

酸化還元誘起相転移とエネルギーデバイスへの展開

Redox-induced phase transitions and their application in energy devices

東京大学 山田 鉄兵



我々はホストゲスト化学などの多様な分子技術により 熱化学電池の性能を向上させてきた。これまでに、ポリマーの相転移による pH 変化と、プロトン共役電子移動との組合せにより熱化学電池で最大の熱起電力を得ている。本申請では電気化学的な相転移という観点から、酸化還元反応により相転移するゲル材料の探索と、スマートウィンドウへの応用について検討を行った。

酸化還元活性基で修飾された熱応答性ポリマーは、温度に応答して急激な相転移を示し、酸化還元状態に応答して色が変化する。しかし、ポリマー複合体の凝集挙動を電氣的に制御し、透過率を可逆的に変化することは達成されていなかった。凝集状態と溶解状態の間で急激な相転移を示す刺激応答性高分子は、外部環境からの光透過率や熱照射を制御し、室温を安定化させるスマートウィンドウシステムに応用できると期待される。しかし、ポリマー溶液を用いたスマートウィンドウのほとんどは、温度変化や入射光に対して受動的に反応するだけであり、ウィンドウを能動的に制御することは困難であった。

我々はポリアリルアミン塩酸塩 (PAH) に着目した。PAH は、プロトン化されたアミノ基 (R-NH_3^+) との静電的相互作用により、還元型 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンと選択的相互作用を示す。一方、ポリ (アリルアミン-co-アリルウレア) (PAU) は、ウレイド基間の水素結合により、上部臨界溶液温度 (UCST) で大きな透過率変化を伴う温度誘起相転移を示す。これら 2 つを組合せ、PAU の UCST が $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ イオンの酸化還元反応によって調節できることを実証した。

ポリアリルアミンをシアン化カリウムと反応させ、ウレイド基を 50~80%含有する PAU を合成し、PAU50、PAU70、PAU80 と命名した。還元型の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を添加した PAU50 溶液の Vis-NIR スペクトルは、常温で PAU の凝集により広い範囲 (400-1300 nm) の光が散乱される。一方、酸化型の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を含む溶液は、500 nm より長い波長を完全に透明する。PAU の粒子径が $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 存在下の 8.5 ± 0.2 nm から $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 存在下の 1.7 ± 0.2 μm に増大するためであることが DLS 測定により確かめられた。この転移温度の違いは、PAU のアミノ基 ($-\text{NH}_3^+$) と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 間の電荷価数選択的な静電引力によるものであることが、様々な条件下 (pH、NaCl 濃度、官能基比) での転移温度の測定から明らかになった。

この粒径変化を電気化学的に起こすことにも成功した。還元時には、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 濃度が増加し、PAU50 が凝集して透過率が低下する。一方、酸化ステップでは $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ が減少し、PAU50 の凝集体が溶解して透過率が初期値まで上昇する。

最後にスマートウィンドウデバイスを作製した。導電性透明電極 ITO を塗布した PET 基板 2 枚の間にナフィオン膜を配置し、WE セルには PAU50 と $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の混合電解液を充填した。酸化還元種の濃度を高くすることで、2.5 分のパルス幅で PAU50 を可逆に凝集・溶解する事に成功した。この凝集・溶解のサイクルはわずか ± 0.6 V の電圧で実現でき、広い波長範囲 (400~1300 nm) の透過率が大きく変化した。さらに、透明状態と不透明状態の両方を、エネルギー消費なしに開回路状態で 5 分間維持することができた。

【キーワード】 UCST、PAU ポリマー、レドックス応答性高分子

【参考文献】

Electro-Responsive Aggregation and Dissolution of Cationic Polymer Using Reversible Redox Reaction of Electron Mediator, R. Matsuno, H. Zhou, T. Yamada, *Macromol. Rapid. Commun.*, 44, 14, 2300124, 2023.