

Title	Theoretical Study on Formation, Stability and Reaction of Small Water Clusters
Author(s)	Kuncoro, Handoko Setyo
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/26843">https://doi.org/10.18910/26843</a>
DOI	10.18910/26843
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## Synopsis of Thesis

Title: Theoretical Study on Formation, Stability and Reaction of Small Water Clusters  
(水分子クラスターの形成機構と安定性及び反応性に関する理論的研究)

Name of Applicant: Handoko Setyo Kuncoro

Dehumidification (dehydration) and cationic contaminations of small water clusters inside the membranes could degrade the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance. Some related quantities for the small water clusters have been evaluated. The first study deals with the formations, binding energies and monomer dipole moments of small water cluster systems  $(\text{H}_2\text{O})_n$  with  $n=1-12$ , investigated by density functional theory (DFT) using B3LYP/6-311++(2d,2p) (chapter I and II). A method based on reactivity indices from Fukui function has been introduced to generate the initial structures of water clusters. Constantly adding one water molecule to water monomer has transformed the water cluster formations from linear ( $n=2$ ), cyclic planar ( $n=3-6$ ) to 3-dimensional ( $n=7-12$ ) shapes. Concerning the local binding energy fluctuation effects on the average binding energy trend, the average binding energies of small water cluster systems converged asymptotically to the intermolecular binding of bulk water. Due to the total electronic energies, zero point energies and activation energies analyses, we have predicted that the cyclic planar is the most stable formation for water hexamers to compete with the cage and the book formations. In the second research (chapter III), some ionic effects on small water cluster systems formed around sodium(I), calcium(II), and iron(II) cations have been studied using the DFT. By assuming that the number of water molecules in the first and the second water layers are 6 and 12, respectively, it is shown that (i) the Ca(II) aqueous cluster shrinks and its volume becomes similar to that of a pure  $(\text{H}_2\text{O})_{18}$  cluster whereas the Fe(II) and Na(I) aqueous clusters expand; (ii) owing to the inter dipole water interactions induced by the ion in the second water layer binding, the ionization strength of the Ca(II) aqueous cluster is close to that of Fe(II) but sufficiently higher than that of Na(I); (iii) the isotropicity of s-type acceptor of Ca(II) and Na(I) MOs as the cause of the reduction in water rotational rigidity in the ion-water bonding has been clarified by analyzing the donor-acceptor charge transfer and non-interacting kinetic energy. By considering the three ionic effects, we predict that the Ca(II) ion is one of the more competitive water cationic impurities in the PEMFC membrane. The third study (chapter IV) is about single water dissociation investigations which has revealed that the hollow shape of charge density of central Cr(III) makes the Cr-O bonds rigid as indicated by a higher activation energy for releasing one water molecule from  $\text{Cr}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . The isotropic charge density of Fe(III) affects in lowering water rotational rigidities which is also responsible augmenting the activation. Here, the calculations had been performed based on first-principles study.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( Handoko Setyo Kuncoro )			
	(職)	氏	名
論文審査担当者	主 査	教授	笠井 秀明
	副 査	教授	森川 良忠
	副 査	教授	八木 厚志
	副 査	教授	久保 孝史
	副 査	准 教授	Wilson Agerico Diño

## 論文審査の結果の要旨

本論文の研究対象であるカチオンの周りに形成された 1~12 個の水分子から成るクラスター(SWC)の振る舞いは固体高分子型燃料電池(PEMFC)の膜の劣化機構と密接に関係している。一般的に、PEMFCの動作温度における SWC の脱水素反応は膜を乾燥させ、プロトンの透過を妨げると共に、残留するカチオンがプロトンのホッピング伝導を担う高分子膜中の  $\text{SO}_3^-$  基を不活性化すると考えられる。また、反対に、カチオンが希薄な濃度で存在すると、膜の収縮による質量密度の向上やプロトン伝導性の回復・向上が見られることも実験的に分かっている。しかし、それらの現象に対する分子・原子レベルでの機構説明は未解決課題であった。本論文では、SWC を構成する水分子間の結合エネルギーやカチオンにより誘起される内部圧力、及び SWC の周りの水分子運動に必要なエネルギーに着目し、SWC の物理化学的諸特性を密度汎関数理論に基づく第一原理計算の手法により調べている。その結果、特性評価のための新規な指標を提案することにより、SWC の構造を明らかにし、その諸特性が主に SWC の第一層を構成する水分子とカチオンとの相互作用によって決定付けられることを示すとともに、その諸特性のカチオン種依存性を明らかにしている。以下にその詳細を記載する。

本論文では、まず、純粋な水クラスターの安定構造を調べ、分子間の平均結合エネルギーが 12 個の水分子で形成されるクラスターにおいてバルクでの値に漸近的に収束することを見出した。また、この過程で、第一原理計算における初期構造を設計する際に、福井関数と空間対称性を考慮することが有用であることを示した。福井関数は化学ポテンシャルを原子位置で微分することで得られる関数であり、これから外場の摂動に対する系の安定性が分かる。この手法によって得られた水クラスターの諸特性には実験とのよい一致が見られる。さらに、双極子モーメントの解析により、クラスター内での水分子の加湿状態(液相)と乾燥状態(気相)の間での結合長及び安定性の差異を明らかにしている。

本論文では、次に、カチオンを内部に含む SWC の安定構造を調べ、いずれのカチオン種においても第 1 層に 6 個の水分子が配位する層状構造を取ることを明らかにしている。また、ここで、SWC の諸特性を評価する上で有用となるいくつかの新たな指標を提案している。まず、クラスターの安定性を示す量として、各層ごとのカチオン-水分子の結合エネルギーと水-水分子間の結合エネルギーで定義されるイオン化強度(ionization strength)という物理量を提案している。次に、クラスターサイズの変化によるエネルギーの変化により定義される内部圧力(internal pressure of water cluster)という物理量を提案している。そして、回転に対するエネルギー変化によって定義され、水分子の回転運動特性を示す量である回転剛性(rotational rigidity)という概念を提案している。水分子の回転剛性は、プロトン伝導性とも関連している。これらの物理量の解析に基づいて得られている結果を以下に要約する。

SWC 中のカチオン(Na (I), Ca (II) and Fe (II))の影響を解析し、以下の結果を得ている。

- a. カチオンによるクラスターの安定性の変化: Na(I) < Ca(II) < Fe(II) の順に安定化する。
- b. クラスターサイズ: Ca(II) < Na(I) < Fe(II) の順に大きくなる。

- c. SWC を構成する水分子の回転運動に対するエネルギー変化: Na(I)・Ca(II) < Fe(II) の順に大きくなる。
- d. カチオンと水分子から構成される系でのポテンシャルエネルギーカーブ(PEC)を解析し、以下の結果を得ている。水分子 1 個の脱離エネルギー: Ni(III) < Mn(III) < Co(III) < Fe(III) < Al(III) < Cr(III) の順に大きくなる。

これらの結果は、少量の Ca(II) の注入であっても内部圧力の効果により、SWC 中の水分子同士の結合エネルギーが強化され、クラスターサイズが小さくなることを示している。また、Fe(II) の周りでの高い回転剛性は、Na(I) と Ca(II) の場合と比較して、SWC の運動をより抑制させることを示しており、プロトン伝導においても阻害要因となることが示唆されている。また、水分子脱離エネルギーの低い Ni(III)、Mn(III)、Co(III) 及び Fe(III) は、Cr(III) 及び Al(III) の場合と比較して、より残留カチオンを発生しやすく、従って膜中の  $\text{SO}_3^-$  終端をより不活性化させやすい傾向にあると考えられる。

以上をまとめると、本論文は PEMFC の膜中でのプロトン伝導に関連する SWC の振る舞いを解析し、新規の物理化学的指標の提案を通して SWC の諸特性を分子・原子レベルから明らかにしている。本論文での結果は、応用物理学の観点から見て、PEMFC での高性能な膜を設計する上で重要な知見を与えられようと考えられる。さらに、基礎的な物理化学の観点から見ても、SWC の初期構造を決定する指標としての福井関数の有用性を示し、イオン化強度やカチオンによる内部圧力の誘起、水分子の回転剛性に関する運動の効果などの解析に有用な物理量を提案した独創的研究である。本論文は、応用物理学及び物理化学、特に、物性分野に新たな概念を導入する上で大きな貢献をした論文である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。