

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ポリベンゾイミダゾールの物理化学的性質の理論的研究
Title(English)	Theoretical Study of Physical Chemical Properties of Polybenzimidazoles
著者(和文)	白田圭
Author(English)	Shirata Kei
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9754号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:川内 進,高田 十志和,野島 修一,古屋 秀峰,佐藤 満
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9754号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文題目：Theoretical Study of the Physical Chemical Properties of Polybenzimidazoles
(ポリベンゾイミダゾールの物理化学的性質の理論的研究)

本学位論文ではベンゾイミダゾールを主鎖に持つポリベンゾイミダゾールに着目し、最近注目を集めている燃料電池への応用に際し重要となる物理化学的性質の理論的予測を試みた。

ポリベンゾイミダゾールを燃料電池の電解質膜として用いる場合、一般的に知られているフッ素系高分子電解質膜は水をプロトン伝導媒体とするのに対し、ポリベンゾイミダゾールはリン酸をプロトン伝導媒体とするため、高温での稼働が可能となる。フッ素系高分子電解質膜は既に燃料電池自動車に採用されており多くの研究が報告されている。これに対しポリベンゾイミダゾールは次世代の高温高分子電解質膜であり、高分子電解質としての物理化学的性質はまだ報告例が少ない。例えばポリベンゾイミダゾールの酸解離定数や、リン酸との相互作用エネルギーはこの分野への応用において重要な知見であるが情報は少ない。そこで、本学位論文ではポリベンゾイミダゾールをビベンゾイミダゾールでモデル化することで、ポリベンゾイミダゾールの物理化学的性質を精度の高い量子化学計算から予測を試みた。また、ポリベンゾイミダゾールの非線形光学材料への応用は未報告であり、その可能性についても理論計算から検討を行った。

2章では本研究に用いた計算手法の解説を行った。

3章ではビベンゾイミダゾールとリン酸の相互作用を理論的に明らかにした。図1に示したように、計算にはベンゾイミダゾール単体に加えて三種のビベンゾイミダゾールを用いた。その結果、リン酸とポリベンゾイミダゾールの相互作用には、ベンゾイミダゾール単体ではなく2つのベンゾイミダゾールの関与が効果的であることが明らかとなった。特に、2,2'ビベンゾイミダゾールは両方のイミダゾール環が明確にリン酸との相互作用に関与することができるため、高い相互作用エネルギーを示した。また、2,5'ビベンゾイミダゾールはリン酸が二分子配位した場合、リン酸同士の水素結合エネルギーも関与することから強い相互作用を示すことがわかった。電解質膜の材料としては高い相互作用エネルギーを持つことがリン酸の膜からの漏えいを防ぐことに寄与できるため、2,2'ビベンゾイミダゾールや2,5'ビベンゾイミダゾールの構造を高分子に持たせることが効果的であることが示唆される。

4章では3章で使用したビベンゾイミダゾールの、酸化解離定数の計算を行った。これらのビベンゾイミダゾールのプロトン付加体は4段階のプロトン解離が可能であり、解離過程

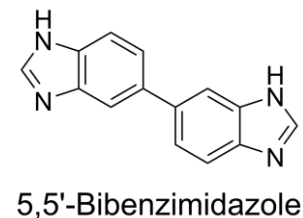
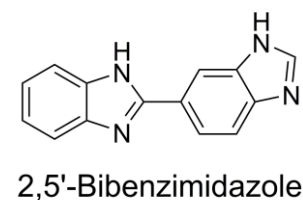
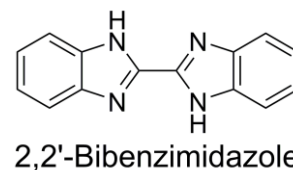


図1 検討した三種のビベンゾイミダゾール

を詳細に検討した。計算の結果、三種のビベンゾイミダゾールの各 pK_a は大きく異なった。一番低い pK_a を示したのが 2,2'ビベンゾイミダゾール、次いで 2,5'ビベンゾイミダゾールと 5,5'ビベンゾイミダゾールであった。この結果は、5,5'ビベンゾイミダゾールでは 2-フェニルベンゾイミダゾールと pK_a がほぼ同等であったことから、イミダゾール環同士の距離が関与していること

が示唆される。電解質膜の材料としては pK_a が低い方が塩を形成せずプロトン伝導に有利であり 2,2'ビベンゾイミダゾールの構造を持たせることが優位であると考えられる。

5章ではポリベンゾイミダゾールの非線形光学材料への応用の可能性を調べるため、分子超分極率の計算を行った。比較のため、ポリベンゾイミダゾールを含む四種の全芳香族ポリマー（図 2）を取り上げた。その結果、全てのポリマーにおいて、分子超分極率は重合度とともに線形的に大きくなることがわかった。中でも一番傾きが大きかったのがポリ（4-アミノ安息香酸）である。また、全てのポリマーにおいて、吸収波長は重合度に依存性せずほぼ一定で長波長化せず、非線形材料として応用した場合の有利性が示唆された。

6章では以上の研究成果の総括・位置づけを行い、今後の研究の展望を与えた。

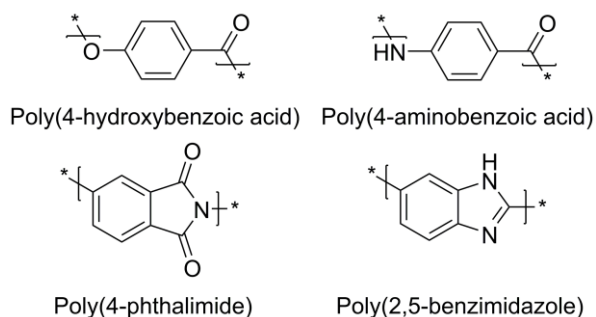


図 2 検討した四種の全芳香族ポリマー