

令和元年6月18日現在

機関番号：23604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04893

研究課題名(和文)カーボンナノチューブを用いた機械的エネルギー貯蔵量向上の研究

研究課題名(英文) Study on improvement in the amount of mechanical energy storage using carbon nanotube.

研究代表者

内海 重宜 (Utsumi, Shigenori)

公立諏訪東京理科大学・工学部・准教授

研究者番号：00454257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の捻りによる貯蔵機械的エネルギー量を向上させるため、SWCNTロープ試料の作製方法を確立した。動的重量エネルギー密度測定システムを構築し、平均0.22、最大0.45MJ/kgを得た。ロープ試料強化のため様々な化学的・物理的修飾を施し、フラッシュ光照射で平均0.30、最大0.76MJ/kg、硫黄反応で平均0.32、最大0.68MJ/kg、炭素蒸着で平均0.27MJ/kg、最大0.82MJ/kgを示した。研究開始時は0.1MJ/kgに満たなかったが、リチウムイオン電池(0.72MJ/kg)を超えるSWCNTロープを繰り返し作製できるようになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボンナノチューブの高弾性・高強度に着目した機械的エネルギー貯蔵は格段の安全性・軽量性を備えており、貯蔵エネルギー量が既存デバイス(リチウムイオン電池やスーパーキャパシタ)の2-3倍になれば圧倒的に有利である。捻りという単純な機構から、再生可能エネルギー・移動体のエネルギー・四肢の運動エネルギーの貯蔵などあらゆる用途に応用が広がる。これまで有効利用できなかったエネルギーの活用にも適用ができる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to improve the amount of mechanical energy storage by twisting single wall carbon nanotube (SWCNT). The preparation method of rope samples consisting of SWCNT with 1.5 nm in diameter was established. The system was improved to measure the dynamic gravimetric energy density, and the average value of 0.22 MJ/kg and the maximum value of 0.45 MJ/kg were obtained. Various chemical and physical modifications were performed to strengthen rope samples. The average and maximum values were 0.30 and 0.76 MJ/kg for flash-light-irradiated samples, 0.32 and 0.68 MJ/kg for sulfur-reacted samples, and 0.27 and 0.82 MJ/kg for carbon-deposited samples. Considering that the gravimetric energy density was less than 0.1 MJ/kg at the beginning of this research, it is a great progress to be able to repeatedly prepare SWCNT ropes exceeding lithium-ion batteries (0.72 MJ/kg).

研究分野：ナノカーボン材料，物理化学，界面化学

キーワード：単層カーボンナノチューブ 捻り 機械的エネルギー貯蔵 重量エネルギー密度 物理的修飾 化学的修飾

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エネルギーに関する諸問題は、我々が将来幸せな生活を送るために解決しなければならない命題の一つである。特に、スマートフォンやタブレット端末などの目覚ましい進化によって、大容量で軽いエネルギー貯蔵媒体が求められている。効率的なエネルギーの貯蔵と輸送方法の確立、携帯性の向上が急務である。本研究で着目したのは、時計やゴム動力飛行機に代表されるねじ巻き式の機械的エネルギーの貯蔵である。この方法は、クリーンで安全かつ再生利用可能なエネルギーの貯蔵・輸送法で携帯性にも優れるが、大容量エネルギーの貯蔵が難しいという問題がある。機械的エネルギーの貯蔵量を劇的に向上させるには、高弾性・高強度の材料が望まれる。類まれな高弾性・高強度を持つ材料がカーボンナノチューブ (CNT) である。CNT はグラフェンシートのシームレス構造に由来する高弾性 (計算値・実測値とも 1 TPa 以上) および高引張強度 (実測値で数 10-100 GPa) を有する。さらに、炭素原子のみで構成されているため非常に軽い。したがって、重量エネルギー密度 (単位重量あたりの貯蔵エネルギー量: MJ/kg) の観点からも機械的エネルギー貯蔵材料として最適な材料である。

本研究の連携研究者であるミシガン州立大学の Prof. Tománek の研究グループは、*ab initio* DFT シミュレーションにより図 1 に示すような単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を数本束ねたロープを捻った時に貯蔵される重量エネルギー密度は、最大で 8 MJ/kg になることを明らかにしている (図 2)。この値はリチウムイオン電池 (LIB) の 10 倍以上に相当する^{1,2)}。このシミュレーション結果を受け、申請者は捻りにより CNT に貯蔵できる重量エネルギー密度を実験的に求めるため、平成 25 年度の科研費若手研究 B に申請し採択され (2013 年度若手(B)25870856)、以下の I-III に示す実験結果を得た。図 3 には代表的な試料の単位長さ (Å) 当たりの捻り角度と重量エネルギー密度の関係を示す。

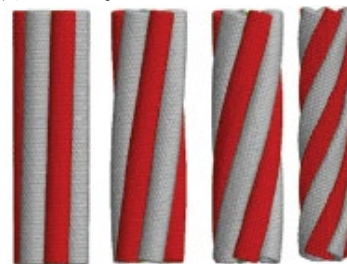


図 1 7本のSWCNTから成るロープが捻れる様子¹⁾

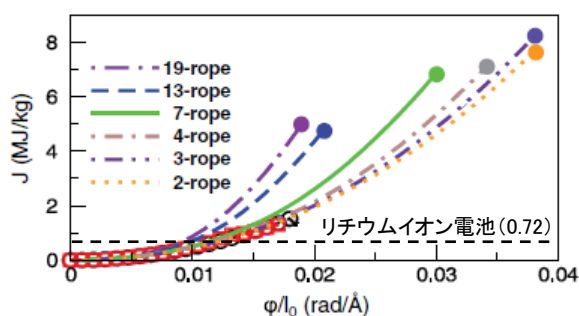


図 2 Prof. Tománek により計算された SWCNT に貯蔵される重量エネルギー密度²⁾。点線はリチウムイオン電池の値 (0.72 MJ/kg)

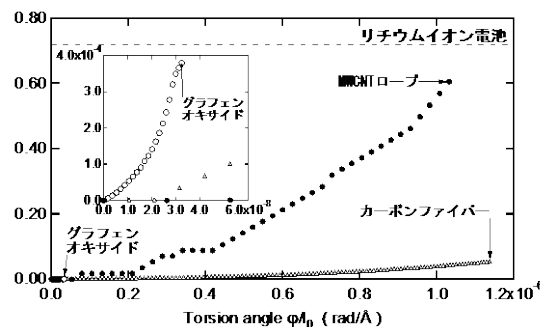


図 3 申請者が実測した MWCNT ロープ、CF および GO 試料の捻れ角度と重量エネルギー密度の結果。挿入図は拡大図である

- I. 引張試験機とトルクメータを組み合わせ、CNT 試料を捻った時に生じる引張力・トルクを測定し、試料に貯蔵できる重量エネルギー密度を算出するシステムを構築した。
- II. 貯蔵重量エネルギー密度は、モデル物質として用いたカーボンファイバー (CF) では 5.2×10^{-2} MJ/kg、ナノカーボンの一種であるグラフェンオキシド (GO) では 3.8×10^{-4} MJ/kg であった。
- III. 多層カーボンナノチューブ (MWCNT) ロープでは、貯蔵重量エネルギー密度は 0.61 MJ/kg を達成した。これは LIB (0.72 MJ/kg) と比べても遜色ない。

2. 研究の目的

このように申請者は、独自の重量エネルギー密度測定システムを構築し、CNT 試料に貯蔵できる重量エネルギー密度を実験的に求め、LIB に近い値を得ることができた。しかし、シミュレーション結果である 8 MJ/kg には届いていない。これはロープ中の CNT どうしは弱い van der Waals 力のみで接着するため、捻れによる応力に耐えきれず剥がれてしまうためである。図 4 は捻れ試験で破断した MWCNT ロープ試料破断箇所の走査電子顕微鏡 (SEM) 像である。CNT の持つ高弾性・高強度を活かし機械的エネルギー貯蔵材料として応用するためには、CNT 間の相互作用を強化し、強く接着させなければなら

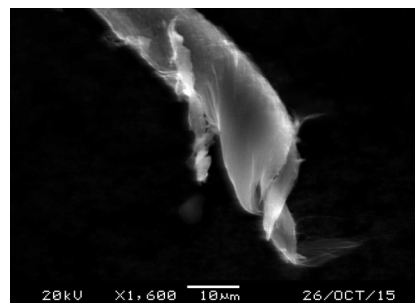


図 4 捻り試験後の MWCNT ロープ破断箇所の SEM 像

ない。本研究では、次項目に述べるような手法を用いて SWCNT 間の接着を強化し、CWCNT に貯蔵できる重量エネルギー密度の向上を図る。SWCNT によるクリーンかつ安全な機械的エネルギー貯蔵、輸送、携帯方法の確立と実用の可能性を検証することを目的とする。

3. 研究の方法

図5に本研究課題で新たに構築した動的重量エネルギー密度測定システムを示す。測定部長を測定した SWCNT ロープ試料を取り付け、試料上部に取り付けたモーターで試料が破断するまで連続的に回転させ、捻り試験を行った。試料を捻った際に生じる引張力を卓上万能試験機に設置してあるロードセルで、トルクを微小アナログトルクゲージに取付けたステンレス板の変位をレーザー変位計により計測し、検量線から求めた。トルクは、ハイスピードカメラで撮影した微小アナログトルクゲージの映像からも確認した。得られた引張力とトルクから、SWCNT ロープ試料になされた仕事を換算し、試料重量で除して重量エネルギー密度を求めた。

SWCNT ロープ試料の原料として、平均直径 1.5 nm の MEIJO e-DIPS SWCNT (EC1.5; 名城ナノカーボン社製) を用いた。綿状の SWCNT 母材から線状の SWCNT 束を引き出し、アセトン为数滴添加後、数回捻ってロープ状にした。100 °C で1時間真空乾燥し、SWCNT ロープ試料とした。

SWCNT ロープを強化して貯蔵重量エネルギー密度をシミュレーション値に近づけるため、SWCNT ロープ試料に化学的・物理的修飾を施した。化学的修飾として①真空中で様々な出力のフラッシュ光照射による SWCNT の直接結合 (FL)、②様々な量の硫黄と SWCNT を 300 °C で化学反応させた硫黄媒介による結合 (SR)、物理的修飾として①炭素蒸着による炭素薄膜を利用した SWCNT ロープの高強度化 (CD)、②様々な量の熱可塑性ポリウレタン (TPU) およびシリコンゴム (SG) の添加による SWCNT ロープの高強度化および弾性付与である。修飾を施した SWCNT ロープ試料を Raman 分光、フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) で評価した。上述の測定システムにより、動的な貯蔵重量エネルギー密度 (MJ/kg) を求めた。

また、貯蔵エネルギー利用の初期的な検討として、試料を定数回捻った後に試料の支持を外し、逆回転する回数を測定し簡易的な再生率を確認した。

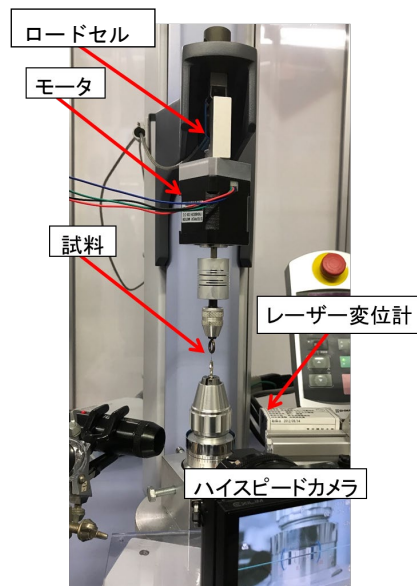


図5 動的重量エネルギー密度測定システム

4. 研究成果

図6に作製した11本のSWCNTロープについて測定した動的重量エネルギー密度とひずみの関係を示す。貯蔵重量エネルギー密度はひずみの増加とともに2次関数的に増加し、平均値 0.22 MJ/kg, 最大値 0.45 MJ/kg を得た。従来の用いていた静的測定システムと比較すると、重量エネルギー密度は19%, ひずみの平均値は1.4倍上昇した。

図7に10, 107, 205 W の出力のフラッシュ光 (FL) を照射した SWCNT ロープ試料の Radial Breathing Mode (RBM) 領域のラマンスペクトルを示す。比較のため無照射 SWCNT ロープ試料の結果も示している。フラッシュ照射処理を施すことにより RBM 領域のスペクトル波形が変化していることから、SWCNT のナノ構造が変化していることが示された。また、これ以上の出力の照射では SWCNT ロープの強度が著しく減少し、重量エネルギー密度が測定できなかった。

図8に、各フラッシュ光照射条件の SWCNT ロープ試料の重量エネルギー密度の比較を示す。濃いバーは平均重量エネルギー密度、薄いバーは最大重量エネルギー密度、エラーバーは標準偏差を表す。無修飾の SWCNT ロープと比較すると、出力 10 W および 205 W の照射で、平均値と最大値が共に向上し、LIB を超える値も得られた。フラッシュ光照射が SWCNT ロープを強化する効果があることが確認できた。

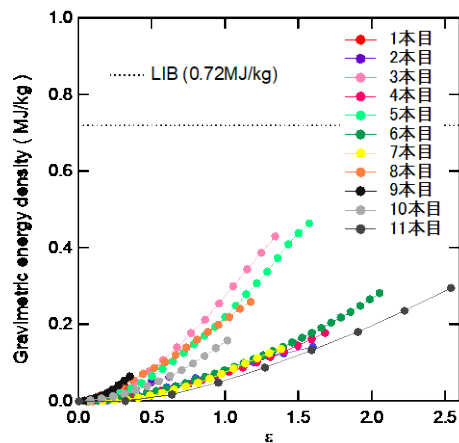


図6 測定された SWCNT ロープの動的重量エネルギー密度

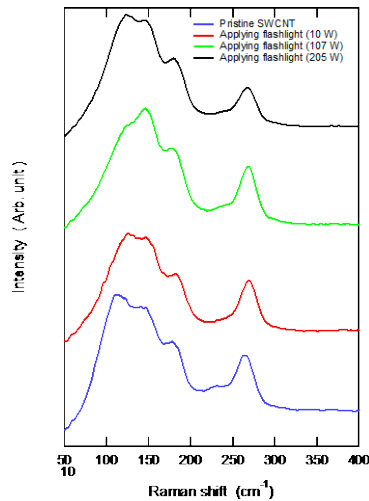


図7 FL処理SWCNTロープのラマンスペクトル (RBM領域)

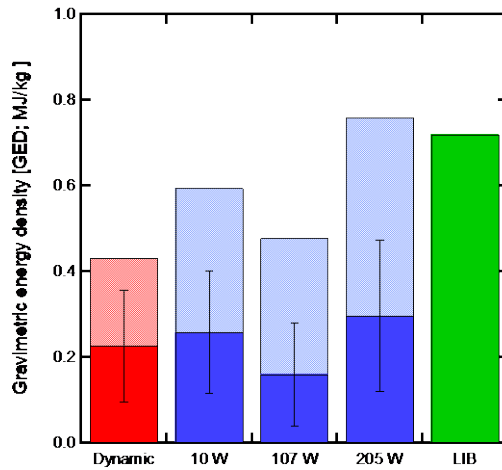


図8 FL処理SWCNTロープの動的重量エネルギー密度

表1に様々な濃度の硫黄/二硫化炭素溶液 (S/CS₂) を用いて作成した硫黄修飾 SWCNT ロープ試料 (SR) のエネルギー分散型 X 線分光法による元素分析の結果を示す。5 mg/mL 溶液を用いたとき硫黄ドーパ量は最大となり、10 mg/mL 以上では硫黄ドーパ量は減少した。過剰な硫黄の添加は二硫化炭素を発生させ、硫黄ドーパ量を減少させることが示唆された。

図9に硫黄修飾 SWCNT ロープの G-band および D-band 領域のラマンスペクトルを示す。硫黄修飾を施した SWCNT ロープ試料では、1450 cm⁻¹ 付近に新たなピークが出現した。このピークは硫黄に結合した炭素の二重結合に起因するピークであり、5 mg/mL 溶液を用いたとき最も大きなピークになったことから、この濃度で硫黄と炭素が効果的に化学結合したことが分かる。

図10に硫黄修飾 SWCNT ロープ試料 (SR) の重量エネルギー密度の比較を示す。濃い色は平均値、薄い色は最大値、エラーバーは標準偏差を示す。ラマンスペクトルで硫黄と炭素の結合が最も大きく確認された 5mg/mL での結果は全体で最も良いもので平均値は無添加 SWCNT よりも 0.1 MJ/kg 程度大きくなり、硫黄による結合効果が表れた。

表1 硫黄反応 SWCNT ロープ試料の元素分析結果

Element (at.%)	S/CS ₂ 濃度 (mg/mL)			
	1	5	10	20
C	99.47	96.89	97.05	97.04
S	0.53	3.11	2.95	2.96

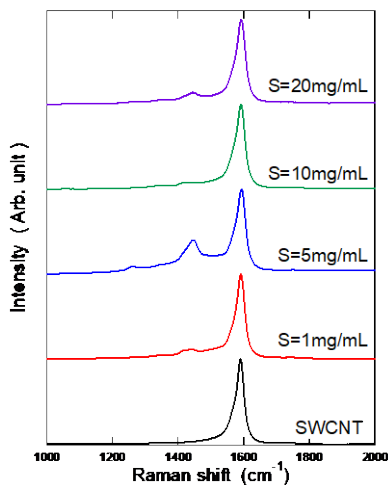


図9 SR修飾SWCNTロープのラマンスペクトル

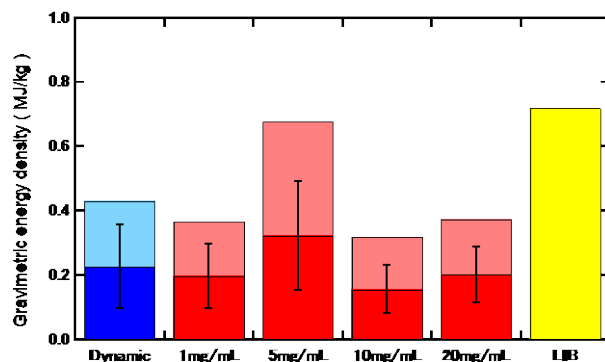


図10 SR修飾SWCNTロープの動的重量エネルギー密度

図 1 1 に各炭素蒸着 (CD) 回数
SWCNT ロープ試料の重量エネルギー密度
の比較を示す。蒸着回数 20 回の SWCNT
ロープが最も良い値を示し、平均値は 0.27
MJ/kg, 最大値は 0.82 MJ/kg を示した。無
修飾 SWCNT ロープ試料と比べると平均値
は 22% 上昇し、最大値は LIB を超える結果
となった。

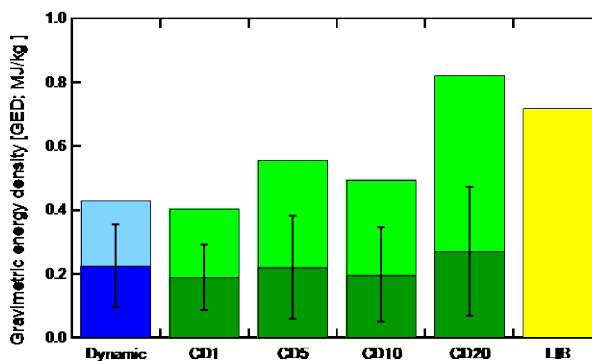


図 1 1 CD 修飾 SWCNT ロープの
動的重量エネルギー密度

図 1 2 に本研究課題で化学的・物理的修飾
を施した SWCNT ロープの捻じりによる
貯蔵重量エネルギー密度の算出結果を示す。
図 1 2 より、ほとんどの化学的・物理的
修飾を施した試料の平均値は無修飾
SWCNT ロープの平均値を上回る結果とな
った。貯蔵重量エネルギー密度の最大値に
ついては LIB の値を上回る結果が、フラッ
ッシュ光 (FH), 炭素蒸着 (CD) 処理で確認された。
研究開始時は SWCNT ロープ試料の貯蔵重
量エネルギー密度は 0.1 MJ/kg に満たなかつたが、
LIB (0.72MJ/kg) を超える SWCNT ロープを
繰り返し作製できるようになったことは大きな
進歩である。

図 1 3 に 10 回転捻った SWCNT ロープの
下方の支持を外し、逆方向へ何回転戻るか
を再生利用率として検討した結果を示す。
棒グラフは逆回転した回数、折れ線グラフ
はそのときのパーセントを表す。無修飾
SWCNT ロープ試料では平均で 65% 逆方向
に回転した。TPU 添加した SWCNT ロープ
試料では再生率は 90% 程度となり、弾性
体の添加により再生率を大きく向上させる
ことが可能であった。今後は、角速度およ
び慣性モーメントを求めエネルギー的な検
討を行う必要がある。

CNT の高弾性・高強度を利用した機械的
エネルギー貯蔵は、既存の LIB やスーパー
キャパシタに比べ格段の安全性・軽量性を
備えている。捻りという単純な機構から、
再生可能エネルギー・移動体のエネルギー
・四肢の運動エネルギーの貯蔵など、こ
れまで有効利用できなかったエネルギー
の活用にも適用ができると考えている。

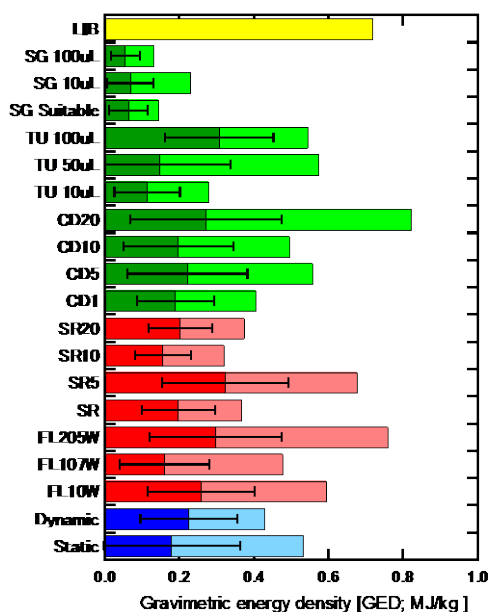


図 1 2 化学的・物理的修飾した SWCNT
ロープの動的重量エネルギー密度の比較

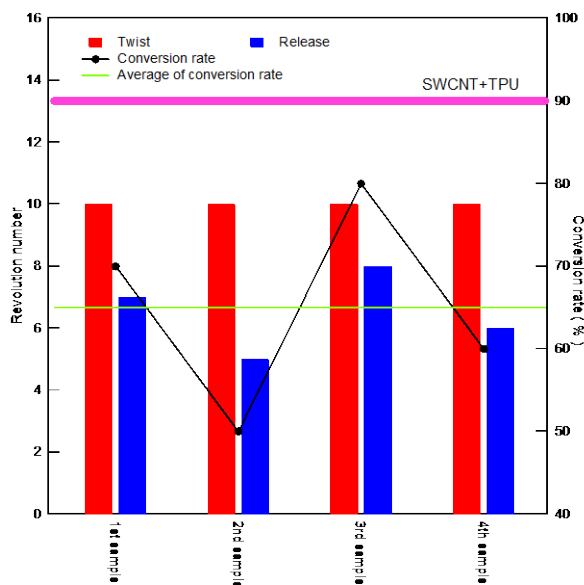


図 1 3 捻りの再生回転数の測定結果

参考文献

- 1) Z. G. Fthenakis, Z. Zhu, D. Teich, G. Seifert, and D. Tománek, *Phys. Rev. B*, **88** (2013) 245402.
- 2) D. Teich, Z. G. Fthenakis, G. Seifert, and D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.*, **109** (2012) 255501.

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕（計6件）

1. 山浦多恵, 金子克美, 内海重宜, “機械的エネルギー貯蔵材としての単層カーボンナノチューブロープ作製と貯蔵量向上”, 2018年材料技術研究協会討論会, 2018年11月30日～2018年12月1日, 日本大学駿河台キャンパス
2. 山浦多恵, 金子克美, 内海重宜, “単層カーボンナノチューブロープへの機械的エネルギー貯蔵と貯蔵量向上”, 信州コロイド&界面科学研究会第4回(2018年)研究討論会, 2018年10月26日～2018年10月27日, 信州大学長野キャンパス
3. 小林竜一郎, 宮園聡, 上條由人, 金子克美, 内海重宜, “カーボンナノチューブロープ試料作製プロセスとその機械的エネルギー貯蔵量”, 2017年材料技術研究協会討論会, 2017年12月1日～2017年12月2日, 東京理科大学野田キャンパス
4. 山浦多恵, 高橋皇雅, 金子克美, 内海重宜, “バインダー添加によるカーボンナノチューブロープの機械的エネルギー貯蔵量の改質”, 2017年材料技術研究協会討論会, 2017年12月1日～2017年12月2日, 東京理科大学野田キャンパス
5. 石黒良太, 高梨弘章, 黒岩俊也, 金子克美, 内海重宜, “カーボンナノチューブロープのワインドアップ式機械的エネルギー貯蔵の研究”, 2016年材料技術研究協会討論会, 2016年12月02日～2016年12月03日, 東京理科大学野田キャンパス
6. 石黒良太, 日浅聡士, 高梨弘章, 黒岩俊也, 金子克美, 内海重宜, “カーボンナノチューブのワインドアップ式機械的エネルギー貯蔵”, 信州コロイド&界面科学研究会, 2016年10月28日～2016年10月29日, 信州大学長野キャンパス

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。