

導電塑膠聚苯胺

- 國立臺灣大學化學系，普通化學實驗，國立臺灣大學出版中心：台北，民國 105 年。
- 版權所有，若需轉載請先徵得本系同意；疏漏之處，敬請指正。
- 臺大化學系普化教學組張馨云助教（2016.11）。

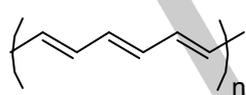
一、目的：以化學氧化法及電化學聚合法合成導電塑膠聚苯胺，並探討聚苯胺之導電特性。

二、實驗技能：學習操作直流電源供應器及三用電表等實驗技能。

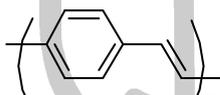
三、原理：

（一）導電塑膠及導電原理

塑膠是指一種可塑性高的聚合物，一般而言是生活中所熟知的絕緣材料。而導電塑膠是一種能夠導電的高分子，這是將導體與塑膠兩種在理化性質上看似南轅北轍的物質特性結合，所發展出的新穎材料。圖 1 列出數種常見能作為導電塑膠的高分子結構式。若歸納這些高分子的特性，會發現其主鏈（backbone）都具有一連串共軛雙鍵（conjugated double bond）結構，一般也稱為共軛高分子（conjugated polymer）。



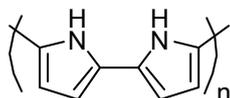
聚乙炔 (PA)
Polyacetylene



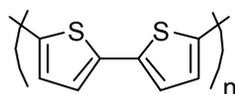
聚苯乙炔 (PPV)
Polyphenylvinylene



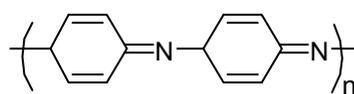
聚對苯 (PPP)
Poly-*p*-phenylene



聚吡咯 (PPy)
Polypyrrole



聚噻吩 (PTs)
Polythiophene



聚苯胺 (PANI)
Polyaniline

圖 1 常見之導電塑膠高分子結構

（二）導電塑膠聚苯胺

聚苯胺是以苯胺 (aniline) 為單體 (monomer) 所形成的聚合物。其製備方式一般分為化學氧化聚合及電化學聚合二類。由於氧化程度不同，一條聚苯胺高分子長鏈，有可能具備兩種單元，其一是相鄰兩苯胺單體以胺基 (氮原子以 sp^3 鍵結) 相接，形成如圖 2 中的 A 單元，即苯-苯還原形式，另一則是以亞胺基團 (氮原子以 sp^2 鍵結) 相接，形成 B 單元，也就是苯-醌氧化形式。一條聚苯胺高分子長鏈中，A 單元與 B 單元的比例不盡相同，隨其比例變化，可將聚苯胺分成三種不同形式，如表 1 所示。

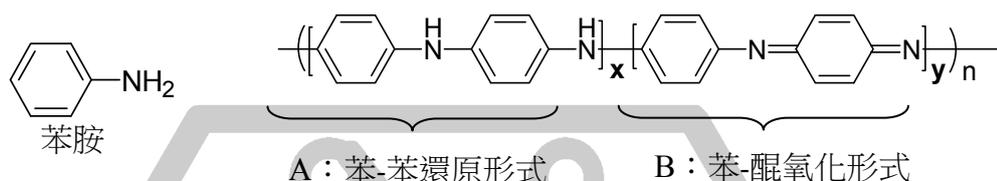


圖 2 苯胺單體及聚苯胺的兩種單元

表 1 不同形式聚苯胺及其性質⁽²⁾

| 名稱 | 氧化程度 | 顏色 | 性質 |
|----------------------|-------------------------------|------|-------------------------|
| Leucoemeraldine (LE) | $y = 0$ (皆為還原形式) | 無/白色 | 無導電性 (能隙 3~4 eV) |
| Emeraldine base (EB) | $x > 0, y > 0$ (兼具氧化、還原形式) | 綠/藍色 | 無導電性 (能隙 3~4 eV) |
| Pernigraniline (PNB) | $x = 0$ (皆為氧化形式) | 紫色 | 無導電性 (能隙 1.5~2.5 eV) |

表 1 所列的三種形式聚苯胺與其他高分子相似，都不具導電性。然而，其能隙已經與一般所認知的半導體能隙相近；因此在材料特性上，聚苯胺也如半導體一般，能透過摻雜的過程降低價帶與傳導帶的能隙，來提高導電性。當 EB 形式的聚苯胺置放於酸性條件下，亞胺上的氮易被質子化 (protonated, 即酸摻雜)，而形成綠色的聚苯胺鹽 (emeraldine salt, 簡記為 ES)，如圖 3 所示。由於聚苯胺主鏈本身具備共軛雙鍵的結構，因此 ES 形式聚苯胺鹽會進一步形成一連串含自由基陽離子 (radical cation) 的共振結構。

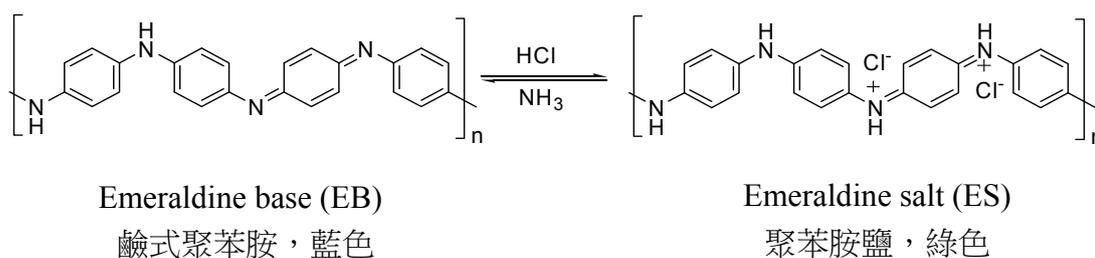


圖 3 鹼式聚苯胺的質子化反應

本實驗將以化學氧化聚合及電化學聚合兩種方法製備 ES 形式聚苯胺，測試它們的導電性。同時，觀察聚苯胺之電致變色性（electrochromism）。

1. 化學氧化聚合法製備聚苯胺：

利用化學氧化聚合法製備聚苯胺，最大的優點在於產率高。其製備過程中，苯胺先因氧化劑的添加而被氧化，進而進行聚合反應。所得產物為 ES 形式聚苯胺，因在水溶液中溶解度不佳而沉澱，故可利用過濾法收集產物。本實驗，以過硫酸銨（ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）為氧化劑，過硫酸銨/苯胺的莫耳數比為 1.25 時，能得最佳的聚合效果。其化學反應如圖 4 所示。

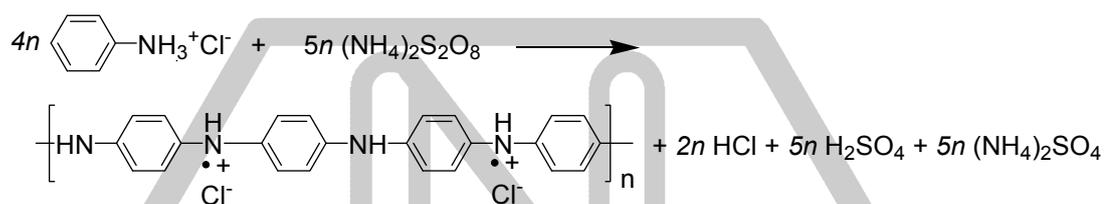


圖 4 以過硫酸銨氧化聚合苯胺鹽之化學反應

2. 電化學聚合法製備聚苯胺：

電化學聚合法製備聚苯胺的原理類似電解電鍍，是在電極表面進行氧化還原反應。將導電玻璃置於陽極（正極），利用電解酸性苯胺鹽水溶液，使苯胺於陽極因失去電子而氧化形成自由基陽離子，進一步發生聚合，所產生之不溶性聚苯胺產物，則覆蓋於陽極的導電玻璃上。

3. 電致變色：

如果進一步將覆蓋著聚苯胺薄膜之導電玻璃改為連接於負極，進行還原反應，則可觀察這層薄膜隨還原程度的不同，呈現不同的顏色，這樣的現象我們稱之為電致變色，意即藉由外加電壓來改變物種的顏色。

四、儀器與材料：

直流電源供應器與鱷魚夾連接線、三用電表與鱷魚夾連接線、雙頭鱷魚夾連接線、LED 燈、長條濾紙（2 cm × 4 cm，2 片）、導電玻璃（2 cm × 2 cm，2 片）、載玻片、導電用銅線（2 條）、長尾夾（2 個）、鑷子、膠帶、計時器、吹風機、直尺、50 mL 燒杯（3 個）、30 mL 燒杯（3 個）。

五、藥品：

0.4 M 苯胺鹽酸溶液（aniline hydrochloride, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ ）、0.5 M 過硫酸銨溶液（ammonium persulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）、0.5 M 苯胺硫酸溶液（aniline

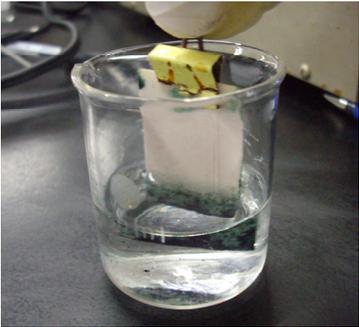
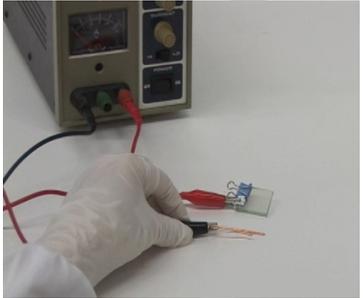
hemisulfate, $C_6H_5NH_2 \cdot 1/2H_2SO_4$)、95%酒精 (ethanol, C_2H_5OH)、20%食鹽水溶液 (sodium chloride, NaCl)、pH 2.5 鹽酸水溶液。

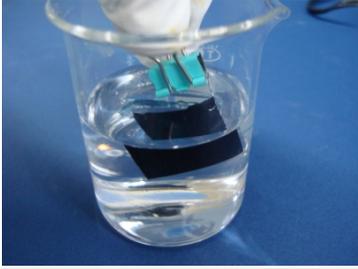
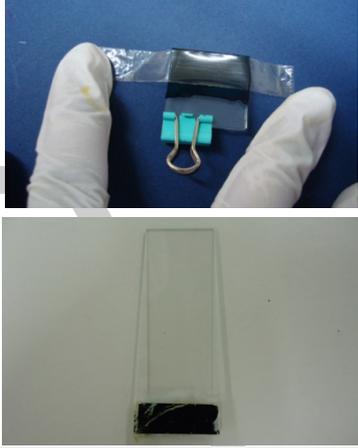
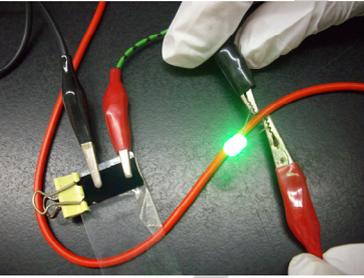
六、實驗流程：

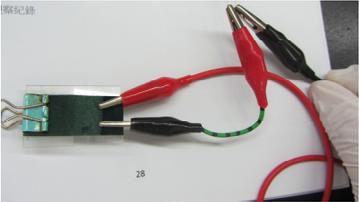
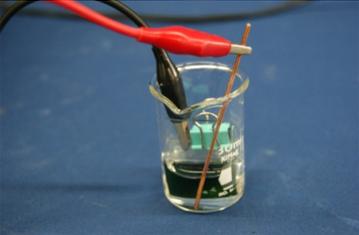
- (一) 化學氧化法製備聚苯胺 → 清洗產物 → 導電特性測試
- (二) 電化學法合成聚苯胺 → 清洗產物 → 導電特性測試
- (三) 電鍍聚苯胺之導電玻璃 → 通電還原 → 觀察電致變色

七、實驗步驟：

| 步驟 | 示範 |
|---|--|
| (一) 化學氧化法製備聚苯胺 | |
| 準備試藥： (1) 準備一片濾紙以長尾夾住作為拿取處。 1. (2) 取約 5 mL 苯胺鹽酸溶液置於 30 mL 燒杯中，加入 5 mL 之過硫酸銨溶液，以玻璃棒攪拌均勻。 |  |
| 合成綠色聚苯胺鹽 (ES)： 2. 盡快將濾紙懸吊浸於燒杯之反應溶液中，讓產物逐漸聚合塗布於濾紙上。過程中觀察記錄溶液顏色的變化。 |  |
| 完成聚合反應： 3. 聚合反應進行約 5 分鐘溶液呈現黏稠狀後，取出濾紙，觀察聚苯胺聚合及塗布於濾紙之程度與顏色。 |  |

| | | |
|---------------|--|--|
| 4. | <p>清洗與乾燥聚合產物：</p> <p>將塗覆聚苯胺之濾紙浸入於 pH 2.5 鹽酸溶液中清洗；再浸入去離子水中清洗後，以吹風機吹乾，留待後續進行導電性測試。</p> <p>註 1：以 50 mL 燒杯裝取約 20 mL 之 pH 2.5 鹽酸溶液及去離子水，作為反覆浸洗用。</p> <p>註 2：勿用手直接抓取濾紙以免碰觸到藥品。</p> |  |
| (二) 電化學法合成聚苯胺 | | |
| 5. | <p>清洗導電玻璃：</p> <p>以公用培養皿裝盛約 10 mL 之 95%酒精，將導電玻璃浸入酒精中清洗，以鑷子夾取出；再以去離子水沖洗乾淨，置放於乾淨的紙巾上沾擦乾。</p> |  |
| 6. | <p>連接直流電源（如圖 5 (a)）：</p> <p>以長尾夾固定導電玻璃作為拿取處；以鱷魚夾線連接至直流電源供應器：</p> <p>(1) 正極（紅端）：接導電玻璃進行氧化反應。</p> <p>(2) 負極（黑端）：接銅線。</p> |  |
| 7. | <p>架設裝置：</p> <p>取約 7 mL 之苯胺硫酸溶液於 30 mL 燒杯，再將導電玻璃與銅線放置於苯胺硫酸溶液中，以載玻片隔開二電極，以避免碰觸造成短路。</p> |  |
| 8. | <p>進行電氧化聚合：</p> <p>打開直流電源供應器開關，交互調整電壓及電流調控鈕，以約 3 V 電壓進行電化學聚合反應 3~5 分鐘，觀察記錄導電玻璃上聚合反應顏色變化。</p> <p>註：使用前應先檢查直流電源供應器電源已關閉，所有電壓及電流調控鈕均在歸零狀態。</p> |  <p style="text-align: center;">3 V 電壓</p> |

| | | |
|--------------|--|--|
| 9. | <p>清洗及乾燥聚合產物：</p> <p>取出導電玻璃，依序於 pH 2.5 鹽酸溶液及去離子水中浸洗。</p> <p>以吹風機將覆蓋於導電玻璃上之產物吹乾。</p> |  |
| 10. | <p>製作聚苯胺膠帶（如圖 5 (b)）：</p> <p>取一段膠帶，貼在導電玻璃之聚苯胺上並以手指來回壓按，讓聚苯胺緊緊黏附於膠帶上。</p> <p>取下黏附著聚苯胺之膠帶，固定於載玻片上，以進行後續之導電試驗。</p> <p>注意：避免膠帶上黏附的聚苯胺產生裂痕，勿以指甲操作，而影響導電性。</p> |  |
| (三) 聚苯胺之導電特性 | | |
| 11. | <p>LED燈測試導電性：</p> <p>(1) 以雙頭鱷魚夾連接線依序連接直流電源供應器、聚苯胺膠帶及 LED 燈。</p> <p>(2) 打開直流電源供應器開關，調整至適當之電壓，觀察 LED 燈是否發出亮光並記錄電壓數值。</p> |  |
| 12. | <p>電化學聚合法聚苯胺之電阻測試：</p> <p>以鱷魚夾連接附有聚苯胺之膠帶及三用電表，量測電阻值。</p> <p>註 1：每次測量電阻，應固定鱷魚夾所夾深度與間距（約 1 cm）。</p> <p>註 2：三用電表之使用：</p> <p>(1) 黑色接線插於『COM』共用插孔。</p> <p>(2) 紅色接線插接於右側 Ω 插孔。</p> <p>(3) 中央功能排檔轉至「Ω 區」的最大範圍，再依實測值遞減至最佳測量範圍。</p> |  |

| | | |
|-------------|---|--|
| 13. | <p>化學氧化法聚苯胺導電性測試：</p> <p>重複上述步驟11及12，測試吸附化學氧化法聚苯胺濾紙之（1）LED燈導電性及（2）電阻測試。</p> |  |
| (四) 電致變色試驗 | | |
| 14. | <p>準備電解液：</p> <p>以 30 mL 燒杯裝取約 7 mL 之 20% NaCl。</p> |  |
| 15. | <p>進行電化學還原：</p> <p>(1) 將經膠帶黏貼除聚苯胺後之導電玻璃，改為與直流電源供應器之負極（黑端）連接以進行還原反應，銅線與正極（紅端）連接。</p> <p>(2) 二者置於 20% NaCl 溶液中，慢慢調高電壓，以約 1.5 V 電壓供電，觀察殘餘在導電玻璃上之聚苯胺顏色變化。</p> |  |
| (五) 實驗結束後處理 | | |
| 16. | <p>整理器材：</p> <p>實驗結束後，使用去離子水將直流電源供應器、三用電表連接線的鱷魚夾擦拭乾淨，以避免沾附的藥品造成鱷魚夾生鏽。</p> <p>實驗器材收拾整齊，歸回原位。</p> |  |
| 17. | <p>廢液回收：</p> <p>實驗廢液倒入指定的廢液回收瓶中。使用過之導電玻璃、金屬銅導線等回收。</p> <p>各項玻璃器材清洗乾淨，整理擦拭實驗桌後，完成實驗。</p> |  |

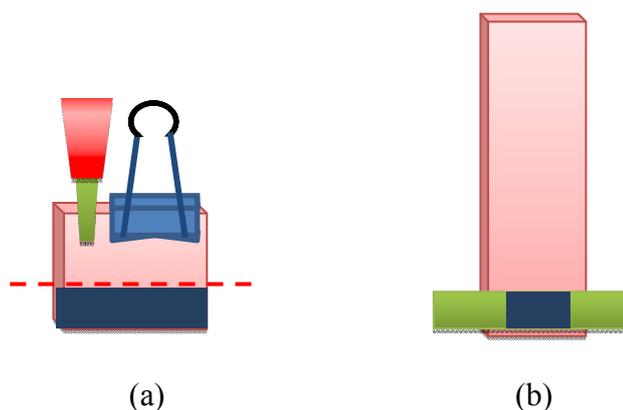


圖 5 (a)導電玻璃與聚苯胺，(b)黏附聚苯胺之膠帶固定於載玻片

八、參考資料：

1. 蔡蘊明(譯), “2000 年諾貝爾化學獎”。
<http://www.chemedu.ch.ntu.edu.tw/lecture/nobel.htm>.
2. B. C. Sherman, W. B. Euler, and R. R. Force, *J. Chem. Educ.*, **1994**, *71*, A94.
3. R. Blair, H. Shepherd, T. Faltens, P. C. Haussmann, R. B. Kaner, S. H. Tolbert, J. Huang, S. Virji, and B. H. Weiller, *J. Chem. Educ.*, 2008, *85*, 1102.
4. H. Goto, H. Yoneyama, F. Togashi, R. Ohta, A. Tsujimoto, E. Kita, and K. Ohshima, *J. Chem. Educ.* 2008, *85*, 1067.