

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：23604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05215

研究課題名(和文)単層カーボンナノチューブロープの捻りによるエネルギー・物質変換

研究課題名(英文)Conversion of energy and materials by twisting single wall carbon nanotube rope

研究代表者

内海 重宜(Utsumi, Shigenori)

公立諏訪東京理科大学・工学部・教授

研究者番号：00454257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブ(SWCNT)ロープの捻りによる機械的エネルギー貯蔵、貯蔵エネルギーの再生利用方法、捻りによる高温・高圧によって化学反応を引き起こす手法の開発を行った。熱可塑性ポリウレタン添加後にマイクロ波照射した試料が最良の結果を与え平均で0.69 MJ/kg、最大で2.1 MJ/kgを示した。エネルギー再生率は最大で20%で、SWCNTロープを動力源とする移動体の走行に成功した。捻り後の赤外吸収スペクトルにはケトン類の新たな吸収ピークが検出され、SWCNTロープを捻るだけで化学変化が起きることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究から、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)ロープの捻りによる機械的エネルギー貯蔵と再生利用の可能性および捻るだけで化学反応を起こすことが十分可能であることが実証された。機械的エネルギー貯蔵が可能であるということはすなわち、人の四肢の運動といったこれまでほとんど利用されていない再生エネルギー源の創生を意味し、かつリチウムイオン電池の3倍の能力を有している蓄エネルギー材料ということになる。さらにSWCNTロープの捻りにより化学反応も可能なことから、化学エネルギーとしての貯蔵も可能である。

研究成果の概要(英文)：Methods for mechanical energy storage by twisting a single-wall carbon nanotube (SWCNT) rope, for reusing stored energy, and for causing a chemical reaction by high temperature and high pressure by twisting were developed. The thermoplastic polyurethane-added sample irradiated with microwaves gave the best results, showing an average of 0.69 MJ/kg and a maximum of 2.1 MJ/kg. The energy regeneration rate was 20% at the maximum, and running a mobile object powered by a twisted SWCNT rope was succeeded. New absorption peaks of ketones were detected in the infrared absorption spectrum on a twisted SWCNT rope, suggesting that a chemical reaction occurred just by twisting a SWCNT rope.

研究分野：物理化学

キーワード：カーボンナノチューブロープ 捻り 機械的エネルギー貯蔵 重量エネルギー密度 化学反応 再生エネルギー源

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

申請者は、高効率なエネルギー貯蔵とエネルギー携帯性の観点から、カーボンナノチューブ (CNT) の捻りによる機械的エネルギーの貯蔵について研究してきた。自動巻き時計等に利用される機械的エネルギーの貯蔵は、クリーン・安全かつ再生利用可能であり携帯性にも優れる。しかし、大容量エネルギーの貯蔵が難しく、機械的エネルギー貯蔵量を向上させるためには高弾性・高強度の材料が求められ着目したのが CNT である。CNT は類まれな高弾性 (ヤング率 1 TPa 以上)・高強度 (引張強度数 10-100 GPa) を持ち、さらに非常に軽量なため重量エネルギー密度 (MJ/kg) の観点から機械的エネルギー貯蔵材料として最適な材料である。共同研究者であるミシガン州立大学 Prof. Tománek グループの *ab initio* DFT シミュレーションによれば、単層 CNT (SWCNT) を捻った時に貯蔵できる重量エネルギー密度は、図 1 に示す通り最大で 8 MJ/kg になり、リチウムイオン電池 (LIB; 0.72 MJ/kg) の 10 倍以上に相当する^(1,2)。

申請者は、SWCNT のみから成るロープ試料 (直径 10-150 μm, 長さ最大 10 cm) を作製し、SWCNT ロープ試料を捻った時に生じる引張力とトルクを測定することで、SWCNT に貯蔵できる重量エネルギー密度を実験的に求めてきた (2013 年度若手(B)25870856, 2016 年度基盤(C)16K04893)。研究開始当初までに実験的に得られていた代表的な試料の重量エネルギー密度 (MJ/kg) とひずみ (ϵ_0) の関係を図 2 に示す。それまでの研究成果をまとめると次のようになる。

- (1) 実験的に得られた捻りにより SWCNT ロープ試料に貯蔵される重量エネルギー密度は最大で 1.3-1.8 MJ/kg に達する。これは LIB のおよそ 2 倍に相当する。
- (2) SWCNT ロープの原料には as-received SWCNT を用いる。超音波照射や界面活性剤の添加は SWCNT ロープの強度・接着性を下げるため、機械的エネルギー貯蔵量は大きくならない。
- (3) 貯蔵重量エネルギー密度の実験値とシミュレーション値には、まだ大きな差がある。

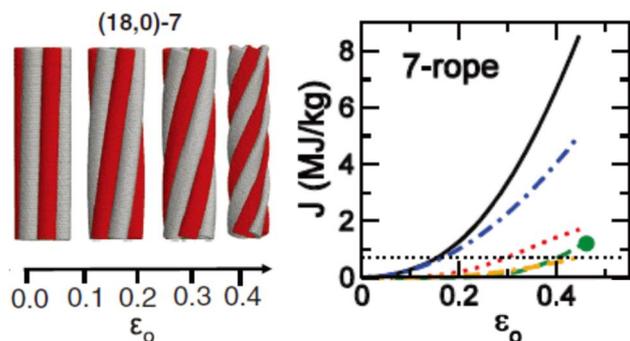


図 1 捻られた SWCNT ロープの概念図と貯蔵重量エネルギー密度のシミュレーション値^(1,2)。

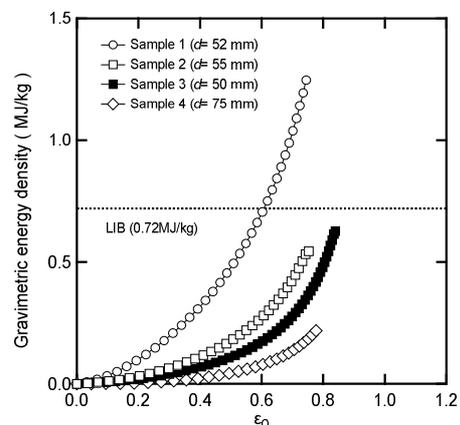


図 2 SWCNT の捻りにより貯蔵される重量エネルギー密度 (実験値)。

これら研究過程と成果から新たな学術的な「問い」が 2 点生じた。

- (1) SWCNT の貯蔵重量エネルギー密度はどこまで向上するのか。
- (2) 貯蔵したエネルギーをいかに利用するか。

である。(1)の問いについて、ロープ試料内の SWCNT 同士は van der Waals 力のみで結合し、捻るとすぐに破断する。そのため、実験値はシミュレーション値に及ばない。また、弱い結合であることが試料ごとの貯蔵エネルギー量に差が出る原因となる。これらを解決するため、図 3 に示すように SWCNT 同士を化学結合等で接合し、あたかも 1 本の SWCNT であるようなロープ試料が作製できれば、シミュレーション値に近い安定した貯蔵エネルギー量が得られると考えた。(2)の問いについて、貯蔵したエネルギーは利用できなければ価値はない。本研究では、貯蔵エネルギーを糸巻き車やゴム飛行機の動力源として (機械的エネルギー)、モーターや LED などの電力源として (電気エネルギー) 利用する方法を探る。また、申請者の予備的な検討によれば、機械的仕事のうち約 20% は摩擦熱に変換される。さらに SWCNT ロープを捻ると SWCNT 内部には高圧が掛かると予想される。これら摩擦熱と高圧をドライビングフォースとして利用すれば、捻るだけで SWCNT ロープ内部において化学反応が起きる、すなわち、物質変換が可能であると考えた。図 4 に本研究で実証する、捻りにより SWCNT に貯蔵したエネルギーを機械的・電氣的エネルギーに利用する、さらに物質変換する流れを示した。

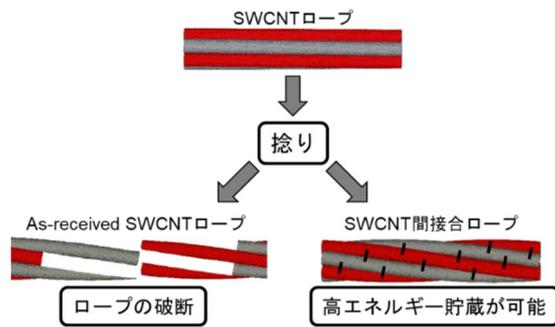


図3 as-received SWCNT ロープの捻りによる破断と SWCNT 間接合ロープの概念図。

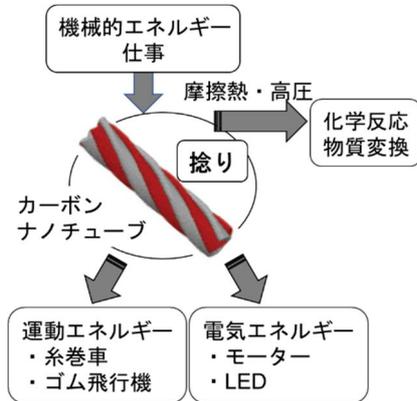


図4 本研究課題で実証する SWCNT ロープの捻りによるエネルギー・物質変換の流れ。

2. 研究の目的

以上のような学術的背景を踏まえ、本研究課題の目的は次の2点とした。

- (1) 化学的・物理的修飾により SWCNT 間を接合し、貯蔵重量エネルギー密度を劇的に向上させシミュレーション値 (8 MJ/kg) に近づける。
- (2) 貯蔵エネルギーを機械的・電気的エネルギー源、物質変換のエネルギー源として利用し、SWCNT のエネルギー・物質変換媒体としての可能性を探る。

SWCNT によるエネルギー貯蔵は、SWCNT の吸着現象を利用したガス貯蔵材料としての研究がほとんどである。本研究の独自性・創造性は、SWCNT の高弾性・高強度を活かして機械的エネルギーの貯蔵材料として利用すること、さらに、SWCNT をエネルギー・物質変換媒体として活用する可能性を探ることである。SWCNT の高弾性・高強度に着目し機械的エネルギー貯蔵材とした研究例は Prof. Tománek のシミュレーション以外には見当たらない。また、SWCNT の持つナノサイズの中空構造を「ナノ試験管」として利用し、内部で化学反応を起こす研究が行われている。その際、化学反応を引き起こすには外部からの熱が必要である。本研究のもう一つの独自性は、SWCNT ロープの捻りによって生じる摩擦熱と高圧を利用して「ナノ試験管」内で化学反応を起こす点である。SWCNT ロープを捻るという機械的な仕事だけで簡単に化学反応を起こすことができれば、長時間利用可能なウェアラブル発電機構も構築可能である。その他、腕時計の新たな蓄電システム、走行によりエネルギーを蓄える自動車システム、水道の流水を利用した小規模エネルギー貯蔵への応用が可能である。

3. 研究の方法

- (1) 物理・化学的修飾による重量エネルギー密度の向上

SWCNT として e-DIPS SWCNT(名城ナノカーボン社製; 平均直径 1.5 nm)を用いた。SWCNT 母材から線状 SWCNT を引き出し、アセトン添加後数回捻って図5に示すような SWCNT ロープ試料を作製した。物理的修飾として炭素蒸着 (CD), 熱可塑性ポリウレタン添加 (TPU), ポリスチレン添加 (PS) を行った。図6に、一例として PS 添加した SWCNT ロープ試料の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。化学的修飾として、レーザー照射処理 (LI), フラッシュ光照射処理 (FL), マイクロ波照射処理 (MW), 硫黄 (S)・アゼライン酸二塩化物 (AAD)・ヘキサカルボニルクロム (Cr) による架橋を行った。調製した SWCNT ロープ試料を捻った時に生じる引張力とトルクから試料になされる仕事を計算し、試料重量で除して重量エネルギー密度 (GED) を求めた。SWCNT ロープ試料の評価は、Raman 分光, フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR), SEM 観察により行った。

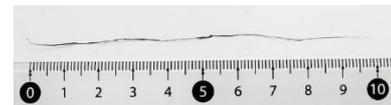


図5 SWCNT ロープ試料。

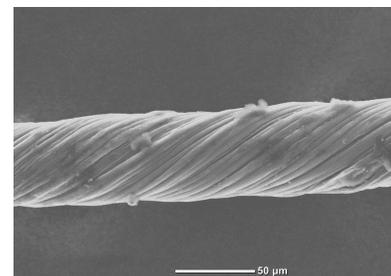


図6 修飾した SWCNT ロープの SEM 写真 (PS 修飾の例)。

- (2) 貯蔵エネルギーの再生利用およびエネルギー・物質変換媒体としての応用

デジタルトルクゲージ, 市販のゴム動力車および 3D プリンターで自作した支持具を用いて, 図7に示すような簡便な GED およびエネルギー再生率測定機を作製した。(1)で調製した SWCNT ロープ試料を捻った時に生じるトルクをデジタルトルクゲージにより測定して貯蔵エネルギー W を算出し、試料質量で除して GED を求めた。再生エネルギーの測定は、エネルギーを貯蔵した試料が開放された時の円盤の回転をスローモーション撮影し、時間あたりに回転した角度 (rad) を測定し円盤の運動エネルギー E を求めた。エネルギー再生率は E/W により算出

した。さらに、貯蔵した機械的エネルギーの利用を可能とした初期的なデバイスとして SWCNT 捻れバネ動力車 (図 8) を製作した。

SWCNT ロープの捻りにより化学変化を起こさせる物質として、550 °C 程度で熱分解して金属リチウムを生じ大気中で燃焼することを期待して、リチウムフタロシアニン (Li-Pc) を選択した。Li-Pc を添加した SWCNT ロープ試料を作製し、200 rpm の速さで捻じりを加えた。捻じる前後の SWCNT ロープ試料について FT-IR およびエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) により評価した。



図 7 自作のGED測定および再生率測定機。

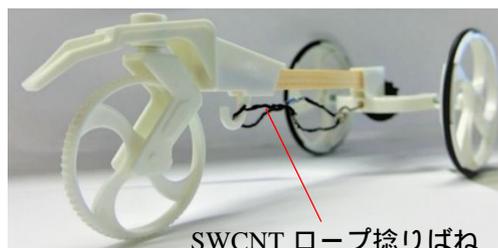


図 8 SWCNT ロープの捻りばね動力車。

4. 研究成果

(1) 物理・化学的修飾による重量エネルギー密度の向上

図 9 に様々な修飾方法で作製した SWCNT ロープ試料に貯蔵された GED の平均値 (濃いバー), 最大値 (薄いバー), 標準偏差 (エラーバー) を示す。本研究課題で採用した SWCNT ロープの作製方法では、Raman 分光の結果から SWCNT のナノ構造にほとんど変化はなく GED が平均値で 0.22 MJ/kg を示した。

LI 処理により GED の著しい改善は得られなかったが、CD を行うと蒸着回数とともに GED は向上し 80 回 (CD80) で最大となり平均値は 0.70 MJ/kg, 最大値は 1.3 MJ/kg で LIB に匹敵する値を示し、それ以上では降下した。CD50 回処理後の硫黄修飾試料 (CD+S) は平均値 0.68 MJ/kg, 最大値 1.3 MJ/kg となり、GED の劇的な改善は認められなかった。

TPU や PS を添加した SWCNT ロープ試料では、添加量と GED 添加量に強い相関を見出すことはできなかったが、特に TPU を添加することで GED の劇的な向上が見込まれ、最大値で 1.1 MJ/kg を記録した。TPU 添加に加え MW や FL 処理を追加することで更なる向上が見込まれ、特に TPU に MW 処理をした試料で、LIB の 3 倍程度の GED が測定された。

AAD 添加 SWCNT ロープ試料では、FT-IR および EDS により、SWCNT と AAD が反応していることを確認した。これらの試料の GED は AAD 濃度が 2 vol% と 5 vol% で 0.72 MJ/kg を超える値が測定されたが、標準偏差が大きく再現性に欠けている。Cr 添加 SWCNT 試料でも EDS により Cr が検出された。しかし、GED の測定結果から、Cr 修飾が GED 向上に繋がるとは断言できなかった。試料の直径や密度が GED 測定に大きく影響しており、試料が細く低密度である方が GED が高くなる傾向があるため、高い GED と再現性の実現には、適正な添加条件だけでなく、一様で細く低密度である試料の作製も求められることが明らかとなった。

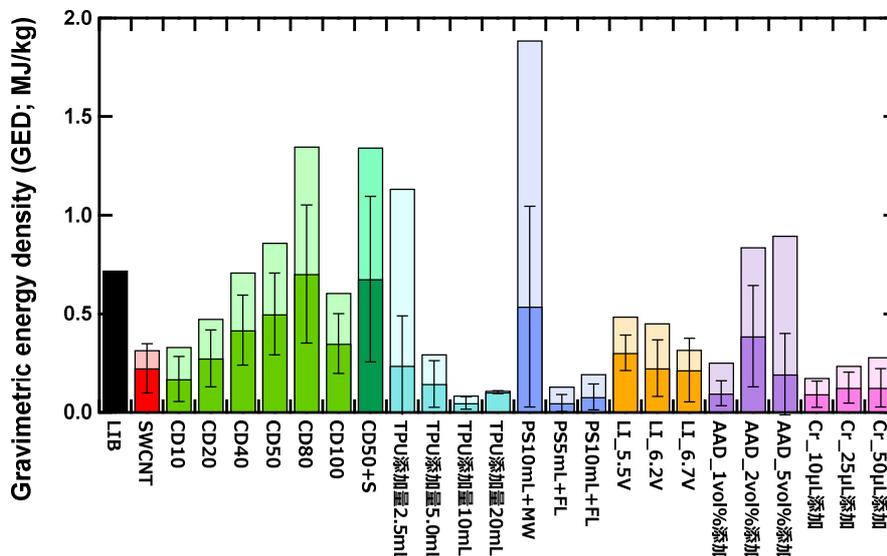


図 9 各修飾 SWCNT ロープ試料と LIB の重量エネルギー密度 (MJ/kg) の比較。濃いバーは平均値, エラーバーは標準偏差, 薄いバーは最大値を示す。

(2) 貯蔵エネルギーの再生利用

図 1 0 に TPU 添加 SWCNT ロープのエネルギー再生率を示す。試料名の数値は TPU 溶液の添加量 (μL), MW はマイクロ波照射処理を表す。SWCNT ロープによる再生率は TPU 溶液を 1600 μL 添加した試料の再生率が一番高く 14% となった。SWCNT に対する TPU 添加率とエネルギー再生率の関係性は見いだせなかったが、捻りにより SWCNT に貯蔵した機械的エネルギーの再生率を見積もることに成功し、さらに、TPU 添加 SWCNT の GED は比較対象である輪ゴムの約 10 倍高い値を示した。再生利用率は未だ十分とは言えず、歯車をベアリングに変更するなど更なる検討が必要である。

図 1 1 に SWCNT ロープ動力車の走行の様子を示す。TPU 添加 SWCNT ロープを動力とした移動体を約 110 cm 走行させることに成功した。機械的エネルギーを SWCNT の捻じりとして貯蔵し、他の形態のエネルギーに変換することなく利用する初期的なデバイスの作製に成功した。

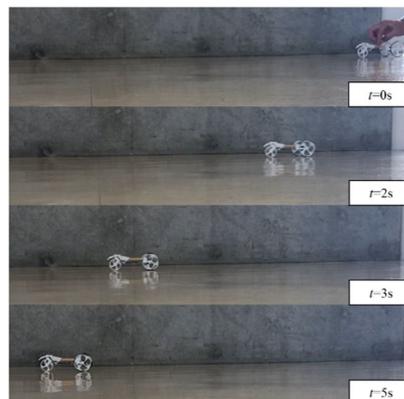
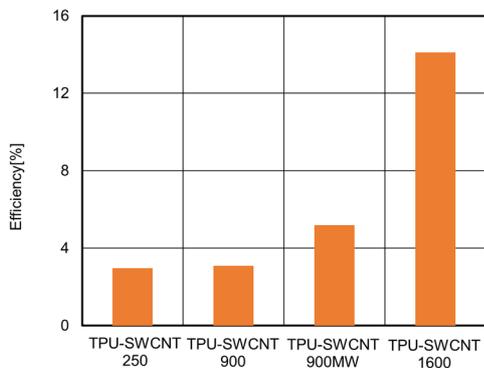


図 1 0 TPU 添加 SWCNT ロープ試料のエネルギー再生率 (数値は TPU 添加量, MW はマイクロ波処理)。

図 1 1 SWCNT ロープ動力車の走行の様子。

(3) エネルギー・物質変換媒体としての応用

図 1 2 に Pristine SWCNT, Li-Pc 添加 SWCNT ロープ, および捻った Li-Pc 添加 SWCNT ロープの FT-IR スペクトルを示す。比較のため Li-Pc のスペクトルも示す。捻じる前の Li-Pc 添加 SWCNT のスペクトルには、弱いながら Li-Pc に帰属される吸収ピークが観測された。これを捻じることによって Li-Pc に帰属されない新たな赤外吸収ピークが 1750 と 1200 cm^{-1} 付近に検出された。これらのピークはケトン類の位置である。表 1 に捻る前後の EDS による元素分析結果を示す。捻った後で酸素の含有量が増えたことから、SWCNT を捻じることによって酸素官能基が付与される化学変化が生じているものと考えられる。本研究結果では SWCNT ロープの捻りによる Li-Pc の熱分解は確認できなかったが、得られた結果は SWCNT を捻じただけで化学反応を起こせることを示唆するものであり、Ar 中で操作を行うことにより今後簡便な材料合成に応用できると期待される。

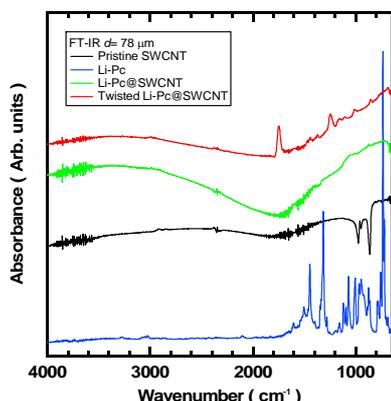


図 1 2 Li-Pc 添加 SWCNT の FT-IR スペクトル。

表 1 捻り前の Li-Pc 添加 SWCNT の元素分析結果

Element	keV	Weight (%)	σ (%)	Atomic number (%)
C [K]	0.277	75.78	0.25	78.84
N [K]	0.392	20.13	0.93	17.96
O [K]	0.525	4.09	0.29	3.19

表 2 捻り後の Li-Pc 添加 SWCNT の元素分析結果

Element	keV	Weight (%)	σ (%)	Atomic number (%)
C [K]	0.277	61.11	0.21	66.69
N [K]	0.392	12.42	0.59	11.62
O [K]	0.525	26.47	0.48	21.69

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

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yuito Kamiyyou, Dragana Stevic, Radovan Kukobat, Koki Urita, Nurul Chotimah, Yoshiyuki Hattori, Ryusuke Futamura, Fernando Vallejos-Burgos, Isamu Moriguchi, Shigenori Utsumi, Toshio Sakai, Katsumi Kaneko,	4. 巻 293
2. 論文標題 Mesoscopic cage-like structured single-wall carbon nanotube cryogels,	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials,	6. 最初と最後の頁 109814
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.micromeso.2019.109814.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Tae Yamaura, Katsumi Kaneko, Shigenori Utsumi,
2. 発表標題 Mechanical Properties of Interfacially Treated Single Wall Carbon Nanotube Fibers
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------