

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月22日現在

機関番号：15301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22860040

研究課題名（和文） 鉄バクテリア由来ナノサイズ非晶質酸化鉄の構造解析とLiイオン電池電極材料への応用

研究課題名（英文） The amorphous structure of nanometric amorphous iron oxide of bacterial origin and its potential use as Li-ion battery electrodes.

研究代表者

橋本 英樹 (HASHIMOTO HIDEKI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号：60579556

研究成果の概要（和文）：本研究では鉄バクテリアが自然環境中で作る酸化鉄の構造解析とそのLiイオン電池電極材料への応用を検討した。この材料はマクロな視点で見ると直径1 μm のチューブ状構造体であるが、ミクロな視点で見ると直径3 nmの最小構成粒子がマイルドに繋がった数十nmの二次凝集粒子の集合体であることが明らかとなった。また、この材料のLiイオン電池の正極特性及び負極特性を調べたところ、極めて速いLiイオンの脱挿入が可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：We investigated structural features and electrochemical properties of iron oxide produced by iron-oxidizing bacteria. This material has a unique nano- and micro-architectural structure: the structure is primarily composed of 3-nm-nanoparticles and these primary particles are mildly aggregated to form secondary particles with several tens of nanometer and these secondary particles are finally aggregated to form microtubules $\sim 1 \mu\text{m}$ in diameter. This natural nanometric iron oxide has a very large capacity and excellent cyclability and rate capability for Li-ion battery electrode.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,260,000	378,000	1,638,000
2011年度	1,080,000	324,000	1,404,000
総計	2,340,000	702,000	3,042,000

研究分野：材料科学，固体化学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：鉄バクテリア，ナノ粒子，非晶質，Liイオン電池

1. 研究開始当初の背景

酸化鉄には組成や結晶構造の違いにより様々な種類が存在しそれぞれ特有の性質を有することから、磁性材料、触媒、顔料など幅広い分野で利用されている極めて重要な機能性材料の一つである。工業的な酸化鉄は人の手を介して製造されている。一方で、自然界には微生物が産み出す美しいナノ階層構造を

有する酸化鉄が存在する（図1）。本研究では鉄バクテリアが常温・常圧・中性pH水中で作る酸化鉄（バイオジナス酸化鉄，図1）に注目し、研究を行っている。鉄バクテリアやバイオジナス酸化鉄はこれまで主に微生物学や地球化学の分野でのみ研究されており、材料科学的な研究は全く行われていない。バイオジ

ナス酸化鉄はナノ粒子から成る直径約1 μm のチューブ形状の酸化鉄であり、これまでに報告されているどの酸化鉄材料とも異なる特徴（ナノ粒子、非晶質、チューブ形状）を持っているため、様々な分野に応用することが可能であると考えられる。とりわけ、ナノ粒子かつ非晶質という特徴に着目すると、Liイオン電池の電極材料として最適な材料であると考えられる。

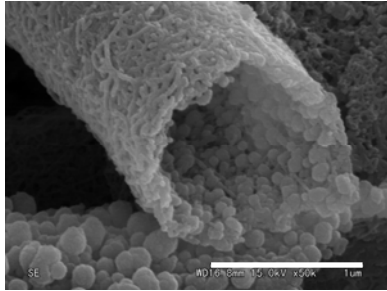


図1. バイオジナス酸化鉄のSEM像. スケール: 1 μm .

最近のLiイオン電池の電極材料の開発指針の大きな流れは材料のナノ粒子化へと向かっている。ナノ粒子化のメリットは、Liイオンとの接触面積を増やすことが出来ることによりLiの拡散距離を短くできる、バルクでは発現しないナノサイズ効果が期待できることにある。また、非晶質材料が良好な電極特性を示すことも良く知られている。ここで忘れてはならないのは、電極材料作製のコストである。現在、Liイオン電池の正極材料は LiCoO_2 が使用されており、Coが極めて高価であるため、低コスト化が求められており、安価なMn系、Fe系材料が模索されている。負極材料として現在使用されているグラファイトは低コストであるが容量が低く現在求められている大容量化には適さないため今後使用される量が大幅に減ると予想される。次世代負極材料として最も期待されているシリコン系負極は大容量であるがサイクル特性が悪く、良好な特性を得るためには多大なエネルギーを使用してナノ粒子化することや複合材料を作ることが必要である。

これら現在提案されている材料に対してバイオジナス酸化鉄は、元々ナノ粒子かつ非晶質であり、鉄バクテリアが自然に作ってくれるため良好な電極特性と超低コスト化が期待される。事実、予備実験研究においてバイオジナス酸化鉄が良好なLiイオン充放電特性を示すことを発見している。

2. 研究の目的

本研究では、詳細なナノ構造と結晶学的構造が明らかにされていないバイオジナス酸化鉄の構造解析を行うと共に、予備実験を更に発展させてバイオナス酸化鉄をLiイオン電池の電極材料として応用することを目的とした。

3. 研究の方法

研究に使用したバイオジナス酸化鉄は、京都府城陽市に設置した地下水を用いた鉄バクテリアの集積培養槽から採取した。採取した沈殿物を蒸留水で数回洗浄し、地下水に含まれる不純物イオンを除去し、遠心分離によって砂成分を除去した。こうして得られた沈殿物を減圧下で乾燥させ実験サンプルとした。

バイオジナス酸化鉄のナノ構造の解析には走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型透過電子顕微鏡 (STEM)、エネルギー分散型X線分析 (EDX)、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR)、窒素吸着法を用いて調査した。結晶学的構造の解析には高エネルギーX線回折法 (HEXRD) と逆モンテカルロ (RMC) 法を併用した。

バイオジナス酸化鉄の電極特性は以下のように評価した。バイオジナス酸化鉄を活物質、導電助剤として炭素（気相成長カーボンファイバーと球状炭素ケッチェンブラックとの混合物）、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いて電極を作製した。作製した電極の対極としてLi金属箔を用いてコインセルを作製し、定電流測定により充放電測

定を行った。正極の評価は電圧範囲1.5–4.0 Vで、負極の評価は電圧範囲0–3.0 Vで測定した。

4. 研究成果

図1に示したようにバイオジナス酸化鉄は直径約1 μm のチューブ状構造体であるが、外側表面と内側表面はそれぞれ繊維状（幅20 nm）と球状（直径20–120 nm）の粒子から成る二層構造であることがわかっている。これら繊維状や球状の粒子をTEMにより詳細に観察したところ（図2）、驚くべきことに単一粒子と思われたこれらの粒子は、更に微細な直径3 nm程度の一次粒子から構成されていることが明らかとなった。サンプルの表面積を見積もったところ約280 m^2/g と酸化鉄系材料としては極めて大きな表面積を有することがわかった。多くの表面を有することはLiイオンとの接触面積が多く確保できるため良好な特性が期待される。

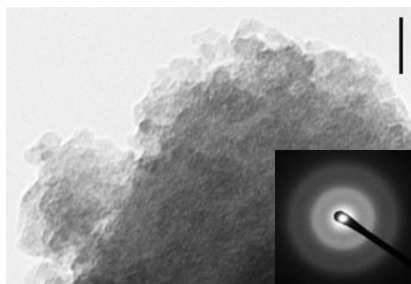


図2.バイオジナス酸化鉄のTEM像。スケール:10 nm。挿入図は電子回折像で非晶質ライクであることを示している。

EDXで組成分析を行ったところ、主構成元素はFeとOで、微量のSiやPといった成分を含むことが明らかとなった。FTIRによって化学結合状態を調べたところFeはOを介してSiやPと結合を作っていると共にOH基を多量に含むことが明らかとなった。

XRD測定で結晶学的構造を検討したところ明瞭なブラッグ反射が確認されず、結晶性が極めて低いもしくは非晶質であると予想された。そこで高分解能TEMで構造を確認したところ、明瞭な格子縞は確認されず、TEM像のフーリエ変換像にもスポットが確認されず、

バイオジナス酸化鉄は本質的に非晶質であることが明らかとなった。HEXRD測定及びRMCシミュレーションを組み合わせ非晶質の構造解析を行ったところ、バイオジナス酸化鉄の非晶質構造は、主に FeO_6 八面体が頂点と稜を共有してネットワーク構造を形成しており、そのネットワーク構造中に SiO_4 四面体の単量体や二量体が孤立して存在することが明らかとなった。また、シミュレーションから得られた構造図（図3）を眺めてみると非常に多くの隙間が存在し、Liイオンの拡散経路となる隙間が3次元的に広がっている様子が確認された。また、SiやPといった共有結合性の強い元素が構造中に存在することはLiイオンの出入りに対して構造を安定化させる働きがあると期待される。

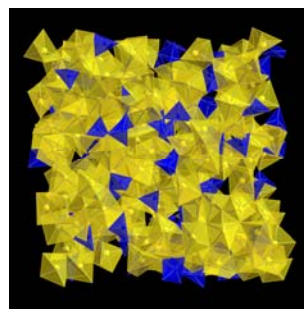


図3.バイオジナス酸化鉄の非晶質構造モデル。黄色の多面体が FeO_6 八面体で青の多面体が SiO_4 四面体。

以上の構造解析の結果から、バイオジナス酸化鉄は幾何学的及び構造的観点からLiイオン電池の電極材料として優れた特性を示すことが期待される。

バイオジナス酸化鉄を活物質として作製した電極の正極としての特性（電圧範囲1.5–4.0 V）を調べたところ、2 V級の正極として利用できることが明らかとなった。種々の電流量で充放電測定した放電容量のサイクル変化の結果を図4に示す。驚くべきことにバイオジナス酸化鉄は極めて高い電流量1670 mA/gにおいて優れたサイクル特性を示し、レート特性が良好な電極であることが明らかとなった。この結果は、既存の正極である LiCoO_2 、

LiMn₂O₄, LiFePO₄と比較してもなんら遜色のないデータである。

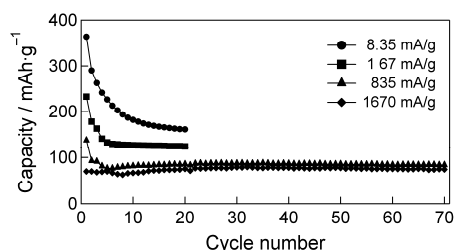


図4. バイオジナス酸化鉄の正極特性.

更に負極としての特性 (0–3.0 V) を検討した (図5). バイオジナス酸化鉄は1.5 V以下で大容量が得られる電極であることが明らかとなった. その可逆容量は900 mAh/g程度であり, 既存の負極材料であるグラファイトの理論容量 (372 mAh/g) の約2.5倍の容量が得られることが明らかとなった. また, 高い電流量666 mA/gで充放電測定を行ったところ550 mAh/gの可逆容量が得られると共に良好なサイクル特性を示すことが明らかとなった. 以上の結果から, 大容量かつレート特性の優れた負極材料として利用できることが明らかとなった.

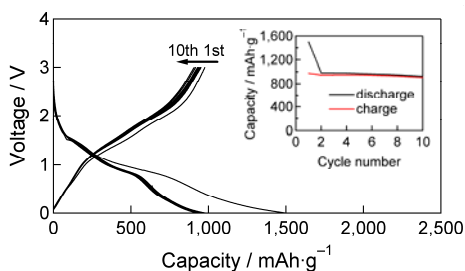


図5. バイオジナス酸化鉄の負極特性.

バイオジナス酸化鉄の充放電機構を*in-situ* XAFS測定により検討したところ, 放電曲線に見られる1.5 Vの勾配の変化点まででFe³⁺→Fe²⁺の反応が起こっており, それ以下の電圧ではFe²⁺→Fe⁰の反応が進行していることが明らかとなった. 正極として用いる場合はFe³⁺⇌Fe²⁺の反応を, 負極として用いる場合はFe³⁺⇌Fe⁰の反応 (コンバージョン反応) を利用できることがわかった.

また, 簡単な加熱処理や表面処理を行うことでバイオジナス酸化鉄の電極特性を向上させることにも成功している.

本研究では鉄バクテリア由来の未利用生物由来資源が極めて魅力的なナノ材料であり, Liイオン電池の電極として利用できることを世界で初めて発見した. この成果は今後のLiイオン電池の大容量化, 低コスト化に大きく貢献できるもの考えられる. また, 微生物由来酸化物がLiイオン電池の電極として利用できることを示した本研究の結果は, 新しい電極材料の模索方法を提示しているものであり, 学術的にも産業的にも極めて重要であると考えられる. 今後, バイオジナス酸化鉄を基礎として様々な微生物由来酸化物が様々な分野で活躍する新規機能性材料となることが期待される.

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3件)

① T. Suzuki, H. Hashimoto, H. Ishihara, T. Kasai, H. Kunoh, J. Takada, Structural and spatial associations of Fe, O, and C in network surface coat of *Leptothrix ochracea* sheath. *Applied and Environmental Microbiology*, 査読有, 77, 2011, 7873–7875.

② T. Suzuki, H. Hashimoto, A. Itadani, N. Matsumoto, H. Kunoh, J. Takada, Silicon and Phosphorus Linkage with Iron via Oxygen in the Amorphous Matrix of *Gallionella ferruginea* Stalks., *Applied and Environmental Microbiology*, 査読有, 78, 2011, 236–241.

③ T. Suzuki, H. Hashimoto, H. Ishihara, N. Matsumoto, H. Kunoh, J. Takada, Two Types of Morphologically Distinct Fibers Comprising *Gallionella ferruginea* Twisted Stalks., *Microbes and Environments*, 査読有, In press, 2012.

〔学会発表〕（計 5 件）

① H. Hashimoto, Novel Materials, Biogenous Iron Oxide, Produced By Iron-oxidizing Bacteria., 17th International Symposium on the Reactivity of Solids, 28 June 2011, Bordeaux, France.

② H. Hashimoto, Characteristics of Novel Material, Biogenous Iron Oxide, Produced by Iron-Oxidizing Bacteria, *Leptothrix ochracea.*, The 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, 24 November 2011, Okayama, Japan.

③ 橋本英樹, 鉄酸化細菌が作る有機/無機ハイブリッド材料の STEM/EELS 分析., 日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部 第 24 回若手フォーラム, 2012/2/29, 岡山

④ 橋本英樹, 細菌が作る驚きの無機・有機複合材料～その基礎・応用研究～., 日本化学会第 92 春季年会, 2012/3/27, 神奈川

⑤ 橋本英樹, 鉄酸化細菌が作る驚きの無機・有機複合材料～その基礎・応用研究～ (2) : 微生物由来非晶質ナノ酸化鉄からのヘマタイト赤色顔料の作製、微細構造と色特性., 日本化学会第 92 春季年会, 2012/3/27, 神奈川

〔図書〕（計 1 件）

Jun Takada and Hideki Hashimoto, Pan Stanford Publishing, Handbook of Metal Biotechnology. Chapter 12 Characteristics of Biogenous Iron Oxide microtubes formed by Iron-Oxidizing Bacteria, *Leptothrix ochracea*. 2011, 139–147.

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：負極活物質及びその利用

発明者：高田潤, 橋本英樹, 藤井達生, 中西真, 菅野了次, 小林玄器, 高野幹夫

権利者：岡山大学, 東京工業大学, 京都大学

種類：特許

番号：特願2011-285282

出願年月日：23年12月27日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

橋本 英樹 (HASHIMOTO HIDEKI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号：60579556