

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360309

研究課題名(和文) 微生物由来非晶質ナノサイズ・バイオ酸化鉄のLiイオン電池革新的正極活物質への展開

研究課題名(英文) Study on nanometric amorphous iron oxide of bacterial origin as Li-ion battery cathode

研究代表者

高田 潤 (Takada, Jun)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：60093259

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：次世代のLiイオン二次電池で求められている高性能化および大幅な低コスト化の実現を目指して、自然界の溝などに生息する鉄酸化細菌が作る非晶質のナノサイズのバイオ酸化鉄に注目して、その特徴の解明とLi充放電特性の評価、および充放電機構について検討した。その結果、このバイオ酸化鉄は人工製が困難な新しい材料であり、高容量でサイクル特性の優れた正極活物質であることを見出した。さらに、この微生物由来酸化鉄のLiの充放電機構は、 Fe^{3+} / Fe^{2+} の可逆反応によるものであることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We studied the discharge-charge properties of Li^+ ions of nanometric amorphous iron oxide of bacterial origin for use as Li-ion battery cathode. This material was found to have the unique nanostructure. The iron oxide showed excellent cycle characteristics in a voltage range of 1.5-4.0 V at high current rate. X-ray absorption fine structure measurement revealed that the Fe^{3+} / Fe^{2+} reaction is predominant in these discharge-charge processes.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：ナノ酸化鉄 微生物由来 Liイオン二次電池 正極材 アモルファス 充放電容量 サイクル特性 充放電機構

1. 研究開始当初の背景

近年の携帯電話やパソコンの駆動用電源として Li イオン二次電池が注目され、その高エネルギー密度化・高出力化が望まれている。Li 電池の有用正極活物質として、ジグザグ層状構造 LiMnO_2 、層状岩塩型構造 LiNiO_2 や LiCoO_2 が知られている。 LiCoO_2 は一部実用化されているが、資源面、コスト面、環境面や容量面 (約 160mAh/g) に問題がある。未来のリチウム電池材料として、低環境負荷で経済性に優れ、高容量が期待できる材料は主に鉄系しかない。現時点で自動車用正極材料候補のオリビン鉄 LiFePO_4 の最大の課題は充放電容量の小ささ (約 150mAh/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に試みられている。最近非晶質状 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ において、 LiCoO_2 系よりも優れた特性 (容量 215mAh/g) を示したが、充放電機構は不明 (J.S.Lee et al., *Electrochemistry*, 73(2005), 874)。加えて最近、各種酸化鉄のナノ粒子化によりバルク材では示さなかった充放電特性の出現 (Kanzaki et al., *J. Power Sources*, 165(2007), 403. Komaba et al., *J. Electrochem. Soc.*, 157(2010), A60.) が注目されているが、充放電機構は明らかでない。また、近い将来の発展途上国での普及を考えると正極材料の飛躍的低コスト化が強く望まれている。更に、NEDO の「次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ 2008」で、2030 年における開発目標として高性能化に加え大幅な低価格化 (現在の $1/20 \sim 1/40$) が示されている。以上の背景から、低コストで低環境負荷の高性能な革新的酸化鉄系正極活物質材料の開発が緊急の課題となっている。

申請者らは最近、鉄酸化微生物が常温水中で作るパイプ状酸化鉄 (図 1) がアモルファスなナノ粒子 (直径 3nm 、図 2) からなるユニークなナノ階層構造 {1 次ナノ粒子とその集合体の網目状繊維 (幅 20nm)} を有し (Hashimoto et al., *J. Magn. and Magn. Mater.*, 310(2007), 2405)、加えて現行正極材料 LiCoO_2 を遥かに凌駕する初期放電容量を示すことを世界で初めて見出した。

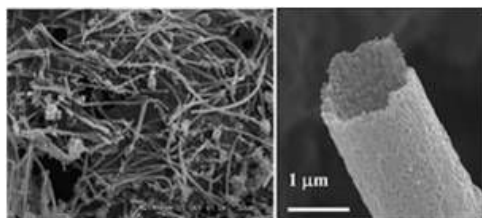


図 1. 微生物由来パイプ状酸化鉄

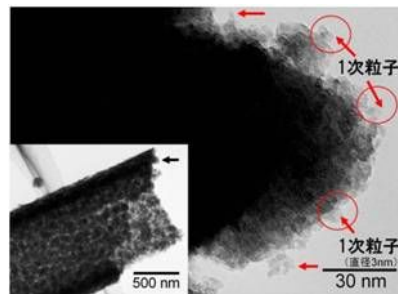


図 2. 1 次粒子の TEM 像

2. 研究の目的

本研究では、これまでの研究をさらに発展させて、高性能で大幅な低コスト化が可能な微生物由来の革新的正極材料の開発と充放電機構解明に世界で初めて挑戦するものである。

具体的には、(1)ナノ粒子階層構造や非晶質構造、(2)優れた Li イオン充放電特性、(3)充放電機構を解明する。

なお本研究では、鉄酸化細菌が作るパイプ状の酸化鉄を "L-BIOX" (Biogenous Iron Oxide) と名付け、以後この名称を用いる。

3. 研究の方法

上記「2. 研究の目的」の(1)~(3)について、具体的な研究方法を次に述べる。

(1)ナノ粒子階層構造やアモルファス構造の検討:

HRTEM/STEM や Spring-8 の HEXRD を利用し、また計算機シミュレーションにより 3 次元構造モデルを構築する。

(2)Li イオン充放電特性の詳細な検討:
様々な電流密度で充放電特性を評価しレート特性を検討するとともに、サイクル特性について詳細に調査する。

(3)Li イオン充放電機構の解明:
Spring-8 や KEK (PF) において in-situ XAFS や in-situ XRD を用いて局所構造や化学状態の変化を検討した後、アモルファス構造やナノ 1 次粒子・ナノ階層構造に注目し、Li イオン充放電機構を明らかにする。

4. 研究成果

(1)ナノ粒子階層構造やアモルファス構造の検討:

L-BIOX は、1 次粒子が直径約 3nm のアモルファス・ナノ粒子からなる幅約 30nm の繊維から構成された多孔質の直径約 $1\mu\text{m}$ のマイクロチューブである。

比表面積は $280\text{m}^2/\text{g}$ であって、市販の酸化鉄材料と比較すると非常に大きい。

L-BIOX は、細菌が分泌する有機物と酸化鉄のハイブリッド構造である。

Spring-8でのHEXRD測定結果を基礎として計算機シミュレーションで検討した結果、 FeO_6 八面体が辺共有/点共有でランダムに繋がったアモルファス構造(図3)を有し、 SiO_4 四面体は FeO_6 八面体の隙間に位置することが判った。

これらの結果は、世界で初めて得られたもので、世界中から高く評価されている。これまでは、天然環境下で鉄酸化細菌が作るパイプ状の酸化鉄 L-BIOX を対象としてきたが、今後は自然界から抽出したチューブを作る単離菌を用いて、培養条件を調整することによって形成するパイプ状酸化鉄(培養系酸化鉄と呼ぶ)の化学組成やナノ構造を制御することに挑戦する。

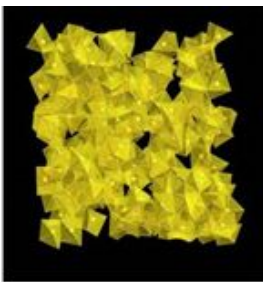


図3. アモルファス構造 (FeO_6 八面体の配列)

(2) Li イオン充放電特性の詳細な検討:

L-BIOX を正極活物質として充放電挙動を詳細に検討した。特に、サイクル特性とレート特性に注目した。その結果、電流密度 $8.35mA/g$ では、可逆容量は約 $160mAh/g$ と優れた値を示し、サイクル特性も良好であった(図4)。さらに、高電流密度 $1,670 mA/g$ でも、驚くことに十分良い可逆容量と優れたサイクル特性を有することを見出した。

これらの結果は、材料が独創的である上に、驚くことに現行の正極活物質 $LiCoO_2$ の課題を克服する可能性を秘めたインパクトの大きなものであり、世界中が注目する画期的な成果である。今後は、充放電機構の更なる詳細を検討しこれを解明する。

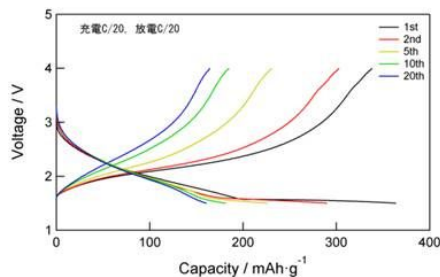


図4. 充放電挙動

(3) Li イオン充放電機構の解明:

Spring-8 や KEK (PF) において in-situ XAFS や in-situ XRD を用いて局所構造や化学状態の変化を検討した。なお、in-situ XAFS 実験では、自作のセル(図5)を用いた。その結果、L-BIOX の $4.0-1.5V$ の充放電機構は、 $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ 反応に因るものであり、アモルファス構造やナノ粒子を兼ね備えた L-BIOX の優れたサイクル特性を示すことを明らかにした。

この成果も、最近盛んに研究されているナノ酸化鉄を凌駕する世界初のものである。今後最先端透過型分析電子顕微鏡などを用いてナノ楯の変化を追跡する。

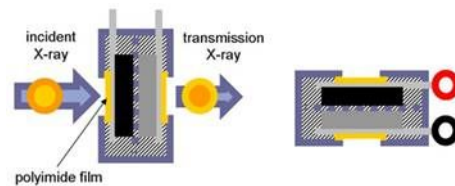


図5. in-situ XAFS の cell

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

H. Ishihara, T. Suzuki, H. Hashimoto, H. Kunoh, and J. Takada, "Initial parallel arrangement of extracellular fibrils holds a key for sheath frame construction by *Leptothrix* sp. strain OUMS1.", *Minerals*, 3: 73-81. (2013) 査読有

H. Hashimoto, T. Fujii, S. Kohara, H. Asaoka, Y. Kusano, Y. Ikeda, M. Nakanishi, Y. Benino, T. Nanba, J. Takada, "Amorphous structure of iron oxide of bacterial origin.", *Materials Chemistry and Physics* vol. 137, pp.571-575, (2012) (DOI:10.1016/j.matchemphys.2012.10.002) 査読有

T. Suzuki, H. Hashimoto, H. Ishihara, T. Kasai, H. Kunoh and J. Takada, "Structural and spatial associations between Fe, O, and C in network structure of *Leptothrix ochracea* sheath surface.", *Applied and Environmental Microbiology*, 77(21), 7873-7875. (2011) 査読有

[学会発表](計 16 件)

R. Sakuma, H. Hashimoto, Y. Kusano, Y. Ikeda, M. Nakanishi, T. Fujii, M. Takano, J. Takada, "Characterization of Iron Oxide Microtubule Consisting of Amorphous Nanoparticles Produced by Iron Oxidizing Bacteria, *Leptothrix ochracea*." ,Euro

Bio-inspired Materials, Kongresshotel Potsdam, Germany, 2014.3.18-21

高田潤, “古くて新しい酸化鉄材料の新展開 - 備中吹屋ベンガラ, 備前焼緋襷模様, そして微生物が作る酸化鉄 - .”, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 岡山, 2013.9.10, 招待講演

H.Hashimoto, T.Fujii, Y.Benino, T.Nanba, M.Nakanishi, J.Takada, S.Kohara, Y.Kusano, Y.Ikeda, “Structural analysis of amorphous iron oxide produced by an iron-oxidizing bacterium, *Leptothrix ochracea*.”, Light and Particle Beams in Materials Science 2013, Tsukuba, Japan, 2013.8.29-31.

R.Sakuma, H.Hashimoto, H.Asaoka, Y.Kusano, H.Kunoh, Y.Ikeda, M.Seno, M.Nakanishi, T.Fujii, M.Takano, J.Takada, “Characterization of Microtubule Material Consisting of Iron Oxide Nanoparticle Produced by Bacteria.”, The 11th International Conference on Ferrites (ICF11), Okinawa, Japan, 2013.4.15-19.

〔図書〕(計 1 件)

J.Takada and H.Hashimoto, “Pan Stanford Publishing, *Handbook of Metal Biotechnology: Application for Environmental Conservation and Sustainability*”, eds M. Ike, M. Yamashita, & S. Soda, pp.139-148, (2012).

〔産業財産権〕

取得状況(計 1 件)

名称: 正極活性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: 岡山大学

種類: 特許

番号: 特許第 5082095 号

取得年月日: 平成 24 年 9 月 14 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://achem.okayama-u.ac.jp/iml/takadalab/index.html>

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・特任教

授

研究者番号: 60093259

(2) 研究分担者

藤井 達生 (FUJII TATSUO)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 10222259

中西 真 (NAKANISHI MAKOTO)

岡山大学大学院自然科学研究科・助教

研究者番号: 10284085

草野 圭弘 (KUSANO YOSHIHIRO)

倉敷技術科学大学・芸術学部・教授

研究者番号: 40279039

菅野 了次 (KANNO RYOUJI)

東京工業大学・総合理工学研究科

(研究院)・教授

研究者番号: 90135426