

「重点産業利用課題報告書」

2007A1883

BL04B2

非晶質バイオ酸化鉄微粒子のナノ構造解析

藤井達生*¹、橋本英樹¹、古谷充章¹、高田潤¹、小原真司²

¹岡山大学大学院 自然科学研究科、²高輝度光科学研究センター

はじめに

携帯電話やパソコンの駆動用電源として広く利用されているリチウムイオン二次電池は、材料化学的な視点でとらえると、電極にインターカレーション反応を利用している点が特徴である。リチウムイオン二次電池の正極材料として、現在、最も広く実用化されている化合物は、層状岩塩型構造をもつLiCoO₂系の化合物であるが、LiCoO₂系正極材料は、資源面、コスト面、環境面さらには安全面で多くの問題がある。そのため、新しい正極材料として、経済性や安全性に優れた鉄系材料が注目されている。鉄系の正極材料として、現時点で最も実用化に近いと考えられているのはオリビン鉄 LiFePO₄であるが、残念ながら充放電容量が小さく、実用化には至っていない。一方、オキシ水酸化鉄FeOOHは、FeO₆八面体が層状に連なった構造をとり、大きな充放電容量を持つことが理論的にも実験的にも報告されているが、充放電を繰り返すと特性が急速に劣化するため、こちらはサイクル特性の向上が鍵となっている。

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は、独立栄養細菌の一種である鉄酸化細菌 *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。日本ではこの細菌による自然細菌浄水法が約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しい飲み水を提供している。この自然細菌浄水場の濾過槽上部では、鉄酸化細菌が地下水中のFe²⁺を体内に取り込みFe³⁺に酸化させて、体外に特異な形状、すなわち直径約1μmの中空パイプ状のバイオ酸化鉄(図1)を形成する。しかし、ここで得られるバイオ酸化鉄は、主として結晶性の低いオキシ水酸化鉄から構成されていることは知られていたが、その材料科学的な詳細や物性は全く不明であり、自然細菌浄水場から発生するバイオ酸化鉄沈殿物は無価値として大量に廃棄されている。そこで我々は廃棄資源の有効活用の観点から、バイオ酸化鉄の組成や構造に着目し、リチウムイオン二次電池の正極材料への応用の可能性を検討している。それによると、バイオ酸化鉄はオキシ水酸化鉄FeOOHと同様、非常に大きな初充放電容量を示し、また、その構造は、オキシ水酸化鉄の中でも非常に結晶性の低い2-line ferrihydriteに近いことを明らかにした[1]。しかし、正極材としてインターカレーション反応機構を解明する上で必須となるバイオ酸化鉄の微細構造は、依然、不明な点が多い。そこで本研究では、非晶質材料の局所構造の解明に非常に有効である高エネルギーX線回折法を活用し、バイオ酸化鉄の局所構造を詳細に検討することを目指した。

実験方法

バイオ酸化鉄試料は、京都府城陽市の浄水場から採取した濾過沈殿物であり、それを蒸留水で数回洗浄し、水簸法で砂などの不純物を除いた後、常温で減圧乾燥したものを用いた。また、バイオ酸化鉄は700℃以上の高温で熱処理するとα-Fe₂O₃へと変化する。そこで、熱処理に伴うバイオ酸化鉄の微細構造の変化を追跡するため、常温で減圧乾燥した試料を、空气中、500℃～650℃の各温度で熱処理した試料を用意した。くわえて、構造が比較的バイオ酸化鉄に類似した既知の化合物として2-line ferrihydriteを化学的に合成し、バイオ酸化鉄と比較することにした。

高エネルギーX線回折測定は SPring-8 の BL04B2 に設置された非晶質物質用二軸回折計において、高輝度の単色光 $h\nu=61.7$ keV を使用して実施した。試料は石英製キャピラリー中に真空封入されており、測定温度は常温である。

結果および考察

図 2 に常温で減圧乾燥したバイオ酸化鉄と 2-line ferrihydrite について、それらの X 線回折パターンより求めた動径分布関数を示す。バイオ酸化鉄と 2-line ferrihydrite の動径分布は、高次にいたるまで非常に良く似た周期性を示しており、両者は本質的に同じ骨格構造を持つことがわかった。しかし、バイオ酸化鉄には、Fe-O 結合に対応する第一配位圏よりもさらに内側の $r = 1.6$ Å 付近に小さな分布が存在しており、これはバイオ酸化鉄中に金属元素比で約 20 at%ほど固溶した Si 成分に由来する Si-O 結合に対応したものと考えられる。また、Si および Fe 周りの O の配位数は、それぞれ近似的に 4 と 6 であり、 SiO_4 四面体、 FeO_6 八面体の短距離構造の存在が明確になった。

次に、熱処理過程に伴うバイオ酸化鉄の動径分布関数ならびに Fe-O 結合距離の変化を図 3 に示す。熱処理温度の上昇とともに、 600°C までは Fe-O 結合距離が徐々に減少していくことが判る。これはバイオ酸化鉄中の結晶水 (H_2O) や構造水 (OH 基) が加熱により脱離していくことで格子が収縮し、歪んだためと考えられる。しかし、バイオ酸化鉄が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ へと結晶化する温度である 700°C の直下、 650°C で加熱した試料の Fe-O 結合距離は、逆に増加した。すなわち、結晶化へ向けての中距離秩序構造の発達、結晶化に先立ち本温度域から徐々に進行し始めることを意味しているものと思われる。

まとめ

高エネルギーX線回折法により非晶質バイオ酸化鉄の局所構造を解析し、バイオ酸化鉄が本質的に 2-line ferrihydrite と同様の FeO_6 八面体からなる骨格構造を持つこと、またバイオ酸化鉄中に固溶した Si 成分は SiO_4 四面体を形成していることを見出した。さらに、バイオ酸化鉄を加熱すると、構造中の結晶水や構造水が脱離するため Fe-O 結合距離は徐々に減少するが、 650°C 付近から逆に Fe-O 結合距離は増加し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への結晶化に先立ち中距離秩序構造が発達し始めることが明らかとなった。

参考文献

[1] H. Hashimoto, et al., J. Magn. Magn. Mat. 310 (2007) 2405.

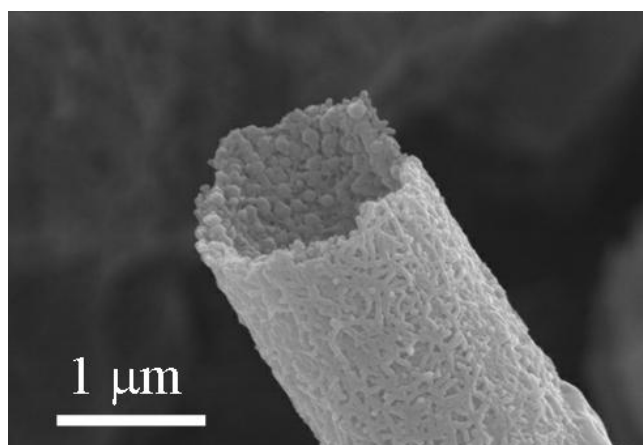


図 1. バイオ酸化鉄の電子顕微鏡写真

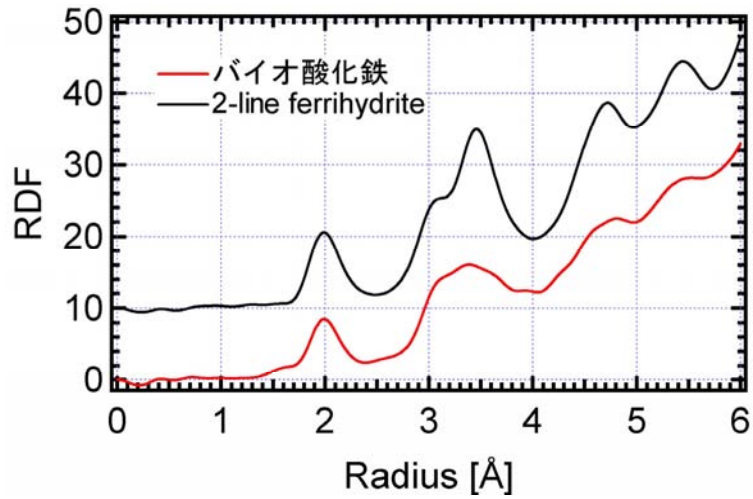


図 2. 室温で減圧乾燥したバイオ酸化鉄と 2-line ferrihydrite の動径分布関数の比較

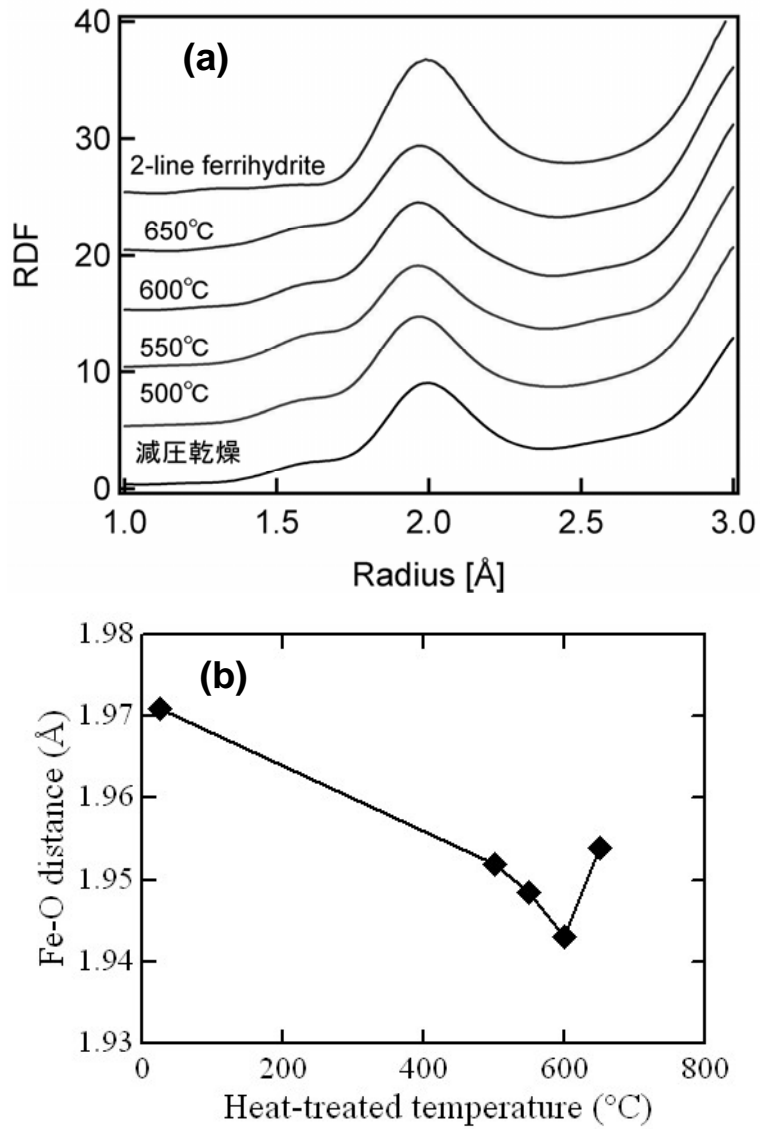


図 3. 熱処理に伴うバイオ酸化鉄の動径分布関数(a)ならびに Fe-O 結合距離(b)の変化