

氏 名	ふじ 藤 さん 澤 さん まさ 匡 さん し 志
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学 位 記 番 号	農 博 第 1643 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	農 学 研 究 科 森 林 科 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	DEVELOPMENT OF NOVEL SILICON CARBIDE THERMOELECTRIC MATERIALS FROM CARBONIZED WOOD (木質炭素を用いた新規炭化ケイ素熱電変換材料の開発)
論文調査委員	(主 査) 教 授 今 村 祐 嗣 教 授 中 野 隆 人 教 授 橋 本 弘 藏

論 文 内 容 の 要 旨

環境問題を考慮した新エネルギーの開発は現在世界的に関心が高まっている。化石燃料に頼らない、環境問題に配慮したクリーンな発電技術として、現在、熱電変換技術に注目が集まっている。特に、高温域で高い熱電変換効率を示す材料開発が盛んである。中でも、炭化ケイ素（SiC）は高い耐熱性および耐酸化性を有し、かつ高強度であるため高温域での熱電変換材料の候補と考えられる。本論文では木質炭素を用いた新たな炭化ケイ素熱電変換材料の開発とその熱電特性について調べた。

第1章では、木質炭素（C）粉末と二酸化ケイ素（SiO₂）粉末からパルス通電加熱法を用い1400℃—1800℃で焼結することでSiC/C複合材料を作製し、その構造解析および熱的・電気的特性解析を行った。X線回折の結果、SiCの結晶構造はβ形であることが確認できた。エネルギー分散型X線分光装置（EDX）を備えた走査型電子顕微鏡（SEM）観察の結果、木質炭素の表面をコーティングするようにβ-SiCが形成していることを確認できた。電気抵抗は焼結温度の上昇とともに低下し、SiO₂量の上昇とともに増加した。熱伝導率は焼結温度およびSiC形成量の上昇とともに大きく増加した。これらの結果より、SiC/C複合材料の電気伝導率および熱伝導率は焼結温度およびSiO₂添加量により制御可能であることが分かり、新規熱電変換材料として有望であることが示唆された。

第2章では、第1章で作製したSiC/C複合材料の熱電特性を調べた。焼結温度1400、1600、1800℃で作製したSiC/C複合材料を用いて、室温から450℃までの測定温度域のゼーベック係数（熱起電力）、電気伝導率および熱伝導率を測定し性能指数を計算することで熱電特性を評価した。その結果、ゼーベック係数値は全ての試験体において測定温度の上昇とともに増加した。また、試験体作製時の焼結温度が1600℃あたりでゼーベック係数がP型からN型に変遷することが分かった。電気伝導率は全ての試験体において測定温度の上昇とともに増加する傾向を示した。熱伝導率においてはどの試験体においても測定温度の上昇とともに減少する傾向を示した。得られたデータをもとに性能指数を計算した結果、熱電特性は測定温度の上昇とともに増加する傾向であることが分かった。また、焼結温度1400℃で作製した試験体において、性能指数が最大値 $3.38 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ を示した。以上の結果より、木質炭素粉末と二酸化ケイ素粉末から作製したSiC/C複合材料は、高温域で高効率な発電を可能とする熱電材料として有望であることが示唆された。

第3章では、さらなる熱電特性の向上を目指し第2章で用いたSiC/C複合材料を大気中で700℃、2時間酸化させることで多孔質SiC複合材料を作製し、その微細構造および多孔性を調べた。ラマン分光分析を行った結果β-SiCの存在を確認でき、一方で炭素に由来する明確なピークが検出されなかったことより残留炭素がうまく除去できていることも確認できた。細孔分布測定を行った結果、焼結温度1600℃の試験体で2.75 μmの最も大きな平均細孔径を示すことが分かった。これらの結果より、酸化による多孔質化は非常に簡便で且つ短時間で残留炭素を除去できる方法であると考えられた。

第4章では、第3章で作製した多孔質SiC複合材料の熱電特性を調べた。焼結温度1600および1800℃で作製した多孔質SiC複合材料を用いて、50℃から700℃までの測定温度域のゼーベック係数および電気伝導率を測定しパワーファクターを

計算することで熱電特性を評価した。その結果、測定温度の上昇に伴いどちらの試験体のゼーベック係数もほぼ直線的に増加した。最大値は加熱温度1600°Cで作製した試験体で222 $\mu\text{V/K}$ （絶対値）であった。電気伝導率は酸化による木質炭素（C）の除去の影響でSiC/C複合材料の値より減少した。パワーファクターは測定温度の上昇に伴い増加し、焼結温度1800°Cで作製した試験体において最大値 $5.23 \times 10^{-5} \text{ W/mK}^2$ を示した。これらの結果より、多孔質SiC複合材料は高温領域で高性能な熱電材料として応用が可能であると考えられた。

論文審査の結果の要旨

化石燃料に頼らない、環境問題に配慮したクリーンな発電技術として、現在、熱電変換技術に注目が集まっている。炭化ケイ素（SiC）は高い耐熱性および耐酸化性を有し、かつ高強度であるため、高温領域での熱電変換材料の候補と考えられる。本論文は、パルス通電加熱法を用いて、木質炭素粉末と二酸化ケイ素粉末から新たな炭化ケイ素熱電変換材料を開発し、その構造解析および性能評価を行って、高温領域で高性能な熱電変換材料としての可能性を示したものである。成果として評価すべき点は次のとおりである。

1) 木質炭素粉末と二酸化ケイ素粉末からパルス通電加熱法を用い、SiC/C複合材料を作製することに成功した。X線回折の結果より β -SiCであること、EDXを備えたSEM観察から木質炭素の表面をコーティングするように β -SiCが形成されていることを確認した。

2) SiC/C複合材料のゼーベック係数値は測定温度の上昇とともに増加すること、また、試験体作製時の焼結温度が1600°Cあたりでゼーベック係数がP型からN型に変遷することを明らかにした。熱電特性は測定温度の上昇とともに増加する傾向にあること、また、焼結温度1400°Cで作製した試験体において性能指数が最大値 $3.38 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ を達成したことを示した。

3) SiC/C複合材料を大気中で700°C、2時間酸化させることで、多孔質SiC複合材料を作製することに成功した。細孔分布測定を行った結果、焼結温度1600°Cの試験体で2.75 μm の最も大きな平均細孔径を示すことを明らかにした。

4) 多孔質SiC複合材料においても、ゼーベック係数値は測定温度の上昇とともに増加することを示し、加熱温度1600°Cで作製した試験体で最大値222 $\mu\text{V/K}$ （絶対値）を達成した。電気伝導率においても測定温度の上昇に伴い増加し、その結果パワーファクターは焼結温度1800°Cで作製した試験体において最大値 $5.23 \times 10^{-5} \text{ W/mK}^2$ を示した。

以上のように本論文は、SiC/C複合材料、および多孔質SiC複合材料における詳細な構造解析と性能評価により、高温領域で高性能を示す新たな熱電材料としての可能性を示したもので、生物材料機能学、炭素材料学、およびエネルギー物理学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成19年2月20日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。