

「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」
平成 24 年度採択研究代表者

H26 年度 実績報告書

高田 潤

岡山大学
特任教授

微生物由来のナノ構造制御鉄酸化物の革新的機能創出

§ 1. 研究実施体制

(1) 高田グループ

①研究代表者: 高田潤 (岡山大学大学院自然科学研究科、特任教授)

②研究項目

- ・微生物由来酸化鉄の特徴解明と機能開拓
- ・培養系および合成系酸化鉄の作製とそれらの特徴の検討
- ・BIOX の化学結合状態の評価と新材料創出

(2) 今西グループ

①主たる研究代表者: 今西誠之 (三重大学工学研究科、教授)

②研究項目

- ・BIOX の充放電特性評価と充放電機構の検討

§ 2. 研究実施の概要

【はじめに】 身近な溝や湧き水中に褐色の沈殿物がしばしば見られる(図 1(a))。この沈殿物は、自然界に生息する鉄酸化細菌によって細胞外に形成されるユニークな形状(鞘状やリボン状)の酸化鉄構造体(図 1(b))の集合体である。従来、これらは美観を損ねる不要物とみなされてきたが、最近我々は、この微生物由来の酸化鉄が主構成元素比 $\text{Fe}:\text{Si}:\text{P}=73:22:5$ を持つアモルファス(非晶質)ナノ粒子から構成されており、従来材料よりも優れた数々の機能(Li イオン二次電池負極特性や触媒機能)を持つことを発見し、新しい有用材料として研究を進めている。

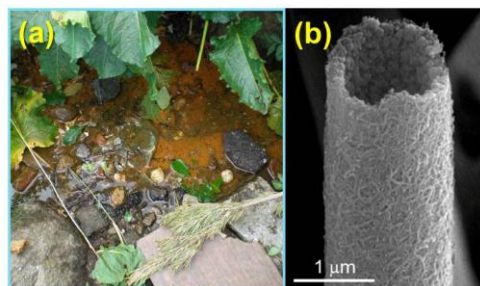


図 1. (a) 身近に見られる湧水での褐色沈殿物, (b)微生物が作る鞘状酸化鉄 L-BIOX の SEM 写真

【本課題の狙い】 微生物由来の天然系酸化鉄("BIOX")を基礎とした新材料創出と新機能開拓を試みるとともに、自然界から単離した鞘形成細菌 *Leptothrix* の OUMS1 菌株を異なる条件(例えば、培養期間・温度、 $\text{Fe}:\text{Si}$ の培地組成比)で培養し、新規の鞘状 BIOX “培養系酸化鉄”を形成させ、これを基盤として新材料創出と新機能開拓に挑む。更に、これらの BIOX に倣って、新規“合成系酸化鉄”を完全人工合成して機能の向上を目指す。加えて、BIOX と合成系酸化鉄のアモルファス構造を計算機科学によって解析する。

【本年度の成果の概要】

I. 新材料創出

(1) 培養系酸化鉄: BIOX の大量安定供給法の開拓を目指して、鉄粉の培地添加により単離菌 OUMS1 に大量の BIOX を形成させる培養法を確立した。

(2) 合成系酸化鉄: これまでの作製方法の課題(組成ずれや粒子の凝集など)を克服するために、最近報告された低結晶性酸化鉄 2-line ferrihydrite の作製法を基に、新規な合成方法の確立に成功した。新合成方法を用いて種々の量の Si および P の固溶を試みた結果、組成ずれのない大量の合成系酸化鉄が容易に得られることを見出した。

II. 機能開拓

(1) Li イオン二次電池負極特性と充放電機構 [1]: 天然系 BIOX を負極材として充放電特性を調べたところ、従来材料(炭素材)を遥かに超える高い充放電容量と優れたサイクル特性を示すことを世界で初めて見出した(図 2)。特に、高電流密度で良好な充放電特性を示す点が大きな特徴である。また、充放電機構は $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^0$ のコンバージョン反応であることも明らかにした。さらに *ex-situ* メスbauer測定や *ex-situ* TEM 測定などを行い、詳細な充放電機構の解明を試みた。その結果、放電(Li 挿入)過程での Fe^0 ナノ粒子(直径約 2nm)とそれを包み込んだ(Li, Si, P)系アモルファス相の複合組織①(図 3)ならびにその後の充電(Li 脱離)過程での Fe^{3+} 酸化ナノ粒

子とそれを包み込んだ複合組織②の形成が、良好なサイクル特性を発現していることを突き止め、新しい材料開発指針を提示した。

(2) 触媒機能: 天然系 *L*-BIOX を酸化反応のプロモーターとして用い、主に 4 つの反応に適用し触媒としての効果など目的の反応を促進する機能の調査を行って興味ある結果を得た。例えば、シクロヘキサノンのバイヤービリガー反応において、*L*-BIOX は触媒性能を損なうことなく少なくとも 4 回の再利用が可能であることを見出した。

(3) 植物保護機能: *L*-BIOX がもつ抗菌性の作用機序について検討し、BIOX が低コストで優れた特性をもつ新しい保護資材の機能材料として期待できることを明らかにした。

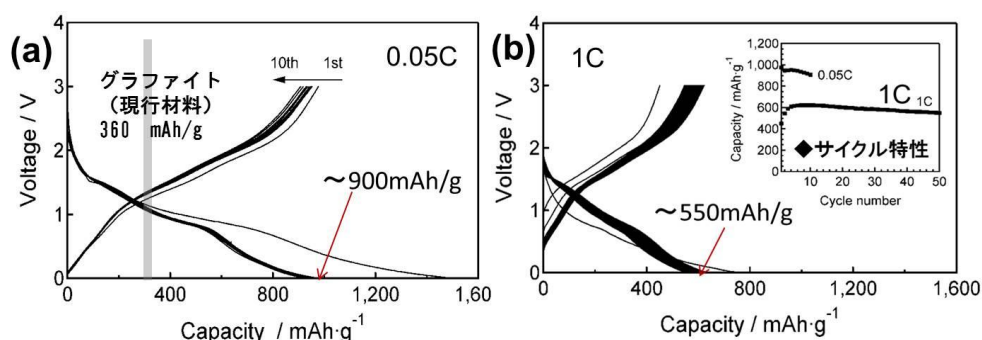


図 2. 微生物由来酸化鉄 *L*-BIOX の Li イオン電池負極特性:

(a)低電流密度 0.05C および (b)高電流密度 1C での充放電曲線とサイクル特性(右上挿入図)

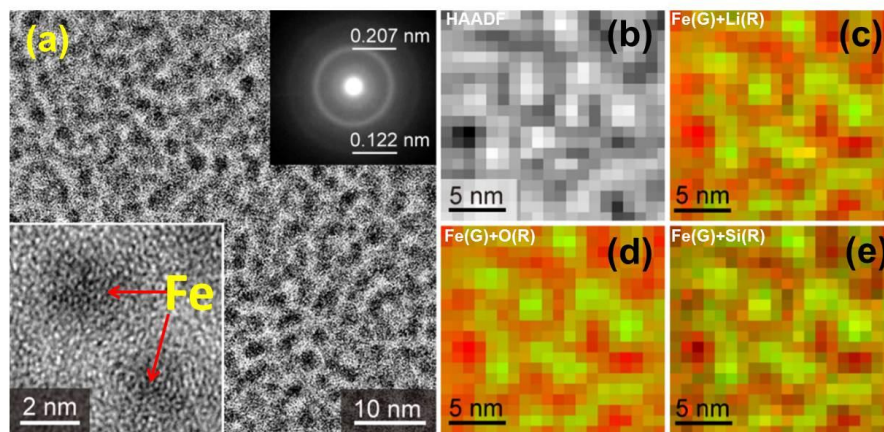


図 3. 1 回目の放電後の BIOX のナノ構造: (a)TEM 像, 左下図: 2 個の Fe^0 ナノ粒子,

(b) HAADF 像: 白点が Fe 粒子, (c) EELS 像: Fe (緑) + Li (赤)

(d) EELS 像: Fe (緑) + O (赤), (e) EELS 像: Fe (緑) + Si (赤)

III. 計算機科学 合成系酸化鉄 (Si あるいは P 置換 ferrihydrite) について SPring-8 での高エネルギー X 線回折実験を実施し、材料の詳細なアモルファス構造モデルの構築に向けた構造に関する基礎で重要な情報を得た。例えば、Si あるいは P 置換した人工合成系酸化鉄において、置換量が多い場合に Si 置換と P 置換には構造的差異が生じることを見出した。

【代表的原著論文】

- [1]. H. Hashimoto, G. Kobayashi, R. Sakuma, T. Fujii, N. Hayashi, T. Suzuki, R. Kanno, M. Takano, J. Takada, Bacterial nanometric amorphous Fe-based oxide: a potential lithium-ion battery anode material, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 5374-8, (2014).
- [2]. H. Ishihara, H. Hashimoto, E. Taketa, T. Suzuki, K. Mandai, H. Kunoh, J. Takada, Silicon-rich, iron oxide microtubular sheath produced by an iron-oxidizing bacterium, *Leptothrix* sp. strain OUMS1, in culture, *Minerals*, **3**, 247-257, (2014).
- [3]. T. Kunoh, T. Suzuki, T. Shiraishi, H. Kunoh, J. Takada. Encounter of *Leptothrix* Cells with Ultrapure Water Poses a Threat to Their Viability, *Biology*, **4**, 50-66, (2015).