



Title	Studies on Thermoelectric Properties of Perovskite-type Rare Earth Cobalt Oxide-based Ceramics
Author(s)	橋本, 英樹
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/57528">https://hdl.handle.net/11094/57528</a>
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、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

【62】	
氏 名	はし 橋 ちと 本 英 樹
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 3 7 8 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 22 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学 位 論 文 名	Studies on Thermoelectric Properties of Perovskite-type Rare Earth Cobalt Oxide-based Ceramics (ペロブスカイト型希土類コバルト酸化物系セラミックスの熱電特性に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 安藤 陽一  (副査) 教 授 平尾 俊一 教 授 大島 巧 教 授 今中 信人 教 授 桑畑 進 教 授 町田 憲一 教 授 宇山 浩 教 授 林 高史 教 授 井上 豪

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ペロブスカイト型希土類コバルト酸化物セラミックス $\text{RCoO}_3$  (R: 希土類) における希土類イオンサイズの差異、異種希土類による部分置換固溶、ストロンチウムイオンドープがそれぞれ熱電特性に与える影響について研究した結果についてまとめたものである。本論文における研究で得られた知見をまとめると以下の通りである。

第1章では本研究の背景、目的及び本論文の構成について述べた。

第2章では希土類イオンサイズの異なる $\text{RCoO}_3$  (R = Pr, Nd, Tb, Dy) の電気伝導率及びゼーベック係数は、希土類イオンサイズの減少に伴いそれぞれ減少及び増加すること、熱伝導率はその温度依存性における極小値を示す温度が希土類イオンサイズの減少に伴い高くなることを見出し、これらの物性はそれぞれ $\text{RCoO}_3$ における希土類イオンサイズにより系統的に制御できることを明らかにした。また熱電特性は、希土類イオンサイズの減少に伴い、熱電特性における性能指数の最高値が高くなり、またその最高値が得られる温度が高くなる傾向を示すことを明らかにした。

第3章では異種希土類による部分置換固溶体 $\text{R}^1_{1-x}\text{R}^2_x\text{CoO}_3$  ( $\text{R}^1 = \text{Pr, Nd}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Tb, Dy}$ ;  $x = 0.25\text{--}0.75$ ) の熱電特性が、 $\text{R}^1\text{CoO}_3$  及び $\text{R}^2\text{CoO}_3$ の値と比較して向上する傾向を見出した。これは部分置換固溶体の電気伝導率およびゼーベック係数がほぼ組成依存性を示したのに対し、熱伝導率は固溶体特有のフォノン散乱のため組成依存性より低下したためと推察された。またこの希土類イオン部分置換による熱電特性向上効果は $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ のイオン半径差が大きい場合に有効であることを見出した。

第4章ではペロブスカイト型希土類コバルト酸化物 $\text{DyCoO}_3$ の $\text{Dy}^{3+}$ を価数が異なりかつイオン半径差の大きい $\text{Sr}^{2+}$ にて微量置換 ( $\text{Dy}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ;  $x = 0.005, 0.01, 0.025$ ) したときの効果を精査した。本系ではキャリアドープ効果により電気伝導率が向上するとともに、電気伝導率の向上による熱伝導率の増加をフォノン散乱効果により抑制できることを見出された。この効果により、673 Kまでの中低温域の熱電特性が大幅に向上することが明らかとなった。また $x = 0.01$ における熱電特性は、873 Kまでのすべての温度において $x = 0$ の値より高い、または同等の性能指数が得られた。従って適切な濃度の $\text{Sr}^{2+}$ をドープすることにより、広範囲の温度にて $\text{DyCoO}_3$ の熱電特性が向上することが明らかとなった。

第5章では本論文を総括し、主要な結果、成果についてまとめた。

## 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、ペロブスカイト型希土類コバルト酸化物セラミックス  $\text{RCoO}_3$  (R: 希土類) における希土類イオンサイズの差異、異種希土類による部分置換固溶、ストロンチウムイオンドープがそれぞれ熱電特性に与える影響について研究した結果についてまとめたものである。本論文における主な成果を要約すると次の通りである。

- 1) ペロブスカイト型希土類コバルト酸化物  $\text{RCoO}_3$  における希土類イオン種を変化させた、即ち希土類イオンサイズを変化させた一連の材料の合成を行い熱電特性に関連する因子を精査することにより、その電気伝導率及びゼーベック係数が希土類イオンサイズ減少に伴いそれぞれ減少及び増加すること、一方熱伝導率はその温度依存特性において極小値を示す温度が希土類イオンサイズ低減に伴って上昇することを見出しており、これらの知見より熱的および電気的特性、さらに熱電特性における性能指数およびその温度依存性を系統的に制御できることを明らかにしている。
- 2) 異種希土類による部分置換固溶体  $\text{R}^1_{1-x}\text{R}^2_x\text{CoO}_3$  の熱電特性が、 $\text{R}^1\text{CoO}_3$  及び  $\text{R}^2\text{CoO}_3$  の値と比較して向上する傾向を見出している。この効果は熱伝導率が固溶体特有のフォノン散乱のために組成依存性より推計される値より低下することによると考察している。さらにこの希土類イオン部分置換による熱電特性向上効果は  $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$  のイオン半径差が大きい場合に有効であることを見出している。
- 3) ペロブスカイト型希土類コバルト酸化物  $\text{DyCoO}_3$  の  $\text{Dy}^{3+}$  を価数が異なりかつイオン半径差の大きい  $\text{Sr}^{2+}$  にて微量置換

することにより、キャリアドープ効果にて電気伝導率の向上が図れるとともに、電気伝導率の向上による熱伝導率の増加をフォノン散乱効果にて抑制できることを見出している。この効果は特に 673 K までの中低温域における  $\text{DyCoO}_3$  の熱電特性向上に有効であり、また適切な濃度の  $\text{Sr}^{2+}$  をドープすることにより広範囲の温度にて熱電特性が向上することを明らかにしている。

以上のように、本論文はペロブスカイト型希土類コバルト酸化物系セラミックスの熱電特性に関して有益な基礎的知見を与えるものであり、その成果は材料工学ならびに物質化学の発展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。