

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19360300  
 研究課題名（和文）  
 バクテリアが作るナノ・バイオ酸化鉄のキャラクタリゼーションと Li イオン充放電挙動  
 研究課題名（英文）  
 Characterization of biogenous iron oxide and its Li-ion charge/discharge behavior  
 研究代表者  
 高田 潤（TAKADA JUN）  
 岡山大学・大学院自然科学研究科・教授  
 研究者番号： 60093259

## 研究成果の概要：

バクテリア（鉄細菌）が作るチューブ状酸化鉄の特徴を詳細に検討した結果、非常にユニークな酸化鉄材料であることを明らかにした。即ち、直径が約  $1\mu\text{m}$  の中空チューブ状の形状で、非晶質構造を有し、 $3\text{nm}$  の 1 次粒子から成り、化学組成も特徴ある。さらに、この微生物由来バイオ酸化鉄は Li イオンについて優れた充放電特性を示すことを見出した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,500,000	3,150,000	13,650,000
2008年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
年度			
年度			
年度			
総計	15,900,000	4,770,000	20,670,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料/物性

キーワード：酸化鉄、バクテリア、ナノ・マテリアル、Li イオン充放電、マイクロチューブ

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年の携帯電話、AV機器やパソコンの駆動用電源としてリチウムイオン二次電池が注目され、その高エネルギー化が望まれている。リチウム電池に有用な正極活物質として、ジグザグ層状構造の  $\text{LiMnO}_2$ 、層状岩塩型構造の  $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiCoO}_2$  が知られており、 $\text{LiCoO}_2$  は一部実用化されている。しかし  $\text{LiCoO}_2$  は資源面、コスト面、環境面および容量面（約  $150\text{mAh/g}$ ）で問題がある。未来のリチウム電池材料として、環境に低負荷で経済性に優れ、しかも高容量が期待できる材料は鉄系およびマンガン系しかない。マンガン系では、高い充放電容量 ( $260\text{mAh/g}$ ) を示す非晶質の  $\text{Li}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnO}_{2.85}\text{I}_{0.12}$  が見出されている (J. Kim & A. Manthiram, Nature, 390(1997), 265)。一方、現時点で自動車用正極材料の候補であるオリビン鉄  $\text{LiFePO}_4$  の最大の課題は小さい充放電容量（約  $150\text{mAh/g}$ ）であり、高容量の鉄系材料が切望され多くの研究者によって様々試みがなされている。最近非晶質状の  $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$  で初期放電容量  $215\text{mAh/g}$  を得て、 $\text{LiCoO}_2$  系よりも優れている可能性を示した (J. S. Lee et al., Electrochemistry, 73(2005), 874)。現在、更に優れた革新的な

新しい正極材料の開発が緊急の課題となっている。

(2)ところで、世界の各地の溝や小川の底に見られる赤色沈殿物がバクテリアの一種鉄酸化細菌 *Leptothrix ochracea*が作る鉄の酸化物であることが50年程前から知られていた。日本ではこのバクテリアによる自然バクテリア浄水法が約20年前からいくつかの市や町で普及し、化学物質を使用しない安全で美味な飲み水を提供している。このバイオ浄水場の濾過槽上部(図2)では、鉄酸化細菌が地下水中の $Fe^{2+}$ を体内に取り込み $Fe^{3+}$ に酸化させて、体外に特異な形状(中空繊維状)の鉄細菌鞘酸化鉄を形成する。この酸化鉄の沈殿物は不要物として廃棄されている。この鉄細菌鞘については、従来直径が約 $1\mu m$ の中空パイプ状で、結晶性の低い酸化鉄であることは知られていた(Cornell & Schwertmann: "The Iron Oxides", (2000), pp. 475-489)が、その材料科学的な詳細やその物性は全く不明であった。

## 2. 研究の目的

申請者らは10年前より、自然バイオ浄水場で現在不要物として廃棄されている褐色沈殿物中のバクテリアが常温で作るナノサイズ非晶質粒子からなる中空繊維状非晶質酸化鉄(以後“バイオ酸化鉄”と呼ぶ、**図1**)について、その微細組織や組成など研究を展開している。極く最近の予備研究で、“バイオ酸化鉄”が、これまで誰も予想さえしなかった現行材料を格段に凌駕する良好なLiイオンの充放電特性を示すことを初めて見出した。

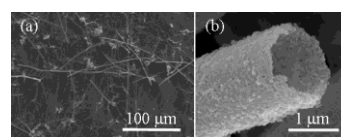


図1.中空繊維状バイオ酸化鉄(SEM像)  
★直径約 $1\mu m$ のマイクロチューブ

本研究では、予備研究をさらに発展させて、次の点を明らかにする。

- (1) バイオ酸化鉄の更に立入ったキャラクタリゼーションを行って、その本質を明らかにする。
- (2) 加えて、バイオ酸化鉄のLiイオン充放電特性・挙動の詳細と微細構造や価数変化などを多面的総合的に解明し、バイオ酸化鉄のLiイオン二次電池の正極材への応用の可能性検討する。

## 3. 研究の方法

### (1) バイオ酸化鉄のキャラクタリゼーション:

○京都府城陽市浄水場より採取した褐色沈殿物を洗浄・高純度化後、乾燥してバイオ酸化鉄サンプルとした。

①特異形状の評価: 光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡SEMを用いて、マイクロチューブ状バイオ酸化鉄の直径と長さを検討した。

②微細構造の評価: 走査型電子顕微鏡SEMと透過型電子顕微鏡TEMを用いてマイクロチューブの表面微細構造やチューブ壁を構成する酸化鉄1次粒子を検討した。

③構成元素比の評価: SEM付属エネルギー分散型X線分析装置EDXを用いて、バイオ酸化鉄の構成元素と主構成元素比を評価した。

④結晶構造の評価: 粉末X線解析法XRDおよび電子線回折法EDを用いて、バイオ酸化鉄の結晶構造を検討した。

⑤比表面積の評価: 窒素吸着法によってバイオ酸化鉄の比表面積を評価した。

### (2) バイオ酸化鉄のLiイオン充放電特性・挙動の検討

①バイオ酸化鉄Liイオン二次電池の作製: バイオ酸化鉄粉碎粉をLiイオン二次電池正極活性物質としてもちいた。活物質としてバイオ酸化鉄を、導電材としてアセチレンブラックを、粘着剤としてPTFEを用い、正極を作製した。また、負極には金属Li箔を、電解液としてPC/DME+LiCoO<sub>4</sub>を用いた。これらを、グローボックス内で組み立て、バイオ酸化鉄Liイオン二次電池を作

製した。

② 充放電挙動の検討：作製したバイオ酸化鉄Liイオン二次電池は、定電流0.5mA/cm<sup>2</sup>、電位4.2-1.0V、30℃恒温槽で、充放電評価装置を用いて調べた。

③ バイオ酸化鉄Liイオン二次電池正極のin-situXAFS測定：充放電時のFeの価数や局所構造を明らかにするために、Fe-K吸収端におけるXAFS測定を行った。このXAFS測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)のBL12Cにおいて、透過法によって行った。参照試料として、Fe、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeOを用いた。

#### 4. 研究成果

##### (1) バイオ酸化鉄のキャラクタリゼーション：

###### ① 特異形状の評価：

- ・ バイオ酸化鉄の長さ：光学顕微鏡で長さを観察したが、最大の長さは2mmと驚くべき長さであり、アスペクト比が2000を超えることを見出した。
- ・ バイオ酸化鉄の直径：SEM観察から内径と外形はそれぞれ1.08と1.35  $\mu$ mであった。(図2)
- ・ チューブ外壁表面は、幅が約20nmの繊維状組織から構成されている。(図2)

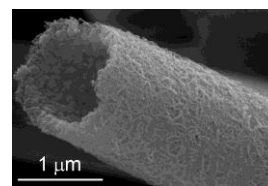


図 2. バイオ酸化鉄の SEM 像

###### ② 微細構造の評価：

- ・ バイオ酸化鉄のTEM観察から、チューブ壁は直径約3nmの酸化鉄1次粒子から構成されていることを発見した。(図3)
- ・ また、網目構造に由来する多数の細孔を観察した。

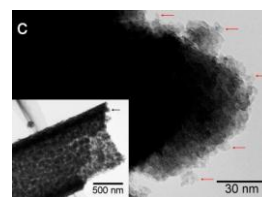


図 3. バイオ酸化鉄の TEM 像

一次粒子径：3 nm

###### ③ 構成元素比の評価：

- ・ SEM/EDXにより、バイオ酸化鉄は主としてFe, Si, P, OC, H から構成されていることを見出した。また、構成元素比は、Fe:Si:P=0.75:0.20:0.05であることも明らかにした。
- ・ さらに、構成元素は、ナノスケールで均一に分布していることも確認した。

###### ④ 結晶構造の評価：

- ・ 粉末X線解析法XRDおよび高分解能TEMを用いて結晶構造を検討した結果、バイオ酸化鉄が非晶質構造を示すことを見出した。(図4)

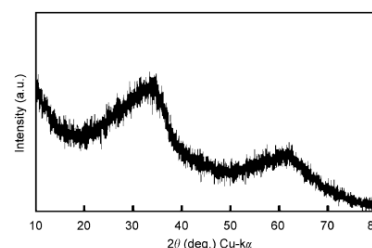


図 4. バイオ酸化鉄の XRD パターン

###### ⑤ 比表面積の評価：

- ・ 窒素吸着法によって比表面積を評価した結果、バイオ酸化鉄の比表面積は280m<sup>2</sup>/gと非常に大きな値を有することが明らかになった。

##### (2) バイオ酸化鉄のLiイオン充放電特性・挙動の検討

###### ① Liイオン充放電特性

(i) 最適な条件の正極材料を用いたバイオ酸化鉄Liイオン二次電池では、初期放電容量が560mAh/gと驚異的に大きな値を示すことを初めて見出した。(図5)

(ii) 繰り返し充放電により、放電容量は減少することを確認した。

## ②充放電機構の検討

バイオ酸化鉄Liイオン二次電池正極のin-situ XAFS測定によって、Feの価数変化変化を検討した。その結果次の結果が明らかとなった。

- (i) 充放電前のFeの価数は3価である
- (ii) 初期放電で0価に近い値を示した
- (iii) その後のサイクルでは、Feの価数は3価⇔2価の間で変化した

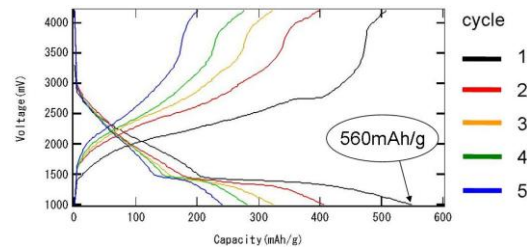


図 5. バイオ酸化鉄の Li イオン充放電特性

## 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)

・ H.Hashimoto, S.Yokoyama, H.Asaoka, Y.Kusano, Y.Ikeda, M.Seno, J.Takada, T.Fujii, M.Nakanishi and R.Murakami, Characteristics of Hollow Microtubes Consisting of Amorphous Iron Oxide Nanoparticles Produced by Iron Oxidizing Bacteria, *Leptothrix Ochracea*, *J. Magn. and Magn. Mater.*, **310**(2007), 2405-2407. (読査有)

・ H. Hashimoto, S. Yokoyama, H. Asaoka, Y. Kusano, Y. Ikeda, M. Seno, J. Takada, T. Fujii, M. Nakanishi and R. Murakami, Morphological and Microstructural Study of Iron Oxide Microtubes formed by Iron Oxidizing Bacteria, *Leptothrix Ochracea*, *Proceedings of 2nd International Congress on Ceramics*, Verona, June 29- July 4 (2008) 6-P011 (読査有)

・ T.Sakai, Y.Miyazaki, A.Murakami, N.Sakamoto, T.Eama, H.Hashimoto, M.Furutani, M.Nakanishi, T.Fujii, and J.Takada, Chemical modification of biogenic iron oxide to create an excellent enzyme scaffold, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **8**(2010), 336-338. (読査有)

### [学会発表] (計 10 件)

- 1 鉄バクテリア *L. ochracea* が作る鞘状酸化鉄のキャラクタリゼーション  
橋本英樹、横山精士、浅岡裕史、中西真、藤井達生、妹尾昌治、高田潤、草野圭弘、池田靖訓、村上隆  
粉体粉末冶金協会、平成 19 年度春季大会 2007 年 6 月
- 2 鉄バクテリア *L. ochracea* が作る鞘状酸化鉄のキャラクタリゼーション  
橋本英樹、横山精士、浅岡裕史、中西真、藤井達生、妹尾昌治、高田潤、草野圭弘、池田靖訓、村上隆  
日本化学会、西日本大会 2007 年 11 月
- 3 鉄バクテリア *L. ochracea* が作る鞘状酸化鉄のキャラクタリゼーション—第 2 報—  
橋本英樹、横山精士、浅岡裕史、中西真、藤井達生、妹尾昌治、高田潤、草野圭弘、池田靖訓、村上隆  
粉体粉末冶金協会、平成 19 年度春季大会 2007 年 11 月
- 4 Morphological and Microstructural Study of Iron Oxide Microtubes formed by Iron Oxidizing Bacteria, *Leptothrix Ochracea*  
H. Hashimoto, S. Yokoyama, H. Asaoka, Y. Kusano, Y. Ikeda, M. Seno, J. Takada, T. Fujii, M. Nakanishi<sup>1</sup> and R. Murakami  
2nd International Congress on Ceramics, June (2008)

- 5 鉄バクテリア *L. ochracea* が作る鞘状酸化鉄のキャラクタリゼーションー第3報ー  
橋本英樹、横山精士、浅岡裕史、中西真、藤井達生、妹尾昌治、高田潤、草野圭弘、池田靖訓、村上隆  
粉体粉末冶金協会、平成 20 年度秋季大会 2008 年 11 月
- 6 鉄バクテリアが作る鞘状酸化鉄の HEXRD による構造解析  
橋本英樹、浅岡裕史、草野圭弘、池田靖訓、高田潤、藤井達生、中西真、妹尾昌治  
日本放射光学会、第 22 回日本放射光学会年会 放射光科学合同シンポジウム  
2009 年 1 月
- 7 バクテリアが作るパイプ状鉄酸化物のキャラクタリゼーションー第2報ー  
橋本英樹、浅岡裕史、中西真、藤井達生、妹尾昌治、高田潤、草野圭弘、池田靖訓  
日本化学会、第 89 春季年会 2009 年 3 月
- 8 鉄バクテリア *L. ochracea* が作る鞘状酸化鉄のキャラクタリゼーションー第4報ー  
橋本英樹、浅岡裕史、草野圭弘、池田靖訓、高田潤、藤井達生、中西真、妹尾昌治  
粉体粉末冶金協会、平成 21 年度秋季大会 2009 年 6 月
- 9 XAFS によるバイオ酸化鉄の局所構造解析  
橋本英樹、藤井達生、古谷充章、中西真、高田潤  
第 12 回 XAFS 討論会 2009 年 9 月
- 10 鉄バクテリアが作るバイオ酸化鉄の HEXRD による構造解析  
橋本英樹、浅岡裕史、草野圭弘、池田靖訓、高田潤、藤井達生、中西真、妹尾昌治、難波徳郎  
日本放射光学会、第 23 回日本放射光学会年会 放射光科学合同シンポジウム  
2010 年 1 月

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 2 件)

(1)「正極活物質およびその利用」

- ・発明者：高田潤、藤井達生、中西真
- ・権利者：科学技術振興機構
- ・番号：特願 2007-009625
- ・出願年月日：平成 19 年 1 月 18 日
- ・国内出願

(2)「有機・無機複合材料及びその製造方法」

- ・発明者：酒井貴志、依馬正、高田潤、藤井達生、中西真、橋本英樹
- ・権利者：岡山大学
- ・番号：特願 2009-078871
- ・出願年月日：平成 21 年 3 月 27 日
- ・国内出願

○取得状況（計1 件）

（1）「鞘状酸化鉄粒子の生産方法、及びその利用」

- ・発明者：高田潤、藤井達生、中西真
- ・権利者：科学技術振興機構
- ・番号：特願 2004-090660
- ・出願年月日：平成16年3月25日
- ・特許査定：平成22年3月23日
- ・国内出願

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

- ・高田潤（TAKADA JUN）
- ・岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
- ・研究者番号：60093259

(2)研究分担者

- ＊藤井達生
- ・岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
- ・研究者番号：10222259

＊中西真

- ・岡山大学・大学院自然科学研究科・助教
- ・研究者番号：10284085

＊菅野了次

- ・東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授
- ・研究者番号：90135426

＊草野圭弘

- ・倉敷芸術科学大学。芸術学部・准教授
- ・研究者番号：40279039

(3)連携研究者

無