

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of
学生氏名： Student's Name	白田 圭		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	川内 進	
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Theoretical Study of 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)」と題し、英文で以下の 6 章で構成した。

第 1 章「General Introduction (序論)」では、ポリベンゾイミダゾールの基礎的性質を述べ、本研究で取り上げたリン酸をプロトン伝導体とした燃料電池用電解質膜に求められている解決すべき問題点を述べた。

第 2 章「Computational Fundamentals (計算手法の基礎)」では、本研究で用いた計算手法について、その基礎となる分子軌道法および密度汎関数法を解説した。

第 3 章「Effect of Benzimidazole Configuration in Polybenzimidazole Chain on Interaction with Phosphoric Acid (ポリベンゾイミダゾール鎖中のベンゾイミダゾールのコンフィギュレーションのリン酸との相互作用への効果)」では、ベンゾイミダゾール二量体の三種類のコンフィギュレーションとして、2,2'-ビベンゾイミダゾール、2,5'-ビベンゾイミダゾール、5,5'-ビベンゾイミダゾールを取り上げ、リン酸一分子ないし二分子との相互作用エネルギーを量子化学計算により求めた。その結果、2,2'-ビベンゾイミダゾールが最も大きな相互作用エネルギーを示すことを明らかにした。そして、2,2'-ビベンゾイミダゾール構造をポリベンゾイミダゾール鎖中に組み込むことにより、リン酸をプロトン伝導体とした電解質膜の大きな問題点の一つであるリン酸の漏えい抑制の可能性を述べた。

第 4 章「Effect of Benzimidazole Configuration in Polybenzimidazole Chain on Acid Dissociation Constants (ポリベンゾイミダゾール鎖中のベンゾイミダゾールのコンフィギュレーションの酸解離定数への効果)」では、ベンゾイミダゾール二量体の三種類のコンフィギュレーションとして、2,2'-ビベンゾイミダゾール、2,5'-ビベンゾイミダゾール、5,5'-ビベンゾイミダゾールの  $pK_a$  を量子化学計算により求めた。その結果、2,2'-ビベンゾイミダゾールが最も小さな  $pK_a$  を示すことを明らかにした。リン酸をプロトン伝導体とした電解質膜の問題点の一つであるプロトン伝導度の低下を引き起こすリン酸とポリベンゾイミダゾール間の塩の形成が、2,2'-ビベンゾイミダゾール構造をポリベンゾイミダゾール鎖中に組み込むことで抑制される可能性を述べた。

第 5 章「Hyperpolarizability of Aromatic Head-Tail Polymers (頭-尾型全芳香族高分子の分子超分極率)」では、頭-尾型全芳香族高分子であるポリ (2,5-ベンゾイミダゾール)、ポリ (4-フタルイミド)、ポリ (4-ヒドロキシ安息香酸)、ポリ (4-アミノ安息香酸) について、分子超分極率の重合度依存性を量子化学計算により調べた。いずれの場合も、重合度の増加に伴って分子超分極率は比例して大きくなり、基準としたパラニトロアニリンより大きな値を示すことを見出した。中でもポリ (4-ヒドロキシ安息香酸) とポリ (4-アミノ安息香酸) は重合度に伴う増加率が高いことが示された。通常のドナー-アクセプター型共役系高分子では共役鎖長の増加に伴って分子超分極率は大きくなるものの、吸収波長の長波長化を伴うという欠点が知られているが、これらの高分子では長波長化は伴わないという大きな利点が明らかとなった。

第 6 章「General Conclusions (総括)」では、本研究の結果を総括及び、今後の展望について述べた。

以上、本論文ではポリベンゾイミダゾールの物理化学的性質を量子化学的に明らかにすることを通じて、燃料電池用電解質膜への応用上の問題点を解決する有望な構造の提案と非線形光学材料としての応用の可能性を提案した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of
学生氏名 : Student's Name	白田 圭		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	川内 進	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The thesis is titled "Theoretical Study of Physical Chemical Properties of Polybenzimidazoles". It is written in English and contains following six chapters.

Chapter 1 (General Introduction) describes basic properties of polybenzimidazole, and introduces the problems that need to be tackled in phosphoric acid doped polybenzimidazole, which is used as polymer electrolyte membrane in high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells.

Chapter 2 (Computational Fundamentals) describes the basics of computational methods used in this research from molecular orbital theory to density functional theory.

Chapter 3 (Effect of Benzimidazole Configuration in Polybenzimidazole Chain on Interaction with Phosphoric Acid) describes theoretical investigation of interaction between phosphoric acid molecules and bibenzimidazoles as models of polybenzimidazole. Three bibenzimidazoles of different configurations (2,2'-bibenzo[d]imidazole, 2,5'-bibenzo[d]imidazole, 5,5'-bibenzo[d]imidazole) were interacted with up to two PA molecules. 2,2'-bibenzo[d]imidazole was found to consistently show large interaction energy. Therefore, I proposed that by incorporating this structure into the polymer chain, it is possible to suppress the leakage of phosphoric acid from polybenzimidazole membrane which is one of the drawbacks of this type of membrane.

Chapter 4 (Effect of Benzimidazole Configuration in Polybenzimidazole Chain on Acid Dissociation Constants) describes theoretical investigation of acid dissociation constants of three bibenzimidazole configuration, 2,2'-bibenzo[d]imidazole, 2,5'-bibenzo[d]imidazole and 5,5'-bibenzo[d]imidazole. It was found that 2,2'-bibenzo[d]imidazole shows the lowest  $pK_a$  of all three structures. Therefore, I proposed that by incorporating this structure into the polymer chain, it is possible to suppress the formation of salt pair in polybenzimidazole membrane which lowers the conductivity of the membrane, and is one of the drawbacks of this type of membrane.

Chapter 5 (Hyperpolarizabilities of Aromatic Head-Tail Polymers) describes theoretical investigation of molecular hyperpolarizability of four different aromatic head-tail polymers; poly(4-hydroxybenzoic acid), poly(4-aminobenzoic acid), poly(4-phthalimide), and poly(2,5-benzimidazole). All polymers showed linear increase in hyperpolarizability with degree of polymerization, poly(4-hydroxybenzoic acid) and poly(4-aminobenzoic acid) showing particularly large increase. In standard donor-acceptor polymer for nonlinear optics, it is known that the hyperpolarizability increases with degree of polymerization though absorption wavelength increases which is a drawback. In the polymers I investigated, it was found that the absorption wavelength negligibly changes, which is an advantage as NLO material.

Chapter 6 (General Conclusion) summarizes this thesis, and describes the future outlook of this research.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).