

「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

H27 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、我々はこの微生物由来の酸化鉄が主構成元素比 Fe:Si: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。

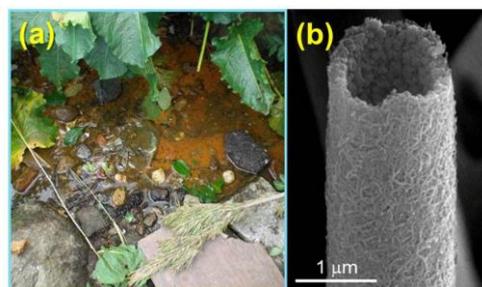


図 1. (a) 身近に見られる湧水での褐色沈殿物、(b)微生物が作る鞘状酸化鉄 BIOX の SEM 写真

【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* の OUMS1 菌株を異なる条件(例えば、培養期間・温度、Fe: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科学によって解析する。

### 【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 Si 固溶量が異なる Si 固溶培養系酸化鉄を作製した。H27 年度には、細菌の増殖を抑制する元素(Al など)を固溶した酸化鉄の作製方法を確立し、いくつかの元素について元素固溶培養系酸化鉄を創製した。また、人工培養における鉄源として金属鉄のシート材と粉末材を使用した場合の BIOX 形成量の相違を明らかにした。さらに、Si 固溶 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:** 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フェリハイドライト(2Fh)の合成手法を確立し、Si または P の単独固溶および(Si+P)同時固溶の 2Fh を合成してきた。H27 年度には、Al 固溶 2Fh の合成を試み、相当量の Al を固溶したアモルファス合成系酸化鉄の創製に成功した。

[2] **鞘形成メカニズム<sup>1)</sup>:** 単離菌株 OUMS1 の人工培養を詳細に調査し、従来の報告とは異なる新しい鞘への Fe 沈着メカニズムを提案するに至った。即ち、培養液中の Fe<sup>2+</sup>イオンは自然酸化によって Fe<sup>3+</sup>酸化物に変換されてナノ粒子を形成した後、菌が分泌する有機物鞘原基に速やかに沈着し、酸化鉄-有機物ハイブリッド構造の鞘を形成する。特に、培養液中で BIOX 形成過程を解析する場合には念頭に置くべきメカニズムである。

[3] **機能開拓:** (1) **Li イオン二次電池負極特性と充放電機構<sup>2)</sup>:** 昨年度までに、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。H27年度には、微生物由来酸化鉄に倣って人工的に化学合成した Si 固溶合成系酸化鉄の結晶性が、Si 固溶量によって制御できることを発見した(図 2)。特に、アモルファス構造を示す Si 固溶量  $x=0.30$  で驚異的な電池特性を示すことを見出した。

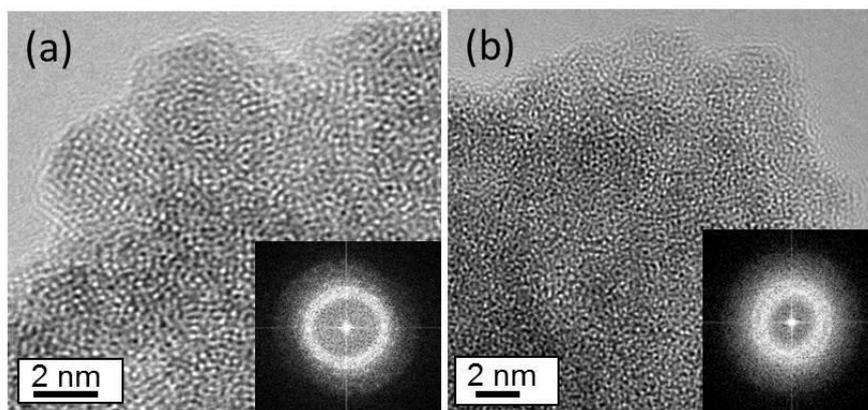


図 2. Si 固溶合成系酸化鉄(2L-ferrihydrite)のナノ構造:  
(a) $x=0$ ;低結晶性構造、(b) $x=0.30$ ;アモルファス構造

(2) **触媒機能**: 様々な酸化反応系において天然系 BIOX の触媒効果を調査した結果、シクロヘキサノンのバイヤービリガー反応<sup>3)</sup>、ならびに 2-ナフトールの酸化的カップリング反応で顕著な触媒効果を確認した。特に、後者の反応は無溶媒条件で著しく加速されることを見出し、市販の一般的な鉄化合物と比較して際立った反応促進効果を有することを明らかにした。

(3) **植物保護機能**: これまで、BIOX には植物病害予防剤として優れた作用があることを報告してきたが、H27年度は、この作用と BIOX 粉砕法(特に粒径に注目)との相関を検討し、低コストで効果的な粉砕方法を確立した。

[4] **計算科学**: 天然系 BIOX は Si と P を含んだアモルファス構造を形成している。H27年度は Si または P を固溶した合成系酸化鉄のアモルファス構造を検討し、元素固溶量が増加するにつれて両者の結晶性が低下すること、更には P 固溶では Si 固溶で見られない特徴的な構造変化(酸化鉄中への溶解性)が生じることを見出した。

#### 【代表的原著論文】

1) Kunoh, T., H. Hashimoto, T. Suzuki, N. Hayashi, K. Tamura, M. Takano, H. Kunoh, J. Takada, “Direct adherence of Fe(III) particles onto sheaths of *Leptothrix* sp. strain OUMS1 in culture”, Minerals, vol. 6, pp.4-19, 2016.

2) Hashimoto, H., Y. Nishiyama, M. Ukita, R. Sakuma, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada, “Lithium storage properties of a bioinspired 2-line ferrihydrite: a silicon-doped, nanometric, and amorphous iron oxyhydroxide”, Inorganic Chemistry, vol.54, pp.7593-7599, 2015.

3) Mandai, K., M. Hanata, K. Mitsudo, H. Mandai, S. Suga, H. Hashimoto, J. Takada,

“Bacteriogenic iron oxide as an effective catalyst for Baeyer-Villiger oxidation with molecular oxygen and benzaldehyde”, *Tetrahedron*, vol. 71, Issue 50, pp.9403-9407, 2015.