

「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

H28 年度 実績報告書

高田 潤

岡山大学大学院自然科学研究科
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 (三重大学大学院工学研究科、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】 身近な溝や湧水中に褐色の沈殿物がしばしば見られるの(図 1(a))。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))の集塊である。従来、これらは美観を損ねる不要物とみなされてきたが、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。

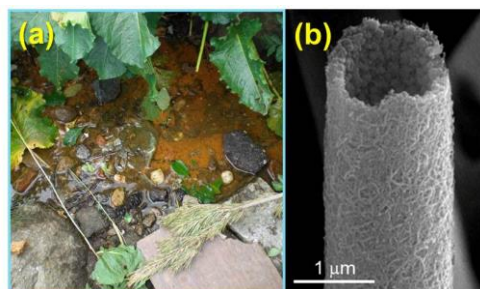


図 1 . (a) 身近に見られる湧水での褐色沈殿物
(b)微生物が作る鞘状酸化鉄 BIOX

【本課題の狙い】 微生物由来の天然系鞘状酸化鉄(“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 cholodnii* OUMS1 菌株を用いて鞘形成メカニズムの解析と各種金属を固溶した新規の鞘状 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科学によって解析する。なお、主要無機要素は酸化鉄であるため、特異な鞘構造を Biogenous Iron Oxide (BIOX)と呼称している(以下、本構造を BIOX と略記する)。また、自然界の水圏から採取した BIOX を“天然系”単離菌を人工培地で培養して形成させた BIOX ならびに組成改変した BIOX を“培養系”、天然系及び培養系から得た知見に倣って化学合成した BIOX ならびに類似構造体を“合成系”と呼称している。

【本年度の成果の概要】

[1] 新材料創出

(1) 培養系酸化鉄: 昨年度までに単離菌株 OUMS1 の培養によって元素を固溶させたいくつかの培養系鞘状酸化鉄を創製した。H28 年度には、細菌の増殖に何らかの毒性を示す元素(Al など)を固溶させた酸化鉄の作製方法を確立し、得られた鞘状酸化鉄の機能の探索を行った。また、BIOX 原基(有機質)を化学・酵素処理して BIOX の基本骨格をナノ繊維化し、このナノ繊維への 47 種の元素吸着を見出した。

(2) 合成系酸化鉄: 昨年度までに、最も簡単な方法(Smith 法)により低結晶性酸化鉄 ferrihydrite (2Fh)の合成手法を確立し、主に Si, P の単独固溶および(Si+P)同時固溶の 2Fh を合成してきた。H28 年度には、Al, Ti, Ru, Zr を固溶させた 2Fh の合成を試み、これらの元素を固溶させた合成系酸化鉄の創製に成功した。

[2] 鞘形成メカニズム

水中の二価鉄の自動酸化により形成される三価鉄粒子が BIOX 有機質原基に直接吸着される機構を新たに発見し、有機質原基に存在する活性基のうち、少なくともアミノ基が吸着に関与することを証明した。また、Time-lapse 顕微鏡(多点同時観察・撮影システム装置)を駆使して、高頻度に断片化する BIOX 先端部が集塊を形成した後に各断片が再び伸長し、短時日に可視的コロニーに発達することを明らかにした¹⁾(図2)。

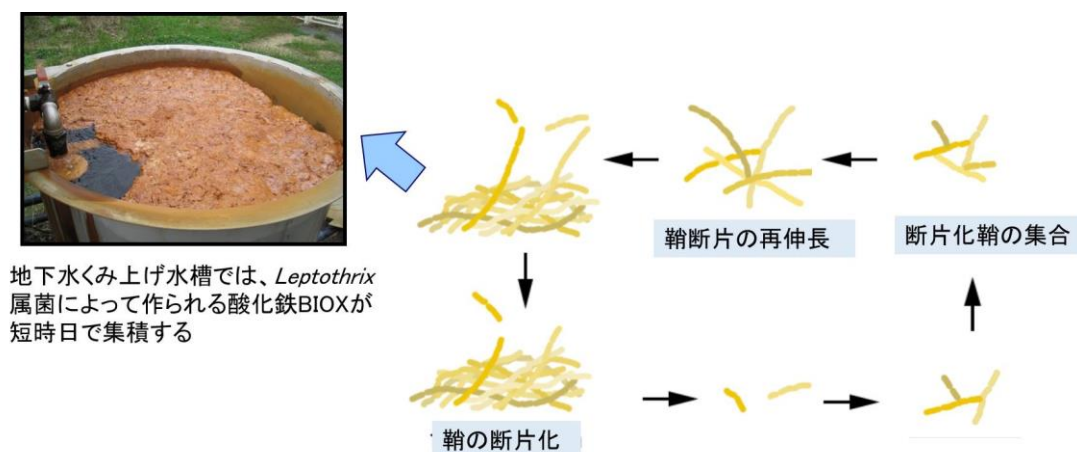


図2. 鉄酸化細菌(Leptothrix 属菌)が形成する BIOX の急速増殖メカニズム¹⁾

[3] 機能開拓

(1) **Li イオン二次電池負極特性と充放電機構**: 昨年度までに、主として天然系 BIOX が従来炭素材料よりも優れた充放電特性を示すことを明らかにした。H28年度には、天然系 BIOX に倣って人工的に化学合成した Si 固溶合成系低結晶性酸化鉄が、Si 固溶量 0.02 (mol 比) で優れた緩放電特性(高容量、高レート特性)を示すことを見出した²⁾。さらに *in-situ*メスバウア測定によって、充放電中の Fe の化学状態を明らかにした。

(2) **触媒機能**³⁾: BIOX を用いた 2-ナフトールの酸化反応を高温で行うと、有機半導体材料である peri-xanthenoxanthene (PXX) が一挙に生成することを見出した。同反応条件で一般的な酸化鉄である α -Fe₂O₃ と γ -Fe₂O₃ を同様に用いても、PXX はほとんど得られなかった。

(3) **ヒト細胞の高親和性<細胞三次元培養>**: 培地中に培養系 BIOX を添加してヒト肝がん由来 HepG2 細胞を培養し、細胞塊形成能評価、遺伝子発現解析を行った。また天然系 BIOX を添加した培地で miPS 細胞を培養し、有用タンパク質を検出する方法の検討を行った。さらに、マウス iPS 細胞(Nanog-miPS 細胞、京都大学との契約の下で理研細胞バンクより譲渡)の培養も検討した。その結果、合成系 BIOX を三次元培養に応用できる可能性があることが明らかとなった。一方、天然系 BIOX を添加して miPS 細胞を培養すると活性型 Lefty1 などの希少タンパク質を培地中に分泌することを見出した。

(4) **植物保護機能**: Si 組成を人為的に改変した合成系酸化鉄(Si >20%含有)には強い抗菌作用が現れ、高い植物保護機能があることを見出した。

(5) **赤色顔料**: 昨年度までに、天然系 BIOX を加熱すると美しい赤色ベンガラとなることを報告した。H28 年度は新規の作製方法で作った元素固溶 BIOX を加熱処理することによって色鮮やかな新規赤色顔料の開発に成功した。

[4] 計算科学

これまで、Si や P を固溶した合成系酸化鉄の構造解析を行ってきた。H28 年度は、SPring-8 放射光を利用した高エネルギー X 線回折実験として、Al 固溶合成系酸化鉄に対する構造解析に取り組んだ。その結果、天然系 BIOX における固溶元素の構造的役割の解明を目指した構造解析に必要な基礎情報の収集を完了した。

【代表的原著論文】

- 1) T. Kunoh, N. Nagaoka, I. R. McFarlane, K. Tamura, M. Y. El-Naggar, H. Kunoh, and J. Takada (2016). Dissociation and re-aggregation of multicell-ensheathed fragments responsible for rapid production of massive clumps of *Leptothrix* sheaths. *Biology*, 5, 32. doi:10.3390/biology50300
- 2) H. Hashimoto, M. Ukita, R. Sakuma, M. Nakanishi, T. Fujii, N. Imanishi, and J. Takada (2016). Bio-inspired 2-line ferrihydrite as a high-capacity and high-rate-capability anode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 328, 503. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.037>
- 3) K. Mandai, T. Fukuda, Y. Miyazaki, H. Hashimoto, H. Mandai, T. Ema, J. Takada, and S. Suga (2017). Magnetic attachment of lipase immobilized on bacteriogenic iron oxide inside a microtube reactor for the kinetic resolution of secondary alcohols. *Synlett*, 28, 805-810.