



(21)申請案號：106104500

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 10 日

(51)Int. Cl. :

C08F220/68 (2006.01)

C08F10/00 (2006.01)

C08F20/00 (2006.01)

C08G63/183 (2006.01)

C08G77/00 (2006.01)

H01G4/18 (2006.01)

(30)優先權：2016/02/12 美國

15/043,186

(71)申請人：電容器科學公司(美國) CAPACITOR SCIENCES INCORPORATED (US)

美國

(72)發明人：古田 保羅 FURUTA, PAUL (US)；夏普 貝瑞 SHARP, BARRY (US)；拉薩瑞夫

帕維爾 LAZAREV, PAVEL IVAN (US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 35 頁

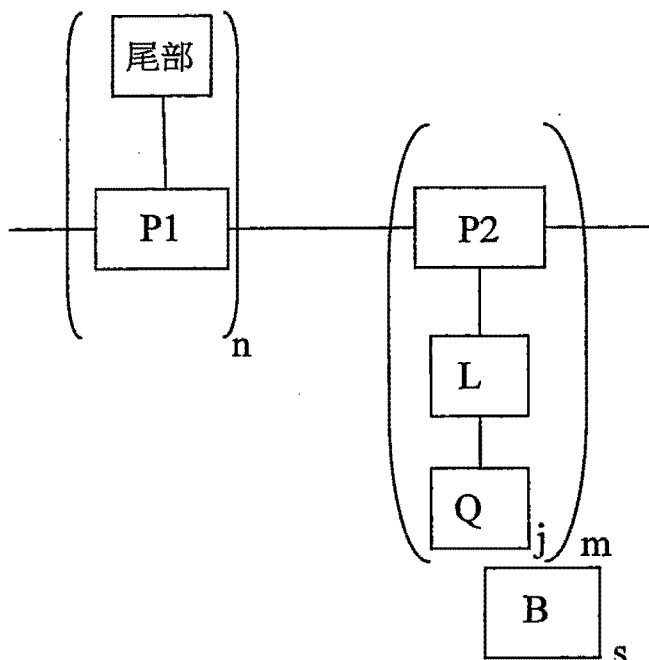
(54)名稱

F U R U T A 共聚物和電容器

FURUTA CO-POLYMER AND CAPACITOR

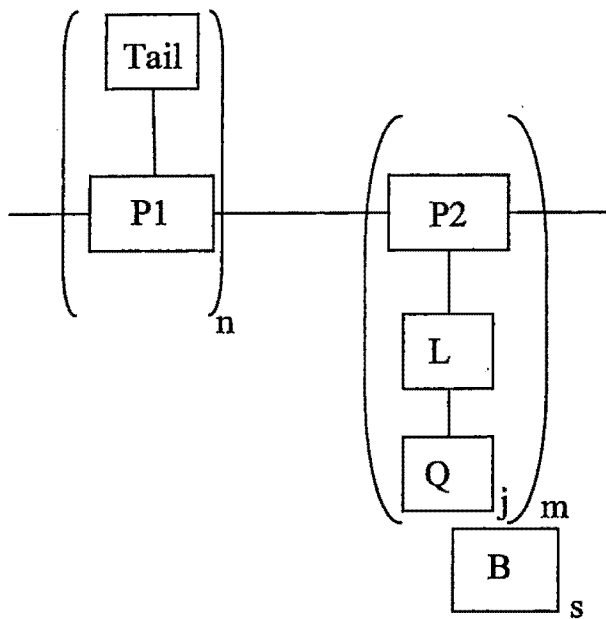
(57)摘要

有機共聚化合物，特徵在於具有極化性和電阻率，其具有以下一般結構式：



P1 和 P2 為選自下列者的結構單元：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、聚丙烯(PP)的重複單元、聚乙烯(PE)的重複單元、矽氧烷、聚對苯二甲酸乙二酯的重複單元。尾部是包含聚合物材料的低聚物的電阻性取代基，n 是 P1-尾部的重複單元的數目。Q 是離子官能基，其透過連接基團 L 連接到結構單元 P2，m 是 P2-L-Q 重複單元的數目。離子官能基 Q 包含一或更多離子液體離子、兩性離子、或聚合酸。B 是分子或低聚物形式的相對離子，可以提供相反電荷以平衡共聚物的電荷，s 是化合物中的相對離子的數目。

An organic co-polymeric compound characterized by polarizability and resistivity has a general structural formula:



P1 and P2 are structural units selected from acrylate, methacrylate, repeat units for polypropylene (PP), repeat units for polyethylene (PE), siloxane, and repeat units for polyethylene terephthalate. Tail is a resistive substitute that includes an oligomer of a polymeric material and  $n$  is a number of P1-Tail repeat units. Q is an ionic functional group, which is connected to the structural unit P2 via a linker group L, and  $m$  is a number of P2-L-Q repeat units. The ionic functional group Q comprises one or more ionic liquid ions, zwitterions, or polymeric acids. B is a counter ion in the form of a molecule or oligomer that can supply an opposite charge to balance a charge of the co-polymer, and  $s$  is the number of the counter ions in the compound.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1 . . . 第一電極
- 2 . . . 第二電極
- 3 . . . 超-電介質層

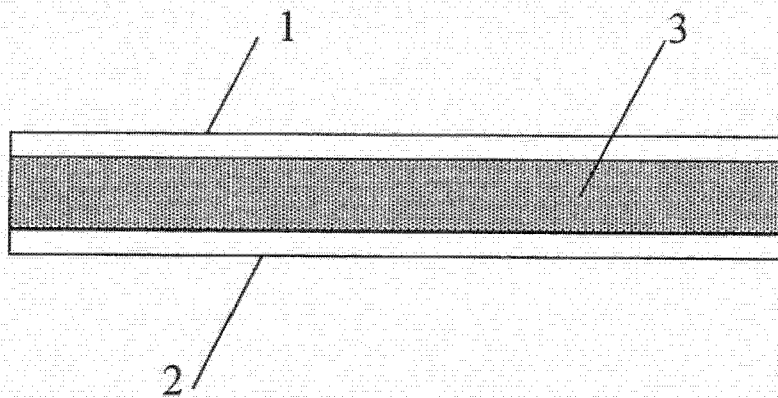


圖 1A

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

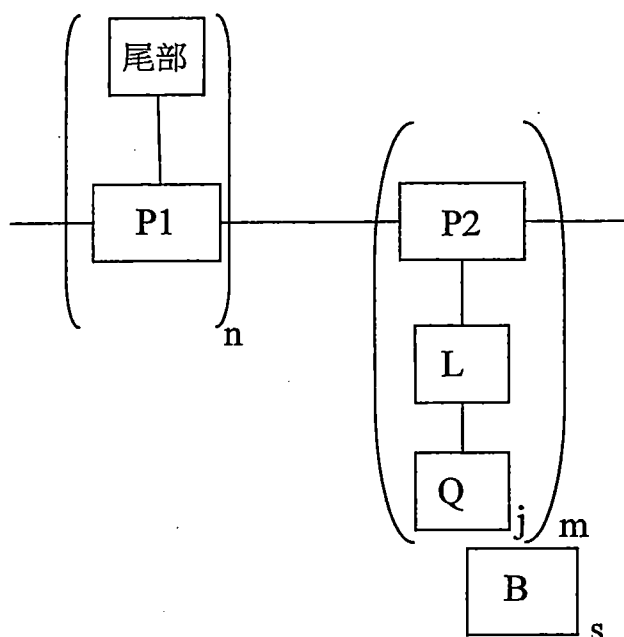
FURUTA 共聚物和電容器

### 【英文發明名稱】

Furuta co-polymer and capacitor

### 【中文】

有機共聚化合物，特徵在於具有極化性和電阻率，其具有以下一般結構式：

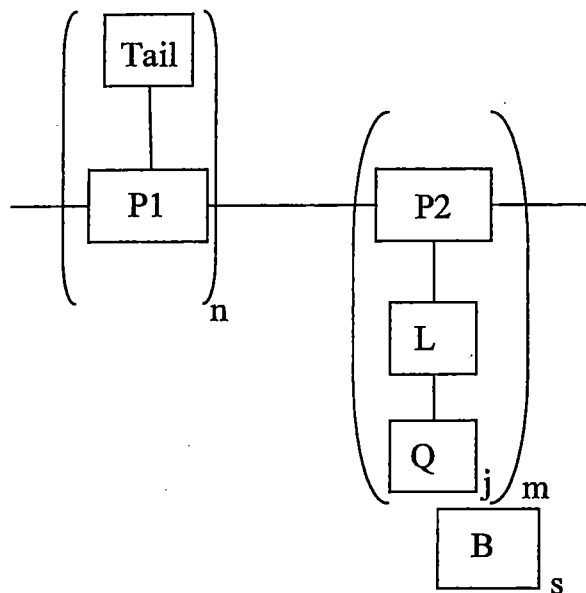


P1 和 P2 為選自下列者的結構單元：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、聚丙烯（PP）的重複單元、聚乙烯（PE）的重複單元、矽氧烷、聚對苯二甲酸乙二酯的重複單元。尾部是包含聚合物材料的低聚物的電阻性取代基，n 是 P1-尾部的重複單元的數目。Q 是離子官能基，其透過連接基

團 L 連接到結構單元 P2，m 是 P2-L-Q 重複單元的數目。離子官能基 Q 包含一或更多離子液體離子、兩性離子、或聚合酸。B 是分子或低聚物形式的相對離子，可以提供相反電荷以平衡共聚物的電荷，s 是化合物中的相對離子的數目。

## 【英文】

An organic co-polymeric compound characterized by polarizability and resistivity has a general structural formula:



P1 and P2 are structural units selected from acrylate, methacrylate, repeat units for polypropylene (PP), repeat units for polyethylene (PE), siloxane, and repeat units for polyethylene terephthalate. Tail is a resistive substitute that includes an oligomer of a polymeric material and  $n$  is a number of P1-Tail repeat units. Q is an ionic functional group, which is connected to the structural unit P2 via a linker group L, and  $m$  is a number of P2-L-Q repeat units. The ionic functional group Q comprises one or more ionic liquid ions, zwitterions, or polymeric acids. B is a counter ion in the form of a molecule or oligomer that can supply an opposite charge to balance a charge of the co-polymer, and  $s$  is the number of the counter ions in the compound.

【指定代表圖】第( 1A )圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1：第一電極

2：第二電極

3：超-電介質層

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

FURUTA 共聚物和電容器

## 【英文發明名稱】

Furuta co-polymer and capacitor

## 【技術領域】

### 優先權主張

本發明主張 2016 年 2 月 12 日申請之美國專利申請案第 15/043,186 號的優先權，其整體內容係以引用方式併入本文。

## 【技術領域】

本揭示內容大致涉及電路的被動部件，特別涉及有機共聚化合物和基於這種材料並用於能量儲存的電容器。

## 【先前技術】

電容器是一種被動電子部件，用於儲存靜電場形式的能量，且包括由電介質層(dielectric layer)分隔的一對電極。在兩個電極之間存在電位差時，在電介質層出現電場。理想的電容器的特徵在於單一的固定電容值，其是每個電極的電荷與它們之間的電位差之比。對於高電壓應用，必須使用更大的電容器。

電介質材料的一個重要特徵是它的擊穿電場(breakdown field)。其對應於該材料發生災難性故障且使電極之間導電時的電場強度值。對於大多數電容器的幾何形狀，可以藉由兩個電極之間的電壓除以電極之間間距來估算電介質中的電場，該間距通常是電介質層的厚度。由於厚度通常是固定的，其更常見的是指擊穿電壓，而不是擊穿電場。存在幾個因素能夠極大地降低擊穿電壓。特別地，導電電極的幾何形狀是影響電容器應用中的擊穿電壓的重要因素。特別地，尖銳的邊緣或尖端會局部地極大提高電場強度並且能夠導致局部擊穿。一旦在任意一點開始局部擊穿，則擊穿會很快地“溯(trace)”及整個電介質層，直到到達對面的電極而引起短路。

一般如下地產生電介質層的擊穿。電場的強度變得高到足以從電介質材料的原子"拉"電子，使它們將電流從一個電極傳導到另一個電極。在半導體裝置中會觀察到存在電介質中的雜質或結晶結構的缺陷能夠造成突崩擊穿(avalanche breakdown)。

電介質材料的另一個重要的特徵是其介電係數(dielectric permittivity)。不同種類的電介質材料被用於電容器，包括不同類型的陶瓷、聚合物膜、紙、以及電解電容器。最廣泛使用的聚合物膜材料是聚丙烯和聚酯。提高介電係數使得能夠提高體積能量密度(volumetric energy density)，這使其成為一個重要的技術課題。

利用在磺化十二烷基苯(dodecylbenzene sulfonate)

(DBSA)存在下於聚丙烯酸 (PAA) 的水分散體中的苯胺的原位聚合 (in situ polymerization) 合成了一種超高介電常數的聚苯胺複合物 PANI-DBSA/PAA (參見 Chao-Hsien Hoa et al., "High dielectric constant polyaniline/poly(acrylic acid) composites prepared by in situ polymerization", *Synthetic Metals* 158 (2008), pp. 630-37)。水溶性 PAA 充當聚合物穩定劑，保護 PANI 顆粒不會宏觀聚集 (macroscopic aggregation)。包含 30 重量%的 PANI 的複合物獲得非常高的介電常數約  $2.0 \times 10^5$  (1kHz 時)。研究了 PANI 含量對複合物的形態的、電介質的、電的特性的影響。在頻率範圍 0.5kHz 至 10MHz 下，分析了介電係數的頻率依賴性、介電損耗、損耗正切 (loss tangent) 及電模量 (electric modulus)。SEM 顯微照片顯示出高 PANI 含量 (即 20 重量%) 的複合物由很多奈米級的 PANI 顆粒組成 (均勻分佈在 PAA 基質中)。高介電常數是由於 PANI 顆粒的小電容的總和。該材料的缺點是有可能在電場下出現至少一個連續導電路徑的展透 (percolation) 和形成，且在電場增加的情況下，這種情形的機率會增加。在通過相鄰的導電 PANI 顆粒的至少一個連續導電路徑 (途徑) 形成於電容器的電極之間時，會降低此電容器的擊穿電壓。

透過分散聚合製備了以水溶性聚合物聚 (N-乙 烯基 吡 咯 啉 酮) [聚 (1- 乙 烯 基 吡 咯 啉 -2- 酮)] (poly(N-vinylpyrrolidone)[poly(1-vinylpyrrolidin-2-one)]) 穩定的膠態聚苯胺粒子。藉由動態光散射測定了平均粒徑為 241

± 50 nm ( 見 Jaroslav Stejskal and Irina Sapurina, “Polyaniline: Thin Films and Colloidal Dispersions (IUPAC Technical Report)”, Pure and Applied Chemistry, Vol. 77, No. 5, pp. 815-826 (2005)) 。

透過一種簡單的基於溶液的自組裝方法來製造經摻雜的苯胺低聚物的單晶 ( 參見 Yue Wang, et. al., “Morphological and Dimensional Control via Hierarchical Assembly of Doped Oligoaniline Single Crystals”, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, pp. 9251-9262) 。詳細的機械研究表明，可以透過“自底向上(bottom-up)”的分層組裝(hierarchical assembly)來生產不同形態和尺寸的晶體，其中，諸如一維(1-D)奈米纖維那樣的結構能夠聚集為高等級結構。透過控制晶體的成核(nucleation)以及經摻雜的低聚物之間的非共價相互作用，能夠得到各種各樣的結晶奈米結構，包括1-D奈米纖維和奈米線、2-D奈米帶和奈米片、3-D奈米板、層疊片、奈米花、多孔網、空心球及絞線圈(twisted coil)。這些奈米級的晶體與它們的體相對應物(bulk counterpart)相比顯示出較強的導電性以及令人感興趣的結構-性能關係例如形狀依賴性的結晶度(shape-dependent crystallinity)。進而，吸收研究表明透過監控分子-溶劑相互作用，能夠大大地合理化及預測這些結構的形態和尺寸。透過使用經摻雜的苯胺四聚體(tetra-aniline)作為模型系統，本文所述的結果和策略提供洞悉對有機材料的形狀和大小的控制的一般方法。

因此，基於複合材料並且包含極化顆粒（例如 PANI 顆粒）的高介電係數的材料有可能出現展透現象。所形成的層的多晶結構在晶粒之間的邊界具有多個複雜的化學鍵 (tangling chemical bond)。在所使用的高介電係數的材料具有多晶結構時，有可能沿著晶粒的邊界發生展透。

在 Roger D. Hartman and Herbert A. Pohl, "Hyper-electronic Polarization in Macromolecular Solids", *Journal of Polymer Science: Part A-1 Vol. 6*, pp. 1135-1152 (1968) 中，更詳細地描述了有機化合物的超電子極化 (hyper-electronic polarization)。超電子極化可以被視為由於與激子的電荷對的適應性相互作用 (pliant interaction) 所致之電極化外場 (electrical polarization external field)，其中，電荷在分子水平上被分離 (molecularly separated)，並且佈及在分子水平上有限區域 (molecularly limited domain)。在此文中，研究了四種聚并苯醌自由基聚合物 (polyacene quinone radical polymer)。這些聚合物在 100 Hz 下具有 1800-2400 的介電常數，在 100,000 Hz 下減少到約 58-100。生產材料的所述方法的主要缺點是使用高壓（最高 20 千巴 (kbar)）形成用於測量介電常數的樣品。

利用密度泛函理論的計算研究了同排聚丙烯酸接枝丙烯酸對聚合物的介電性能的影響，在分子模擬和三維 (3D) 本體週期性系統的框架兩者下（參見 Henna Russka et al., "A Density Functional Study on Dielectric Properties of Acrylic Acid Crafted Polypropylene", *The Journal of*

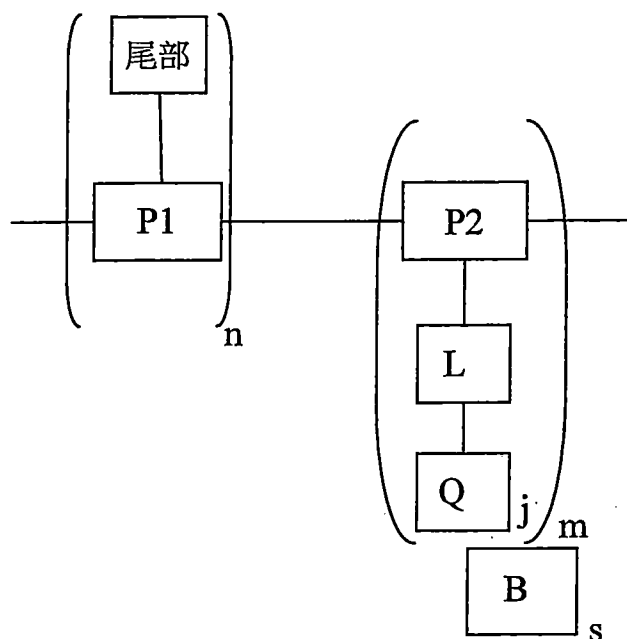
Chemical Physics, 134, 134904 (2011))。在分子模擬計算中，極化量 (polarizability volume)、及單位質量極化量 (polarizability volume per mass)，其反映該聚合物的介電係數，以及 HOMO-LUMO 能隙，表明擊穿電壓強度的一個重要量測，有不同鏈長和羧基混合比。

使用逆光電子能譜 (inverse photoelectron spectroscopy) 數據測定了各種分子有機半導體的最低未佔用分子軌域 (LUMO) 能級，並且與根據光能隙、電化學還原電位、以及密度泛函理論的計算確定的數據進行了比較 (參見 Peter I. Djuravich et al., "Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors", Organic Electronics, 10, pp. 515 - 520, (2009))。

電容器作為能量儲存裝置相對於電化學儲能設備例如電池具有公知的優點。與電池相比，電容器能夠以非常高的能量密度即充電 (charge/recharge) 速率來儲存能量，具有長儲存壽命 (shelf life) 而很少劣化，並且能夠充電和放電 (週期性) 數十萬乃至數百萬次。然而，電容器經常並不如電池那樣小體積或輕重量地、或者低能量儲存成本地儲存能量，使得電容器並不適合於一些應用，例如電動汽車。因此，提供高容量及大能量儲存密度以及低成本的電容器會是能量儲存技術的一進展。

## 【發明內容】

本揭示內容提供有機共聚化合物，其特徵在於具有高極化性和高電阻率，在此稱為 Furuta 聚合物。Furuta 聚合物具有以下一般結構式：



其中，共聚物的主鏈結構包括第一類型的 P1-尾部的重複單元以及第二類型的 P2-L-Q 的重複單元，為隨機重複。P1 和 P2 為獨立地選自包含以下之列的結構單元：丙烯酸(acrylic acid)、甲基丙烯酸酯、聚丙烯(PP) ( $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)]-}$ )的重複單元、聚乙烯(PE) ( $-\text{[CH}_2\text{]-}$ )的重複單元、矽氧烷、以及聚對苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, 有時寫作 poly(ethylene terephthalate)) 的重複單元(該重複單元可以表示為  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO-O-}$ )，n 是在主鏈結構中的重複單元 P1-尾部的數目，其範圍為 3 至 100000，m 是主鏈結構中的重複單元 P2-L-Q 的數目，其範圍為 3 至 100000。n:m 的比例可以為 10:1 至 1:10 的範圍。第一類型的結構單元(P1)具有

電阻性取代基尾部(resistive substitute Tail)，其是聚合物材料的低聚物。這樣的低聚物可以具有不小於 2 eV 的 HOMO-LUMO 能隙。重複單元 P2-L-Q 具有透過連接基團 L 連接到上述結構單元 P2 的離子官能基 Q。

離子官能基 Q 包含離子液體中所使用的離子化合物類的離子液體離子、兩性離子，或聚合酸(polymeric acid)。參數  $j$  是附接到連接基團 L 的 Q 基團的數目，其範圍可為 1 至 5。透過 L 栓定(tethered)於離散(discrete)P2 結構單元的離子液體離子的能量相互作用(energy interaction)可小於  $kT$ ，其中  $k$  是波茲曼常數(Boltzmann constant)， $T$  是環境溫度。 $B$  是相對離子，其為可以提供相反電荷以平衡共聚物的電荷的分子、低聚物、或 Furuta 聚合物； $s$  是相對離子的數目。 $s:(mj)$  比例的範圍可以為 1:1 至 1:5，在較佳的實施例中為 1:1。

另一態樣中，本揭示內容提供超-電介質材料(meta-dielectric material)，包含一或多種 Furuta 聚合物。該 Furuta 聚合物包括根據上文揭示的有機共聚合化合物，具有由電阻性取代基尾部構成的電阻性外殼(resistive envelope)、以及栓定於共聚物主鏈上的可極化離子液體/兩性離子/聚合酸(Q)，其中，離子官能基 Q 具有電子或離子類型的極化性(polarizability) (由電子導電性(electronic conductivity)、或離子官能基 Q 的有限離子移動性(limited ion mobility)所提供)。

另一態樣中，本揭示內容提供超-電容器(meta-

capacitor)，其包括 2 個金屬電極以及在 2 個電極之間的分子電介質膜，該分子電介質膜包含如上文揭示的有機共聚合化合物，具有由電阻性取代基尾部構成的電阻性外殼 (resistive envelope)、以及栓定於共聚物主鏈上的可極化離子液體/兩性離子/聚合酸，其中，離子液體具有電子或離子類型的極化性（由電子導電性、或離子官能基 Q 的有限離子移動性所提供）。

#### 引用併入

本說明書中提及的所有出版物、專利和專利申請案係在此以引用方式併入本文，達到猶如個別出版物，專利或專利申請案被具體和各別指明以引用方式併入。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1A 示意地顯示具有平坦 (flat) 和平面 (planar) 電極的所揭示電容器。

圖 1B 示意地顯示具有捲筒型 (rolled) (圓盤 (circular)) 電極的所揭示電容器。

#### 【實施方式】

本文已說明和描述本發明的各種實施例，但對於本技術領域的技術人員來說，這些實施例僅是提供用於示例。在不脫離本發明的情況下，本技術領域的技術人員能夠進行各種變化、改變和替換。應該理解可以採用本文所述之

本發明的實施例的各種替代方案。

本揭示內容提供了具有前文所述結構的有機共聚合化合物(organic co-polymeric compound)。在有機共聚合化合物的一個實施例中，該電阻性取代基尾部(resistive substitute Tail)係獨立地選自包含以下之列：聚丙烯(PP)的低聚物、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)的低聚物、聚苯硫(polyphenylene sulfide)(PPS)的低聚物、聚萘二甲酸乙二酯(polyethylene naphthalate)(PEN)的低聚物、聚碳酸酯(PC)的低聚物、聚苯乙烯(PS)、以及聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene)(PTFE)的低聚物(oligomer)。在有機共聚合化合物的另一個實施例中，電阻性取代基尾部係獨立地選自烷基、芳基、經取代烷基、經取代芳基、氟化烷基、氯化烷基、支鏈(branched)和複合(complex)烷基、支鏈和複合氟化烷基、支鏈和複合氯化烷基、以及它們的任意組合，以及其中，烷基係選自甲基、乙基、丙基、丁基、異丁基和三級丁基，芳基係選自苯基、苄基、及萘基。可以在聚合後加入電阻性取代基尾部。

在本揭示內容的另一態樣中，較佳的是 HOMO-LUMO 能隙(gap)不小於 4eV。在本揭示內容的又另一態樣中，更佳的是 HOMO-LUMO 能隙不小於 5eV。離子官能基 Q 包含一或更多離子液體離子(來自離子液體中所使用的離子化合物類別)、兩性離子，或聚合酸。離散(discrete)P2 結構單元中的 Q 基團離子之間的相互作用的能量(energy

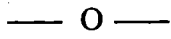
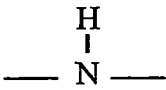
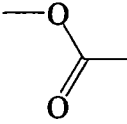
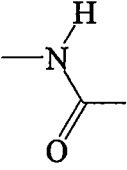
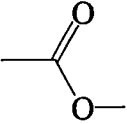
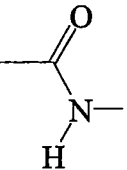
of interaction)可以小於  $kT$ ，其中  $k$  為波茲曼常數， $T$  為環境溫度。環境溫度可以為  $-60\text{C}$  和  $150\text{C}$  之間的範圍。溫度範圍較佳的是  $-40\text{C}$  和  $100\text{C}$  之間。離子的能量相互作用取決於離子的有效半徑 (effective radius)。因此，藉由增加離子之間的立體阻礙 (steric hindrance)，能夠減少離子相互作用能量。在本發明的一個實施例中，至少一種離子液體離子係選自包含以下之列：作為陽離子的  $[\text{NR}_4]^+$ 、 $[\text{PR}_4]^+$ ，以及作為陰離子的  $[-\text{CO}_2]^-$ 、 $[-\text{SO}_3]^-$ 、 $[-\text{SR}_5]^-$ 、 $[-\text{PO}_3\text{R}]^-$ 、 $[-\text{PR}_5]^-$ ，其中， $\text{R}$  係選自包含以下之列： $\text{H}$ 、烷基、以及氟。官能基  $\text{Q}$  可以在聚合之前或之後帶電 (charged)。在本揭示內容的另一個實施例中，連接基團  $\text{L}$  為選自表 1 中給出的結構 1 至 6 的低聚物。

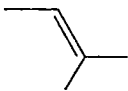
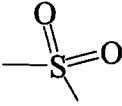
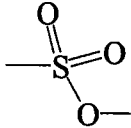
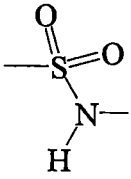
表 1. 低聚物連接基團的例子

	<p>1</p>
	<p>2</p>
	<p>3</p>
	<p>4</p>
	<p>5</p>
	<p>6</p>

在本發明的另一個實施例中，連接基團 L 為選自表 2 中給出的結構 7 至 16。

表 2. 連接基團的例子

	1
	2
	3
	4
	5
	6

	7
	8
	9
	10

在本發明的另一個實施例中，連接基團 L 可選自包含以下之列： $\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{SiR}_2\text{O}$ 、和  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ，其中，R 係選自包含以下之列：H、烷基、以及氟。可以在聚合後加入離子官能基 Q 和連接基團 L。

另一態樣中，本揭示內容提供電介質材料(dielectric material) (有時稱為超-電介質(meta-dielectric))，其包含一或更多 Furuta 聚合物類型，其包含如前文所述之兩性離子、陽離子、陰離子、或聚合酸類型的被保護(protected)或受阻(hindered)的離子。超-電介質材料可以是兩性離子類型 Furuta 聚合物、或帶正電荷(陽離子) Furuta 聚合物與帶負電荷(陰離子) Furuta 聚合物、聚合酸 Furuta 聚合物的混合物、或彼等之任何組合。透過疏

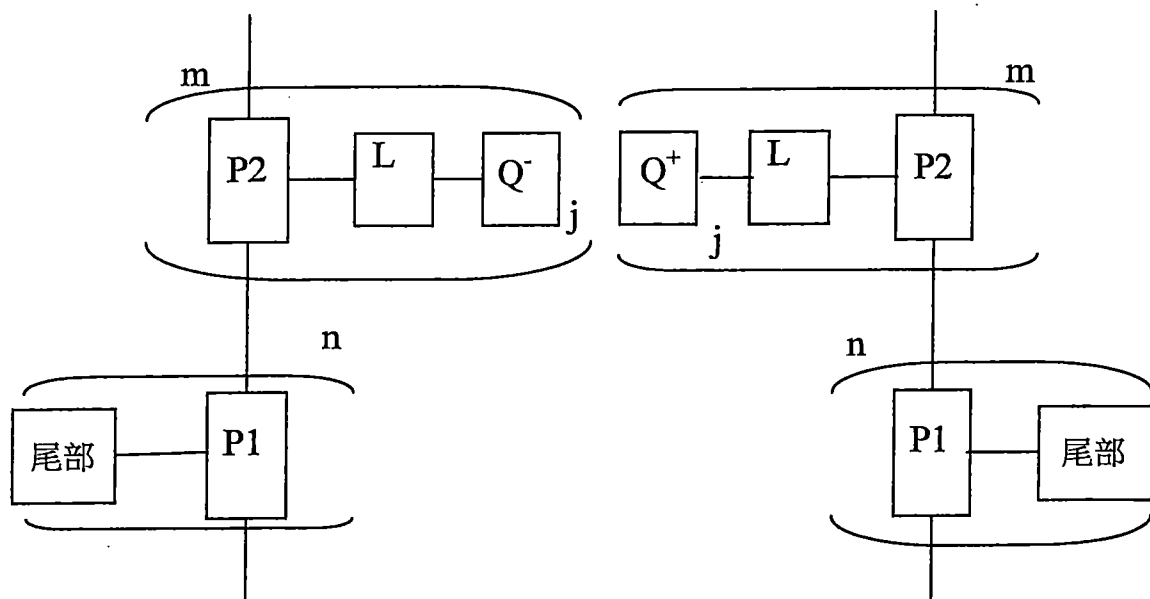
水和離子相互作用，Furuta 聚合物的混合物能夠形成或被誘以形成超結構(supra-structure)。作為一個例子而非限定性的，帶正電荷的 Furuta 聚合物上的陽離子取代與該帶正電荷的 Furuta 聚合物平行的帶負電荷的 Furuta 聚合物的陰離子的相對離子 B，反之亦然；相鄰的 Furuta 聚合物的電阻性尾部進而透過凡得瓦力(van der Waals force)促進堆疊(stacking)，這增加了離子基團隔離(ionic group isolation)。包含陽離子 Furuta 聚合物和陰離子 Furuta 聚合物兩者的超-電介質具有 1:1 比例的陽離子 Furuta 聚合物和陰離子 Furuta 聚合物。

直鏈(linear)或支鏈(branched)的烴(飽和及/或不飽和)、氟碳化合物(fluorocarbon)、矽氧烷、及/或聚乙二醇的尾部(Tail)用以隔離(insulate)連接(linked)/栓定(tethered)/局部固定(partially immobilized)的可極化離子液體(polarizable ionic liquid)、兩性離子、或聚合酸(離子性 Q 基團)。尾部係透過離子性 Q 基團的相互作用能量(energy of interaction)的立體阻礙(steric hindrance)使離子性 Q 基團與在相同的或平行的(parallel)Furuta 聚合物上的其他離子性 Q 基團隔離，這有利於離子性 Q 基團的離散極化(discrete polarization)(即栓定/部分固定於平行的 Furuta 聚合物的陽離子液體和陰離子液體的極化)。此外，尾部使超結構的離子基團相互隔離。平行的 Furuta 聚合物可安排(arrange)或被安排為使相對離子液體(即陽離子和陰離子類型的栓定/部分固定的離子液體

( $Q_s$ ) ) 彼此相對地排列(aligned opposite) (有時稱為陽離子 Furuta 聚合物和陰離子 Furuta 聚合物) 。

Furuta 聚合物具有超電子 (hyper-electronic) 或離子型極化。 “超電子極化(hyper-electronic polarization)可以認為是由於激子(exciton)的電荷對的適應性相互作用 (暫時集中在長、高度可極化的分子) ，有外部電場 (Roger D. Hartman and Herbert A. Pohl, “Hyper-electronic Polarization in Macromolecular Solids”, Journal of Polymer Science: Part A-1 Vol. 6, pp. 1135-1152 (1968)) 。可藉由栓定/部分固定的離子液體的離子部分或兩性離子 ( $Q$ ) 的有限移動性(limited mobility)來實現離子型極化(ionic type polarization)。此外，在本揭示內容的態樣中，其他的極化機制諸如偶極子極化(dipole polarization)、以及具有金屬導電性的單體及聚合物，係可單獨地使用或是與超電子和離子極化組合之。

此外，超-電介質層可以包含一或多個類型的兩性離子 Furuta 聚合物及/或選自陽離子  $Q^+$ 基團類型和陰離子  $Q^-$ 基團類型及/或聚合酸，具有 Furuta 聚合物的一般結構：



另一態樣中，本揭示內容提供如圖 1A 所示的超-電容器。超-電容器包括第一電極 1、第二電極 2、以及設置在所述第一和第二電極之間的超-電介質層 3。電極 1 和 2 可以由金屬，如銅、鋅、或鋁、或其它導電材料製成，並且一般呈平面(planar)狀。

電極 1、2 可以是平坦(flat)和平面(planar)的，並且設置為彼此平行。或者，電極可以是平面和平行(parallel)的，但不一定平坦，例如，它們可以是盤繞的(coiled)、捲筒型(rolled)、彎曲的(bent)、折疊的(folded)、或其他形狀，以減少電容器的整體形狀因子(form factor)。電極也可以是非平坦的、非平面的、或非平行的、或該等之二或多者的一些組合。

舉例而不是限定，電極 1、2 之間間距(spacing) $d$ （其可對應於複合電介質膜層 3 的厚度）的範圍可為約 100 nm 至約 10000  $\mu\text{m}$ 。如以下的方程式 (2) 那樣，電極 1、2 之間的最大電壓  $V_{bd}$  大約為擊穿電場  $E_{bd}$  與電極間距

$d$  的乘積。

$$V_{bd} = E_{bd}d \quad (2)$$

例如，如果  $E_{bd} = 0.1 \text{ V/nm}$ ，電極 1、2 之間間距  $d$  為 10,000 微米 (100,000 nm)，則最大電壓  $V_{bd}$  是 100,000 伏特。

電極 1、2 可以具有彼此相同的形狀、相同的尺寸、以及相同的面積  $A$ 。列舉一個例子而不是限定，每個電極 1、2 的面積  $A$  可以為約  $0.01 \text{ m}^2$  至約  $1000 \text{ m}^2$  的範圍。列舉一個例子而不是限定，對於捲筒電容器 (rolled capacitor)，電極可以達到例如 1000 m 長、1 m 寬。

這些範圍是非限定性的。電極間距  $d$  和面積  $A$  的其它範圍也處於本揭示內容之態樣的範圍內。

如果間距  $d$  比電極的特性線性尺寸 (characteristic linear dimension) (例如，長度及/或寬度) 小，則電容器的電容  $C$  可以用下式估算：

$$C = \kappa \epsilon_0 A/d \quad (3)$$

其中， $\epsilon_0$  是自由空間 (free space) 的介電係數 (permittivity) ( $8.85 \times 10^{-12}$  庫侖<sup>2</sup> / (牛頓·公尺<sup>2</sup>))， $\kappa$  是電介質層的介電常數 (dielectric constant)。電容器的儲能容量 (energy storage capacity)  $U$  可估算 (approximate) 為：

$$U = \frac{1}{2} C V_{bd}^2 \quad (4)$$

可以用方程式 (2) 和 (3) 重寫為：

$$U = \frac{1}{2} \kappa \epsilon_0 A E_{bd}^2 d \quad (5)$$

儲能容量  $U$  由介電常數  $\kappa$ 、面積  $A$ 、以及擊穿電場

$E_{bd}$  決定。藉由適當的設計，電容器或電容器組 (capacitor bank) 可以被設計成具有任何所需的儲能容量  $U$ 。列舉一個例子而不是限定，若介電常數  $\kappa$ 、電極面積 (electrode area)  $A$ 、和擊穿電場  $E_{bd}$  在上述範圍，則根據本揭示內容之態樣的電容器可具有範圍為約 500 焦耳至約  $2 \times 10^{16}$  焦耳的儲能容量  $U$ 。

如果介電常數  $\kappa$  的範圍為例如約 100 至約 1,000,000，並且固定的擊穿電場 (constant breakdown field)  $E_{bd}$  介於例如約 0.1 和 0.5 V/nm 之間，則本文所述類型的電容器能夠具有範圍為約 10 W·h/kg 到高達約 100,000 W·h/kg 的特定的每單位質量的能量容量 (specific energy capacity per unit mass)，但並不限於此。

本揭示內容的態樣包括盤繞 (coiled) 的超-電容器，例如如圖 1b 所示。在這個例子中，超-電容器 (metacapacitor) 20 包括第一電極 21、第二電極 22、以及設置在上述第一和第二電極之間的前文所述類型的超-電介質材料層 (meta-dielectric material layer) 23。電極 21、22 可以由金屬，如銅、鋅、或鋁、或其它導電材料構成，並且大體上呈平面狀。在一個實施例中，電極和超-電介質材料層 23 所呈形式為材料的長條 (long strip) 其係夾在一起並與絕緣材料 (例如，塑料膜諸如聚丙烯或聚酯) 一起繞成圈盤 (coil)，以防止電極 21、22 之間的電氣短路。在 2015 年 6 月 26 日提交的相同所有權人的美國專利申請號 14/752,600 中詳細描述了這種盤繞電容器儲能裝置的例

子，全部內容係以引用方式併入本文。

為了更容易理解本發明而參考以下實例，但其目的是為了說明本發明，並不是要限定範圍。

#### 實例 1：

羧酸共聚物 (carboxylic acid co-polymer)P002。對 1.02g ( 11.81 mmol ) 的 甲基 丙 烯 酸 和 4.00g ( 11.81 mmol ) 的 甲基 丙 烯 酸 十 八 酯 (stearylmethacrylate) 於 2.0g 異 丙 醇 中 的 溶 液 ， 添 加 0.030g 的 2,2'-偶 氮 雙 (2-甲 基 丙 腈) (2,2'-azobis(2-methylpropionitrile)) ( AIBN ) 於 5.0g 甲 苯 中 的 溶 液 。 在 密 封 的 小 瓶 中 將 所 得 的 溶 液 加 熱 到 80C ， 20 小 時 ， 直 到 它 變 得 明 顯 黏 性 。 NMR 顯 示 < 2% 的 剩 餘 單 體 。 將 該 溶 液 ( 無 需 進 一 步 純 化 ) 用 於 膜 調 配 物 和 其 他 混 合 物 。

#### 實例 2：

胺 共 聚 物 (amine co-polymer)P011。對 2.52g ( 11.79 mmol ) 的 2- ( 二 異 丙 基 胺 基 ) 乙 基 甲 基 丙 烯 酸 酯 (2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate) 和 3.00g ( 11.79 mmol ) 的 甲 基 丙 烯 酸 月 桂 酯 於 2.0g 甲 苯 中 的 溶 液 ， 添 加 0.030g 的 2,2'-偶 氮 雙 (2-甲 基 丙 腈) ( AIBN ) 於 4.0g 甲 苯 中 的 溶 液 。 在 密 封 的 小 瓶 中 將 所 得 的 溶 液 加 熱 到 80C ， 20 小 時 ， 直 到 它 變 得 明 顯 粘 性 。 NMR 顯 示 < 2% 的 剩 餘 單 體 。 將 該 溶 液 ( 無 需 進 一 步 純 化 ) 用 於 膜 調 配 物 和 其 他 混

合物。

### 實例 3：

羧酸共聚物和胺共聚物的混合物。對 1.24g 的 56wt% 的 P011 溶液，添加 1.50g 的 42wt % (固體) 的 P002 溶液以及 1g 的異丙醇，並在 40C 下混合 30 分鐘。無需進一步純化地，使用該溶液。

以上詳細說明了本發明的較佳實施例，但是也可以使用各種變化方案、修飾和相當者。因此，本發明的範圍並非由以上說明來定，而是由所附申請專利範圍、及其相當者之完整範疇來定。本文所述的任何特徵（無論是否為較佳的）都可以與本文所述的任何其他特徵（無論是否為較佳的）相結合。在如下的申請專利範圍中，除非另有明確說明，不定冠詞“一”是指冠詞後的一或更多項目的數量。如本文所使用的，在以擇一方式所列之要素中，“或”字係以邏輯包含的含義 (logical inclusive sense) 用之，例如，除非另有明確說明，“X 或 Y”包括單獨的 X、單獨的 Y、或 X 和 Y 兩者一起。擇一方式所列之二或更多要素係可組合在一起。所附申請專利範圍不解釋為包含手段功能 (means-plus-function) 的限定，除非這種限定係明確述於使用了“手段用於 (means for)” 之詞的給定申請專利範圍中。

### 【符號說明】

1：第一電極

2：第二電極

3：超-電介質層

20：超-電容器

21：第一電極

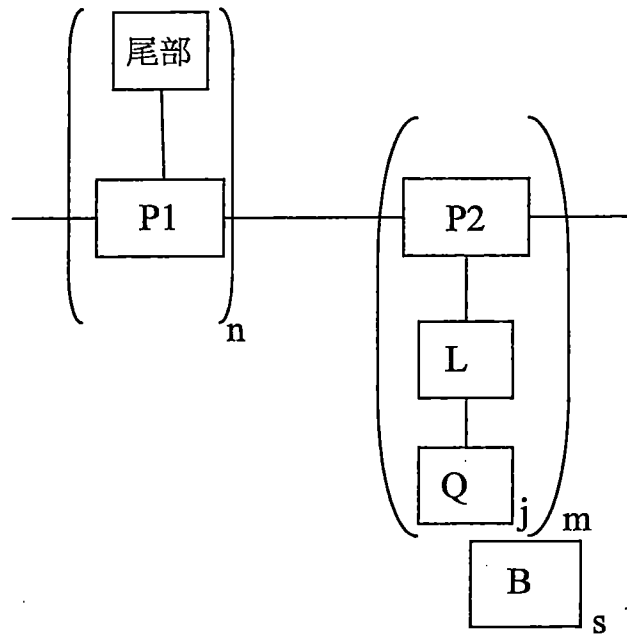
22：第二電極

23：超-電介質材料層

## 【發明申請專利範圍】

### 【第 1 項】

一種有機共聚合化合物，其特徵在於具有極化性和電阻率，其具有以下一般結構式：



其中，該有機共聚合化合物的主鏈結構包括第一類型的 P1-尾部的重複單元和第二類型的 P2-L-Q 的重複單元，該兩者係隨機地重複，其中，P1 和 P2 為獨立地選自包含以下之列的結構單元：丙烯酸酯(acrylate)、甲基丙烯酸酯(methacrylate)、聚丙烯(PP)的重複單元、聚乙烯(PE)的重複單元、矽氧烷、以及聚對苯二甲酸乙二酯的重複單元，n 是在主鏈結構中的 P1-尾部的重複單元的數目，其範圍為 3 至 100000，m 是主鏈結構中的 P2-L-Q 的重複單元的數目，其範圍為 3 至 100000，

其中，尾部是包含聚合物材料的低聚物的電阻性取代基(resistive substitute)，

其中，Q 是離子官能基，其透過連接基團 L 連接到結構單元 P2，其中 j 是與連接基團 L 附接的離子官能基 Q 的數目，其範圍為 1 至 5，

其中，離子官能基 Q 包含一或更多離子液體離子、兩性離子、或聚合酸(polymeric acid)；

其中，B 是分子或低聚物形式的相對離子，可以提供相反電荷以平衡共聚物的電荷，以及其中，s 是有機共聚合化合物中的相對離子的數目。

### 【第 2 項】

根據申請專利範圍第 1 項的有機共聚合化合物，其中，

電阻性取代基尾部係獨立地選自包含以下之列：聚丙烯 (PP) 的低聚物、聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 的低聚物、聚苯硫 (PPS) 的低聚物、聚萘二甲酸乙二酯 (PEN) 的低聚物、聚碳酸酯 (PP) 的低聚物、聚苯乙烯 (PS) 的低聚物、以及聚四氟乙烯 (PTFE) 的低聚物。

### 【第 3 項】

根據申請專利範圍第 1 項的有機共聚合化合物，其中，

該電阻性取代基尾部係獨立地選自烷基、芳基、經取代烷基、經取代芳基、氟化烷基、氯化烷基、支鏈和複合 (complex) 烷基、支鏈和複合氟化烷基、支鏈和複合氯化烷基、以及它們的任意組合，以及其中，該烷基係選自甲基、乙基、丙基、丁基、異丁基、及三級丁基，該芳基係

選自苯基、苄基、及萘基。

**【第 4 項】**

根據申請專利範圍第 1 項的有機共聚合化合物，其中，

尾部是電阻性取代基，其包括 HOMO-LUMO 能隙不小於 2eV 的聚合物材料的低聚物。

**【第 5 項】**

根據申請專利範圍第 4 項的有機共聚合化合物，其中，

該 HOMO-LUMO 能隙不小於 4eV。

**【第 6 項】**

根據申請專利範圍第 4 項的有機共聚合化合物，其中，

該 HOMO-LUMO 能隙不小於 5eV。

**【第 7 項】**

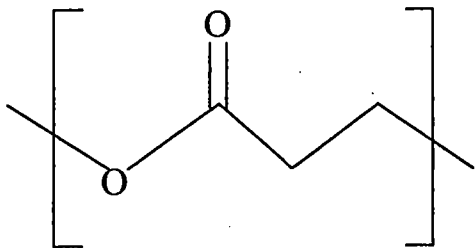
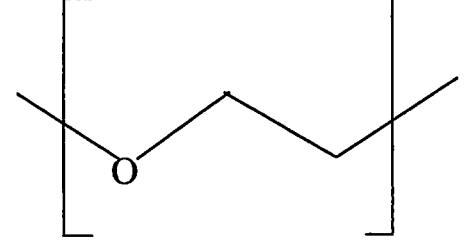
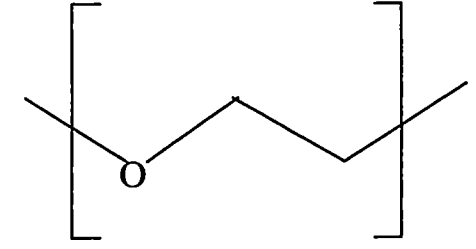
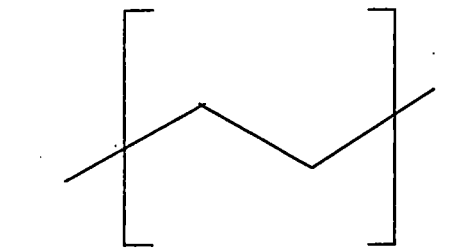
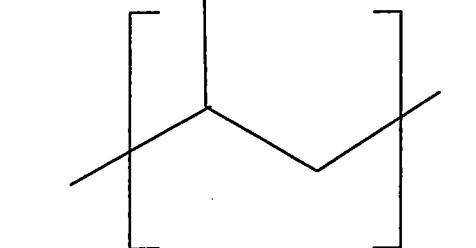
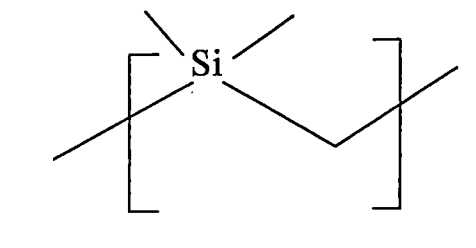
根據申請專利範圍第 1 項的有機共聚合化合物，其中，

至少一種離子液體離子係選自包含以下之列：作為陽離子的  $[\text{NR}_4]^+$ 、 $[\text{PR}_4]^+$ ，以及作為陰離子的  $[-\text{CO}_2]^-$ 、 $[-\text{SO}_3]^-$ 、 $[-\text{SR}_5]^-$ 、 $[-\text{PO}_3\text{R}]^-$ 、 $[-\text{PR}_5]^-$ ；其中，R 係選自包含以下之列：H、烷基、以及氟。

**【第 8 項】**

根據申請專利範圍第 1 項的有機共聚合化合物，其中，

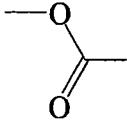
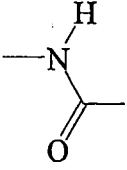
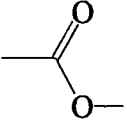
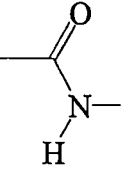
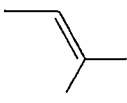
該連接基團 L 是選自結構 1 至 6 的低聚物：

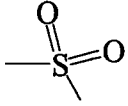
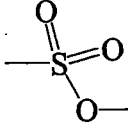
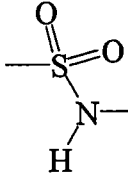
	<p>1</p>
	<p>2</p>
	<p>3</p>
	<p>4</p>
	<p>5</p>
	<p>6</p>

## 【第 9 項】

根據申請專利範圍第 1 項的有機共聚合化合物，其中，

連接基團 L 是選自結構 7 至 10：

$\text{— O —}$	7
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{— N —} \end{array}$	8
	9
	10
	11
	12
	13

	14
	15
	16

**【第 10 項】**

根據申請專利範圍第 1 項的有機共聚合化合物，其中，

連接基團 L 係選自包含以下之列：CH<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>、SiR<sub>2</sub>O、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O，其中，R 係選自包含以下之列：H、烷基、以及氟。

**【第 11 項】**

根據申請專利範圍第 1 項的有機共聚合化合物，其中，

離子液體離子的能量相互作用 (energy interaction) 小於 kT，其中 k 是波茲曼常數 (Boltzmann's constant)，T 是環境溫度。

**【第 12 項】**

根據申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項的有機共聚合化合物，其中，

該共聚合化合物能夠透過疏水性-親水性相互作用及/或離子相互作用形成有序(ordered)或半有序(semi-ordered)的結構。

【第 13 項】

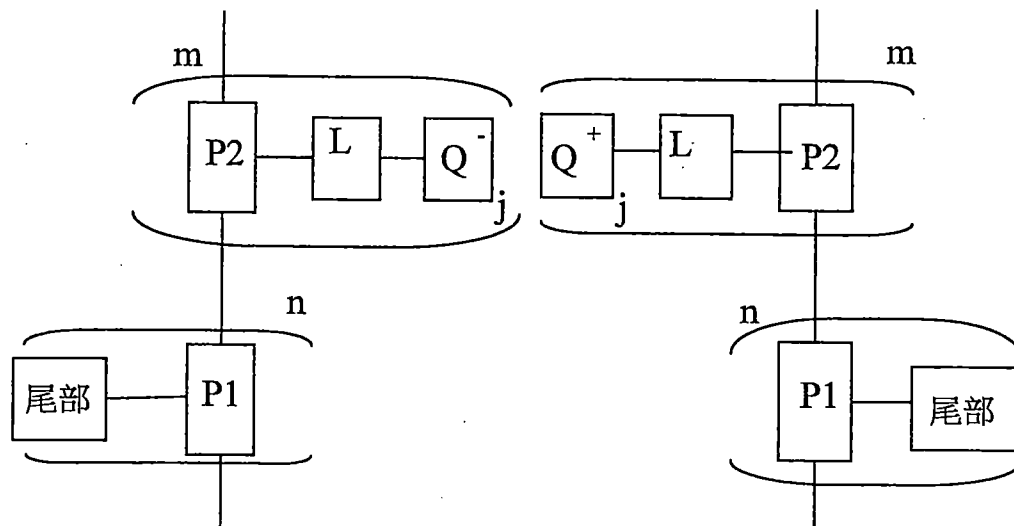
一種超-電介質層(meta-dielectric layer)，其包含根據申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項的共聚合化合物的混合物。

【第 14 項】

根據申請專利範圍第 13 項的超-電介質層，其中，該共聚合化合物的混合物是電中性的。

【第 15 項】

根據申請專利範圍第 14 項的超-電介質層，其中，該共聚合化合物的混合物具有以下的一般結構型：



其中， $Q^+$ 是由離子液體陽離子構成的陽離子官能基， $Q^-$ 是由離子液體陰離子構成的陰離子官能基。

【第 16 項】

根據申請專利範圍第 13 項的超-電介質層，其中，

共聚合化合物係選擇用於配衡(counter balancing)彼此的栓定(tethered)/部分固定 (partially immobilized) 的離子液體的電荷。

【第 17 項】

根據申請專利範圍第 13 項的超-電介質膜，其中，該膜的相對介電係數(relative permittivity)大於或等於 1000。

【第 18 項】

根據申請專利範圍第 13 項的超-電介質膜，其中，該膜的電阻率大於或等於  $10^{13}$  ohm/cm。

【第 19 項】

一種複合電介質電容器 (Composite Dielectric Capacitor)，其包括 2 個金屬電極以及 2 個電極之間的複合電介質膜，該複合電介質膜包含具有由電阻性取代基尾部構成的電阻性外殼、以及栓定 (tethered) 於共聚物主鏈上的可極化離子液體或部分固定 (partially immobilized) 的離子或聚合酸的有機共聚合化合物，其中，離子液體具有由電子導電性 (electronic conductivity) 或一或更多離子官能基的有限離子移動性 (limited ion mobility) 所提供的電子或離子類型的極化性 (polarizability)。

【發明圖式】

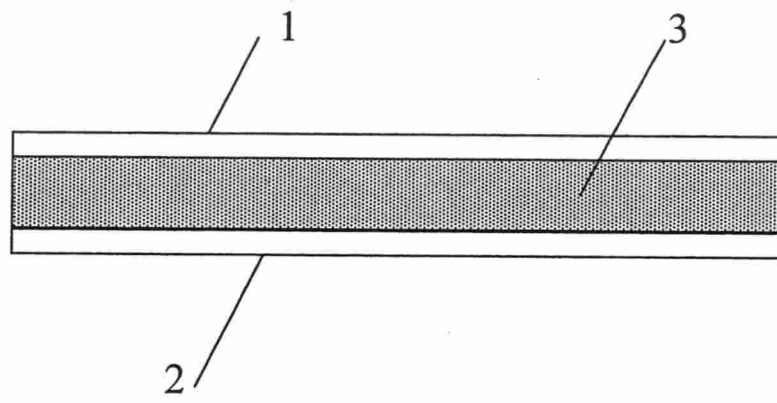


圖 1A

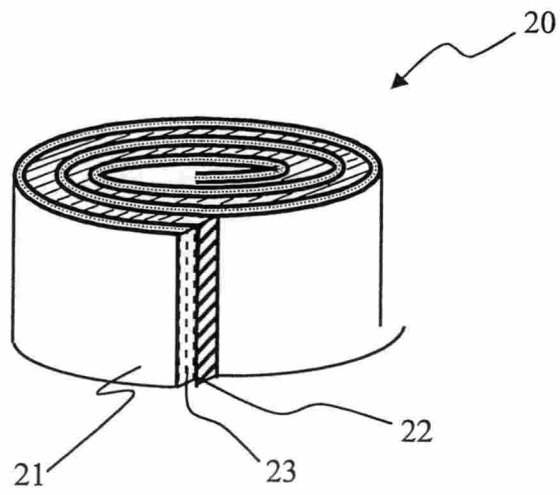


圖 1B