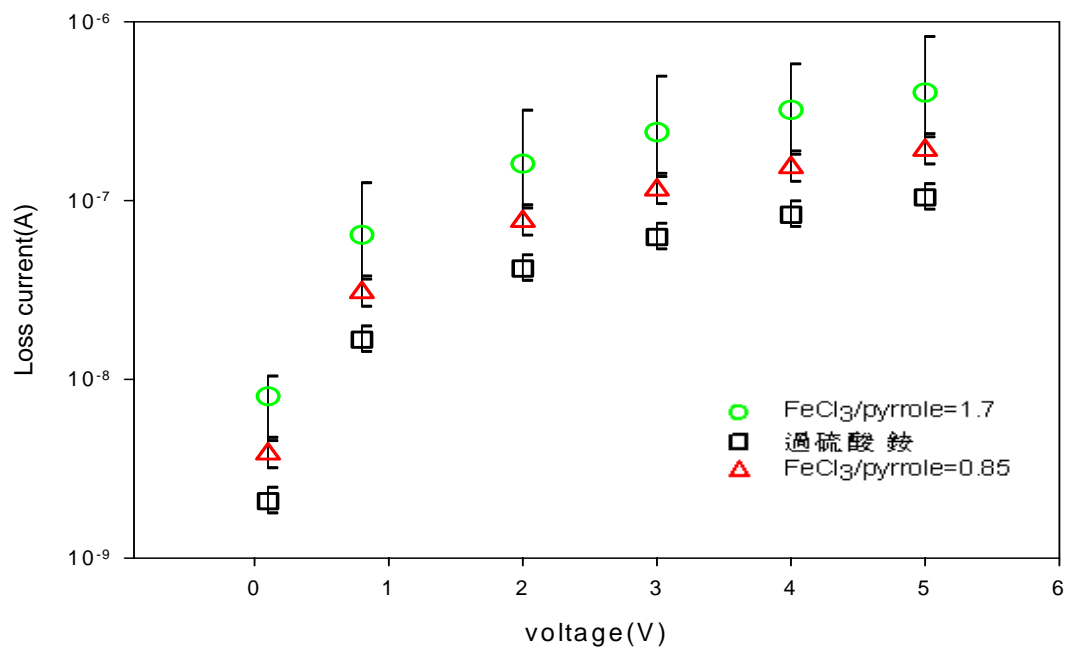


圖 5-23、漏電流隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以大分子
明膠為黏著劑

5-3-4、添加小分子量明膠為黏著劑

我們利用小分子量明膠的黏著劑來代替大分子量明膠(添加量佔明膠及 polypyrrole 二者總量 8%)，加入不同氧化劑種類及濃度所聚合出的 polypyrrole 為固態電解質黏著在鋁箔上，以製備電容器，並觀察電容器之電學性質。

5-3-4-1、對電容的影響

圖5-24為等效電路電容隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以小分子量明膠為黏著劑，在低頻時，電容由大到小依序為 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為1.7系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為0.85系統、過硫酸銨系統，這是因 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為1.7的系統所聚出的 polypyrrole 有較高的電容，並因摻雜 FeCl_3 的離子可提升介電係數，導致 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 的系統的電容大於過硫酸銨系統。隨著頻率增加，三個系統的電容越接近。

5-3-4-2、對電阻的影響

圖 5-25 為等效電路電阻隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以小分子量明膠為黏著劑，圖中的電阻隨著頻率增加而減小。而且在低頻時，電阻的大小依序為過硫酸銨系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統，這是由於 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系

統所聚出的高分子固態電解質有較低的電阻，並且因離子摻雜在電解質，使得電流通過時，造成的能量損失最小。

5-3-4-3、對阻抗的影響

圖 5-26 為阻抗隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以小分子量明膠為黏著劑，其阻抗大小依序為過硫酸銨系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 系統，因過硫酸銨系統中的固態電解質所造成的電阻發熱損失及容抗較大，因此阻抗較高。在整個頻率範圍內，由於三個系統電阻損失的不明顯，使得阻抗間的差異也不明顯。

5-3-4-4、電容器之損耗係數比較

圖 5-27 是不同氧化劑聚合之 polypyrrole 對損耗係數在不同頻率時的變化圖，在低頻時，損耗係數的大小依序為過硫酸銨系統系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 0.85 的系統、 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統，但他們的損耗係數相差不大。當頻率增加後，三個系統的損耗係數差異性才有明顯的變化。

5-3-4-5、漏電流受電壓變化之影響

在頻率 100Hz 下，我們測得不同電壓的電阻變化，並計算得電容器所含之漏電流，圖 5-28 為漏電流隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，當電壓增大時，漏電流會隨著電壓上升而變大，而在電壓增加到 3~5V 時，漏電流的變化已慢慢減小。在整個電壓區間內，電流由大到小依序為 FeCl₃/pyrrole 為 1.7 的系統、FeCl₃/pyrrole 為 0.85 的系統、過硫酸銨系統。

5-3-5、黏著劑對氧化劑效應的影響

比較前述各節中的結果，可以看出使用不同氧化劑聚合 polypyrrole 電解質所製成電容器時，在定性上相對的表現並不會因為黏著劑而有差異。但是使用不同氧化劑系統在電學性質的相對定量變化上，則會因黏著劑的不同而不同。其中以明膠系統氧化劑的效應最小，而以 PVDF 和 CMC 為黏著劑則會放大氧化劑的影響，又以後者較為嚴重。目前我們只知道此二者會降低離子量較多之系統的阻抗，其原因尚有待深入探討。

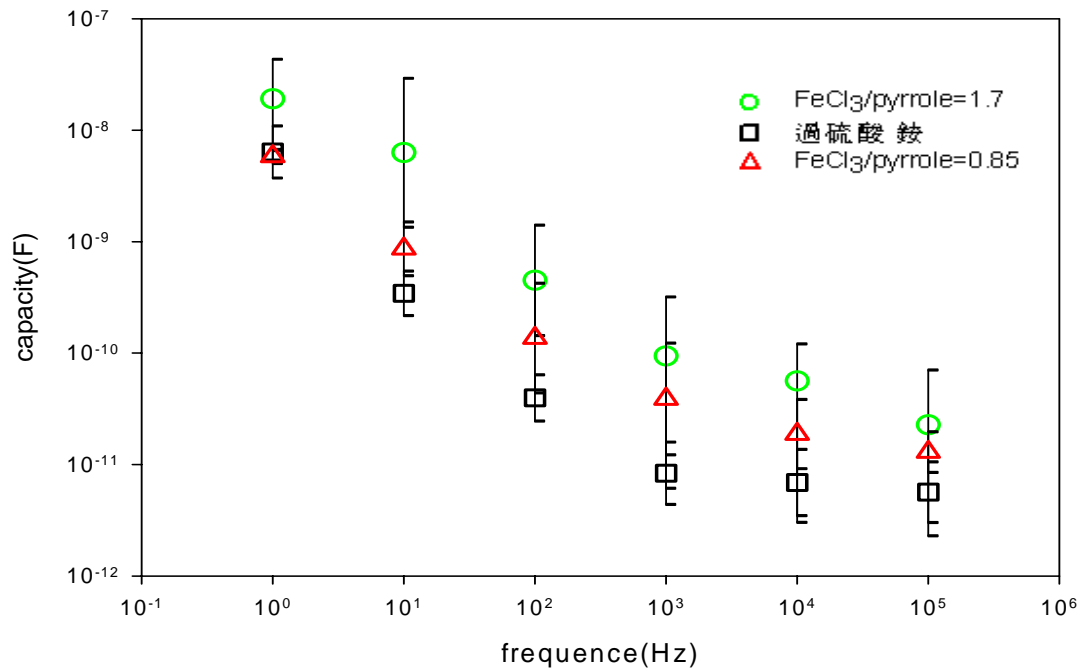


圖 5-24、等效電路電容隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以小分子量明膠為黏著劑

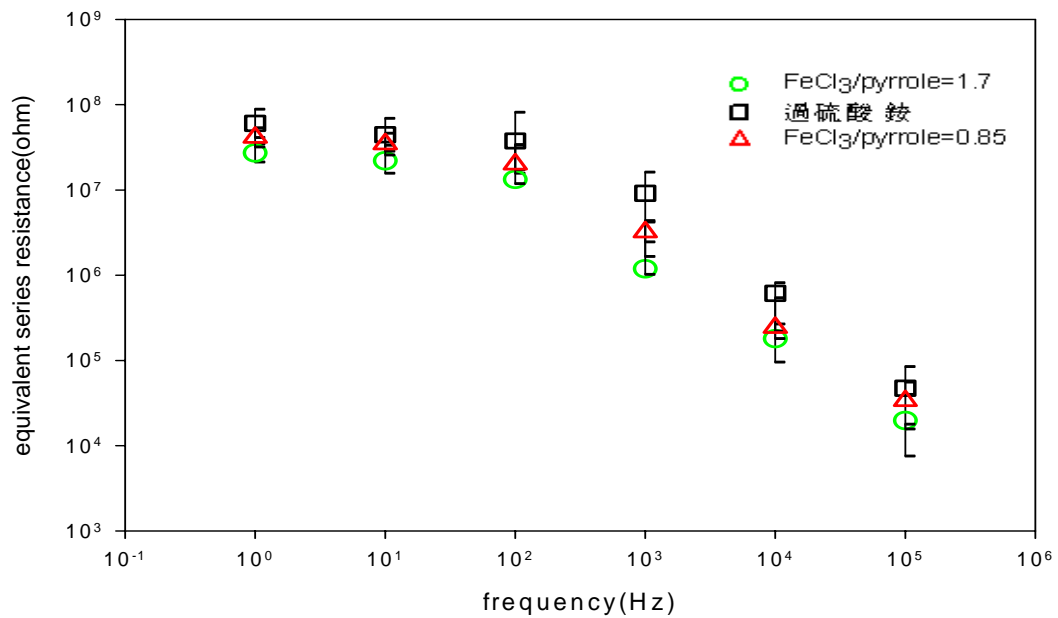


圖 5-25、等效電路電阻隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以小分子量明膠為黏著劑

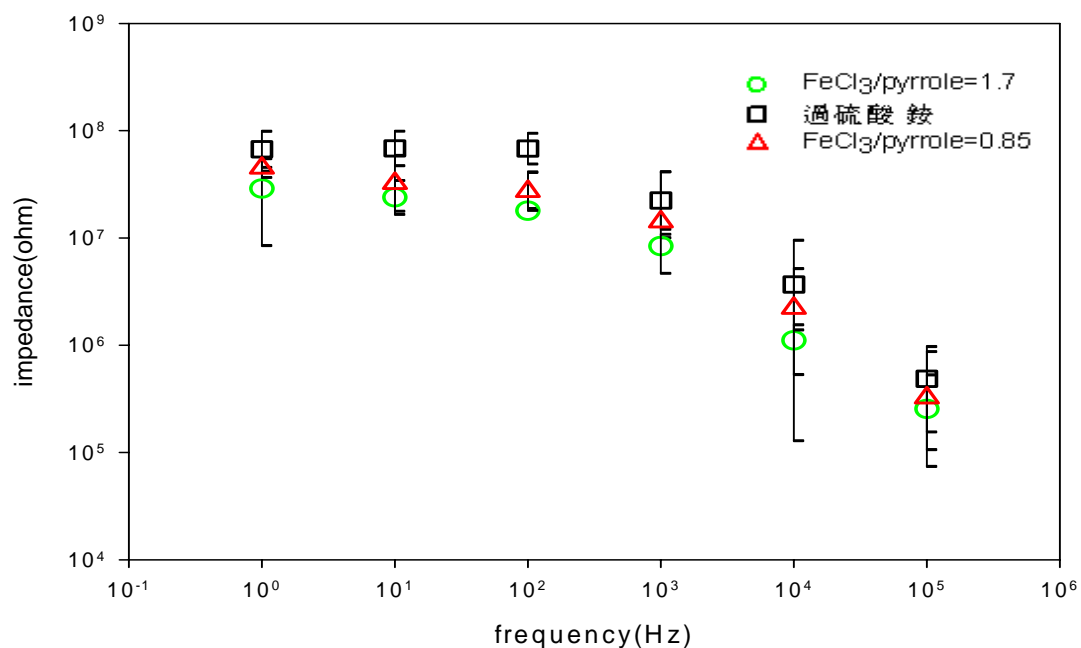


圖 5-26、等效電路阻抗隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以

小分子量明膠為黏著劑

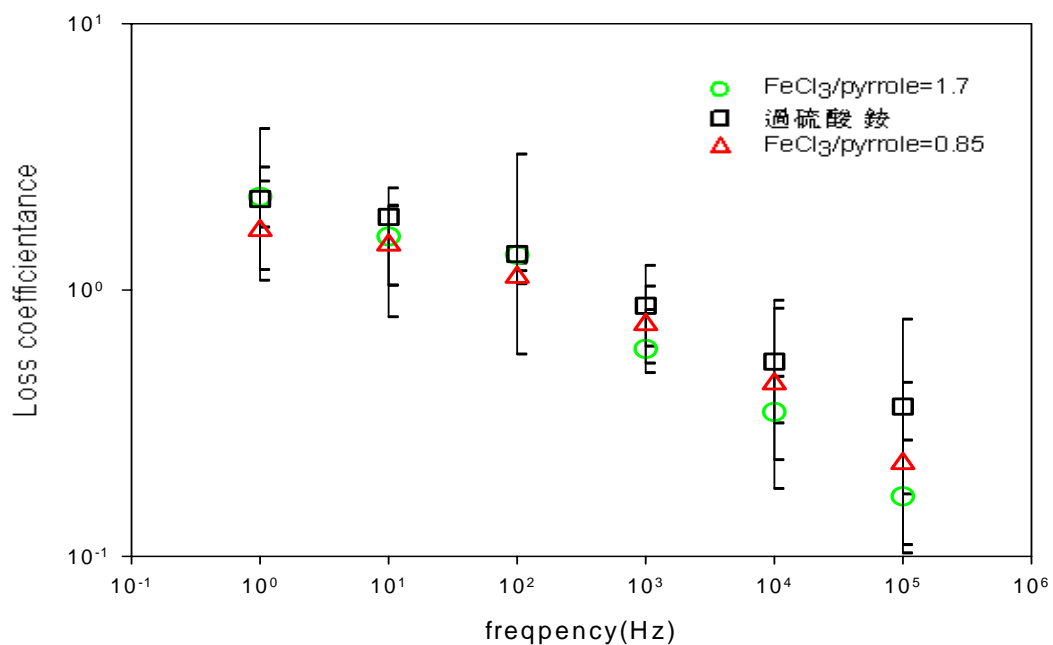


圖 5-27、損耗係數隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以小分

子量明膠為黏著劑

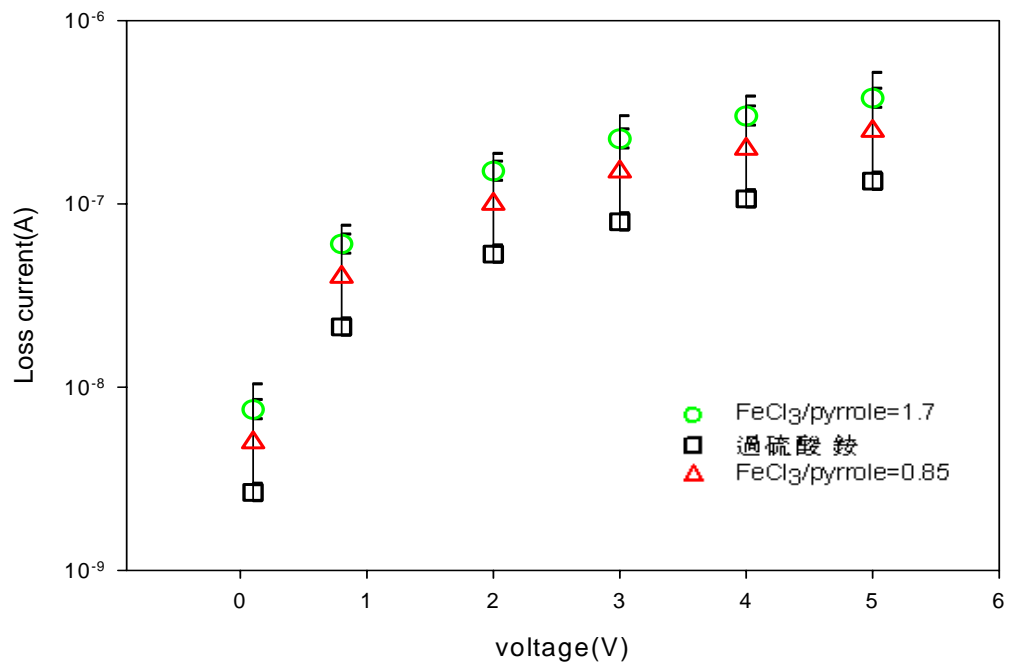


圖 5-28、漏電流隨不同氧化劑種類及濃度之變化圖，其中以小分子明膠為黏著劑

5-4、固態電解質總量的影響

藉由在相同的電極面積上($1 \times 1 \text{cm}^2$)滴入不同重量的 polypyrrole，討論當 polypyrrole 之總量與電解質厚度增加時，是否會對電容器之介電性質有所影響。因此我們以明膠大分子為黏著劑，添加量為總量的 5%，並以 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 比例為 1.7 的氯化鐵系統所聚合出的 polypyrrole 為固態電解質，藉由滴入 6mg 和 $24 \text{mg}/\text{cm}^2$ 的 polypyrrole 於鋁箔上，製備電容器並比較其介電性質。

5-4-1、對電容的影響

圖 5-29 為電容受滴入不同重量的固態電解質之影響，在整個頻率範圍內，電容量在滴入 $24 \text{mg}/\text{cm}^2$ 的系統約等於 $6 \text{mg}/\text{cm}^2$ 的系統，發現當增加 polypyrrole 滴入的量時，並不會明顯增加電容器之電容量。由固態電容上之充電機構來看，充電過程中所利用僅是在介電層兩邊電極之極小厚度作為蓄積電荷之用，因此只要能達成導電的目標，增加 polypyrrole 的總量及電極厚度對電容量之提升沒有明顯幫助。

5-4-2、對電阻的影響

圖 5-30 為電阻受滴入不同重量的固態電解質之影響，在低頻時

電阻以滴入量 $6\text{mg}/\text{cm}^2$ 系統大於 $24\text{mg}/\text{cm}^2$ 系統，這可能是由於 $24\text{mg}/\text{cm}^2$ 系統中因受到重力的影響，導致 polyoyrrole 在 Al_2O_3 的界面有較緊密的堆積，所以施加電場時，造成在其界面上的阻抗較小，故其電阻比 $6\text{mg}/\text{cm}^2$ 的系統小。

5-4-3、阻抗的影響

圖 5-31 為阻抗受滴入不同量固態電解質電容器之影響，滴入量以 $6\text{mg}/\text{cm}^2$ 系統之阻抗大於 $24\text{mg}/\text{cm}^2$ 系統阻抗，這是由於在 $6\text{mg}/\text{cm}^2$ 系統電阻的能量損失大，造成擁有較大的阻抗。當頻率增加至 100Hz 時，阻抗開始下降，和電阻的結果圖形幾乎完全一樣。

5-4-4、損耗係數的影響

圖 5-32 為損耗係數受滴入不同量固態電解質之影響。 $6\text{mg}/\text{cm}^2$ 系統之損耗係數大於 $24\text{mg}/\text{cm}^2$ 系統損耗係數，因 $24\text{mg}/\text{cm}^2$ 系統中 polyoyrrole 與 Al_2O_3 的界面有較緊密的堆積，使得所引起的電阻發熱損失較 $6\text{mg}/\text{cm}^2$ 系統小，而產生較小的介電損耗，故其損耗係數小於 $6\text{mg}/\text{cm}^2$ 系統。

5-4-5、漏電流受電壓變化之影響

利用公式 $I=V/R$ ，其中 I 為電流、 R 為電阻及 V 為外加電壓，將在不同電壓下，固定頻率 100Hz 所測得的電阻代入公式，可計算出電容器所含之漏電流，圖 5-33 為漏電流隨固態電解質添加總量之變化圖，當電壓增大時，漏電流會隨著電壓增加而變大，並且在高壓時，漏電流會增加較為緩慢。在同一電壓下，漏電流的大小依序為 $24\text{mg}/\text{cm}^2$ 系統、 $6\text{mg}/\text{cm}^2$ 系統，若考慮到標準差的範圍，可發現二個系統的漏電流相差僅 1.5 倍，因此當增加 polypyrrole 的總量及電極厚度時，對漏電流並沒有明顯的變化。

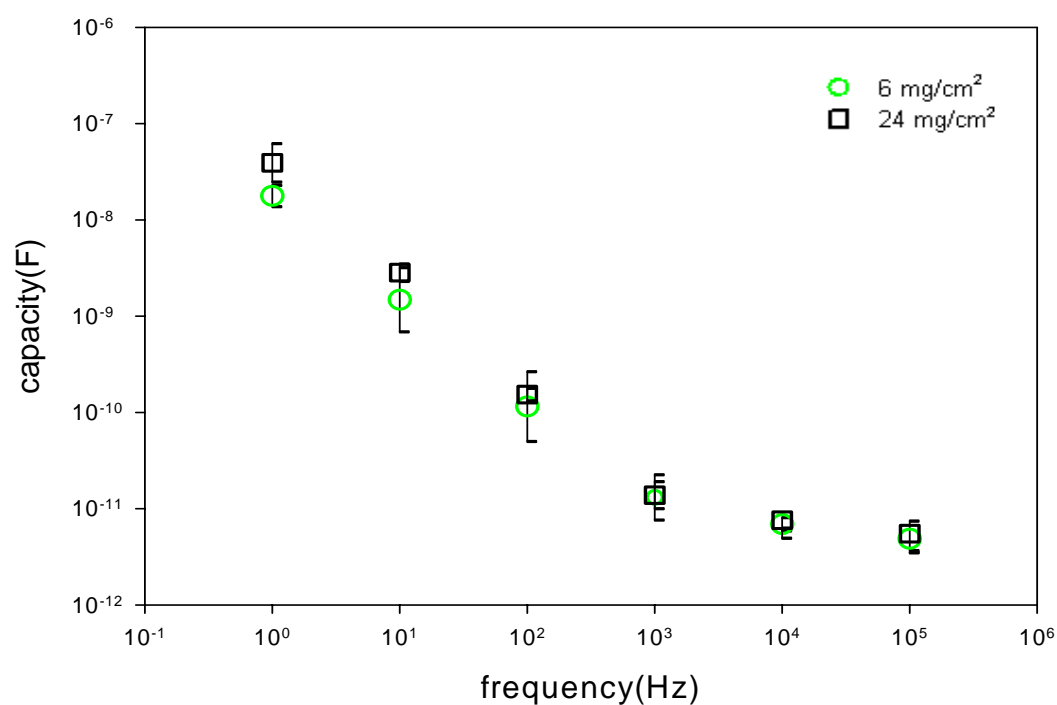


圖 5-29、等效電路電容隨固態電解質添加總量之變化圖

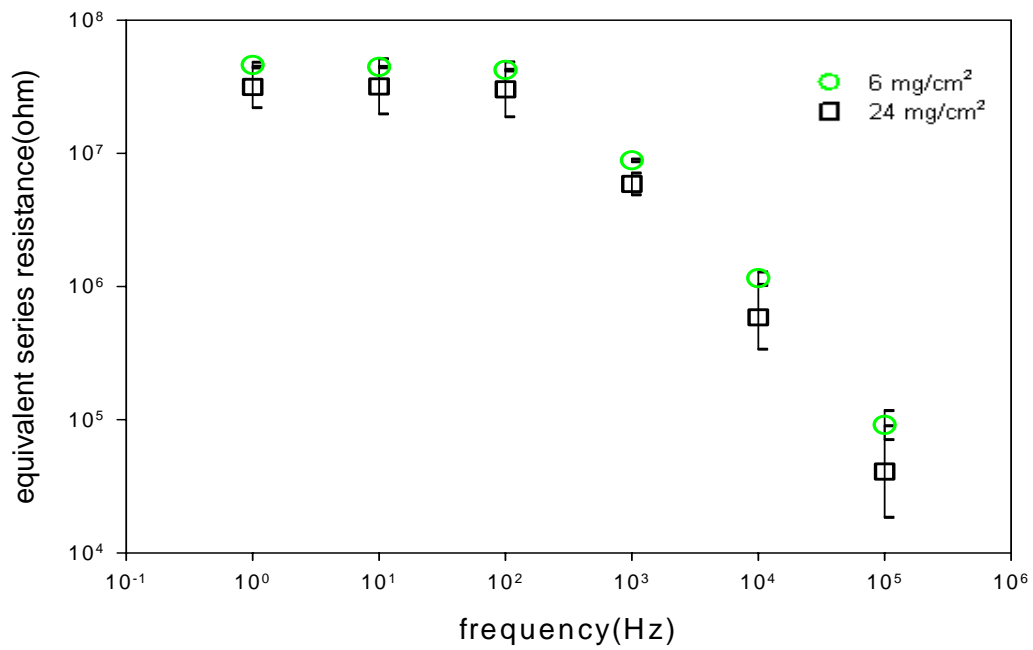


圖 5-30、等效電路電阻隨固態電解質添加總量之變化圖

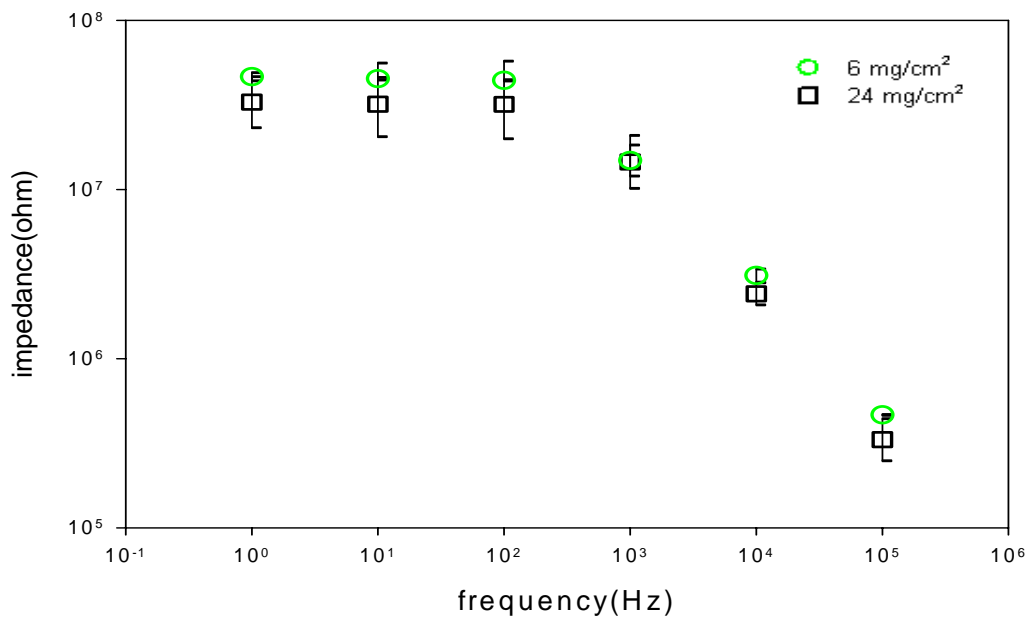


圖 5-31、等效電路阻抗隨固態電解質添加總量之變化圖

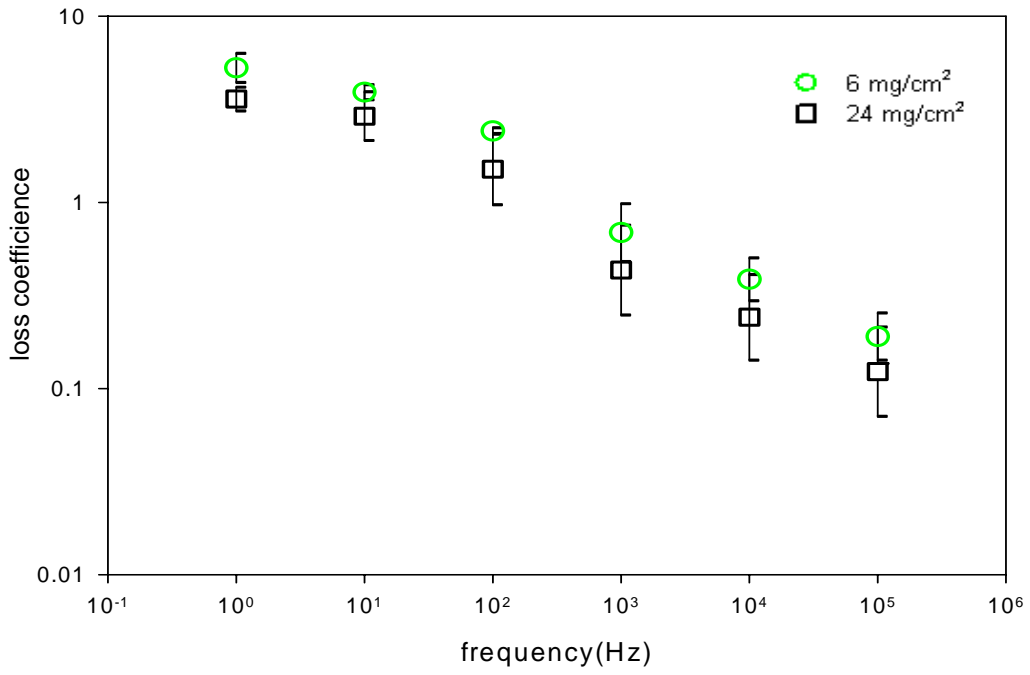


圖 5-32、等效電路損耗係數隨固態電解質添加總量之變化圖

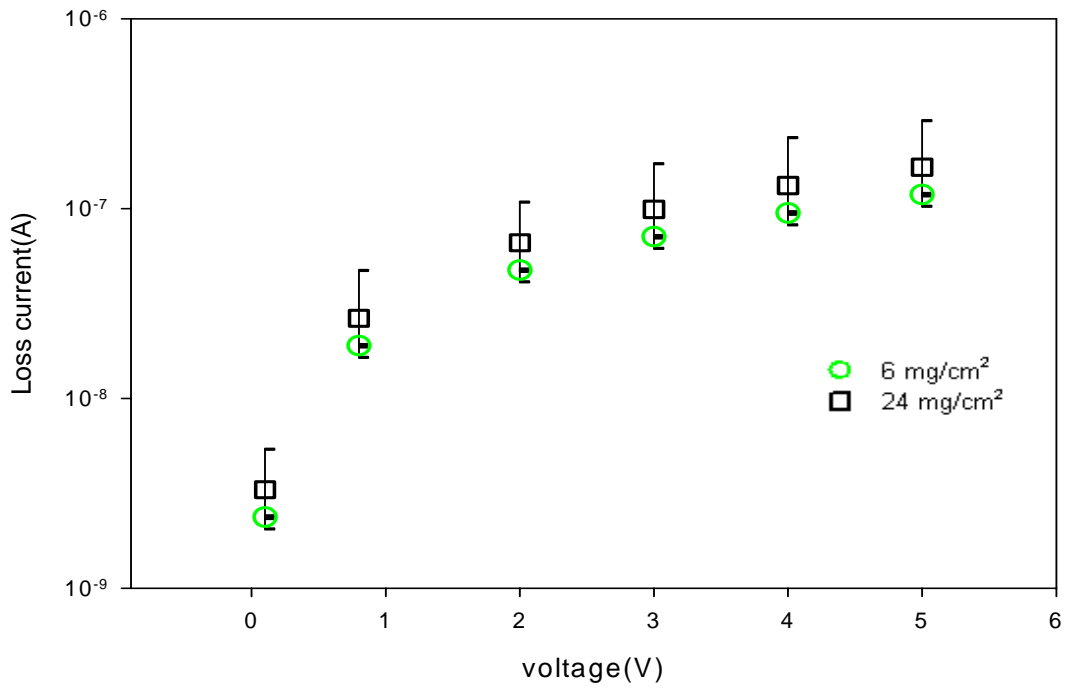


圖 5-33、漏電流隨固態電解質添加總量之變化圖

5-5、離子的影響

在前章(4-3 及 4-4 節)我們利用電位滴定法及 ICP 來討論 polypyrrole 顆粒中所含氯與鐵離子的多寡，現在我們想知道是否顆粒中含離子會對電容器的性質產生影響。因此我們以氯離子為測定的標準，儘量將 polypyrrole 中的離子移除並製成電容器，而與未移除的系統相比，來觀察電學性質的變化

我們將 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 為 1.7 的系統作清洗，一開始將取 0.4g polypyrrole 顆粒加入 100ml 去離子水中，經超音波振盪 2 小時後，利用抽氣過濾並以去離子水不斷沖洗 polypyrrole，直到三角錐形瓶中的溶液不再產生泡沫為止，將所得顆粒再加入 100ml 去離水中，並利用離心機分離出 polypyrrole，最後利用 0.1M 硝酸銀溶液測試是否有氯離子的存在，若有，則不斷重覆上述的步驟直到 polypyrrole 不含有氯離子的存在後，再置入真空烘箱以溫度 50°C 抽真空到 40cmHg 乾燥一天後，加入明膠大分子(佔明膠及 polypyrrole 總量 5%)製成電容器。

5-5-1、對電容的影響

圖 5-34 為電容受固態電解質是否含氯和其他離子的影響並且隨頻率之變化，圖中電容隨頻率上升而下降，而在頻率 1 至 10Hz 之間，含氯的系統與完全去除氯的系統其電容並沒有太明顯的差別，這顯示

在低頻時電容受到離子的影響較小，當頻率達到 100Hz 之後，含氯系統的電容大於完全去除氯系統約達十倍，在文獻[12]中提到若有離子的摻雜，會增加聚合物的極化率及導電電流，因此導致含氯系統會有較大的電容。

5-5-2、對電阻的影響

圖 5-35 為電阻受固態電解質是否含氯的影響並且隨頻率之變化，圖中的電阻隨頻率上升而下降，而在低頻時(1 至 10Hz)，完全去除氯的系統與含氯的系統其電阻並沒有明顯的差別，這是由於在低頻時交流電場變換慢，導致電阻受到離子極化的影響較不明顯，當頻率達到 100Hz 之後，完全去除氯的系統的電阻大於含氯的系統約在三四倍左右，在文獻[12]中提到若有離子的摻雜，會增加聚合物的導電電流並降低電阻。

5-5-3、對阻抗的影響

圖 5-36 為阻抗受固態電解質是否含氯的影響並且隨頻率之變化，圖中的阻抗隨頻率上升而下降，完全去除氯的系統的阻抗大於含氯的系統，並且當頻率增加時，二個系統的阻抗值相差到了 4~6 倍，這是由於含氯的系統具有較低的電阻及容抗，使得固態電解質因離子所造成的容阻損耗及電阻發熱損失較小，因此具有較低的阻抗。

5-5-4、對損耗係數的影響

圖 5-37 為損耗係數受固態電解質是否含氯的影響並且隨頻率之變化，在圖中低頻(1 至 100Hz)時，含氯的系統的損耗係數大於完全去除氯的系統。當頻率達到(100Hz 以後)，完全去除氯的系統反而大於含氯的系統，這可能是由於含氯的系統在頻率 100Hz 以後因具有氯離子使得其固態電解質具有較低的電阻損失，使得固態電解質受到離子所造成的電阻損耗較小，而造成較低的損耗係數。

5-5-5、漏電流受電壓變化之影響

將頻率 100Hz 下，測得不同電壓的電阻變化代入公式 $I=V/R$ ，其中 I 為電流、 V 為外加電壓值及 R 為電阻，可計算得電容器所含之電流，圖 5-38 為漏電流隨 polypyrrole 是否含氯之變化圖，可發現當電壓增大時，漏電流會隨著電壓增加而變大。在電壓區間內，漏電流以含氯的系統大於完全去除氯的系統，這可能是因含氯的系統中含有極性雜質的摻雜，因此容易有較高的漏電流存在。

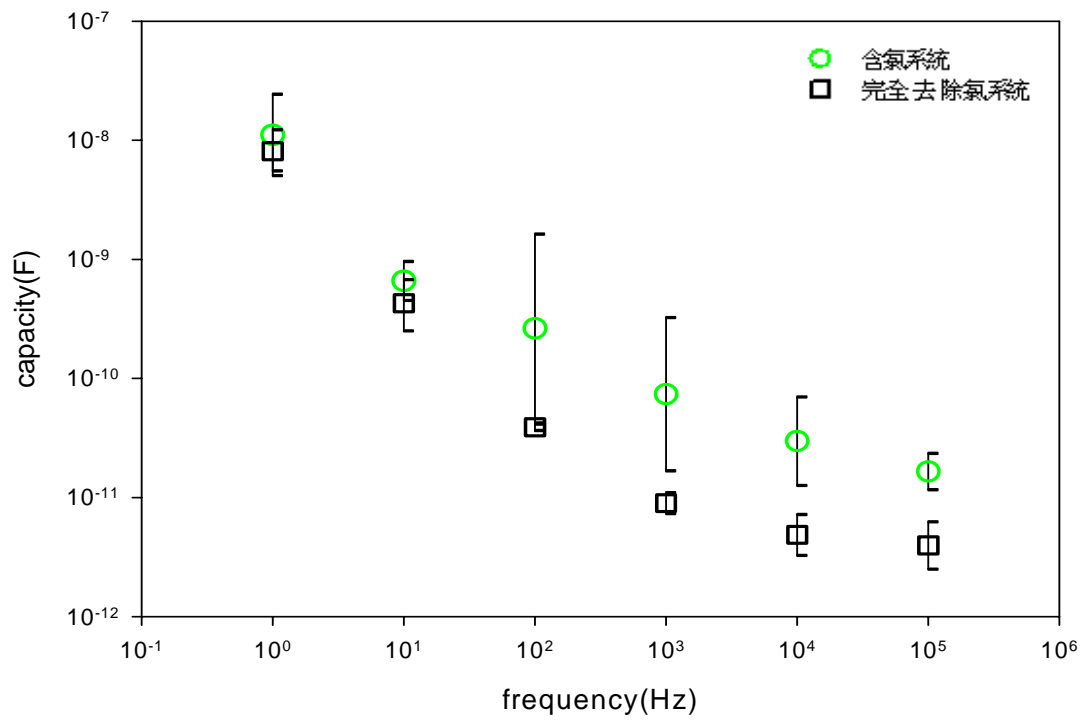


圖 5-34、等效電路電容隨 polypyrrole 是否含氯之變化圖

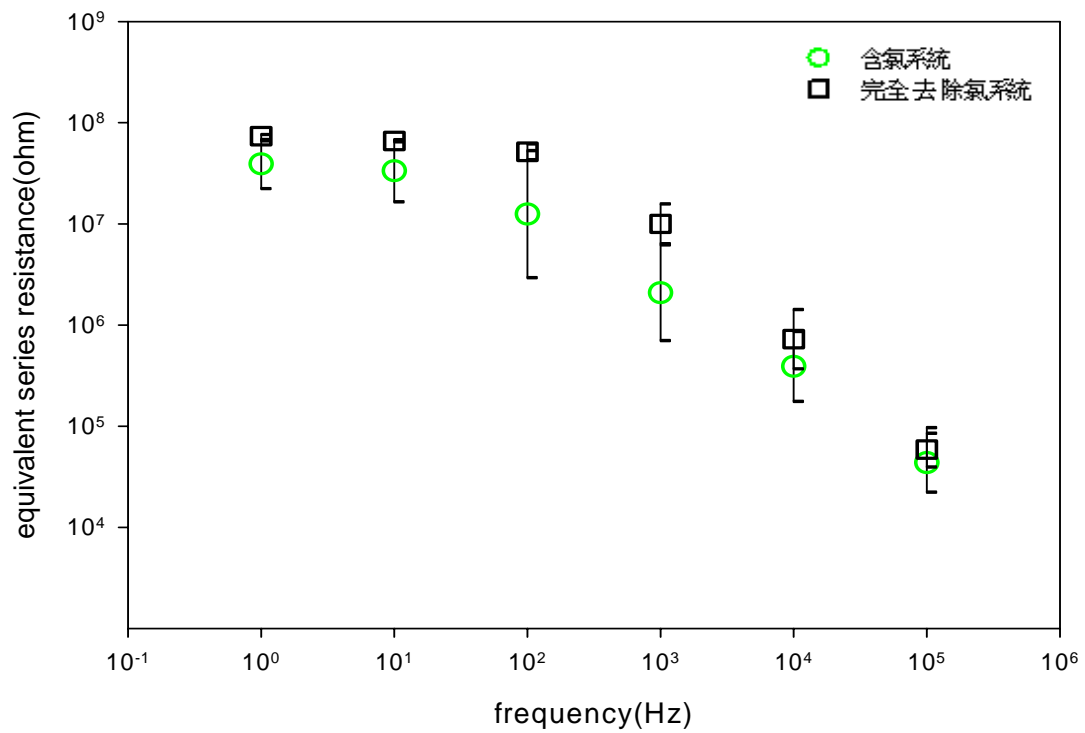


圖 5-35、等效電路電阻隨 polypyrrole 是否含氯之變化圖

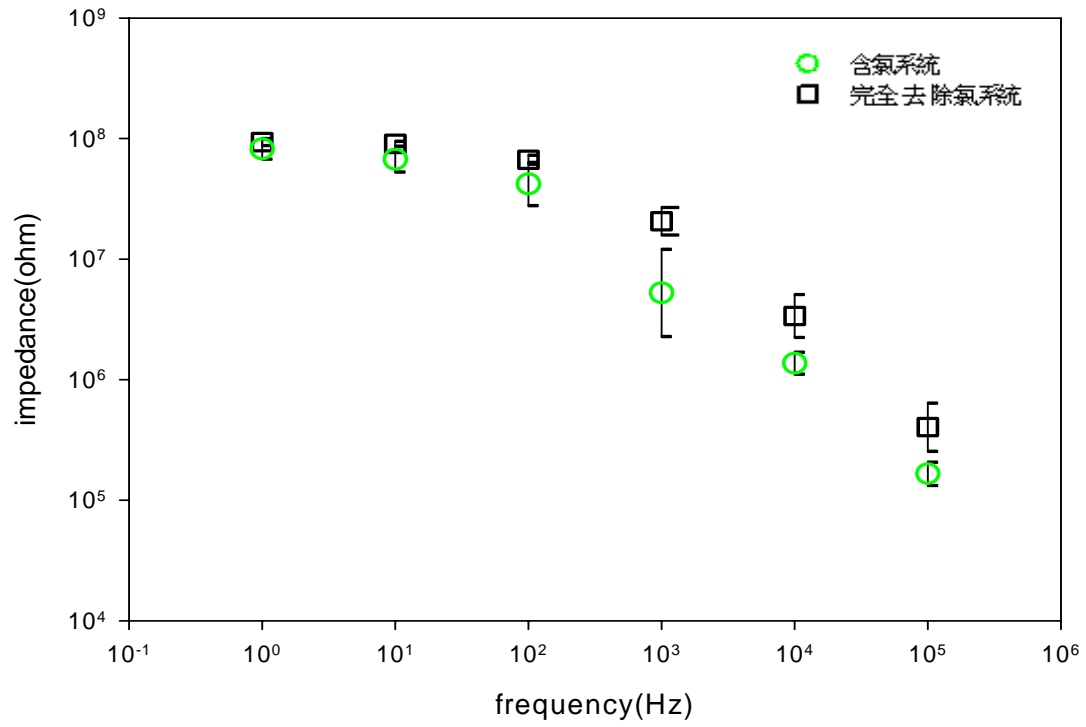


圖 5-36、阻抗隨 polypyrrole 是否含氯之變化圖

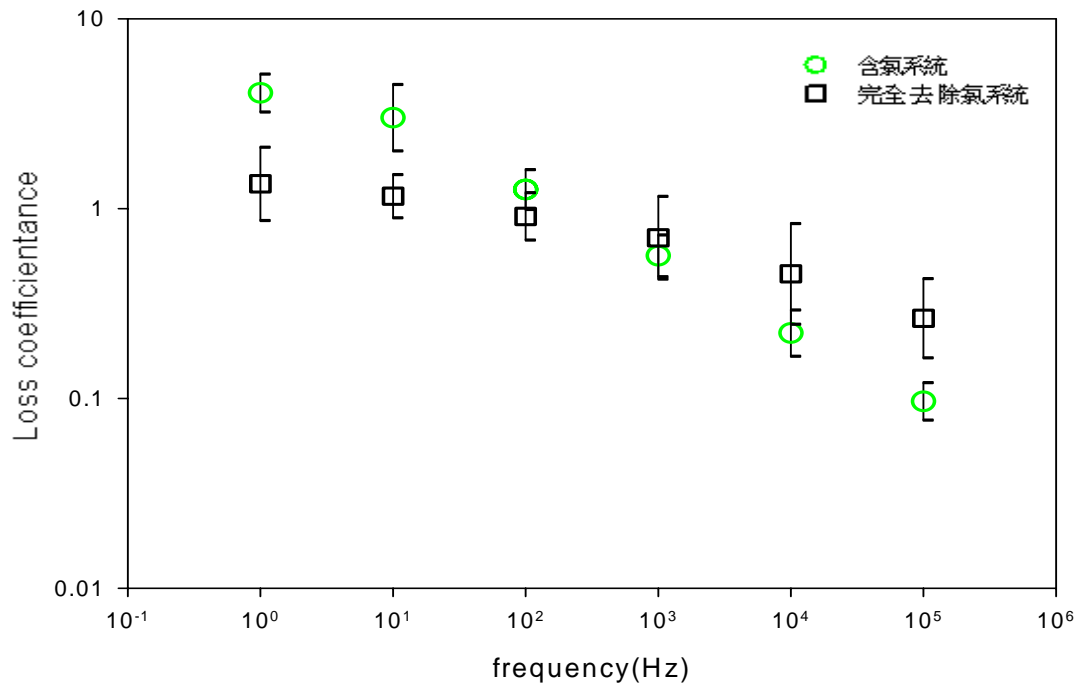


圖 5-37、損耗係數隨 polypyrrole 是否含氯之變化圖

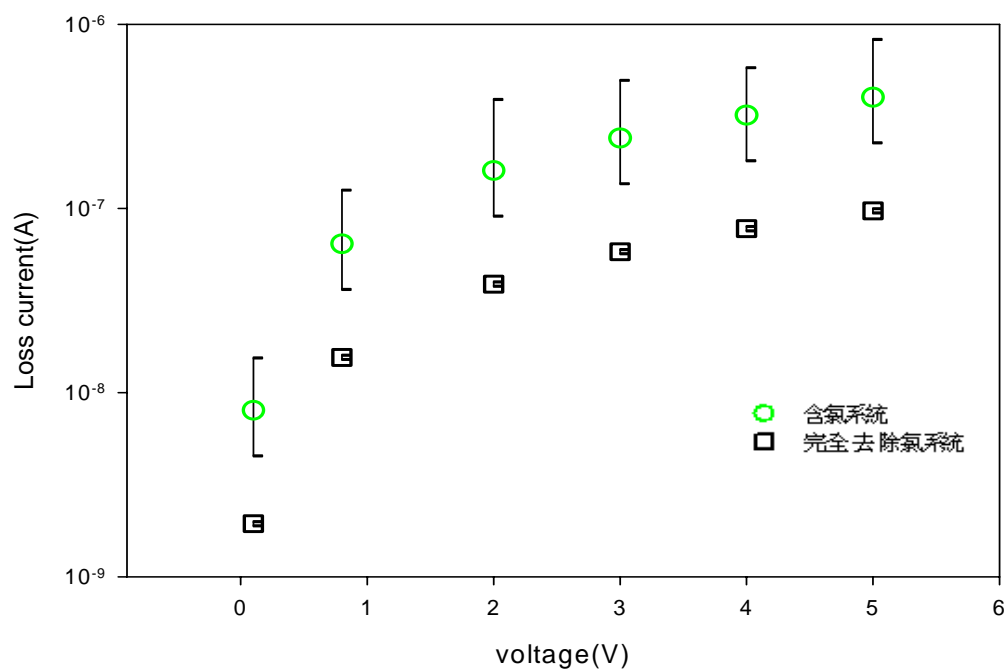


圖 5-38、等效電路漏電流隨 polypyrrole 是否含氣之變化圖

5-6、不同界面活性劑比較

由先前文獻[32、33]所提到利用 DBSA 來代替 SDS 作為乳化劑，會影響到聚合後 polypyrrole 的導電特性和其他的電學性質。因此我們藉由以 DBSA 來取代 SDS 作為複合式乳化劑的系統，利用其所聚合出的 polypyrrole 為固態電解質製備電容器，並與 SDS 的系統相比較是否有較佳的介電性質。我們添加大分子量明膠為黏著劑，添加量為總量的 5%，並利用氧化劑為 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 比例為 1.7 的氯化鐵系統所聚出的 polypyrrole，黏著於鋁箔上以製備電容器。

5-6-1、對電容的影響

在圖 5-39 為 DBSA 及 SDS 系統的等效電路電容隨頻率的變化，在圖中二個系統的電容隨頻率下滑曲線類似，皆隨著頻率增加，而使電容量減小，這是因為交流電場中的電場變化快，所以電量不易儲存。而觀察二系統的差別，發現 DBSA 系統及 SDS 系統二者電容量相差並不大。

5-6-2、對電阻的影響

圖 5-40 為 DBSA 及 SDS 系統的等效電路電阻隨頻率的變化，在低頻時，以 SDS 系統略大於 DBSA 系統，這是 DBSA 分子鏈段中含

有苯環的存在，使其本身較 SDS 含有更多的 π 電子可形成自由電荷，所以導電度較高，使得電阻所造成能量損失較小。當頻率達到 10000Hz 後，電子極化的影響漸漸消失，已無法明顯辨別二個系統的電阻何者為大。

5-6-3、對阻抗的變化

圖 5-41 為 DBSA 及 SDS 系統的等效電路阻抗隨頻率的變化，圖中以 SDS 系統阻抗略大於 DBSA 系統，這是因 SDS 系統中的固態電解質所造成的電阻損失略大，所以導致阻抗會大於 DBSA 系統。當頻率增加，二個系統的阻抗也越相差的越不明顯。

5-6-4、對損耗係數的變化

在圖 5-42 中，SDS 系統損耗係數略大於 DBSA 系統。由於 SDS 系統中固態電解質阻抗值較大，使其造成電阻損失，因而損耗係數較大。而頻率約為 100Hz 後，由於阻抗值也相當接近，因此損耗係數在 SDS 系統及 DBSA 中並無差別。

5-6-5、漏電流受電壓變化之影響

在不同電壓下，我們經由公式 $I=V/R$ ，其中 I 為電流、 R 為電阻及 V 為外加電壓，將固定頻率 100Hz 所測得的電阻代入而計算出電容器所含之漏電流，圖 5-43 為漏電流受不同界面活性劑影響之變化圖，其中漏電流會隨著電壓增加而變大，並且在高壓時，漏電流會增加較為緩慢。在同一電壓下，在 DBSA 及 SDS 二系統的電流相當接近。

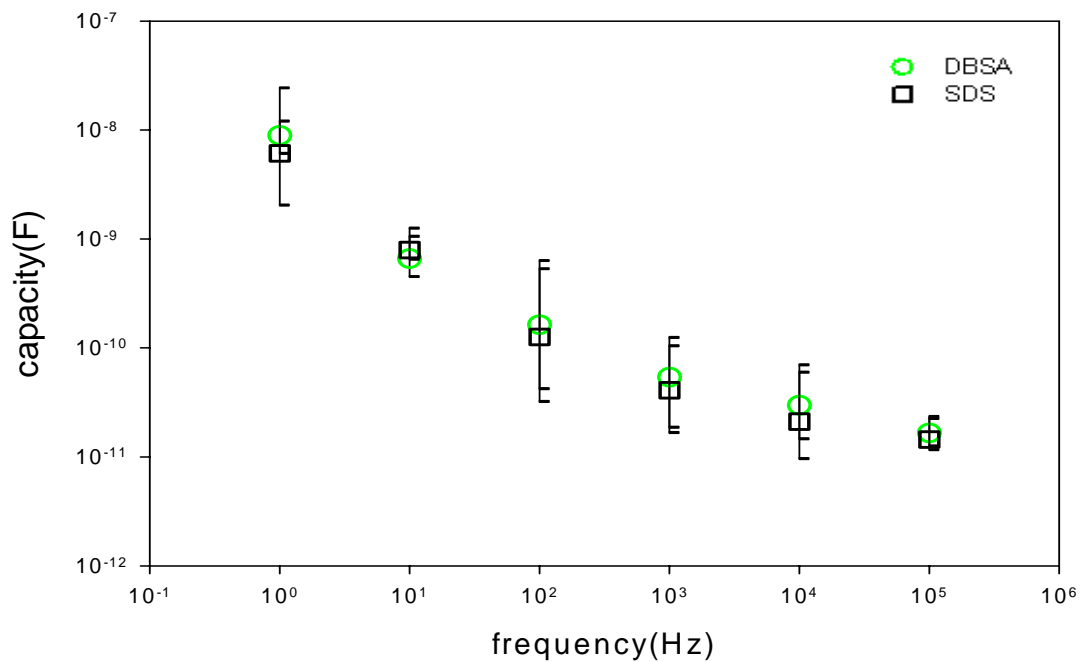


圖 5-39、DBSA 及 SDS 系統電容器之等效電路電容之比較

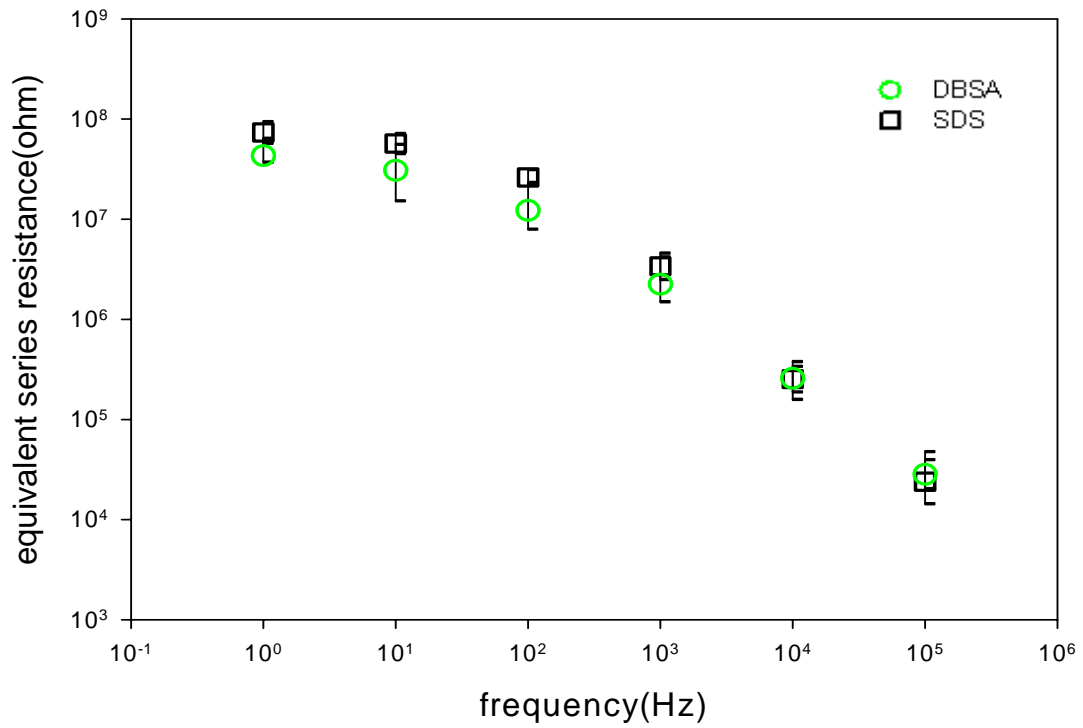


圖 5-40、DBSA 及 SDS 系統電容器之等效電路電阻之比較

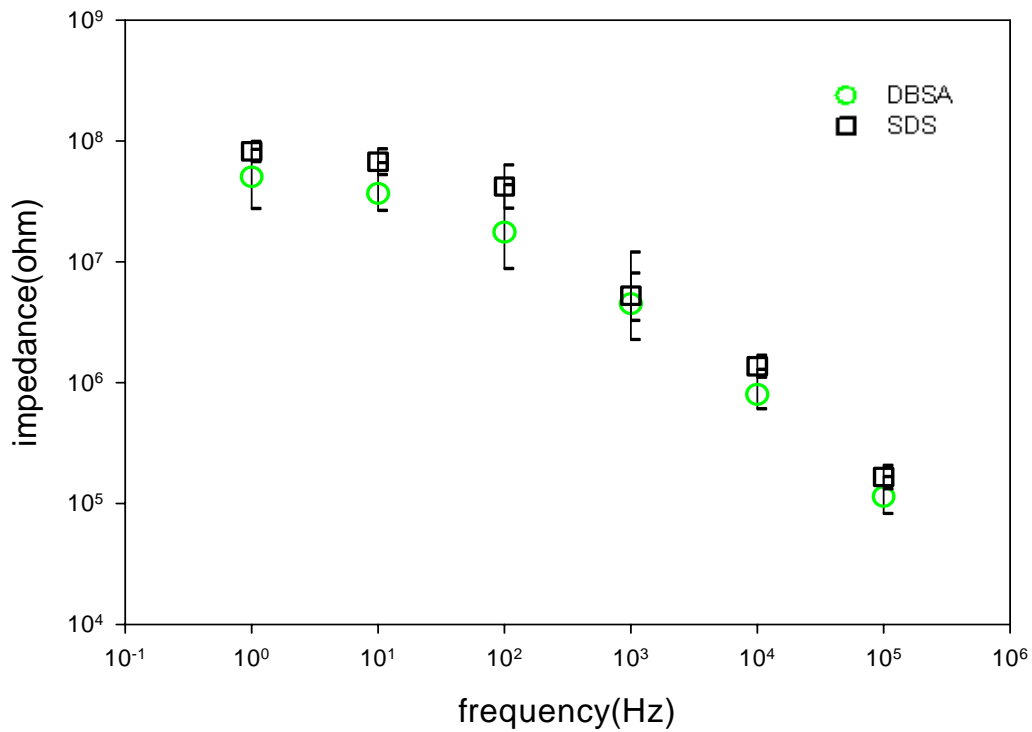


圖 5-41、DBSA 及 SDS 系統電容器之阻抗比較

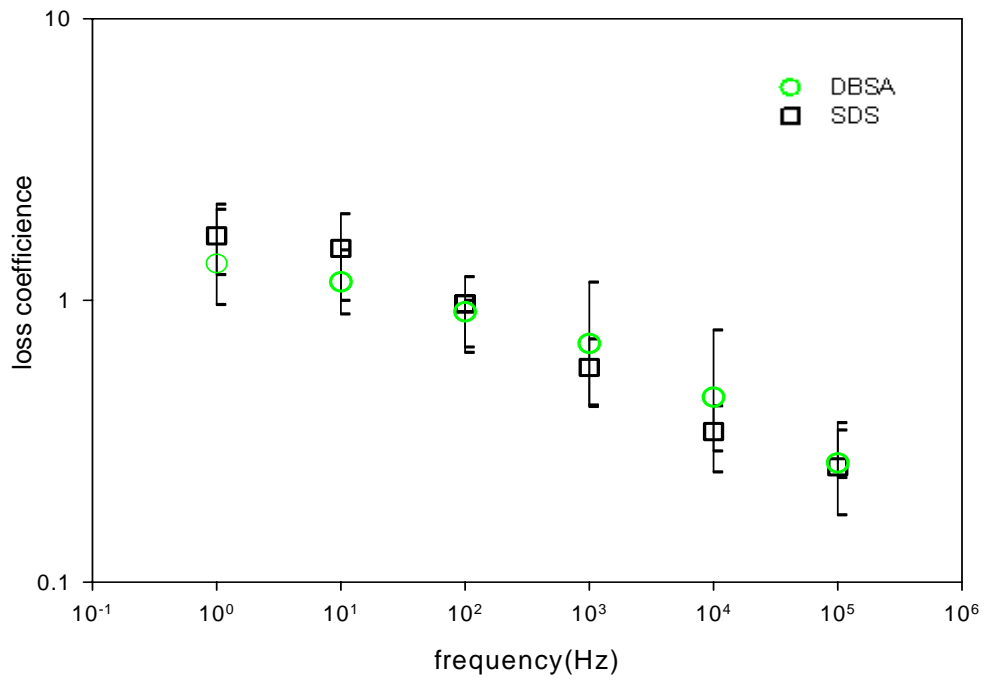


圖 5-42、DBSA 及 SDS 系統電容器之損耗係數

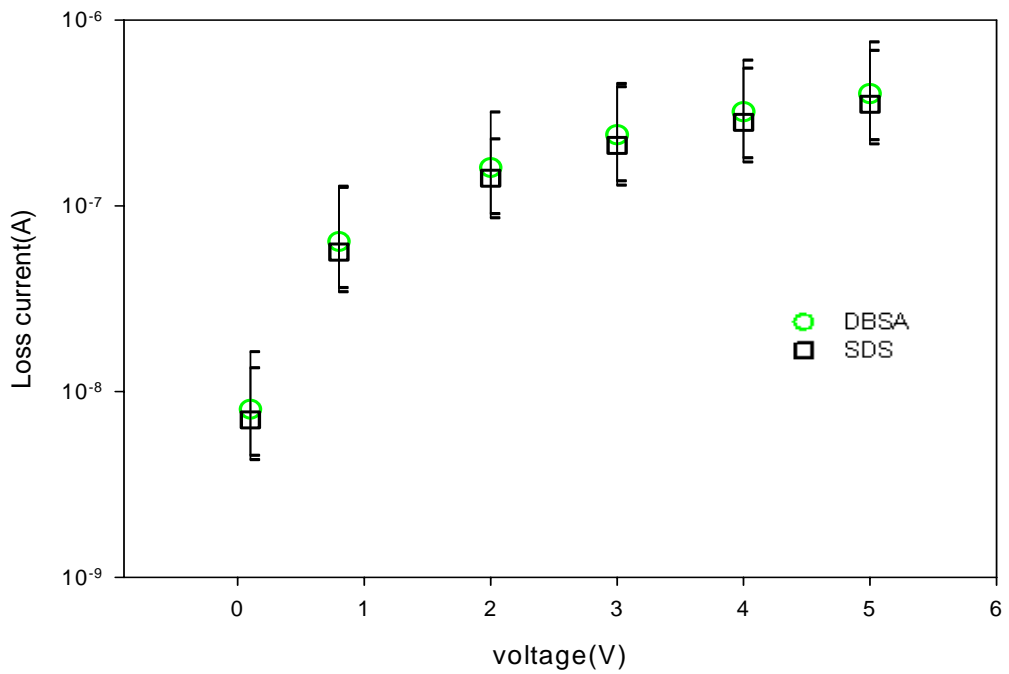


圖 5-43、DBSA 及 SDS 系統電容器之電流比較圖

5-7、不同黏著劑及添加比例的影響

在前幾節中我們討論不同氧化劑種類及濃度所聚出的固態電解質膠粒，添加相同黏著劑後，所製備出電容器的電學性質。而現在我們使用相同的固態電解質，來討論添加不同種類(PVDF、大分子量明膠、小分子量明膠及 CMC)及比例的黏著劑，黏著於 Al_2O_3 上來製備電容器，比較何者具有較佳的電學性質。

5-7-1、不同黏著劑的影響

我們添加不同的黏著劑(皆占黏著劑及 polypyrrole 總量 8%)，再加入以 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 莫耳比為 1.7 系統所聚出的固態膠粒，來製備 polypyrrole/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 電容器，藉以比較不同黏著劑對電容器的影響。

5-7-1-1、對電容的影響

觀察圖 5-44，為使用不同黏著劑之電容器在不同頻率時電容的變化，隨著頻率增加電容減小，這是由於電場的頻率變換太快，導致電荷不易排列整齊，所以電容下降。在低頻時電容的大小依序為 PVDF 系統、CMC 系統、小分子量明膠系統、大分子量明膠系統，由前述幾節(5-1 至 5-2)可知 PVDF 及 PVDF 加 polypyrrole 的系統具有較高的電容及低電阻，而現在以鋁箔為基材，雖然仍是以 PVDF 的系統最

佳，但頻率在 1Hz 時，其系統與 PVDF 加 polypyrrole 並以銅為基材的系統作電容的比較，其電容低於以銅為基材的系統約 1300 倍。而在四種不同黏著劑的系統中，以 PVDF 系統明顯高於其他系統，這可能是黏著劑在系統中除了將高分子固態電解質黏著於鋁箔上外，也扮演著儲存電容的角色，並且在前節(5-1)提到 PVDF 具有儲存電容的能力，因此使得 PVDF 系統具有最大的電容。而在整個頻率範圍內，明膠系統中小分子量與大分子量的所造成的電容相差不大。

5-7-1-2、對電阻的影響

觀察圖 5-45 討論不同頻率下的電阻，低頻時電阻的大小依序為大分子量明膠系統、小分子量明膠系統、CMC 系統、PVDF 系統，仍是以 PVDF 系統的電阻最低，但若其與以銅片為基材的系統做電阻比較，可發現以鋁箔為基材的系統電阻反而上升了 2.5 倍，若是與其他黏著劑系統的電阻相比也至少相差了 1~2 倍，推測是由氧化層的存在，使得導電時產生了電阻。至於黏著劑的影響，則因 PVDF 系統含有較小的電阻，使得膠粒與膠粒間導電後產生的電阻較小，造成圖 5-45 中 PVDF 具有最低的電阻。而當頻率增加到 100Hz 後，隨著頻率增加，四個系統的電阻相差愈小。當頻率達到 100000Hz 時四個系統的電阻並沒有差異性，此時黏著劑對系統的影響已經不明顯了。

5-7-1-3、對阻抗的影響

圖 5-46 討論頻率與阻抗關係，低頻時阻抗的大小依序為大分子量明膠系統、小分子量明膠系統、PVDF 系統、CMC 系統，在四個系統中，由於電容過低使得阻抗主要是受到電阻的影響，因此以大分子量明膠系統的阻抗值最大。當頻率增加到 100Hz 後，阻抗大小依序為大分子量明膠系統、小分子量明膠系統、CMC 系統、PVDF 系統，此時阻抗受電阻的影響較大。而與銅片為基材的系統相比，發現以鋁箔為基材的系統阻抗約高了 1~2 倍，其中以 PVDF 系統約高達 2 倍。

5-7-1-4、對損耗係數之影響

在損耗係數方面，由圖 5-47 中頻率與損耗係數的關係。在整個頻率範圍內，以 CMC 系統的損耗係數最大。在低頻時損耗係數的大小依序為 CMC 系統、小分子量明膠系統、大分子量明膠系統、PVDF 系統。而在高頻時大小依序為 CMC 系統、PVDF 系統、小分子量明膠系統、大分子量明膠系統。

5-7-1-5、漏電流受電壓變化之影響

在不同電壓下，固定頻率 100Hz 所測得的電阻，並計算出電容器所含之漏電流，圖 5-48 為漏電流受不同黏著劑的變化圖，當電壓增大時，漏電流會隨著電壓增加而變大，並且在高壓時，漏電流會增加較為緩慢。在同一電壓下，漏電流的大小依序為 PVDF 系統、CMC 系統、小分子量明膠系統、大分子量明膠系統，可發現在 PVDF 系統中除了含有較大的電容存在外，也容易積存較大的漏電流。在明膠系統中，其大分子量系統與小分子量系統之漏電流相差不大。

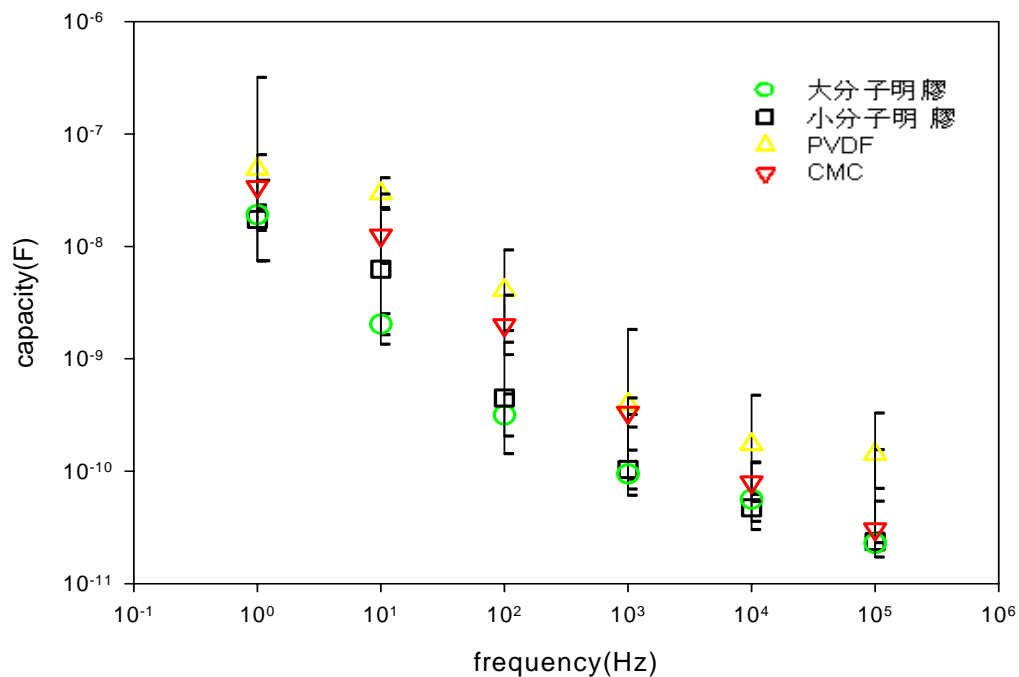


圖 5-44、等效電路電容隨添加不同黏著劑之變化圖

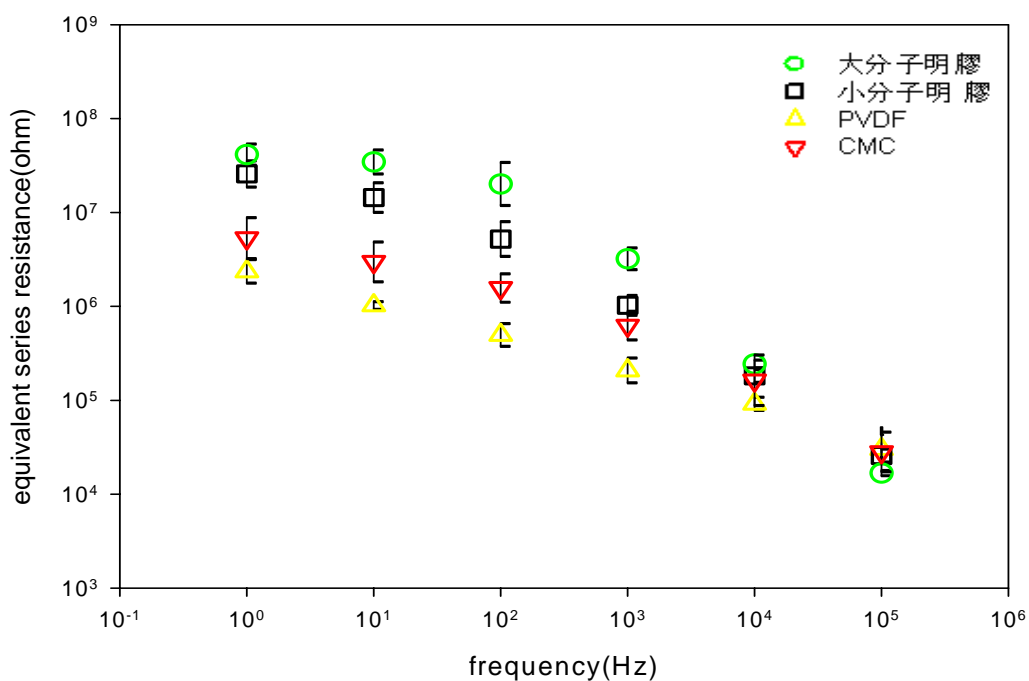


圖 5-45、等效電路電阻隨添加不同黏著劑之變化圖

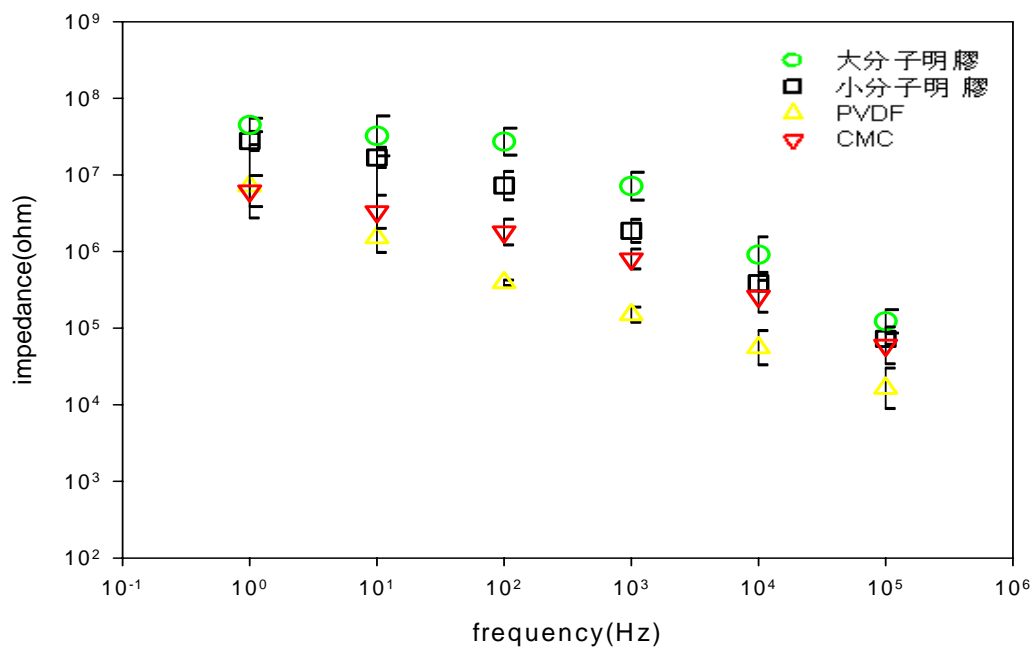


圖 5-46、等效電路阻抗隨添加不同黏著劑之變化圖

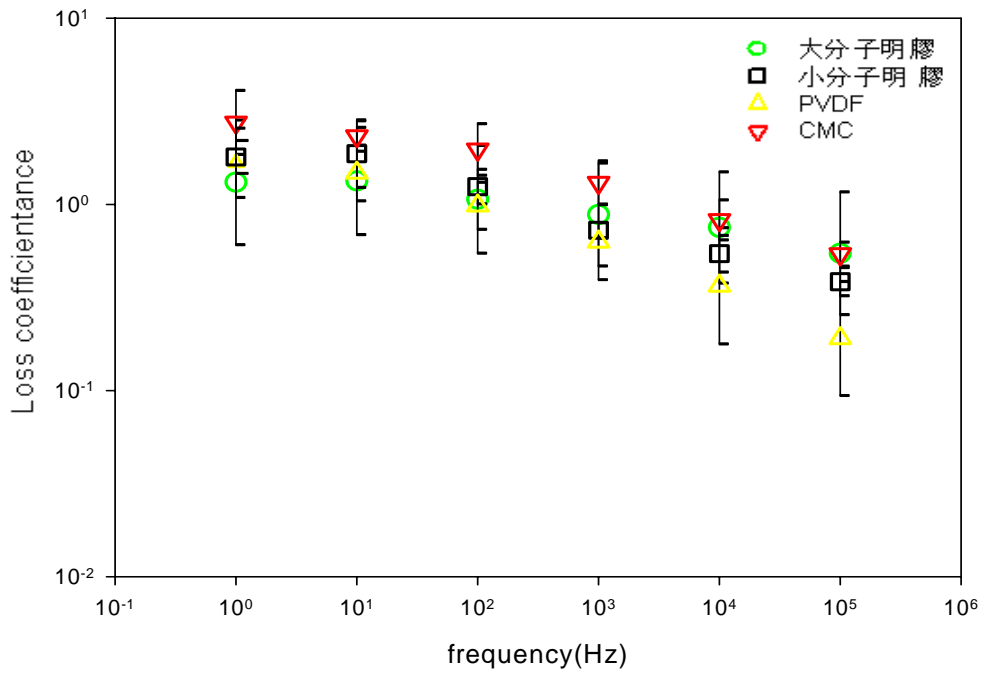


圖 5-47、損耗係數隨添加不同黏著劑之變化圖

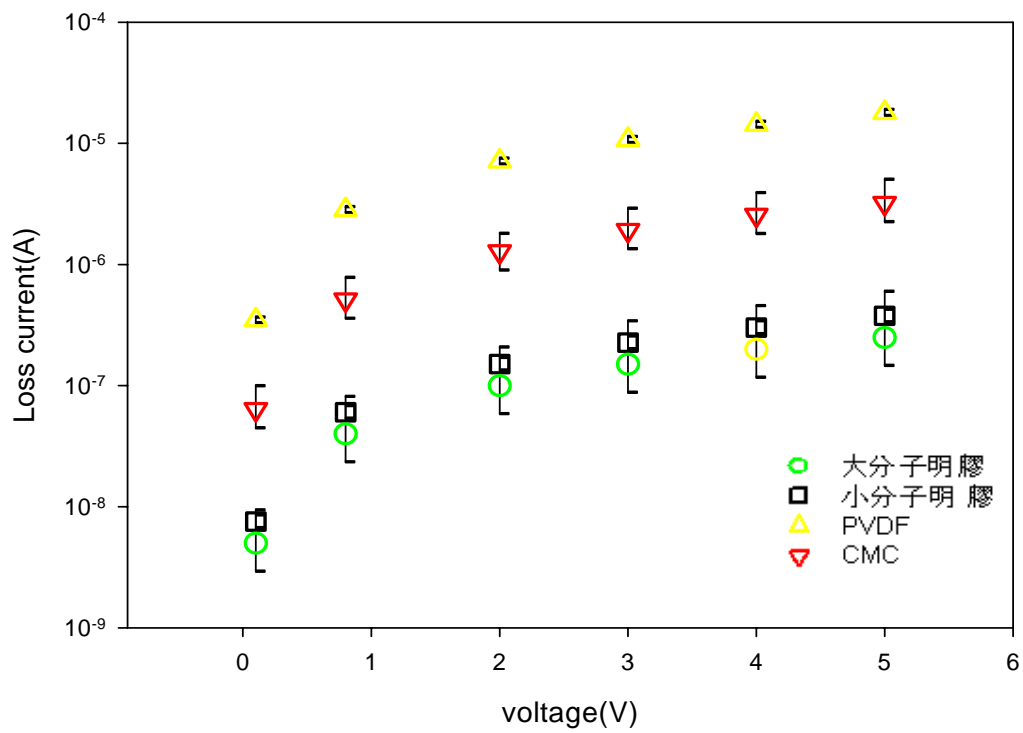


圖 5-48、在不同電壓下，漏電流隨添加不同黏著劑之變化圖

5-7-2、加入不同比例的明膠黏著劑之影響

由於黏著劑在電容器中佔有一定的影響，所以我們藉由添加不同比例的黏著劑於導電高分子電解質中，以觀察黏著劑的添加量是否對電容器的介電性質有所影響。我們以大分子量明膠為黏著劑，其添加量為總量(polypyrrole 及明膠)的 5、8、12%，並以 FeCl₃/pyrrole 莫耳比為 1.7 的氯化鐵系統所聚合出的 polypyrrole 為固態電解質，黏著在鋁箔上以製備電容器，來測量電學性質。

5-7-2-1、對電容的影響

圖 5-49 中為電容受不同比例的黏著劑的影響，圖中顯示當頻率增加時電容量減小，這是由於交流電場中的電場變化快，造成電子不易充份儲存在電容器中。在同一頻率中比較不同黏著劑含量下的電容量，如果考慮到標準差的範圍，則三個系統的電容量並無太大的差別，這可能是由於黏著劑佔系統的添加量小的關係，並且由固態電容上的充電機構來看，充電過程中黏著劑所影響的是 polypyrrole 膠粒的導電效應，只要導電效果良好，黏著劑添加量對電容量就不會有明顯影響。

5-7-2-2、對電阻的影響

圖 5-50 為比較電阻受不同比例的黏著劑的影響，當頻率增加時，電阻會減小，這是由於交流電場的頻率轉換變快，使得原本極化的速度跟不上頻率的變化，因此電荷移動所需的能量減少，造成到高頻時，電阻會降低。在頻率 1~1000Hz 間，電阻大小依序為黏著劑添加比例為 12%、8%、以及 5% 系的統，這是由於黏著劑吸附在分子導電顆粒界面上，當電流通過時，離子運動受到黏著劑的阻礙，所以造成較多的能量消耗，導致電阻變大。當頻率增加到 10000Hz 後，由於離子移動單向距離的減少，導致黏著劑所造成的能量損耗變小，因此三個系統的電阻值較為接近。

5-7-2-3、對阻抗的影響

圖 5-51 中比較阻抗受不同比例的黏著劑的影響，當頻率增加阻抗隨之減小，這吻合在文獻[3]中提到在低頻時，固態電容器之阻抗會隨著頻率增加而減少的特性。在整個頻率範圍內，阻抗大小依序為黏著劑添加比例為 12%、8%、和 5% 的系統，這是由於添加較多的黏著劑而使 polypyrrole 顆粒與顆粒間的接觸受到阻礙，當施加電場時會有較大的介電損耗，因此黏著劑添加比例為 12% 系統所含有的阻抗

較大。當達到高頻時，由於受到黏著劑的影響變小，所以電阻損失降低，造成三個系統阻抗值較為接近。

5-7-2-4、對損耗係數的影響

圖 5-52 比較損耗係數受不同比例的黏著劑的影響，圖中的損耗係數隨著頻率增加而減小。而損耗係數的大小依序為黏著劑添加比例的 12%、8%、和 5% 的系統，隨著明膠添加量的增加，使得電解質之電阻引起的電阻發熱損失較大，而有較大的阻抗性質，因此造成黏著劑添加比例為 12% 系統損耗係數也變大。

5-7-2-5、漏電流受電壓變化之影響

在不同電壓(0.1~5V)下，利用公式 $I=V/R$ ，其中 I 為電流、 R 為電阻及 V 為外加電壓，將頻率 100Hz 所測得的電阻代入，可計算出電容器所含之漏電流，圖 5-53 漏電流隨添加不同黏著劑添加量之變化圖，可觀察出漏電流會隨電壓增加而變大，但在高壓時，漏電流會增加較為緩慢。在同一電壓下，漏電流的大小依序為 5% 系統、8% 系統、12% 系統。這有可能是因添加入過多的黏著劑後，使得導電膠粒與膠粒間的導電效果較差，因此造成的漏電流較小。

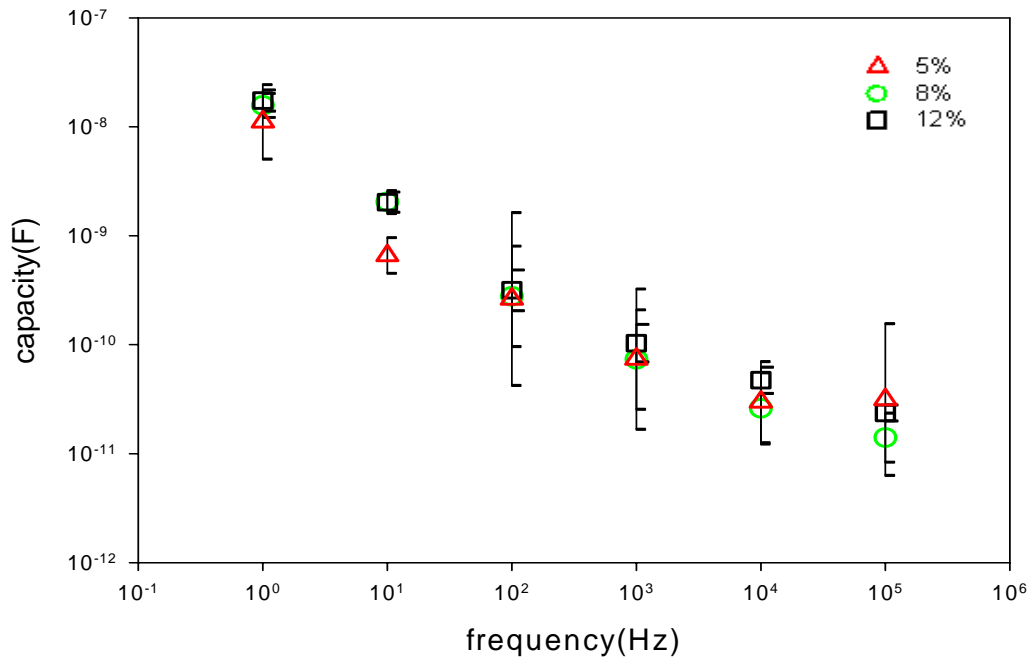


圖 5-49、等效電路電容隨大分子量明膠黏著劑添加量之變化圖

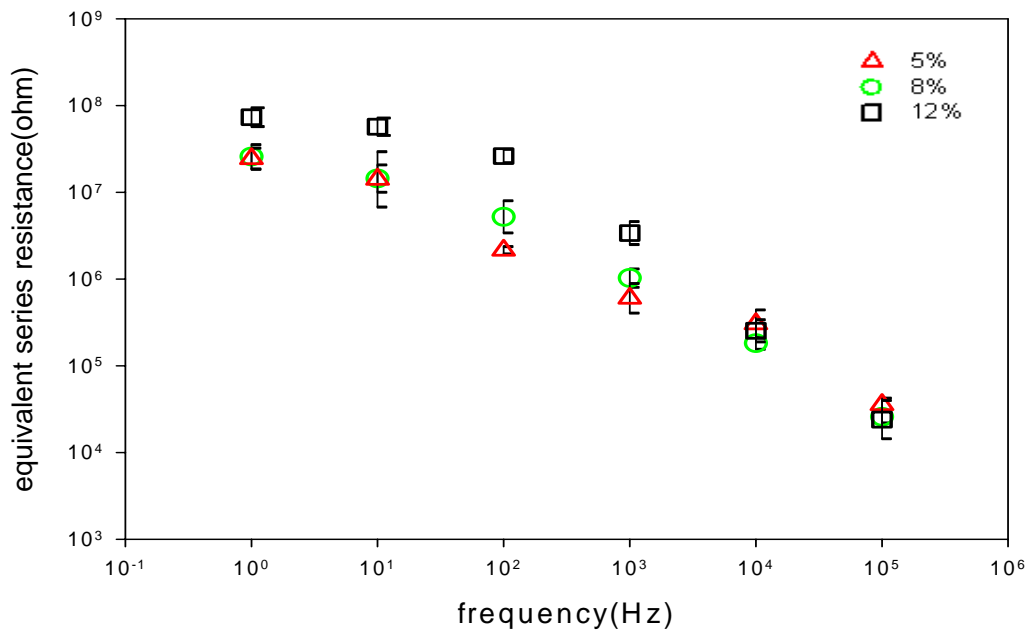


圖 5-50、等效電路電阻隨大分子量明膠黏著劑添加量之變化圖

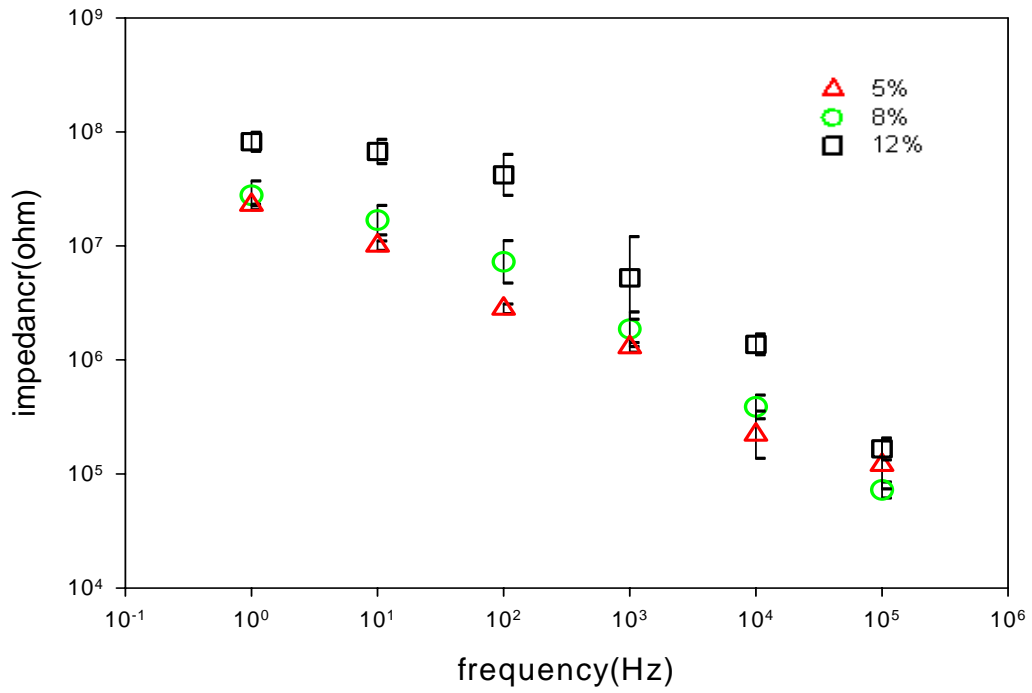


圖 5-51、等效電路阻抗隨大分子量明膠黏著劑添加量之變化圖

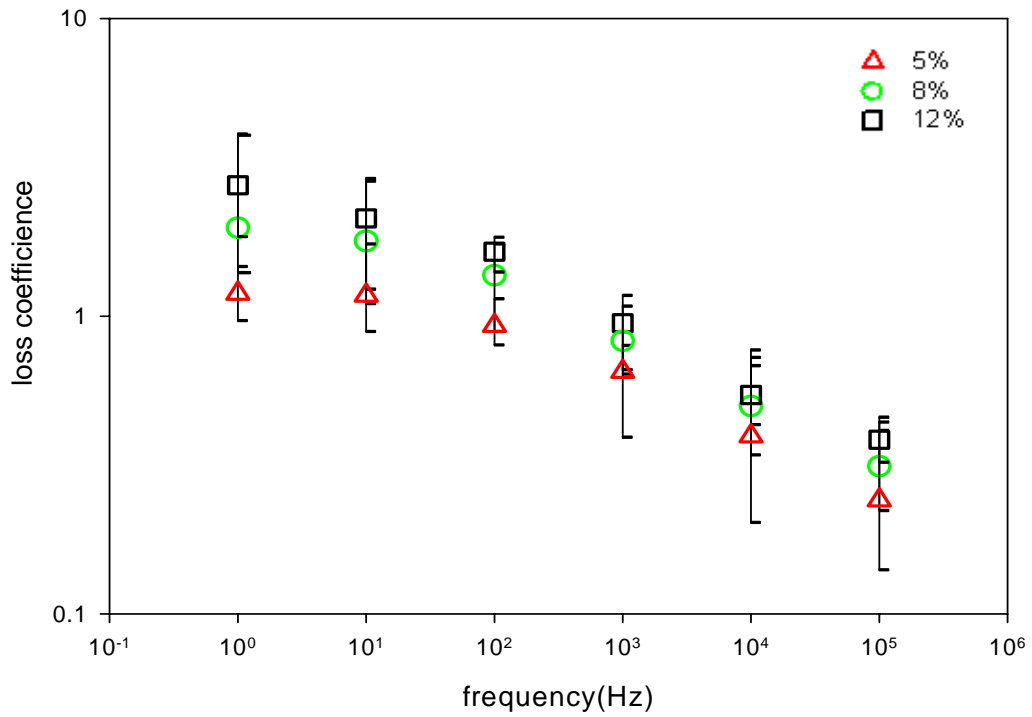


圖 5-52、等效電路損耗係數隨大分子量明膠黏著劑添加量之變化圖

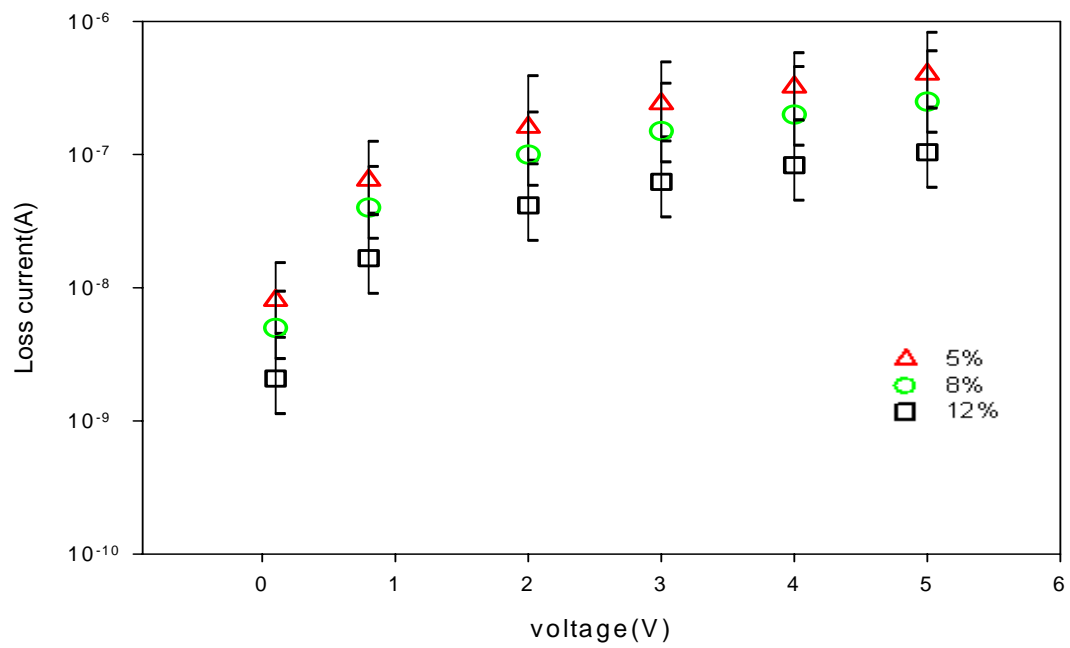


圖 5-53、在不同電壓下，漏電流隨添加不同黏著劑添加量之變化圖

5-8、氧化層的影響

由於氧化層是電容器中最主要的介電層，當然會嚴重影響電容器之電容，所以藉由氫氧化鈉腐蝕鋁箔，以便改變鋁箔表面之雜質及其分佈和氧化層的厚度，而討論介電性質的變化。將鋁箔裁成所需的形狀後，置入 1M 氫氧化鈉溶液中 15 分鐘來腐蝕氧化層，再取出鋁箔，以去水離子水沖洗，並以 5% 的大分子量明膠為黏著劑，利用 $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$ 比例為 1.7 的氯化鐵系統所聚出的 polypyrrole，來製備電容器。討論電容器的介電性質是否會受到腐蝕氧化層的影響

5-8-1、對電容的影響

在圖 5-54 中電容器是電容量與頻率的關係，在低頻時，有腐蝕氧化層系統大於未腐蝕氧化層系統，這是由於腐蝕氧化層後，因鋁的活性大，造成腐蝕後又會有新的氧化層的生成，但新生成氧化層的厚度比起未腐蝕氧化層的厚度來的薄，因此造成兩電極間之距離減少，而使正負電荷相吸引的力量越強，所以電量越容易積存。當頻率較高時，由於交流電場中變化太快，使得漏電流上升，因此電量不易儲存，使得所測得的電容量受氧化層厚度的影響變得較不明顯。

5-8-2、對電阻的影響

圖 5-55 為腐蝕及未腐蝕氧化層系統之電阻隨頻率的變化，圖中以未腐蝕氧化層系統大於有腐蝕氧化層系統，這是由於腐蝕氧化層後，新生成氧化層的絕緣層較薄，使得二電極間的距離減小，所以造成測得的電阻較低。當頻率達到 10000Hz 後，由於系統受氧化層厚度的影響變小，使得二個系統的電阻已相差不大。

5-8-3、對阻抗的影響

觀察圖 5-56 為腐蝕及未腐蝕氧化層系統之阻抗隨頻率的變化，在圖中低頻時，以未腐蝕氧化層電容器的系統阻抗較大，由於在未腐蝕氧化層系統中受到電阻損失較大，因此所造成的阻抗比腐蝕氧化層的系統來的大。當頻率達到 1000Hz 後，由於系統受氧化層厚度的影響變小，使得由厚度所造成的電阻損失變得較不明顯，因此二個系統的阻抗已相差不大。

5-8-4、對損耗係數的影響

在圖 5-57 中損耗係數隨頻率的變化，未腐蝕氧化層系統大於腐蝕氧化層系統，這是由於未腐蝕的氧化層系統電阻發熱損失較大，所

以損耗係數大。而當頻率增加時，因為氧化層厚度所造成的電阻損失變小，因此二個系統的損耗係數接近

5-8-5、漏電流受電壓變化之影響

我們利用公式 $I=V/R$ ，其中 I 為電流、 R 為電阻及 V 為外加電壓，代入固定頻率 100Hz 時不同電壓下所測得的電阻，可計算出電容器所含之漏電流，圖 5-58 為有無腐蝕氧化層電容器之漏電流隨電壓變化圖，當電壓增大時，漏電流會隨著電壓增加而變大，並且在高壓時，電流上升較為緩慢。在同一電壓下，漏電流的大小依序為腐蝕氧化層系統、含氧化層系統，推測可能是氧化層經由腐蝕後，其再生成的氧化層結構比起未腐蝕的氧化層來得較不完整，使得腐蝕氧化層系統的電容器其漏電流較大。

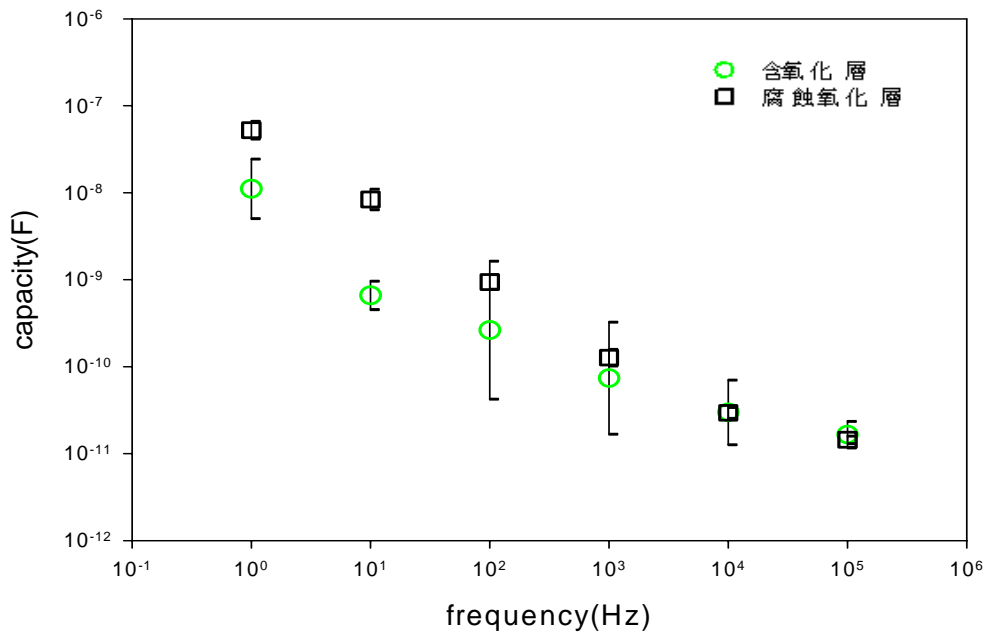


圖 5-54、有無腐蝕氧化層電容器之等效電路電容之變化

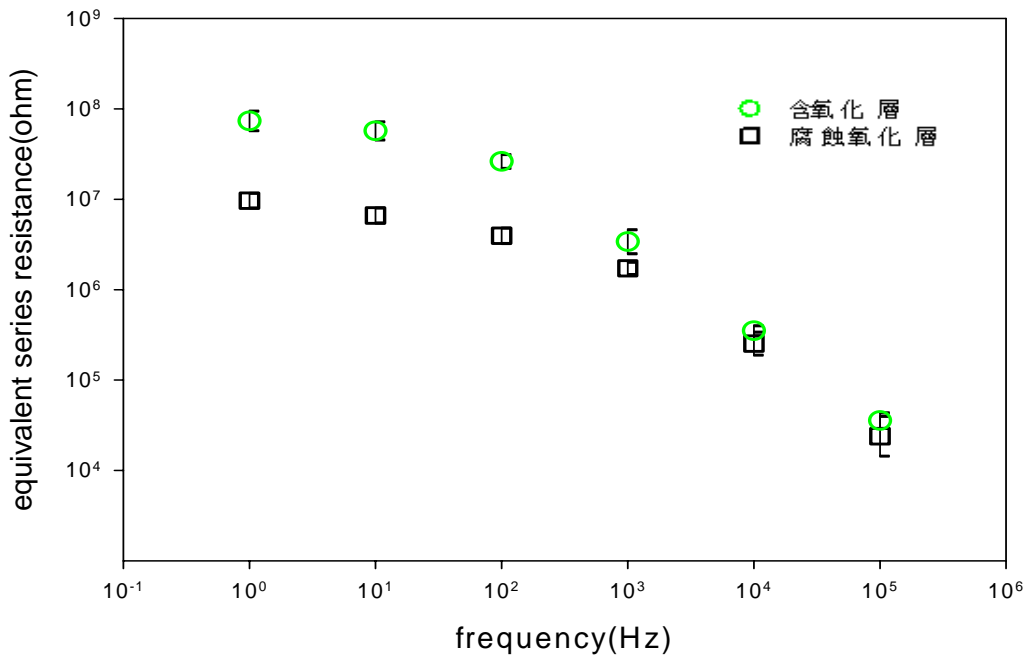


圖 5-55、有無腐蝕氧化層電容器之等效電路電阻之變化

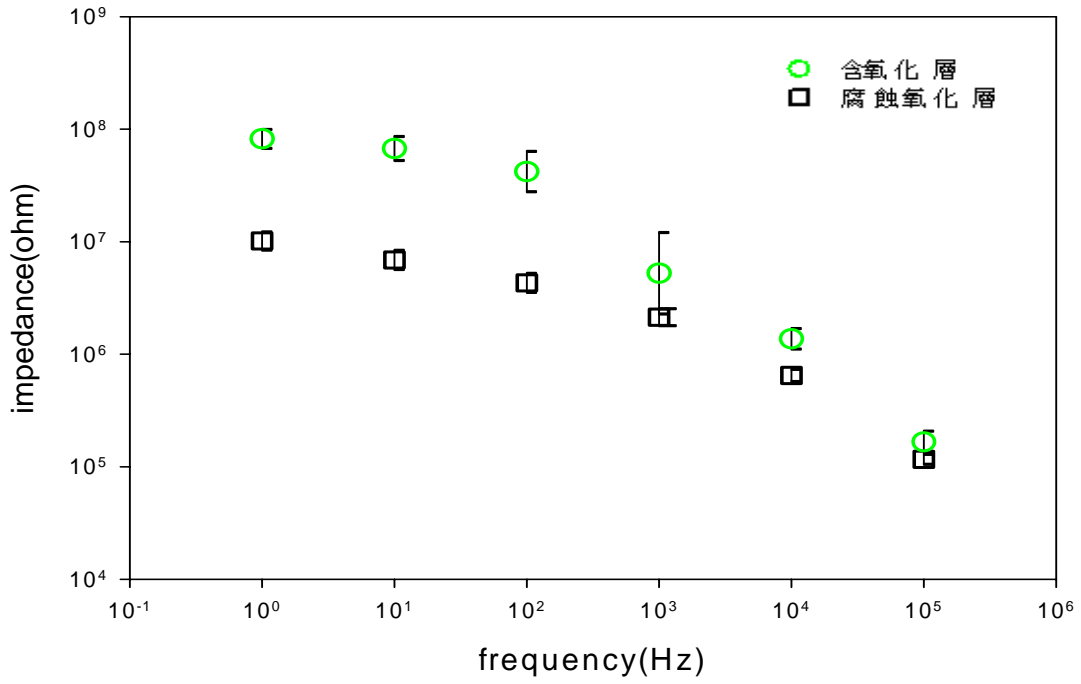


圖 5-56、有無腐蝕氧化層電容器之阻抗之變化

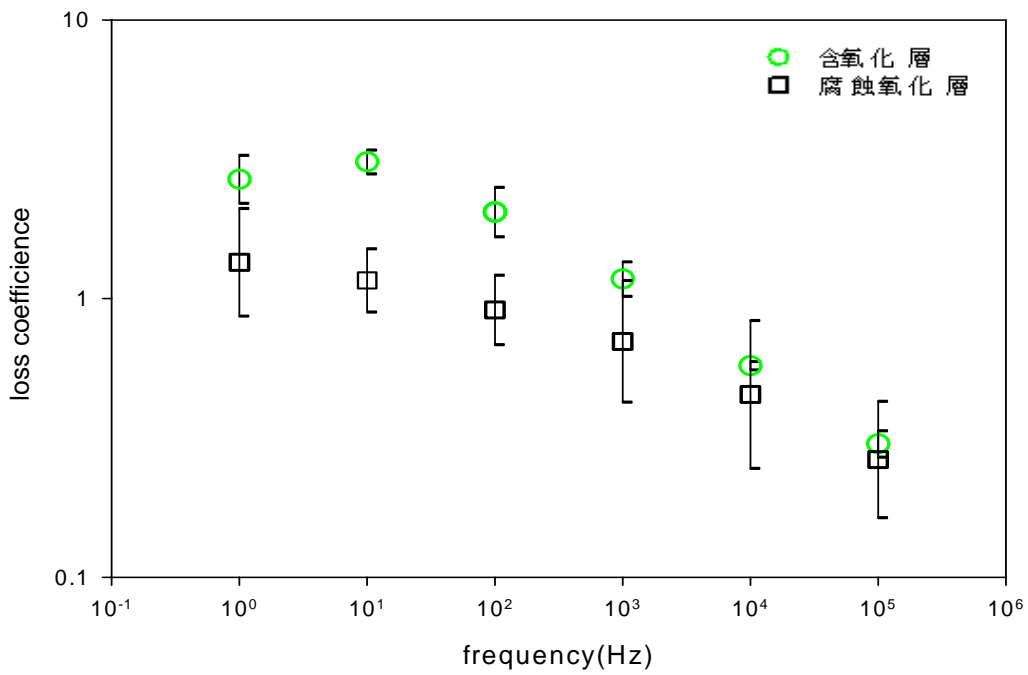


圖 5-57、有無腐蝕氧化層電容器之損耗係數之變化

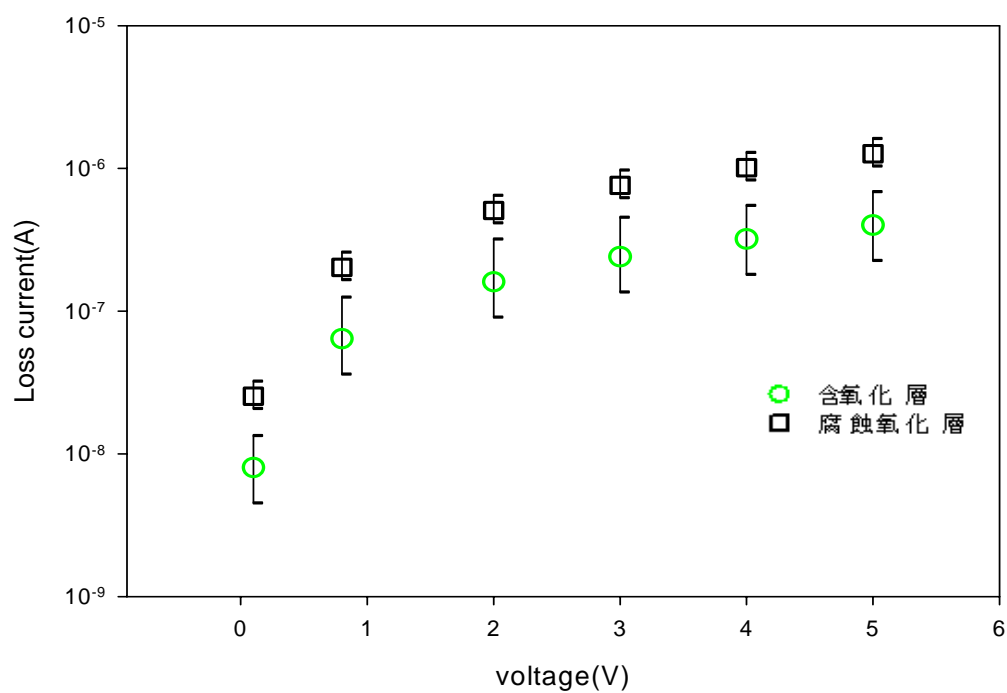


圖 5-58、有無腐蝕氧化層電容器之漏電流隨電壓變化圖

陸、結論與建議

結論

- 1、 本研究利用陰離子型界面活性劑 SDS 與非離子型界面活性劑 DP-30 混合為複合式乳化劑。DP-30 : SDS : pyrrole 重量比例為 0.4 : 0.2 : 3.5 為最佳配方，其所產生微胞的粒徑約在 27nm，並且目視乳液維持時間達八小時。三個小時內平均粒徑已能穩定保持在 30nm 左右，當達到第四小時後平均粒徑增大且開始呈現不穩定的狀態，隨著時間越長，微胞的平均粒徑越大。
- 2、 以過硫酸銨為氧化劑的系統，聚合後的平均粒徑為 60nm 左右，並且在 100~1000nm 間皆有顆粒的聚集。當界面活性劑增加為二倍後，顆粒的平均粒徑反而聚集到 2.5 μ m。將氧化劑改為 FeCl₃/pyrrole 為 1.7 的系統，聚合後的平均粒徑為 58nm，比起 FeCl₃/pyrrole 為 0.85 的系統聚合出的 125nm 還來的小。
- 3、 利用電位滴定法可證實 polypyrrole 顆粒的含氯量，以 FeCl₃/pyrrole 為 1.7 的系統所聚合出的顆粒，其所含的氯離子高達 0.3834(g Cl/g ppy 膠粒)。用越多的氯化鐵聚合，聚合後會有越多的氯離子吸附在顆粒上，並且經去離子水清洗後，仍不易去除。
- 4、 我們利用 ICP 來測量 polypyrrole 顆粒的含鐵量，在 FeCl₃/pyrrole

為 1.7 的系統所聚合出的顆粒，其所含的鐵離子達 0.239(g Fe/g ppy 膠粒)。而在 FeCl₃/pyrrole 比例為 0.85 系統的鐵濃度約為 0.095(g Fe/g Ppy 膠粒)，約為 FeCl₃/pyrrole 比例為 1.7 系統的十分之四左右。

- 5、由 TGA 的檢測與分析，發現使用過硫酸銨、FeCl₃/pyrrole 為 1.7 及 FeCl₃/pyrrole 為 0.85 為氧化劑的系統，所聚合出的顆粒最大熱裂解溫度相差不大，約在 256°C。
- 6、測試作為粘著劑的 PVDF，SMC，和 Gelatine 的導電性質，利用銅片為電極，可發現在 PVDF 系統中具有最高的電容、低電阻以及低阻抗。
- 7、使用不同氧化劑聚合 polypyrrole 電解質所製成電容器時，在定性上相對的表現並不會因為黏著劑而有差異。而在電學性質的相對定量變化上，其中以明膠系統氧化劑的效應最小，而以 PVDF 和 CMC 為黏著劑則會放大氧化劑的影響，又以後者較為嚴重。
- 8、在相同的電極面積下，滴入不同總量的固態電解質，可發現當增加 polypyrrole 的總量及電極厚度對電容器電容量之提升沒有明顯幫助。在 24mg/cm² 系統因受重力的影響，導致 polyoyrrole 在 Al₂O₃ 的界面有較緊密的堆積，並且使電阻的損失及阻抗變

小，而有較低的損耗係數。

- 9、 在四種不同黏著劑 (PVDF、明膠大分子量、CMC、明膠小分子量)的電容器系統中，以 PVDF 電容器系統具有比其他三種系統還要高的電容及較低的電阻與阻抗。
- 10、 以大分子量明膠為黏著劑，添加入不同比例(5、8、12%)的黏著劑，可發現電容器電容量沒有明顯的提升。在黏著劑添加比例為 12%系統中，因黏著劑添加太多，當電流通時則容易產生較大的介電損耗，因此造成的電阻、阻抗及損耗係數升高。
- 11、 DBSA 來代替 SDS 作為乳化劑，所聚合出的固態電解質作為電容器系統的電極，發現 DBSA 電容器系統及 SDS 電容器系統二者電容量、電阻及阻抗並沒有明顯的差別。
- 12、 腐蝕鋁箔的氧化層後，因鋁的活性大，造成腐蝕後又會有新的氧化層的生成，使得兩電極間之距離減少，因此有腐蝕氧化層電容器系統比起未腐蝕氧化層電容器系統具有較高的電容、低電阻及低阻抗。
- 13、 在含氯的電容器系統裡，可發現由於離子極化的影響，使得含氯的電容器系統其電容在頻率 1Hz 時約為 1.1×10^{-8} (F)，比完全去除氯的系統還要高達十倍，並且電阻也略大於完全去除氯的系統。

14、若將本人研究的結果與文獻[4]相比，在使用相同的鋁箔下，可發現用電化學方法將 polypyrrole 固態電解質黏著於鋁箔上，而製成的 Ppy/Al₂O₃/Al 電容器，其電容為 338.5nF cm⁻² 遠比我們最佳的 PVDF 系統的 6.1nF cm⁻² 還要來的高，這可能是由於利用電化學使 polypyrrole 直接於鋁箔上聚合，反而會生成一緻密的 polypyrrole 層，且與氧化層也會有較緊密的接觸，因此會比起我們利用乳化聚合後，將 polypyrrole 黏著於鋁箔上，而有較高的電容及低電阻。

建議：

- 1、由於本實驗之電容器組裝屬於簡易之組裝，因此在組裝過程中容易造成接觸電阻過大，而使電阻上升。藉由組裝過程中增加電流收集器與固態電解質之接觸面積，以降低導線與電極間的阻抗及電阻。
- 2、將鋁箔上的氧化層去除後，藉由控制生成氧化層的厚度，來增加電容量。或是將鋁箔進行處理，以增加電容器之電學性質。
- 3、利用官能基方面做為導電性高分子的改質，使材料本身同時具有更高的導電度、抗腐蝕及溫度特性佳等傳統高分子所沒有的

特性。

- 4、 可藉由合成核-殼結構的導電性高分子，利用一般較便宜的高分子或纖維做為殼的部分，這將可大量降低導電性高分子的用量並使成本降低。

柒、參考資料

- 1、 李麗玲, “電解電容器的特性與使用,” 電機月刊, 12, 142-152 (2002)。
- 2、 Chanda, M. and Roy, S. K., “Plastics Technology Handbook,” Marcel Delken, 259 (1987)。
- 3、 永田伊佐也原著, 陳永演譯, “鋁箔乾式電解電容器,” 日本:日本蓄電氣工業株式會社 (1985)。
- 4、 黃志偉, ”聚吡咯/氧化鋁/鋁固態電解質中共材及其處理對性質影響與最佳化,” 台灣台中:東海大學化學工程研究所碩士論文 (2004)。
- 5、 Niwa, S. and Y. Taketani ,”Developments of New Series of Aluminum with Organic Semiconductive Electrolyte (OS-CON),” J. Power Sources, 60, 165-171 (1996)。
- 6、 Kudoh, Y., T. Kojima, M. Fukuyama and S. Yoshimura, “An aluminum solid electrolytic capacitor with an electroconducting-polymer electrolyte,” Synth. Met., 41, 1133 (1991)。
- 7、 Kyokane, J. and K. Yoshino, “Characteristics of solid electrolytic capacitor with evaporated organic conductors by ion assisted method,” Synth. Met., 57, 3774 (1993)。

- 8、Kyokane, J. and K. Yoshino, "Organic solid capacitor with conducting thin films as electrolyte by ion-beam-assisted deposition," J. Power Source, 60, 151 (1994)。
- 9、Kudoh, Y., A. Kenji and M. Yasue, "Solid electrolytic capacitor with highly stable conducting polymer as a counter electrode," Synthetic Metals, 102, 973 (1999)。
- 10、Kobayashi, A., H. Yageta, T. Date and T. Fukami, "Process For Producing Solid Electrolyte Capacitor," U.S. Patent 5, 951, 721 (1999)。
- 11、陳佩君, "Ppy/Al₂O₃/Al 之製備及應用於固態鋁質電解電容器," 台灣台中:東海大學化學工程研究所碩士論文 (2002)。
- 12、何曼君, 陳維孝, 董西俠, "高分子物理," 中華人民共和國上海, 復旦大學出版社, 380 (2001)。
- 13、Walatka, V. V., Jr. and M. M. Labes, "Polysulfur Nitride—a One-Dimensional Chain with a Metallic Ground State," Phys. Rev. Lett., 31, 1139 (1973)。
- 14、Shirakawa, H., E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, "Electrical Conductivity in doped Polyacetylene," J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1098 (1977)。
- 15、MacDiarmid, G. A., J. C. Chiang, A. J. Epstein and A. F. Richter, "Polyaniline:A New Concept in conducting Polymer," Synth. Met., 18, 285 (1987)。

- 16、 Ayad, M. M. and M. A. Shenashin, ” Polyaniline film deposition from the oxidative polymerization of aniline using $K_2Cr_2O_7$,” European Polymer Journal, 40, 197 (2004)。
- 17、 Satoh, M., K. Imanishi, Y. Yasuda, R. Tsushima, H. Yamasaki, K. Yoshino and S. Aoki ” Electrical conductivity of drawn polythiophene films,” Synth. Met., 30, 33 (1989)。
- 18、 Tanaka, K., S. Wang and T. Yamabe “Electronic structures of substituted derivatives of polythiophene. Design of narrow-band-gap polymers,” Synth. Met., 30, 57 (1989)
- 19、 張亞如, “奈米導電性核殼顆粒之合成與分析,” 台灣台中:東海大學化學工程研究所碩士論文(2002)。
- 20、 吳偉誠, “以不同界面活性劑行苯胺的乳化聚合,” 台灣高雄:國立中山大學材料科學研究所碩士論文(2002)。
- 21、 莊豐憶, “聚咯—蒙脫土奈米複合材料,” 台灣台中:私立東海大學化學工程研究所碩士論文(2000)。
- 22、 Olmedo L., P. Hourquebie, F. Jousse, “Microwave absorbing materials based on conducting polymers,” Adv. Mater., 5, 5, 373 (1993)。
- 23、 Dogan, S., U. Akbulut, T. Yalcin, L. Toppare and S. Suzer, “Conducting polymers of aniline II. A composite as a gas sensor,” Synth. Met., 60, 27 (1993)。

- 24、Nalwa, H. S., "Handbook of organic conductive molecules and polymers," New York: John Wiley , 2 , 429 (1997)。
- 25、Genies, E. M., A. F. Diaz and G. Bidan, "Spectroelectrochemical study of polypyrrole films," J. Electroanal. Chem., 149, 101 (1983)。
- 26、蔡信行主編, "聚合物化學," 台北市:文京圖書有限公司 (1981)。
- 27、耿耀宗, 曹同玉主編, "合成聚合物乳液製造與應用技術," 北京:中國輕工業出版社 (1999)。
- 28、鄭忠, 胡紀準, "表面活性劑的物理化學原理," 廣州:華南理工大學出版社 (1995)
- 29、Kang, H. C. and K. E. Geckeler, "Enhanced electrical conductivity of polypyrrole prepared by chemical oxidative polymerization: effect of the preparation technique and polymer additive," Polymer, 41, 6931 (2000)。
- 30、Oh, E. J., K. S. Jang and A. G. MacDiarmid, "High molecular weight soluble polypyrrole," Synth. Met., 125, 267 (2002)。
- 31、Omastová, M., M. Trchová, J. Pionteck, J. Prokeš and J. Stejskal, "Effect of polymerization conditions on the properties of polypyrrole prepared in the presence of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate," Synth. Met., 143, 153 (2004)。

- 32、 Han, M. G., S. K. Cho, S. G. Oh and S. S. Im, “Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution,” *Synth. Met.*, 126, 53 (2002)。
- 33、 Kim, B. J., S. G. Oh, M. G. Han and S. S. Im, “Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in SDS micellar solutions,” *Synth. Met.*, 122, 297 (2001)。
- 34、 Chen, A., H. Wang and X. Li, “Influence of concentration of FeCl_3 solution on properties of polypyrrole- Fe_3O_4 composites prepared by common ion absorption effect,” *Synth. Met.*, 145, 153 (2004)
- 35、 季銳, 徐友龍, “聚吡咯固體電解電容器,” 電子材料與元器, vol 18, 4 (1999)。
- 36、 DeArmitt, C. and S. P. Armes, “Colloidal dispersions of surfactant-stabilized polypyrrole particles,” *Langmuir*, 9, 652 (1993)。
- 37、 朱紫雲, 李淑芬, “定量分析及實驗,” 台灣臺北市:文京圖書出版 (1999)。
- 38、 Skoog, A. D. and W. M. Douglas, “Fundamentals of analytical chemistry 8th,” Belmont CA, Thomson-Brooks (2004)。
- 39、 Thiéblemont, J. C., A. Brun, J. Marty, M. F. Planche and P. Calo, “Thermal analysis of polypyrrole oxidation in air,” *Polymer*, 36, 1605 (1995)。

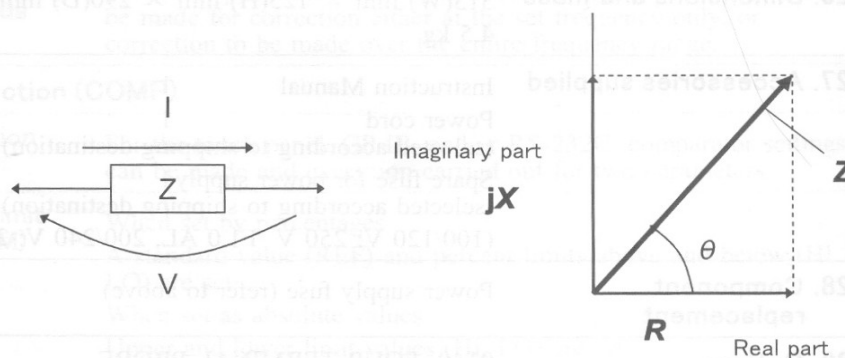
- 40、Drofenik, J., M Gaberscek, R. Dominko, F. W. Poulsen, M. Mogensen, S. Pejovnik and J. Jamnik, “Cellulose as a binding material in graphitic anodes for Li ion batteries: a performance and degradation study,” *Electrochimica Acta*, 48, 883 (2003)。
- 41、張德洲, “導電性高分子,” 化學技術期刊, 67 (1993)。
- 42、陳壽安, “有機光電材料及元件之進展,” 電子月刊, 7 (2001)。
- 43、汪國杰、潘慧銘, “鋰離子電池用膠黏劑,” 電源技術, 21 (2000)。
- 44、Drofenik, J., M. Gaberscek, R. Dominko, M. Bele and S. Pejovnik, “Carbon anodes prepared from graphite particles pretreated in a gelatine solution,” *J. Power Sources*, 94, 97 (2001)。
- 45、張翠芬、高鵬、曾石集及陳玲, “聚偏氟乙烯對鋰離子蓄電池性能的影響,” 電源技術, 26 (2002)。
- 46、Drofenik, J., M. Gaberscek, R. Dominko, F. W. Poulsen, M. Mogensen, S. Pejovnik and J. Jamnik, “Cellulose as a binding material in graphitic anodes for Li ion batteries: a performance and degradation study,” *Electrochimica Acta* , 48, 883 (2003)。
- 47、Lee, J. H., S. Lee, U. Paik and Y. M. Choi, “Aqueous processing of natural graphite particulates for lithium-ion battery anodes and their electrochemical performance,” *J. of Power Sources*, 147, 249 (2005)。

- 48 、 Reichman, S., T. Duvdevani, A. Aharon, M. Philosoph, D. Golodnitsky and E. Peled, ” A novel PTFE-based proton - conductive membrane ,” J. of Power Sources, In Press, Corrected Proof, Available online 29 June 2005 ◦
- 49 、 Schulze, M. and E. Gülzow, ” Degradation of nickel anodes in alkaline fuel cells,” J. of Power Sources, 127, 252 (2004) ◦
- 50 、 Spong, A. D., G. Vitins, S. Guerin, B. E. Hayden, A. E. Russell and J. R. Owen, “Combinatorial arrays and parallel screening for positive electrode discovery,” J. of Power Sources, 119-121, 778 (2003) ◦

附錄

(1) 電感、電容、電阻測試器(LCR)之電性參數計算方法

Normal circuit elements etc. are assessed with regard to their characteristics in terms of their impedance Z . The 3522 for subjects such circuit components to an alternating current signal at a certain test frequency, measures their voltage and current vectors, and from these values obtains the impedance Z and the phase angle θ . It is then possible to obtain the following quantities from the impedance Z by displaying it upon the complex plane.



$$Z = R + jX$$

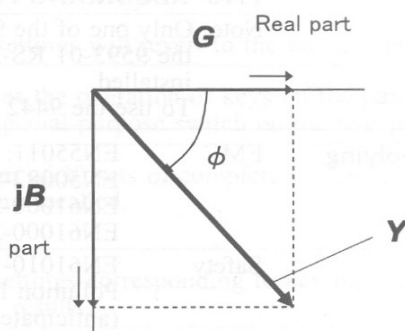
$$\theta = \tan^{-1} (X/R)$$

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}$$

Z : impedance (Ω)
 θ : phase angle (degrees)
 R : resistance (Ω)
 X : reactance (Ω)
 $|Z|$: absolute value of impedance (Ω)

Moreover, it is possible to use the admittance Y , which as a characteristic of a circuit component is the reciprocal of the impedance Z .

By displaying the admittance Y upon the complex plane (just as was done for the impedance Z) the following quantities can be obtained:



$$Y = G + jB$$

$$\phi = \tan^{-1} (B/G)$$

Y : admittance (S)
 G : conductance (S)
 B : susceptance (S)
 $|Y|$: absolute value of admittance (S)

Quantit	Series equivalent circuit mode	Parallel equivalent circuit mode
Z	$ Z = \frac{V}{I} (= \sqrt{R^2 + X^2})$	
Y	$ Y = \frac{1}{ Z } (= \sqrt{G^2 + B^2})$	
R	$R_s = ESR = Z \cos \theta $	$R_p = \left \frac{1}{ Y \cos \theta} \right (= \frac{1}{G}) *$
X	$X = Z \sin \theta $	_____
G	_____	$G = Y \cos \theta *$
B	_____	$B = Y \sin \theta *$
L	$L_s = \frac{X}{\omega}$	$L_p = \frac{1}{\omega B}$
C	$C_s = \frac{1}{\omega X}$	$C_p = \frac{B}{\omega}$
D	$D = \left \frac{1}{\tan \theta} \right $	
Q	$Q = \tan \theta (= \frac{1}{D})$	

* ϕ : phase angle of admittance Y ($\phi = -\theta$)

簡歷

姓 名：邱煥強

籍 貫：台灣省嘉義縣

出生年月日：民國七十年 3 月 13 日

學 歷：東海大學化學工程所碩士
(2003~2005)

經 歷：東海大學化學工程系學士
(1999~2003)