

中華民國第 64 屆中小學科學展覽會

作品說明書

國中組 生活與應用科學(三)科

033011

冷暖視知-熱致變色材料製備及應用

學校名稱：桃園市立平興國民中學

作者： 國二 王瑞恩 國一 陳圓蓉	指導老師： 蔡忠穎 蕭雅夫
---------------------------------	-----------------------------

關鍵詞：熱致變色材料、防燙傷、變色塗料

摘要

本研究旨在探討熱致變色材料製程及變色特性並自製試合的測量儀器，以發展出防燙產品。本研究成功改良了四氯銅雙二乙基銨鹽 $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$ 製程，並發現四氯銅雙二乙基銨鹽 $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$ 是一種不連續熱致變色材料，在45.0°C時由於幾何構型改變會由亮綠色(低溫)轉為深棕色(高溫)，可應用於各式防燙傷產品如廚房用品、防火門、馬克杯、藝術品...等，但本研究亦發現此化合物極易與水結合影響變色特性，經熱重分析(TGA)判斷需加熱至80°C時才有辦法去除結晶水，因此本研究將此銨鹽除水後製成PVA薄膜、防水塗料以維持其變色的穩定性。同時本研究亦將四氯銅雙二乙基銨鹽中的銨鹽置換成其他種類，利用加熱時其幾何構型改變，以得到不同變色性質之銨鹽。

壹、前言

一、研究動機

燒燙傷一直是生活中隱藏的殺手，平均每年有74,191人門診，有9,033人住院，有741位重大傷病，有425人死亡，因此防燙設備顯得格外重要。在我國小的時候媽媽曾經因為幫家人做飯而被鍋蓋燙傷手，當時我非常難過，因此我思考了可能造成燙傷的原因，並試圖找到解決的方案，我認為目視無法分辨物體的溫度是燒燙傷的主要原因，因此我在國中發明展時發明了防燙鍋蓋，當溫度高於45度時，鍋蓋上的塗料便會發生顏色的轉變，提醒使用者可能會燙傷。在發明展時，評審詢問了我變色原理，當時使用的是市售的變色材料，所以我對變色原理並不是特別了解。因此在本研究中，我決定自製熱致變色材料，並探討其變色原理，以光譜儀分析其變色特性，並製成實用的防燙產品。

二、研究目的

- (一).探討熱致變色材料變色原理。
- (二).自製四氯銅雙二乙基銨鹽，尋找最佳合成條件。
- (三).以光譜儀分析，客觀呈現變色特性。
- (四).衍生出熱致變色相關產品。
- (五).以四氯銅雙二乙基銨鹽變色原理為基礎，開發未知的可逆熱致變色材料。

三、文獻回顧

(一).探討熱致變色材料變色原理

熱致變色材料是指在一定的溫度範圍內，光學性質可隨溫度的變化而變化的材料。根據變色性質，可分類為連續性熱變色和不連續性熱變色，連續性熱變色在溫度升高時化合物的顏色會逐漸改變；不連續性熱變色則否。根據可逆與否，可區分為可逆熱致變色材料與不可逆熱致變色材料兩大類，從可逆熱致變色材料的組成和性質來看，可分為三大類，包括無機材料類、液晶類、有機材料類。無機類可逆熱致變色材料之變色機構均屬於晶型轉變機構、配位體幾何構型變化機構、結晶水“得失”機構等；液晶類可逆熱致變色材料具有旋光性，其長軸會隨溫度產生不同程度的扭轉，因而呈現出不同的顏色；有機可逆熱致變色材料之變色機構則為 pH 值變化機構、電子得失機構。不可逆熱致變色材料變色原理為加熱時發生了不可逆的分解反應或者氧化還原反應，這類反應常發生於氧化態較低的物質和受熱易分解的碳酸鹽、氫氧化物、硝酸鹽、草酸鹽、鹵酸鹽等。

常見有機物的可逆熱變色材料

物質	變色溫度(°C)	顏色變化	變色機制
對氨基苯基汞 雙硫脲鹽	98	澄→藍	質子轉移
對聯甲苯胺單縮 香草醛	100	淡黃→土黃	質子轉移
對聯甲苯胺雙縮 香草醛	120	金→綠	質子轉移
2,3-二苯乙烯基 -5,6-二氰基吡嗪	174.5	黃→紅	晶格收縮

表 1：(資料來源:東海大學普通化學實驗)

常見無機物的可逆熱變色材料

物質	變色溫度 (°C)	顏色變化	變色機制
Ag ₂ HgI ₄	50.7	黃→橙	Ag(I)-Hg(II)電荷轉移
Cu ₂ HgI ₄	66.6	紅→暗紫	Cu(I)-Hg(II)電荷轉移
Tl ₂ HgI ₄	116.5	橙→紅	晶體結構改變
ZnO	425	白→黃	受熱失氧產生晶格缺陷
[(CH ₃) ₂ CHNH ₂] ₂ CuCl ₃	52	棕→橙	幾何構型改變
[(CH ₃ CH ₂) ₂ NH ₂] ₂ CuCl ₄	45	綠→棕	幾何構型改變

表 2：(資料來源:東海大學普通化學實驗)

(二).四氯銅雙二乙基銨鹽

本研究選擇四氯銅雙二乙基銨鹽 [(CH₃CH₂)₂NH₂]₂CuCl₄作為本次自製熱致變色材料，因其變色特性符合防止燙傷之需求，且文獻較豐富。四氯銅雙二乙基銨鹽 [(CH₃CH₂)₂NH₂]₂CuCl₄結構由四個氯離子圍繞一個銅離子形成一個平面化合物，在室溫下為黃綠色，當溫度上升至約為 45 度時，會轉變為黃褐色。熱致變色的發生，是由於中心金屬四周的配位幾何形狀改變所造成，而銨陽離子位於外圍;當溫度升高時因銨陽離子振動，使 N-HCl 的氫鍵發生變化，這作用力使原來共平面的原子構形扭曲成四面體構形，晶體由黃綠色轉為黃褐色。

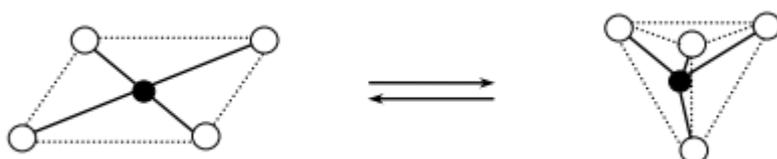


圖 1：四氯銅雙二乙基銨鹽變色原理

若是在含有水分的環境之下持續升溫則會產生 CuCl_3^- (紅色)、 CuCl_4^{2-} (黃色)帶色離子，使得顏色顯使深褐色。

(三).製備四氯銅雙二乙基銨鹽

文獻來源	四氯銅雙二乙基銨鹽製備方式	四氯銅雙二乙基銨鹽研究成果	對本研究之意義
台灣大學普化實驗	<ol style="list-style-type: none"> 1.將氯化二乙基銨 0.22g 與無水氯化銅 0.13g 溶於 1ml 異丙醇中攪拌至完全溶解 2.冰水浴中持續攪拌長晶 3.離心分離上層有機液 4.加入 1ml 冰冷乙醚清洗產物並冰浴 5.重複數次後取部分結晶以冷風乾燥 		<ol style="list-style-type: none"> 1. 乙醚可用於清洗四氯銅雙二乙基銨鹽 2. 可用離心機分離晶體與溶劑
東海大學普化實驗	<ol style="list-style-type: none"> 1. 將 0.7g 氯化銅溶於 2ml 無水酒精 2. 將 1.1g 氯化二乙基銨溶於 6ml 異丙醇 3. 將氯化銅溶液滴入氯化二乙基銨溶液 4. 加熱蒸發多餘溶劑 5. 冰水浴誘發結晶生成 6. 以布氏漏斗抽器過濾 	<ol style="list-style-type: none"> 1.四氯銅雙二乙基銨鹽於 45°C 由亮綠色轉為深棕色 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 將氯化銅與氯化二乙基銨分開製成溶劑再混合，能使藥品接觸較均勻 2. 可用布式漏斗抽氣過濾初步分離晶體與溶劑
101 年全國高職學生實務專題製作競賽暨成果展報告書 To help the world cool down 一 變色玻璃	同東海大學普化實驗	<ol style="list-style-type: none"> 1. 四氯銅雙二乙基銨鹽於 28-30°C 由亮綠色轉為深綠色 	<ol style="list-style-type: none"> 1.變色溫度可能有殘餘水分的狀況之下有下降的現象

表 3：製備四氯銅雙二乙基銨鹽方法比較

貳、研究設備與器材

一、實驗藥品

藥品	英文	來源
氯化二乙基銨	Diethylammonium chloride	中原化工原料行
氯化銅	Cupric chloride	學校
異丙醇	isopropanol	中原化工原料行
酒精	ethanol	學校
正己烷	n-Hexane	清華大學化學系
五氧化二磷	phosphorus pentoxide	中原化工原料行
正丙胺	Propylamine	清華大學化學系
正丁胺	n-Butylamine	清華大學化學系
異戊胺	isopentylamine	清華大學化學系
二丁胺	Di-n-butylamine	清華大學化學系
聚乙烯醇	Polyvinyl alcohol(PVA)	中原化工原料行
硫酸	Sulphuric acid	清華大學化學系
氯化鈉	Sodium Chloride	學校

表 4：實驗藥品

二、實驗器材

器材	英文	來源
燒杯	low form Griffin beaker	學校
玻棒	Borosilicate glass	學校
滴管	Drop	學校
布氏漏斗	Büchner funnel	學校
試管	Tube	學校
光譜儀	Spectroscope	學校
等壓漏斗	Dropping Funnel, Separatory	清華大學化學系
恆溫水槽	Thermostatic water bath	學校
通風櫥	chemical hood	學校
陶瓷加熱攪拌儀	Ceramic Hot Plate Stirrer	學校
舒倫克線	Schlenk line, vacuum gas manifold	清華大學化學系

表 5：實驗器材

三、自製光譜儀

視覺是一種相當主觀的感受，我們不能憑自己的主觀感覺去量化並分析變色的結果，因此我們決定採用光譜分析，本研究受限於學校內沒有適合的光學研究設備，因此使用台灣大學江宏仁教授研發的光譜儀套件，自行開發為適合本研究的光譜儀設備。

此光譜儀套件原來的設計是，讓光線穿透樣品，光線透過繞射進行不同波長的光線分離，進一步分析各種波長的含量。

本研究的樣品屬於不透光性，也無法用溶劑或水來進行稀釋，因為這將影響到樣品變色的特性，所以我們改用反射式的方式來測定我們的樣品。

為此，本研究以 3D 建模建立一個，以反射為基礎的樣品槽，經過測試，發現成效非常的良好。

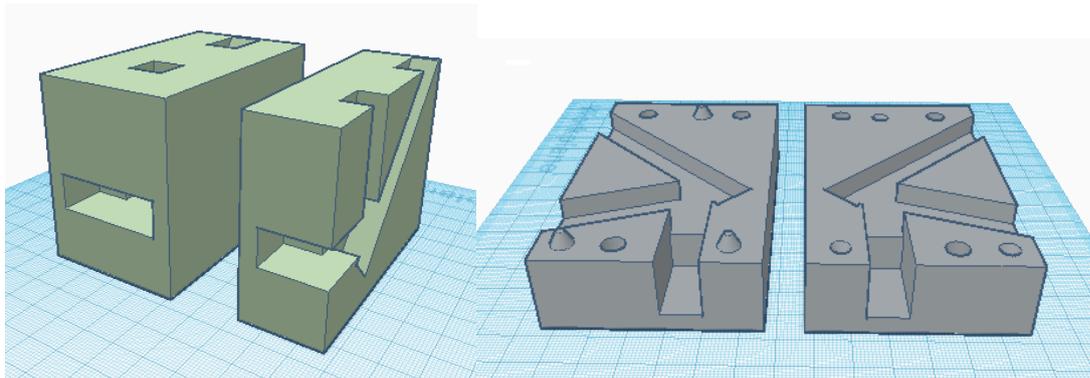


圖 2：反射為基礎的樣品槽 3D 建模

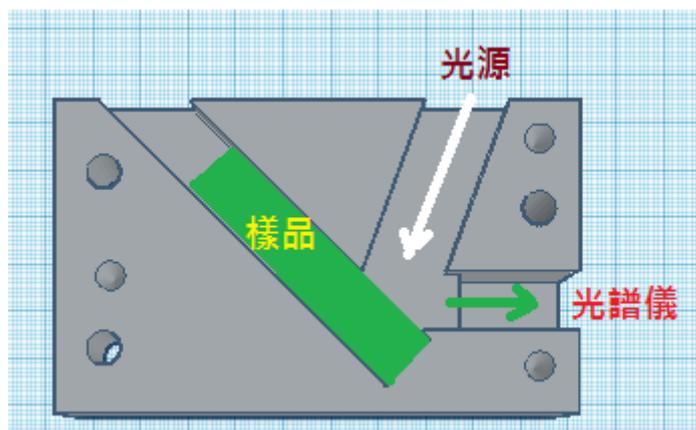


圖 3：反射為基礎的樣品槽工作原理

同時本研究為避免在測量時有水氣的入侵使得樣本分解為 CuCl_3 (紅色)、 CuCl_4^{2-} (黃色)影響實驗結果，而設計了一個比色槽蓋，預留一個小孔給熱敏電阻線路通過，再以氣密膠封口。

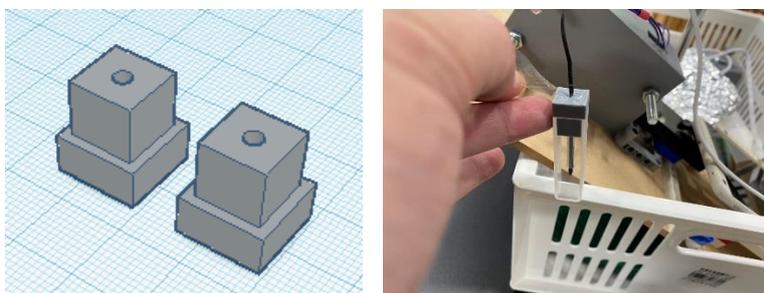


圖 4：光譜儀比色槽與套件

四、自製熱敏電阻溫度計

在測量溫度的部分，傳統的溫度計有一個問題，就是它的質量相當大，而我們的樣品非常的小，在熱平衡的過程當中會造成我們樣品熱量的損失。於是我們另外製作了一個電子式的溫度計，它是運用熱敏電阻在溫度變化的情況下改變電阻值，讓我們可以

在量測溫度的過程中，盡可能的減少樣品的熱量損失，而且它的本體很小，反應非常靈敏，可以跟樣品的溫度進行同步的變化。

我們用一個 100k 的固定電阻來跟熱敏電阻進行匹配串連，熱敏電阻的電阻值會隨著溫度進行對應的變化。

運用分壓定律，經由 arduino 進行數位讀取(ADC 值)，來進行線性回歸，希望獲得 ADC 值與溫度的關係方程式。

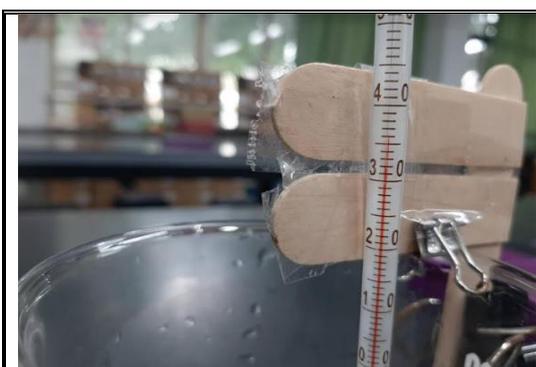


圖 5：樣品測量前溫度



圖 6：樣品測量後溫度



圖 7：電子溫度計顯示

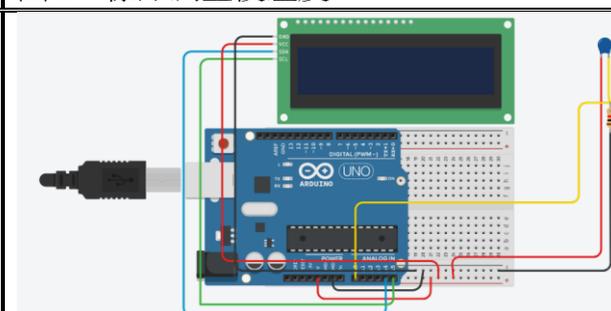


圖 8：arduino 電路圖。

五、自製循環乾燥箱

為了妥善保存我們的樣本，我們使用氣密乾燥箱來存放，在乾燥箱中我們希望能夠盡量降低水氣，並且處於完全密封的狀態，避免外界水氣入侵。

為了降低空氣中的水氣我們使用 P_2O_5 來進行脫水，同時我們設計了一套氣流循環裝置，能夠盡可能的使乾燥箱裡面的空氣先通過 P_2O_5 脫水。

在考量到樣本可能殘存有有機溶劑，使用電器有一定的危險性，因此本研究開發了一套磁動力循環扇，可以在乾燥箱外使用馬達帶動箱內的風扇轉動達到氣流循環的效果。

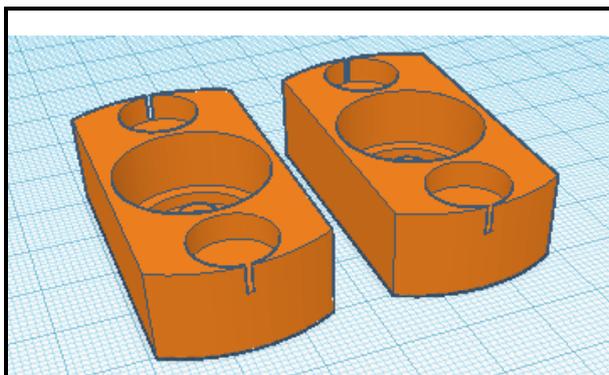


圖 9：3D 建模



圖 10：結構示意圖

參、研究過程與方法

一、製備四氯銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$)

1. 取適量二乙胺溶於正己烷中。
2. 以濃硫酸滴入食鹽中蒐集氯化氫氣體。
3. 將氯化氫氣體通入二乙胺之正己烷溶液中。
4. 蒐集氯化二乙基銨沉澱以布氏漏斗抽氣過濾。
5. 將氯化二乙基銨置入舒倫克線中真空除水。
6. 取適量二水合氯化銅加熱去除結晶水。
7. 秤取 0.13g 氯化銅溶於 1ml 異丙醇中。
8. 秤取 0.22g 氯化二乙基銨加入氯化銅溶液中。
9. 將溶液放入冰水浴中攪拌，觀察其顏色變化，待其顏色由深棕色轉為亮綠色時方停止攪拌。
10. 加入適量冰冷乙醚，用玻棒將固體沈澱打散以清洗，並用滴管去除上清液，重複此步驟數次至清洗乾淨。
11. 將含水與有機溶劑之四氯銅雙二乙基銨鹽加熱至呈現深棕色且重量不在改變時，冰水浴使其重新結晶，並去除上清液，重複數次以純化晶體。
12. 使用舒倫克線將四氯銅雙二乙基銨鹽真空除水(約 2 天)。
13. 將無結晶水之四氯銅雙二乙基銨鹽以循環乾燥箱保存。

二、測量四氯銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$) 在對應溫度變化下之各波段光強度。

1. 將室溫(黃綠色)四氯銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$) 放入光譜儀測量其各波段之光強度。
2. 將四氯銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$) 放入恆溫水槽加熱至其顏色由黃綠色轉為棕色。
3. 將四氯銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$) 取出，放入光譜儀中，測量不同溫度下各波段之光強度。
4. 等待四氯銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$) 溫度降低並變回黃綠色，同時持續測量其各波段光強度及溫度。

三、以不同有機胺製備熱致變色材料

重複步驟一製備四氯銅雙二乙基銨鹽之方法，並將二乙胺置換為正丙胺、正丁胺、異戊胺、二丁胺，蒐集銨鹽後測試其變色特性。

四、熱重分析(Thermogravimetric analysis)分析檢測四氯銅雙二乙基銨鹽

TGA 為使樣品處於一定的溫度程序控制下(升/降/恆溫)，觀察樣品質量隨溫度或時間的變化過程，獲取失重比例、失重溫度、以及分解殘留量等相關資訊，適合用來做脫溶劑(尤其是脫水)的狀態分析。本研究藉由 TGA 分析四氯銅雙二乙基銨鹽之含水狀況，以調整四氯銅雙二乙基銨鹽製備流程及應用。

五、開發四氯銅雙二乙基銨鹽之變色產品

1. 使用市售調和漆溶解四氯銅雙二乙基銨鹽晶體並測試變色特性。
2. 使用市售水性水泥漆溶解四氯銅雙二乙基銨鹽晶體並測試變色特性。
3. 使用市售水性壓克力漆溶解四氯銅雙二乙基銨鹽晶體並測試變色特性。
4. 使用市售 PVA 膠水溶解四氯銅雙二乙基銨鹽晶體並測試變色特性。

5.使用 PVA 晶體與異丙醇 1：3 溶液溶解四氯銅雙二乙基銨鹽晶體並測試變色特性。

肆、實驗結果

一、製備四氯銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$)

步驟 1、取適量二乙胺溶於正己烷中。

步驟 2、以濃硫酸滴入食鹽中蒐集氯化氫氣體。

步驟 3、將氯化氫氣體通入二乙胺之正己烷溶液中。

步驟 4、蒐集氯化二乙基銨沉澱以布氏漏斗抽氣過濾。

步驟 5、將氯化二乙基銨置入舒倫克線中真空除水。



圖 11：步驟 1~3



圖 12：步驟 1~3



圖 13：步驟 4



圖 14：步驟 5

步驟 6、取適量二水合氯化銅加熱去除結晶水。

步驟 7、秤取 0.13g 氯化銅溶於 1ml 異丙醇中。

步驟 8、氯化銅溶液加入氯化二乙基銨。



圖 15：步驟 6



圖 16：步驟 7



圖 17：步驟 8

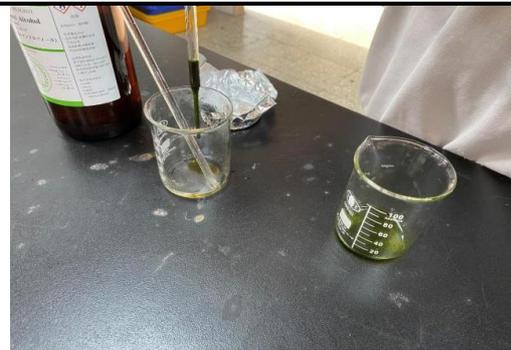


圖 18：步驟 8

步驟 9、將溶液放入冰水浴中攪拌，觀察其顏色變化，待其顏色由深棕色轉為亮綠色時方停止攪拌。



圖 19：步驟 9

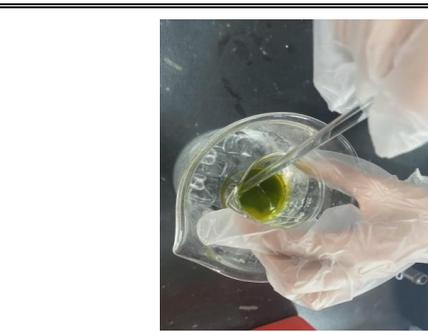


圖 20：步驟 9



圖 21：步驟 9



圖 22：步驟 9

步驟 10、加入適量冰冷乙醚，用玻棒將固體沈澱打散以清洗，並用滴管去除上清液，重複此步驟數次至清洗乾淨。



圖 23：步驟 10



圖 24：步驟 10

步驟 11、將含水與有機溶劑之四氯銅雙二乙基銨鹽加熱至呈現深棕色且重量不在改變時，冰水浴使其重新結晶，並去除上清液，重複數次以純化晶體。



圖 25：步驟 11



圖 26：步驟 11



圖 27：步驟 11



圖 28：步驟 11

步驟 12、使用舒倫克線將四氯銅雙二乙基銨鹽真空除水(約 2 天)



圖 29：步驟 12

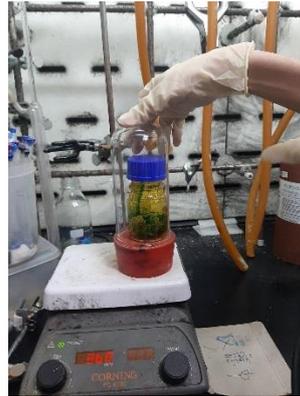


圖 30：步驟 12

步驟 13、將無結晶水之四氯銅雙二乙基銨鹽以循環乾燥箱保存。



圖 31：步驟 13

二、四氯銅雙二乙基銨鹽($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$) 各波段光強度測定

1、光譜儀構造

本研究使用自然光 led 燈泡為光源，入射比色槽後經樣品反射，由光譜儀產生繞射，將各波段光線分離，最後由手機拍攝記錄各波段的光線強度，構造如下圖。



圖 32：光譜儀構造

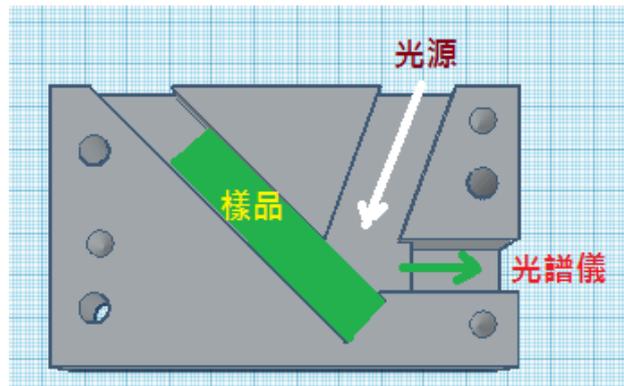


圖 33：光譜儀原理

2、使用汞燈照射光譜儀並拍下繞射分離後的光譜，如下圖

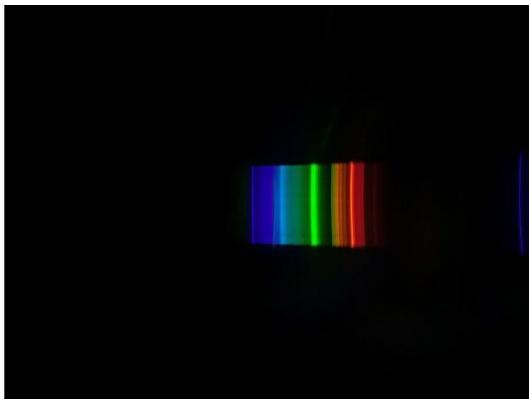


圖 34：汞燈明線光譜

使用繪圖軟體將照片以像素點分析，並以汞燈明線光譜特徵值定位照片中各位置代表的波長，汞燈光譜「藍色區域」及「紅色區域」兩極大峰值波長為固定(一為435.8nm，一為610.8nm)，下圖為利用此特徵值將位置轉換為波長之公式。

下圖為轉換完成之光強度波長關係圖。

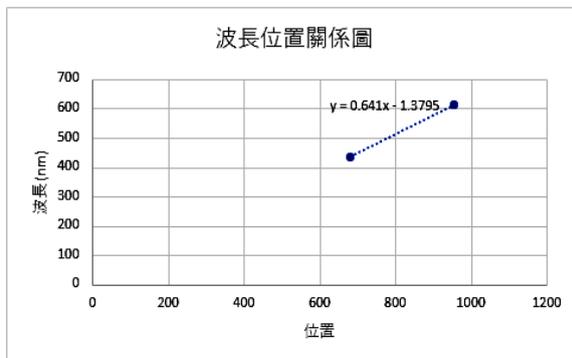


圖 35：波長位置轉換公式

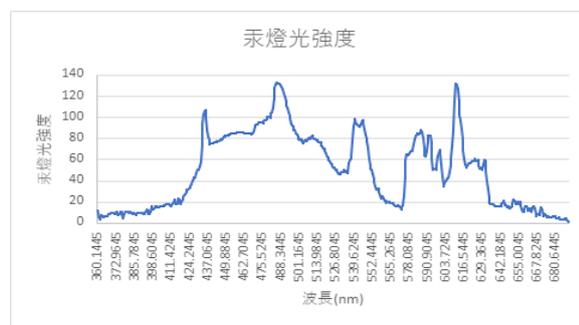


圖 36：汞燈明線光譜

3、使用自然光 led 燈泡照射樣本，將樣本反射出的各波段光線以光譜儀紀錄，並拍成照片。

此結果尚未去除結晶水樣本之光譜，除水後樣本光譜已測量完成，將在後續實驗紀錄及展板中補上。

下圖為 28.5°C 之光譜

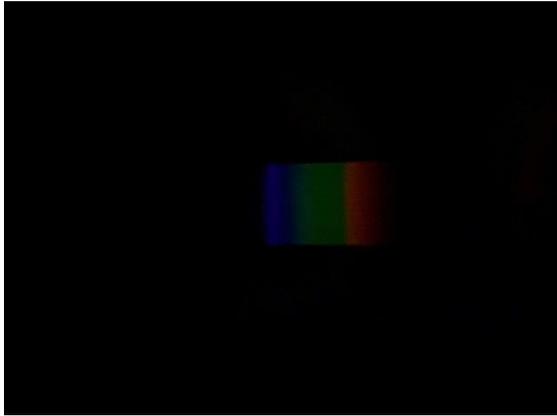
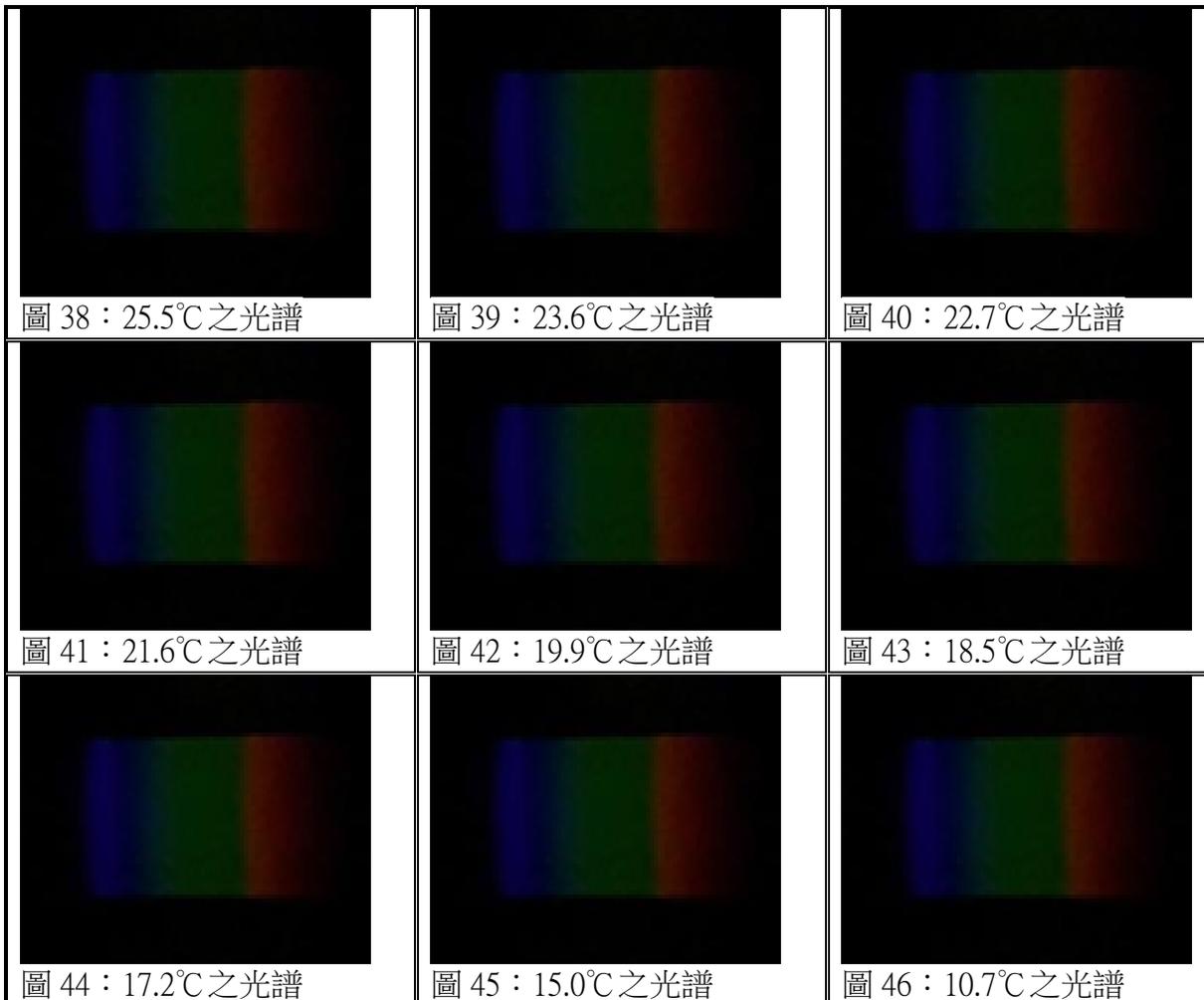


圖 37：28.5°C 之光譜

下圖為各溫度之光譜



4、 使用繪圖軟體將照片以像素點分析，並標定各波段之相對強度。

本研究將四氫銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$) 之光譜

以繪圖軟體開啟，並以灰階分析其各位置像素點之多寡，像素點愈多則代表該位置光強度愈強。(此結果尚未去除結晶水樣本之光譜，除水後樣本光譜已測量完成，將在後續實驗紀錄及展板中補上。)

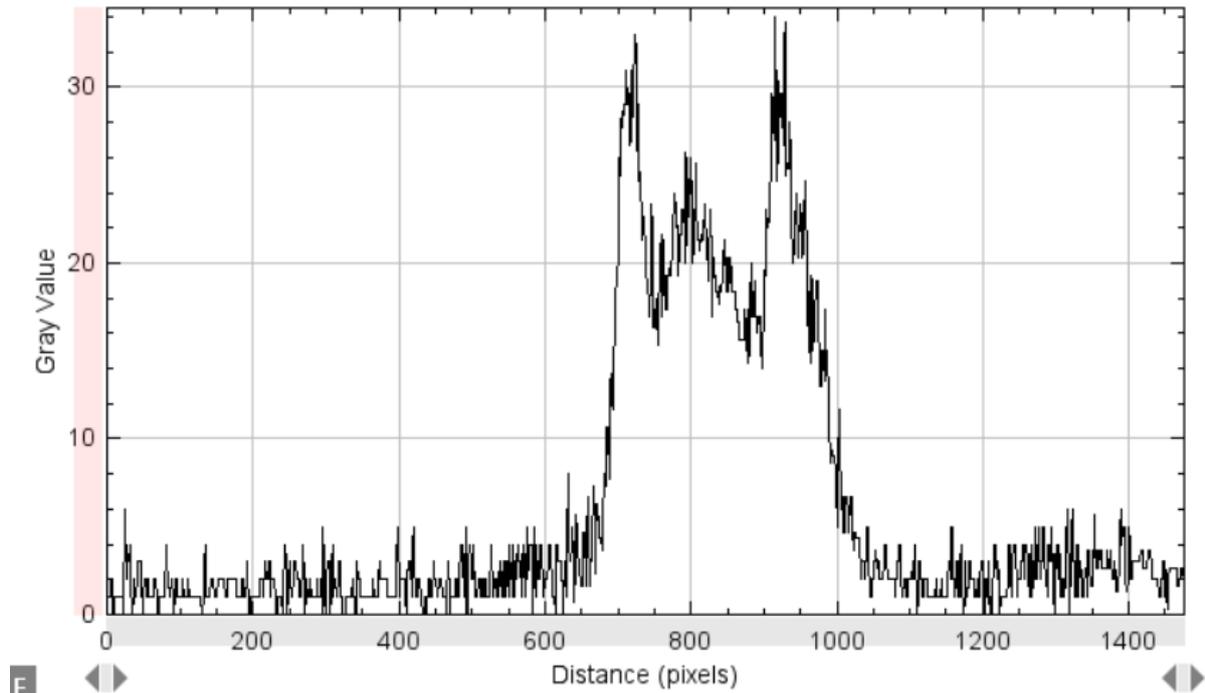


圖 47：光強度與波長關係圖

接著再以上步驟以汞燈校正之結果，將位置與波長置換製成光強度與波長關係圖。

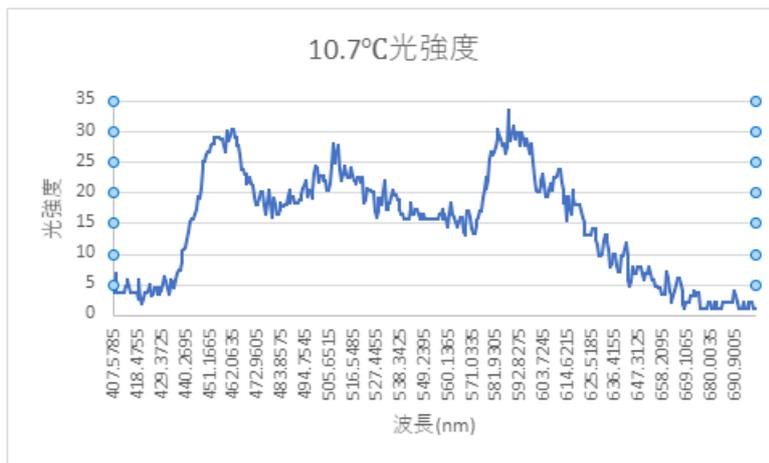


圖 48：光強度與波長關係圖

三、四氫銅雙二乙基銨鹽($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$) 之溫度測定

本研究使用自製熱敏電阻溫度計來測量比色槽中樣本溫度，裝置如下圖，利用三用電表直接讀取熱敏電阻數值，再將電阻值轉換成溫度。

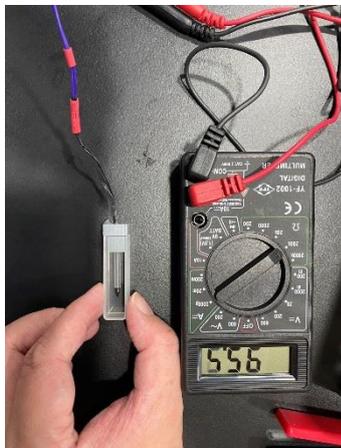


圖 49：自製溫度計裝置圖

本研究利用傳統溫度計與熱敏電阻值進行回歸，根據 Steinhart - Hart equation

$$\frac{1}{T} = a + b \ln(R) + c (\ln(R))^3$$

溫度會與電阻值呈現相依關係，本研究使用二次方程式模擬此方程式在預測溫度區間內的圖形， R^2 值高達 0.9999，屬高度相關，關係圖呈現如下。原始電阻數值呈現於附錄。

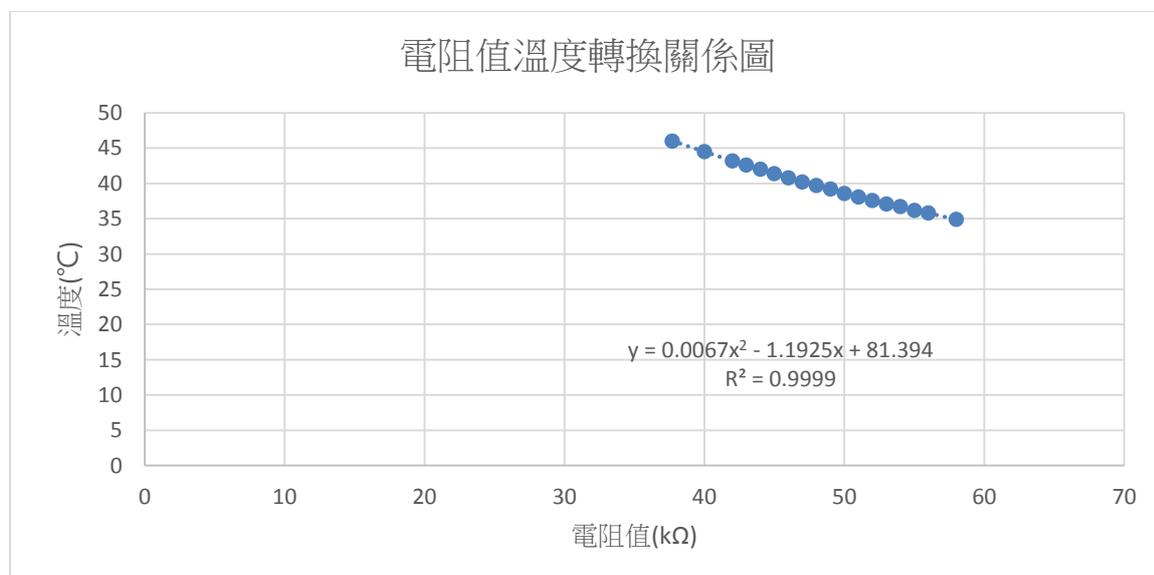


圖 50：電阻值溫度轉換關係圖

四、四氫銅雙二乙基銨鹽($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$) 顏色與溫度之關係

本研究後續進行了樣本的純化，儀器的改良，新的數據尚未處理完成，故以目視樣品顏色及溫度計數值呈現最新結果，根據最新的樣本測量結果四氫銅雙二乙基銨鹽會於 45°C 由綠色轉為褐色，詳細數據將於實驗紀錄及展板中補上。



圖 51：44.1°C 時樣本呈現綠色

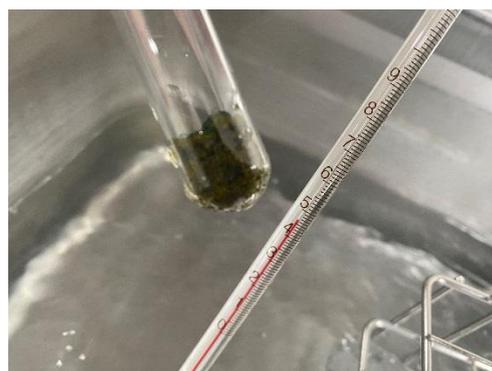


圖 52：45.0°C 時樣本開始轉變為褐色

以下為上階段含結晶水樣本測量結果本，四氫銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$) 之初始溫度為 10.7°C，目視顏色為亮綠色。

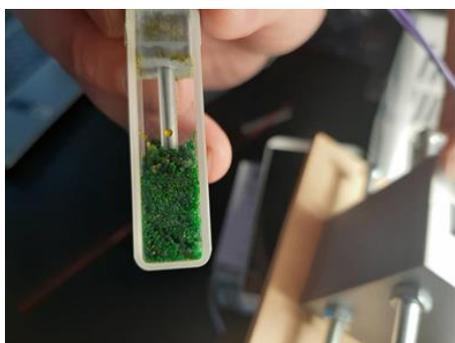


圖 53：10.7°C 目視樣本為黃綠色
光譜分析如下圖。

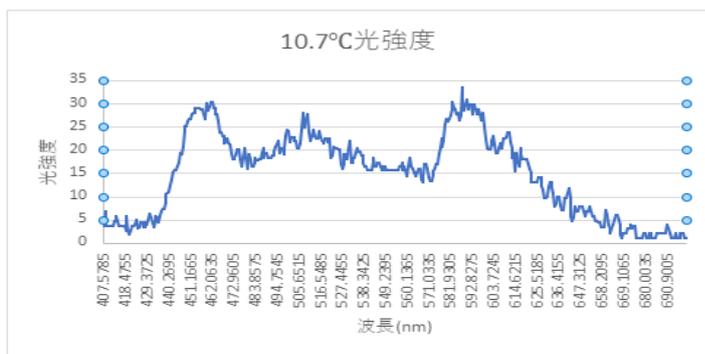


圖 54：10.7°C 光強度

接著將樣本加熱至顏色轉變為棕色，測定溫度為 28.5°C，

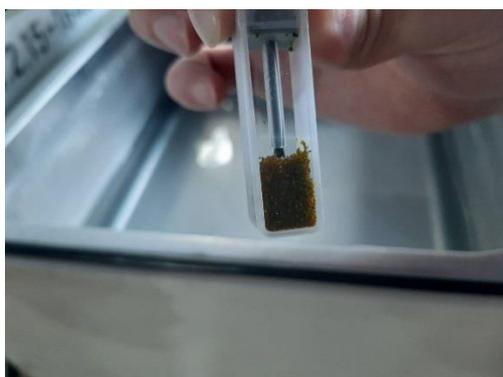


圖 55：28.5°C 樣本目視為褐色

光譜分析如下圖。

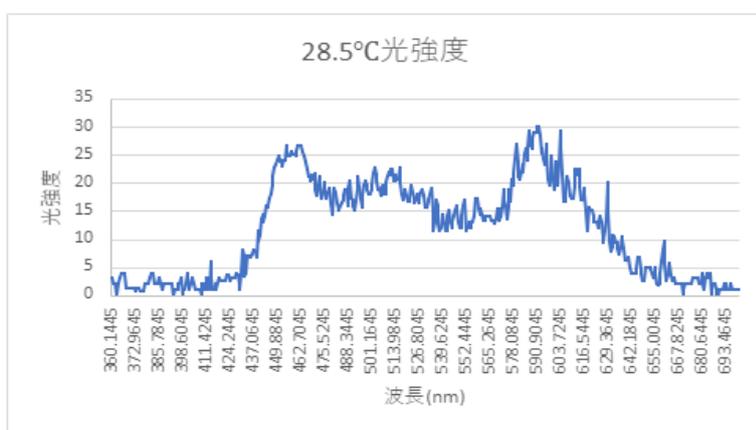


圖 56：28.5°C 光強度

我們可以發現在 28.5 度的光譜中，綠色的波段(526.8nm 至 552.4nm 左右)光強度出現下降的狀況，紅色波段強度些微上升，顏色由亮綠色轉為深棕色。接著將四氯銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$) 至於室溫中降溫觀察其顏色轉變，光譜分析如下圖。

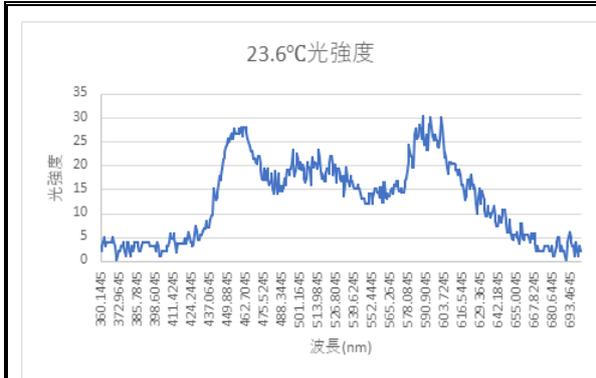


圖 57：23.6°C 光強度

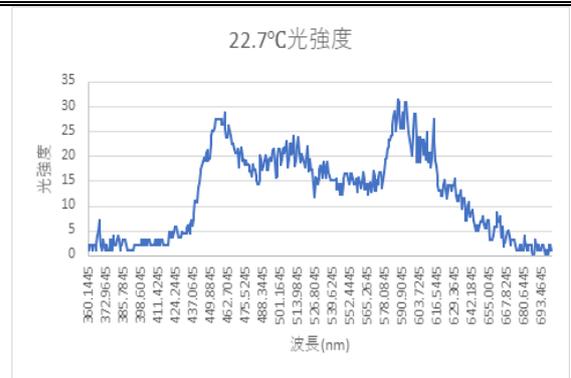


圖 58：22.7°C 光強度

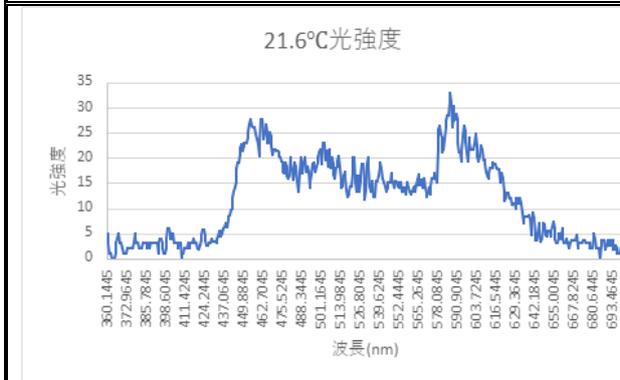


圖 59：21.6°C 光強度

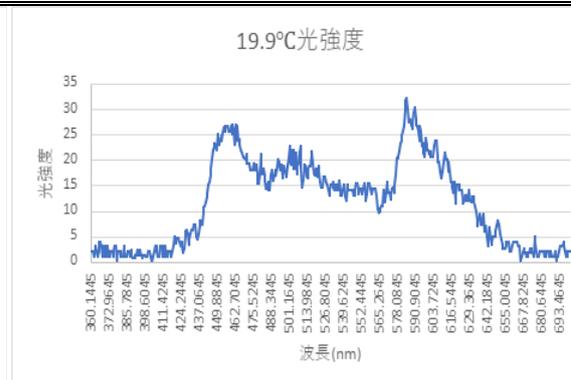


圖 60：19.9°C 光強度

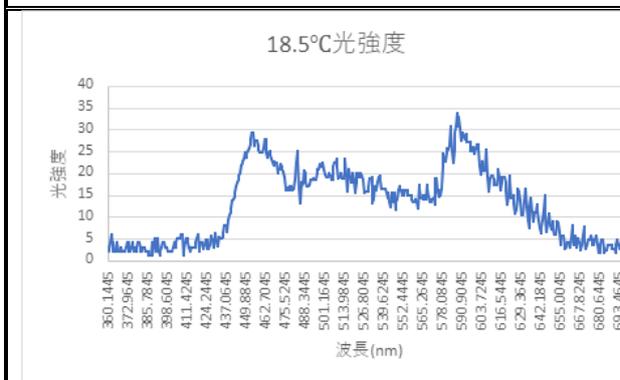


圖 61：18.5°C 光強度

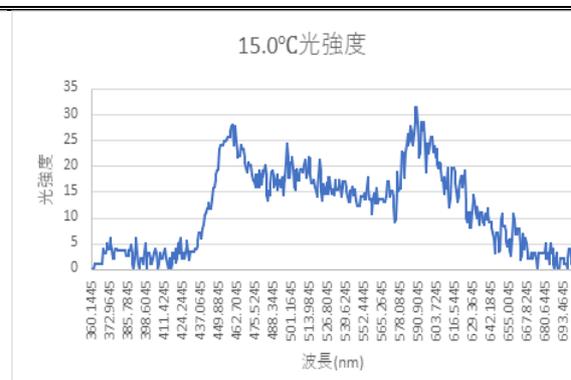


圖 62：15.0°C 光強度

我們可以發現溫度下降後光譜分布又變回與初始狀態相似的狀況，綠色波段光強度回升，且保持穩定，代表四氯銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$) 之變色狀況為不連續性變色。

五、熱重分析(Thermogravimetric analysis)分析檢測四氯銅雙二乙基銨鹽

為了解四氯銅雙二乙基銨鹽在實驗初期測得變色溫度為 $28.5^\circ C$ 與文獻中 $45^\circ C$ 不相符，是否與晶體含有水分相關，本研究將實驗初期未經過真空除水的樣本送往清華大學貴重儀器實驗室中做 TGA 檢驗，實驗結果呈現如下圖，可以發現在 $55.64^\circ C$ 時出現了第一次吸熱的峰值，推測此為外部水；在 $78.59^\circ C$ 時出現了第二次吸熱的峰值，推測此為結晶水。

因此本研究在四氯銅雙二乙基銨鹽生成後加熱至 $60^\circ C$ 使反應完全並除去外部水及雜質，接著冷卻結晶吸除上清液，反覆數次純化晶體，接著利用舒倫克線抽真空去除結晶水，以得到高純度不含結晶水的四氯銅雙二乙基銨鹽晶體。

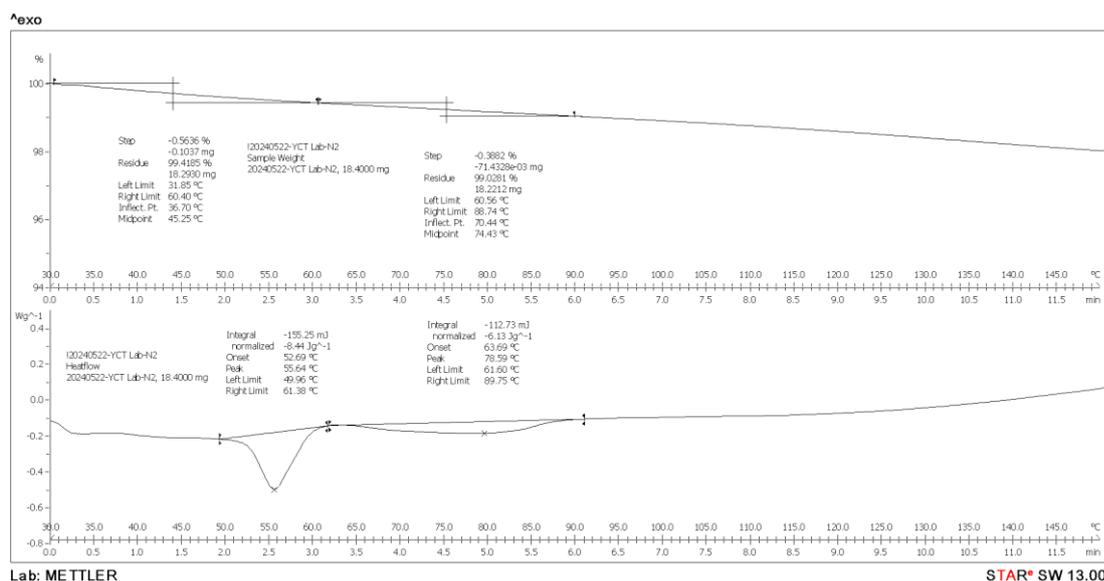


圖 63：熱重分析數據

六、開發四氯銅雙二乙基銨鹽之變色產品

1. 使用市售調合漆溶解四氯銅雙二乙基銨鹽晶體

調合漆屬非極性溶劑，故銨鹽無法溶解，以晶體狀態懸浮在其中，同時亦失去變色能力。



圖64：溶於調合漆中鉍鹽失去變色能力

2.使用市售水性水泥漆溶解四氯銅雙二乙基鉍鹽晶體

水性水泥漆具有極性，故鉍鹽均勻溶於其中，但失去了變色能力。

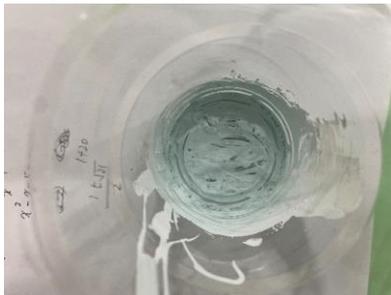


圖65：溶於水泥漆中鉍鹽失去變色能力

3.使用市售水性壓克力(丙烯酸樹脂)漆溶解四氯銅雙二乙基鉍鹽晶體

水性壓克力具有極性，故鉍鹽均勻溶於其中，變色性質良好。



圖 66：低溫樣本



圖 67：高溫樣本

4.使用市售 PVA 膠水溶解四氯銅雙二乙基鉍鹽晶體

市售 PVA 膠水具有極性，故鉍鹽均勻溶於其中，合成初始變色性質良好，但易與水分反應失去變色功能，可能需要高溫除水，使 PVA 產生熱交聯結構。

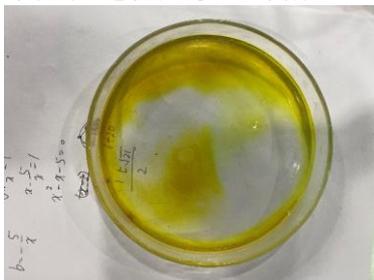


圖68：試溫中存放與水氣結合之樣本

5.使用 PVA 晶體與異丙醇1：3溶液溶解四氯銅雙二乙基銨鹽晶體
PVA 異丙醇溶液具有極性，故銨鹽均勻溶於其中，變色性質良好。

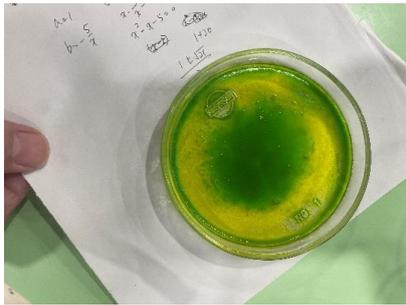


圖 69：低溫樣本

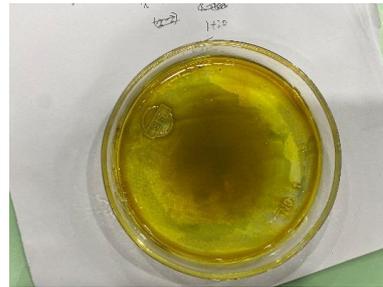


圖 70：高溫樣本

七、以四氯銅雙二乙基銨鹽變色原理為基礎開發未知熱致變色材料

1.正丙胺

本研究以與四氯銅雙二乙基銨鹽相同之方法進行合成，將有機胺置換為正丙胺，成功的合成了符合預期的熱致變色材料，低溫時為黃色，高溫時轉為褐色，結果呈現如下圖



圖 71：晶體生成



圖 73：低溫呈現黃色



圖 75：低溫呈現黃色



圖 72：乙醚清洗



圖 74：高溫呈現褐色



圖 76：高溫呈現褐色

2.正丁胺

正丁胺亦成功的合成了符合預期的熱致變色材料，低溫時為黃色，高溫時轉為褐色，結果呈現如下圖



圖 77：晶體生成



圖 79：低溫呈現黃色



圖 78：抽氣過濾



圖 80：高溫呈現褐色

3. 異戊胺

異戊胺亦成功的合成了符合預期的熱致變色材料，低溫時為黃色，高溫時轉為褐色，結果呈現如下圖



圖 81：晶體生成



圖 83：低溫呈現黃色



圖 82：抽氣過濾



圖 84：高溫呈現褐色

4. 二丁胺

二丁胺亦成功的合成了符合預期的熱致變色材料，低溫時為黃色，高溫時轉為褐色，結果呈現如下圖



圖 85：晶體生成



圖 86：低溫呈現黃色

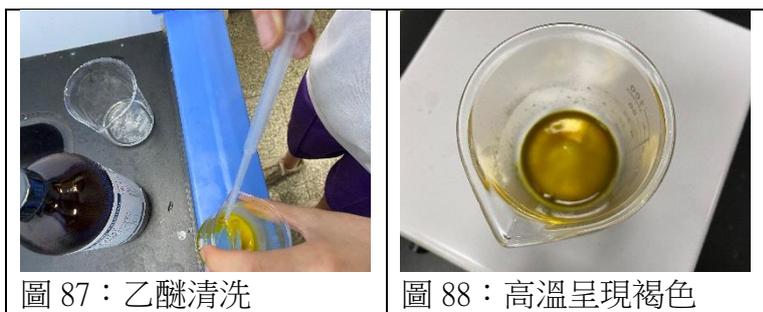


圖 87：乙醚清洗

圖 88：高溫呈現褐色

伍、討論

一、四氯銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$) 製程

本研究最初依照各文獻中的合成方式去製備四氯銅雙二乙基銨鹽之失敗機率偏高，因此對其性質做了進一步的分析，發現此化合物在含水量過多時會無法析出晶體，造成實驗失敗。經過多次假設並實驗驗證試誤後發現，氯化二乙基銨與氯化銅混合的過程，若在室溫的狀態攪拌太久會使化合物與過多水氣結合，因此我們將製備流程調整為將氯化二乙基銨與氯化銅混合後直接放入冰水浴中攪拌，使四氯銅雙二乙基銨鹽一生成立即析出，並以低溫保存。此後製備四氯銅雙二乙基銨鹽皆成功使晶體析出成功率達百分之百，因此本實驗建議合成此化合物時須減少與水氣接觸且盡量保持低溫。

本研究後續對初期合成之樣本做了熱重分析，發現初期樣本中依然含有少量外部水分及結晶水，因此更改流程為晶體析出後以 $60^\circ C$ 水浴反覆加熱結晶純化晶體並除去外部水，接著以舒倫克線抽真空除去結晶水，藉以得到高純度的四氯銅雙二乙基銨鹽。

二、四氯銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$) 之變色性質

本研究發現四氯銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$) 為可逆不連續熱致變色材料變色溫度為 $45^\circ C$ 皆與文獻資料相符，初期研究發現與文獻不相符的 $28.5^\circ C$ 變色溫度，經過實驗後發現為樣本中殘存水分造成 $CuCl_3$ (紅色)、 $CuCl_4^{2-}$ (黃色) 帶色離子產生，而影響變色特性，後續研究亦發現溶於不同溶劑中，根據含水量的不同會影響四氯銅雙二乙基銨鹽之變色溫度。

三、四氯銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$)之實用性

本研究成功的合成四氯銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$)，且將合成成功率提升至百分之百，加上我們在實驗室中以低成本自行合成了昂貴原料氯化二乙基銨，此化合物在國內不易購得，因此我們能以低成本大量生產此化合物。

此化合物懼水，因此要應用在日常生活中尚須防水工程，本研發現水性壓克力漆、PVA 的異丙醇溶液、市售膠水皆能保留其變色特性，但需經過高溫除水(加熱至藍色的銅離子消失)，變色功能才能長久保存，本研究亦建議在樣本乾燥後，再噴上一層防水漆防水效果更佳。

本研究未來將致力於研究其他適用於此化合物之溶劑及防水塗層使其性質穩定，藉以製成可吸附於各種材質之上的塗料。

四、以四氯銅雙二乙基銨鹽為基礎開發未知熱致變色材料

四氯銅雙二乙基銨鹽變色原理為中心金屬四周的配位幾何形狀改變所造成。四氯銅雙二乙基銨鹽周圍的銨陽離子因高溫而振動，使 N-HCl 的氫鍵發生變化，這作用力使的分子構型改變造成變色。

我們根據此原理假設若是將銨陽離子的來源有機胺置換為其他種類有機胺變色特性會發生改變。

經實驗驗證我們的假設是正確的，置換有機胺種類後確實得到了不同變色特性的熱致變色材料針對本研究中的五種晶體來分析，來源為一級胺的樣本較為穩定，在室溫下暴露在空氣中不易與水氣結合，但變色差異較不明顯；來源為二級胺的樣本較不穩定，在室溫下及易與水氣結合，但變色差異較為明顯。

陸、結論

一、綜合討論

本研究發現四氯銅雙二乙基銨鹽 ($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$) 會於 45°C 發生不連續的顏色變化，由綠色(低溫)轉為棕色(高溫)，可作為變色塗料應用於各種存在燙傷風險之產品，但此化合物懼水，因此製備時須避免接觸，產品須做好防水措施，本研究經實驗後發現可行的塗料包含水性壓克力漆、PVA 異丙醇溶液、市售膠水。

本研究建立了高成功率製備高純度四氯銅雙二乙基銨鹽($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$)的標準流程，並自製適合的顏色、溫度測量工具及循環乾燥箱，且找到了具實用價值的塗料，未來將會致力於尋找更多適合的溶劑與防水塗料，並對實用產品進行詳細的性質分析以增加實用產品的泛用性，同時也會嘗試置換不同的有機胺尋找未知的熱致變色材料。

二、總結本研究的重要貢獻

- 1.我們建立了低成本、高成功率製備四氯銅雙二乙基銨鹽的($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$)標準化流程。
- 2.我們設計了精密且適用的光譜儀、溫度測量工具及安全的磁動力循環乾燥箱。
- 3.我們經實驗驗證了水分的存在會影響四氯銅雙二乙基銨鹽的($[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$)的變色特性，並且找到了除去外部水及結晶水需要的溫度。
- 4.我們證實了置換有機胺能夠產生不同變色特性的熱致色材料，對於後續研究有著無限的可能性。
- 5 我們開發出具有實用意義的變色產品。

柒、參考文獻

趙文軒、曾仕君(2012) 組合化學應用在智慧變色材料之研發現況 *工業材料雜誌* 302 期
取自:

<https://www.materialsnet.com.tw/DocView.aspx?id=9920>。

曾軍凱、李貴琪、游輝仁(2012)熱致變色材料製成 PVA 薄膜摻雜 ZnO 對 UV/Vis 光譜性質之探討 *華岡紡織期刊*，19(1)，36-42。

黃健煌(2005)1.香豆素衍生物之合成及其在有機電致發光二極體及熱致變色材料物理性質之探討 2.激發態電荷/質子轉移競爭平衡反應與分子偶極矩的關係(未出版的博士論文)
台北:國立臺灣大學化學研究所。

國立臺灣大學化學系(2008)大學普通化學實驗(12 版) 台北市:國立臺灣大學出版中心。

To help the world cool down — 變色玻璃，新竹市，國立新竹高級工業職業學校，取自：
<https://vtedu.k12ea.gov.tw/uploads/160870254190596hanTMA.pdf>。

註：

圖 1 引用來源：國立臺灣大學化學系(2008)大學普通化學實驗(12 版) 台北市:國立臺灣大學出版中心。

圖 63 引用來源：國立清華大學貴重儀器實驗室。

除上述圖表引自他處，其他照片、圖表均為作者親自製作。

【評語】 033011

此作品屬於材料製程之改善，藉由合成改良技術改善四氯銅雙二乙基銨鹽製程，並藉由其熱致變色之概念轉化成防止燙傷之產品，具有其針對人類活動所衍生之危險問題尋求防治方法，具有其創新性。唯建議須思考市面上已有之商品，例如有機型、無機陶瓷型之熱致變色與此作品之差異性，此外若此變色機制能具備溫度高感度可逆程序，更可容易推向生活應用。而目前溫度變化若能更多溫度範圍的變化行為，更能使得實際應用更具廣泛。

作品簡報

冷暖視知-熱致變色材料製備及應用

壹、前言

摘要

本研究旨在探討熱致變色材料製程及變色特性並自製適合的測量儀器，以發展出防燙產品。

本研究成功改良四氯銅雙二乙基銨鹽 $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2[CuCl_4]$ 製程，有別於之前的研究，可以低成本高成功率的方式合成不帶結晶水之晶體，避免水分使帶色離子產生影響變色特性。同時我們以熱重分析找出最佳的除水方法，並系統化的置換銨陽離子，開發出其他未知的熱致變色材料。

最後我們將熱致變色材料以真空包裝、變色塗料...等方式呈現，產品實用性廣，可用於各種有燙傷風險之設備、藝術品、溫度指標...等。

三、文獻回顧

(一).探討熱致變色材料變色原理

熱致變色材料是指在一定的溫度範圍內，光學性質可隨溫度的變化而變化的材料。根據變色性質，可分類為連續性熱變色和不連續性熱變色，連續性熱變色在溫度升高時化合物的顏色會逐漸改變；不連續性熱變色則否。根據可逆與否，可區分為可逆熱致變色材料與不可逆熱致變色材料兩大類，從可逆熱致變色材料的組成和性質來看，可分為三大類，包括無機材料類、液晶類、有機材料類。無機類可逆熱致變色材料之變色機構均屬於晶型轉變機構、配位體幾何構型變化機構、結晶水“得失”機構等；液晶類可逆熱致變色材料具有旋光性，其長軸會隨溫度產生不同程度的扭轉，因而呈現出不同的顏色；有機可逆熱致變色材料之變色機構則為pH值變化機構、電子得失機構。不可逆熱致變色材料變色原理為加熱時發生了不可逆的分解反應或者氧化還原反應，這類反應常發生於氧化態較低的物質和受熱易分解的碳酸鹽、氣氧化物、硝酸鹽、草酸鹽、鹵酸鹽等。

(二).四氯銅雙二乙基銨鹽

本研究選擇四氯銅雙二乙基銨鹽作為本次自製熱致變色材料，因其變色特性符合防止燙傷之需求，且文獻較豐富。四氯銅雙二乙基銨鹽結構由四個氯離子圍繞一個銅離子形成一個平面化合物，在室溫下為黃綠色，當溫度上升至約為45°C時，會轉變為黃褐色。熱致變色的發生，是由於中心金屬四周的配位幾何形狀改變所造成，而銨陽離子位於外圍；當溫度升高時因銨陽離子振動，使 N-HCl 的氫鍵發生變化，這作用力使原來共平面的原子構形扭曲成四面體構形，晶體由黃綠色轉為黃褐色。

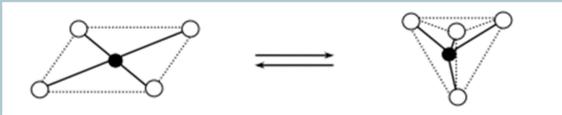


圖1:四氯銅雙二乙基銨鹽變色原理 圖片取自:台灣大學普通化學實驗(12版) 若是在含有水分的環境之下持續升溫則會產生CuCl3-(紅色)、CuCl4(2-)(黃色)帶色離子，使得顏色顯使深褐色。

(三).製備四氯銅雙二乙基銨鹽

文獻來源	四氯銅雙二乙基銨鹽製備方式	四氯銅雙二乙基銨鹽變色特性	對本研究之意義
台灣大學普通化學實驗	1.將氯化二乙基銨與無水氯化銅溶於異丙醇中攪拌至完全溶解 2.冰水浴持續攪拌長晶 3.離心分離上層有機液 4.加入冰冷乙醚清洗產物並冰浴 5.重複數次後取部分結晶以冷風乾燥	室溫下為亮綠色，高溫轉為黃褐色	1.乙醚可用於清洗四氯銅雙二乙基銨鹽 2.可用離心機分離晶溶劑
東海大學普通化學實驗	1.將氯化銅溶於無水酒精 2.將氯化二乙基銨溶於異丙醇 3.將氯化銅溶液滴入氯化二乙基銨溶液 4.加熱蒸發多餘溶劑 5.冰水浴誘發結晶生成以布氏漏斗抽器過濾	四氯銅雙二乙基銨鹽於45°C由亮綠色轉為深棕色	1.將氯化銅與氯化二乙基銨分開製成溶劑再混合，能使藥品接觸較均勻 2.可用布式漏斗抽氣過濾初步分離晶體與溶劑
101年全國高職學生實務專題製作競賽暨成果展報告書 To help the world cool down — 變色玻璃	同東海大學普通化學實驗	四氯銅雙二乙基銨鹽於28-30°C由亮綠色轉為深綠色	變色溫度可能在有殘餘水分的狀況之下有下降的現象

表1:製備四氯銅雙二乙基銨鹽方法比較

一、研究動機

燒燙傷一直是生活中隱藏的殺手，平均每年有74,191人門診，有9,033人住院，有741位重大傷病，有425人死亡，因此防燙設備顯得格外重要。

在國小的時候媽媽曾經因為幫家人做飯而被鍋蓋燙傷手，當時我非常難過，因此我思考了可能造成燙傷的原因，並試圖找到解決的方案，我認為目視無法分辨物體的溫度是燒燙傷的主要原因，因此我在國中發明展時發明了防燙鍋蓋，當溫度高於45°C時，鍋蓋上的塗料便會發生顏色的轉變，提醒使用者可能會燙傷。

在發明展時，評審詢問了我產品的變色原理，當時使用的是市售的變色材料，所以我對變色原理並不了解。

因此在本研究中，我決定自製熱致變色材料，並探討其變色原理，以光譜儀分析其變色特性，並製成實用的防燙產品。

二、研究目的

(一).探討熱致變色材料變色原理。

(二).自製四氯銅雙二乙基銨鹽，尋找最佳合成條件。

(三).以四氯銅雙二乙基銨鹽變色原理為基礎，開發未知的可逆熱致變色材料。

(四).以光譜儀分析，客觀呈現變色特性。

(五).衍生出熱致變色相關產品。

貳、研究設備與器材

一、自製光譜儀

視覺是一種相當主觀的感受，我們不能憑自己的主觀感覺去量化並分析變色的結果，因此我們決定採用光譜分析，本研究受限於學校內沒有適合的光學研究設備，因此使用台灣大學江宏仁教授研發的光譜儀套件，自行開發為適合本研究的光譜儀設備。此光譜儀套件原來的設計是，讓光線穿透樣品，光線透過繞射進行不同波長的光線分離，進一步分析各種波長的含量。

本研究的樣品不具透光性，也無法用溶劑或水來進行稀釋，因為這將影響到樣品變色的特性，所以我們改用反射式的方式來測定我們的樣品。為此，本研究以3D建模建立一個，以反射為基礎的樣品槽，經過測試，發現成效非常的良好。

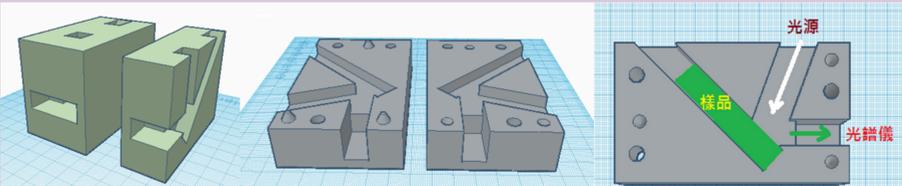


圖2-4:光譜儀3D建模及工作原理

同時本研究為避免在測量時有水氣的入侵使得樣本分解為CuCl3-(紅色)、CuCl4(2-)(黃色)影響實驗結果，而設計了一個比色槽蓋，預留一個小孔給熱敏電阻線路通過，再以氣密膠封口。

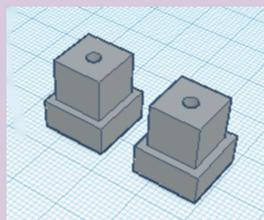


圖4-5:光譜儀比色槽與套件

二、自製熱敏電阻溫度計

在測量溫度的部分，傳統的溫度計有一個問題，就是它的質量相當大，而我們的樣品非常的小，在熱平衡的過程當中會造成我們樣品熱量的損失。於是我們另外製作了一個電子式的溫度計，它是運用熱敏電阻在溫度變化的情況下改變電阻值，讓我們可以在量測溫度的過程中，盡可能的減少樣品的熱量損失，而且它的本體很小，反應非常靈敏，可以跟樣品的溫度進行同步的變化。我們用一個100k的固定電阻來跟熱敏電阻進行匹配串連，熱敏電阻的電阻值會隨著溫度進行對應的變化。運用分壓定律，經由arduino進行數位讀取(ADC值)，來進行線性回歸，以得到ADC值與溫度的關係方程式。



圖6-7:測量前後溫度變化。圖8:電子溫度計顯示。

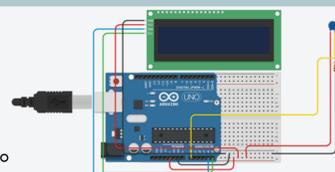


圖9:arduino 電路圖。

三、自製循環乾燥箱

為了妥善保存我們的樣本，我們使用氣密乾燥箱來存放，在乾燥箱中我們希望能夠盡量降低水氣，並且處於完全密封的狀態，避免外界水氣入侵。為了降低空氣中的水氣我們使用五氧化二磷來進行脫水，同時我們設計了一套氣流循環裝置，能夠盡可能的使乾燥箱裡面的空氣先通過五氧化二磷脫水。

在考量到樣本可能殘存有有機溶劑，使用電器有一定的危險性，因此本研究開發了一套磁動力循環扇，可以在乾燥箱外使用馬達帶動箱內的風扇轉動達到氣流循環的效果。

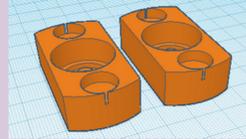


圖10-11:磁動力防潮箱3D建模及結構示意圖

參、研究過程與方法



肆、實驗結果

一、製備四氯銅雙二乙基銨鹽 $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$



步驟1、二乙胺溶於正己烷中。
 步驟2、以濃硫酸滴入食鹽中蒐集氯化氫氣體。
 步驟3、氯化氫氣體通入二乙胺之正己烷溶液中。



步驟4、蒐集氯化二乙基銨沉澱以布氏漏斗抽氣過濾。
 步驟5、將氯化二乙基銨置入舒倫克線中真空除水。



步驟6、取適量二水合氯化銅加熱去除結晶水。
 步驟7、秤取0.13g氯化銅溶於1ml異丙醇中
 步驟8、氯化銅溶液加入0.22g氯化二乙基銨



步驟9、將溶液放入冰水浴中攪拌，觀察其顏色變化，待其顏色由深棕色轉為亮綠色時方停止攪拌。



步驟10、加入冰冷乙醚，用玻棒將固體沈澱打散以清洗，用滴管去除上清液，重複數次至清洗乾淨。



步驟11、將含水與有機溶劑之四氯銅雙二乙基銨鹽加熱至呈現深棕色且重量不再改變時，冰水浴使其重新結晶，並去除上清液，重複數次以純化晶體。



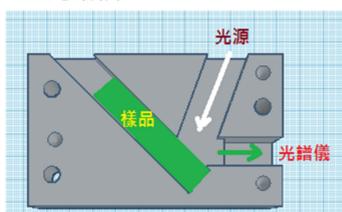
步驟12、使用舒倫克線將四氯銅雙二乙基銨鹽真空除水(約2天)



步驟13、將無結晶水之四氯銅雙二乙基銨鹽以循環乾燥箱保存。

二、四氯銅雙二乙基銨鹽 $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$ 各波段光強度測定

1、光譜儀



光譜儀原理



光譜儀構造

使用自然光led燈泡為光源，入射比色槽後經樣品反射，由光譜儀產生繞射，將各波段光線分離，最後由手機拍攝記錄各波段的光線強度。

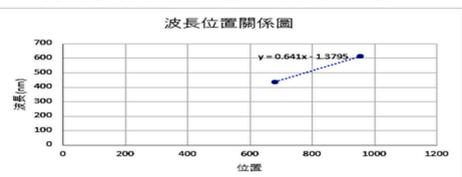
2、使用汞燈照射光譜儀並拍下繞射分離後的光譜



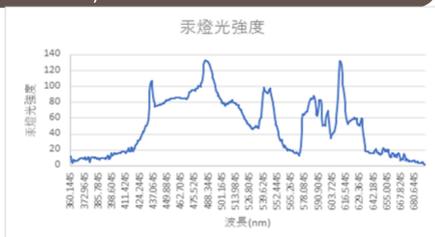
汞燈明線光譜

利用此特徵值將位置轉換為波長

繪圖軟體將照片以像素點分析，以汞燈明線光譜特徵值定位照片中各位置代表的波長。汞燈光譜「藍色區域」及「紅色區域」兩極大峰值波長為固定(一為435.8nm，一為610.8nm)。

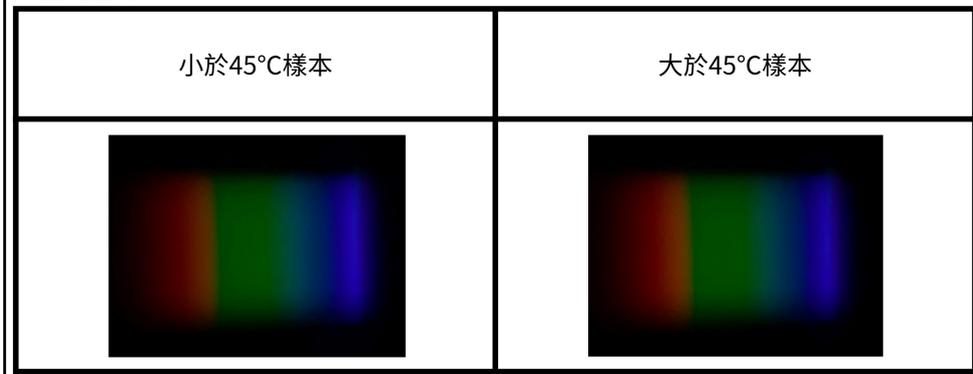


波長轉換公式



汞燈明線光譜

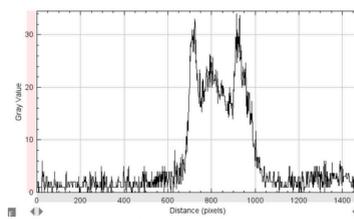
3、使用自然光led燈泡照射樣本，將樣本反射出的各波段光線以光譜儀紀錄，並拍成照片



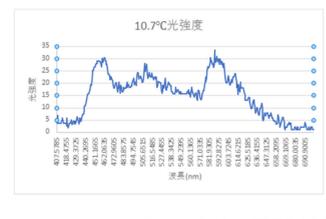
4、使用繪圖軟體將照片以像素點分析，並標定各波段之相對強度。

以灰階分析其各位置像素點之多寡，像素點愈多則代表該位置光強度愈強。

接著再以上步驟以汞燈校正之結果，將位置與波長置換製成光強度與波長關係圖。



光強度與波長關係圖



光強度與波長關係圖

三、四氯銅雙二乙基銨鹽 $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$ 之溫度測定

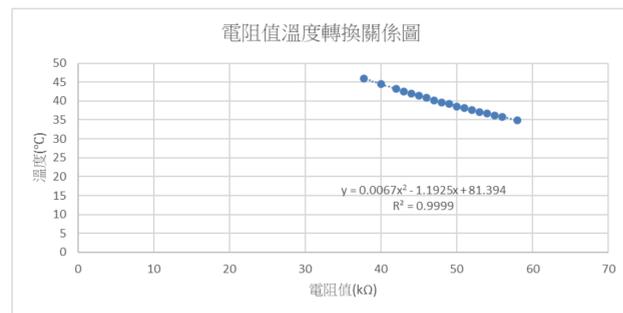
使用自製熱敏電阻溫度計來測量比色槽中樣本溫度
 利用三用電表直接讀取熱敏電阻數值，再將電阻值轉換成溫度。



利用傳統溫度計與熱敏電阻值進行回歸，根據Steinhart-Hart equation

$$\frac{1}{T} = a + b \ln(R) + c (\ln(R))^3$$

溫度會與電阻值呈現相依關係，本研究使用二次方程式模擬此方程式在預測溫度區間內的圖形，R²值高達0.9999，屬高度相關



電阻值溫度轉換關係圖

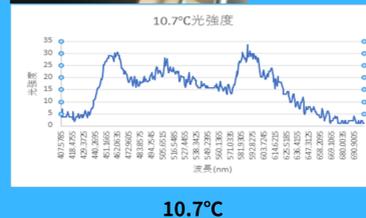
電阻值溫度轉換關係圖

四、四氯銅雙二乙基銨鹽 $[(CH_3CH_2)_2NH_2]_2CuCl_4$ 顏色與溫度之關係

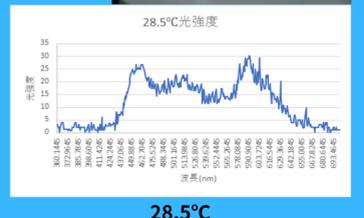
1. 初期含結晶水樣本測量結果



在28.5度的光譜中，綠色的波段(526.8nm至552.4nm左右)光強度出現下降的狀況，紅色波段強度些微上升，顏色由亮綠色轉為深棕色



10.7°C



28.5°C

2. 不含結晶水樣本



45°C以下樣本呈綠色



45°C以上轉變為褐色

光譜分析

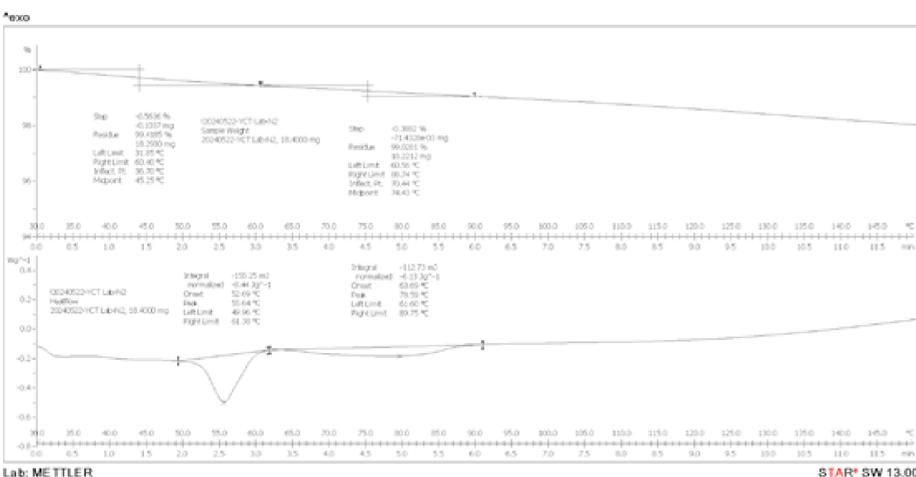


高溫樣本光強度於紅光的波段(567-610nm)有明顯的提升，低溫樣本綠光波段(460-481nm)光度較強，顯示45°C時四氯銅雙二乙基銨鹽發生了顏色的轉變，由綠色轉為棕色。

五、熱重分析(Thermogravimetric analysis)分析檢測四氯銅雙二乙基銨鹽

為了解四氯銅雙二乙基銨鹽在實驗初期測得變色溫度為28.5°C與文獻中45°C不相符，是否與晶體含有水分相關，本研究將實驗初期未經過真空除水的樣本送往清華大學貴重儀器實驗室中做TGA檢驗，實驗結果呈現如下圖，可以發現在55.64°C時出現了第一次吸熱的峰值，推測此為外部水；在78.59°C時出現了第二次吸熱的峰值，推測此為結晶水。

因此本研究在四氯銅雙二乙基銨鹽生成後加熱至60°C使反應完全並除去外部水及雜質，接著冷卻結晶吸除上清液，反覆數次純化晶體，接著利用舒倫克線抽真空去除結晶水，以得到高純度不含結晶水的四氯銅雙二乙基銨鹽晶體。



六、開發四氯銅雙二乙基銨鹽之變色產品

混合狀況	變色能力	防水效果	照片	
調合漆	顆粒狀懸浮	失去變色能力	佳	
水性水泥漆	均勻混合	失去變色能力	佳	
水性壓克力	均勻混合	變色能力良好	佳	
PVA膠水	均勻混合	變色能力良好	易與水氣結合	
PVA的異丙醇溶液	均勻混合	變色能力良好	佳	

七、以四氯銅雙二乙基銨鹽變色原理為基礎開發未知熱致變色材料

	低溫	高溫	變色特性	室溫下晶體穩定度
正丙胺			黃→褐	高

正丁胺			黃→褐	高
異戊胺			黃→褐	高
二丁胺			黃→褐	低

伍、討論

一、四氯銅雙二乙基銨鹽製程

本研究最初依照各文獻中的合成方式去製備四氯銅雙二乙基銨鹽之失敗機率偏高，因此對其性質做了進一步的分析，發現此化合物在含水量過多時會無法析出晶體，造成實驗失敗。經過多次假設並實驗驗證試誤後發現，氯化二乙基銨與氯化銅混合的過程，若在室溫的狀態攪拌太久會使化合物與過多水氣結合，因此我們將製備流程調整為將氯化二乙基銨與氯化銅混合後直接放入冰水浴中攪拌，使四氯銅雙二乙基銨鹽一生成立即析出，並以低溫保存。此後製備四氯銅雙二乙基銨鹽皆成功使晶體析出成功率達百分之百，因此本實驗建議合成此化合物時須減少與水氣接觸且盡量保持低溫。

本研究後續對初期合成之樣本做了熱重分析，發現初期樣本中依然含有少量外部水分及結晶水，因此更改流程為晶體析出後以60°C水浴反覆加熱結晶純化晶體並除去外部水，接著以舒倫克線抽真空去除結晶水，藉以得到高純度的四氯銅雙二乙基銨鹽。

二、四氯銅雙二乙基銨鹽之變色性質

本研究發現四氯銅雙二乙基銨鹽為可逆不連續熱致變色材料變色溫度為45°C皆與文獻資料相符，初期研究發現與文獻不相符的28.5°C變色溫度，經過實驗後發現為樣本中殘存水分造成帶色離子產生，而影響變色特性，後續研究亦發現溶於不同溶劑中，根據含水量的不同會影響四氯銅雙二乙基銨鹽之變色溫度。

三、四氯銅雙二乙基銨鹽之實用性

本研究成功的合成四氯銅雙二乙基銨鹽，且將合成成功率提升至百分之百，加上我們在實驗室中以低成本自行合成了昂貴原料氯化二乙基銨，此化合物在國內不易購得，因此我們能以低成本大量生產此化合物。

此化合物懼水，因此要應用在日常生活中尚須防水工程，本研發現水性壓克力漆、PVA的異丙醇溶液、市售膠水皆能保留其變色特性，但需經過高溫除水(加熱至藍色的銅離子消失)，變色功能才能長久保存，本研究亦建議在樣本乾燥後，再噴上一層防水漆防水效果更佳。

本研究未來將致力於研究其他適用於此化合物之溶劑及防水塗層使其性質穩定，藉以製成可吸附於各種材質之上的塗料。

四、以四氯銅雙二乙基銨鹽為基礎開發未知熱致變色材料

四氯銅雙二乙基銨鹽變色原理為中心金屬四周的配位幾何形狀改變所造成。四氯銅雙二乙基銨鹽周圍的銨陽離子因高溫而振動，使N-HCl的氫鍵發生變化，這作用力使的分子構型改變造成變色。

我們根據此原理假設若是將銨陽離子的來源有機胺置換為其他種類有機胺變色特性會發生改變。

經實驗驗證我們的假設是正確的，置換有機胺種類後確實得到了不同變色特性的熱致變色材料針對本研究中的五種晶體來分析，來源為一級胺的樣本較為穩定，在室溫下暴露在空氣中不易與水氣結合，但變色差異較不明顯；來源為二級胺的樣本較不穩定，在室溫下及易與水氣結合，但變色差異較為明顯。

陸、結論

一、綜合討論

本研究發現四氯銅雙二乙基銨鹽會於45°C發生不連續的顏色變化，由綠色(低溫)轉為棕色(高溫)，可作為變色塗料應用於各種存在燙傷風險之產品，但此化合物懼水，因此製備時須避免接觸，產品須做好防水措施，本研究經實驗後發現可行的塗料包含水性壓克力漆、PVA異丙醇溶液、市售膠水。

本研究建立了高成功率製備高純度四氯銅雙二乙基銨鹽的標準流程，並自製適合的顏色、溫度測量工具及循環乾燥箱，且找到了具實用價值的塗料，未來將會致力於尋找更多適合的溶劑與防水塗料，並對實用產品進行詳細的性質分析以增加實用產品的泛用性，同時也會嘗試置換不同的有機胺尋找未知的熱致變色材料。

二、總結本研究的重要貢獻

- 1.我們建立了低成本、高成功率製備四氯銅雙二乙基銨鹽的標準化流程。
- 2.我們設計了精密且適用的光譜儀、溫度測量工具及安全的磁動力循環乾燥箱。
- 3.我們經實驗驗證了水分的存在會影響四氯銅雙二乙基銨鹽的變色特性，並且找到了除去外部水及結晶水需要的溫度。
- 4.我們證實了置換有機胺能夠產生不同變色特性的熱致色材料，對於後續研究有著無限的可能性。
- 5.我們開發出具有實用意義的變色產品。

柒、參考文獻

- 趙文軒、曾仕君(2012) 組合化學應用在智慧變色材料之研發現況 工業材料雜誌302期
 取自<https://www.materialsnet.com.tw/DocView.aspx?id=3920>。
 曾軍凱、李貴琪、游釋仁(2012)熱致變色材料製成PVA薄膜摻雜ZnO對UV/Vis光譜性質之探討 華商紡織期刊, 19(1), 36-42。
 黃健偉(2005)1,3-香豆素衍生物之合成及其在有機電致發光二極體及熱致變色材料物理性質之探討2.激發態電荷/質子轉移競爭平衡反應與分子偶極矩的關係(未出版的博士論文)台北:國立臺灣大學化學研究所。
 國立臺灣大學化學系(2008)大學普通化學實驗(12版) 台北市:國立臺灣大學出版中心。
 To help the world cool down — 變色玻璃, 新竹市, 國立新竹高級工業職業學校, 取自<https://vtedu.k12ea.gov.tw/uploads/160870254190596hanTMA.pdf>。
 註：
 圖1引用來源：國立臺灣大學化學系(2008)大學普通化學實驗(12版) 台北市:國立臺灣大學出版中心。
 圖63引用來源：國立清華大學貴重儀器實驗室。
 除上述圖表引自他處，其他照片、圖表均為作者親自製作。