

導電高分子聚苯胺

- 國立臺灣大學化學系，大學普通化學實驗第 16 版，國立臺灣大學化學系：台北，民國 113 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）、佘瑞琳講師（2024.09）。

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與電致變色特性。

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）導電高分子及導電原理

導電高分子是一種新穎材料，有別於生活中一般作為絕緣體的塑膠，導電高分子是能夠導電的聚合物，它本身同時具有導體與塑膠此兩種看似南轅北轍的理化性質。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)。

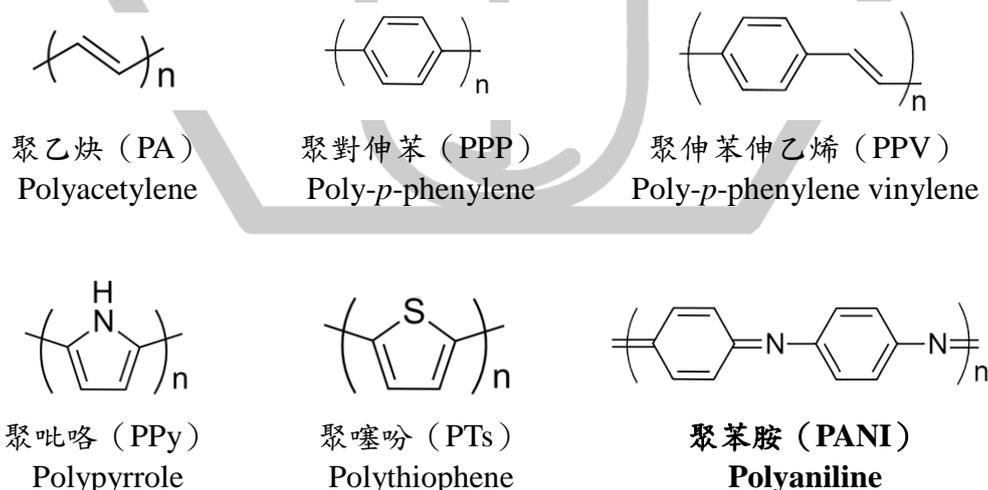


圖 1 常見導電高分子之結構

（二）導電高分子聚苯胺

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。

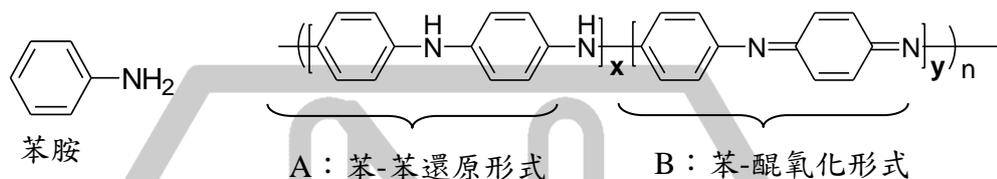


圖 2 苯胺單體及聚苯胺的兩種單元

表 1 不同形式聚苯胺及其性質

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)

本實驗分為三部分，首先以化學氧化聚合及電化學氧化聚合兩種方法製備 ES 形式聚苯胺，再測試它們的導電性及觀察聚苯胺之電致變色性。

1. 化學氧化聚合法製備聚苯胺：

以過硫酸銨為氧化劑，將苯胺鹽酸鹽溶液， $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ ，之苯胺氧化進行聚合反應。過硫酸銨與苯胺的莫耳數比為 1.25 時，能達到最佳的聚合效果，其化學反應如圖 3。所得產物為 ES 形式聚苯胺，因在水溶液中溶解度不佳，產物可直接聚合吸附在濾紙上或利用過濾法收集產物。

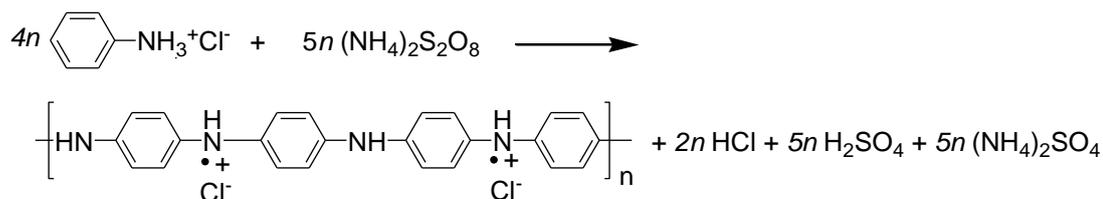


圖 3 以過硫酸銨氧化聚合苯胺鹽酸鹽之化學反應

2. 電化學氧化聚合法製備聚苯胺：

電化學氧化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。以氧化銦錫塗布之導電玻璃（indium tin oxide, ITO glass）為陽極（+極），連接直流電源供應器之正極（+），電解苯胺硫酸鹽溶液， $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ，使苯胺於陽極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：

將塗布著聚苯胺薄膜的導電玻璃改為與直流電源供應器負極連結，進行還原反應，可觀察這層薄膜隨還原程度不同，呈現不同顏色之電致變色特性。

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：

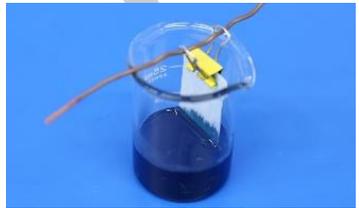
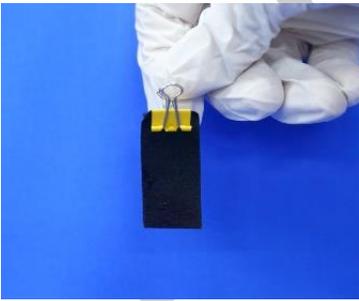
0.4 M 苯胺鹽酸溶液（aniline hydrochloride, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ ）、0.5 M 過硫酸銨溶液（ammonium persulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）、0.5 M 苯胺硫酸溶液（aniline hemisulfate, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ ）、95% 酒精（ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）、20% 食鹽水溶液（sodium chloride, NaCl ）、pH 2.5 鹽酸水溶液。

六、實驗流程：

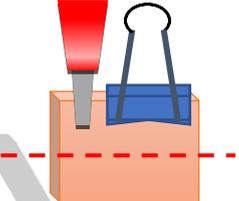
- (一) 化學氧化法製備聚苯胺 → 清洗產物 → 導電特性測試
- (二) 電化學法合成聚苯胺 → 清洗產物 → 導電特性測試
- (三) 含聚苯胺之導電玻璃 → 通電還原 → 觀察電致變色

七、實驗步驟：

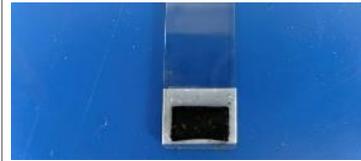
★ 本實驗反應物可自皮膚吸入，務必戴上 NBR 手套。

步驟	圖例
(一) 化學氧化法製備聚苯胺	
<p>準備試藥：</p> <p>1. (1) 準備一片濾紙以長尾夾夾住作為拿取處，懸掛於 30 mL 燒杯中。</p> <p>(2) 加入約 5 mL 苯胺鹽酸鹽溶液及 5 mL 過硫酸銨溶液於燒杯中，以玻棒攪拌均勻。</p>	
<p>2. 合成綠色聚苯胺鹽 (ES)：</p> <p>讓產物逐漸聚合吸附於濾紙上。過程中觀察記錄溶液顏色的變化。</p>	
<p>3. 完成聚合反應：</p> <p>聚合反應進行約 5 分鐘，溶液呈現黏稠凝膠狀後，取出濾紙，觀察聚苯胺聚合及塗布於濾紙之程度與顏色。</p> <p>註：反應後燒杯中的聚苯胺溶液先倒入廢液桶，以避免聚苯胺塗布在燒杯上不容易清洗。</p>	
<p>4. 清洗與乾燥聚合產物：</p> <p>將塗布聚苯胺之濾紙浸於 pH 2.5 鹽酸中清洗；再浸入去離子水中清洗。以吹風機吹乾濾紙，固定於載玻片上，留待後續進行導電性測試。</p> <p>註 1：以 2 個 50 mL 燒杯分別裝取約 20 mL 之 pH 2.5 鹽酸及去離子水，作為反覆浸洗用。</p> <p>註 2：拿持長尾夾處，避免直接抓取濾紙。</p>	

(二) 電化學氧化法合成聚苯胺

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，置放於乾淨紙巾上沾乾。</p>	
6.	<p>連接直流電源：</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 5 mL 之苯胺硫酸鹽溶液於 30 mL 燒杯，再將導電玻璃與銅線放置於溶液中，以載玻片隔開二電極，以避免碰觸造成短路。</p> <p>註 1：將此燒杯置於 100 mL 燒杯中以免傾倒。</p> <p>註 2：長尾夾及鱷魚夾勿碰觸到溶液以免污染。</p>	
8.	<p>進行電氣化聚合：</p> <p>(1) 打開直流電源供應器開關，設定電壓輸出為 3.0 V，再完成正、負極電路的連接。</p> <p>(2) 按壓「OUTPUT」鍵，以 3.0 V 電壓進行電化學氧化聚合反應 3 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>	
9.	<p>清洗及乾燥聚合產物：</p> <p>(1) 取出導電玻璃，依序於 pH 2.5 鹽酸及去離子水中浸洗。</p> <p>(2) 以吹風機將塗布於導電玻璃上之產物吹乾。</p>	
10.	<p>製作聚苯胺膠帶（圖 4）：</p> <p>(1) 取一段膠帶貼在導電玻璃之聚苯胺上，以手指腹來回壓按，讓聚苯胺黏附於膠帶上。</p> <p>(2) 撕下黏附聚苯胺之膠帶，將聚苯胺面向外固定於載玻片上，以進行後續之導電試驗。</p>	

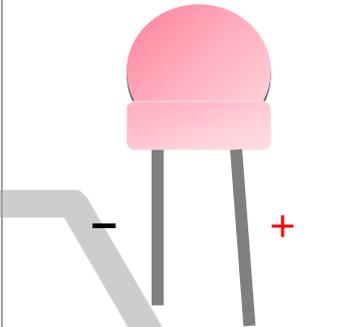
註：勿以指甲壓按，以避免膠帶上黏附的聚苯胺產生裂痕，而影響導電性。



(三) 聚苯胺之導電特性

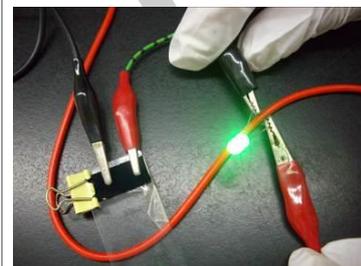
LED燈功能測試：

11. (1) LED 燈較長之接腳為+極，以鱷魚夾線連接至直流電源供應器之正極。LED 燈較短接腳為-極，以另一條接線連接至負極。
(2) 開啟直流電源供應器開關，以約 2 V 電壓測試 LED 燈是否可正常發光。若不發光，更換一個 LED 燈。



LED燈測試導電性：

12. (1) 以雙頭鱷魚夾連接線串聯直流電源供應器、聚苯胺膠帶及 LED 燈。
(2) 開啟直流電源供應器，調整至適當之電壓，觀察 LED 燈發光狀況並記錄電壓數值。



電阻測試：

以二條鱷魚夾線連接附有聚苯胺之膠帶及三用電表，將中央功能排檔轉至「Ω區」的適合範圍，量測電阻值。記錄電表之「電阻量測範圍」及電阻讀值與單位。

13. 註 1：固定鱷魚夾所夾深度與間距（約 1 cm），再測量電阻。

註 2：三用電表之使用：

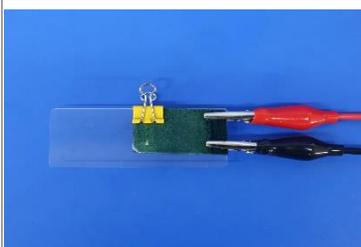
- (1) 電表之黑色接線插於「COM」共用插孔。
(2) 電表之紅色接線插接於右側 Ω 插孔。
(3) 中央功能排檔轉至「Ω區」的最大量測範圍，再依實測值遞減至最佳解析範圍。



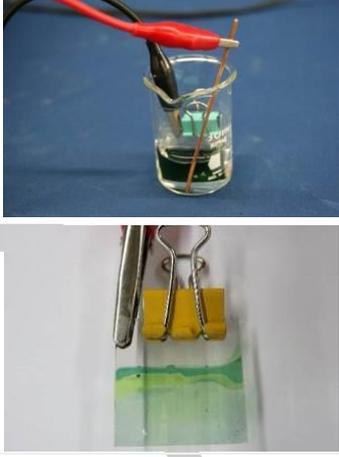
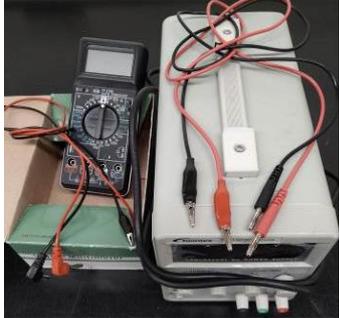
10.69 kΩ



14. 重複上述步驟 12 及 13，進行化學氧化法聚苯胺濾紙之 LED 燈發光測試及電阻量測。



(四) 電致變色試驗

15.	<p>準備電解液： 以 30 mL 燒杯裝取約 5 mL 之 20% NaCl。</p>	
16.	<p>進行電化學還原：</p> <p>(1) 將步驟 10 經膠帶黏脫一部分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 NaCl 溶液中，以載玻片隔開，慢慢調高電壓，以約 0.5~1.0 V 電壓供電，觀察殘餘在導電玻璃上聚苯胺之顏色變化。</p> <p>註：電壓不可超過 1.0 V，以避免副反應發生。</p>	
(五) 實驗結束後處理		
17.	<p>(1) 實驗廢液倒入指定的廢液回收桶中。使用過之導電玻璃棄置於廢玻璃回收箱。</p> <p>(2) 使用去離子水將直流電源供應器、連接線的鱷魚夾沖洗乾淨並擦乾，以避免沾附的藥品造成鱷魚夾生鏽。</p> <p>(3) 器材收拾整齊，歸回原位。</p>	

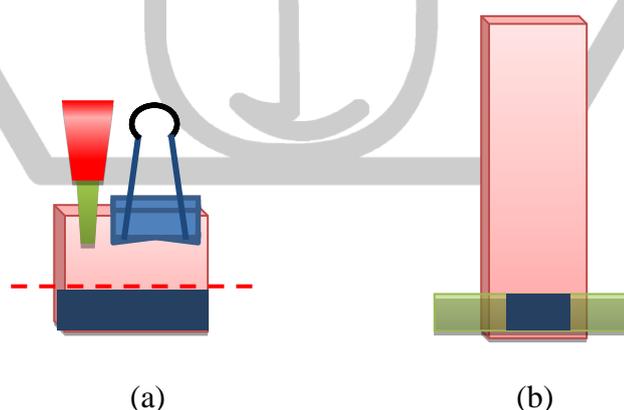


圖 4 (a)導電玻璃與聚苯胺，(b)黏附聚苯胺之膠帶固定於載玻片