

酸化還元により生じる相転移とエネルギーデバイスへの展開

Phase Transition Induced by Redox Reactions and Its Development in Energy Devices

(分子科学会推薦)

代表研究者 東京大学 山田 鉄兵 The University of Tokyo Teppei Yamada

A smart window device a system attracting a significant attention for its potential to reduce the energy consumption in air-conditioning. This device used a phase transition of the stimuli-responsive polymer mixed with the redox-active metal complex, enabling a macroscopic-scale change in transparency through an electrochemical approach. This novel transparency control, demonstrated for the first time, allowed alternate voltage applications to reversibly modulate the UV-vis-NIR spectra of the window.

研究目的

申込者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。熱化学電池の熱電変換効率は単位温度差あたりの電圧に依存するため、極小の温度差で物性を変化させる相転移現象と電気化学活性との組み合わせにより極めて大きな熱起電力が期待される。実際に、申込者はこれまでに、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み合わせにより 6 mV/K を超える熱化学電池で最大の熱起電力を得た (J. Am. Chem. Soc. 2020、学術振興会賞)。

ギブスエネルギー変化を示す一次相転移現象を電気化学と組み合わせれば、熱電変換の他にも多様なエネルギーデバイスへの応用展開が期待できる。しかし、電気化学的な応答を有する相転移現象は限られている。そこで本申請では電気化学的な相転移という新たな学術分野を創成する事を目指した。

本申請研究では、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。

刺激応答性ポリマーは、水溶液中で凝集型と溶解型間の急激な相転移を示すことから、ドラッグデリバリー、マイクロ流体工学、アクチュエーターなど、様々な応用が見出されている。刺激に対する素早い応答性のおかげで、これらのポリマーは、外部環境からの光透過率や熱照射を制御するスマートウ

ィンドウシステムに応用できる。従来、ポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) の水溶液がスマートウィンドウシステムに応用され、溶液の温度が上昇すると PNIPAM が凝集体に変化し、外部環境からの可視近赤外 (Vis-NIR) 光を遮断することが報告されている。しかしながら、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応答するだけであり、エレクトロクロミック材料や液晶を用いた電氣的に制御可能なスマートウィンドウと比較して、ウィンドウの透明性を能動的に制御することは困難であった。ポリ (N-ビニルカプロラクタム) の相転移は、以前は電流を流してジュール発熱を起こすことで達成されていたが、このシステムは高電圧 (例えば 1.2V) を必要とし、システムに継続的に熱が蓄積し、電流を取り除くと初期状態に戻る。

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わる。しかし、ポリマー複合体の凝集挙動に対する直接的な電氣的制御による Vis-NIR 透過率の可逆的な変化は達成されていない。

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 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ イオンと選択的相互作用を示すことが知られている。一方、基を含むポリ (アリルアミン-ユ-アリルウレア) (PAU)

は、ウレイド基間の水素結合 (H-bonding) ネットワークの形成により、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 つの研究を組合せ、PAU の UCST が $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 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。

研究経過

【PAU の合成】 ポリアリルアミン水溶液に 1 当量の塩酸と、目的とするウレイド含量 (50, 70, 80%) に相当する量のシアン酸カリウムを加え、50 °C で 24 時間インキュベートした。生成物を 0.1% トリフルオロ酢酸水溶液中で透析により精製し、真空乾燥後、淡黄色固体を得た。ポリマーの化学組成は、FT-IR と $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 1% NaOD/D₂O) で測定し、NMR スペクトルのアミン基とウレイド基のピーク比からウレイド含量を評価した。

合成した PAU のウレイド基のモル比は、 $^1\text{H-NMR}$ 分析により 50%、70%、80% と変化させ、それぞれ PAU50、PAU70、PAU80 と命名した。

還元型の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンを混合した PAU50 溶液の Vis-NIR スペクトルは、常温で PAU 凝集体によって広い範囲 (400-1300 nm) の光が散乱されることを示しているが、酸化型の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンを混合した溶液は 500 nm より長い波長に対して完全に透明である。動的光散乱 (DLS) 測定により、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 にそれぞれ有意に増大することが明らかになった。

ウレイド基を持たない PAH の溶液は、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を添加しても濁ったままであり、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を添加しても透明で、急激な転移は観察されなかった。一方、ウレイド基を付加した PAU では、鋭い UCST 型の相転移が見られた。PAU50 では、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の存在下で相転移が観察され、転移温度は 47 °C と見積もられた。様々な温度 (10~70 °C) で DLS 測定を行った結果、50 °C で平均直径 100 nm のミセルが形成されることがわかった。ミセルの相対比は、さらに温度を上げると減少し、PAU の大部分は 70 °C で平均直径 10 nm の一本鎖分散体として存在した。一方、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ に置き換えると、転移温度は 3 °C に低下し、転移温度の差は 44 K となった。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ または $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を含む 2 つの溶液の温度差は、ウレイド比の増加とともに徐々に小さくなる。例えば、PAU70 では温度差は 11 K まで減少し、PAU80 では温度差は

観察されなかった。その結果、PAU50 が、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ / $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオン対の酸化還元状態に応じて変化するシャープな UCST 型相転移と、凝集型と溶解型の間の 44 K という大きな温度差の両方を示す最良の試料として選択された。

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ または $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を含む PAU50 の転移温度は、いずれも NaCl 濃度の増加とともに低下した。この結果は、R-NH₃⁺ 基の正電荷が Cl⁻ アニオンの濃度上昇によってより遮蔽され、PAU と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ との間の電気吸引力が減少することを示唆している。また、R-NH₃⁺ 基間の電气的反発力も減少し、凝集体の形成が促進される。さらに、PAU50- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 混合溶液の転移温度は pH8 以上で低下した。PAU50 溶液の酸塩基滴定実験から、PAU50 の pKa は約 10.0 であり、pH8 からアミノ基の脱プロトン化が始まること明らかになった (図 22e、青三角; および図 S26、付録)。PAU と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンの間の静電引力は、カチオン性の R-NH₃⁺ 基が中性の R-NH₂ 基に変化するにつれて、pH 値の上昇とともに減少すると予想される。

一般に、UCST 型ポリマーは、凝集した状態でポリマー鎖間に分子間/分子内水素結合や静電相互作用を形成することが知られている。島田らは、重水素酸化物 (D₂O) 中で PAU 溶液の転移温度が上昇し、水素結合が促進される一方、尿素や塩酸グアニジン (GdmCl) のようなカオトロピック試薬の添加により H-結合が破壊され、転移温度が低下することを示した。この研究では、PAU50- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 混合溶液の UCST は、H₂O を D₂O に置き換えることで 26 °C から 42 °C に上昇し、重水素化によって PAU のウレイド基間の水素結合ネットワークが強化され、UCST が上昇することが確認された。

D₂O 媒体中、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 存在下での PAU50 の温度可変 $^1\text{H-NMR}$ 測定では、温度を 65 °C から 25 °C に下げると、ピーク強度の低下、半値幅の増大、高磁場側へのピークシフトが見られた。ピーク強度の低下と半値幅の増大は、アミノ基とウレイド基の両方の側鎖が脱水し、ポリマー鎖上のプロトンのダイナミクスがより閉じ込められたことを示唆している。ピークの高磁場側へのシフトは、高分子骨格によるアミノ基とウレイド基の磁気遮蔽の影響と、おそらく凝集体中に取り込まれた $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ からの電子供与の影響を示唆している。

PAU 鎖間の水素結合も、NaCl を水素結合ネットワ

ークを壊すことで知られる GdmCl (0, 200, 400 mM) に置き換えて調べた。遷移温度は GdmCl 濃度の増加とともに低下し、PAU50 の分子間/分子内水素結合が UCST 型相転移の原因であることが示された (図 S2 7、付録)。さらに、4 価の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンを様々な 1 価のカオトロピックアニオン (ClO_4^- , SCN^- , I^- など) に置き換えて、低濃度 (1 mM) におけるアニオンのカオトロピック効果の影響を調べた。しかし、PAU50 の凝集は観察されなかった。対照的に、非カオトロピックな 3 価のリソ酸アニオンを添加すると、PAU50 の凝集が誘導された。以上のことから、PAU50 の凝集は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンのカオトロピック効果ではなく、 R-NH_3^+ 基と多価アニオン間の静電引力によって誘導されることが確認された。興味深いことに、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 間の選択性は、4 級アンモニウム ($\text{R-NR}'_3^+$, $\text{R}' =$ アルキル鎖) 基を持つ他のポリマーでは逆になる [37,38,48]。おそらく、 $\text{R-NR}'_3^+$ 基は R-NH_3^+ 基よりも疎水性が高く、荷電の少ない $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンとの相互作用に有利だからであろう。ポリマー鎖の疎水性と電荷密度のバランスは、多価アニオンとの選択性に大きな影響を与える。さらに実験では、PAU50 の分子量を 5,000 から 15,000 に増加させても、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ に対する PAU50 の強い選択性が維持されることが確認され、PAU の電荷選択的凝集のメカニズムが支持された。

PAU50 の転移温度は、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Red) イオンと $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (Ox) イオンの比率の増加とともに連続的に上昇した。

次に、電気化学ポテンシャルに応答した PAU50 の凝集を観察するために、オペランド分光電気化学測定を実施した。還元電位と酸化電位のパルス幅を 5 秒から 500 秒まで変化させた。還元ステップでは、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンの濃度が増加し、PAU50 の凝集が誘導され、透過率が低下する。酸化ステップでは、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の濃度が減少して $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ が多く生成され、PAU50 の凝集体が溶解して透過率が初期値まで上昇する。透過率の減少はパルス幅に比例し、5 秒という短い酸化還元パルス幅でも透過率の変化が観察され、電気化学的刺激に対する PAU の相転移の感度が極めて高いことが明らかになった。また、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンペア間の酸化還元反応の電気化学サイクルを 160 回繰り返したところ、PAU50 の凝集と溶解の過程は完全に可逆的であることが示された。

【スマートウィンドウデバイスの作製】PAU50 と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 酸化還元ペアの水性電解質を用いてスマートウィンドウデバイスを構築した。

ITO をコーティングした PET 基板 2 枚と、その間にナフィオン膜を配置し、スマートウィンドウデバイスを作製した。WE セルには PAU50 と $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の混合電解液を、CE セルには $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の電解液を充填した。カチオン選択透過膜であるナフィオンは、WE セルと CE セル間のアニオン性 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の輸送を妨げるが、カチオン種であるナトリウム (または少数のカリウム) の移動を促進し、2 つのセル間の酸化還元状態の保持と電気伝導度を同時に達成する。

酸化および還元ステップ後の Vis-NIR スペクトルから、可視領域 (400-750 nm) における最大透過率変化はそれぞれ $\Delta T_{\text{vis}} = 37.6\%$ 、NIR 領域 (750-1300 nm) における値は $\Delta T_{\text{nir}} = 28.8\%$ であった。透明状態も不透明状態も、開回路状態の 5 分間隔で安定していた。500、800、1100 nm の透過率は、電圧バイアスに応じて連続的に変化した。スマートウィンドウの透過率変化をより大きく、より速く実現するために、PAU と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ イオンの濃度をともに 10 倍に高めた。酸化還元種の濃度を高くすることで、2.5 分という非常に短いパルス幅で PAU50 の可逆的凝集と溶解が可能になった。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る。パルス幅を 2 倍の 5 分にすることで、透明状態と不透明状態のコントラストをさらに高めることができるが、PAU 凝集体の不完全な再溶解が観察された。電解時間が長くなると、ポリマーの凝集体が大きくなり、溶解プロセスが遅くなるため、このような大きな凝集体が溶液中に残ることになる。

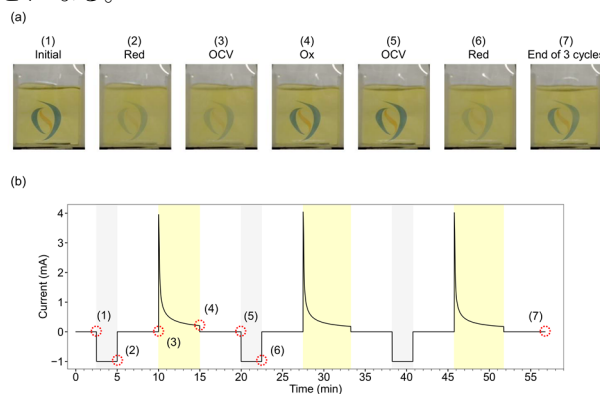


図 (a, b) スマートウィンドウの電流の時間経過における選択したスイッチングポイント (No.1~7) のス

ナップショット (a)。還元ステップでは定電流 (-1 mA) を 2.5 分間印加し、酸化ステップでは累積電荷が 2.5 mA min に達するまで定電圧 (0.6 V) を印加した。還元ステップと酸化ステップの間には、300 秒間の開放電圧 (OCV) ステップを挿入した。

考察

ここでは、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の酸化還元ペアの電気化学的酸化還元反応が、PAU の凝集と溶解を可逆的に引き起こすことを報告した。4 価の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンは PAU の R-NH₃⁺ 基を強く引きつけ、室温の水中でポリカチオン鎖の凝集を誘導する (図 2 1)。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンを 3 価の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンで置換すると静電相互作用が弱まり、PAU は水に溶解する。電気化学的手法により $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 酸化還元ペアの酸化還元状態を制御することで、PAU ポリマー鎖は会合型 (2 相) と溶解型 (1 相) を可逆的に切り替えることができる。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 酸化還元対は、電極から溶液中のポリマーに電気信号を伝達する電子メディエーターとして働き、相転移を誘導する。さらに、この相転移挙動の有用性を検証するために、Vis-NIR 領域の幅広い波長を遮断できるスマートウィンドウを試作した。

高分子溶液の大きな濁度変化は、本研究で初めて電気化学的アプローチによって実現された。酸化還元活性高分子による濁度の振動は、化学的燃料を用いた Belousov-Zhabotinsky 反応によって以前に達成されているが、高分子の相転移を電気化学的に制御することはこれまで報告されていなかった。さらに、ほとんどのレドックス応答性ポリマーは、レドックス活性部位がポリマー鎖に直接結合しており、レドックス活性部位の移動度を低下させている。本研究では、レドックス活性 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ イオンを PAU ポリマー鎖から遊離させ、電極からポリマー鎖へ電気刺激を渡す電子メディエーターとして作用させている。この設計により、電極表面での高速酸化還元反応と、バルク電解質中での高速イオン拡散によるポリマー鎖の完全な相転移の両方が可能になる。

本研究は、ポリマー溶液の相転移に伴う大きな透過率変化を電気化学的に直接制御する初めての方法を報告するものである。

研究の発表

口頭発表

1. Redox-responsive polymer phase transition in

aqueous media, 周泓遥, 山田鉄兵, 群馬, 第 72 回高分子学会年次大会, 2023 年 5 月.

2. **Electro-responsive hydrogel activated by formation of polymer helix**, H. Zhou, T. Yamada, チューリッヒ, 2023 Self-Assembly and Supramolecular Chemistry Gordon Research Conference, 2023 年 5 月.
3. **Supramolecular helix structure constructed from ion-polymer complexation**, H. Zhou, T. Yamada, 北海道, IPC 2023, 2023 年 7 月.
4. **A Low-Voltage-Driven Smart Window Controlled by Electrochemically Induced Polymer Phase Transition**, R. Matsuno, H. Zhou, T. Yamada, 北海道, IPC 2023, 2023 年 7 月.
5. **Fabrication of viologen induced polymer brush surface and its wettability control by redox reaction**, H. Moku, H. Zhou, T. Yamada, 北海道, IPC 2023, 2023 年 7 月.
6. **Phase behavior and ion conductivity of ionic plastic crystals containing tetracyanoborate**, H. Zhou, Shun Sato, G. Hatakeyama, X. Wang, Y. Murakami, Y. Nishiyama, T. Yamada, 大阪, 第 17 回分子科学討論会, 2023 年 9 月.
7. **Proton-coupled electron transfer reaction for smart thermocells**, T. Yamada, H. Zhou, ベニカシム, International Workshop on Thermo-electrochemical Devices 2023, 2023 年 9 月.
8. **ミセル化エントロピーを利用した熱電変換**, 氏田瑞葉, 周泓遥, 山田鉄兵, 大阪, 第 17 回分子科学討論会, 2023 年 9 月.
9. **10,10'-[(9,10-アントラキノ-2,6-ジイル)ビス(オキシ)]ニデカン酸(AQ-10)の分子凝集を利用した相転移系の熱電変換**, 鈴木涼太, 井上博王, 周泓遥, 山田鉄兵, 香川, 第 72 回高分子討論会, 2023 年 9 月.
10. **Electrochemical Wetting by Poly(4-vinylpyridine-co-viologen) Brush Grown on Indium Tin Oxide Electrode**, H. Zhou, H. Moku, T. Yamada, 千葉, 日本化学会第 104 春季年会, 2024 年 3 月.
11. **Synthesis and electrochemical properties of indigo derivatives modified with amino acids**, M. Ujita, H. Zhou, T. Yamada, 千葉, 日本化学会第 104 春季年会, 2024 年 3 月.
12. **Synthesis of ruthenium complex with high**

solubility and development of a thermocell using proton-coupled electron transfer, T. Tsuchiya, M. Ujita, Zhou H., T. Yamada, 千葉, 日本化学会第 104 春季年会, 2024 年 3 月.

13. **Synthesis of redox-active plastic crystal containing tetrachloroferrate ion and its application to solid refrigerant**, T. Ono, H. Zhou, T. Yamada, 千葉, 日本化学会第 104 春季年会, 2024 年 3 月.
14. **Substituent Effects on the Photophysical Properties of Disilane-Bridged Trimer Thiophenophane**, Y. Kaneko, Y. Yamanoi, T. Yamada, 千葉, 日本化学会第 104 春季年会, 2024 年 3 月.

誌上発表

1. **Sr と Ca を分離可能なランタノイドシュウ酸フレームワークによるサブオングストローム細孔径制御とイオン選択的分離回収 Subangstrom-tuning of the pore sizes for selective separation of radioactive 6 strontium over environmental calcium by the lanthanide-oxalate frameworks**, T. Nankawa, Y. Sekine, T. Yamada, 原子力学会和文誌, 2023.
<https://doi.org/10.3327/taesj.J23.007>
2. **Exploring the local solvation structure of redox molecules in a mixed solvent for increasing the Seebeck coefficient of thermocells**, H. Inoue, H. Zhou, H. Ando, S. Nakagawa, T. Yamada, Chem. Sci., 15, 1, 146-153, 2023.
<https://doi.org/10.1039/D3SC04955H>
3. **An aqueous vanadium complex for the superior electrolyte of a thermo-electrochemical cell**, T. Yamada, T. Kobayashi, Y. Wakayama, F. Matoba, K. Yatsuzuka, N. Kimizuka, H. Zhou, Sustain. Energy Fuels, 4, 8, 684-688, 2023.
<https://doi.org/10.1039/D3SE00774J>
4. **Molecular Design of Organic Ionic Plastic Crystals Consisting of Tetracyanoborate with**

Ultralow Phase Transition Temperature, H. Zhou, S. Sato, Y. Nishiyama, G. Hatakeyama, X. Wang, Y. Murakami, T. Yamada, J. Phys. Chem. Lett., 14, 41, 9365-9371, 2023.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c02371>

5. **Design of a Robust and Strong-Acid MOF Platform for the Selective Ammonium Recovery and Proton Conductivity**, G. Hatakeyama, H. Zhou, T. Kikuchi, M. Nishio, K. Oka, M. Sadakiyo, Y. Nishiyama, T. Yamada, Chem. Sci., 14, 34, 9068-9073, 2023.
<https://doi.org/10.1039/d3sc02743k>
6. **Direct Conversion of Phase-Transition Entropy into Electrochemical Thermopower and Peltier Effect**, H. Zhou, F. Matoba, R. Matsuno, Y. Wakayama, T. Yamada, Adv. Mater., 35, 36, 2303341, 2023.
<https://doi.org/10.1002/adma.202303341>
7. **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.
<https://doi.org/10.1002/marc.202300124>
8. **Reversible Transition between Discrete and 1D Infinite Architectures: a Temperature-Responsive Cu(I) Complex with a Flexible Disilane-bridged Bis(pyridine) Ligand**, Y. Zhao, T. Nakae, S. Takeya, M. Hattori, D. Saito, M. Kato, Y. Ohmasa, S. Sato, O. Yamamuro, T. Galica, E. Nishibori, S. Kobayashi, T. Seki, T. Yamada, Y. Yamanoi, Chem. Eur. J., 29, 38, e20220400, 2023.
<https://doi.org/10.1002/chem.202204002>
9. **Quantification of polysulfide species in aqueous sulfur thermocell**, W. Takahagi, N. Kitadai, S. Okada, H. Zhou, K. Takai, T. Yamada, Chem. Lett., 52, 3, 197-201, 2023.
<https://doi.org/10.1246/cl.220486>