

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：33603

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870856

研究課題名(和文)カーボンナノチューブによるwindアップ式機械的エネルギーの貯蔵研究

研究課題名(英文)Study on Wind-up Type Mechanical Energy Storage of Carbon Nanotube

## 研究代表者

内海 重宜(UTSUMI, Shigenori)

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：エネルギー貯蔵，輸送，携帯性の問題解決のため，高強度・高弾性で軽量のカーボンナノチューブ(CNT)のwindアップ式機械的エネルギーの貯蔵に着目した。本研究の目的は，CNTを捻じることによって蓄えられる重量エネルギー密度を実験的に求めることである。試料を捻った時に生じる引張力とトルクを測定し，貯蔵重量エネルギー密度を計算するシステムを構築した。貯蔵重量エネルギー密度は，カーボンファイバーで0.052 MJ/kg，酸化グラフェンで $3.8 \times 10^{-4}$  MJ/kgを得た。さらに，CNT紡績糸では，直径11  $\mu\text{m}$ のもので最大0.61 MJ/kgを示し，リチウムイオン電池にほぼ匹敵する。

研究成果の概要(英文)：To solve the problems on storage, delivery, and portability of energy, we focus on the wind-up type mechanical energy storage of carbon nanotube (CNT) which has high tensile strength and elasticity and is light. The purpose of this study is to determine experimentally the gravimetric energy density stored by twisting CNT. An apparatus measuring tensile force and torque causing when samples were twisted to calculate the gravimetric energy density was constructed. As a result, the gravimetric energy density was 0.052 MJ/kg for carbon fiber and  $3.8 \times 10^{-4}$  MJ/kg for graphene oxide. Moreover, the maximum gravimetric energy density of CNT yarn with 11  $\mu\text{m}$  in diameter was 0.61 MJ/kg, which is comparable to Lithium ion battery.

研究分野：炭素材料 物理化学 界面化学 磁性材料

キーワード：カーボンナノチューブ ナノカーボン 捻り 機械的エネルギー 重量エネルギー密度 CNT紡績糸

1. 研究開始当初の背景

2011年の東日本大震災および福島第一原発の事故以来、世界規模で重大なトピックとなっているのがエネルギー問題である。原子力に代わるクリーンで安全なエネルギー源の創生、再生可能エネルギー利用の拡充、さらに効率的なエネルギーの貯蔵 (Storage) と輸送 (Delivery) に関連する諸課題である。さらに、携帯電話やノート型パソコン、タブレット端末の進化によって、貯蔵したエネルギーの携帯性 (Portability) も重要なファクターである。本研究は、エネルギーの貯蔵・輸送・携帯性にフォーカスし、カーボンナノチューブ (CNT) によるクリーンで安全なエネルギーの貯蔵および輸送・携帯方法を新たに提案する。

エネルギーは一般的に、キャパシターや電池などの電気エネルギー、化石燃料や燃焼における化学ポテンシャルエネルギー、放射性元素の核分裂などの原子力エネルギー、水力発電に見られる重力ポテンシャルエネルギー、蒸気や地熱などの熱エネルギーのような形態で貯蔵される。これらは既に確立された技術であるが、環境問題や資源の枯渇問題、効率や携帯性の問題を抱えている。さらに、これからのエネルギー貯蔵媒体には高い体積・重量エネルギー密度、再生効率、利便性と携帯性が求められる。

これらの諸問題を解決するエネルギー貯蔵技術として着目したのが、機械的なエネルギー貯蔵である。ねじ巻き (wind-up) 式の時計や糸巻き車 (図1) は最も単純な例である。糸巻き車はゴム材に捻じった仕事をエネルギーとして貯蔵する仕組みであり、エネルギー貯蔵材料には、高弾性で且つ高強度の材料が望ましい。この手法は携帯性に大変優れるが、大容量のエネルギー貯蔵が難しい。



図1 糸巻き車。  
写真ではゴムを使用している。

類まれな高弾性且つ高強度を持つ材料として注目されているのが CNT である。CNT は、二重結合により強く結合した炭素原子の六角網目状グラフェンが、円筒状に丸まった構造である。そ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) が報告されている。さらに、CNT は炭素原子のみで構成されているため、金属材料と比較し

て非常に軽い。したがって、CNT は、高弾性・高強度の観点からも、重量エネルギー密度 (MJ/kg) の観点からも、予想を超えるエネルギー貯蔵能を発揮するであろう材料である。ミシガン州立大学の Prof. Tománek らの研究グループは、図2に示すような一本の CNT または数本を束ねた CNT ロープについて、どれくらいの重量エネルギー密度が蓄えられるかを *ab initio* DFT シミュレーションにより計算した。その結果、図3に示すとおり、捻じった角度が大きいほど、また CNT の本数が多いほど、大きな重量エネルギー密度でエネルギーを貯蔵できるという結果を得た。その密度はリチウムイオン電池 (LIB) の重量エネルギー密度 (0.72 MJ/kg) をはるかに凌ぐ (図3)。

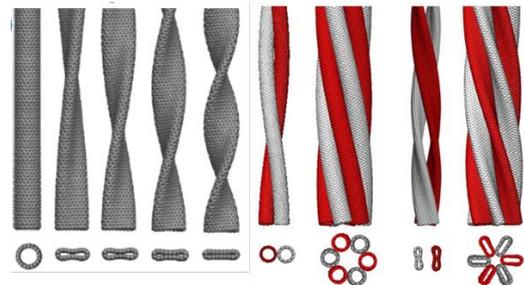


図2 捻られた CNT および CNT ロープのモデル図。

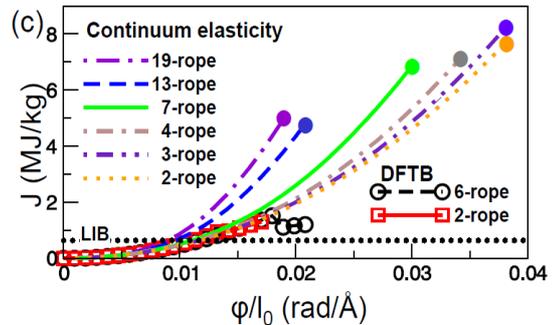


図3 CNT および CNT ロープの捻じれ角度と蓄えられるエネルギーの関係。下部点線はリチウムイオン電池 (LIB) の重量エネルギー密度 (0.72 MJ/kg)。

2. 研究の目的

以上のように、類まれな高弾性・高強度を持ち軽量の CNT を機械的エネルギー貯蔵材料として用いれば、大きな重量エネルギー密度を貯蔵できるはずである。しかし、ナノ材料である CNT の取り扱いの難しさゆえに実験的検証は行えていない。本研究では、ナノカーボン試料に蓄えられる重量エネルギー密度を実験的に求め、CNT を wind-up 式エネルギー貯蔵材料として応用する基礎を確立するために、以下のことを行うことを目的とした。

(1) 高い精度と再現性を得るため測定試料の捻った時の回転数と試料に生じるトルク・引張力を計測するシステムを構築する。

(2) 本研究には、ひも状の試料が必要不可欠である。測定試料には、まずモデル物質として取り扱いの容易なカーボンファイバー(CF)を用いる。ナノカーボンとして、まず比較的取り扱いが容易で乾燥物は強度を有する酸化グラフェン(GO)を用いる。GOはHummers法を用いて調製する。CNTのバルク体は一般的に粉末やフェルト状で脆い。そのため、高強度を持つバッキーペーパーやバインダーで強化したCNT試料を作製し、測定に耐え得る強度を持たせる。さらに、配向CNTアレイをよるだけで容易に作製でき注目されているCNT紡績系利用を用いる。

(3) 測定試料の捻り回転数とトルクから試料になされた仕事を計算する。さらに、試料重量を考慮し、貯蔵できる最大重量エネルギー密度を計算する。

(4) 捻じった測定試料が、弾性復元力によって逆に回転する回数を記録し、エネルギーの再生利用効率を計算する。

(5) 上記(3)の測定中にエネルギーが摩擦熱として拡散していないかを、赤外線カメラによってモニターする。

本研究ではCNTの捻りに対する特性を明らかにし、機械的エネルギー貯蔵材料として応用する基盤作りを行う。Prof. Tománekらのシミュレーション結果によれば、CNTはLIBを超えるエネルギー貯蔵媒体になり得る。レアメタルであるLiに頼らない大容量エネルギー貯蔵が可能となる。将来的には人工筋肉への応用も考えられる。

### 3. 研究の方法

#### (1) 重量エネルギー密度測定システムの構築

図4に構築した重量エネルギー密度測定システムを示す。高い精度と再現性を得るため、島津社製卓上万能試験機を利用した。

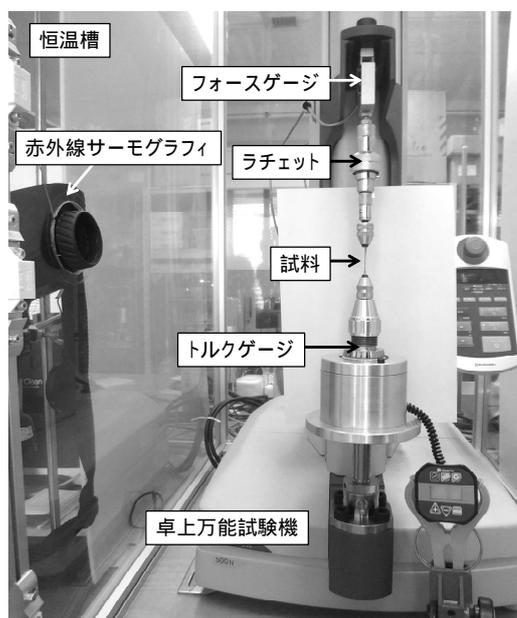


図4 重量エネルギー密度測定システム。

試験機上部には、試料を捻った時に生じる引張力を測定するためのロードセルが取り付けられている。試験機下部には、試料を捻った時に生じるトルクを測定するためのトルクゲージを取り付けた。ひも状試料は、均等に応力が掛るように3爪チャックを用いて、ひも状試料上下を挟んだ。測定中、試料の捻りが戻るのを防止するために、試料上部にラチェットを備え付けた。さらに、測定中の試料の温度変化を厳密に測定するため、測定システム全体を恒温槽で囲み、試料の温度変化は赤外線サーモグラフィによりモニターした。

#### (2) CFの重量エネルギー密度測定

CFの長さ(10-100mm)と本数(1本,4本,8本)を種々変化させ捻り試験を行った。様々な長さ・本数のCF試料を測定システムに取り付け、試料を捻った回数とその時に生じるトルクおよび引張力を測定した。これを試料が切れるか、トルクゲージまたはフォースゲージの測定レンジオーバーになるまで繰り返した。引張力およびトルクを仕事に換算し、測定試料に蓄えられた重量エネルギー密度を計算した。

#### (3) GOの重量エネルギー密度測定

ナノカーボン材料としてバルク体として比較的取扱いの容易なGOを用いた。結晶性グラファイト(マダガスカルグラファイト)を原料とし、硫酸、リン酸および過マンガン酸カリウムを用いたHummers法によりペースト状GOを調製した。ペースト状GOをテフロン製の型で乾燥させ、短冊型とロール型の2種類の試料を作製した。CFと同様にGO試料を重量エネルギー測定システムに取り付け、貯蔵重量エネルギー密度を求めた。

#### (4) CNT紡績系の重量エネルギー密度測定

測定試料として多層CNTから成る紡績系(株式会社Planet製)を用いた。試料には直径の異なる3種類の紡績系を用いた。直径は走査電子顕微鏡(SEM)観察により決定した。様々な長さや本数のCNT紡績系試料、さらにはバインダー(グルーおよび界面活性剤)により強化した試料について、試料を捻った回数とその時に生じるトルクおよび引張力を測定し、重量エネルギー密度を計算した。

### 4. 研究成果

#### (1) CFの貯蔵重量エネルギー密度

図5に4本のCF束を捻った時の捻り回数と引張力(a)とトルク(b)の関係を示す。試料長さは10-100mmとした。試料長さを増していくに連れ、最大捻り回数が増加した。また、試料長さが増すと引張力は増加する傾向にあるが、最大トルク値は試料長さに依らず一定の値を示した。しかし、横軸を単位長さ当りの回転数に換算すると、試料長さを変えても引張力およびトルクの値はほぼ一致した。

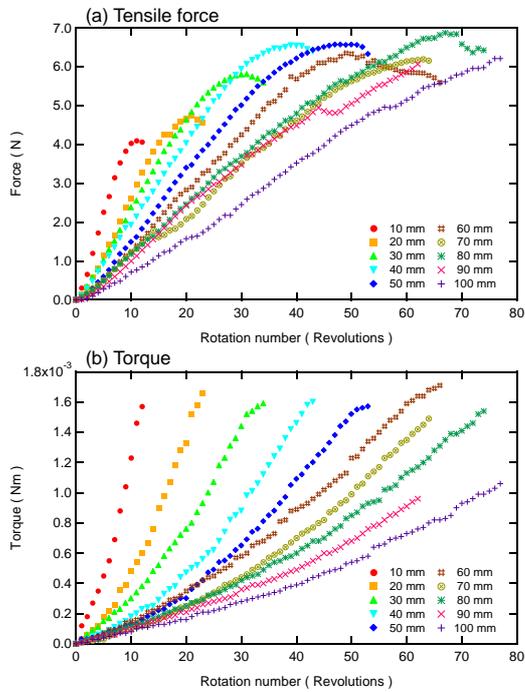


図5 4本のCF束の捻り回数と(a)引張力および(b)トルクの関係。

したがって、試料に貯蔵できる重量エネルギー密度は、試料の長さに依存せず、ある試料長さで検討すればよいことになる。

図6に1本、4本、8本のCFを束ねた試料の1 Åあたりの捻り角度と重量エネルギー密度の関係を示す。どの試料においても捻り角度の増加にともない、CFに貯蔵される重量エネルギー密度は2次関数的に増加した。さらに、CFの本数の増加により少ない捻り角度で多くのエネルギーを貯蔵できるようになる。CFに貯えられる重量エネルギー密度は最大で  $1.1 \times 10^{-6}$  rad/Å の捻り角で  $0.052$  MJ/kg を得た。この値はリチウムイオン電池の1/10以下であり、Prof. Tománekのシミュレーション結果の1/100ほどにしか達していない。図7にCF4本の時の20, 60, 100 mmの捻り回数に対する復元率(Reversibility)を示す。いずれの長さにおいてもほぼ80%以上の高い復元率を示す。しかし、特に20 mmの試料では塑性変形が生じるため、捻り回数が増えると復元率が減少した。

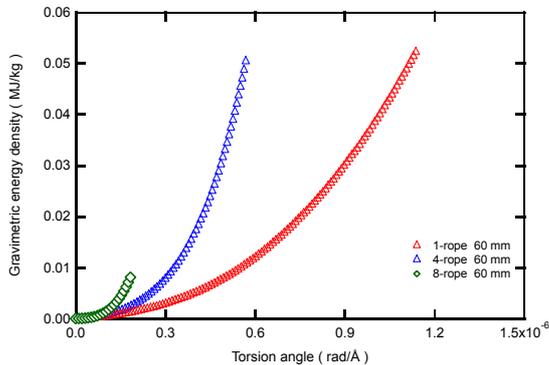


図6 CF 1, 4, 8本の1 Å当りの捻り角と貯えられる重量エネルギーの関係。

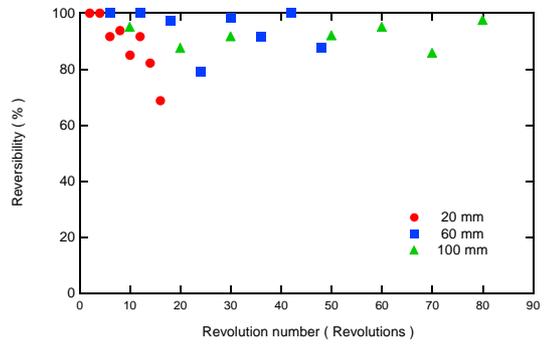


図7 CF 4本の捻り回数と復元率の関係。

図8に4本のCF束試料100 mmの捻り試験前後の赤外線サーモグラフを示す。

捻り試験前の最高温度が  $22.3^\circ\text{C}$  であったが、試験後の試料破断部の温度は  $22.9^\circ\text{C}$  であり、 $0.6^\circ\text{C}$  の温度上昇がみられた。CF試料になされた仕事が摩擦熱に変換されていることが確認された。今後さらに精細な検討が必要である。

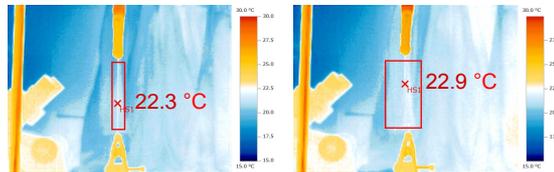


図8 捻り試験前後の4本のCF束の温度変化。左：試験前、右：試験後。

## (2) GOの貯蔵重量エネルギー密度

図9にペースト状GOから作製した短冊型とロール型の試料の捻り試験から得た1 Åあたりの捻り角度と重量エネルギー密度の関係を示す。比較のためCF1本の測定結果も示す。捻り角度の増加にともないGOに貯蔵される重量エネルギー密度は2次関数的に増加した。短冊型よりもロール型の方が、また、本数を増した方が少ない回転角で大きなエネルギーを貯蔵できる結果となった。本実験では、GO試料において蓄えられる重量エネルギー密度は最大で  $3.2 \times 10^{-8}$  rad/Åの時に  $3.8 \times 10^{-4}$  MJ/kgであり、CNTのシミュレーション値より大幅に低い値であったが、捻り材

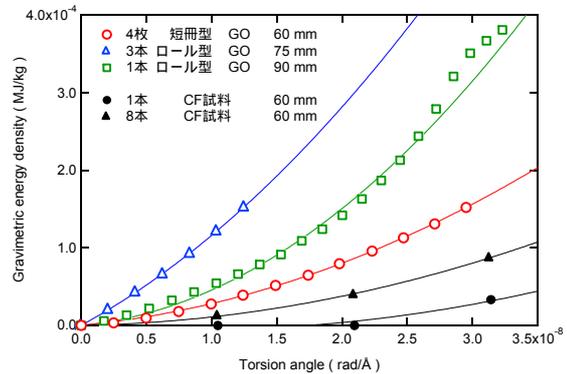


図9 短冊型とロール型GO試料1 Åあたりの捻り角度と貯えられる重量エネルギー密度の関係。

料としてナノカーボンである GO を用いて実験結果を得ることが出来たことは極めて重要である。さらに、同じ捻り角度でも CF よりも GO で高い重量エネルギー密度が得られたことは、ナノカーボン材料のエネルギー貯蔵材料としての有用性が示された。

### (3) CNT 紡績系の貯蔵重量エネルギー密度

図 1 0 に測定に用いた CNT 紡績系の SEM 写真の一例を示す。観察の結果から、3 種類の CNT の直径をそれぞれ 11, 12, 17  $\mu\text{m}$  と決定した。図 1 1 に CNT 紡績系の捻り試験から得た 1  $\text{\AA}$  あたりの捻り角度と重量エネルギー密度の関係を示す。紡績系の直径および束ねた本数で比較すると、直径が細い CNT 紡績系の方が、また本数を多く束ねた方がより高い貯蔵重量エネルギー密度が得られた。本実験結果では、直径 11  $\mu\text{m}$  の CNT 紡績系 4 本を束ねた試料が最大の貯蔵重量エネルギー密度を示し、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ rad/\AA}$  の時に 0.6 MJ/kg であった。これはリチウムイオン電池 (0.72 MJ/kg) にほぼ匹敵する。以上の結果から、細い CNT 紡績系を束にすれば大きなエネルギーを貯蔵でき、CNT 紡績系はエネルギー貯蔵材料として有望であると言える。

バインダーとして用いたグルーや界面活性剤は貯蔵重量エネルギーを一部改善したが、上記の最大重量エネルギー密度を上回ることにはなかった。今後、さらに系統的な検討が必要である。

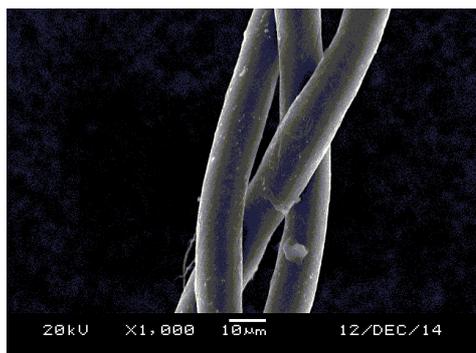


図 1 0 CNT 紡績系の SEM 画像 (12  $\mu\text{m}$ )

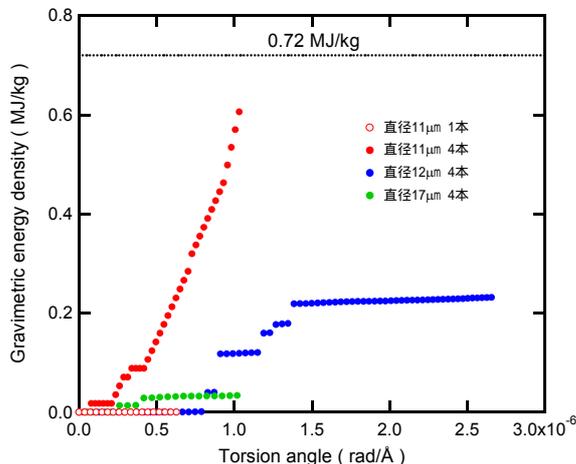


図 1 1 CNT 紡績系試料 1  $\text{\AA}$  あたりの捻り角度と重量エネルギー密度の関係。

## < 引用文献 >

- Z. G. Fthenakis, Z. Zhu, D. Teich, G. Seifert, D. Tománek, *Phys. Rev. B*, **88**, 245402 (2013).  
 D. Teich, Z. G. Fthenakis, G. Seifert, D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 255501 (2012).  
 W. S. Hummers Jr., R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

Takafumi Matsuda, Daiki Minami, Fitri Khoerunnisa, Motoo Sunaga, Masahiro Nakamura, Shigenori Utsumi, Tsutomu Itoh, Toshihiko Fujimori, Takuya Hayashi, Yoshiyuki Hattori, Morinobu Endo, Hiroshi Isobe, Hiroshi Onodera, and Katsumi Kaneko, “Aqueous Nanosilica Dispersants for Carbon Nanotube”, *Langmuir*, 査読有, **31**, 3194-3202 (2015).  
 DOI: 10.1021/la504599b

[学会発表] (計 4 件)

Yurika Honobe, Katsumi Kaneko, Shigenori Utsumi, “Wind-up Type Mechanical Energy Storage by Twisting Carbon Nanotube Yarn” The Fourth Symposium on Future Challenges for Carbon-based Nanoporous Materials: Adsorption and Energy, Nagano-city, 16-18 March, 2015.

内海 重宜, 米久保 諄, 保延 由里香, 金子 克美; “捻りによるナノカーボンへのエネルギー貯蔵に関する研究” 第 41 回炭素材料学会年会, 大野城まどかぴあ, 2014 年 12 月 8-10 日

保延 由里香, 阿部 慎司, 金子 克美, 内海 重宜; “ナノカーボンの捻りによるエネルギー貯蔵” 2014 年材料技術研究協会討論会, 東京理科大学野田校舎, 2014 年 12 月 5-6 日

米久保 諄, 鎌田 裕行, 南 太規, 金子 克美, 内海 重宜; “ナノカーボンによるワインドアップ式機械的エネルギー貯蔵に関する研究” 2013 年材料技術研究協会討論会, 東京理科大学野田校舎, 2013 年 12 月 6-7 日

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

内海 重宜 (UTSUMI, Shigenori)  
 諏訪東京理科大学・工学部・准教授 研究者番号: 00454257