

「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

H24 年度 実績報告

高田 潤

岡山大学大学院自然科学研究科・教授

微生物由来のナノ構造制御鉄酸化物の革新的機能の創出

§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、教授)

② 研究項目

- ・ 新規酸化鉄材料創製と機能開拓

(2)「高野」グループ

① 主たる共同研究者:高野 幹夫 (京都大学物質-細胞統合システム拠点、特定拠点教授)

② 研究項目

- ・ 鉄の化学状態評価と新規酸化鉄材料開拓

(3)「今西」グループ

③ 主たる共同研究者:今西 誠之 (三重大学大学院工学研究科、教授)

④ 研究項目

- ・ 電池特性評価と充放電機構の検討

§2. 研究実施内容

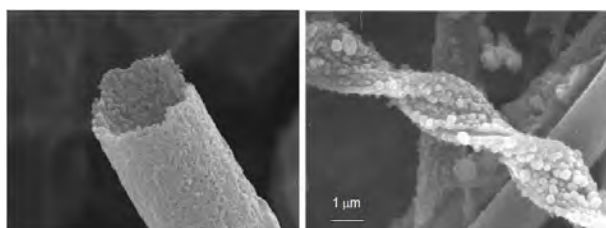
(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

【狙い】

微生物由来酸化鉄("BIOX")の中で天然系 BIOX を基礎とした新材料創出と新機能開拓を試み、更に培養系 BIOX についても新材料創出と新機能開拓を狙う。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。

【これまでの研究概要】

これまでは主に天然系 BIOX の化学的・物理的特徴を検討し、BIOX が人工的には作製困難な酸化鉄であることを明らか



にした。ここで取り扱う天然系 BIOX には形状の異なる 2 種類あり(図1)、チューブ

図1. 2種類の天然系微生物由来酸化鉄

・左図:L-BIOX、・右図:G-BIOX

状のものをL-BIOXと、リボン状のものをG-BIOXと名付けた。さらに、L-BIOXがいくつかの驚くべき機能を有することを見出した。具体的には、直径が約1 μm の中空チューブ形状であって、このチューブは1次粒子3nmから成る巾約30nmの繊維が集合した高比表面積(280 m^2/g)の構造体である。ナノ粒子の主な構成元素比は $\text{Fe}:\text{Si}:\text{P}=0.75:0.20:0.05$ で、アモルファス構造の酸化鉄である。天然系L-BIOXは、酵素触媒の優れた担持体であり、Liイオン二次電池の正極材として有用であるとともに、植物生育を促進し、ヒト細胞との親和性が高いことも見出した。更に、自然界からチューブ状酸化鉄を作る特殊な鉄酸化細菌の単離培養に成功し、これをOUMS1と名付けた。

【研究の進捗状況】

本研究は、大きくは3つのテーマ(新材料創出、新機能開拓、計算科学)からなる。

H24年度は、天然系L-BIOXを出発物として加熱や酸処理を行って、新規なチューブ状磁性酸化鉄およびシリカ・マイクロチューブ材料を創製した。さらに、人工的に化学組成を変化させた場合の異なる2種類の新規酸化鉄(培養系酸化鉄と合成系酸化鉄)の作製を試みた。また、機能開拓では、主として天然系L-BIOXについて、Liイオン二次電池特性、ヒト細胞との親和性、化学合成触媒機能、赤色顔料としての活用機能の詳細を明らかにした。更に、計算科学では、天然系BIOXのアモルファス構造を詳細に検討した。加えて、単離菌OUMS1を用いて、チューブ状酸化鉄の形成過程を検討した。

【研究成果】

(1)磁性バイオジナス酸化鉄の創製: 天然BIOXを出発物として、加熱処理を施すことによって、磁性を有した新規なチューブ状酸化鉄材料の創製に成功した。チューブ状磁性バイオジナス酸化鉄は Fe_3O_4 または $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子とアモルファスシリカの複合材料であることを見出した。

<原著論文[2]>

(2) バイオジナスシリカの創製：天然 BIOX を出発物として、加熱と酸処理を行うことによって、アモルファス・シリカの新規マイクロチューブ材料の作製に成功した。このチューブ状バイオジナスシリカ材料は、強酸点を有し、化学反応触媒として有用であることを見出した。<原著論文[3]>

(3) アモルファス構造：天然系 BIOX について、Spring-8 の高エネルギー X 線解析実験より逆モンテカルロ法を用いて構造解析を行い、アモルファス構造のモデルを提案した。即ち、図2に示すように、天然 BIOX では FeO_6 八面体がランダムに繋がっており、その隙間に SiO_4 四面体が分散している構造をとっている。<原著論文[1]>

(4) 培養系酸化鉄の作製：単離菌 OUMS1 を人工培地で培養した結果、図3に示すようなチューブ状の酸化鉄 (OU-L-BIOX と命名) を形成することを見出した。形成される OU-L-BIOX の外径は約 $2.38\mu\text{m}$ であり、内径は約 $0.82\mu\text{m}$ と、天然 BIOX (外径： $1.35\mu\text{m}$ 、内径： $1.08\mu\text{m}$) よりも肉厚のチューブである。このチューブ状酸化鉄の 1 次粒子は約 3nm で、アモルファス構造を有しており、天然 BIOX のナノ構造および結晶学的構造と類似していた。また、比表面積は $91\text{m}^2/\text{g}$ で、天然 BIOX ($280\text{m}^2/\text{g}$) よりも小さい。主な元素の化学組成は、 $\text{Fe}:\text{Si}:\text{P}:\text{Ca}=75:8:14:3$ である。更に、Fe 高濃度な培地で OUMS1 を培養すると、形成するチューブ状酸化鉄の化学組成はほぼ $\text{Fe}:\text{Si}:\text{P}=95:5:2$ と Fe-rich 組成となり、X 線回折パターンにおいて明瞭な回折ピークが現れることから結晶相レピドクロサイトが出現することを見出した。

(5) BIOX の形成過程の検討：単離菌 OUMS1 を用いてチューブ酸化鉄 (培養系 BIOX) の形成初期過程を生物系薄片試料作製とその透過電子顕微鏡観察・分析によって検討したところ、大きく 2 段階の過程で BIOX が形成されることを初めて明らかにした。まず第 1 段階 (培養 1 日目) では、OUMS1 が分泌する有機物 (多糖類など) がチューブ状薄層を形成する。その後の第 2 段階 (培養 2 日目以降) で分泌有機物に Fe, Si, P が沈着し酸化鉄鞘を形成する。<原著論文[4]ほか>

(6) 固定化酵素触媒：磁性バイオジナス酸化鉄固定化酵素触媒をマイクロリアクター内に磁場の力で固定することで、触媒の着脱可能なマイクロフロー反応システムが構築できるのではないかと考え検討を行った。磁性バイオジナス酸化鉄固定化酵素触媒をテフロンチューブリアクターの壁面にネオジウム磁石を用いて固定化し、第二級アルコールの速度論的光学分割反応を試みた。その結果、約 1 週間の連続送液を行った場合にも高い酵素活性が維持され、光学活性第二アルコールが効率よく得られることを見出した。

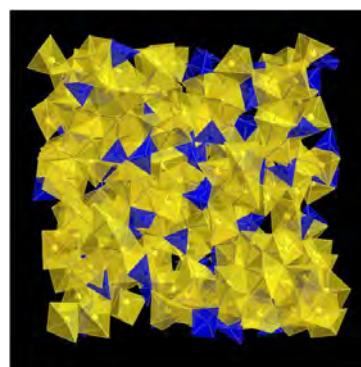


図2. BIOX のアモルファス構造

- ・黄色の 8 面体： FeO_6
- ・青色の 4 面体： SiO_4

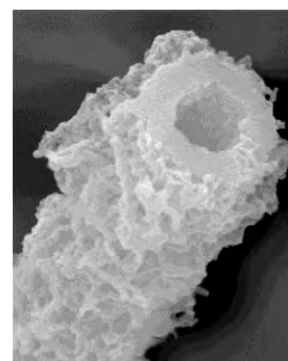


図3. 単離菌 OUMS1 が作るチューブ状酸化鉄

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. Hideki Hashimoto, Tatsuo Fujii, Shinji Kohara, Hiroshi Asaoka, Yoshihiro Kusano, Yasunori Ikeda, Makoto Nakanishi, Yasuhiko Benino, Tokuro Nanba, Jun 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)
2. Hideki Hashimoto, Atsushi Itadani, Tatsuo Fujii, Makoto Nakanishi, Hiroshi Asaoka, Yasuhiro Kusano, Yasunori Ikeda, Yasushige Kuroda, Jun Takada, “Nano–micro-architectural composites with acid properties: Magnetic iron oxides/amorphous silicate prepared from iron oxide produced by iron-oxidizing bacterium, *Leptothrix ochracea*” *Materials Research Bulletin* vol. 48, pp.1174–1177, 2013 (DOI:10.1016/j.materresbull.2012.12.022)
3. Hideki Hashimoto, Atsushi Itadani, Takayuki Kudoh, Yasushige Kuroda, Masaharu Seno, Yoshihiro Kusano, Yasunori Ikeda, Makoto Nakanishi, Tatsuo Fujii, Jun Takada, “Acidic amorphous silica prepared from iron oxide of bacterial origin” *ACS Applied Materials & Interfaces* vol. 5, pp.518-523, 2013 (DOI:10.1021/am302837p)
4. Hiromichi Ishihara, Tomoko Suzuki, Hideki Hashimoto, Hitoshi Kunoh, and Jun Takada. “Initial parallel arrangement of extracellular fibrils holds a key for sheath frame construction by *Leptothrix* sp. strain OUMS1” *Minerals* vol. 3, pp.73-81, 2013 (10.3390/min3010073).
5. 木村倫康, 橋本英樹, 宮田直幸, 仁科勇太, 草野圭弘, 池田靖訓, 中西真, 藤井達生, Ivo Safarik, Mirka Safarikova, 高田潤, 「微生物が作るマンガン酸化物の加熱処理による結晶構造と微細構造の変化」, 粉体および粉末冶金, Vol.60, No.3, pp.92-99, 2013.

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)