

第三章 結果與討論

3-1 PPy/TiO₂ NPs 複合材料薄膜表面結構形態學

3-1-1 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)分析

為了更了解 TiO₂ 奈米顆粒摻雜到 PPy 對表面結構與群聚的情形，我們利用場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)觀察 QCM 金電極感測層的表面結構如圖 5 所示，當複合材料薄膜中 TiO₂ NPs 達到 10 wt.% 添加量時，發現 TiO₂ NPs 會嵌進 PPy 薄膜裡如圖 5a 所示，圖中顯示出照光聚合後奈米複合材料會有立體聚集的現象，同時隨著 TiO₂ NPs 添加量的增加，裸露在材料表面的 TiO₂ NPs 也會增加如圖 5b 所示，添加量至 50 wt.% 時，聚集的效果最明顯，且產生較大的 TiO₂ NPs 的顆粒聚集，在圖 5c 也很明顯的可被觀察出來。

3-1-2 原子力顯微鏡(AFM)分析

為了能更深入了解 PPy/TiO₂ NPs 複合材料薄膜的微結構表面，再利用原子力顯微鏡(AFM)進行觀察如圖 6 所示，PPy/10 wt.% TiO₂ NPs 的粗糙均方根值大約是 13.5 nm 如圖 6a 所示，然而 50 wt.% TiO₂ NPs 的粗糙均方根值大約是 84.8 nm 如圖 6b 所示，粗糙均方根值的增加主要是由於上方 TiO₂ NPs 裸露增加的關係所導致，由 AFM 的結果更可證實 PPy/TiO₂ NPs 複合材料的表面結構將影響了低溼感測元件的感溼特性機制。

3-2 PPy/TiO₂ NPs 複合材料薄膜的低溼之感度及線性特性

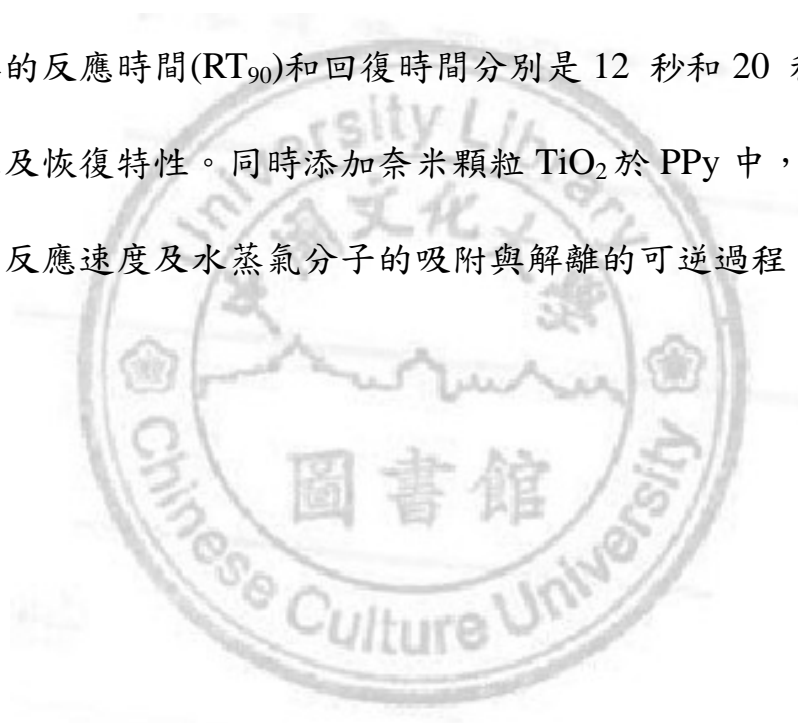
在通入不同低濕濃度，低濕濃度範圍為173.89~ 9711.47 ppm_v，分別測試純PPy及奈米顆粒TiO₂不同重量百分比，添加量10、30、40、50%的低濕感度及線性特性。以時間對頻率轉移的測試圖來表示，其結果如圖7所示。圖中可觀察出當低濕空氣體積比濃度(ppm_v)增加時，純PPy及奈米顆粒TiO₂不同重量百分比(添加量10、30、40、50%)的感度也隨之增加。同時隨著奈米顆粒TiO₂添加量的增加，其對低濕感應的感度也隨之增加。在表2中，在濕空氣的體積比值是173.89 ppm_v，純PPy、10、30、40和50 wt.% TiO₂添加量感度分別是0.0114,0.0158, 0.0152, 0.0187和0.0246，這很明顯的可證實TiO₂ NPs添加量的增加是影響感度增加的重要主因，且感度特性也相對的更好。在低濕濃度範圍為173.89~9711.47 ppm_v，PPy/TiO₂ NPs複合材料薄膜以體積比(ppm_v)對頻率轉移的低濕感測的線性曲線圖如圖8所示，低濕感測的線性、斜率、線性計算結果如表3所示，感度值隨著奈米顆粒TiO₂添加量的增加由0.007增加到0.0066，添加奈米顆粒TiO₂之PPy/TiO₂ NPs複合材料薄膜的感測線性較PPy來得好。

同時，由3-1節的結果知複合材料薄膜表面上有更多的TiO₂ NPs裸露(如圖5c和6b所示)，PPy/TiO₂奈米複合材料薄膜的粗糙度增加而提供更多的吸附點(較高的特殊表面積)，奈米顆粒TiO₂點提供薄膜表面部

份區域具高電荷密度(high local charge density)和強靜電場即可引發在TiO₂ NPs上更多的水分子的吸附與解離[23,24]。這個結果證實了二氧化鈦奈米顆粒的添加量對於低濕感測特性扮演重要的角色。

3-3 PPy/TiO₂ NPs複合材料薄膜低濕之反應及恢復特性

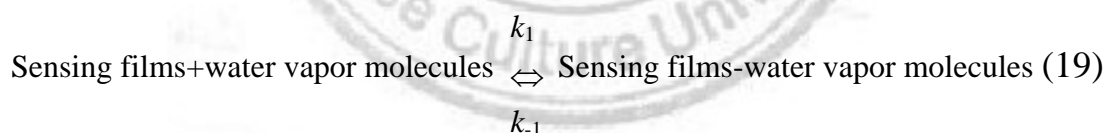
純PPy及奈米顆粒TiO₂ 50%的分別在濃度55.0 ppm_v下的低濕之反應及恢復特性曲線如圖9所示。添加量50 wt.% TiO₂參雜到PPy複合材料薄膜的反應時間(RT₉₀)和回復時間分別是12秒和20秒，具有快速的反應及恢復特性。同時添加奈米顆粒TiO₂於PPy中，有助PPy在低濕的反應速度及水蒸氣分子的吸附與解離的可逆過程。



3-4 PPy 與 PPy/50 wt.%TiO₂ 複合材料薄膜的動態吸附機制探討

陶瓷及多孔性材料已被研究証實其發生的主要機制是在材料的表面結構對於水分子吸收為主[25]。為了解釋隨著 TiO₂ NPs 的添加量增加，PPy/50 wt.%TiO₂ 之低濕的感度增加，我們探討純 PPy 與 PPy/50 wt.% TiO₂ 複合材料薄膜上的水蒸氣分子的吸附動力學。在低濕濃度為 55.0ppm_v(圖 9)時，純 PPy 與 PPy/50 wt.%TiO₂ 之水蒸氣吸附動力學的結果，這將很清楚的說明複合材料薄膜有較高頻率轉移的原因及 PPy/50 wt.% TiO₂ 複合材料薄膜與水蒸氣分子有較大的親合力。

PPy 及 PPy/50 wt.% TiO₂ 複合材料薄膜對水蒸氣分子的吸附行為，可依據以下的吸附方程式來說明水蒸氣分子吸附在感測薄膜的吸附機制：



k_1 : 吸附常數

k_{-1} : 解離常數

Δm_t : 水蒸氣分子的總量

T : 時間

再藉由 Langmuir isotherm adsorption conditions [26,27]:

$$\Delta m_t = \Delta m_\infty \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \right] \quad (20)$$

$$\frac{-t}{\tau} = \ln \left[\frac{(\Delta m_\infty - \Delta m_t)}{\Delta m_\infty} \right] \quad (21)$$

$$\tau^{-1} = k_1[\text{water vapor molecules}] + k_{-1} \quad (22)$$

Δm_∞ : 從時間 t 到 ∞ 水蒸氣分子的最大吸附量

τ : 遲延時間

τ^{-1} : 遲延時間的倒數

水分子在 PPy 及 PPy/50 wt.% TiO₂ NPs 薄膜的吸附作用的遲延時間的倒數與水蒸氣濃度的線性關係圖如圖 10 所示。藉由圖 10 及方程式 22, [即可計算出水分子在 PPy 及 PPy/TiO₂ NPs 薄膜表面上的吸附常數 k_1 、解離常數 k_{-1} 和結合常數 $K (K = \frac{k_1}{k_{-1}})$], 其計算結果如表 4 所示, PPy/50 wt.% TiO₂ NPs 對於水蒸氣分子的結合常數為 $K=227.867 \text{ M}^{-1}$ 較 ppy 的結合常數 $K=81.609 \text{ M}^{-1}$ 來得高。其原因是因為 PPy/50 wt.% TiO₂ NPs 對水蒸氣分子具有較大的吸附常數($k_1=12.715 \text{ M}^{-1}$)與較小的解離常數($k_{-1}=0.056 \text{ M}^{-1}$)。因此 PPy/50 wt.% TiO₂ NPs 較 ppy 有較好的低濕感度特性(結果如表 2 所示)。