

## 導電塑膠聚苯胺

臺大化學系普化教學組

一、目的：學習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的特性。

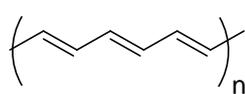
二、實驗技能：學習架設電解槽，操作直流電源供應器及使用三用電表等實驗技能。

三、原理：

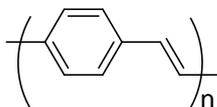
(一) 導電塑膠及導電原理

塑膠 (plastic)，意指一種可塑性高的聚合物 (polymer)，一般而言是生活中所熟知的絕緣材料，如導電的電線電纜是以塑膠裹覆來防範觸電。而導電塑膠，則是一種特別的塑膠，顧名思義就是能夠導電的高分子，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。

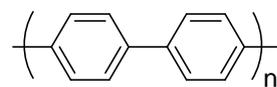
圖 1 列出數種常見能作為導電塑膠的高分子結構式。若歸納這些高分子的特性，會發現其主鏈 (backbone) 都具有一連串共軛雙鍵 (conjugated double bond) 結構，一般也稱為共軛高分子 (conjugated polymer)。



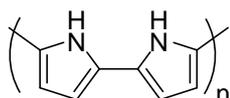
聚乙炔 (PA)  
Polyacetylene



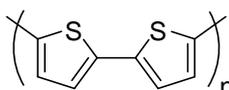
聚苯乙炔 (PPV)  
Polyphenylvinylene



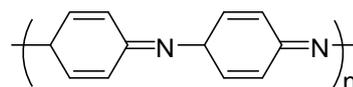
聚對苯 (PPP)  
Poly-*p*-phenylene



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

所謂共軛雙鍵，是指單鍵、雙鍵相互交錯、重覆排列的結構。共軛結構的存在是高分子能以導電的第一要件。由於共軛結構中高分子主鏈上一連串碳原子的 p 軌域有機會平行排列，而得以相互重疊，如圖 2 所示。越多 p 軌域平行排列，使 p 軌域重疊的範圍增大，如此一來，當有自由電子在這條高分子鏈上時，這些重疊的範圍便是自由電子能出現的區域，而如果在高分子的兩端給予電壓，自由電子就能在這些區域順著電動勢 (electromotive force) 移動。

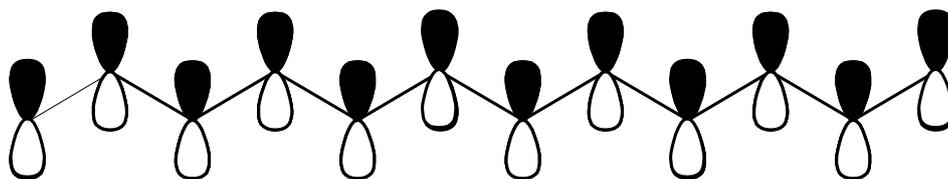


圖 2 平行排列的共軛雙鍵 p 軌域

## (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 3 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。若高分子皆以還原形式單元相接 ( $y = 0$ )，則形成外觀為白色的聚苯胺 (leucoemeraldine, 簡記為 LE)；然而若皆以氧化形式單元相接 ( $x = 0$ )，則形成外觀為紫色的聚對苯亞胺 (pernigraniline, 簡記為 PNB)。若高分子氧化態居於完全還原與完全氧化形式之間 ( $x > 0, y > 0$ )，是為外觀呈綠/藍色的鹼式聚苯胺 (emeraldine base, 簡記為 EB)。

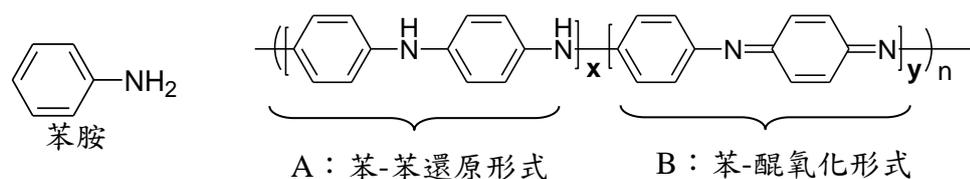


圖 3 苯胺單體及聚苯胺的兩種單元

表 1 不同形式聚苯胺及其性質<sup>(2)</sup>

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 4 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，如圖 5 所示。藉由這些共振結構，氮原子上的自由基能在聚合物主鏈上移動，使其具備導電性。

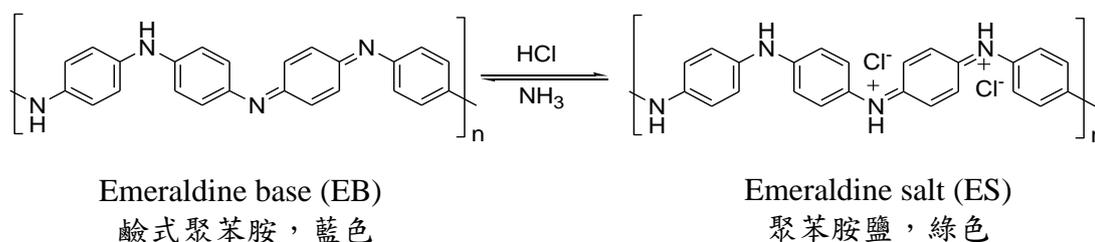


圖 4 鹼式聚苯胺的質子化反應

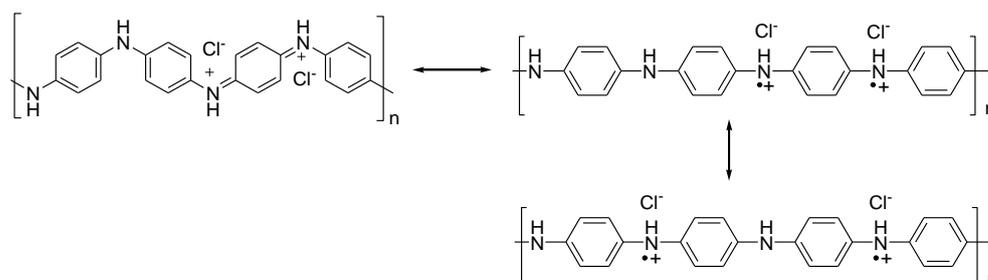


圖 5 聚苯胺自由基陽離子的共振

本實驗分為三部分，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 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 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 6 所示。

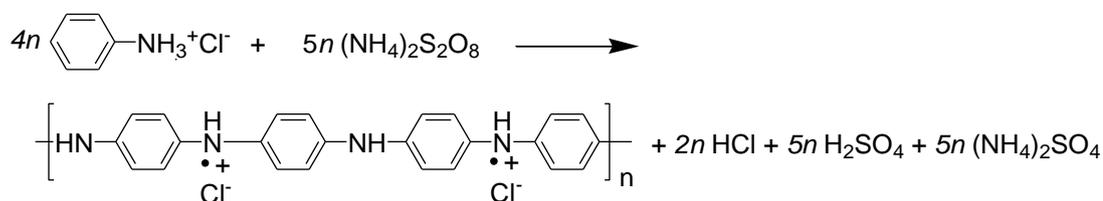


圖 6 以過硫酸銨氧化聚合苯胺鹽之化學反應

#### 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, 1 片)、導電玻璃 (2 cm × 2 cm, 1 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,  $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ )

0.5 M 過硫酸銨溶液 (ammonium persulfate,  $(NH_4)_2S_2O_8$ )

0.5 M 苯胺硫酸溶液 (aniline hemisulfate,  $C_6H_5NH_2 \cdot 1/2H_2SO_4$ )

95% 酒精 (ethanol,  $C_2H_5OH$ )

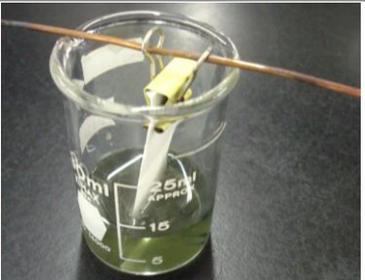
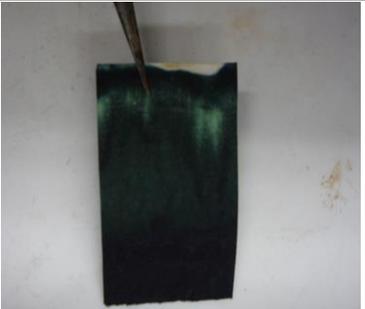
20% 食鹽水溶液 (sodium chloride,  $NaCl$ )

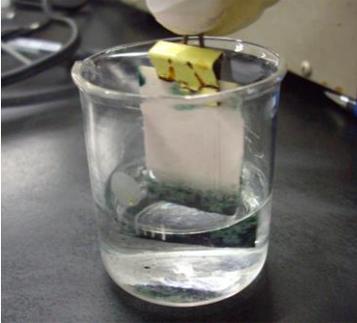
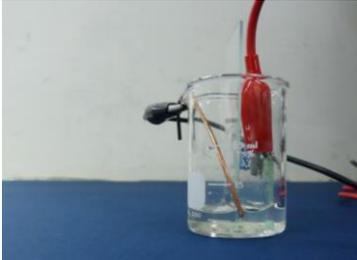
pH 2.5 鹽酸水溶液

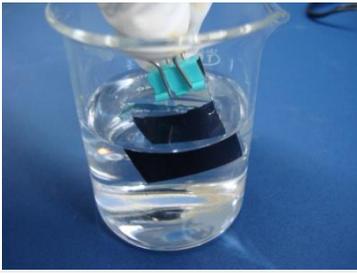
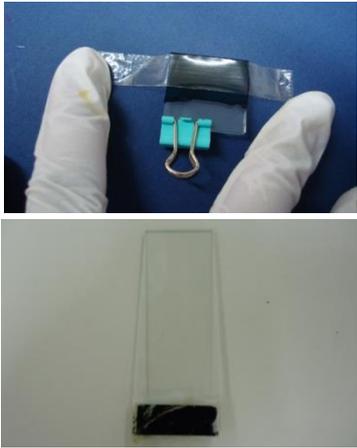
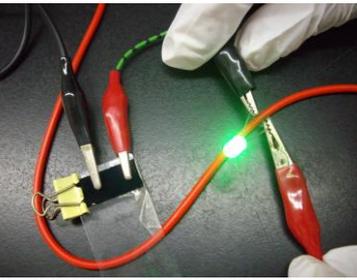
## 六、實驗步驟：

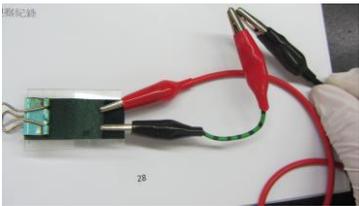
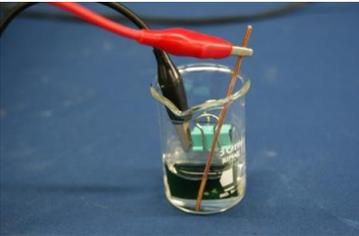
★ 實驗示範影片：<http://www.youtube.com/user/ntuchemistrylab>

★ 本實驗反應物可自皮膚吸入，務必戴上乳膠手套。

步驟	圖例
(一) 化學氧化法製備聚苯胺	
<p>準備試藥：</p> <p>(1) 準備一片濾紙以長尾夾住作為拿取處。</p> <p>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。</p>	
<p>合成綠色聚苯胺鹽 (ES)：</p> <p>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。</p>	
<p>完成聚合反應：</p> <p>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。</p>	

<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>4. 註 1：以 50 mL 燒杯分別裝取約 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>	
<p>(二) 電化學法合成聚苯胺</p>	
<p>清洗導電玻璃：</p> <p>5. 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>	
<p>連接直流電源 (圖 7(a))：</p> <p>6. 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>	
<p>架設裝置：</p> <p>7. 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>	
<p>進行電氧化聚合：</p> <p>8. 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（圖 7 (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><b>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。</b></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>	
<b>（四）電致變色試驗</b>		
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 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>	
<b>（五）實驗結束後處理</b>		
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>	

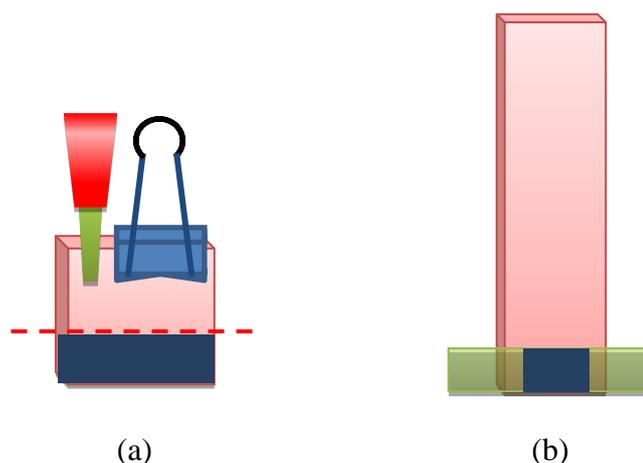


圖 7 (a)導電玻璃與聚苯胺，(b)黏附聚苯胺之膠帶固定於載玻片

### 七、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.

### 八、教學說明與記源

本實驗歷經臺大普化教學組 3~4 年的試作、實作及改進，才完成目前的實驗架構，還有改進空間！藉由實作，一窺新穎材料之發展和應用。

實驗發展初始由林雅凡博士（現任教高雄醫學大學）協助撰寫實驗原理。余瑞琳講師與歷任普化實驗黃靖雅、杜鳳祺、洪笠軒及張鳳書助教等試作改進實驗及製作多媒體教材。鄭淑芬、蔡蘊明及林萬寅教授協助校閱修訂文稿。教育部補助經費拍製實驗示範影片：<http://www.youtube.com/user/ntuchemistrylab>。

姓名 \_\_\_\_\_ 組別 \_\_\_\_\_ 日期 \_\_\_\_\_

## 導電塑膠聚苯胺

## 一、實驗數據與結果

## (一) 聚苯胺導電性測試

聚苯胺 製程	成品外觀	LED 測試		電阻	
		電夾距離/ 深度	燈亮 電壓	電夾距離/ 深度	聚苯胺
化學氧化 聚合					
電化學 聚合					

## (二) 電致變色測試

還原電壓 (V)	反應時間 (min)	導電玻璃 外觀變化	銅線 外觀變化	氯化鈉溶液 顏色變化

二、問題與討論：

1. 化學氧化聚合法合成導電塑膠聚苯胺之實驗，有哪些可以探究之變因？
2. 電化學聚合法合成導電塑膠聚苯胺之實驗，有哪些可以探究之變因？
3. 除了LED燈發光，測試導電塑膠聚苯胺導電性，還有哪些可用之方法？
4. 本實驗所合成之聚苯胺，可以有哪些生活應用？