

導電塑膠

蘇賢錫

國立臺灣師範大學物理系

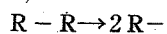
聚合物具有廣泛用途。它提供輕質耐久的材料，其機械性質的範圍頗廣，從合成橡膠的彈性到 Perspex 的剛性。然而，通常這些材料都是電的絕緣體，我們必須加上石墨或金屬粉末始能造成導體。因此，聚合物的研究目標之一是要尋找本身會導電的聚合物，如此，由於其廣泛性質，在電機與電子工業方面可能有重要的應用。因此，難怪對於最近發現的一些高導電聚合物，大家感到莫大興趣。尤其是因為一些基礎鞏固的聚合物（例如人造纖維）的工業產量正在衰減時，興趣更加提高。

聚合物包括很大的分子，所以具備有用的性質。「聚合物 (Poly-mer)」分子由許多反覆的原子團（叫做 mer）在化學反應中結合單體或基體 (mono-mer)，當相同的基體結合起來，這產物就叫做均聚合物 (homopolymer)；假如兩種以上的基體結合起來，就形成共聚合物 (copolymer)。在共聚合物中，不同的基體可以無規排列，產生「無規共聚合物」，也可以形成各種基體的副鏈而成為「成塊共聚合物」。

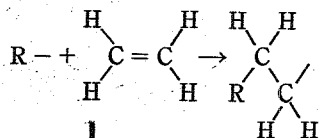
通常有兩種化學反應能夠產生聚合物。在所謂加成反應中，基體內的兩個碳原子之間的雙鍵或三鍵被打斷，形成新鍵來連結聚合物鏈。這種過程需要催化劑的存在，或必須加上能夠打斷碳鍵的化學基（具有「備用」電子的分子）（見圖 1(a)）另外，在所謂縮聚作用 (Condensation Polymerization) 中，除去一些本身可以形成穩定小分子（例如水）的成分原子，兩個分子就能夠結合成為較大分子（見圖 1(b)）。

聚合物分子本身是非常「各向異性」的。沿着聚合物鏈，形成連續主幹的原子被強大化學鍵所束縛，而這種化學鍵包括電子的共享或交換。側向方面，只有因電荷具有脫離原子的傾向而產生的微弱「接觸」力來形成偶極。一般而言，簡單的聚合物很強，可與碳纖維相較，其強度受到碳-碳鍵的強度之限制。但是，其他的因素也會影響聚合物之成型物的最後性質，結果變成更加「各向同性」的材料，當聚合物鏈由熔化物或溶液結晶時，聚合物會自動摺疊起來，形成微觀的薄板晶體，因為如此比繼續延伸的情況吸

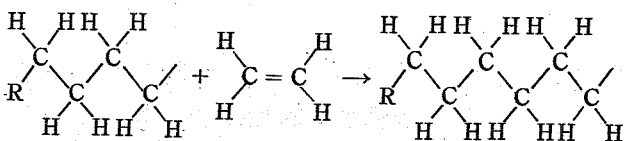
基之形成



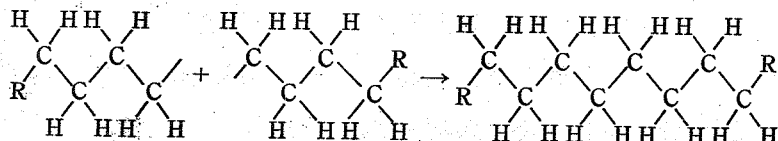
起始



增長



終止

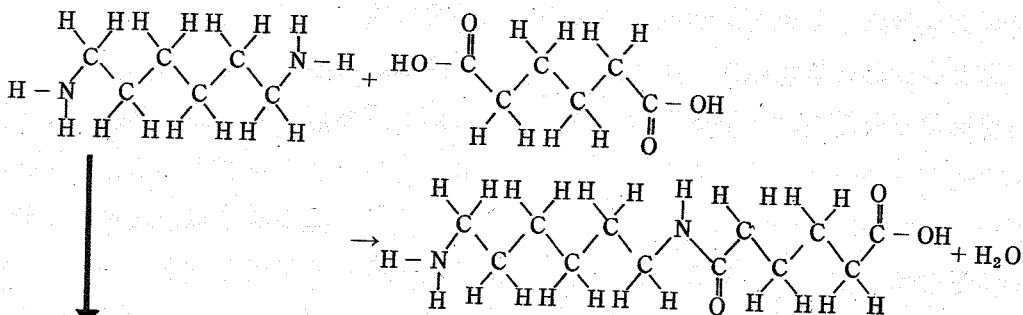


產物

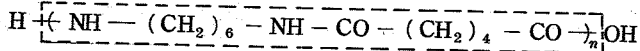


(a)

冷凝



產物



(b)

圖 1

收較少的能量。此外，聚合反應的引發與終止的無規性，使得產物分子具有不同的長度。因此，大多數聚合材料的結構是微觀結晶單元與無序單元的複雜混合物。聚合物分子的摺疊與糾纏遮掩個別分子的各向異性，而產生常見的比較沒有各向同性的塑膠。

雖然聚合材料沒有預料中的強度，其對化學作用的遲鈍與輕質仍然使它可能有用。遲鈍是具有飽和化學結構（亦即所有的價電子都用以形成碳原子之間的單鍵）的聚合物之特性。這種聚合物也是電的絕緣體，因為沒有自由電子可攜帶電荷在材料內運動。為使聚合物能夠導電，主幹上的一些電子不得被緊緊局限於化學鍵內。只要聚合物具有不飽和（或共軛）結構，就有這種可能性。

擁有共軛主幹的最簡單聚合物是聚乙炔，其結構類似飽和聚合物聚乙烯，但每一個碳失去一個氫原子（見圖 2）。因此，聚乙炔鏈的每一個碳原子都有一個過剩電子沒有被包括在基本化學結合中。假如碳原子的間隔是一定，聚乙炔可能沿著其鏈而導電；換言之，其行為猶如一維金屬。各自擁有一個過剩電子的一排碳原子，正如單價金屬內的原子點陣，而過剩電子應該可當「自由」傳導電子。然而，不幸的是，這件事不會發生。假如過剩電子不是「自由」的，而是被局限於較短的雙鍵內，聚乙炔的總能量就比較低。結果變成長短交錯的鍵結構（見圖 2(c)及 2(d)），而雖然鍵上有應變，這個狀態需要較少的能量，因而更加穩定。一般而言，共軛聚合物挺多可能表現半導體的性質，其導電性介於絕緣體與真正導體之間。

許多年來，研究人員已知共軛聚合物的潛力。但是，他們為生產有用材料的努力之結果，不是產生短鏈分子，就是產生無序而難以處理（不溶解，不熔化）的粉末。通常因為共軛結構不易彎曲，雙鍵的存在有利於板狀結構，容易發生反應（雙鍵對化學襲擊比較敏感），而產生這種材料。雖然其導電性較真正絕緣聚合物為佳

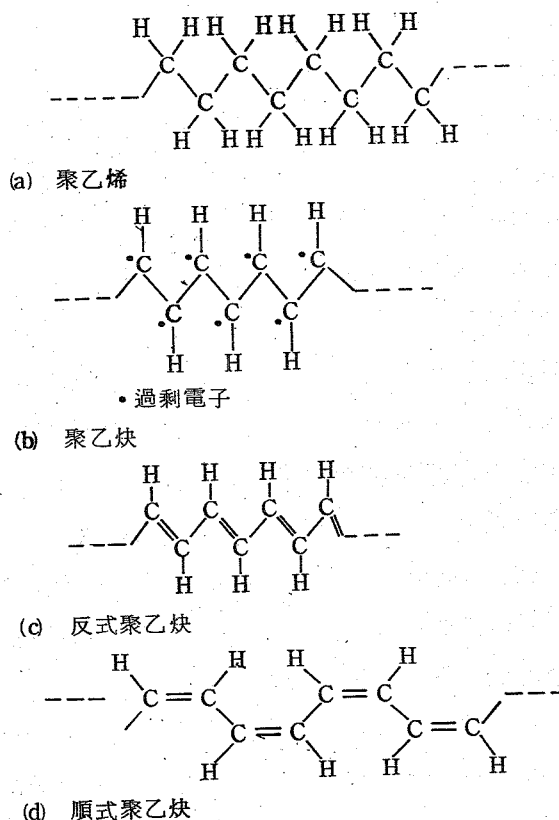


圖 2

，卻遠比無機半導體差。怪不得擁有這種普通性質的材料（不能由熔化物或溶液來製造），依然引起學術界的興趣。

雖然如此，1965年史丹福大學的李特爾（William A. Little）宣稱，有適當分子單元附加在聚合物主幹上的共軛聚合物，在室溫可能成為超導體（亦即沒有電阻）時，重新喚起各方面對共軛聚合物的興趣。李特爾的宣稱刺激研究工作朝向廣泛的有機導體去發展。聚氮化硫（這是變態的，因它是無機物）的主幹只包含硫與氮原子。當研究人員發現聚氮化硫在室溫具有金屬性而大約 0.5°K 以下時有半導體性質時，聚氮化硫便變成熱烈研究的對象。其金屬導電性是聚合物主幹上的不同原子（S與N）之緣故，結果主幹使這材料的價帶與導帶發生重疊。然而，大家對聚氮化硫的興趣已經沖淡了，因為不能把它重新造成有用的形狀（薄膜或纖維），同時，雖然經過相當的努力，沒有人發現其相關化合物具有類似的性質。

朝向有機導電聚合物之發現的第一步，幾乎沒有受到注意。早在1961年，東京工藝大學的畑野與其共同研究人員發現，他們能夠形成聚乙炔的薄膜。十年後，該校的白河與池田能夠製造只含順式聚乙炔（見圖2(d)）的薄膜，然後又能把順式聚乙炔轉變成為反式聚乙炔（見圖2(c)）。日本人所開發的聚合技術，利用所謂齊格勒（Ziegler）催化劑，是三乙基鋁與四丁氧鈦的混合物，係1958年首次由米蘭工藝大學的納達（Giulio Natta）與其共同研究員所開發的。義大利人起初做實驗時，讓乙炔泡沫通過催化劑溶液，獲得紅色不溶解的聚乙炔粉末。日本研究小組則讓氣體通過催化劑溶液的表面，而形成厚度 $1\mu\text{m}$ 到數毫米的黑色光澤之聚乙炔薄膜。如果欲得一大片薄膜，可在反應器壁上塗敷催化劑溶液的薄層。當乙炔氣體進入反應器時，聚乙炔膜形成在濕表面。這樣製造出來的聚乙炔，其光滑發亮的一面與反應器接觸，而粗糙無光澤的一面在內部。雖然平常都叫做膜，其實聚乙炔是類似海綿的低密度結構，由直徑 10^{-8}m 左右的原纖維所組成。

聚乙炔薄膜中的順式與反式聚乙炔的比，視反應溫度而定。在 -78°C 時，產物都是順式聚乙炔；在室溫時，產物是順式與反式的混合物，而 100°C 以上時，產物是純反式聚乙炔。反式比順式穩定，溫度 100°C 以上時，順式聚乙炔迅速被轉變成為反式。因比，通常順式聚乙炔經過熱處理，即可變成反式聚乙炔。順式聚乙炔薄膜是紅色的，而反式聚乙炔薄膜是藍色的；順式聚乙炔的厚膜光滑表面呈銅色，而反式則呈銀色。這種差異的原因是，聚合物所吸收的波長帶，在反式聚乙炔時移位到較低能量方向的緣故。

直到1970年代中期，白河拜訪賓夕凡尼亞大學物質結構研究所的麥戴阿密（Alan

MacDiarmid) 與希格 (Alan Heeger)，始有人明瞭這些發展的重要意義。遵循李特爾的建議，該研究所已經積極研究高導電有機「傳荷 (Charge transfer)」化合物。小共軛分子摻在擁有能夠接受電子的分子之晶體中時，小共軛分子就在這種化合物中積極參與導電。

自然而然地，研究人員著手調查，大聚乙炔分子是否也發生類似的效果。極少量的添加物 (例如溴、氯、碘等鹵素，或五氟化砷) 使反式聚乙炔的導電率從 $10^{-5}/\Omega \cdot \text{cm}$ 增加到 $500/\Omega \cdot \text{cm}$ 以上，而這最高值非常接近金屬的導電率 (見圖 3)。

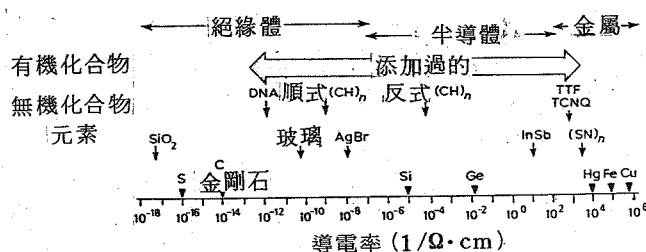


圖 3

自從 1977 年麥戴阿密與希格首次報告他們的結果以來，研究結果顯示許多其他添加物能夠有效提高聚乙炔的導電率。大多數添加物 (例如五氯化銻、硫酸、高氯酸) 充當電子接受體，但也有少數添加物 (例如鹼金屬) 充當電子給予體。聚乙炔中摻入硫酸或高氯酸所得的最高導電率，超過 $1000/\Omega \cdot \text{cm}$ ，這導電率已經類似聚氮化硫 (無機聚合物) 與有機傳荷化合物的導電率。然而，聚乙炔能夠達到的導電率，其範圍頗廣 (見圖 3)。這是因為由接受體所引起的導電率之增加，可以添加給予體分子而減少其導電率——給予體與接受體交換電子，把參與導電的電子予以「束縛」。

正如無機半導體 (例如無所不在的矽) 可以製造二極體，聚乙炔也可以，但是，用聚乙炔的製造過程容易得多，因為只要把添加接受體的薄膜 (P 型) 拿來跟摻入給予體的薄膜 (n 型) 就可以。由於聚乙炔容易製成各種器材，太陽能轉換用大面積光生伏打裝置的製造，頗有可能性。然而，截至目前，實用器件尚未出現，主要原因是聚乙炔薄膜在空氣中不穩定，逐漸變成易碎，失去光澤與高導電性。起初，空氣中的氧充當添加物，提高導電率，但是不久之後，化學遞降分解作用 (chemical degradation) 破壞聚乙炔的結構。只在沒有氧的情況之下，始能形成能夠複製的導電聚乙炔。事實上，摻入添加物能把順式聚乙炔改變成為反式聚乙炔，雖然如此，只在添加之前能夠準確控制順式到反式的轉換時，始能獲得最高導電率。我們能夠利用聚乙炔薄膜來製造電子器件之前，我們必須深入研究其特性與最佳使用條件。

麥戴阿密的研究小組發現，可以利用電化學方法，把添加物摻入聚乙炔薄膜中，而這項發現可能使聚乙炔更加拓展其應用範圍。浸入電解質的聚乙炔薄膜，由通過電解質的電流所產生的陽離子與陰離子來添加。這個過程是可逆的，而且當聚乙炔回來其起始狀態時，該系統能夠生電——因而成為電池。浸入電解質中的濾紙被夾在面積 2 cm^2 的聚乙炔薄膜之間而成的小電池，其電動勢為 3.7 伏特，而起始短路電流為 25 毫安培。由於這種系統是封閉的，氧的影響可以忽略，而最佳添加不難辦到。薄膜的纖維結構使薄膜成為電極的理想材料，因為與電解質實際接觸的表面積遠較表觀面積為大。薄膜甚輕，亦為其優點，故其功率與重量之比值，遠較鉛 - 酸蓄電池為大。聚乙炔薄膜也可以使用在利用固態電解質的電池中。歐美各國對這種器件的商業化頗感興趣。在最近的將來，利用聚乙炔電極的實用電池，很可能出現。

然而，導致聚乙炔薄膜的特性之微觀過程究竟是什麼？直到現在，仍然不大清楚，因為薄膜具有複雜的形態，而可以利用各種催化劑來製造聚乙炔，這件事實使這問題變得更加複雜。至於這些催化劑對樣品形態的影響程度如何，也是不得而知，目前，關於聚乙炔的基本過程，研究人員正在討論兩種可能的看法。

比較普遍的看法，由賓夕凡尼亞大學希格的研究小組所提議。這些研究人員把聚乙炔視作一維半導體，分子添加物在其中的行動有如在傳統的半導體中一般，在聚合物主幹產生電子的過剩或不足。摻入添加物的材料，其中的電流主要沿著聚合物鏈而流動，而這些鏈可能平行於薄膜的纖維軸。各向不同的電性與光性，以及電子的一維擴散等許多效應，都支持這種看法。然而，利用白河的方法製造出來的聚乙炔發生這種成行排列，最近才直接由電子顯微鏡法與 X 射線法來證實。

聚乙炔的不尋常性質已刺激能帶結構與聚合物鏈缺陷的功用方面之理論研究工作。後者的工作集中在下列模型：反式聚乙炔鏈的交替沿著超過 30 單元所組成的一鏈而緩慢反轉，以產生流動「過剩」電子或「缺陷」。（見圖 4）。為了明白未摻入添加物的聚乙炔之性質，這種效應可能非常重要。

另外一種看法，由美國國際商業機器公司研究室與德國夫來堡 (Freiburg) 大學威格納 (Gerhard Wegner)的研究小組所提議。國際商業機器公司的研究人員已經證明，開始摻入添加物時，聚乙炔並不均勻，結果局部區域的導電率特別高，而且「過剩」電子的運動也不是一維的。夫來堡大學的研究人員利用電子顯微鏡來研究聚乙炔的形態，發現纖維通常由摺疊鏈的重疊微觀板所形成，而聚合分子成行排列，與纖維軸成直角。摺疊鏈表面的交叉連結可能闡明聚乙炔不溶解的原因。添加過程可能添加分子在摺疊鏈

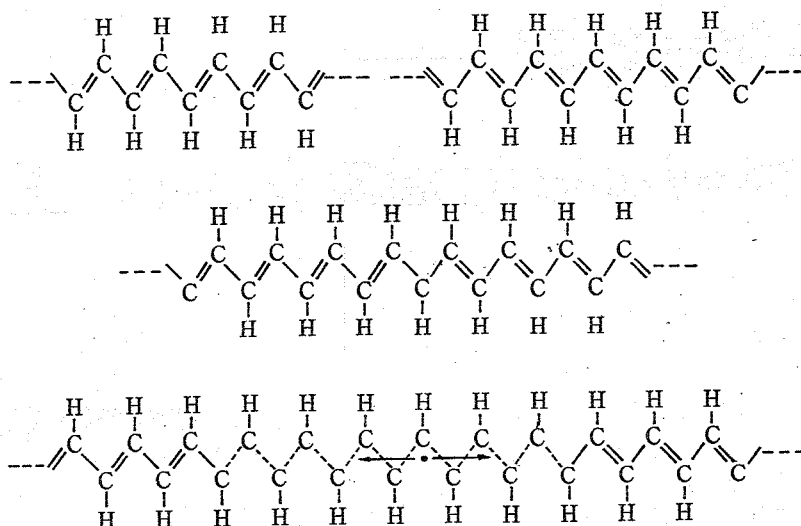
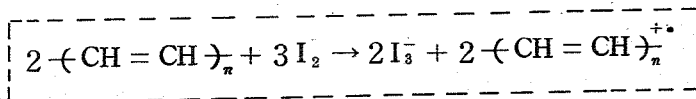


圖 4

的表面擴散時開始進行，直到表面與表面之間的一段鏈形成基陽離子（擁有一個不成對電子的帶電微粒）為止，其反應方程式為



式中的黑點表示過剩電子。傳荷化合物的導電現象中也牽涉到類似的離子。在聚乙炔纖維中，這種過程容易不均勻地進行，而引起金屬區域。整塊材料的導電起始於所謂滲濾限（Percolation limit），同時形成一鏈金屬區域。事實上，爲了闡明其他滲濾問題而開發的理論，早已預言聚乙炔的添加過程所顯示的各種特性，因此，這種看法得到支持。

以上兩種模型都是只能說明聚乙炔的部分實驗數據而已，因此，無論最後何種模型佔優勢，首先它必須經過修改。無疑地，金屬形狀的聚乙炔與其他各種聚合物的發現已經強烈刺激基礎與應用方面的研究。在空氣中穩定而且能夠加工的導電聚合物雖然還沒有被發現，但是已知有一些添加過程之前能夠加工的聚合物與在空氣中穩定的聚合物。因此，具備適當性質以便大規模應用的導電聚合物，很可能將被發現，屆時，其應用範圍必定不遜於今天的絕緣塑膠。

（取材自 New Scientist 4 March 1982）