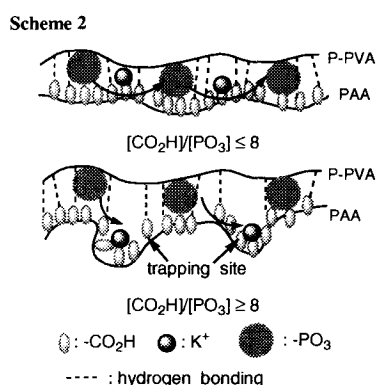


Fig. 1 は P-PVA/PAA 複合フィルム中のイオン伝導度の PAA 効果について示した。PAA の添加とともに伝導度は増加し、 $[\text{CO}_2\text{H}]/[\text{PO}_3] = 8$ で最大値をとり、それ以上では減少した。P-PVA と PAA は水素結合によって相互作用し、さらに IR 測定から PAA 上のカルボン酸残基の一部が解離していることがわかった。おそらく、 K^+ とイオン交換していると考えられる。また、これらの複合フィルムのイオン伝導に対する活性化エネルギーは、P-PVA 単一フィルムのものとは比べて著しく小さくなり、PAA の混合比にはほとんど依存しなかった。以上の結果から、我々は複合フィルム中のイオン伝導機構を Scheme 2 のように提案した。つまり、PAA は複合フィルム中でイオンを効果的に移動させることのできる ionic conducting road を形成する。 $[\text{CO}_2\text{H}]/[\text{PO}_3] \leq 8$ では PAA 複合比の増加とともに、ロードが形成されイオン伝導度が増加する。しかしながら、 $[\text{CO}_2\text{H}]/[\text{PO}_3] \geq 8$ では、過剰の PAA 残基がイオンタッピングサイトを形成し、イオン伝導を阻害する。



3.2. P-PVA のプロトン伝導材料への応用

今回は、グルタルアルデヒドによる架橋度約 25% で一定とし、リン酸化度異なる 4 種類の GP-PVA ハイドロゲルフィルムを用いた。

まず、プロトン伝導度に及ぼすリン酸化度の効果について検討した結果、リン酸化度の増加とともにプロトン伝導率は指数関数的に増加した。これは、ハイドロゲル中のリン酸残基の密度が増加するためである。

Fig. 2 は、プロトン伝導度の温度依存性を示した。驚くべきことに、伝導度の大きな温度依存性は観測されなかった。特に、4 級化度が一番大きい GP-PVA-4 の場合は、最も高いイオン伝導度を示し、全く温度依存性を示さなかった。一般的に、高分子マトリックス中におけるイオン伝導は高分子鎖のセグメント

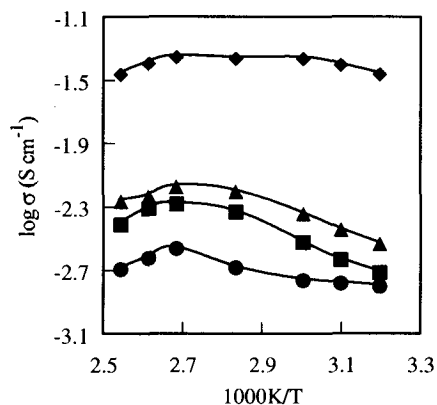
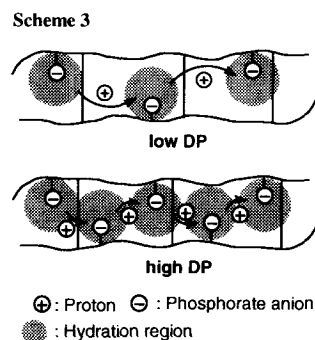


Fig. 2. Temperature dependence of ionic conductivities for GP-PVA hydrogel films of GP-PVA-1 (●), GP-PVA-2 (■), GP-PVA-3 (▲), and GP-PVA-4 (◆).

運動に依存し、著しい温度依存性を示す。しかし、本系におけるイオン伝導度は温度にほとんど依存しないので、プロトン伝導は高分子鎖のセグメント運動にほとんど無関係である。これは、グルタルアルデヒドによる架橋効果によるものである。これらの結果から我々は、ハイドロゲルフィルム中でのプロトン伝導機構を Scheme 1 のように提案した。ハイドロゲル中でのプロトン伝導は、リン酸残基間のホッピングによって起こる。また、リン酸残基の周りの水和領域がプロトン伝導を容易にしているため、リン酸残基間の距離（水和領域間距離）が非常に重要である。したがって、リン酸化度増加に伴ってプロトン伝導度が大きくなる。



4. 結論

今回調製した P-PVA は他の高分子と複合させることによってイオン伝導度や機械的強度が増加する。また、GP-PVA ハイドロゲルフィルムは、 10^2 オーダーの高いプロトン伝導度を示したことから、新しいプロトン伝導材料として応用できることが示唆された。