OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Dynamical behaviors of electrons in Aharonov-Bohm interferometer and protons in proton exchange membrane fuel cell
Author(s)	Do, Ngoc Son
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/57536
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【16】

氏　　名	DONGOC SON（ドン オク ソン）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学 位 記 番 号	第　２３３５８　号
学位授与年月日	平成21年９月25日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科精密科学・応用物理学専攻
学 位 論 文 名	Dynamical behaviors of electrons in Aharonov−Bohm interferometer and protons in proton exchange membrane fuel cell （アハラノフーボーム干渉計における電子および固体高分子型燃料電池におけるプロトンの動的振る舞いに関する理論的研究）
論文審査委員	（主査） 教　授　笠井　秀明 （副査） 教　授　民谷　栄一　　教　授　菅原　康弘　　教　授　八木　厚志 教　授　赤井　久純（理学研究科）

論 文 内 容 の 要 旨

In order to understand the electronic behavior in a two-terminal Aharonov-Bohm (AB) interferometer with a quantum dot inserted in one path of the AB ring, in CHAPTER 1, we study the electronic transport properties in this system. This interferometer is an important candidate for designing such as charge-spin filters, and signal amplifiers. Its transport properties are not completely available yet. In this thesis, the electronic transport properties in and out of the Kondo regime are investigated. The perturbation theory was utilized to calculate the electron self-energy of the quantum dot with respect to the intradot Coulomb interaction. The expression of the Kondo temperature as a function of the AB phase together with its dependence on other characteristics such as the linewidth of the ring and the finite Coulomb interaction and the energy levels of the quantum dot is shown. It is found that the current oscillates periodically as a function of the AB phase. The amplitude of the current oscillation decreases with increasing Coulomb interaction. For a given temperature, the electron transport in the AB interferometer can be selected to be in or out of the Kondo regime by changing the magnetic flux threading perpendicular to the AB ring of the system. Obtained results are in good agreement with experimental data.

The study on the proton transport through an aqueous Nafion membrane is the central problem considered in evaluating the membrane for fuel cell use. In CHAPTER 2, we introduce a new model for proton transport through a single proton-conducting channel of an aqueous Nafion membrane based on a mechanism in which protons move under electrostatic effect provided by the sulfonate ($-SO_3^-$) groups of the Nafion side chains, the spin effect of active components, the hydrogen-bonding effect with water molecules, and the screening effect of water media. This model can describe the proton transport within various levels of humidification ranging from the low to the high humidity as a function of operating temperature. At the low humidity, this model approaches to the so-called surface mechanism, while at the high humidity, approaches to the well-known Grotthuss mechanism. Proton motion is considered as the transfer from cluster to cluster under a potential energy. A proton-proton interaction is comprised in the calculation. Using Green function method, the proton current as a function of the Nafion membrane temperature was obtained. It was found that the lower temperature the higher proton current transfer through the Nafion membrane in low temperatures compared to the critical temperature 10K, which separates magnetic regime from nonmagnetic regime. The increasing of proton current at very low temperatures is attributed to the spin effect. While the current decreases as the membrane temperature higher than 40 °C associated to the loss of water uptake and the polymer contraction. The results of this study are qualitatively in good agreement with experiments. The expression for the critical temperature is also presented as a function of structural and tunable parameters, and interpreted by experimental data.

Another study is on the oxygen reduction reaction (ORR), which takes place at the cathode of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), and has been attracting much attention in the recent decades because of the desire to elucidate its slow kinetics on the electrocatalyst surface. This slow kinetics is one of obstacles in achieving a practical usable efficiency in the fuel cell operation. On the other hand, understanding the ORR mechanisms on a Pt (111) surface, currently known as one of the most practical electrocatalysts of PEMFC, undoubtedly has also significant implications to designing alternative cathode catalysts, aiming to decrease the required amount of expensive Platinum and to improve the ORR reaction kinetics. In CHAPTER 3, the ORR on the Pt surface in the presence of hydronium ion was investigated. The ORR proceeds through two adsorption pathways: one is through the dissociative adsorption that forms adsorbed oxygen atoms O_{ad} on the surface ("ad" means in the adsorbed state on the surface), followed by a reductive transition that transits O_{ad} into the adsorbed hydroxyl $(OH)_{ad}$. In this pathway, the first electron transfers after dissociation of O_2; the other is through the molecular adsorption on the surface, followed by a reductive adsorption in which first electron transfers after the O_2 adsorption to form the adsorbed end-on intermediate $O_{ad}OH$ before continuing the reaction with another hydronium to form the adsorbed hydroxyl $(OH)_{ad}$. In both cases, the reaction is completed by the reductive desorption of $(OH)_{ad}$ to form water molecules. In this work, we focused our study on the reductive transition in the first pathway and the reductive adsorption in the second pathway. Through adiabatic potential energy for the hydronium motion to the Pt surface, the isolated state of H_3O^+ from the Pt surface was determined, simultaneously, the optimized structures for the reaction intermediates $(OH)_{ad}$ and $O_{ad}OH$ were also obtained. Comparing the results of non-hydrated and hydrated H_3O^+, it is found that increasing the number of water molecules stabilizes the $(OH)_{ad}$ in the reductive transition and the $O_{ad}OH$ in the reductive adsorption. Simultaneously, water molecules generate the activation barrier for the $O_{ad}OH$ intermediate formation in the reductive adsorption, also making the system more stable.

In the closing of thesis, some conclusions and outlooks were pointed out for understanding the entire picture of research topics and its perspectives those shall be carried out as the next steps of above researches.

論文審査の結果の要旨

本論文では量子ドットとアハラノフ・ボーム干渉計間の固体界面領域における電子及び、固体高分子型燃料電池（PEMFC）の電解質膜に用いられるナフィオン膜及び電極触媒に用いられるPt(111)表面と水媒体間の固体−液体界面領域におけるプロトンのダイナミクスに関して理論研究を行っている。本論文における主な成果を要約すると以下

の通りである。

（1）アハラノフ・ボーム（AB）リングの片方の経路に量子ドットが埋め込まれた２端子 AB 干渉計における電子の振る舞いを理解するため、近藤領域内外での干渉計の伝導特性を調べている。ここでは、量子ドットにおける電子の自己エネルギーを、量子ドット内クーロン相互作用を摂動として計算している。その結果、近藤温度は AB 位相、リングの線幅、クーロン相互作用、そして量子ドットのエネルギー準位の関数として表せることを明らかにしている。さらに、電流は AB 位相の関数として周期的に振動し、その振幅はクーロン相互作用の増加と共に減少することを確認している。また一定温度下では、AB リングに垂直な磁束を変化させることによって近藤領域内外における AB 干渉計の伝導特性を調整できることを指摘している。このように本研究の結果は、従来の温度変化ではなく、磁場変化によって近藤領域を調節し AB 干渉計の伝導特性を操作する新しい方法を示唆している。

（2）PEMFC の電解質膜におけるプロトンの振る舞いを理解するため、低湿潤から高湿潤まで様々なレベルの加湿下で水溶液中のナフィオン膜すなわちナフィオン－水界面におけるプロトンの輸送特性を調べている。ここでは、ナフィオン側鎖のスルフォン基によって与えられる静電効果、活性部位のスピン効果、水分子との水素結合効果、水分子の遮蔽効果などを考慮したプロトン運動機構に基づいた水溶液中のナフィオン膜における単一プロトン伝導チャンネルを通る新しいプロトン輸送モデルを導入している。さらに、グリーン関数法を用いてプロトン流の温度変化を求めている。その結果、非磁性相から磁性相へ相転移する温度よりも低い温度領域では、温度の減少に伴いプロトン流は増加することを見出している。また、この低温領域でのプロトン流の増加はスピン効果が原因であることを見出している。一方、吸水性の損失およびポリマー収縮が生じる温度領域では、温度の上昇に伴いプロトン流は減少する結果を得ている。

（3）PEMFC の Pt－水界面におけるプロトン運動を理解するため、ヒドロニウムイオン（H_3O^+）が Pt(111)表面上の酸素に接近した場合の酸素還元反応(ORR)を調べている。ここでは、ヒドロニウムイオン-酸素吸着 Pt 表面間のプロトン運動の断熱ポテンシャルエネルギーの計算結果より、反応中間体として最適な分子構造及び反応経路を見出している。この反応経路は二つあり、その一つは酸素分子が表面上に解離吸着し、表面に吸着した酸素原子[以下 O_{ad}]がヒドロニウムイオンからのプロトン移動により還元され、表面に吸着した水酸基[以下$(OH)_{ad}$]に変化する反応経路である。もう一つは酸素分子が分子状吸着し、ヒドロニウムイオンからのプロトン移動によって中間状態 O_{ad}-OH が生成され、さらに別のヒドロニウムイオンからのプロトン移動により二つの$(OH)_{ad}$に還元される反応経路である。どちらの反応経路のプロトン移動においても活性化障壁がなく反応が進むことを指摘している。さらに、ヒドロニウムイオンからのプロトン移動により、$(OH)_{ad}$から容易に水が生成されることも明らかにしている。また、水分子の存在は O_{ad}-OH 中間体の還元反応において活性化障壁を生じさせ、O_{ad}-OH の吸着構造を安定化させることを示している。

以上のように本論文は、スピントロニクスデバイスへの応用が期待される AB 干渉計の電子及びクリーンエネルギーシステムへの貢献が期待される固体高分子型燃料電池におけるプロトンのダイナミクスについて、基礎的な面のみならず応用の面でも有益な知見を得ており、応用物理学、とくに物性物理学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。