

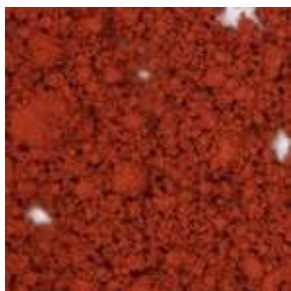
抗菌性・光触媒性を有する 高彩度赤色材およびその量産化技術

岡山大学大学院 環境生命科学研究科
客員研究員 田村 勝徳

※ 本研究は、JST戦略的創造研究推進事業CREST「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」領域（研究総括：玉尾皓平）の一環として実施された

ヘマタイト顔料(ベンガラ)の利用と問題点

【工業ベンガラ】



【ベンガラ粉末】



赤鉄鉱(ヘマタイト,
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)を主成分
とする赤色酸化鉄
顔料

輪島塗



アスファルト



化粧品



タンス



陶磁器



ベンガラ格子



絵の具



こんにゃく



工業的に製造されている赤色酸化鉄は、化学合成によるものであり、

- ・加熱による色調の劣化(熱的安定性が低い)
- ・色調の調整が難しい
- ・赤色の鮮やかさ(彩度)が十分でない

などの問題点があり、より優れた赤色酸化鉄顔料の開発が望まれている

鉄細菌由来酸化鉄の特性

【微生物が作る酸化鉄】 Biogenous iron oxide (BIOX)



京都大学化学研究所側溝



京都府亀岡市の湧水地

BIOXの微細形態



Leptothrix ochracea - BIOX

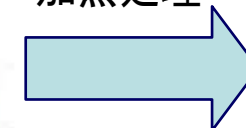
SEM

50 μm



BIOX

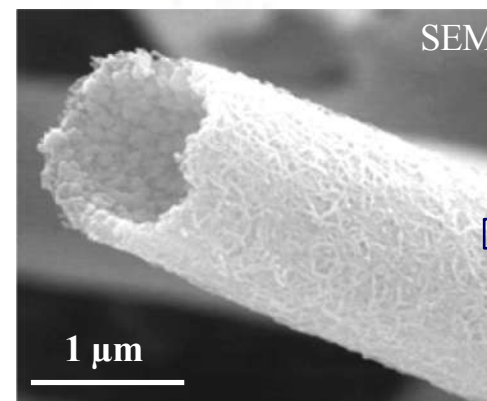
加熱処理



800 °C 空气中

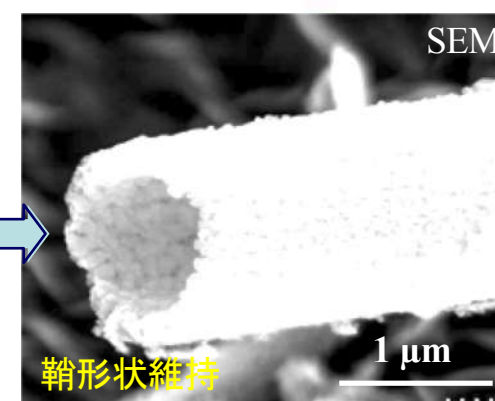


BIOXベンガラ



SEM

1 μm



SEM

1 μm

鞘形状維持

- ☆アモルファス構造
- ☆一次粒子: 直径 3 nm
- ☆繊維: 幅 30 nm

- ☆チューブ状ヘマタイトナノ粒子集合体
- ☆一次粒子: 直径~40 nm
- ☆ SiO₂系ガラス相がヘマタイト粒子を被覆

天然系BIOXの課題と培養系BIOXの可能性

天然系BIOX

地下水や湧き水中に生息する鉄酸化細菌が産生する酸化鉄 (Biogenous Iron oxides "BIOX")



京都大学化学研究所側溝



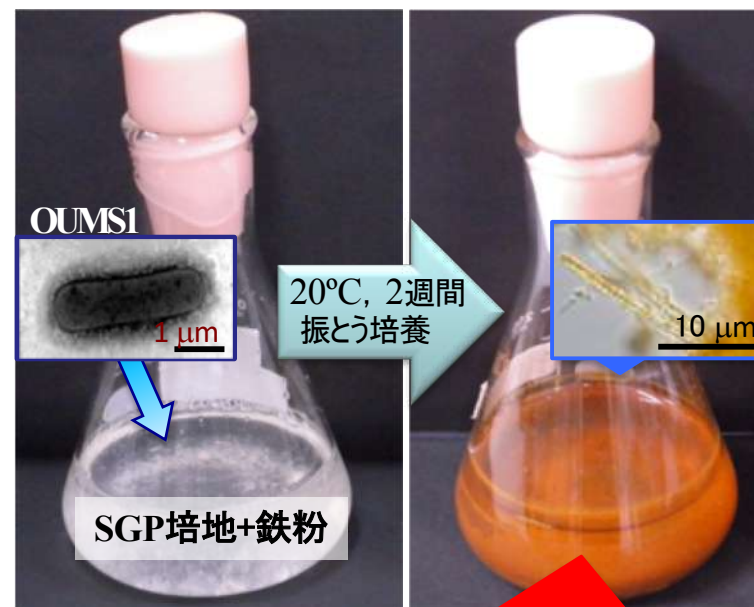
機能性材料として注目

問題点

- ・ 元素組成の改良が困難
- ・ 機能性の改善が困難…色調の向上は難しい

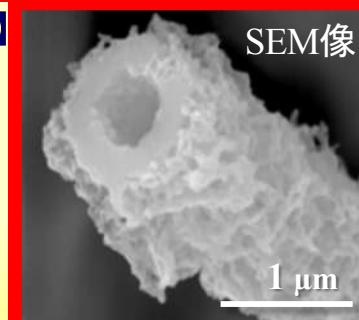
培養系BIOX

鉄酸化細菌単離株OUMS1の“人工培養”によるBIOXの作製



【OUMS1-BIOXの特徴】

- ・ 形状: チューブ状
- ・ 微細構造: 1次粒子径 3 nm
- ・ 化学組成: Fe:Si:P = 80:9:10
- ・ 結晶構造: アモルファス

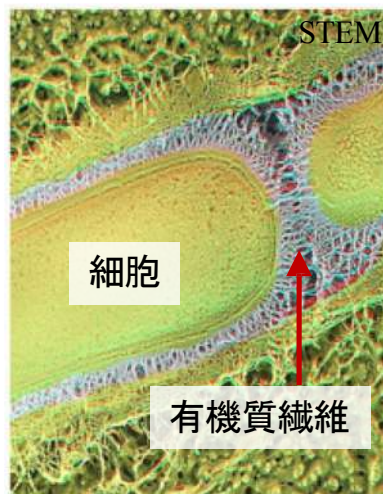


解決法

- ・ 組成制御が可能 → 機能性の向上
- ・ 他種元素の固溶も可能? → 新機能の創出

BIOX鞘の形成プロセス－細胞が分泌する有機質繊維に注目－

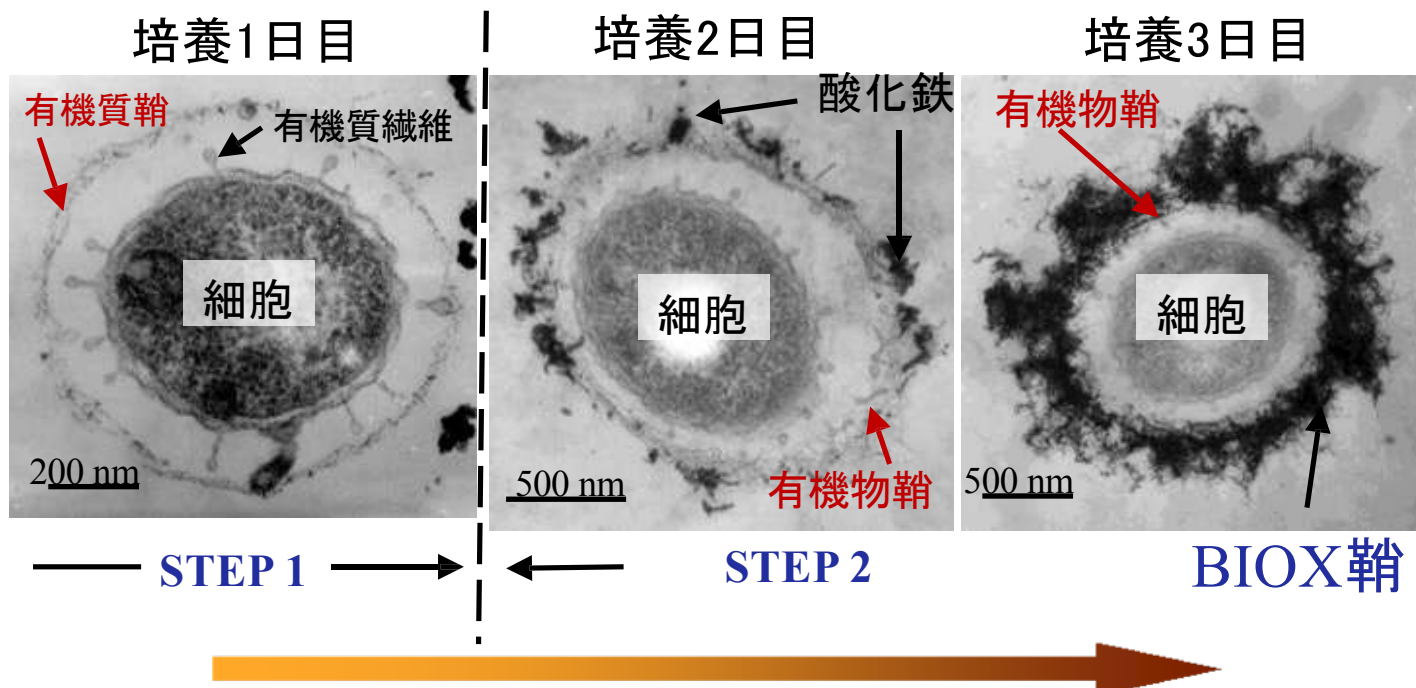
OUMS1株の有機鞘の微細形態



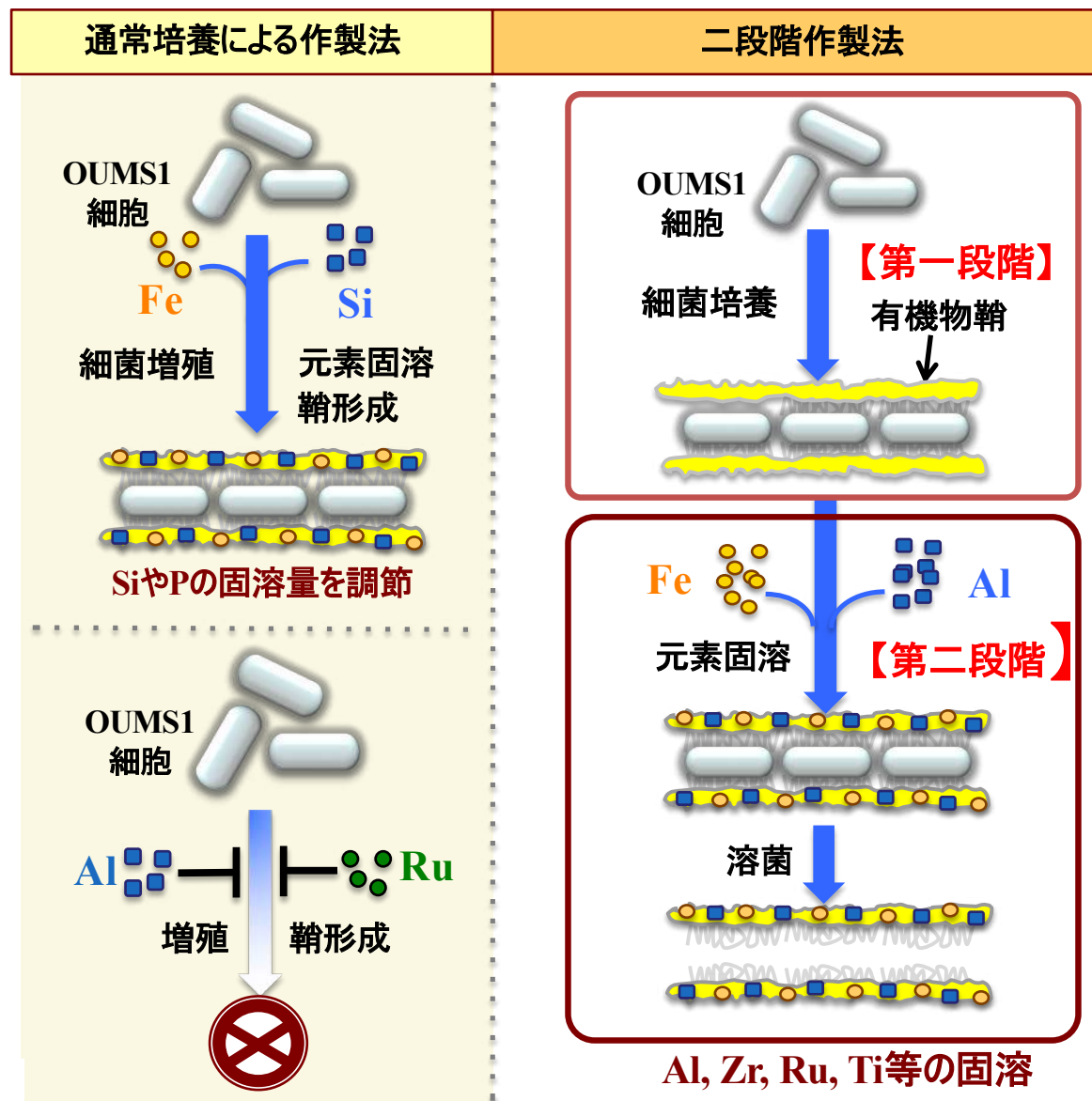
- 細菌細胞から有機質繊維が多数分泌される

【形成プロセスは二段階】

- ①細胞から分泌される有機質繊維による鞘の形成
- ②有機物鞘に、水中のイオンが沈着
→ BIOX鞘の形成



OUMS1株由来の元素固溶BIOXの作製法



供試元素と機能

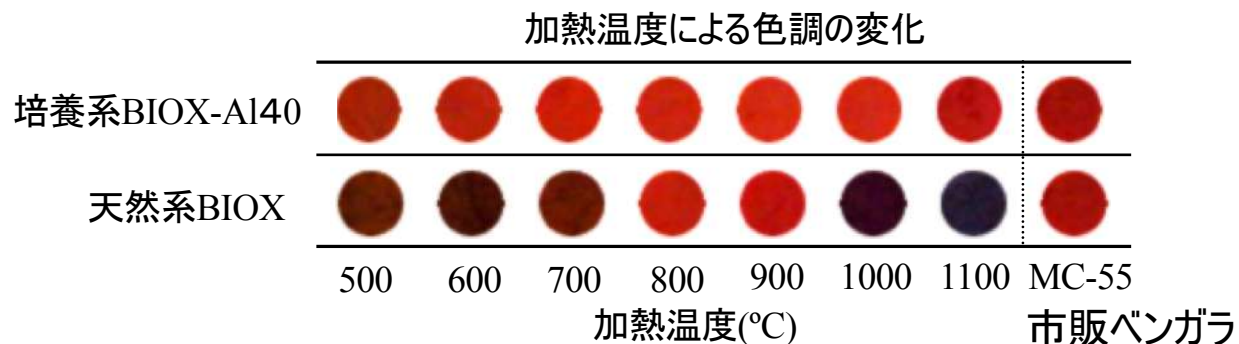
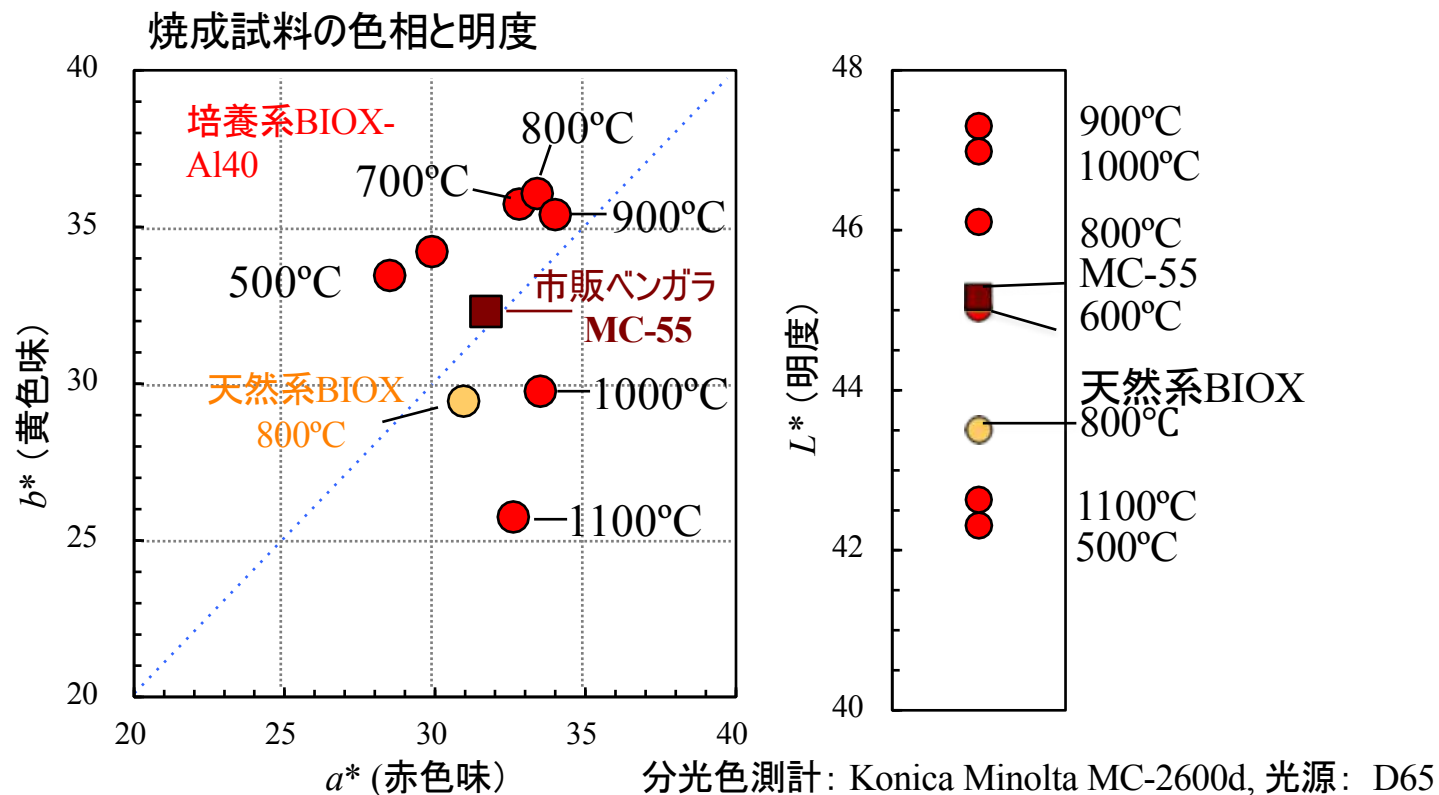
元素	化合物	機能
Si	Na_2SiO_3	電池、触媒、他
Al	AlCl_3	顔料、触媒
Al+S	AlCl_3 ZnSO_4	顔料
Zr	ZrCl_4	顔料、触媒
Ru	RuCl_3	触媒
Ti	TiCl_3	触媒、細胞培養 基材
La	LaCl_3	顔料
Ce	CeCl_3	顔料

評価方法

- ・ SEM: 形状
- ・ SEM-EDX: 元素組成比
- ・ TEM: 形状、1次粒子径
- ・ ICP: 元素重量比
- ・ XRD: 結晶性

- ➡ 細胞増殖を阻害する元素を固溶した酸化鉄鞘作製法の開発
- ➡ 固溶元素の選択拡大に繋がる

A1含有BIOXの加熱試料における色特性

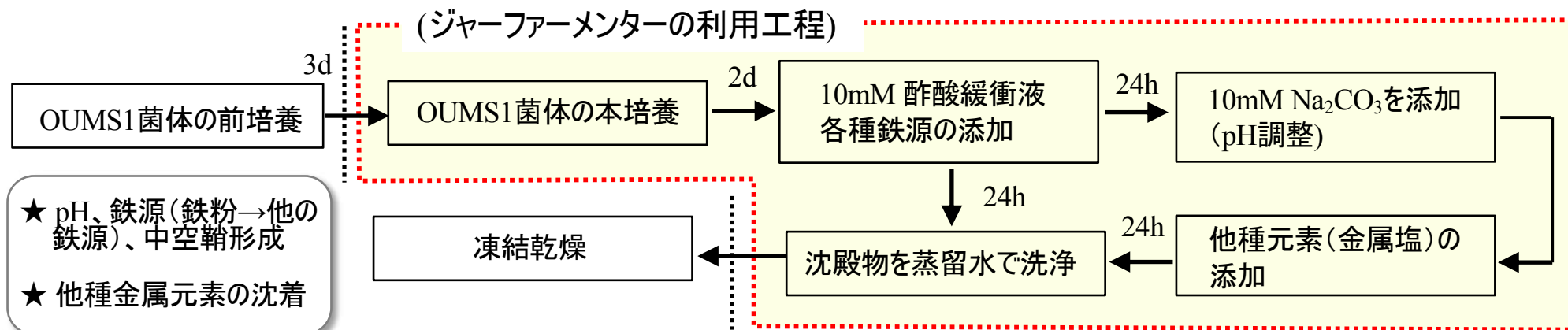


- ☞ Al固溶(40%)培養系BIOXベンガラは、市販ベンガラを超える鮮やかな赤色調
- ☞ 天然系BIOXに比べて広い温度域で美しい赤色

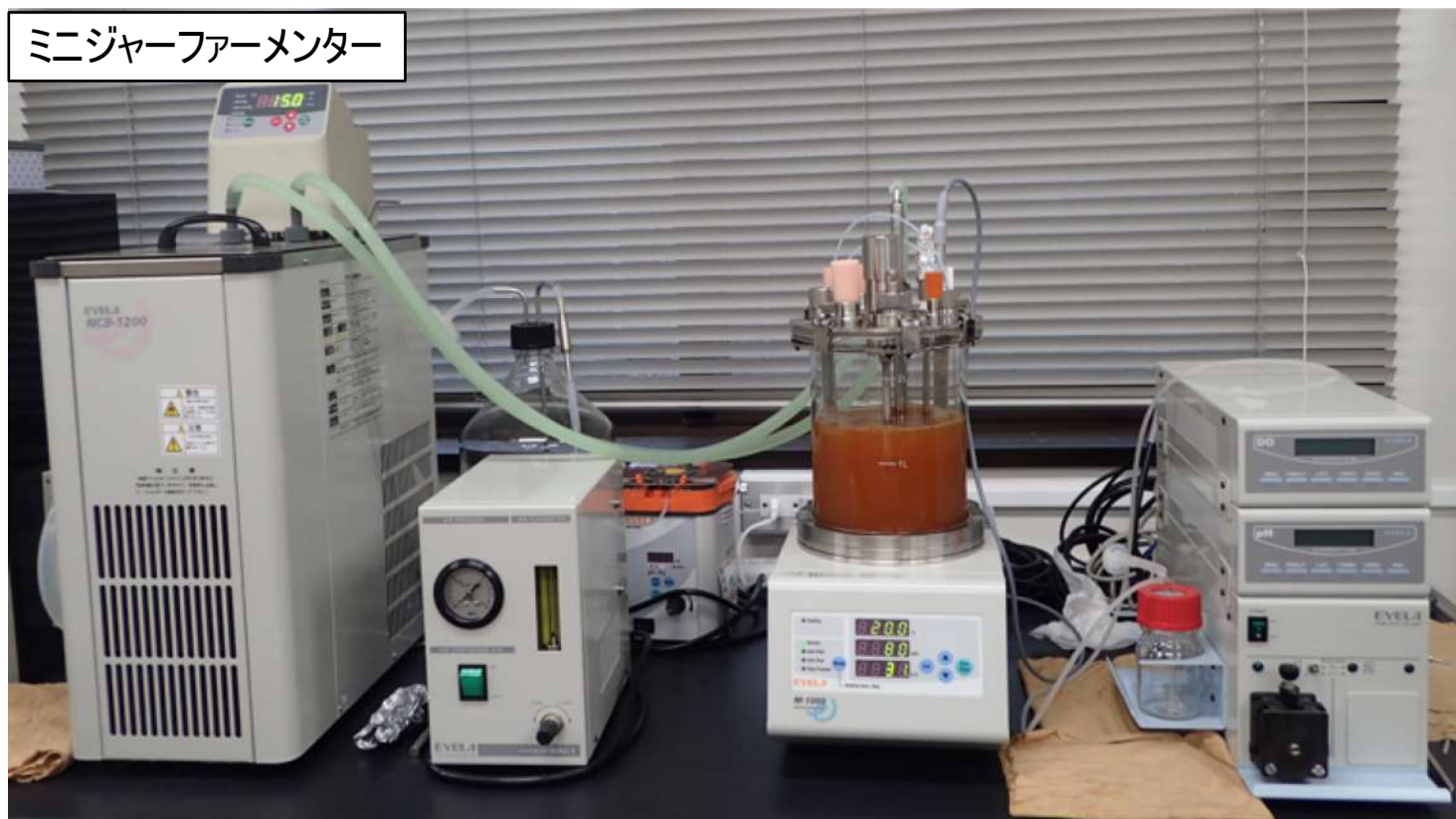
従来技術とその問題点

- ・ 工業的に製造されているヘマタイト顔料における問題（低い彩度、耐熱性など）を、微生物由来の鞘状酸化鉄（BIOX）が克服することは明らかになっていたが、BIOXの商品化に向けた大量生産技術の開発が求められていた
- ・ また、色調のさらなる改良に加えて、機能性の拡張や複合化が次なる課題となっていた

ジャーファーマンターを用いたBIOX生産法の検討



ミニジャーファーマンター



【設定条件】

- ・ 培養液量: 1500 mL
(250 ml x 6倍スケール)
- ・ 培地: SGP (鉄源無し)
- ・ 温度: 20 °C
- ・ 攪拌回転数: 80 rpm
- ・ エアー流量: 0.2 L/min

M-1000型
(東京理化器械)

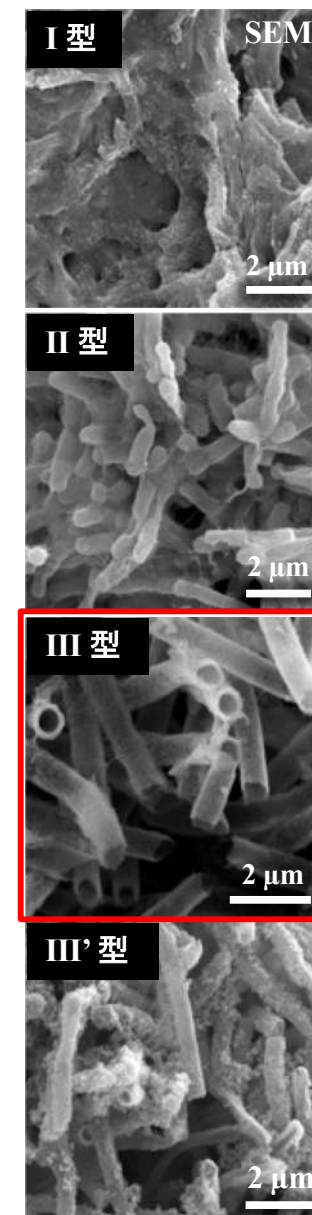
中空鞘状BIOXを形成する条件検討

鉄源の有機鞘への沈着条件と産物の微細形態

処理条件	鉄源化合物 ^{a)}	pH ^{b)}	産物の微細形態(分類型 ^{c)})
酸性域pH 急激な酸化	FeSO ₄	2.7	ロッド状鞘, 酸化鉄粒子付着 (I)
	FeCl ₂	2.8	ロッド状鞘, 酸化鉄粒子付着 (I)
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	2.2	ロッド状鞘, 酸化鉄粒子付着 (I)
	FeCl ₃	2.5	ロッド状鞘, 酸化鉄粒子付着 (I)
中性域pH 緩やかな酸化	Iron(II) Na citric acid n-hydrate	6.8	ロッド状鞘 (II)
	Iron(II) Na fulvic acid n-hydrate	6.6	ロッド状鞘 (II)
	FeCO ₃	7.0	ロッド状鞘, 酸化鉄粒子付着 (I)
酸性域pH (酢酸緩衝液で pH調整)	FeSO ₄	3.4	ロッド状鞘 (II)
	FeCl ₂	3.5	ロッド状鞘 (II)
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	3.2	中空管状鞘 (III)
	FeCl ₃	3.3	中空鞘(ロッド状鞘を含む), 酸化鉄粒子付着(III')

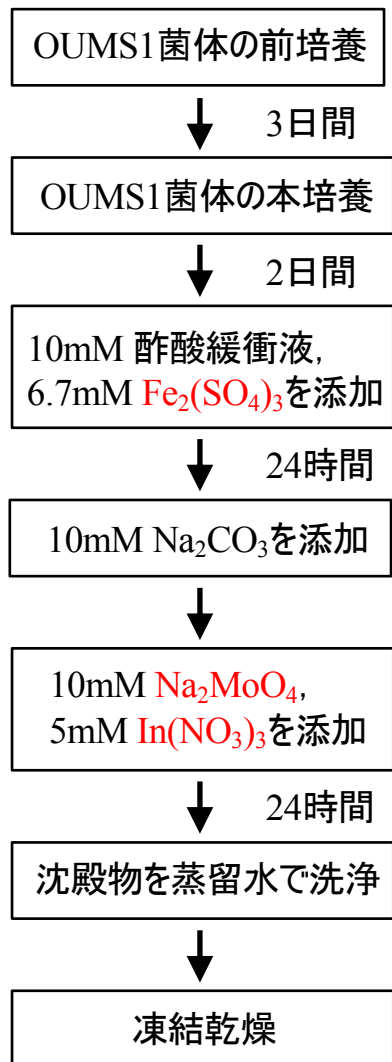
a. 終濃度10 mMを添加, b. 鉄源添加後のpH, c. SEM画像に対応.

▶ pHを酸性域(pH3.2)に調整、鉄源としてFe₂(SO₄)₃の利用が中空鞘形成に有効

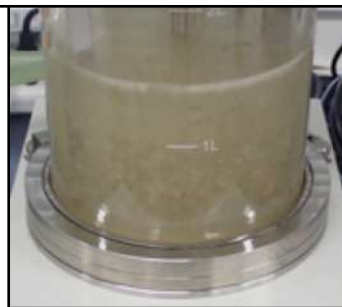


Mo/In含有BIOXの調製 - 加熱試料の微細形態と化学組成-

新規な製造工程の概略



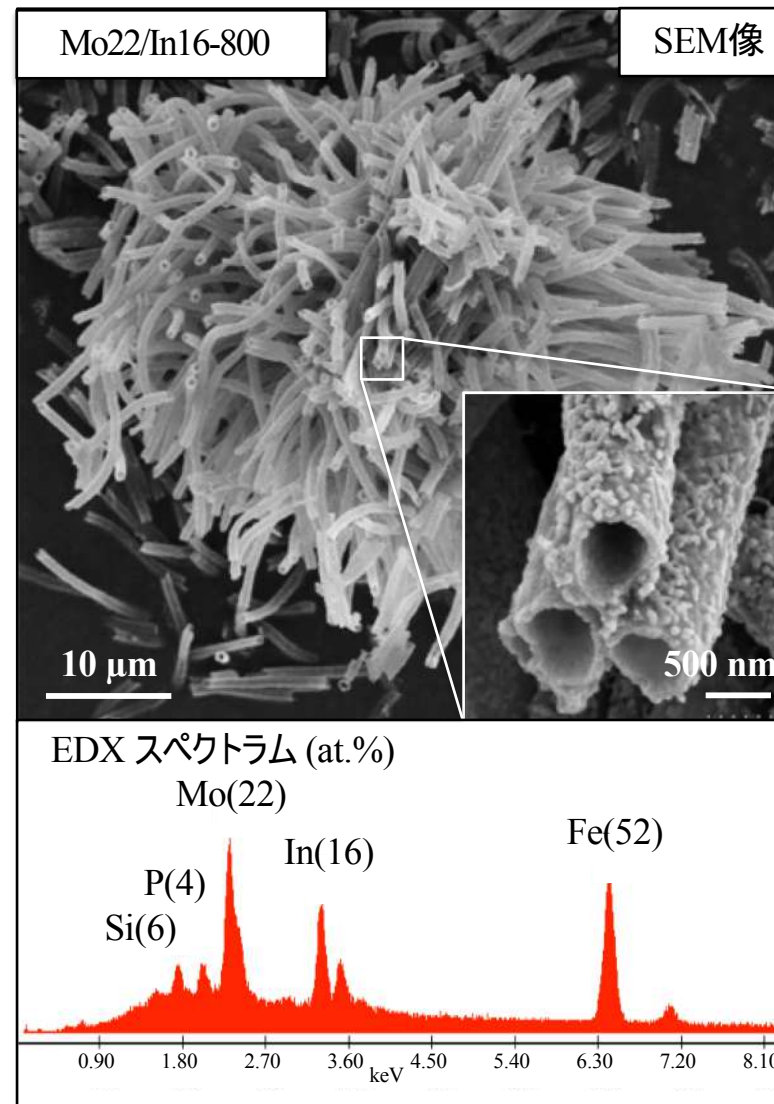
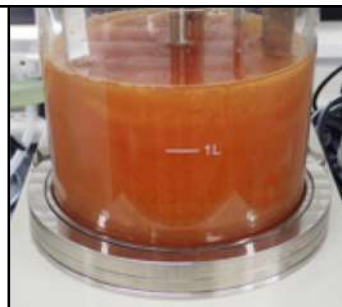
OUMS1菌体の本培養後の水槽



鉄源添加24時間後の水槽

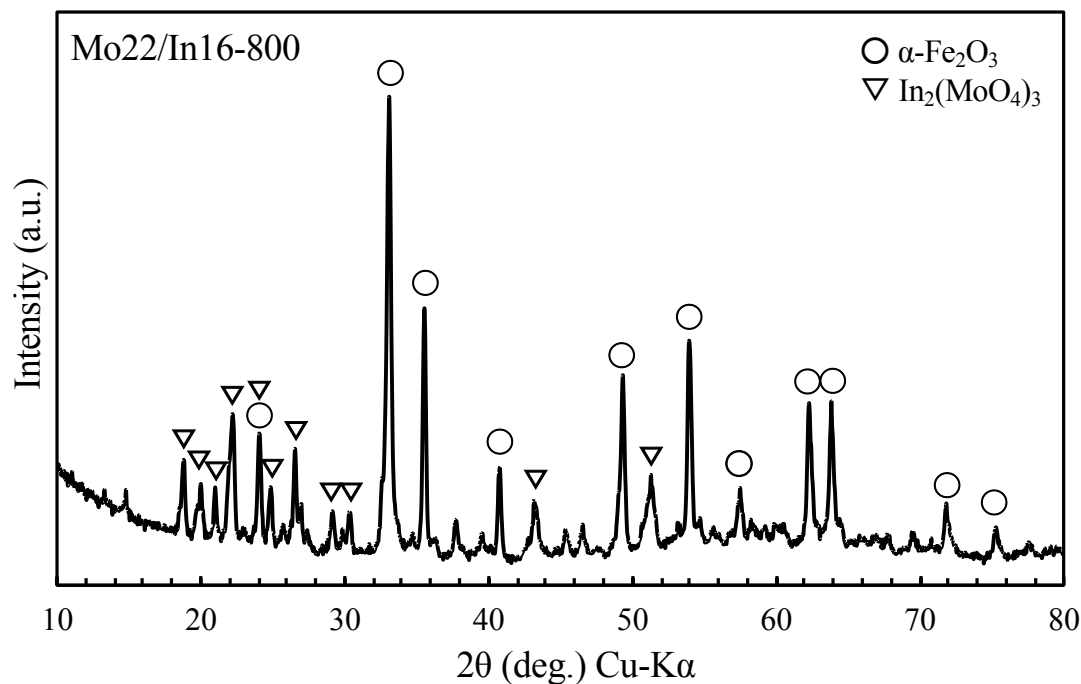


金属塩添加24時間後の水槽

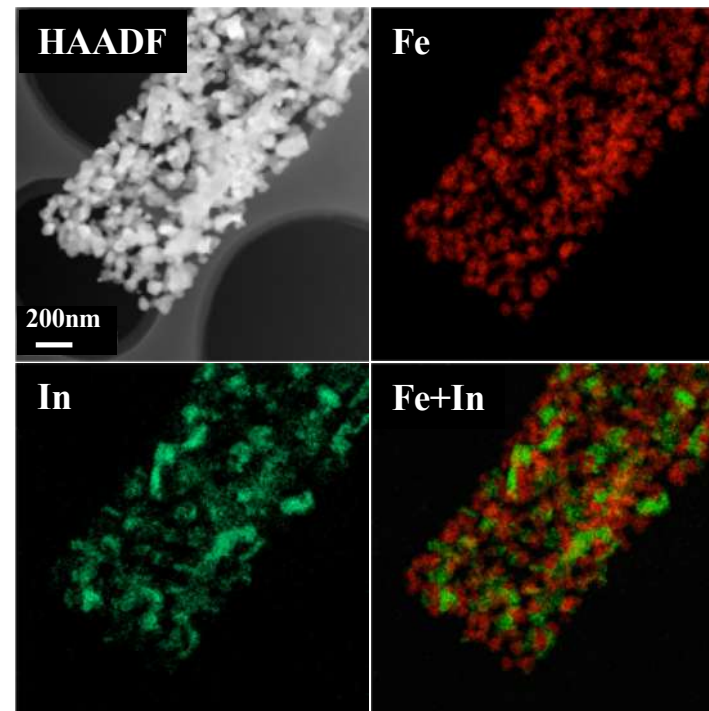


▶ 簡易な工程により**高収率**でチューブ状の構造体を生産(収率 4 g/L) ▶ 一連の工程が培養液中で完遂できるため 生産規模の拡大が容易 ▶ **Mo/In含有BIOX**生産物の調製

XRDパターン



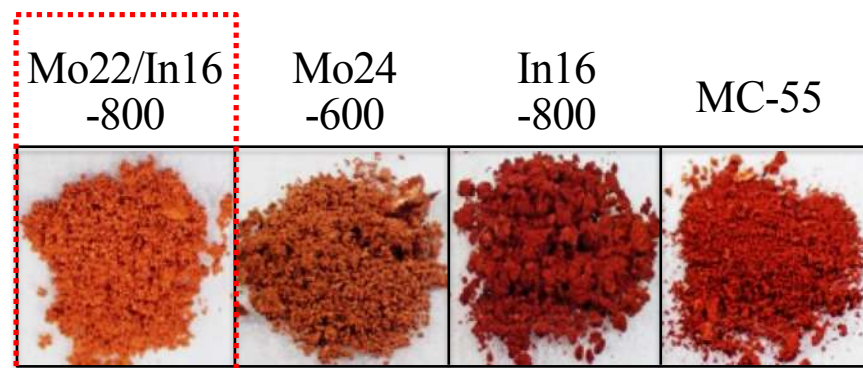
STEM-EDSマッピング



▶ Mo/In含有BIOXの加熱試料では、ヘマタイトとMo/In酸化物がナノ複合体構造を形成

- In $_2$ (MoO $_4$) $_3$: 700～800 °Cの加熱で単相の結晶化
バンドギャップエネルギーは 2.92 eVで、可視光応答型の光触媒活性をもつ
- α -Fe $_2$ O $_3$ は 助触媒として機能 (Fukushima *et al.* 2014)

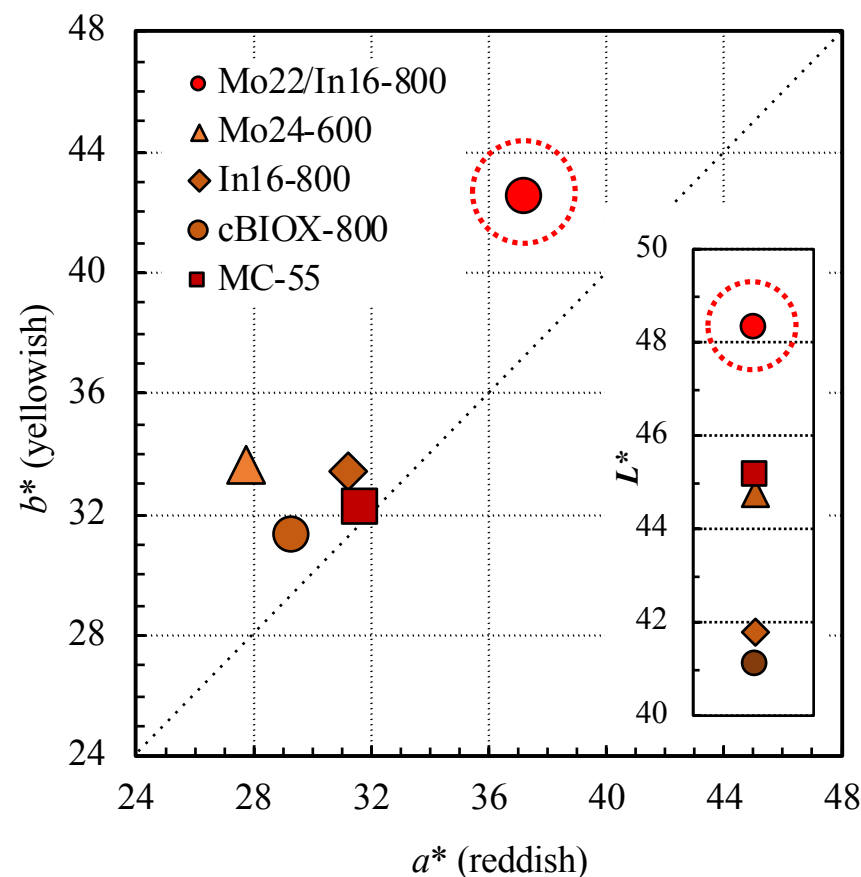
【粉末画像】



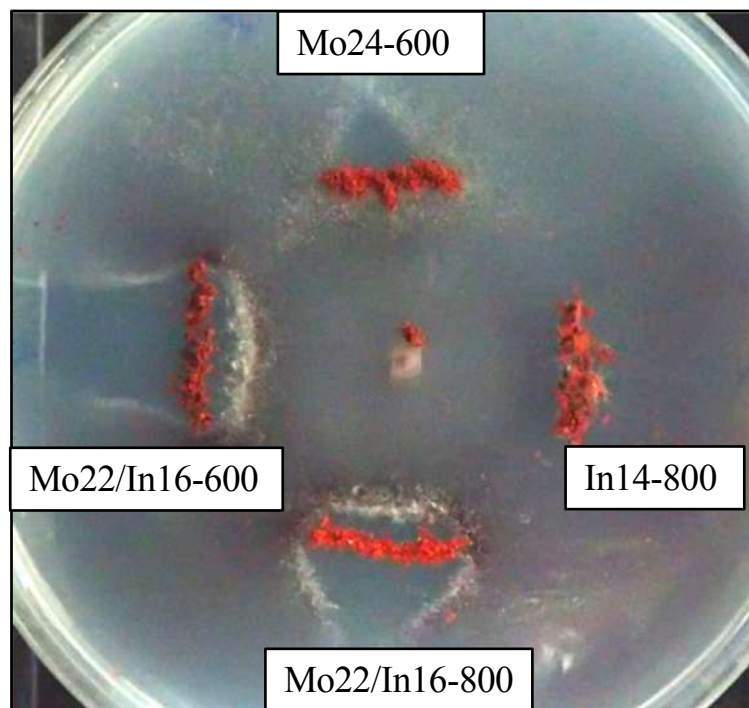
- Mo22/In16-800: Mo22(at.%) / In16(at.%) 含有BIOXの800 °C加熱材
- Mo22/In16-600: Mo22(at.%) / In16(at.%) 含有BIOXの600 °C加熱材
- Mo24-600: Mo24(at.%) 含有BIOXの600 °C加熱材
- In16-800: In16(at.%) 含有BIOXの800 °C加熱材
- cBIOX-800: 他元素非含有BIOXの800 °C加熱材

▶ **Mo/In含有BIOXの800 °C加熱材**は、他の試料(市販の高彩色ベンガラMC-55等)と比較して、有意に**高い彩度及び明度**($L^* = 48.3$ 、 $a^* = 37.2$ 、 $b^* = 42.5$)を示した

【CIE Lab座標上の彩度と明度】

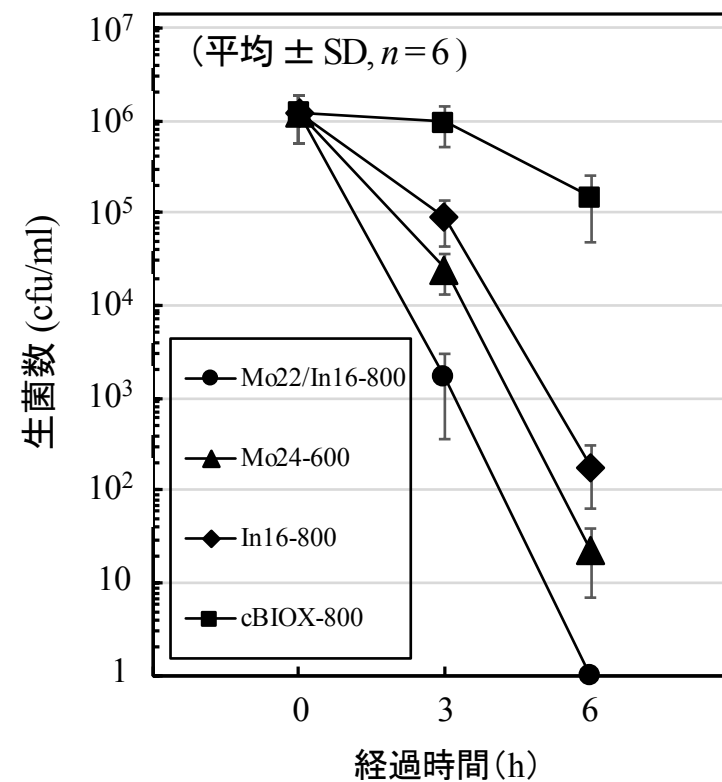


【糸状菌に対する生育阻害活性】



指示菌: *Fusarium oxysporum* Odoriko株

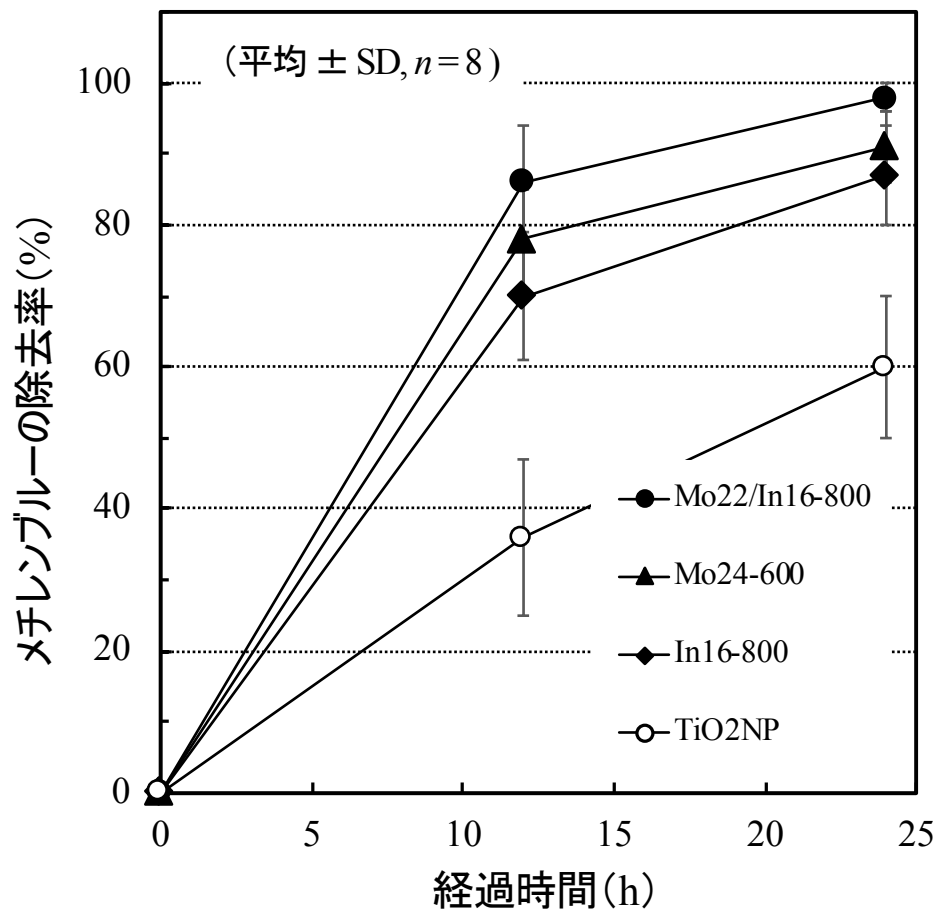
【大腸菌に対する生育阻害活性】



指示菌: 大腸菌HB101株

- ▶ Mo/In含有BIOX加熱材(800 °C)を処理した試験区では、他の試験区と比較して有意に高い抗菌作用(抗糸状菌、抗細菌)が認められた

【可視光下でのメチレンブルーの分解活性】

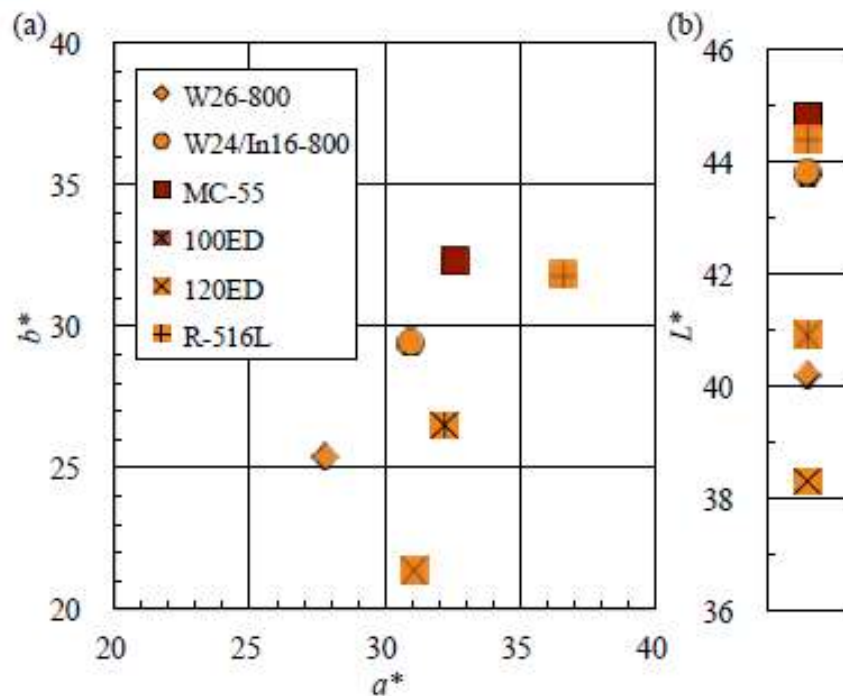


- Mo22/In16-600: Mo22(at.%) / In16(at.%) 含有 BIOX の 600 °C 加熱材
- Mo24-600: Mo24(at.%) 含有 BIOX の 600 °C 加熱材
- In16-800: In16(at.%) 含有 BIOX の 800 °C 加熱材
- TiO₂NP: 酸化チタンナノ粒子 (JRC-TIO-15)
- 活性測定条件: 5mg 試料 / 10ml 20 μM MB (24 °C、80 rpm 巡回攪拌)
- 光照射条件: LED 光源 (LA-HDF158AS, 林時計工業) 50,000 lx

▶ Mo/In 含有 BIOX 加熱材は
24 時間以内に可視光下でメチレンブルー
(MB) をほぼ完全に除去
→ **高い光触媒活性**

W/In含有BIOX加熱材の色調と抗菌活性

色調(CIE Lab表色図)

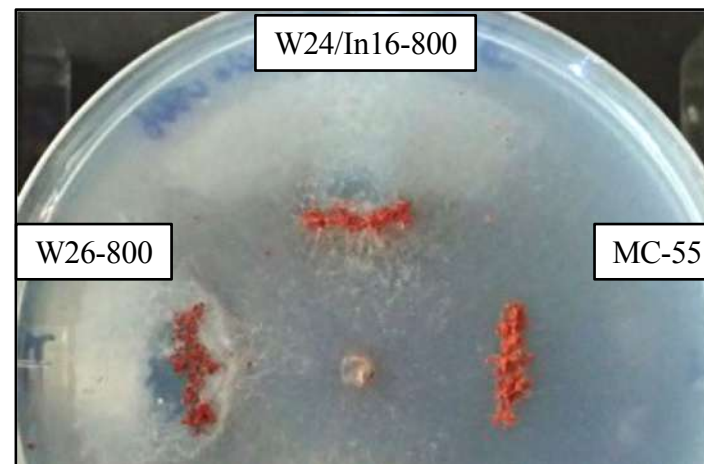


W26-800: W26(at.%)含有BIOXの800 °C加熱材

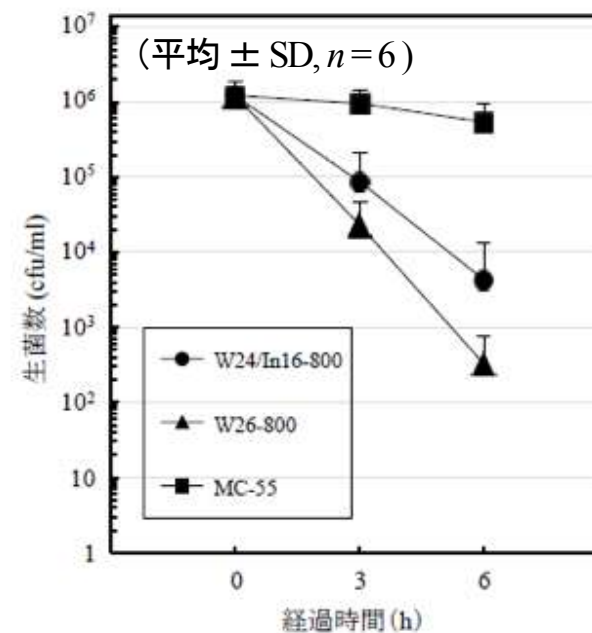
W24/In16-800: W24(at.%) / In16(at.%) 含有BIOXの800 °C加熱材
(市販のヘマトイト顔料) MC-55, 100ED, 120ED, R-516L

- ・ W/In含有BIOXの加熱材
- ▶ 色調性は高くないが、**高い抗菌活性**を示した
- ▶ 本技術の適用範囲の拡張性

抗菌活性(上:糸状菌の生育阻害、下:大腸菌の生育阻害)



指示菌: *Fusarium oxysporum* Odoriko株



指示菌: 大腸菌HB101株

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術における最重要課題であった「BIOXの量産化」に向けた基礎技術を確立することに成功した
- 従来技術の問題点であったヘマタイト顔料の彩度を改良することができた
- 抗菌活性、光触媒活性を付与した赤色材の作製に成功した
- 本技術の適用により、抗菌性と光触媒活性を兼備した高彩度の赤色系無機顔料の製造、利用が期待される

想定される用途

- 本技術によって作製された酸化鉄粒子を含む材料は、その高い複合機能性から、多種多様な生活商品等に使用される顔料として有用であるだけでなく、生活環境に直結する場における感染症等を考慮した抗菌性素材としても非常に有用性が高いと考えられる（抗菌性顔料、抗菌性資材）
- また、光触媒活性を有する素材として、セルフクリーン機能が望まれる建築物外壁面の塗装等を含めた利用範囲の拡大が見込まれる（光触媒性資材）
- さらに、本技術の特徴を生かし、微生物機能を活用した全く新しい機能性素材の創出への適用も期待できる

実用化に向けた課題

- 現在、ミニジャーファーマンタを利用したBIOXの製造方法の確立まで済んだ 製造規模の拡大によるスケールメリットがどれ程得られるかの点が未解決である
- 今後、想定される利用場面での製造品の性能評価を実施する必要がある

企業への期待

- 微生物の培養技術を持つ企業との共同研究を希望
- 高彩度の赤色着色材を求めている企業に着色性能や耐候性のテストをしてもらいたい
- また、BIOXには地下水の浄化機能も備わっていることから、浄水素材を開発中の企業や、光触媒材の分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : チューブ状酸化鉄粒子、その製造方法、及び、抗菌性赤色顔料
- 出願番号 : 特願2020-072068
- 登録番号 : 特許第6798740号
- 出願人 : 岡山大学
- 発明者 : 田村 勝徳、藤井 達生、高田 潤

お問い合わせ先

岡山大学 研究推進機構
産学連携・知的財産本部

TEL: 086-251-8463

FAX: 086-251-8961

e-mail: cr-ip@okayama-u.ac.jp

URL: <http://www.orpc.okayama-u.ac.jp/>