

機関番号：15401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21810025

研究課題名（和文） 微生物細胞を反応場とする異方性貴金属ナノ粒子設計と触媒への応用

研究課題名（英文） Preparation of anisotropic metal nanoparticles on bacterial surface and their catalytic application

研究代表者

萩 崇 (TAKASHI OGI)

広島大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：30508809

研究成果の概要（和文）：

本研究では、鉄還元細菌の表面を反応場に用いて、微生物反応により常温・常圧でパラジウムナノ粒子、金ナノ粒子の合成に成功した。調製したパラジウムナノ粒子は、燃料電池の電極触媒として応用され、市販の化学調製触媒と同等の性能を得た。これらの微生物触媒の連続合成装置の開発に成功した。更に、これらの微生物反応に種子成長法を融合させることで、パラジウムナノ粒子の形態制御（球形、ロッド粒子、板状）に成功した。

研究成果の概要（英文）：

Highly dispersed palladium and gold nanoparticles supported on bacterial cells were successfully prepared by a microbial method using the metal ion-reducing bacterium. The dried biomass-supported palladium was tested as an anode catalyst in a polymer electric membrane fuel cell for power production. The maximum power generation of the highly dispersed biomass-supported palladium particles was comparable to that of a commercial palladium catalyst. The continuous preparation system of biomass-supported palladium particles is also successfully developed. Furthermore, combination of microbial method and chemical method opened the control of the prepared particle morphology on the bacterial surface.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,080,000	324,000	1,404,000
2010年度	910,000	273,000	1,183,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,990,000	597,000	2,587,000

研究分野：微粒子合成、触媒特性評価、資源回収

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料、微生物、結晶成長、触媒・化学プロセス、化学工学

1. 研究開始当初の背景

貴金属ナノ粒子が担持された様々な固体触媒は、石油化学工業や自動車工業など数多くの分野で利用されており、高活性かつ低コストの触媒が求められている。貴金属ナノ粒子担持触媒の従来の調製法としては、i) 還元試薬を用いて貴金属イオンを還元する含浸

法、ii) 不活性ガス中でバルク金属を蒸発させて冷却・捕捉する物理的方法が知られている。特に最近では、特異的な金属結晶面を優先的に持つ金属ナノ粒子触媒が、反応速度を著しく向上させることが明らかにされ、学術的に注目を浴びている。金属ナノ粒子の形態制御に関する研究は、世界的にも盛んに行われて

おり、ポリオール法などの化学還元法を用いることで、高い精度で特異的結晶面を持つ金属ナノ粒子を液相中で合成でき、異方性粒子の生成機構についても詳細に研究されている。そこで、“金属ナノ粒子の形態制御”ならびに“高分散 Pd ナノ粒子担持微生物の調製”に関する研究実績を基に、微生物表面に析出した Pd ナノ粒子をシード（核）とする化学還元法により、細胞表面で形態制御された Pd ナノ粒子触媒が調製できると着想するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、微生物表面を反応場として活用する異方性 Pd ナノ粒子担持触媒の調製とモデル反応における触媒性能評価を目的とする。既往の研究では、硫酸還元細菌を用いて合成した球状 Pd ナノ粒子が、モデル化学反応（リンデン (γ -HCH) の脱塩素化、PCP, PCBs, PBDE の脱塩素化) に対して、金属触媒として利用できることが示された。しかしながら、硫酸還元細菌による粒子生成速度は低く、粒子生成過程で硫化水素を発生するという問題がある。また細胞表面で高分散な Pd ナノ粒子の合成は、既往の研究では成功していない。さらに、微生物担体上で粒子形態を制御するという本研究の挑戦的な試みは、これまでに国内外で全く行なわれていない。

3. 研究の方法

本研究を効率的に進めるため、既往の文献調査を十分に行い、以下の順に研究を進めた。

- (i) 還元細菌を利用した Pd, Au ナノ粒子の合成
触媒調製実験の操作因子（金属イオン濃度、電子供与体、反応時間）が、粒子形態、粒子生成場に与える影響を系統的に調査し、細胞表面で粒子形態の揃った Pd, Au ナノ粒子合成を検討した。液試料、細菌細胞を TEM で観察し、貴金属粒子が生成する場（細胞内か細胞外か）を細胞薄切片観察により評価した。
- (ii) 連続反応装置の製作
細胞担持 Pd ナノ粒子合成および供給部、金属原料、還元剤、形態制御剤供給部、異方性 Pd ナノ粒子合成部からなる実験装置を組み上げた。
- (iii) 細胞担持 Pd ナノ粒子の燃料電池電極触媒として性能評価
細胞担持 Pd ナノ粒子を用いて、モデル反応（燃料電池電極反応）を行い、調製した触媒の活性を評価するとともに、化学的手法のみで合成された貴金属触媒の活性と比較検討した。
- (iv) 種子成長法による粒子合成装置を作製、上記(ii)の改良により、バイオ合成法と種子成長法を融合させた粒子合成装置を製作した。
- (v) 異方性パラジウム粒子の合成

触媒調製実験の操作因子（金属 Pd イオン濃度、還元剤、形態制御剤濃度、反応温度、反応時間）が、粒子形態、粒子生成場に与える影響を系統的に調査し、粒子形態、粒径分布、化学組成、結晶性、プラズモン吸収などを評価した。また、生成粒子の液中での分散安定性についても評価した。

4. 研究成果

H21—22 年度の研究より、以下の成果・知見が得られた。

1) 還元細菌を利用した Pd ナノ粒子の合成と連続反応装置の製作を行った。種子成長法のシード粒子の最適化のために、微生物還元によるナノ粒子実験において、各種操作条件（初期 Pd イオン・電子供与体・細胞濃度、反応時間）が還元率、粒子径、粒度分布、生成場に及ぼす影響を系統的に調査した結果、細胞表面上で、平均粒子径 4 - 7 nm の Pd ナノ粒子が高い分散性を保った状態で生成する条件を見出した。また液相 Pd イオンの還元率の時間変化、TEM 観察結果より微生物還元による粒子生成メカニズムを提案した。SPring-8 にて実施した XAFS 分析より 0 価に還元されていることが確認され、さらに細胞担持 Pd ナノ粒子の連続調製装置の作製により、生産量 95 kg/h/m³ 反応器が可能となった。

2) 細胞担持 Pd ナノ粒子の燃料電池電極触媒として性能評価を実施した。細胞表面に生成した Pd ナノ粒子を固体触媒と捉え、燃料電池(PEFC)の電極触媒としての性能を評価した結果、市販の触媒と同程度の電力密度を有するバイオ触媒の調製に成功した。また新規購入した CV 装置を用いて、触媒性能評価（有効触媒表面積、劣化現象など）を測定した。また、Pd ナノ粒子のメタノール直接型燃料電池(DMFC)用触媒についても検討し、微生物調製した Pd ナノ粒子が触媒として作用することが明らかとなった。

3) 還元細菌を利用した Au ナノ粒子の合成と形態制御を検討した。近年、Au ナノ粒子の触媒利用も注目されていることから、微生物による Au ナノ粒子の合成と形態制御に関する研究にも着手し、各種操作条件の制御により、Au ナノ粒子の微生物還元・ナノ粒子化を達成した。

4) 種子成長法による粒子合成装置を作製し、微生物表面上にバイオ法によって析出させたパラジウム粒子をシード粒子とする異方性パラジウム粒子の合成に成功した。種子成長プロセスにおいて、添加する金属イオン濃度や形態制御剤濃度（臭化カリウムなど）を変化させることで、細胞表面でパラジウムナノ粒子を球状、板状、ロッド状と変化させる

ことが可能となった。

以上の結果より、バイオ調製法と化学調製法の融合によるパラジウム固体触媒の合成が可能となり、環境低負荷型の固体触媒合成プロセスの新たな展開が示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 25 件)

1. W.-N. Wang, T. Ogi, Y. Kaihatsu, F. Iskandar and K. Okuyama : Novel rare-earth-free tunable-color-emitting BCNO phosphors, *Journal of Materials Chemistry*, 21,5183-5189 (2011). 査読有
2. 荻 崇, 蒔田顕輔, 玉置洗司郎, 斎藤範三, 小西康裕 : 還元細菌 *Shewanella oneidensis* を用いた Au(III)イオンの還元・ナノ粒子化 , *粉体工学会誌*, 4(3),160-166 (2011). 査読有
3. S. Y. Lee, H. Chang, T. Ogi, F. Iskandar, and K. Okuyama : Measuring the Effective Density, Porosity, and Refractive Index of Carbonaceous Particles by Tandem Aerosol Techniques, *Carbon*, 49,2163-2172 (2011). 査読有
4. R. Balgis, F. Iskandar, T. Ogi, A. Purwanto, and K. Okuyama : Synthesis of Uniformly Porous NiO/ZrO₂ Particles, *Materials Research Bulletin*, 46, 708-715 (2011). 査読有
5. N. Hagura, T. Ogi, T. Shirahama, F. Iskandar, and K. Okuyama : Highly luminescent silica-coated ZnO nanoparticles dispersed in an aqueous medium, *Journal of Luminescence*, 131,921-925 (2011). 査読有
6. A.B.D. Nandiyanto, T. Ogi, F. Iskandar, and K. Okuyama : Highly Ordered Porous Monolayer Generation by Dual-Speed Spin-Coating with Colloidal Templates, *Chemical Engineering Journal*, 167,409-415 (2011). 査読有
7. T. Ogi, R. Honda, K. Tamaoki, N. Saitoh and Y. Konishi : Direct room-temperature synthesis of a highly dispersed Pd nanoparticle catalyst and its electrical properties in a fuel cell, *Powder Technology*, 36(4) 288-292 (2011). 査読有
8. 荻 崇, 奥山喜久夫 : ナノパーティクルの挙動—流体中でナノ粒子はどのように運動して付着するか, *クリーンテクノロジー*, 21(2), 48-53 (2011). 査読無
9. 荻 崇, 奥山喜久夫 : ナノパーティクルの挙動—ナノ粒子の発生を評価して制御しよう, *クリーンテクノロジー*, 21(1), 61-66 (2011). 査読無
10. 岩松正, 平川千佳, 中井祥二, 荻 崇, 奥山喜久夫 : 静電噴霧法による無機・有機コンボジット粒子の合成, *粉体工学会誌*, 47(12), 820-825 (2010). 査読有
11. M. M. Munir, A. Suhendi, T. Ogi, F. Iskandar and K. Okuyama : Experimental evaluation of the pressure and temperature dependence of ion-induced nucleation, *Journal of Chemical Physics*, 133, 124315-1-124315-8 (2010). 査読有
12. A.B. Suryamas, M. M. Munir, T. Ogi, C. J. Hogan Jr., and K. Okuyama : Photoluminescent ZrO₂:Eu³⁺ Nanofibers Prepared via Electrospinning, *Japan Journal of Applied Physics*, 49, 115003(2010). 査読有
13. Y. Kaihatsu, W. N. Wang, F. Iskandar, T. Ogi, and K. Okuyama : Effect of the carbon source on the luminescence properties of boron carbon oxynitride (BCNO) phosphor particles, *Journal of the Electrochemical Society*, 157(10), J329-J333 (2010). 査読有
14. A. B.D. Nandiyanto, F. Iskandar, T. Ogi, and K. Okuyama : Nanometer to Submicrometer Magnesium Fluoride Particles with Controllable Morphology, *Langmuir*, 26(14), 12260-12266 (2010). 査読有
15. D. Hidayat, W. Widiyastuti, T. Ogi and K. Okuyama : Droplet generation and nanoparticle formation in low-pressure spray pyrolysis, *Aerosol Science and Technology*, 44(8), 692-705 (2010). 査読有
16. 玉置洗司郎, 斎藤範三, 荻 崇, 野村俊之, 小西 康裕 : 金属イオン還元細菌 *Shewanella algae* によるパラジウムの還元・回収, *化学工学論文集*, 3(4), 288-292 (2010). 査読有
17. T. Ogi, N. Saitoh, T. Nomura, Y. Konishi : High yield synthesis of single-crystalline gold nanoplates using the metal ion-reducing bacteria, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 35(1),19-22, (2010). 査読有
18. T. Ogi, N. Saitoh, T. Nomura, Y. Konishi : Room-temperature synthesis of gold nanoparticles and nanoplates using *Shewanella algae* cell extract, *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 2531-2539 (2010). 査読有
19. 小西康裕, 荻 崇, 斎藤範三 : 金属イオン還元細菌を活用する貴金属ナノ粒子の室温合成とその応用, *粉体および粉末*

- 冶金, 57(7), 508-513 (2010). 査読有
20. 荻 崇 : 微生物が創るナノ材料, 生物工学学会誌, 88(11), 612 (2010). 査読有
 21. 荻 崇, 小西康裕 : 微生物を用いたインジウムの回収, ケミカルエンジニアリング, 55(5), 40-45 (2010). 査読有
 22. 荻 崇, 齋藤範三, 野村俊之, 小西康裕 : ナノサイズ固体粒子の合成に微生物機能を!, 粉体技術, 2 (2), 65 (2010). 査読無
 23. 荻 崇, 小西康裕 : 微生物を機能性触媒材料へチャンジ!, 粉体技術, 2 (2), 64(2010). 査読無
 24. F. Iskandar, S.-G. Kim, A.B.D. Nandiyanto, Y. Kaihatsu, T. Ogi, K. Okuyama : Direct synthesis of hBN/MWCNT composite particles using spray pyrolysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 471 (1-2), 166-171, (2009). 査読有
 25. T. Ogi, D. Hidayat, F. Iskandar, A. Purwanto, K. Okuyama : Direct synthesis of highly crystalline transparent conducting oxide nanoparticles by low pressure spray pyrolysis, *Advanced Powder Technology*, 20 (2), 203-209, (2009). 査読有

[学会発表] (計 13 件)

1. 荻 崇 : 生物機能を活用したナノ粒子の合成と応用, 中四国熱科学・工学研究会平成 22 年度特別講演会, 2010 年 12 月 11 日, 広島
2. 本多隆一, 齋藤範三, 荻 崇, 野村俊之, 小西康裕 : Pd ナノ粒子の微生物調製と燃料電池における電気特性評価, 資源・素材, 2010 年 9 月 13 日, 福岡
3. 蒔田顕輔, 齋藤範三, 荻 崇, 小西康裕 : 還元細菌 *Shewanella oneidensis* による Au(III) イオンのバイオミネラル化, 資源・素材, 2010 年 9 月 13 日, 福岡
4. 荻 崇, 小西康裕 : 微生物を活かした貴金属ナノ材料の合成, 2010 年研究発表大会・創立 40 周年記念 公開 シンポジウム, 2010 年 9 月 10 日, 京都
5. 本多隆一, 齋藤範三, 荻 崇, 野村俊之, 小西康裕 : Pd ナノ粒子の微生物調製と燃料電池電極触媒への応用, 第 42 回化学工学学会秋季大会, 2010 年 9 月 7 日, 京都
6. 蒔田顕輔, 齋藤範三, 荻 崇, 小西康裕 : 還元細菌 *S. oneidensis* による Au(III) イオンのバイオ還元・回収, 第 42 回化学工学学会秋季大会, 2010 年 9 月 6 日, 京都
7. 荻 崇, 齋藤範三, 小西康裕 : *Shewanella oneidensis* を用いた金・パラジウムナノ材料の開発, 第 46 回粉体夏期 シンポ

ジウム 「ナノ粒子・人工材料と相互作用する生物 —細胞を中心に生体関連物質から生体まで—」, 2010 年 8 月 9 日, 京都

8. T. Ogi, R. Honda, K. Tamaoki, N. Saito, Y. Konishi : Biopreparation of Highly Dispersed Pd Nanoparticles on Bacterial Cell and Their Catalytic Activity for Polymer Electrolyte Fuel Cell, 2010MRS Spring meeting, 2010 年 4 月 8 日, San Francisco U.S.A
9. 荻 崇, 小西康裕 : レアメタル (白金族金属、インジウム) のバイオ利用回収への挑戦, 第 20 回: 貴金属およびレアメタルのリサイクルのための分離・回収技術, 2010 年 2 月 23 日, 東京
10. 荻 崇, 齋藤範三, 野村俊之, 小西康裕 : ナノサイズ固体粒子の合成に微生物機能を!, APPIE 産学官連携フェア 2009 “粉の技術—ニーズ・シーズのマッチング”, 2009 年 10 月 23 日, 大阪
11. 荻 崇, 小西康裕 : 微生物を機能性触媒材料へチャンジ!, APPIE 産学官連携フェア 2009 “粉の技術—ニーズ・シーズのマッチング”, 2009 年 10 月 23 日, 大阪
12. 荻 崇, 小西康裕 : 微生物による機能性レアメタル・ナノ粒子の合成, 新産業を創る先端科学技術フォーラム 2009 「メタルバイオ技術が拓く新元素戦略」プログラム, 2009 年 10 月 22 日, 大阪
13. T. Ogi, T. Tachimi, N. Saitoh, and Y. Konishi : Microbial synthesis of gold nanoparticles and nanoplates using the metal-reducing bacterium *Shewanella* species, ICMAT2009 AND IUMRS-ICA2009, 2009 年 6 月 30 日, Singapore

[図書] (計 2 件)

1. 小西康裕, 荻 崇 : 金属イオン還元細菌を利用した貴金属ナノ粒子の合成と応用, メタルバイオテクノロジーによる環境保全と資源回収-新元素戦略の新しいキーテクノロジー-(分担執筆), 150-155, シーエムシー出版, (2009).
2. 奥山喜久夫, 荻 崇, Ferry Iskandar : 第 1 編基礎編 2.7 金属粒子の合成と自己組織化, 自己組織化ハンドブック (監修国武豊喜、編集幹事下村政嗣・山口智彦) 108-112, NTS, (2009).

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/~ogit/index.html/>

6. 研究組織
(1)研究代表者

荻 崇 (TAKASHI OGI)
広島大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：30508809

(2)研究分担者
()

研究者番号：

(3)連携研究者
()

研究者番号：