

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K20946

研究課題名（和文）初期地球での有機物生成をナノカーボン内の反応で探る

研究課題名（英文）Study on chemical reactions in single-walled carbon nanotube hollow cores for prebiotic synthesis of organic molecules

研究代表者

川崎 晋司（KAWASAKI, SHINJI）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：40241294

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：直接的な研究目標であった擬高圧環境下で無機物から生命有機物を合成することはできなかったが、いくつかの興味深い事象を見出すことができた。単層カーボンナノチューブ（SWCNT）に内包された硫黄はバルク試料とは異なるラマンスペクトルとなること、また、チューブ径の異なるSWCNTに内包された硫黄のラマンスペクトルは異なりチューブ径に依存して分子構造が変化することを見出した。さらに、鉄硫化物内包SWCNTを電極とし、CO₂の電気化学還元を実施したところ、単純なCOとは異なる還元生成物が得られチューブ内反応の特異性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

単層カーボンナノチューブ（SWCNT）のチューブ内に挿入された硫黄分子がチューブ径により異なる分子構造をとることを実験的に明らかにした。このことは、ナノメートルサイズの直径の筒状構造の空間のもつ特異性を示すものであり、学術的な意義がある。また、この特異な空間で二酸化炭素の電気化学還元実験を行うことができることを示し、かつその還元生成物の分析を実施できたことは実験の幅を広げる意味で有意義な成果である。さらに、こうした実験を通して初期地球の生命有機物の生成に関して議論できることを示したことは今後の研究の進展につながる意義深い試みである。

研究成果の概要（英文）：We found some phenomena in the course of this investigation, although we could not prepare primitive organic molecules from inorganic molecules encapsulated in single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) that was the original purpose of the investigation. Firstly, we prepared sulfur molecules encapsulated in SWCNTs (S@SWCNTs). It was shown by Raman spectroscopic measurements that the molecular structure of the encapsulated sulfur moles is different from that of bulk sulfur powder sample and is dependent on the diameter of the host SWCNTs. We also prepared iron sulfide molecules encapsulated in SWCNTs (FeS_x@SWCNTs) from S@SWCNTs. We found that some unidentified reduction products are formed by an electrochemical reduction of carbon dioxides in FeS_x@SWCNTs.

研究分野：炭素材料科学

キーワード：カーボンナノチューブ 内包 初期地球 生物有機物 擬高圧効果

1. 研究開始当初の背景

地球最初の生物有機分子の生成に関して重要な議論として以下のものを挙げる事ができる。

(i) ミラーの実験 (1953 年): 当時推定されていた初期地球の大気組成であるメタン、アンモニア、水蒸気の混合気体にアーク放電 (雷を模倣) を行い、数種類のアミノ酸の合成に成功した。しかし、現在では、初期地球の大気は二酸化炭素、一酸化炭素、窒素など弱酸化的なガス主体と考えられており、前提条件が異なっていると考えられている。(ii) 海底熱水環境: 生命誕生の場として最も有力視されているが、生物有機分子もここから生成したと考えることもできる。この場合、熱エネルギーだけで窒素分子を解離し還元することは不可能であるのでアミノ酸などの含窒素有機化合物の生成には電気化学反応などを考える必要がある。(iii) 隕石後期重爆撃による反応: 今から 38-40 億年前に小惑星帯の隕石が降り注いだ。普通コンドライト隕石の金属鉄が酸化される際に生成する水素が初期地球の大気 (窒素、一酸化炭素など) と反応したと考えるものである。アンモニア、炭化水素が形成され、これをもとにアミノ酸のような生物有機分子が生成したと考える。(iv) 地球外有機物: はやぶさ 2 の探査で注目を集める C 型小惑星に起因する炭素質隕石の飛来による有機物供給である。炭素質隕石は多くの有機物を含むため、初期地球への有機物供給源として有力な候補とできる。しかし、C 型小惑星における有機物生成過程も必ずしも良く理解されていない。上記の (ii) ~ (iv) について衝撃圧縮実験などで実験的に有機物生成を再現する試みは行われているが実験数は少なく基礎的なデータが不足している。

初期地球における生物有機分子の生成に関する実験が少ない理由の一つとして高圧力実験の難しさを挙げる事ができる。すでに述べた衝撃圧縮実験に限らず高圧プレスを用いる静的圧縮実験においても実験セルの準備は大変で実験数をこなすのは容易ではない。また、窒素ガスのような安定な分子から生物有機分子を生成するには高エネルギーが必要であり、高圧環境下でこうした反応実験を実施しようとするとさらに難しくなる。今回提案した研究ではこうした実験的困難さを炭素カーボンナノチューブ (SWCNT) と電気化学を組み合わせで打破し、挑戦的な研究を実施しようというものである。

SWCNT のチューブ内には内表面からの表面ポテンシャルが積分され大きな吸引力が働く。これにより SWCNT 内部にさまざまな分子を内包することが可能となる。内包された分子は深い表面ポテンシャルの場に存在していることになり通常分子とは異なる状態になっている。例えば内包分子として有名なフラーレン C_{60} はバルク結晶中での C_{60} 分子間の距離に比べ内包状態では 5% 程度短くなっており、あたかも内包分子に高圧力が印加されているようにみえるので擬高圧効果と呼ばれる。この効果を利用して SWCNT 内部を反応場とすることで初期地球における生物有機分子の生成を再現する。また、高エネルギー反応のエネルギー源として電気エネルギーを用いる。電気エネルギーは例えばわずか 1.7 V の電位差の中で電子が獲得するエネルギーは約 20000 の熱エネルギーに相当し、高エネルギー反応を駆動することができる。初期地球における生物有機分子の生成の場として想定されるいずれの環境下においてもこの電気エネルギーによる反応を想定することは不自然ではない。

2. 研究の目的

生命の起源を知るうえでアミノ酸などの生物有機分子が地球初期にどのように生成したかを理解することは重要である。これまでにない実験アプローチで窒素、一酸化炭素など無機小分子からの生物有機分子生成について知見を得ることが本研究の目的である。高エネルギー反応場が無機物から有機物を生成する過程が必要となる。この高エネルギー反応について疑似的高温・高圧環境を有するカーボンナノチューブ (SWCNT) を用いて実験を実施する。具体的には (1) SWCNT に内包した窒素分子の水素化、(2) SWCNT に内包した鉄硫化物を触媒とする二酸化炭素還元、の 2 つについて検討する。

3. 研究の方法

(1) 内包窒素 (N_2) 分子の直接水素化反応

SWCNT のチューブ内への窒素分子の導入は以下の手順で行った。まず、SWCNT をガラス管に入れ真空引きしながら 150 で 1 時間加熱してチューブ内の吸着ガスを除去した。その後、液体窒素にガラス管を浸してガラス管内を低温にしたうえで高純度窒素ガスをガラス管に導入した。導入した窒素ガスは冷却されガラス管内の SWCNT が液体窒素に浸漬された状態を得た。この過程で窒素分子が SWCNT 内に導入される。液体窒素の浸漬時間の異なるいくつかの試料を用意した。内包試料のキャラクタリゼーションは TEM, SEM などの直接観察に加え、XRD、Raman などの実験を行った。SWCNT としては平均直径約 1.0 nm の HIPCO 試料と平均直径約 2.5 nm の EC2.0 試料の 2 つを使用した。

次に窒素分子内包 SWCNT を電極とし、水溶液中で電極電位を下げることで窒素の水素化を試みた。SWCNT 電極を作用極、白金電極を対極、Ag/AgCl 電極を作用極とするテストセルを構

築した。0.1M HCl 溶液を電解液とした。テストセルは H 型の気密セルとなっている。水電解実験後の作用極電極側のガス中にアンモニアが含まれているかどうかをガステック社製のアンモニア検知管により調べた。今回の実験では作用極電位は -0.5V に設定し、5 分間の水分解を行った。また、アンモニアが電解液中に存在する可能性も考慮し、核磁気共鳴分析(NMR)による電解液の分析を行った。電解液内に存在するプロトンの影響を打ち消すために重水(D_2O)を溶媒として、電解液 1.0 mL と D_2O 4.0 mL の混合溶液を調製した。

(2) 内包硫化鉄を触媒とする二酸化炭素還元反応

SWCNT 内での硫化鉄の調整は下記のような手順でおこなった。まず SWCNT チューブ内に硫黄分子の導入を行った。硫黄分子粉末を SWCNT とともにガラス管に真空封入したものを加熱処理した。硫黄は加熱により昇華し、SWCNT のチューブ内に内包され、 S@SWCNT が得られる。 S@SWCNT は XRD および XAFS によりその生成を確認した。SWCNT に内包された硫黄の質量を求めるため、熱重量測定 (TG) を利用した。測定には SHIMADZU 社の TGA-50 を用いた。測定は昇温レート $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温から 900°C までの範囲で測定した。次に、 S@SWCNT を作用極、金属リチウムを対極とするテストセルを構築した (図 1)。電解液は 1.0M TFSI / 1,3-ジオキサソラン(DOL) + 1,2-ジエトキシメタン(DME)の混合溶液である。30 mA/g で定電流放電を行い、内包硫黄を LiS_x に変換した。この段階で $\text{LiS}_x\text{@SWCNT}$ が合成されている。この $\text{LiS}_x\text{@SWCNT}$ を塩化鉄(FeCl_3)・炭酸ジエチル飽和溶液に 1 週間浸漬することによりリチウムイオンと鉄イオンの交換を行い、 $\text{FeS}_x\text{@SWCNT}$ を調整した。SWCNT に鉄硫化物が内包されているか確認するため、走査型電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) による直接観察を行った。観察には、日本電子株式会社の JSM-7800F を使用した。

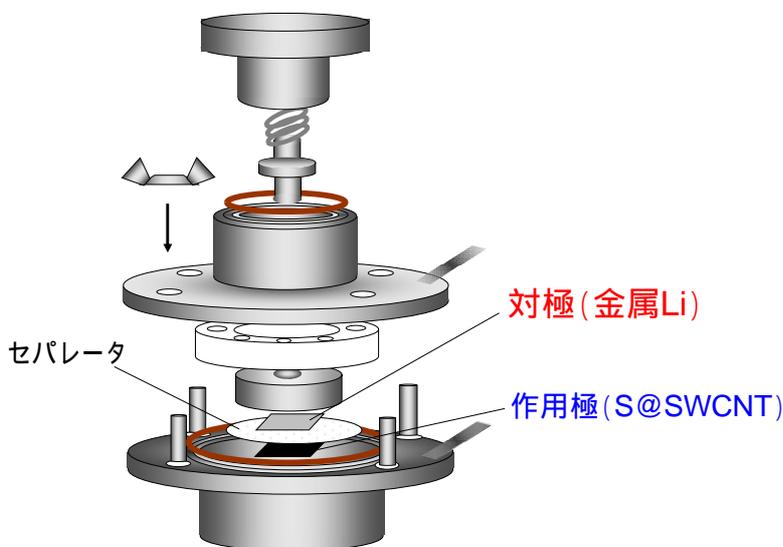


図 1 SWCNT に内包した硫黄にリチウムを反応させるための電気化学反応セル。

電気化学還元は 3 極式の H 型セルを用いて行った (図 2)。このセルは気密セルになっており、各電極反応で生成したガスをセル内に保持しておくことができる。作用極に鉄硫化物内包 SWCNT または鉄硫化物担持 SWCNT を用いた。対極には白金を、参照極には Ag/AgCl 電極を用いた。プロトン交換ナフィオンフィルターを作用極、対極のセパレータとして使用した。電解液には、0.1 M の炭酸水素カリウム水溶液を利用した。電気化学測定を行う前に、作用極側の電解液に 1 時間の二酸化炭素バブリングを行った。このセルを利用し、負電位を印加して二酸化炭素の電気化学的還元を行った。印加電圧は -1.8V (vs. SHE) で固定し、1000 秒の電気化学還元を行った。作用極側の反応で生成したガスは気密セル内に保持され、これをシリンジで回収したのち、ガスクロマトグラフで分析した。ガスクロマトグラフシステムはこの測定のために検出器を 2 つ接続した独自設計のものである。炭素化合物の検出には FID を検出器とした SHIMADZU 社の GC-8A、無機ガスの検出には TCD を検出器とした SHIMADZU 社の GC-2014 を用いた。

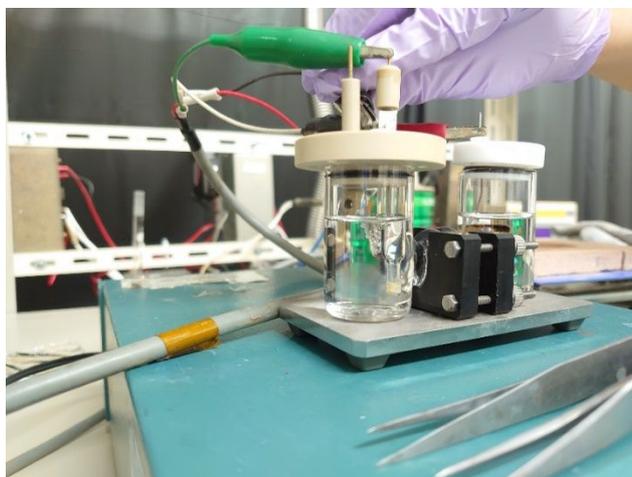


図2 CO₂の電気化学還元処理を行うためのH型気密セル。

4. 研究成果

(1) 内包窒素(N₂)分子の直接水素化反応

SWCNTに内包した窒素分子はさまざまな分光実験により確認した。図3には窒素分子内包前後のSWCNTのXRD回折図形を示す。図3(a)は窒素分子内包前のXRD図形であるが回折角4°付近にSWCNTバンドルの10回折線が観測されている。図3(b), (c)はそれぞれ10分間、1時間窒素分子の内包処理を行ったSWCNTの回折図形である。図3(b), (c)の10回折線強度は内包処理前のものにくらべて大きくなっていることがわかる。これは内包前のSWCNT内には窒素と酸素の混合気体である空気が内包されているが、窒素分子内包により窒素のみに置き換わったことによって、SWCNT内が窒素で満たされチューブ内部の電子密度が空気の時より下がったためである。この実験結果から窒素分子がSWCNTに内包されていることを確認した。

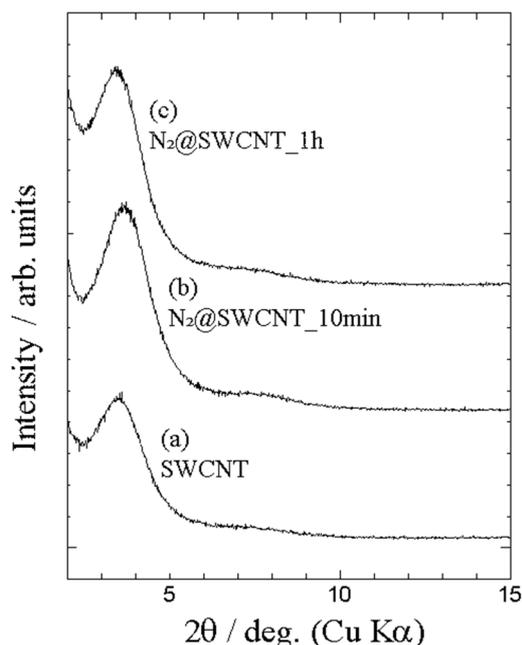


図3 (a) 未処理のSWCNT、(b) 10分間窒素分子内包処理したSWCNT、(c) 1時間窒素分子内包処理したSWCNTのXRD図形。

この窒素分子内包SWCNTを作用極とし、電気化学的に水素との反応を試みたが電極回りから回収したガスからはアンモニアは検出されなかった。また、電気化学反応実験後、電解液についてもNMR測定を実施したが、ここからも反応生成物の確認はできなかった。

(2) 内包硫化鉄を触媒とする二酸化炭素還元反応

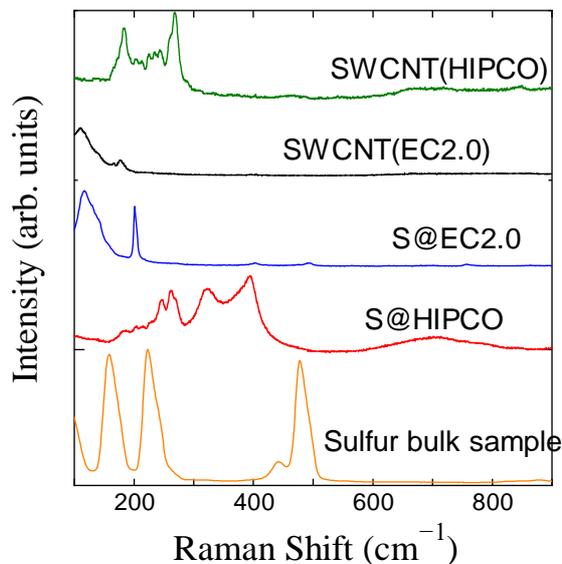


図 4 粉末硫黄試料、直径の異なる SWCNT に硫黄を内包させた試料 (S@EC2.0, S@HIPCO)、内包前の SWCNT (EC2.0, HIPCO) のラマンスペクトル。

SWCNT に硫黄が内包されていることをラマンスペクトルで確認した(図4)。図4に示すように、SWCNT に内包された硫黄はバルク試料とは異なるラマンスペクトルとなる。つまり、バルク硫黄試料とは異なる分子構造を SWCNT チューブ内ではとっていると考えられる。また、チューブ径の異なる SWCNT に内包された硫黄ラマンスペクトルは図4に示すように異なっていることがわかった。内包された硫黄分子の構造がチューブ径により変化することが示唆される。この内包した硫黄にリチウムイオンを電気化学的に反応させたのち、イオン交換により鉄硫化物内包 SWCNT を合成した。硫黄とリチウムの反応、リチウムと鉄のイオン交換についてはさまざまな分光手段で確認している。

この鉄硫化物内包 SWCNT を電極とし、CO₂ の電気化学還元を実施した。電極反応で生成したガスをシリンジで回収し、ガスクロマトグラフィーにより分析した。測定されたチャートの一部を図5に示す。CO₂ の電気化学還元生成物に対応するピークであり還元反応が進行したことがわかる。一酸化炭素が含まれている可能性が高いが、純粋な CO ガスのプロファイルとは異なっており、今後分析を進めていかなければならない。また、ギ酸の生成については電気化学還元後の電解液の分析を NMR で実施したがギ酸については検出限界以下と判明した。

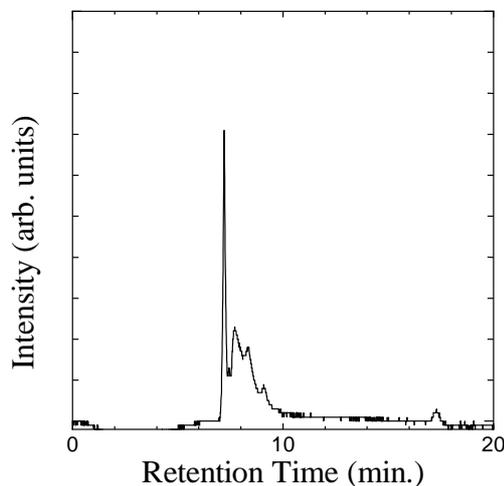


図 5 鉄硫化物内包 SWCNT 電極で CO₂ の電気化学還元を実施した際に生成したガスのガスクロマトグラフチャートの一部。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 A. Alzubaidi, K. Kobayashi, Y. Ishii, S. Kawasaki | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 One-step synthesis of visible light CO ₂ reduction photocatalyst from carbon nanotubes encapsulating iodine molecules | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Sci. Rep. | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-021-89706-2 | 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 - |
| 1. 著者名 Kohei Kondo, Yusuke Watanabe, Junya Kuno, Yosuke Ishii, Shinji Kawasaki, Masashi Kato, Golap Kalita, Yoshiyuki Hattori, Oleksandr Mashkov, Mykhailo Sytnyk, and Wolfgang Heiss | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 Flexible Photocatalytic Electrode Using Graphene, Non-noble Metal, and Organic Semiconductors for Hydrogen Evolution Reaction | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Energy Technology | 6. 最初と最後の頁 2100123-1-6 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ente.202100123 | 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 該当する |
| 1. 著者名 Ayar Al-zubaidi, Mikako Takahashi, Yosuke Ishii, and Shinji Kawasaki | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 Switching of alternative electrochemical charging mechanism inside single-walled carbon nanotubes: a quartz crystal microbalance study | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 RSC Advances | 6. 最初と最後の頁 30253-30258 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1RA04398F | 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 - |
| 1. 著者名 Yosuke Ishii, Ayar Al-zubaidi, Yoshimitsu Taniguchi, Shinya Jindo, and Shinji Kawasaki | 4. 巻 4 |
| 2. 論文標題 Single-walled carbon nanotubes as reducing agent for the synthesis of Prussian blue-based composite: a quartz crystal microbalance study | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Nanoscale Advances | 6. 最初と最後の頁 510-520 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1NA00739D | 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 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Yosuke Ishii, Sae Ishikawa, Itta Yamada, Kohei Kondo, Shinya Jindo, Shinji Kawasaki, Yoshiyuki Hattori, Oleksandr Mashkov, and Wolfgang Heiss | 4. 巻 57 |
| 2. 論文標題 Ultra-fine metal particles dispersed on single-walled carbon nanotubes for energy devices | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Materials Science | 6. 最初と最後の頁 4300-4310 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-022-06894-6 | 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 該当する |

| | |
|--|---------------------|
| 1. 著者名 Ayar Al-zubaidi, Remi Date, Yuna Yokoya, Yosuke Ishii, Shinji Kawasaki | 4. 巻 1 |
| 2. 論文標題 Iodine redox reactions in single-walled carbon nanotube hollow cores for rechargeable iodine cathode-based energy storage | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Carbon Reports | 6. 最初と最後の頁 89-93 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/carbon.010206 | 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7件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 糟谷 菜, 石井 陽祐, 川崎 晋司 |
| 2. 発表標題 単層カーボンナノチューブに内包された硫黄の構造の特徴 |
| 3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 ウーガンバヤル ナムーン, 神藤 慎弥, 石井 陽祐, 川崎 晋司 |
| 2. 発表標題 単層カーボンナノチューブ電極の水系電解液中における耐酸化性の評価 |
| 3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 川崎晋司、石井陽祐 |
| 2. 発表標題 カーボンナノチューブ内包分子の反応を利用した光触媒開発 |
| 3. 学会等名 学振117委員会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Shinji Kawasaki |
| 2. 発表標題 Photo-devices using encapsulation of iodine molecules in single-walled carbon nanotubes |
| 3. 学会等名 2nd International Conference on Nanomaterials for Energy Conversion and Storage Applications (NECSA-2022) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Shinji Kawasaki, Kenta Kobayashi, Yosuke Ishii |
| 2. 発表標題 New energy cycle "HI cycle" to repeat solar hydrogen generation and battery power generatio |
| 3. 学会等名 第62回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Yuna Yokoya, Yosuke Ishii, Shinji Kawasaki |
| 2. 発表標題 Aqueous electrolyte batteries using the encapsulation properties of single-walled carbon nanotubes |
| 3. 学会等名 第62回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Junpei Hayashi, Kenta Kobayashi, Sae Ishikawa, Shunsuke Sato, Yosuke Ishii, Shinji Kawasaki |
| 2. 発表標題 Solar CO2 reduction properties of AgI/SWCNT/AgI03 and g-C3N4/SWCNT/Cu photocatalysts |
| 3. 学会等名 第62回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム |
| 4. 発表年 2022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 |
|---------|---------|
| | |