



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Solid-State Electrochemical Protonation / Redox reaction induced Control of Physical Properties of SrCoO _x and SrFeO _x [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	楊, 倩
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15074号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85276
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Qian_Yang_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(工学) 氏名 楊 倩

審査担当者 主査 教授 葛西 誠也
副査 特任教授 橋詰 保
副査 教授 赤井 恵

学位論文題名

Solid-State Electrochemical Protonation / Redox reaction induced Control of Physical Properties of SrCoO_x and SrFeO_x

(固体電気化学的プロトン化/酸化還元反応による SrCoO_x および SrFeO_x の物理的性質の制御)

ストロンチウムコバルト酸化物 (SrCoO_x) のような遷移金属酸化物は、酸素含有量によって遷移金属イオンの価数が増えるため、酸素含有量を調節することによって、その物理的特性が制御できるという特徴を有している。例えば、ブラウンミラライト (BM) 構造の SrCoO_{2.5}(Co³⁺) は茶色の反強磁性絶縁体、ペロブスカイト構造の SrCoO₃(Co⁴⁺) は黒色の強磁性金属、H_xSrCoO_{2.5}(Co²⁺)($x = 1, 1.5, 2$) は無色透明の弱い強磁性絶縁体として知られている。SrCoO_x の酸素含有量を、固体状態を維持しながら電気的に調節できれば、不揮発性メモリなどの有望な活物質候補となる。

最近、多孔質 NaTaO₃ 薄膜を固体電解質として使用し、電気化学的に SrCoO_{2.5} / SrCoO₃ を酸化/還元した結果や、電解質としてイオン液体を使用した SrCoO_{2.5} 薄膜のプロトン化が報告された。しかし、前者は、おそらく NaTaO₃ 薄膜の強アルカリ性のために、プロトン化は実現していない。後者の場合は、イオン液体中に残留した中性の水がプロトン化に関与している。

本研究では、超純水を約 40 体積 % 含むメソ孔を備えたアモルファス 12CaO·7Al₂O₃(CAN) 薄膜を固体電解質として選択することで、固体状態を維持しながら SrCoO_{2.5} の電気化学プロトン化を試みた。次に、固体電解質として酸化物イオン伝導体イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 単結晶を使用し、作製した SrCoO_{2.5} 薄膜を電気化学的に酸化・還元した。さらに、YSZ 単結晶基板上に作製した SrFeO_x 薄膜を電気化学的に酸化・還元した。この論文は、以下の 7 章で構成されている。

第 1 章では、研究背景ならびに目的について述べている。

第 2 章では、研究を遂行する上で必要な実験について述べている。

第 3 章では、格子不整合基板上に作製されたブラウンミラライト SrCoO_{2.5} エピタキシャル薄膜の熱電能について述べている。また、TMO 薄膜の電子構造と酸化状態を分析するために熱電能が有用であると述べている。

第 4 章では、SrCoO_{2.5} 薄膜の固体電気化学的プロトン化について述べている。また、H_{1.5}SrCoO_{2.5} 薄膜は無色透明で、弱い強磁性を示すと述べている。

第 5 章では、SrCoO_x 薄膜の電気化学反応の巨視的可視化について述べている。抵抗率と熱電能の変化から、電気化学的な酸化が柱状に起こり、その後面内に広がっていくというマクロスコピックな描像を明らかにするとともに、導電性 AFM を使用して酸化過程を直接可視化したと述べている。

第 6 章では、SrFeO_x 薄膜の電気化学酸化に伴い、薄膜の色が、黄色がかった透明から暗褐色に

変化し、電気特性は絶縁体状態から金属状態に変化したと述べている。

第7章では、学位論文を総括している。

これを要するに、著者は、固体電気化学的プロトン化/酸化還元反応により SrCoO_x 薄膜および SrFeO_x 薄膜の光・電気・磁氣的性質を制御することに成功し、将来の遷移金属酸化物ベースの情報記憶素子の開発に対する貢献大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。