

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「元素戦略を基軸とする物質・材料の革  
新的機能の創出」  
研究課題「微生物由来のナノ構造制御鉄酸化物の  
革新的機能創出」

## 研究終了報告書

研究期間 平成24年10月～平成30年3月

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)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究は、水圏生息の鉄酸化細菌が作る特異的構造の鞘状酸化鉄(以下“鞘”と略記)の生物的特性及び機能性を探索し、生物学的基礎知見に倣って類似の高機能物質の合成法を開発し新規工業材料の提供を目標としている。なお、鞘状酸化鉄を”BIOX”(biogenous iron oxide)とも称する。この鞘は、細菌分泌有機物に水中無機元素が沈着した複雑なハイブリッド構造を呈している。さらに、鞘は Fe、Si、P が重要構成要素である。また、鞘形成メカニズムを解析し、その機構を基盤として分泌有機物ナノ繊維の抽出ならびにナノ繊維はの元素沈着メカニズムをも検討する。

本研究での成果を明確にするために、プロジェクト研究開始前の知見(分かっていたこと)を述べ、その後本研究で得られた成果を示す。

### 【本研究開始前に分かっていた知見(～H24年9月)】

Li イオン二次電池負極材として利用を試みた天然鞘は直径約 1 μm の中空状で、その基質を構成する一次粒子径は 3 nm である。基質の無機元素構成比は概ね Fe:Si:P = 75:20:5 で、アモルファス構造を有する。鞘は Li イオン二次電池の負極特性(容量とサイクル特性)が優れている。鞘の理化学・構造的・形成メカニズムについて幾多の報告はあったが、大雑把な記載にとどまり、詳細な点は不明のままであった。鞘の材料学的機能性に関する研究は未開拓分野であった。

### 【本研究での研究実施内容および得られた成果(H24年10月～H30年3月)】

自然界の水圏から鞘を作る鉄酸化細菌を単離し(OUMS1 と命名)、鞘形成機構を解析した。この結果を基盤とし、自然界の鞘の特性に倣った二種類の人工酸化鉄(自然界にない酸化鉄)の創製に成功した。これらを培養系酸化鉄および合成系酸化鉄と呼ぶ(図1)。人工酸化鉄の作製によって、酸化鉄への固溶元素の調整や結晶性の制御が可能となり、その機能性(Li イオン二次電池負極特性や加熱材での色調)の向上に繋がった。また、天然系鞘の多彩な機能も明らかとなった。具体的には、鞘形成機構の解明、新材料の創製、機能開拓の 3 つのテーマで研究を進めた。主な結果を次に示す。

**[A] 鞘形成機構の解明:** Fe イオンを含有する培養液で OUMS1 を培養すると、先ず自然酸化により形成された酸化鉄ナノ粒子が分泌有機物に沈着し、鞘が成熟する。

**[B] 材料創製:** (1) 培養系酸化鉄として、細菌培養条件を改変し、Si、P 含量を制御した鞘や Al を固溶した鞘を創製した。(岡大 久能・高田 G) (2) 合成酸化鉄として、(1)の結果を基盤として作製及び固溶量調整による結晶性制御に成功した(岡大 久能・高田 G)。

**[C] 機能開拓:** (1) Li イオン二次電池の負極材として、合成系 Si 固溶酸化鉄が培養系鞘を凌駕するサイクル・レート特性並びに現行炭素負極を超える高容量を示した(岡大 高田 G)、(2) 合成系 Si 固溶酸化鉄は高い触媒活性を示した(岡大 菅 G)、(3) 合成系 Al 固溶酸化鉄加熱材は従来品を凌駕する鮮明な赤色顔料となる(岡大 高田 G)、(4) 天然系鞘を用いたヒト細胞三次元培養で有用タンパク生産が促進された(岡大 妹尾 G)、(5) 粉碎鞘は植物保護作用を示すこと等を見出した(岡大 豊田 G)。特に、上記(1)関係では、粉碎した天然系鞘の充放電機構を、高解像分析電顕(岡大 高田 G)、メスバウアー分光(旧京都大 G)、OCV 測定・Li プレドープ等(三重

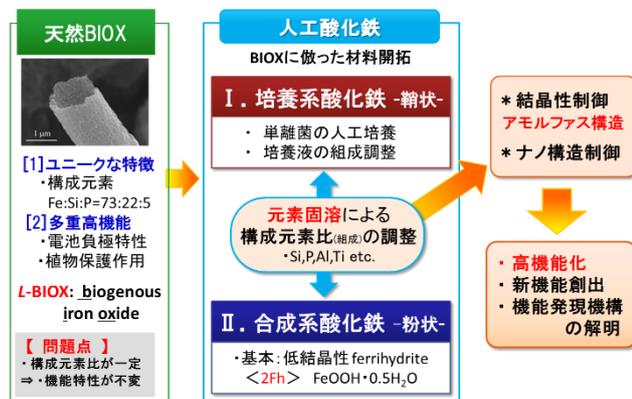


図 1. 本研究で取り扱う酸化鉄

大 G)で検討し、① $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^0$ のコンバージョン反応が支配、②Si・P含有アモルファス構造が重要な鍵であることを見出した。(6)上記[A]の成果を基盤として OUMS1 の人工培養による分泌有機物鞘の二段階作製法を開発し、多様な元素を固溶した培養系酸化鉄の創製に成功した(岡山大久能・高田 G)。さらにその加熱材において、従来顔料を超える鮮やかな赤色の色調の発現を見出した。

## (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

### 1. BIOX への鉄イオン沈着に関する新メカニズムの提唱

\*論文発表: Kunoh, T. *et al.* (2016). Direct adherence of Fe(III) particles onto sheaths of *Leptothrix* sp. strain OUMS1 in culture. *Minerals*, 6, 4. doi:10.3390/min6010004

[概要] BIOX の鞘形成メカニズムに関する従来説は、鞘を構成する有機物中の酵素が鞘表面で水中の Fe(II)イオンを酸化して酸化鉄を形成すると言われてきた。我々は、OUMS1 を用いて培養液中での鞘形成過程を詳細に解析した。その結果、溶存する Fe(II)イオンが溶液中で自然酸化されて生じる Fe(III)の酸化物ナノ粒子が鞘有機物に直接沈着することを発見した。この発見は、従来の説とは異なる全く新しい知見で、下記(2)の成果(細胞増殖には有害とされた元素を固溶させた新材料の創出)に応用された。

### 2. 人工培養による元素固溶鞘状酸化鉄の創製と高機能化に成功

\*特許出願 発明の名称:赤色顔料用及び触媒用酸化鉄並びにその製造方法、発明者:田村勝徳、久能樹、長岡紀幸、中西真、押木俊之、高田潤、出願人:岡山大学、出願日:2016/10/21 出願番号:2016-207362.

[概要] 地下水が湧き出る泉や池・小川に発生する鞘は水面に褐色浮遊物を形成する。鞘の無機成分構成比は、概ね  $\text{Fe}:\text{Si}:\text{P}=70:20:5$  でほぼ一定である。我々は、上記 1.の成果を基礎として、構成元素の種類と構成比を制御した元素固溶鞘状酸化鉄を創出する方法を考案した(二段階作製法と命名)。第一段階で OUMS1 を数日培養し、未熟有機物鞘を形成させる。第二段階で Fe と特定の(固溶させたい)元素とを含む培地中でさらに培養を続けると、未熟有機物鞘に Fe と特定元素が沈着して元素固溶酸化鉄鞘を形成した。この成果は、所望の比率で任意の元素を含む元素固溶鞘状酸化鉄の創製を可能にし、新規材料の創出と多様な機能の開発・向上に繋がった。本法で作製した Al 固溶鞘状酸化鉄を 700~900℃で加熱すると市販ベンガラを遥かに超える色鮮やかな赤色酸化鉄ベンガラ(鞘形状のナノ構造体、耐熱性にも優れる)となった。新規酸化鉄ベンガラは化粧品・陶磁器業界から注目されている。

### 3. 分泌有機物ナノ繊維の抽出の成功と元素沈着の発見

\*論文発表:① Kunoh, T. *et al.* (2017). Biosorption of metal elements by expolymer nanofibrils excreted from *Leptothrix* cells. *Water Research*, 122, 139-147. doi:10.1016/j.watres.2017.05.003.②Kunoh, T. *et al.* (2017). Amino group in *Leptothrix* sheath skeleton is responsible for direct deposition of Fe(III) minerals onto the sheaths, *Scientific Reports*, 7, 6498. doi: 10.1038/s41598-017-06644-8.

[概要] 自然界で鉄細菌が作る酸化鉄鞘は、有機/無機ハイブリッド構造をしている。我々は単離菌株 OUMS1 を用いて、酸化鉄鞘の形成機構を明らかにした(上記1)。この成果を基礎として、OUMS1 が作る分泌有機物鞘を酵素・化学処理をすることによって有機物ナノ繊維を抽出することに成功し、さらに、このナノ繊維に様々な元素が沈着することを見出した。加えて、この繊維を詳細に調べた結果、有機物繊維はアミノ糖・アミノ酸を骨格とし、これらのアミノ基に酸化鉄が沈着することを突き止めた。この成果は、分泌有機物ナノ繊維の産業上の応用へも発展することが期待

される。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

### 1. 植物保護作用の発見

\* 特許出願: 名称/植物保護剤及び植物病害の防除方法、発明者/白石友紀他、出願人/岡山大学、出願番号/PCT/JP2014/56963(出願日:2014.3.19)。

[概要] 粉碎した鞘の懸濁液を植物葉に塗布し、病原菌を接種すると発病が抑制されることを世界に先駆けて見出した。鞘なしの懸濁液散布の場合は病原菌から伸びた発芽管が植物細胞に侵入して発病するのに対し、鞘懸濁液散布の場合には伸長発芽管の周りに集まる鞘物質の作用で発芽管は植物細胞内に侵入できず(侵入率が75%減少)、発病に至らないことが明らかになった。この抗菌作用は、エコで安全な新規農薬(抗菌薬)の創出に発展する可能性大である。なお、本テーマはプロジェクト開始後追加したが、イノベーションに大きく寄与する成果と確信する。

### 2. 合成系元素固溶酸化鉄の創製による高機能化に成功

\* 論文発表: ① Hashimoto, H. *et al.* (2015). Lithium storage properties of a bioinspired 2-line ferrihydrite: A silicon-doped, nanometric, and amorphous iron oxyhydroxide. *Inorganic Chemistry*, 54, 7593-7599. doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b01165.

② Hashimoto, H. *et al.* (2016). Bio-inspired 2-line ferrihydrite as a high-capacity and high-rate-capability anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 328, 503-509. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.08.037.

[概要] 我々はこれまでに、天然の BIOX が Li イオン二次電池負極材として優れた特性を示すことを見出した。このような BIOX の成果を基礎として、低結晶性の酸化鉄 ferrihydrite をベースにして、元素固溶(Si, P など)した様々な酸化鉄(粉末状)を化学合成によって作製することに成功した。この元素固溶酸化鉄では、元素の固溶量によって結晶性などを調整可能であるばかりでなく、種々の機能が向上することを見出した。例えば、Si 固溶合成系酸化鉄では Li イオン二次電池の容量やサイクル特性が格段に向上する。また、この合成系元素固溶酸化鉄は、安定的に大量合成が可能であることから、産業上のイノベーションにつながると期待できる。

### 3. 微生物由来の天然系鞘状酸化鉄 L-BIOX の Li イオン二次電池(負極)の充放電メカニズムの解明と負極特性の向上の発見

\* 論文発表: Hashimoto, H. *et al.* Bacterial nanometric amorphous Fe-based oxide: a potential lithium-ion battery anode material. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 5374-5378, (2014).

[概要] アモルファス構造の天然系 L-BIOX (Fe, Si, P 含有)の充放電メカニズムは、 $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^0$  のコンバージョン反応によることを明らかにした。BIOX 基質のアモルファス構造は相分離して  $\alpha$ -Fe ナノ粒子が分散した Li, Si, P 系酸化物のアモルファス母相の 2 相構造を形成する点が鍵を握る。充放電による Li, Si, P 系或いは Si, P 系酸化物のアモルファス相が高サイクル特性に寄与することを突き止めた。これらのアモルファス相の存在が  $Fe^{3+}$ 酸化物粒子  $\rightleftharpoons Fe^0$  粒子の変化に起因する体積膨張・収縮緩和によるサイクル特性の向上をもたらす。この成果は、負極新材料の開発への設計指針とインパクトを与える。

## § 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「岡山大学」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
高田 潤	岡山大学大学院自然科学研究科	特任教授	H24.10～
高野 幹夫	同上	非常勤講師	H26.4～ (H26.4月京都大学より合流)
菅 誠治	同上	教授	H24.10～
妹尾 昌治	同上	教授	H24.10～
難波 徳郎	岡山大学大学院環境生命科学研究科	教授	H24.10～
豊田 和弘	同上	教授	H24.10～
紅野 安彦	同上	准教授	H24.10～
笠井 智成	岡山大学大学院自然科学研究科	特別契約職員・講師	H26.4～
藤井 達生	同上	教授	H24.10～
中西 真	同上	助教	H24.10～
押木 俊之	同上	講師	H29.4～
久能 均	同上	非常勤講師	H25.4～
堀石 七生	同上	非常勤講師	H29.4～
林 直顕	同上	非常勤講師	H26.4～ (H26.4月京都大学より合流)
久能 樹	同上	特別契約職員・准教授	H26.4～
田村 勝徳	同上	特別契約職員・講師	H27.1～
松本 修治	同上	特別契約職員・講師	H27.4～
豊田 啓子	同上	非常勤研究員	H25.4～
萬代 恭子	同上	非常勤研究員, (RA, D1～D3)	H28.4～ (H25.4～ H28.3)
橋本 英樹	工学院大学 先進工学部 (岡山大学大学院自然科学研究科)	助教 (特別契約職員・助教)	H27.4～ (H25.4～ H27.3)
鈴木 智子	日本女子大学理学部 (岡山大学大学院自然科学研究科)	助教 (特別契約職員・助教)	H27.4～ (H25.4～ H27.3)
草野 圭弘	岡山理科大学工学部 (倉敷芸術科学大学芸術学部)	教授 (教授)	H29.4～ (H27.4～ H29.3)
Hafizah Binti Mahmud	岡山大学大学院自然科学研究科	D3	H29.4～
作花 幹夫	同上	M2	H29.4～

茅原 拓弥	同上	M1	H29.4～
松尾 実佳	岡山大学大学院環境生命科学研究科	技術補佐員, M1	H29.4～
元下 知季	同上	M2	H29.4～
白石 友紀	同上	教授	H24.10～ H25.3
岸本 昭	岡山大学大学院自然科学研究科	教授	H24.10～ H25.3
萬代 大樹	同上	助教	H24.10～ H25.3
仁科 勇太	同上	特任助教	H24.10～ H25.3
水谷 昭文	同上	助教	H24.10～ H26.3
林 秀考	同上	准教授	H24.10～ H27.3
依馬 正	同上	教授	H24.10～ H29.3
光藤 耕一	同上	助教	H24.10～ H29.3
石原博通	同上	特別契約職員・ 助教	H25.4～H26.3
中塚 大輔	同上	特別契約職員・ 技術職員, (RA, D3)	H25.4～H26.1 (H24.10～ H25.3)
木村 倫康	同上	RA, D3	H24.10～H25.3
宮脇 祐太	同上	M2	H24.10～H25.3
友田 祐也	同上	M1	H24.10～H25.3
公文 一輝	同上	RA, D1	H25.4～H26.3
佐久間 諒	同上	D1～D3 (RA, D3)	H24.10～H27.3 (H26.4～ H27.3)
浮田 真弘	同上	M1～M2	H25.4～H27.3
竹尻 崇人	同上	M1	H26.4～H27.3
前田 毅	同上	M2	H27.4～H28.3
重廣 司	同上	M2, D1～D2 (RA, D1)	H25.4～H28.3 (H26.4～ H27.3)
岡田 高彰	同上	M2	H28.4～H29.3
塩津 辰真	同上	M2	H28.4～H29.3
Nair Neha	同上	D2～D3	H28.4～H29.9
川崎 達弘	岡山大学大学院環境生命科学研究科	技術補佐員, M1～M2	H25.7～H27.3
前河内 智行	同上	M1～M2	H25.4～H27.3
矢尾 幸世	同上	技術補佐員, M2	H27.4～H28.3
三木 紅葉	同上	技術補佐員, M2	H28.4～H29.3
菊川 康一	同上	M1～M2	H27.4～H29.3

研究項目

- (i) 研究項目: 元素固溶合成系酸化鉄の開拓、機能開拓(Li イオン二次電池負極、酸化鉄顔料)
- (ii) 研究項目: 元素固溶培養系酸化鉄の開拓、機能開拓(元素吸着、酸化鉄顔料)
- (iii) 研究項目: 鞘形成メカニズムの解明
- (iv) 研究項目: Fe の化学状態の解析評価
- (v) 研究項目: 触媒機能
- (vi) 研究項目: 植物保護作用
- (vii) 研究項目: ヒト細胞三次元培養
- (viii) 研究項目: 赤色顔料
- (ix) 研究項目: 計算科学

②「京都大学」グループ：平成 26 年度より岡山大学へ合流

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
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	H24.10~H26.3 (H26.4 月岡山大学へ合流)
山本 真平	同上	特定拠点助教	H24.10~H26.3
林 直顕	同上 (次世代低炭素ナノハブデバイス創製ハブ拠点)	特定助教 (主任高度専門技術職員)	H25.4~H26.3 (H24.10~H25.3) (H26.4 月岡山大学へ合流)
木村 浩人	同上	派遣	H24.10~H25.3

研究項目

- ・ 鉄の化学状態評価と新規酸化鉄材料開拓

③「三重大学」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
今西 誠之	三重大学大学院工学研究科	教授	H24.10~
武田 保雄	同上	特任教授	H25.4~
市川 貴之	同上	雇用研究員	H28.4~
古澤 誉	同上	M2	H28.4~
斯 琴	同上	雇用研究員	H26.4~H27.10
平野 敦	同上	助教	H24.10~H26.3
上地 一郎	同上	博士研究員	H25.4~H26.3
張 鵬	同上	D1	H24.10~H25.3
小西 諒	同上	M1~M2	H26.4~H28.3
大林 千紘	同上	M2	H27.4~H29.3

研究項目

- ・ Li イオン二次電池負極特性評価と充放電機構の解明

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

【 国内 】

- ・ 横浜国立大学: 細菌分泌有機物の解析
- ・ 岡山大学医歯薬学総合研究科: 元素沈着の電子顕微鏡観察
- ・ Spring-8・小原氏ほか: BIOX の構造解析(HE-XRD)、*in-situ* EXAFS などの実験と解析

- ・ 立命館大学・光原氏: *Ex-situ* 軟 X 線・XAFS 測定 (Si、P の化学状態解析)
- ・ 帯広畜産大学・板谷氏: BIOX のガス吸着特性開発
- ・ 京都市産業技術研究所・稲田氏: BIOX 加熱材の顔料開発
- ・ 沖縄美ら島財団・幸喜氏、銘苺氏: BIOX 加熱材の顔料開発
- ・ 広島大学・原爆放射線医科学研究所・神谷教授: BIOX のヒト細胞への影響の検討
- ・ 京都大学 iCeMS・J. Heuser 教授: 細胞からの分泌有機物と鞘形成との関連性の検討 (電子顕微鏡)

【 国外 】

- ・ 米国・南カリフォルニア大学・M. El-Naggar 教授: 鉄酸化細菌による鞘形成の動的観察
- ・ 英国・英国ウェールズ・アベリストウイス大学 生物・環境・地域科学部 L. A. J. Mur 教授: 分泌有機物の解析

### § 3 研究実施内容及び成果

本研究では、次の 9 サブテーマで研究を実施している。

#### <材料創出>

- [1] サブテーマ「材料開拓:培養系酸化鉄」 <岡山大学 久能/高田グループ>
- [2] サブテーマ「材料開拓:鞘形成メカニズム」 <岡山大学 久能グループ>
- [3] サブテーマ「材料開拓:合成系酸化鉄」 <岡山大学 高田/高野グループ>

#### <機能創出>

- [4] サブテーマ「機能開拓:電池負極特性」  
<岡山大学 高田/高野グループ、三重大学 今西グループ>
- [5] サブテーマ「機能開拓:化学触媒」 <岡山大学 菅グループ>
- [6] サブテーマ「機能開拓:植物保護作用」 <岡山大学 豊田グループ>
- [7] サブテーマ「ヒト細胞三次元培養」 <岡山大学 妹尾グループ>
- [8] サブテーマ「高級赤色顔料」 <岡山大学 高田/久能グループ>

#### <計算科学>

- [9] サブテーマ「計算科学」 <岡山大学 難波グループ>

本プロジェクトは、鉄酸化細菌 *Leptothrix* 属菌が細胞外に形成するマイクロチューブ(鞘)状の酸化鉄を主たる研究対象としている。我々は、鞘状構造の無機成分が酸化鉄を主体としていることに鑑み、この構造を Biogenous Iron Oxides と呼称している(以下、*Leptothrix* 属菌が形成する鞘状構造を BIOX と略記する)。なお、実験室における生物・理化学的解析には *L. cholodnii* strain OUMS1 を主に使用している(以下、この菌株を OUMS1 と略記する)。本菌株は、京都府城陽市の地下水浄化槽から 2011 年に当研究室が単離した菌株で NITE BP-860 菌株として公式登録されている。さらに、自然界の水圏から採取した BIOX を「天然系 BIOX」、当該細菌の人工培養によって形成された BIOX を「培養系 BIOX」、化学合成によって創製した BIOX 類似構造を「合成系 BIOX」と以後表記している。

#### 3-1. サブテーマ「材料開拓:培養系酸化鉄」、サブテーマ「材料開拓:鞘形成メカニズム」 (岡山大学・久能グループ)

研究期間中のこのサブテーマの成果を明確にするために、プロジェクト開始以前に明らかにした成果をまず紹介し、その後本プロジェクトで得られた成果を述べる。なお、サブテーマ「材料開拓:培養系酸化鉄」と「材料開拓:鞘形成メカニズム」とは密接に関連しているので、ここでは同じ項目としてまとめて示す。

##### ① 研究のねらい

天然系の微生物由来酸化鉄 L-BIOX は、Fe、Si、P を主たる構成無機元素とするアモルファス構造の酸化鉄を主体としており、優れた特性・機能性(電池特性や触媒機能など)を有している。天然素材の特性は採取場所・季節によって変動するため、天然産物は研究素材として不向きである。そこで、自然水圏から単離に成功した鉄酸化細菌株 OUMS1 を基礎研究素材とすることとした。それによって、BIOX の形成機序・基本特性を解析し、BIOX 特性に酷似した合成系酸化鉄を作成する基盤となる知見を提供することを目標とした。また、新規な鞘形成メカニズムの提案と、その発展的研究で得られた分泌有機物ナノ繊維の抽出と元素沈着について検討する。加えて、研究途上で OUMS1 の培養法と化学的な元素固溶酸化鉄の作製法を組み合わせることによって、特定元素を固溶した新規 BIOX を調製できることを発見し、本法(「二段階作成法」と称する)による新規材料の開発を新たに目指している。

## ② プロジェクト開始以前に公表した成果

本プロジェクトの成果を記述するに先立ち、プロジェクト開始以前に集積した生物・理化学的成果を概説する。

- 1) *Leptothrix* の細胞は縦列増殖し、細胞外に無数の有機質微繊維(多糖、タンパク、脂質を含む)を分泌する。微繊維は癒着・折り重なり、縦列細胞を取り巻くように薄い初期 BIOX を形成する(以下、初期 BIOX を **BIOX 原基**と略記する)。
- 2) BIOX 原基は水中の無機元素(特に、Fe, Si, P)を吸着し、成熟 BIOX(有機・無機ハイブリッド構造)となる。自然水圏から採取、あるいは人工培養で得た成熟 BIOX 中の主無機元素は Fe: Si: P = 75.20:5 とほぼ一定の割合である。
- 3) BIOX 原基の骨格となる微繊維の基質は非晶質であり、有機質(C, O が検出)を中核とし、周縁に酸化鉄(同位置で Fe, O を検出)が吸着した構造を示す。基質中に Si-O-Fe, P-O-Fe の他に Fe-OH, Si-OH, P-OH などの結合が検出された。
- 4) 計算科学により、BIOX に  $\text{FeO}_6, \text{SiO}_4$  が混在する様相が示された。

## ③ プロジェクト期間内に公表した成果

### ③-1. *Leptothrix* 属菌の BIOX 形成過程

BIOX の基本骨格は細菌細胞の表面から分泌される有機微繊維から成る。TEM 観察に化学固定試料を用いると、試料作成に用いる有機溶媒や樹脂による artifact が起こることがあり、観察像が真の姿を反映するとは必ずしも言い切れない。そのため、細菌の分泌微繊維と BIOX との構造的相関には不明な点が多かった。この点を考慮して、我々は京都大学物質・細胞情報センターの J. Heuser 教授と諸根博士の協力を得て、急速凍結切断レプリカ法(quick freeze-fracture replica)を用いて BIOX 原基形成の詳細を明らかにした(図1)。この方法は、生試料を瞬時に凍結して機械的に切断し、試料の切断面を精密に写し取ったレプリカ薄膜を観察するため溶媒などによる artifact の余地はない。細胞表面から分泌されたナノ微繊維(20-50 nm 幅)が癒着し、細胞表面から約 200 nm 隔てて BIOX 原基を形成する様相が鮮明に示された。

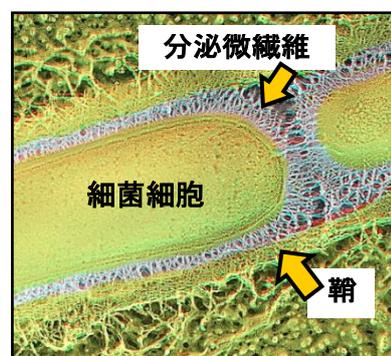


図1. 細胞表面から分泌された微繊維が細胞縦軸とほぼ並行に折り重なり BIOX 原基を形成する。

BIOX 形成能を喪失した OUMS1 の突然変異株の細胞表面から分泌される微繊維は集塊を形成するが、相互に癒着せず BIOX 原基形成には至らない。細胞表面から約 200 nm の地点でおこる微繊維の癒着・折り重なる引き金となる要因は不明のままである。

### ③-2. BIOX の大量増殖

*Leptothrix* は、地下水湧出地で数日間に大量の BIOX を形成し、水面に浮遊・沈殿して水の外観を損なう。急速な大量増殖の経時的メカニズムを明らかにするため、OUMS1 の初期行動をタイムラプスビデオ(生体連続観察装置)で解析した。OUMS1 は培養 1-2 日後には肉眼的に識別できる鞘集塊を形成した。初期集塊を電子顕微鏡で観察し、BIOX 原基が縦列細胞周囲



地下水くみ上げ水槽では、*Leptothrix* 属菌によって作られる酸化鉄 BIOX が短時間で集積する

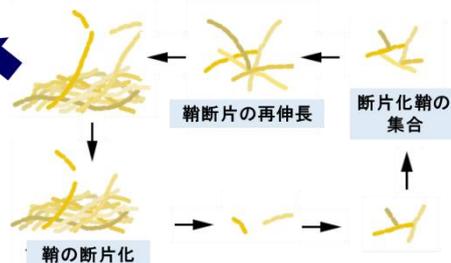


図2. BIOX は断片化・再集合・再伸長を短時間で繰り返すため大量増殖する。

に形成されていることを先ず確認した。タイムラプスビデオによって、(i) 初期鞘集塊の周縁から伸長する多数の BIOX が先端部で断片化する、(ii) 再び集合した断片が伸長して新たな集塊を2日以内に形成する、(iii) 一連の過程が短時間で繰り返されること等が明らかとなった(図2)。武田ら(横浜国大)が BIOX の伸長部位・速度等を報告しているが、BIOX の急速増殖の様相を詳生体連

続観察で突き止めた報告例はなく、審査過程で高く評価された。

### ③-3. BIOX への鉄吸着メカニズム～提唱されてきた従来説とは異なる新説～

*Leptothrix* は、水中に溶存する  $Fe^{2+}$  を  $Fe^{3+}$  に酸化して得た電子を生命活動のエネルギー源とし、生じた  $Fe^{3+}$  を細胞外の BIOX 原基に吸着し成熟 BIOX を完成させる。*Leptothrix* の細胞で  $Fe^{2+}$  酸化に関与するタンパクが既に見出されているため、 $Fe^{2+}$  から  $Fe^{3+}$  への酸化、および、BIOX 原基への  $Fe^{3+}$  吸着は細胞の近傍あるいは内部で起こると考えられてきた。我々は、 $Fe^{2+}$  溶液を培地に添加すると肉眼的に識別可能な  $Fe^{3+}$  粒子が直ちに沈殿することに気づき、水中で急速におこる  $Fe^{2+}$  から  $Fe^{3+}$  への自然酸化が BIOX への鉄吸着に関与するであろうと推測した。 $Fe^{2+}$  添加培地で *L. cholodnii* strain SP-6 (国際的標準菌株) を培養したところ、細胞増殖につれて  $Fe^{3+}$  粒子は BIOX 原基表面に吸着した。一方、 $Fe^{3+}$  溶液を当初から培地に添加すると直ちに  $Fe^{3+}$  粒子が生成され、これが BIOX 原基の表面に吸着するようになった。 $Fe^{2+}$  添加培地中で生じた  $Fe^{3+}$  粒子は直径約 50 nm の非晶質の球形粒子の集合体であったが、 $Fe^{3+}$  添加培地では直径 3  $\mu m$  以上の非晶質の大型粒子が生成された。いずれの粒子も、化学的・酵素的に細胞を除去した BIOX に吸着することから、培地中で生成された粒子の BIOX 吸着には生細胞は関与せず、単なる物理化学反応であると結論した。他の菌株が形成する BIOX でも同様の現象がおこるか否かを検証するために、OUMS1 を用いて同様の実験を行った。 $Fe^{2+}$  および  $Fe^{3+}$  とは異なる鉄源として鉄粉を添加した培地中でも  $Fe^{3+}$  粒子が生成された。なお、この実験に先立ち、 $Fe^0$  として鉄粉を用いる培養方法を確立した。培地に鉄粉を添加すると、 $Fe^0$  から溶出した  $Fe^{2+}$  が自然酸化によって  $Fe^{3+}$  粒子となるため調製後数時間内に培地が懸濁した。 $Fe^{3+}$  粒子が懸濁する培地で OUMS1 を培養すると、懸濁  $Fe^{3+}$  粒子が BIOX に吸着し、培養液はほぼ透明となった。形成間もない BIOX 原基、内部の細胞を殺した BIOX、細胞を酵素処理で除去した BIOX、あるいは化学的・酵素的処理で細胞およびタンパクを除去した BIOX を  $Fe^{3+}$  粒子懸濁液で処理しても粒子は直ちにこれらの BIOX に吸着し、上記 SP-6 の場合と同じ結果を示した。自然酸化によって水中で生成された  $Fe^{3+}$  粒子が BIOX に直接吸着する現象(図3)は、従来提唱されてきた鉄吸着メカニズム( $Fe$  オキシダーゼあるいは分泌有機物の官能基の関与説)とは異なる新たなメカニズムとして注目されている。

微繊維に含まれる多糖質のカルボキシル基が水中の  $Fe^{3+}$  や  $Fe^{3+}$  複合体などの金属イオンを引き付け結合し成熟 BIOX になると従来考えられてきたが、メカニズムの詳細は明らかにされてこなかった。そこで我々は、微繊維に含まれるアミノ基が BIOX への  $Fe^{3+}$  複合体の吸着現象に関与すると推測し実証実験を行った。実験に先立ち、アミノ基の特異的染色によって BIOX 原基にアミノ基が検出されることを確認した。特異的試薬によって微繊維のアミノ基をマスクすると、微繊維への  $Fe^{3+}$  複合体の吸着が抑制された。比較実験では、アミノ基をもつキトサン、あるいは表面をアミノ基で被覆したポリスチレンビーズに  $Fe^{3+}$  複合体は吸着するが、アミノ基をもたないセルロース、あるいはアセトアミドで表面被覆してアミノ基を不活性化したビーズには吸着しないことを確認した。さらに、N1s 軌道に焦点を合わせた XPS 分析によって、微繊維、キトサン、アミノ基被覆ビーズに存在するアミノ基が  $Fe^{3+}$  複合体に結合していることを確認した。BIOX への  $Fe^{3+}$  複合体の吸着にアミノ基が関与することを証明した研究成果として高い評価を得て Scientific Reports に掲載された。吸着剤・触媒に活用できる高活性アミノ基をもつポリマーを合成する技術開発の一助になるであろう。

### ③-4. BIOX への無機元素吸着～環境からの有用・有害物質回収法の開発を見据えて～

水中の無機元素、特に Fe、P、Si を吸着する BIOX 原基の能力を考慮すると、原基の基本とな

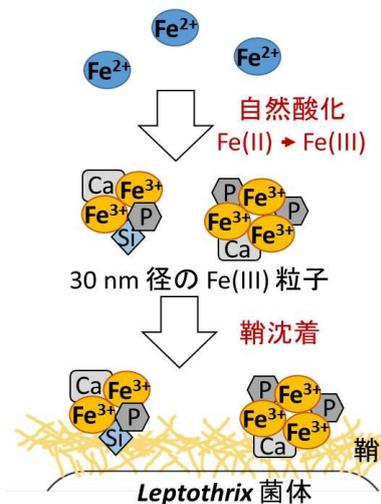


図3. 新たな沈着メカニズムの模式図[ $Fe^{2+}$  の自然酸化によって生じる  $Fe^{3+}$  粒子集合体が BIOX 表面に直接沈着].

るナノ微繊維は多様な金属、非金属元素をも吸着すると推定された。この仮説を検証するために、BIOX 原基を酵素的・化学的に分解してナノ微繊維を調製した。この微繊維を様々な無機元素塩溶液で処理したところ、微繊維は供試47種の元素を吸着することが XRF によって示された(特に、Ti, Y, Zr, Ru, Rh, Ag, Au に高い吸着率) (図4)。Ag, Cu, Pt を吸着した微繊維を電顕、EDX, XRD などで解析し、(i) 調製した微繊維は 5-10 nm 幅、(ii) 吸着元素は微繊維中にはほぼ均質に分布、(iii) 元素を吸着した微繊維の基質は非晶質、(iv) 吸着元素は微繊維に-OH を介してイオン結合する等を明らかにした。

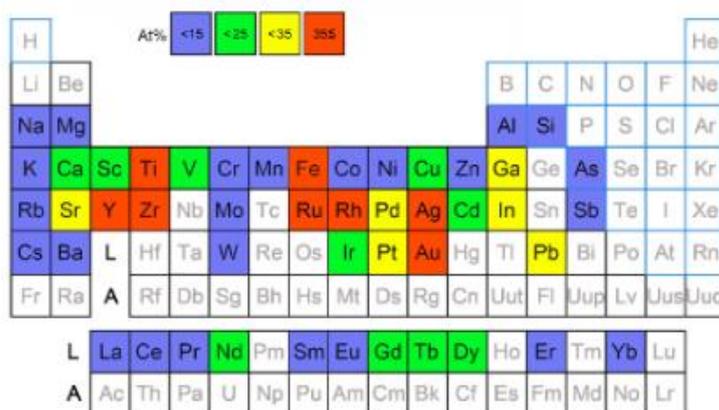


図4. BIOX を構成するナノ微繊維に吸着する無機元素 (色分け: XRF 分析による吸着率)。

### ③ -5. *Leptothrix* の BIOX 形成能を利用した新規素材の創製

様々な無機元素を固溶させた BIOX を創製するために、OUMS1 の培地の組成改変を先ず検討した。異なる量(細菌増殖を阻害しない程度の量)の Si を含む培地(pH は常時 7.0 に維持)で OUMS1 を培養したところ、鞘状の構造を維持した中空 BIOX が形成された。Si 含量が 0 ppm の時には BIOX 基質は非晶質に近い lepidocrocite であったが、Si 含量が 100-300 ppm になると非晶質の 2L-ferrihydrate に変わることが明らかになった。異なる P 量を添加した培地でも同様の結果が得られた。培養条件(特に培地組成)によって BIOX 基質の化学組成・結晶状態を制御できることが示された。この成果を基盤として、任意の無機元素を固溶させたベンガラを生成できる二段階作製法を考案した。Fe を含まない培地で OUMS1 を2日間培養し BIOX 原基を形成させた後、Fe<sup>2+</sup> と任意の無機元素塩とを培地に添加して培養を続ける方法である。本法によって Al, Ti, Ru, Zn 等を固溶し、鞘形状を維持した新規のベンガラを創製できた。材料系・機能系サブグループに新規材料を提供し、物理化学的特性と機能性を解析している。

(i) 鮮やかな色彩を放つ Al 固溶ベンガラ

二段階作製法で Al 40 % (XRF による atomic %) 固溶させたベンガラを 700-900°C で加熱すると、従来の顔料で得られなかった鮮やかな赤色を放つ顔料が得られた(図5)、また、Zn を固溶させるために ZnSO<sub>4</sub> を用いたところ、S を固溶したベンガラが予想外に得られ、S 含量に応じて黄色が増し、鮮やかな橙色顔料となった。これらの新規顔料は陶磁器・化粧品メーカーから注目されている。特許出願中(特願 2016-207362)

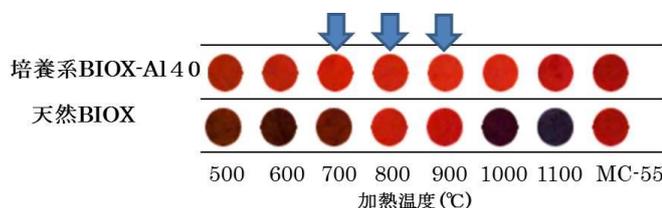


図5. 加熱温度により異なる色調を示す。40%Al 固溶 BIOX および天然 BIOX の色調 ( ↓ : 従来にない鮮やかな赤色。MC-55 : 市販ベンガラ)

(ii) 高効率を示す Ru 固溶 BIOX の触媒活性

二段階作製法で Ru 固溶 BIOX の作製に成功した。この Ru-BIOX は産業上重要なアミド類製造に必要な固体触媒機能があることが明らかになり、詳細なメカニズムを検討中である。

### 3-2. サブテーマ「材料開拓:合成系酸化鉄」 (岡山大 高田/高野グループ)

#### ① 研究の狙い

天然系 BIOX では構成元素比(Fe:Si:P = 0.73:0.22:0.05)は一定で、酸化鉄の結晶性・ナノ構造を変化させることができないためその材料学的機能を向上させることが困難である。そこで、本研究では、合成系 BIOX に元素固溶(Si、P、Al など)を試み、酸化鉄の構成元素比を設計して結晶性・ナノ構造を制御した新規酸化鉄を開拓することを目標とした。特に、元素固溶によって、通常作製が難しいアモルファス構造の酸化鉄の開発に傾注した。なお開発した新酸化鉄材料は機能開拓・計算科学グループに提供し、機能性の格段の向上に挑戦している。なお、Al 元素を選択した理由は、第 1 に、Al 固溶した酸化鉄はアモルファス構造の形成の可能性が高い、第 2 に、我々のこれまでの赤色酸化鉄研究において Al は色調の向上をもたらすことを見出しており Al 固溶培養系酸化鉄は高級顔料としての汎用性が期待されるからである。

#### ② 研究実施方法

低結晶性酸化鉄 2L-ferrihydrate を基礎として、これに Si、P、Al などの元素を固溶させた酸化鉄を化学反応で合成する。この時、元素の固溶量を調整し、固溶量による結晶性の制御を試みる。具体的な化学合成法を次に述べる。まず、出発原料としては、硝酸鉄、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS)、2-プロパノールを用いる。これらを Si mol 濃度  $x = \text{Si}/(\text{Fe}+\text{Si}) = 0\sim 0.50$  の範囲で変化させ作製した。次に、炭酸水素アンモニウムを入れ混合、室温で 6 時間以上放置した後、洗浄と真空乾燥をしてサンプルを得た。なお、P 固溶と Al 固溶の場合、出発原料はそれぞれ 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  および  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を用いた。得られた酸化鉄材を結晶構造解析 (XRD)、組成分析 (XRF)、微細構造観察 (TEM)、赤外分光法 (FT-IR) で評価した。

#### ③ 得られた研究成果

##### ③-1. Si および P 固溶合成系 BIOX の開拓 –Si、P の単独固溶酸化鉄–

- (i)  $x = \text{Si}/(\text{Fe}+\text{Si})$ あるいは  $x = \text{P}/(\text{Fe}+\text{P})$ でともに、約 0.5 まで固溶する(図6、図7)。Si または P は、酸化鉄中に均一に固溶。(ii) 酸化鉄中の Si や P 量(分析値)は仕込み量にほぼ等しい。
- (iii) Si または P の固溶量の増加に伴って、酸化鉄の結晶性は、低結晶性(2L-ferrihydrate) → アモルファス構造へと変化する。(図6～図8)
- (iv) Si 固溶合成系 BIOX を HR-TEM および ED で解析したところ、 $x=0$  では低結晶性の 2L-ferrihydrate であったが、 $x = 0.30$  ではアモルファス構造に変化していた。

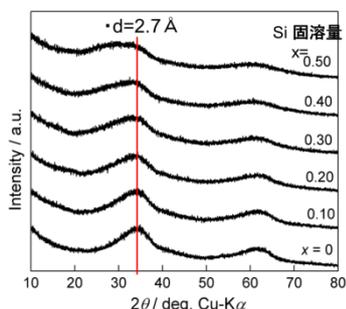


図6. Si 固溶合成系酸化鉄の結晶性の変化 (XRD パターン)

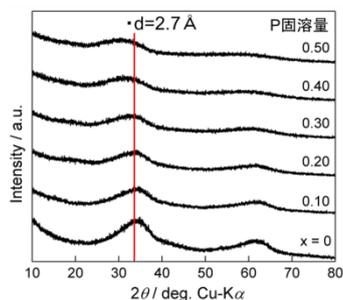


図7. P 固溶合成系酸化鉄の結晶性の変化(XRD パターン)

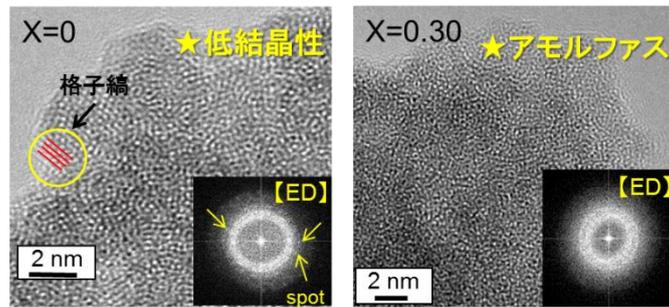


図8. Si 固溶合成系 BIOX の HR-TEM 像と電子線回折像  
ED: Si 量  $x = 0$ ,  $x = 0.30$

### ③-2. Al 固溶合成 BIOX の開拓

- (i) Al も酸化鉄に固溶する。ただし、最大固溶量は Al の場合、 $x = \text{Al}/(\text{Fe}+\text{Al})$  で約 0.6 である。(図9左)なお、Si や P の場合 0.5 である。
- (ii) Al 量の増加に伴って、結晶性が低結晶性(2L-ferrihydrate)からアモルファス構造へと変化する。0.6 以上の Al 量であっても非晶質ナノ粒子が生成する。(図9右)

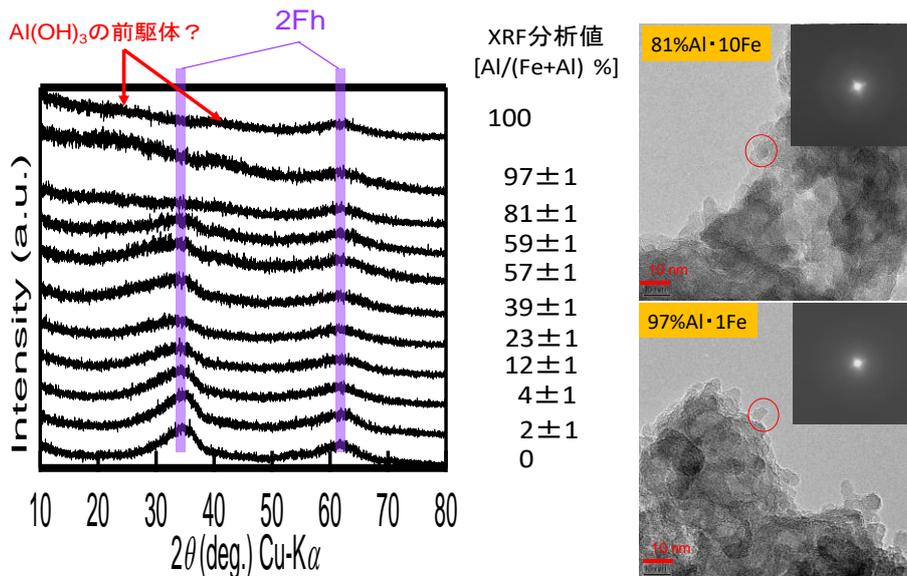


図9 Al を添加した 2Fh 組成物の XRD パターンと Al 高濃度の場合の TEM-ED

### 3-3. サブテーマ「機能開拓:電池負極特性-Li イオン二次電池負極機能」

(岡山大学・高田/高野グループ、三重大学・今西グループ、岡山大学・難波グループ)

#### ① 研究のねらい

CREST 研究開始前に、BIOX が Li イオン二次電池負極材として、現行の炭素材料の 2 倍以上の高容量を示すことを見出していた。BIOX はナノサイズの非晶質水酸化鉄からなっており、Si や P がナノ粒子内に固溶していること、それら一次粒子が複雑に連結して最終的にマイクロサイズのチューブを形成していることが大きな特徴である。CREST 研究では、電池負極材料として BIOX の機能を十分に発現させるため、BIOX 電極特性評価、充放電メカニズムの解明、熱処理や初期不可逆容量の解消など実用化に向けた電池特性評価などを行った。また、合成系酸化鉄の充放電中の構造変化について、高エネルギーXRD (HEXRD) 測定を行って解明を試みた。

## ② 研究実施方法

電池特性を、CCV-OCV 測定、インピーダンス測定、サイクル特性、レート特性などにに基づき評価した。また、実用化に向けた負極作製条件の最適化(導電材や配合比の検討)も行った。その充放電メカニズムについて TEM 観察、Mössbauer 測定、XAFS 測定、軟 X 線 XAFS 測定、XPS 測定などを実施し詳細な検討を行った。測定用の電池は 2032 コインセルを用い、対極 Li、電解液に 1MLiPF<sub>6</sub> 含有 1:1 EC/DEC を使用した。なお、本報告では、Li/BIOX などのセルで自発的に反応が進む方向を放電、逆反応を充電とする。

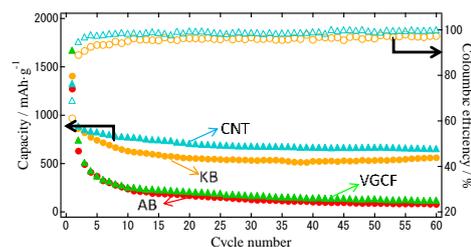


図10. 種々の導電剤に対する BIOX のサイクル特性。80 mA/g.

## ③ 実施内容とその成果

### ③-1. BIOX の電極特性評価

ICP と重量分析法で求めた岡山大学農場産の BIOX は Fe:Si:P 比がおおよそ 84:10:6 であった。水分を除去した組成は 42Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10SiO<sub>2</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> となる。42Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10SiO<sub>2</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 252Li ↔ 84Fe + 126Li<sub>2</sub>O + 5SiO<sub>2</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のコンバージョン反応が起こるとすれば、理論容量は 870 mAh/g となる。活物質としての BIOX を高濃度に含む電極を作成するため、バインダー; PVDF (PolyVinylidene DiFluoride)、SBR/CMC (Styrene-butadiene rubber/Carboxymethyl cellulose)、PI (Polyimide)、導電材; AB (Acetylene black)、KB (Ketjen black)、VGCF (Vapor grown carbon fiber)、CNT (Carbon nanotube) を検討した。バインダーによる電極特性に差は見られなかったが、導電材は比表面積の大きい KB(1300 m<sup>2</sup>/g) や CNT(240 m<sup>2</sup>/g) が、相対的に小さい AB(100 m<sup>2</sup>/g) や VGCF (16 m<sup>2</sup>/g) よりも良好な結果を与えた。図10に BIOX 80 wt%、バインダー10 wt%、導電材 100wt%の混合比の塗布電極(SBR/CMC 使用)で 60 回のサイクルさせた結果を示す。CNT や KB では 100%い効率が維持されている(図1右軸)。

### ③-2. メカニズムの検討

#### (i) BIOX の放電充電曲線

BIOX の充放電反応は、基本的には Fe<sup>3+</sup> ↔ Fe<sup>0</sup> のコンバージョン反応であるが、その詳細なメカニズムを種々の測定により明らかにした。特筆すべきことは、FeO<sub>6</sub> 八面体が SiO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub> 四面体と構造内でリンクしていることから、単純な酸化物のコンバージョン負極にはるかに勝る良好な特性が生じていることである。図11は、70mA/g で 1 時間通電し、その後開路電圧(OCV)を測定、容量に対してプロットした初回と 2 回目の充放電曲線である。初回放電で 200 – 400 mAh/g の範囲に約 1.8V のプラトーが現れ、その後、電位は徐々に低下する。1 回目の放電では、BIOX と電解液などとの反応による SEI の生成等による大きな不可逆容量が見られる。通常の α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合も大きな不可逆容量が存在するが、1 V 付近に単純な FeO → Fe + Li<sub>2</sub>O 反応と SEI 生成に対応する広いプラトーが見られるだけであり、図10(a)はそれと大きな違いを示している。最終的に Fe 金属になるがその過程は複雑であることを示している。2 回目以降は容量 700 mAh/g ほどで可逆的に充放電をするが、数種の反応段階がある。初回放電と充電の曲線には大きな差が見られるが、1 回目の充電以降はヒステリシスの小さい充放電曲線となっている。他のコンバージョン負極材料と際だって異なる、BIOX に特徴的な点である。

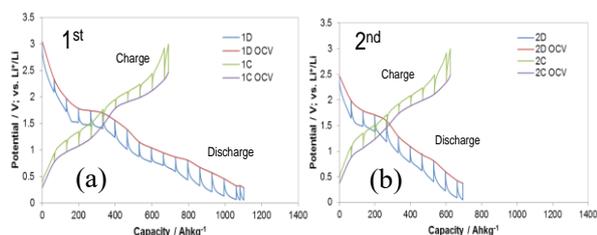


図11. BIOX 電極の OCV-CCV 曲線。合剤組成: BIOX/CNF/PVdF = 80/10/10 wt%.

## (ii) コンバージョン反応における Si, P の役割と Fe(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の分布状態

後述するように BIOX は優れたサイクル性を示す。コンバージョン反応では生成した金属微粒子が Li<sub>2</sub>O マトリックス中に分散した組織が形成されるが、分散状態は不均一の場合が多く、サイクルとともに粒成長が起こり、容量維持率が次第に低下する。ところが、BIOX は単純な酸化物ではなく、Fe, Si, P, O が均一に含まれた 3 nm 程度の微粒子が集合してチューブを形成した非晶質体である。BIOX の充放電により得られた試料について行った様々な解析から以下のことが明らかとなった。

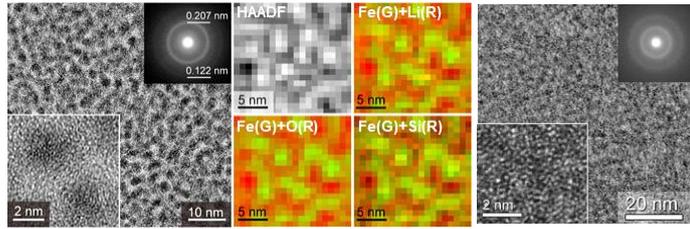


図12. 充放電後に解体した電極の電子顕微鏡観察と元素マッピング。初回放電(0V:左、中)では、 $\alpha$ -Fe ナノ粒子が(Li,Si)酸化物マトリックス中に分散析出(相分離)している。充電(3V:右)後は Si 酸化物マトリックス中に非晶質鉄酸化物ナノ粒子が分散。

(a) 初回の放電反応により形成される BIOX の非晶質組織は、Li, Si, P 系酸化物の非晶質マトリックス相に  $\alpha$ -Fe ナノ粒子が分散した 2 相構造となっている、(b) 続く充電では非晶質鉄酸化物ナノ粒子が Si, P 非晶質マトリックス中に均質に分布した組織になる。Si, P の存在が Fe ナノ粒子の粒成長を抑制していることが明らかである。放電・充電により生成する Li, Si, P 系或いは Si, P 系酸化物非晶質相には、Fe または Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が高分散な微粒子状態で安定に存在でき、それが高サイクル特性に寄与することが分かった。図12の電子顕微鏡写真と元素マッピング図は、マトリックス中に均一に分散したナノ粒子の Fe(およびその酸化物)を示すものである。

## (iii) コンバージョン反応に伴う SEI 形成

一回目の放電過程で Fe の状態がどのように変化するか、SEI がどのように形成されるかを検討した。図11(a)の放電曲線に OCV で 1.8 V (CCV では 1.5V) 付近にプラトーが見られる。SEI の生成や Fe の電子状態の変化と関連すると思われるので、電極抵抗測定、XPS 測定、TEM 観察等を行い検討した。図13は 1 回目の放電における電極抵抗(すなわち Li イオンの移動のしやすさ)の変化を電位に対してプロットした図である。OCV で 1.7 V 付近に抵抗の極大が見られる。XPS 測定ではこの電位付近で BIOX 表面の Fe のピークが消滅する。Ar エッチングして内部を観測すると Fe<sup>2+/3+</sup>と Fe 金属に対応するピークが観測されるようになる。図14は CCV 1.5V で取り出した BIOX の電顕写真である。Fe のまわりを C や O を含む化合物が覆っている。SEI の生成がこの電位付近で始まっているとみられる。

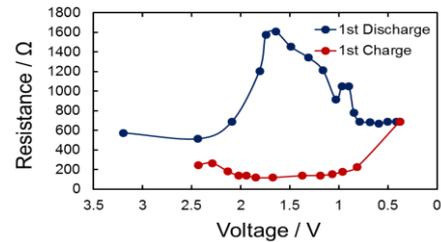
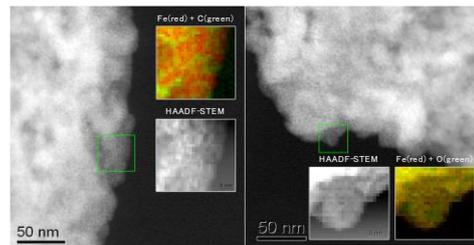


図13. OCV 測定と併せて測定した電極抵抗。



FeとCは相分離している Feが存在しない部分にもFeが存在

図14. 1.5 V で取り出した BIOX の電顕写真と元素マッピング。

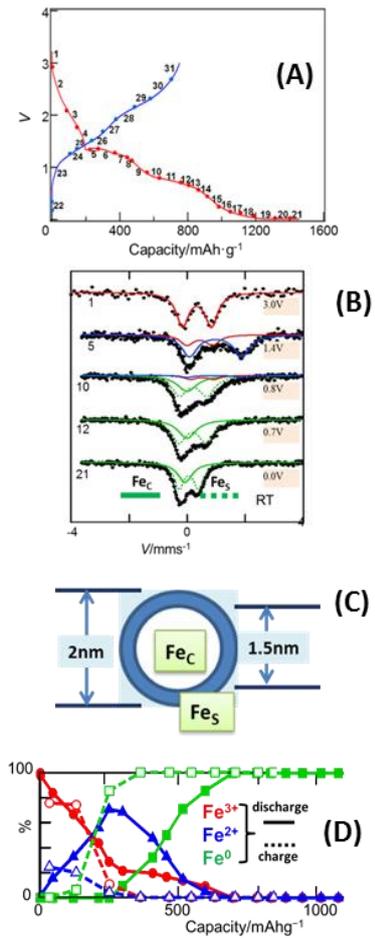
## (iv) Fe の状態変化

BIOX の Fe の酸化還元課程の解明は Mössbauer 効果のその場測定によって行った。図15

(A) に示すように、充放電過程を合計 31 に分割し、各区分について 2 ~ 3 時間をかけた測定を行った。図15(B)は代表的スペクトルをまとめたものであり、そこには  $\text{Fe}^{3+}$  (区分 1)  $\rightarrow$   $\text{Fe}^{2+}$  (区分 5)  $\rightarrow$   $\text{Fe}^0$  (区分 10, 12, 21) の変化が見て取れる。ただし、 $\text{Fe}^0$  のスペクトルは、 $\alpha$ -Fe 粒子らしくない複雑さをみせる。すなわち、異なる電子状態をもつ 2 種類の Fe 原子が混在することを示してスペクトルが二つの成分 ( $\text{Fe}_C$ ,  $\text{Fe}_S$ ) に分かれている。しかも、 $\text{Fe}_S$  のアイソマーシフトや四重極分裂の大きさが区分 10, 12, 21 によりかなり変化する。

図15(C)に模式的に示すように生成した鉄粒子はわずか 2nm の直径をもち、簡単な計算によると、その表面に存在する原子数と内部に含まれるものの比はほぼ 6:4 である。緑の実線で表される成分  $\text{Fe}_C$  は内部の Fe 原子によるもの、点線で表される成分  $\text{Fe}_S$  は表面の低対称な位置を占めて近接する酸素原子とイオン結合する Fe 原子によるものであろう。

Fe 凝集体がマトリックスに埋め込まれた構造が形成されてからの (CCV で 1.5V 以下) 充放電過程中の Mössbauer スペクトルの変化は異常である。すなわち、常識的には、鉄の酸化還元状態の変化は、 $\text{Fe}^0(3d^64s^2) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(3d^6) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(3d^5)$  と表される段階的なものであるが、 $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$  状態の存在が Mössbauer 効果で確認できない。あたかも  $\text{Fe}^0(3d^64s^2) \rightleftharpoons \text{Fe}_{x+y}(3d^{6-x}4s^{2-y}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(3d^5)$  の様な連続的な変化が起こっているように見える。しかし、これは変化を鉄だけに帰する単純な見方であり、実際には配位酸素を含めた電子分布を考慮する必要がありそうだ。意外にも、単純系である  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  についても同様であった。充放電容量に対する Fe の酸化状態のおおよその変化は図15(D)に示されている。



### (v) 固溶元素の状態変化

固溶元素近傍の化学状態について、X 線吸収端微細構造 (XAFS) 解析を行った。充放電プロセスの各段階の電池をアルゴン雰囲気グローブボックス (GB) 内で分解し、XAFS 測定用ホルダーに取り付けて密閉し、大気非暴露のまま XAFS 測定を実施した。

図16(a)に 30%P 固溶 2Fh 組成物の初期状態と初回放電での P K 吸収端 XAFS スペクトルを示す。初期状態のスペクトルは  $\text{FePO}_4$  と類似しており、放電しても吸収端のエネルギー位置と第一ピークの位置は同じであり、P は 5 価かつ酸素 4 配位のままである。初期状態では吸収端の裾に小さなピーク (プリエッジ) が確認でき (図16 (b))、Fe-O-P 結合があることを示している。放電と共にこれが減衰し、消滅している。図17に充放電時のプリエッジ強度と電圧の関係を示す。初期状態のプリエッジ強度は  $\text{FePO}_4$  と同等であり、放電 1.7V 以降ではほぼピークが消滅し Fe-O-P 結合が解消している。これは、初期から 1.7V

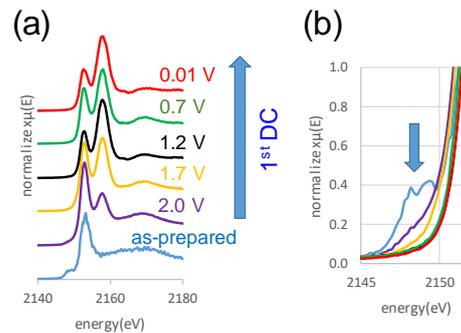


図16(a) P-2Fh 電極の初回放電時 XAFS

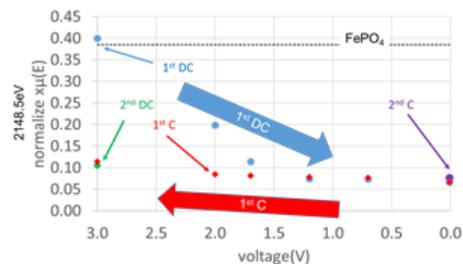


図17 P-2Fh 電極のプリエッジ強度と充放電プロセス

の間に均質な P-2Fh 組成物が Fe リッチ相と P リッチ相に相分離していることを示唆している。さらに、充電プロセスでは僅かにプレピーク強度が増加するが、初期状態には戻っていない。

Si-2Fh についても同様に Si K 吸収端 XAFS 解析を行い、プレッジ強度と充放電プロセスを対応させた(図18)。初回放電時にプレッジ強度が消失するが、充電時には初期状態程度に回復した。PO<sub>4</sub> 四面体が正電荷を有するのに対して SiO<sub>4</sub> 四面体が中性であるため、充電時に生成する FeO<sub>6</sub>(中性)と結合しやすいのが SiO<sub>4</sub> であり、PO<sub>4</sub> は結合しにくいと推察される。

(iv)の結果と合わせて検討した充放電モデルを図19示す。初回放電の 1.5V 付近までの間に、インターカレーション付着反応が起きて Fe が 2 価となるとともに、Fe リッチ相と P リッチ相への相分離が進む。1.5V 以下になると Fe が金属になり、放電終了時には金属 Fe のナノ粒子となる。充電が進むと Fe 金属ナノ粒子はその場で酸化物となり、Fe 酸化物とマトリクス界面で Fe-O-Si(P)結合が再形成されると推察される。

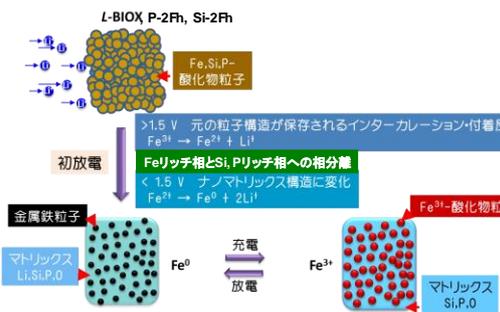


図19 充放電過程のモデル

### ③-3. 熱処理による L-BIOX の充放電特性の変化

BIOX は基本的に有機物繊維と酸化鉄ナノ粒子の複合体であり、240-280 m<sup>2</sup>/g の比表面積を持つ多孔質体である。熱処理によって、粒径変化、粒成長、Si や P の酸化物の分離などが起こる可能性がある。それらが電池特性に与える影響は興味深い。TG-DTA、XRD 測定から、おおよそ 250-350°C で有機物の燃焼、400°C でほぼ完全な脱水、800°C で α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への相転移が起こる。図20に大気中で熱処理した BIOX の二次電子像と HAADF-STEM 像を示す。温度変化に伴い、300°C で粒子境界が明瞭になり、500°C では大きな脱水孔のような隙間が現れる。FT-IR 測定によると、500-700°C の範囲で Fe-O-Si 結合に対応するピークが弱まり、Si-O-Si 結合に対応するものが顕著になる。充放電曲線も変化して、通常のコバレーション負極の α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に近くなる。窒素雰囲気での焼成では 500°C 付近から Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が共存するようになる。結晶相の出現が顕著になる直前の温度での焼成物(空气中 500°C、窒素中 300°C)がより良好な電極特性を示した(図21)。

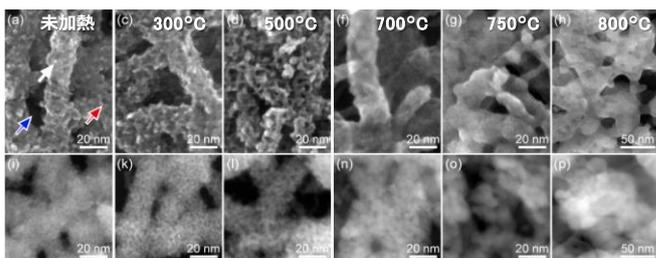


図20. 大気焼成 BIOX の(a-h)二次電子像と、(i-p)HAADF-STEM 像。未加熱 BIOX では、直径 3nm の一次粒子(白矢印)、表面の微細な孔(赤)、BIOX 繊維の間の大きな孔(青)が観察される。

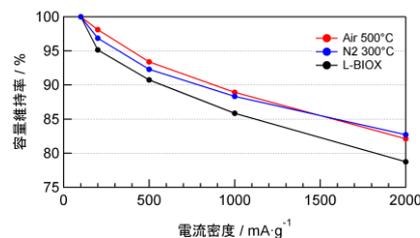


図21. 未処理の BIOX と空气中 500°C、窒素中 300°C で熱処理した試料の電流密度に対する容量維持率。

### ③-4. BIOX のリチウム電池負極剤としての実験的評価

酸化鉄ナノ粒子をコンバージョン負極の観点から研究した論文の多くが優れたサイクル性と高いレート特性を強調しているが、ほとんどは活物質の含有量が少なく導電材の占める割合が多い。ナノ粒子に起因にする電極組織構築の困難さによるものであろう。BIOX に関しては、一次粒子はナノサイズであるが、それらが緩く結合してマイクロサイズのチューブ組織を作っているため、実験室で行う通常の電極スラリーの塗布でも、80 %以上の活物質の混練が可能である。BIOX の大きな利点といえる。ただ、BIOX のかさ高さが電極密度を低くする。BIOX を粉碎して密度を上げるとサイクル特性が劣化する。電極作成上、BIOX の形状をある程度保持する必要がある。図22は BIOX 中のナノ粒子が形成する鎖が Li との反応につれてどのように変化するかを示す。放電が進むにつれ生成した Li<sub>2</sub>O (Si, P を含む) が鎖の間を埋めていくのが見られる。空間の多い BIOX の組織が全体の体積膨張を抑制している。

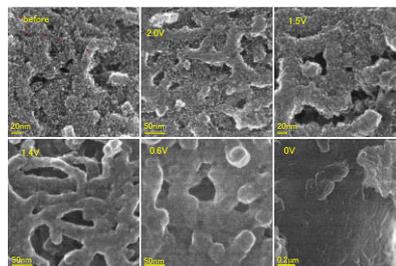


図22. 初回放電に伴う BIOX 鎖の形態変化。

コンバージョン負極の問題の一つが初回不可逆容量の大きさ(初回クーロン効率: 60-70 %)である。初期不可逆容量の解消は、Li のプレドープを行うことで可能となる。電解液中で Li 金属と接触させる簡単な方法で、最初から 100 %の可逆容量が得られるようになる(図23)。表1は BIOX を負極材料として見た場合の「星取り表」である。負極材料として BIOX は高いポテンシャルを持っていると確信できる。

表1. BIOX の負極材料としての実験的評価。

1.容量密度	○高い	実質容量700mAh/g以上(黒鉛の2倍以上)
2. Liに対する電位	●高い	平均 1 V (黒鉛: 0.2V vs Li) 正極との電位差が小さくなるので、電池のエネルギー密度が低下
3.サイクル寿命	○安定	ナノ構造中にSi-O-Fe結合が存在する効果。ただし、ナノ粒子ゆえ最適な導電剤、バインダーの選択重要
4. 出力密度	○高い	
5. 密度	●低い	真密度は基本的にFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> なので黒鉛(2.22g/cm <sup>3</sup> )より高いが、かさ密度としては低い。ただし多孔性のため、充放電による体積変化は結果的に小さい。
6. 充放電による体積変化	○小さい	
7. 初回不可逆容量	●大きい	ナノサイズに付随する大きな比表面積(230m <sup>2</sup> /g以上)と反応活性点の存在による。30-40%(黒鉛: 10%以下)。リチウムプレドープによる解消可能。

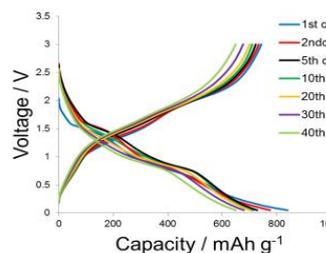


図23. 電解液中で Li 金属と接触させ 4 MPa で 1 min 加圧した電極のサイクル特性。初回から 100 %の維持率を示す。

### ③-5. 元素固溶酸化鉄の電池特性評価(フェリハイドライトへの Si 固溶)

天然系 BIOX の原子配列を模した人工鉄酸化物ナノ粒子;2L-ferrihydrate (以後 2Fh と称する) に多様な元素を固溶させ、種々の機能を発現させる取り組みが本プロジェクトで行われている(4-2. サブテーマ「材料開拓: 合成系酸化鉄」)。ここでは 2Fh への Si 固溶が電極特性に与える効果について述べる。固溶 Si 量を調整できるのが人工合成の利点である。図24は Si 量(モル比)による 2Fh のレート特性の変化を示したものである。当然 Si 量が増加すれば容量は低下するが、高電流密度では Si 量の多いほどレート特性がよいことが分かる。赤い矢印の電流密度は、高 Si 濃度の 2Fh が低濃度の 2Fh を逆転した点である。2Fh においても Si の存在が大きな役割を果たしているのが分かる。TEM と元素マッピングの観察から BIOX の場合と同様、放電後は Fe ナノ粒子が均一に Li, Si 酸化物マトリックスに分散しているのが観測される。

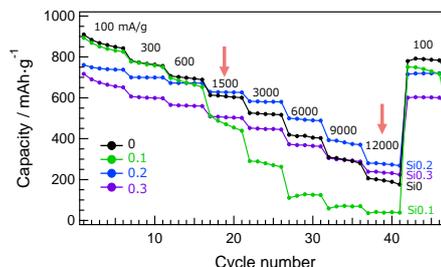


図24. Si 固溶 2Fh のレート特性。2Fh:ECP:VGCF:PVDF = 70:14:6:1, 0.3~3.0 V。

Si の効果の普遍性を検討するために、同様に作成した Co と Ni の水酸化物についてもそのサイクル特性を測定した。いずれも Si 含有量が 10-20 モル%の試料が良好なサイクル性を示した。ナノ物質の電池材料応用に向

けて、Si 添加の効果は今後とも検討する価値があろう。

次に、Si, P, Al, Ti, Zn, Sn, Zr, Si+P をそれぞれ固溶した 2Fh の初回充電容量を図25に示す。ほとんどの系で固溶量が増えると充電容量は直線的に低下する。これは、Fe 成分が相対的に低下することで説明できる。しかし、Sn または Zr を固溶した 2Fh ではほとんど充電容量の低下は確認できない。このことは、Sn および Zr が何らかの電極反応に寄与していることを示唆している。

次に、高速充放電能の評価として、上記の系の容量維持率(20C 容量/0.2C 容量)を図26に示す。Si を 20~30%固溶した 2Fh および 15%Si+15%P を同時固溶した 2Fh では極めて高い容量維持率が認められた。また、天然系 BIOX 組成に類似した 25%Si+5%P-2Fh の容量維持率はほぼ BIOX の容量維持率と同等であった。今のところ、Si, Si+P のみで効果が確認できるが、Si と P の混合割合の最適化、または別の元素の組み合わせでさらに特性が改善する可能性がある。

ナノ粒子の結晶化を制御することでも特性を改善する見込みがあり、例えば粒子表面の一部が結晶化したものでは、表面が Li<sup>+</sup>イオンを良好に出し入れできる界面になっている可能性がある。

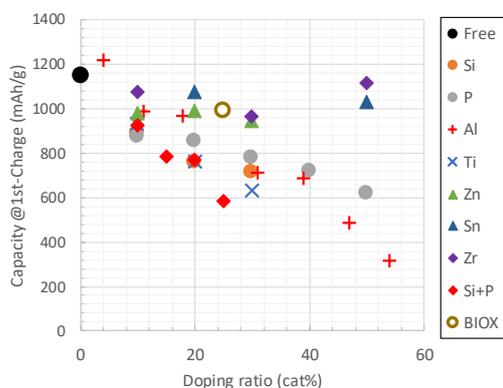


図25 固溶元素種、固溶量を変化させたときの初回充電容量(0.01V→3.0V)

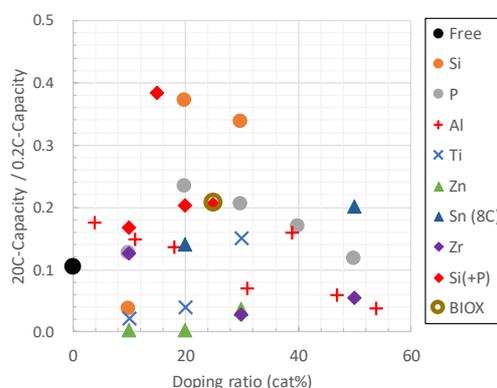


図26 固溶元素種、固溶量を変化させたときの容量維持率(20C 容量/0.2C 容量)

### ③-6. 充放電に伴う 2L-ferrihydrate の構造変化 –HEXRD 測定-

HEXRD 測定による非晶質構造解析の手法をリチウムイオン電池活物質の電池反応解析に適用し、その充放電過程における局所構造の変化を *in-situ* および *ex-situ* 測定実験から捉えることに成功した。なお、本測定実験は機能開拓グループと計算科学グループとの連携により実施した。

充放電過程の *in-situ* 測定では、これまでにメスbauer分光および XAFS における同等の *in-situ* 測定で実績のある測定用電池セルを一部改変して使用し、充放電に伴う HEXRD パターンの経時変化を得た。無添加 ferrihydrate (2Fh) を活物質 (測定対象) として電池セル内の装填し、定電流モードでの放電→充電サイクルにおける X 線散乱の強度変化を測定した。図27に示した全相関関数の経時変化とその差分解析によると、放電終了 (Run#73) 時点で第1近接 Fe-O 相関 ( $r = 2.0\text{\AA}$ ) が減少、Fe-Fe 相関 ( $r = 2.5\text{\AA}$ ) が増加し、充電過程 (Run#90) で逆の相関変化が捉えられたことから、金属 Fe が生成するコンバージョン反応に対応する局所構造の変化であると結論づけた。

一方、様々な充放電状態にあるコインセルから電極材料を取り出し、それらの HEXRD 測定を行う *ex-situ* 手法では、電極を構成する導電助剤等による寄与を適切に差し引くことで、より定量的な散乱パターンの取り扱いが可能であることを示した。30%の Si, P が固溶した合成系 BIOX (2Fh-Si30, 2Fh-P30) のいずれにおいても、放電終了後の散乱パターン (図28) に 2L-ferrihydrate の寄与 (図中の実線) が消失し、 $\alpha$ -Fe に特徴的な回折が生じることが示された。これは、上述の *in-situ* 測定実験で  $r = 2.5\text{\AA}$  相関の増加を金属 Fe の生成とした考察と整合する。現時点では、*in-situ* 測定、*ex-situ* 測定ともに、放電→充電の 1 サイクルに対する測定実験に留まっているが、2L-ferrihydrate の 2-line に相当するピークや  $\alpha$ -Fe の回折ピークの増減に加えて、小角領域の強度変化に着目することで活物質の局所構造と微視的 (例えば、分相) 状態に関する知見が得られることから、繰り返し充放電に伴う構造変化と関連付けて電池特性を議論する上で、

HEXRD による構造解析手法が材料の有用な構造情報を提供するものとして期待できる。

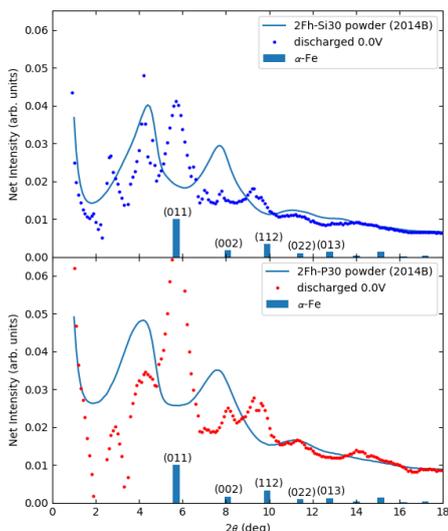


図27. 放電→充電サイクル開始前(Run #0)および X 線散乱パターンに特異な変化を示した時点(Run #22, #25, #73, #81, #90, #103)における全相関関数  $T(r)$  の変化。

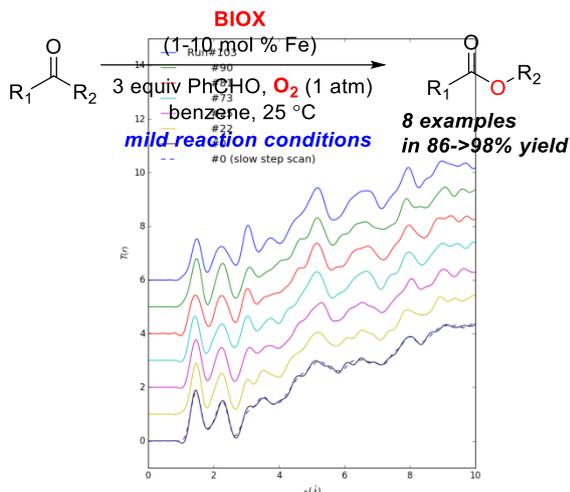


図28. 人工合成系酸化鉄(2Fh-Si30、2Fh-P30)の放電終了後の正味の X 線散乱パターン。比較のため、2Fh-Si30 および 2Fh-P30 のパターン(H26 年度に測定)を実線、 $\alpha$ -Fe の回折ピークを棒で示す。

### 3-4. サブテーマ「機能開拓:化学触媒」 (岡山大学 菅グループ)

#### ① 研究のねらい

当グループでは、有機合成化学の分野において BIOX の触媒機能に着目して研究をすすめ、大別して 3 つの機能開発を目指した。具体的には、i) BIOX を触媒とする Baeyer-Villiger 酸化反応の開発、ii) BIOX 用いた 2-ナフトール類の酸化的カップリング反応の開発、iii) 磁性 BIOX 固定化酵素触媒を用いたマイクロチューブリアクターの開発である。以下にそれぞれの詳細を記す。なお、本項では特に断らない限り、天然系 BIOX を研究素材とした。

#### ② 得られた研究成果

##### ② -1. BIOX を触媒とする Baeyer-Villiger 酸化反応の開発

BIOX そのものを触媒として用いた最初の例として、分子状酸素を酸化剤とした BIOX が促進する Baeyer-Villiger 反応の開発に成功した。シクロヘキサノンモデル基質とした反応の初期検討において、構成元素比 Fe:Si:P が異なる二つの BIOX と市販の一般的な鉄化合物( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\alpha$ -Fe)の触媒性能の比較を行ったところ、一般的な鉄化合物よりも BIOX の方が高い触媒活性を示し、また、BIOX でも構成元素比で Si をより多く含む BIOX の方がより高い触媒活性を持つことが明らかになった(図29)。本反応は温和な反応温度(25 °C)で進行し、ベンズアルデヒドを共存させることで分子状酸素を酸化剤として用いて環状、あるいは鎖状の 9 種類のケトンを酸化し良好な収率で目的の酸化生成物を得ることができる。シクロヘキサノンモデル基質とした反応系において、高い触媒性能を維持しながら BIOX を 4 回再利用できることも明らかにした。反応前と再利用後の BIOX の表面構造が変化しないことを電子顕微鏡によって確認した。BIOX が持つ高い触媒活性についての知見を得るため、様々な量の Fe と Si を含有した合成

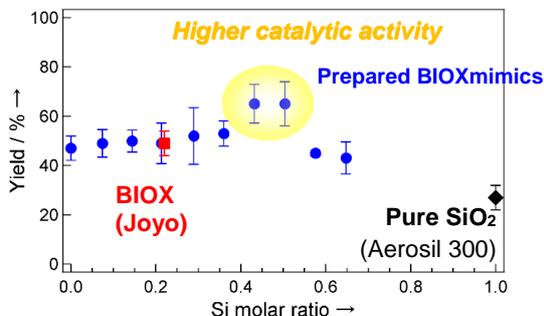
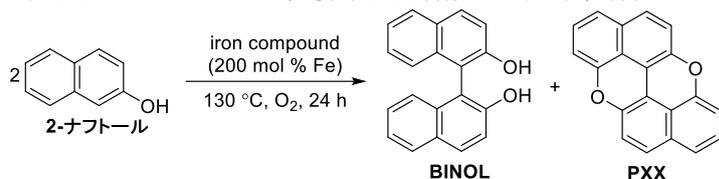


図29. 人工合成した BIOX 類似酸化鉄を用いた触媒活性の比較(ケイ素の含有量に対する目的の酸化生成物の収率のプロット)。

表2. 2-ナフトールからの直接的 PXX 合成における鉄化合物の比



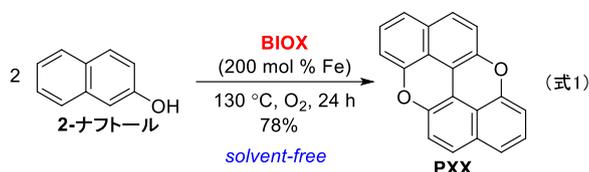
entry	iron compound	NMR yield (%) <sup>b</sup>		
		2-ナフトール	BINOL	PXX
1	BIOX	0	3	38
2	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31	41	0
3	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	71	2

<sup>a</sup> Reactions were performed at the same time. <sup>b</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR analysis using internal standard.

ferrihydrate)を用いてシクロヘキサノンの酸化反応を行った。Si 含量と目的の酸化生成物の収率の関係調べたところ、合成系 BIOX 中の Si 含量が 0~0.3%では BIOX と同程度の範囲で緩やかに収率が増加するが、Si 含量 0.4-0.6%の範囲では BIOX を凌駕する触媒活性を持つことが明らかとなった。これらの結果は、BIOX 中の Si の存在と含量が触媒性能に大きく寄与する可能性を示している。

## ②-2. BIOX を用いた 2-ナフトール類の酸化的カップリング反応の開発

入手容易で種類も豊富な 2-ナフトール類を出発原料として、有機半導体材料である *peri*-xanthenoxanthene (PXX)誘導体を産生する簡便なワンステップ操作を BIOX 利用で可能とした。BIOX 存在下、酸素雰囲気かつ溶媒なしの条件下で 2-ナフトールを加熱すると、通常このような酸化反応で得られるホモカップリング体(BINOL)でなく、*peri*-xanthenoxanthene (PXX)と呼ばれる有用な有機機能性化合物が良好な単離収率で得られるという想定外の結果を得た(式1)。一般的な酸化鉄である  $\alpha$ -,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた場合には中間体の BINOL は生成されるが、PXX はほとんど得られないことを考慮すると、当該分子変換反応は BIOX 特有の反応促進効果に由来すると推定される(表2)。更に、同様の条件で反応を行うと、Br 基を有する 2-ナフトールを出発原料に Br 置換 PXX 誘導体が生成することも明らかにした。この Br 置換誘導体は多様な PXX 誘導体を合成するための鍵中間体である。PXX 誘導体は BINOL 類を出発原料とした縮環反応によって合成する方法が一般的であり、BINOL 類の前駆体である 2-ナフトール類から直接的にワンポットで合成する有用な報告例はほとんどなく、無置換の 2-ナフトールを基質とした銅触媒を利用する反応の 1 例のみが報告されている。酸化鉄を促進剤として用いた例は全くないことから、反応促進剤として BIOX を用いた PXX 誘導体の直裁的合成法は、低コストかつ高効率な合成手法になり得ると確信している。



### ③ -3. 磁性 BIOX 固定化酵素触媒を用いたマイクロチューブリアクターの開発

磁性 BIOX 固定化酵素触媒を導入したマイクロチューブリアクターを開発した。当該リアクターを用いると、酵素が促進する第二級アルコールの速度論的光学分割反応が効率的に進行し、バッチ系の反応より生産性が飛躍的に高いことが明らかになった。適切な雰囲気下での高温加熱処理により磁性を持った BIOX の表面に、メタクリル酸由来の末端官能基を有する有機架橋基を導入し、これをリンカーとしてリパーゼを固定化した磁性 BIOX 固定化酵素触媒が既に報告されている。この固定化酵素触媒は磁石で回収可能である。そこで、この触媒と磁石との相互作用を利用する酵素触媒導入型マイクロチューブリアクターを構想した。テフロン製チューブを用いたマイクロ流路内には、その外部に設置した磁石との相互作用で磁性 BIOX 固定化酵素触媒を固定した。このような「磁石との相互作用による流路内への触媒の固定化」により、外部磁石の「あり」「なし」によって流路内に導入する触媒の脱着を容易に行うことができる。このようにして構築した酵素触媒導入型マイクロチューブリアクターにおいて酵素触媒による第二級アルコールの速度論的光学分割反応を行ったところ、目的の反応が高選択的に進行した。流路内に 14 日間反応溶液を流し続けても触媒流出は起こらず高い選択性を保ちながら反応が進行していた。また、14 日間送液での酵素触媒の生産性を示す TTN (total turnover number) は 2,079,000 であり、バッチ系の約 40 倍という値を示した。これらのことから、マイクロ流路内に酵素触媒を設置することにより、その触媒性能の低下を抑えて長時間活性を維持する効果があると結論できる。このマイクロリアクターの構築するためには、固定化触媒充填の特殊な技術が不必要、従来の充填型リアクターで起こるような圧力損失も起こらない、固定化触媒の脱着も容易などの利点がある。また、BIOX と酵素からなる酵素触媒を導入した本フローシステムは、従来のバッチ系よりも著しく環境負荷を低減するシステムといえる。

### 3-5. サブテーマ「機能開拓:植物保護作用」(岡山大学 豊田グループ)

#### ① 研究のねらい

食の量と質の確保は人類にとって最重要課題の1つである。病害による損失は毎年、全食料生産額の約 15 %、約 10 億人分に相当すると推定されている。さらなる農地拡大は地球環境へ負荷を与えることが危惧されており、損失を軽減する方策の一刻も早い策定が望まれている。また、近年のエネルギー状況に鑑みれば、化石エネルギー使用を極力抑えた作物生産が避けて通れない課題であり、化学農薬に置き換わる代替技術の開発が強く求められている。本サブテーマでは、天然系 BIOX ならびに合成系 BIOX を活用し、低コストでクリーンな植物保護資材の開発を目指した。

#### ② 研究実施方法

BIOX は、糖やアミノ酸などを含む有機・無機複合体であり、ユニークな形状と性状から生物由来新規ナノ化合物として上述のような活用研究が進められてきた。本サブテーマでは、岡山大学農学部附属フィールドサイエンスセンター内に設置された地下水パイロットタンクから採取した天然系 BIOX および合成系 BIOX を粉砕して調製を調べた。

#### ③ 得られた研究成果

研究は順調に進み、当初計画を上回る成果が得られている。特に、BIOX が有する抗酸化作用を新たに見出し、その作用機作を明確にするとともに、組成が均質な合成系 BIOX の利用に道筋を付けることができた。

#### ④ -1. BIOX による病原糸状菌(カビ)の侵入阻害

作物の重要病害の原因となる灰色カビ病菌 (*Botrytis cinerea*)、炭疽病菌 (*Colletotrichum higginsianum*) ならびに褐紋病菌 (*Mycosphaerella pinodes*) の胞子を BIOX 懸濁液で処理したところ、胞子は正常に発芽するものの、発

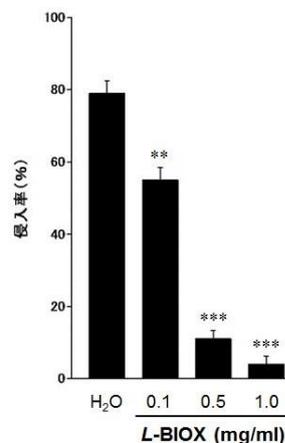


図30. BIOX によるエンドウ褐紋病菌の侵入阻害

芽管の先端(付着器)からの侵入が著しく阻害されることが明らかとなった(図30)。しかし、焼成によってFeを除去したBIOXの効果は低下した。一方、市販酸化鉄にも類似の効果が認められたことから、侵入阻害作用はBIOXに含まれるFeに依存していると推定された。

### 3-6. サブテーマ「ヒト細胞三次元培養」 (岡山大学 妹尾グループ)

#### ① 研究のねらい

ヒト由来細胞の三次元培養法は、再生医療や難治疾患治療法の開発および各種の薬剤スクリーニングに大きな貢献が期待される技術であるが、培養システムの導入コストが高額であり、通常の培養システムには適合しない場合も多く、新規な培養法の開発が望まれている。我々は、ヒト細胞由来がん細胞の細胞培養の培地にBIOXを添加すると効率良い三次元培養が可能であることを発見したので、本研究ではこの三次元培養の詳細な研究と有用タンパク質生産へ応用、マウスのiPS細胞(miPS)の培養を検討することを目標とした。本培養法は、これまでの問題を解決できる全く新しいコンセプトの三次元培養である。

#### ② 研究実施内容

ヒト肝臓がん由来細胞株HepG2細胞、iPS細胞およびiPS細胞由来がん幹細胞を用いて、BIOX上で三次元培養を行い、細胞集塊を形成させて、細胞数を獲得する細胞の量産系およびタンパク質の発現を利用した有用タンパク質の量産系の構築を試みた。

#### ③ 得られた研究成果

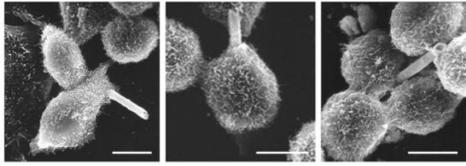
ヒト乳癌由来細胞株MDA-MB-453細胞およびヒト肝臓がん由来細胞株HepG2細胞を用いて、BIOX存在下で培養を行ったところ、これらの細胞は共にBIOXに親和性を有し増殖した(図31)。HepG2細胞でこの培養を継続すると10日間細胞塊は成長し続けたが、対照としたBIOX非存在下の培養では、細胞塊の継続的な成長は観察できず崩壊が起こった(図32)。そこで、BIOXの用量依存性を0.2~2 mg/mLの範囲で調べたところ、1 mg/mLが細胞塊形成には最適であった。この時対照として、別の鉄酸化細菌*Galliomela*が産生するリボン状のG-BIOXを添加して培養を検討したが、BIOXを越える細胞塊形成は認められなかった。この原因として、リボン状では、細胞塊の中心部に栄養や酸素が行き渡らず細胞塊が成長しないと考えられた(図33)。さらに、細胞塊形成を11日間観察すると、細胞塊はBIOX非存在下に比べて約6倍以上の大きさまで成長する事が明らかになった(図34)。

HepG2細胞の特徴として、細胞集塊(スフェロイド)を形成させると分化して血清アルブミンを産生するようになるという特徴がある。このことから、HepG2細胞の集塊培養における血清アルブミンの産生量の検討を行った。BIOX上で形成させた細胞集塊が産生する血清アルブミンの量をWestern Blottingにより評価するとHepG2細胞を10日間集塊培養させて得られる血清アルブミンは10日間で約200 mg/L程度と推定された(図35)。この結果は、CHO細胞やHEK293細胞を用いて生産する遺伝子組換えタンパク質とほぼ同等の産生量と考えられる。

血清アルブミンは輸血や医薬の製剤に利用される有用タンパク質で、最近是人血からではなく遺伝子組換え体による生産が優位を占めてきた。しかし、最近、iPS細胞の培養系などへの利用が増え、組換え体由来アルブミンが培地添加物としてメーカー差、ロット差が大きいことが問題になっており、現状では、血清由来しか使えないという課題がある。HepG2細胞の集塊培養による生産系が確立すると、遺伝子組換えや人血に依存しないで血清アルブミンを生産する事が可能になる点で優位性があると考えられる。

ただ、最近、有用タンパク質を医薬系分野で活用するには、生物素材を利用する生成方法は敬遠される傾向にあるので、有機物をBIOXから除去する事が必要である。そこで、300°C、500°C、700°Cおよび800°Cで加熱処理したBIOXの集塊培養への影響を検討したところ、700°C処理BIOXが最も大きな集塊を形成し、有力な候補である(図36)。

ヒト乳癌由来MDA-MB-453細胞



ヒト肝臓癌由来HepG2細胞

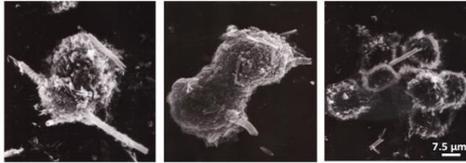
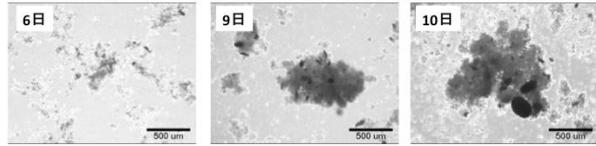


図31. BIOX の細胞親和性. ヒトがん由来細胞が BIOX 上で生着し増殖することを見出した. 走査電顕観察像.

L-BIOX (1 mg/ml) ↓



L-BIOXなし ↓

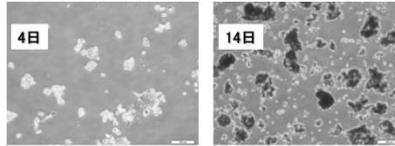


図32. 非接着ディッシュ中 BIOX 上で培養した HepG2 細胞. BIOX 上で細胞塊を作り, 周囲の細胞塊と結合しながら成長した. 一方, BIOX が無いと細胞塊は形成するが直径 200 μm 程度で崩壊した.

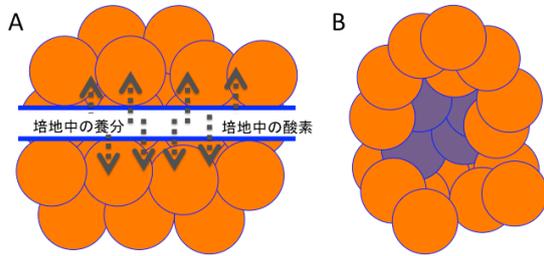


図33. 細胞集塊培養へ BIOX を用いる利点. BIOX を取り囲んで成長し細胞集塊を作ると培地中の養分や酸素は集塊の中心部まで送り込まれるので大きな細胞集塊を作る事が可能 (A). 通常の細胞集塊では培地中の養分や酸素が届かない中心部から壊死が起こり細胞集塊は成長しない (B).

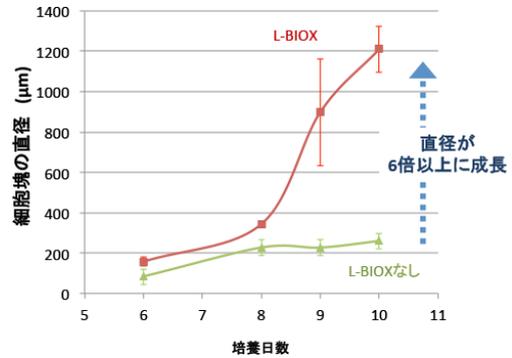


図34. BIOX 存在下における HepG2 細胞の細胞塊の成長. BIOX 非存在下と比べて 10 日間で約 6 倍以上に成長した.

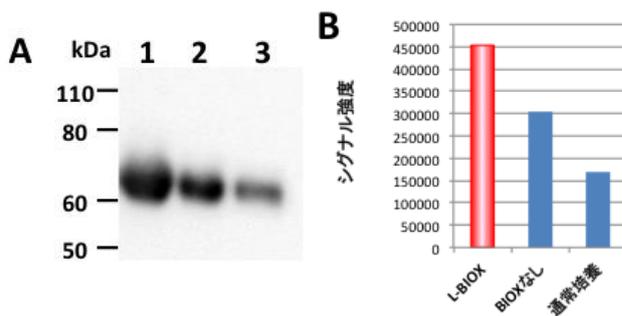


図35. HepG2 細胞の細胞塊培養で産生される血清アルブミン. A. Western blotting, BIOX 存在下 (Lane1) 非存在下 (Lane2) および通常の接着培養条件 (Lane3). 1 次抗体: 抗アルブミン抗体 (ラビット IgG). 2 次抗体: HRP 標識抗ラビット IgG 抗体. B. A のデンシトメトリック解析による定量評価.

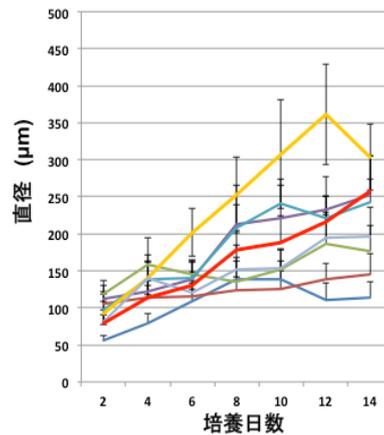


図36. 加熱処理をした BIOX 上の HepG2 細胞塊形成. 300°C、500°C、700°C (黄色) および 800°C で加熱処理した BIOX による集塊培養の比較.

さらに細胞塊形成の効率を iPS 細胞でも評価した(図37)。BIOX 存在下では細胞塊形成がより強く促進され約3倍の大きさまで成長した。この細胞の未分化マーカーの発現は維持されていることから、未分化性が維持されていると考えられた。多数の iPS 細胞が未分化な状態で回収可能になると、種々の条件検討を必要とする組織の再生にも有効であると考えられる。また、タンパク質の中には、未分化性を維持する細胞のみでしか発現していないものや翻訳後修飾が特殊かつ細胞特異的で、遺伝子組換え技術のみでは対応できないものが存在する。例えば、TGF- $\beta$ ファミリーの Lefty-1、-2 がそれに相当する。特に Lefty タンパク質は抗腫瘍活性が報告されており有用なタンパク質のひとつである。このように、未分化性の細胞でなければ発現が容易でないものは、遺伝子組換えに頼る生産は不適切であり、BIOX を利用する細胞集塊培養が重要になると考えられる。

iPS細胞から誘導したがん幹細胞についても、3次元培養を試みた(図38)。この培養においてもBIOXは細胞集塊の大きさを2週間で約8倍に増大させた。細胞集塊で細胞を増やすことができると、未分化の形で、細胞数を得ることが容易になる。制がん剤候補のスクリーニングパネルには相応の数の細胞が必要であり、BIOXを用いる培養方法は今後重要になると考えられる。

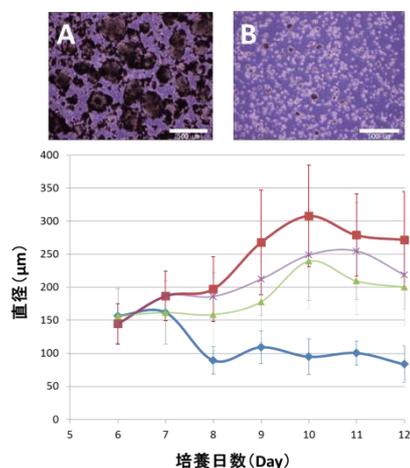


図37. マウス iPS 細胞の細胞塊形成における BIOX の効果. BIOX 存在下(A, C 赤)および非存在下(B, C 青)で培養を行って細胞塊の直径を比較した(C).

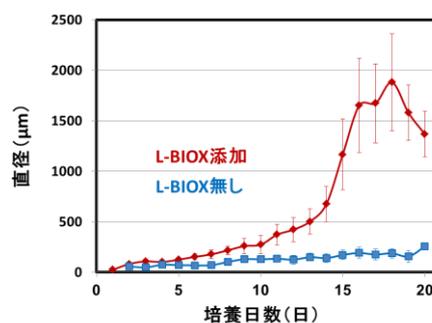


図38. マウス iPS 細胞由来のがん幹細胞による細胞塊形成における BIOX の効果. BIOX 存在下(赤)および非存在下(青)で培養を行って細胞塊の直径を比較した.

### 3-7. サブテーマ「機能開拓:高級赤色顔料」 (岡山大学 高田グループ)

#### ① 研究の狙い

CREST 研究開始前に我々は、複雑で高コストなプロセスの化学合成で作製した Al 置換酸化鉄や天然系 BIOX を空気中で約 800°C で加熱すると非常に美しい赤色を呈することを見出していた。そこで、本研究では、天然系 BIOX (*G*-BIOX を含む)由来ベンガラの開拓(H24~H26年度)と元素固溶した培養系および合成系 BIOX を出発材料として、これを加熱することによって一層良質の赤色顔料を開発することを目標とした。なお、*G*-BIOX とは、*Leptothrix* とは異なる別の鉄酸化細菌 *Gallionella* が細胞外に作るリボン状構造を意味している。本項では、BIOX とは *Leptothrix* が作る構造を指す。

特に、注目した点は、(i) 出発原材料として天然系 BIOX と同様のアモルファス培養系および合成系 BIOX を作製し、これを加熱処理して  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ベンガラを得た。(ii) 固溶元素として、Si や P の単独固溶に加えて(Si+P)同時固溶を試みた。さらに、アモルファス酸化鉄の形成が期待される Al 固溶 BIOX の作製にも挑戦している。また、(iii) Al 固溶培養系酸化鉄の作製法の開拓と Al 固溶鞘状ベンガラの開発を試みた。

## ② 研究実施方法

### ②-1. 天然系 BIOX および G-BIOX 由来ベンガラの開拓

BIOX およびリボン状酸化鉄 G-BIOX を大気中 500~1000°C で加熱処理して得たサンプルについて、XRD による形成相の変化、TEM によるナノ構造変化、色調変化の評価を行った。

### ②-2. 培養系および合成系 BIOX 由来ベンガラの開拓

(i) 合成系 BIOX では、低結晶性酸化鉄 2L-ferrihydrate を基礎として、これに Al 固溶させる新しい作製方法を開拓する。その後の大気中での加熱処理での色調変化を検討する。(ii) 培養系 BIOX では、細胞増殖を抑制する Al 固溶の場合は Si や P 固溶の場合とは異なり、細胞を除去した未熟鞘への酸化鉄の沈着法の開発を進めている。(前述の「新材料開拓:培養系酸化鉄」を参照) (iii) 合成系 BIOX に関しては、Si、P の単独固溶に加えて、(Si+P) の同時固溶酸化鉄の合成を試み、これを大気中 700~900°C で加熱して色調変化を検討した。(前述の「材料開拓:合成系 BIOX」を参照) なお、この同時固溶 BIOX 関係のテーマは、当初計画には含まれていない。

## ③ 得られた研究成果

### ③-1. 天然系 BIOX および G-BIOX 由来ベンガラの開拓

BIOX および G-BIOX を 500~1000°C で大気中加熱したところ、BIOX では 800°C で、G-BIOX では 750°C で最も良好な色調が得られた。更に、G-BIOX の方が、BIOX よりも美しい赤色を呈することを見出した。

### ③-2. 培養系および合成系 BIOX 由来ベンガラの開拓

2L-ferrihydrate をベースとする新しい作製方法を開発して、アモルファス構造の Al 固溶合成系 BIOX の作製に成功した。これを約 800°C で加熱し、市販ベンガラを遥かに超える良質の赤色顔料の作製に成功した。更に興味深いことに、Al を含まない BIOX の赤色は市販ベンガラのそれよりも格段に劣っていたが、Al 含量が  $x = 0.10$  の固溶 BIOX を 500~800°C で加熱すると市販ベンガラよりもはるかに良質な赤色顔料となった。TEM 観察・分析により、過熱した Al 固溶 BIOX の赤色発色メカニズムを明らかにした。即ち Al 固溶 BIOX では  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ナノ粒子の周縁が酸化アルミニウム系のアモルファスガラス相によって被覆されることが判明した。これは、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ナノ粒子の粒成長を抑制する効果とガラスコーティング効果の重複効果である。

元素固溶培養系酸化鉄の加熱による色調変化については現在検討中である。

## ④ 想定外の展開と得られた成果 ~ (Si+P)同時固溶 ~

Si、P を単独で固溶した合成系 BIOX は比較的簡単作製できるが、その加熱材の色調は市販ベンガラのそれよりも劣っていた。そこで次に、(Si+P) を同時に固溶させた BIOX を合成してみた。作製方法を試行錯誤し、前述の「新材料開発:合成系酸化鉄」の項で示したように、(Si+P) の同時固溶 BIOX の作製に成功した。さらに、加熱による色調変化を検討したところ、(Si+P) の同時固溶酸化鉄は Si や P の単独固溶材よりも格段に美しい赤色を示すばかりか、市販ベンガラのそれよりも優れていることを初めて見出した(図3)。このように、二種類の元素の組み合わせによって、従来材料よりも飛躍的に鮮やかな赤色顔料の創製を期待できる。

## ⑤ 二段階作成法の開発と Al 固溶美容系酸化鉄由来ベンガラの創製

元素固溶培養系酸化鉄の作製において、Si や P 固溶の場合は、細菌 OUMS1 と Fe、Si を培養液中に同時に添加して培養することが出来る(一段階培養法)。これは Si や P が細胞増殖を阻害しないからである。ところが、Al 固溶培養系酸化鉄を作成する場合、Al は細胞増殖を阻害するために OUMS1 と Fe、Al を同時に培養液に添加して培養できない。そこで、我々は、二段階作成法を開発した(図39)。つまり、第一段階では、OUMS1 のみを培養し分泌有機鞘を形成させ、その後第二段階で有機物鞘と Fe、Al を培養液に添加して約二週間攪拌保持する方法である。この方法では、第二段階では細菌増殖とは無関係になるので、固溶元素を自由に選択・調整可能となる。二段階作成法で作製した Al 固溶培養系酸化鉄を 500~1100°C で加熱した Al40% サンプルの色調を比較した結果

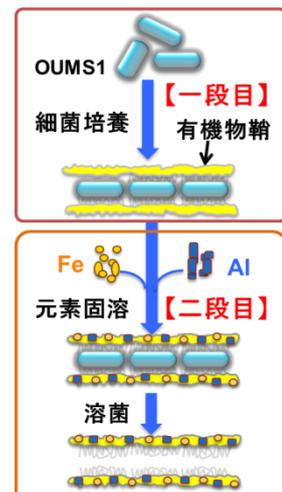


図39. 二段階作成法

を図40に示す。二段階作製方法では 700～900℃d で市販ベンガラを超える鮮やかな赤色を示すことを見出した。これらの成果は、学術的、産業的に極めて大きな貢献を果たすと期待している。

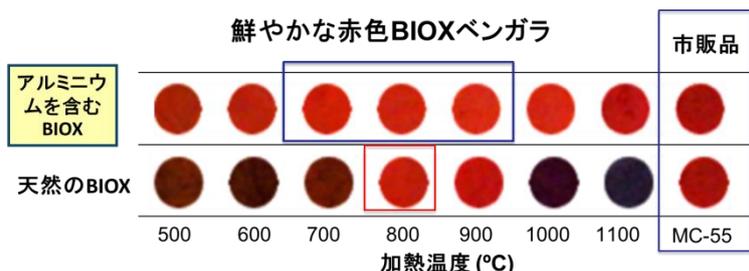


図40. 二段階作製法で得られた Al 固溶培養系 BIOX の加熱による赤色酸化鉄の色調の変化

次いで、二元素(Al + 第3元素)の同時固溶による色調の向上を目指し、塩化物  $\text{AlCl}_3$  と硫酸塩  $\text{ZnSO}_4$  を用い、二段階作製法による Zn 固溶に挑戦した。得られた Al+Zn 固溶の鞘状酸化鉄を 800℃で加熱して鞘状ベンガラを作製した。その結果、 $\text{ZnSO}_4$  の添加量とともに、鞘状酸化鉄ベンガラの色調は黄色味が増加し、オレンジ色を呈することを見出した(図41)。 $\text{ZnSO}_4$  量が増すに伴い、 $a^*$ は一定のまま、 $b^*$ が増加することが明らかとなった(図42)。EDX で元素組成を評価したところ、未加熱 BIOX では  $\text{Fe}:\text{Al}:\text{Si}:\text{P}:\text{S}=38:43:2:1:16$  であったのに対し、これを加熱して得られたオレンジ色 BIOX ベンガラでは  $\text{Fe}:\text{Al}:\text{Si}:\text{P}:\text{S}=45:50:2:2:1$  であった。これらの結果より、S は加熱により気化発散して大幅に減少し、Zn または S の存在は色調には無関係であることが明らかになった。

現時点ではオレンジ色の発色原因は不明ではあるが、今回開発に成功したオレンジ色 BIOX ベンガラは酸化鉄であることから、化学的・物理的安定性、安全性の観点から非常に優れている。今までのオレンジ色系の無機顔料は Cd, Pb, Cr などの有害元素を含んでおり、化粧品、顔料、塗料としては好ましくはない。従って、産業界からはオレンジ色酸化鉄ベンガラは極めて魅力的であり、その実用化が強く望まれている。

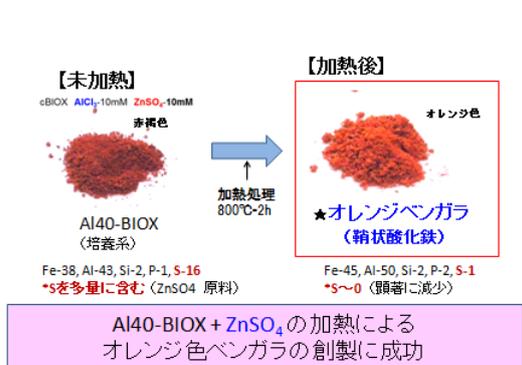


図41 今回開発したオレンジ色 BIOX ベンガラの粉

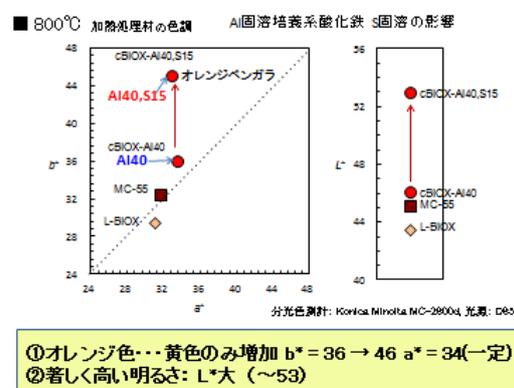


図42 オレンジ色 BIOX ベンガラの色調 ( $a^*$ - $b^*$ 図)

## <計算科学>

### 3-8. サブテーマ「計算科学」 (岡山大学 難波グループ)

#### ① 研究のねらい

天然系 BIOX および合成系 BIOX の構造解析に基づいてアモルファス構造モデルを構築し、これらの新規材料の構造に由来する機能との相関を明らかにすることを目標とした。また、新規機能開拓と材料創製に結びつく知見を得ることを狙いとして、リチウムイオン電池材料への応用における非晶質構造変化の解明を対象として研究を進めた。具体的には、次の通りである。

(a) 天然系 BIOX および  $\text{Fe}:(\text{Si}, \text{P})$ 含有合成系 BIX のアモルファス構造の解析と構造モデル構築(H24～H26年度)

- (b) その他元素固溶合成系 BIOX のアモルファス構造解析とアモルファス酸化鉄の設計指針の検討(H27～H28年度)
- (c) リチウムイオン電池の充放電に伴う 2-L ferrihydrite の構造変化の解析(H28～H29年度)

## ② 研究実施方法

Al を固溶した合成系 BIOX を対象とし、放射光施設 SPring-8 の高エネルギーX線回折(HEXRD)ビームライン(BL04B2、使用エネルギー:61.7 keV)を利用した測定実験を行い、実測された X線構造因子による非晶質構造解析を実施した。これに基づきアモルファス材料の三次元構造モデルを構築し、その高精度化を進めた。

H25年度においては、Si および P を固溶した合成系 BIOX (2Fh-Si10～2Fh-Si50、2Fh-P10～2Fh-P50) および比較対象として天然系 BIOX および G-BIOX に対する HEXRD 測定実験を実施した。H26年度においては、前年度の試料の再測定に加えて、合成方法を最適化した同等試料と、Si および P を同時固溶した合成系 BIOX (2Fh-Si5P5～2Fh-Si25P25) に対する HEXRD 測定実験を実施した。また、H28年度においては、Al 固溶合成系 BIOX (2Fh-Al10～Al50) を対象として同等の測定実験を実施し、固溶元素の種類および固溶量による 2-L ferrihydrite 類似構造の変化を解析した。なお、試料の化学組成は蛍光 X線分析(Fe、Si、P、Al 存在比)および熱重量分析(OH 量)により決定した。また、多孔質試料の密度を He ガスによる気体置換法により測定した。

H28年度以降においては、機能開拓グループとの連携に基づき、HEXRD 測定実験の手法をリチウムイオン電池材料としての評価に適用し、その充放電過程に対する *in-situ* および *ex-situ* 実験として HEXRD 測定実験を実施した。

## ③ 得られた研究成果

### ③-1. アモルファス構造と固溶元素の総量の関係

HEXRD 測定の結果より、合成系 BIOX はいずれも非晶質であり、細菌の生命活動に由来する天然系 BIOX との構造的類似性が確認された。また、回折パターンの特徴から Si や P の固溶量の増加に伴って構造的秩序の低下(アモルファス性の増加)が認められた(図43)。特に、天然系 BIOX の回折パターンは、合成系 BIOX における Si 固溶量 10～30% の試料に類似していることを見出した。この結果は、BIOX、G-BIOX 中の Si および P の総量がそれぞれ 23.5%(組成分析値 Si: 9.9%+P: 8.0%)、17.9%(同 Si: 3.0%+P: 20.5%) であることと矛盾しない。以上の結果から、Si、P 固溶の合成系 BIOX のアモルファス構造が概ね固溶元素の総量に支配されることが示唆された。また、得られた X線構造因子を拘束条件として逆モンテカルロ法構造シミュレーションを行い、アモルファス構造モデルを構築した(図44)。得られた構造モデルは、固溶量が少ない領域においては概ね妥当な構造を再現していると考えられるが、後述するように、固溶量が増加するに従って固溶元素に特有の構造変化が生じ、それらを十分に考慮していない可能性がある。より高精度な構造モデル構築へ向けて、構造シミュレーション手法や拘束条件を修正改良する必要性がある。

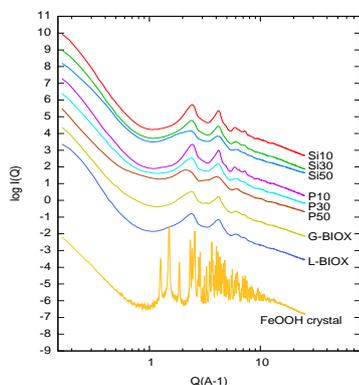


図43. 人工合成系酸化鉄(Si 固溶, P 固溶)および天然系 BIOX および G-BIOX、結晶性  $\alpha$ -FeOOH の HEXRD 測定による回折パターンの比較。

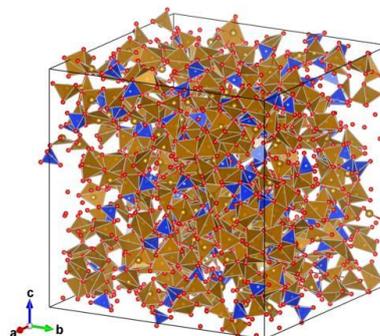


図44. アモルファス構造の三次元構造モデル構築の例(Si 固溶酸化鉄)

#### ④ -2. 固溶元素による構造的差異

固溶量が多い組成領域において、Si 固溶と P 固溶の合成 BIOX には顕著な構造的差異が存在することを明らかにした。得られた X 線構造因子  $S(Q)$  (図45) の精査から、(1)小角領域: Si 固溶系列では固溶量の増加に対して小角散乱強度が変化しない、または微増であるのに対し、P 固溶系列では小角散乱強度が減少する。(2)第1ピーク位置: Si 固溶系列では無固溶 2Fh 試料のピーク位置  $Q = 2.4 \text{ \AA}^{-1}$  は変化せず低  $Q$  側に新たなピークが出現するのに対し、P 固溶系列では、 $Q = 2.4 \rightarrow 2.0 \text{ \AA}^{-1}$  のピークシフトとして観測される。(3)高波数領域 ( $Q > 5 \text{ \AA}^{-1}$ ): P 固溶量 50% において明確な  $S(Q)$  振動の変化が観察される。以上の結果から、Si 固溶系列では、酸化鉄中に固溶限度を超えて混合しにくく、シリカ成分が微視的に偏析していることが予想される。一方、X 線構造因子をフーリエ変換して得られる全相関関数  $T(r)$  (図46) において、Si 固溶系列の第2近接が Fe-O-Fe ( $r = 3.4 \text{ \AA}$ ) および Si-O-Si ( $r = 3.1 \text{ \AA}$ ) に帰属されるのに対し、P 固溶系列のそれには Fe-O-Fe および P-O-P に加えて、Fe-O-P ( $r = 3.2 \text{ \AA}$ ) に帰属されるピーク (P 固溶量 50% で顕著) が見られることと整合する。P 固溶系列では、合成系 BIOX におけるリン酸鉄類似構造の生成は、材料創出グループによる P 吸収端 XAFS 分析でも示唆されている。

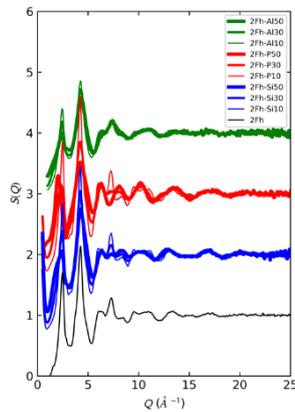


図45. 人工合成系酸化鉄の無添加 (2Fh) および Si、P、Al 固溶系列の X 線構造因子  $S(Q)$ .

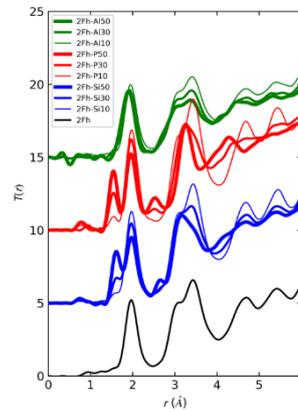


図46 人工合成系酸化鉄の無添加 (2Fh) および Si、P、Al 固溶系列の全相関関数  $T(r)$ .

## § 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 24件)

1. Hashimoto, H., T. Fujii, S. Kohara, H. Asaoka, Y. Kusano, Y. Ikeda, M. Nakanishi, Y. Benino, T. Nanba, J. Takada (2012). Amorphous structure of iron oxide of bacterial origin. *Materials Chemistry and Physics*, **137**, 571–575. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.10.002
2. Hashimoto, H., A. Itadani, T. Fujii, M. Nakanishi, H. Asaoka, Y. Kusano, Y. Ikeda, Y. Kuroda, J. Takada (2013). 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*, **48**, 1174–1177. doi:10.1016/j.materresbull.2012.12.022
3. Hashimoto, H., A. Itadani, T. Kudoh, Y. Kuroda, M. Seno, Y. Kusano, Y. Ikeda, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada (2013). Acidic amorphous silica prepared from iron oxide of bacterial origin. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 518–523. doi:10.1021/am302837p
4. Ishihara, H., T. Suzuki, H. Hashimoto, H. Kunoh, J. Takada (2013). Initial parallel arrangement of extracellular fibrils holds a key for sheath frame construction by *Leptothrix* sp. strain OUMS1. *Minerals*, **3**, 73–81. doi:10.3390/min3010073
5. Suzuki, T., H. Ishihara, K. Toyoda, T. Shiraishi, H. Kunoh, J. Takada (2013). Autolysis of bacterial cells leads to formation of empty sheath by *Leptothrix* spp. *Minerals*, **3**, 247–257. doi:10.3390/min3020247
6. Hashimoto, H., A. Itadani, T. Kudoh, S. Fukui, Y. Kuroda, M. Seno, Y. Kusano, Y. Ikeda, Y. Benino, T. Nanba, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada (2013). Nanomicro-architectural acidic silica prepared from iron oxide of *Leptothrix ochracea* origin. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 5194–5200. doi:10.1021/am401029r
7. Sakuma, R., H. Hashimoto, Y. Kusano, Y. Ikeda, M. Nakanishi, T. Fujii, M. Takano, J. Takada (2014). Characterization of microtubule material consisting of iron oxide nanoparticles produced by bacteria. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **61**, S90–92. doi: 10.2497/jjspm.61.S90
8. Hashimoto, H., G. Kobayashi, R. Sakuma, T. Fujii, N. Hayashi, T. Suzuki, R. Kanno, M. Takano, J. Takada (2014). Bacterial nanometric amorphous Fe-based oxide: a potential lithium-ion battery anode material. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 5374–5378. doi:10.1021/am500905y
9. Hashimoto, H., M. Nakanishi, H. Asaoka, T. Maeda, Y. Kusano, T. Fujii, and J. Takada (2014). Preparation of yellowish-red Al-substituted  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders and their thermostability in color”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 20282–20289. doi:10.1021/am505820b
10. Ishihara, H., H. Hashimoto, E. Taketa, T. Suzuki, K. Mandai, H. Kunoh, J. Takada (2014). Silicon-rich, iron oxide microtubular sheath produced by an iron-oxidizing bacterium, *Leptothrix* sp. strain OUMS1, in culture. *Minerals*, **4**, 565–577. doi:10.3390/min4030565

11. Sakuma, R., H. Hashimoto, G. Kobayashi, T. Fujii, M. Nakanishi, R. Kanno, M. Takano, J. Takada (2015). High-rate performance of a bacterial iron-oxide electrode material for lithium-ion battery. *Material Letters*, **139**, 414-417. doi:10.1016/j.matlet.2014.10.126
12. Suzuki, T., T. Kunoh, D. Nakatsuka, H. Hashimoto, K. Tamura, H. Kunoh, J. Takada (2015). Use of iron powder to obtain high yields of *Leptothrix* sheaths in culture. *Minerals*, **5**(2), 335-345. doi:10.3390/min5020335
13. Kunoh, T., T. Suzuki, T. Shiraishi, H. Kunoh, J. Takada (2015). Treatment of *Leptothrix* cells with ultrapure water poses a threat to their viability. *Biology*, **4**, 50-66. doi:10.3390/biology4010050
14. Hashimoto, H., T. Fujii, S. Kohara, K. Nakanishi, C. Yogi, H. Peterlik, M. Nakanishi, J. Takada (2015). Structural transformations of heat-treated bacterial iron oxide. *Materials Chemistry and Physics*, **155**, 67-75. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.01.067
15. Hashimoto, H., Y. Nishiyama, M. Ukita, R. Sakuma, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada (2015). Lithium storage properties of a bioinspired 2-line ferrihydrite: A silicon-doped, nanometric, and amorphous iron oxyhydroxide. *Inorganic Chemistry*, **54**, 7593-7599. doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b01165
16. Mandai, K., M. Hanata, K. Mitsudo, H. Mandai, S. Suga, H. Hashimoto, J. Takada (2015). Bacteriogenic iron oxide as an effective catalyst for Baeyer-Villiger oxidation with molecular oxygen and benzaldehyde. *Tetrahedron*, **71** (50), 9403-9407
17. Kunoh, T., H. Hashimoto, T. Suzuki, N. Hayashi, K. Tamura, M. Takano, H. Kunoh, J. Takada (2016). Direct adherence of Fe(III) particles onto sheaths of *Leptothrix* sp. strain OUMS1 in culture. *Minerals*, **6**, 4.  
① doi:10.3390/min6010004
18. Kunoh, T., H. Hashimoto, I. R. McFarlane, N. Hayashi, T. Suzuki, E. Taketa, K. Tamura, M. Takano, M. Y. El-Naggar, H. Kunoh, J. Takada (2016). Abiotic deposition of Fe complexes onto *Leptothrix* sheaths. *Biology*, **5**, 26. doi:10.3390/biology5020026
19. Kunoh, T., N. Nagaoka, I. R. McFarlane, K. Tamura, M. Y. El-Naggar, H. Kunoh, 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/biology5030032
20. Hashimoto, H., M. Ukita, R. Sakuma, M. Nakanishi, T. Fujii, N. Imanishi, J. Takada (2016). Bio-inspired 2-line ferrihydrite as a high-capacity and high-rate-capability anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **328**, 503-509. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.08.037
21. Mandai, K., T. Fukuda, Y. Miyazaki, H. Hashimoto, H. Mandai, T. Ema, J. Takada, 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**(07), 805-810. doi:10.1055/s-0036-1589953
22. Kunoh, T., M. Nakanishi, Y. Kusano, A. Itadani, K. Ando, S. Matsumoto, K. Tamura, H. Kunoh, J. Takada (2017). Biosorption of metal elements by expolymer nanofibrils

excreted from *Leptothrix* cells. Water Research, **122**, 139-147.  
doi:10.1016/j.watres.2017.05.003

23. Kunoh, T., S. Matsumoto, N. Nagaoka, S. Kanashima, K. Hino, T. Uchida, K. Tamura, H. Kunoh, J. Takada (2017). Amino group in *Leptothrix* sheath skeleton is responsible for direct deposition of Fe(III) minerals onto the sheath. Scientific Reports, **7**, 6498. doi: 10.1038/s41598-017-06644-8
24. Kunoh, T., M. Takeda, S. Matsumoto, I. Suzuki, M. Takano, H. Kunoh, J. Takada (2017). Green synthesis of gold nanoparticles coupled with nucleic acid oxidation. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. doi:10.1021/acssuschemeng.7b02610.

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 高田潤,「嫌われモノが高機能エコ材料へ大変身?!—微生物がつくり出すユニークな酸化鉄への期待」, 化学 68 (7), 48-53, (2013).
2. 高田潤,「微生物が常温水中で作るユニークなナノアモルファス酸化鉄の特徴と機能」, セラミックス, 49, 440-445, (2014).
3. 橋本英樹, 佐久間諒, 高野幹夫, 高田潤,「細菌が作り出す鉄酸化物のリチウムイオン電池負極材料としての可能性」, 工業材料, 63 (3), 45-49, (2015).
4. Kunoh, T., H. Kunoh, and J. Takada. "Perspectives on the biogenesis of iron oxide complexes produced by *Leptothrix*, an iron-oxidizing bacterium, and promising industrial applications for their functions", Journal of Microbial and Biochemical Technology, Vol. 7, No. 6, pp. 419-426, (2015). doi: 10.4172/1948-5948.1000249
5. 高田潤, 橋本英樹, 鈴木智子, 久能均,「微生物が常温水中で作るアモルファス酸化鉄の特徴解明と機能探索」, 粉体および粉末冶金, 63 (10), 869-875, (2016).
6. S. Matsumoto, J. Takada, K. Mitsuhara, and T. Ohta, "XAFS analysis of 2-line ferrihydrite electrode for studying charging and discharging mechanism of Li-ion battery", Memoirs of the SR Center Ritsumeikan University, 18, 135-137, (2016).
7. 高田潤, 中西真,「伝統の“ベンガラ”から新規な赤色酸化鉄への研究展開—備中吹屋ベンガラの復元から微生物由来酸化鉄ベンガラへの飛躍—」, 材料, vol.66, No.11, (2017).
8. 高田潤, 田村勝徳, 久能均, 中西真,「バクテリアが作るユニークな鞘状酸化鉄の研究展開—魅力的な新規エコ材料の開発—」, 鉱山, 763(1), 18-28, (2017).

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議20件、国際会議9件)

【国内会議】

1. 高田潤,「酸化鉄の科学の新展開 - 備中吹屋ベンガラから微生物由来酸化鉄まで - 」, 日本材料学会中国支部総会, 岡山市, 2013.5.11.
2. 高田潤,「古くて新しい酸化鉄材料の新展開—備中吹屋ベンガラ, 備前焼緋襷模様, そして微生物が作る酸化鉄—」, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 岡山市, 2013.9.10.

3. 鈴木智子, 橋本英樹, 石原博通, 松本展幸, 赤江裕太, 豊田和弘, 白石友紀, 久能均, 高田潤, 「鉄バクテリア *Gallionella* 研究の新展開」, 第 65 回日本生物工学会大会シンポジウム(無機化合物の微生物変換研究の最前線), 広島市, 2013.9.20.
4. 高田潤, 「酸化鉄材料の新展開ー備中吹屋ベンガラから微生物由来酸化鉄までー」, 平成 25 年度電気・情報関連学会・中国支部連合大会, 岡山市, 2013.10.19.
5. 高田潤, 「微生物が作る新規酸化鉄材料の開拓ー不要廃棄物から驚きの高機能エコ未来材料へー」, 粉体工業技術協会・湿式プロセス分科会, 岡山市, 2013.11.22.
6. 高田潤, 「微生物が作るユニークな酸化鉄の 特徴と機能」, 学振・研究開発専門委員会「産業応用をめざした新物質機能の設計と実証」, 吹田市, 2014.3.22.
7. 高田潤, 「微生物が作る酸化鉄未来材料の開拓ーそのユニークな特徴と驚きの高機能ー」, 日本セラミックス協会「資源・環境関連材料部会」講演会「組織制御が生み出す革新的環境・エネルギー材料」, 名古屋市, 2014.9.19.
8. 高田潤, 「多彩で魅力的な酸化鉄材料の新展開ー備中吹屋ベンガラから微生物が作る酸化鉄までー」, 第 65 回塑性加工連合講演会, 岡山市, 2014.10.12.
9. 鈴木智子, 「鉄酸化細菌がつくりだすユニークな酸化鉄とその利用」, 2014 年日本生物工学会九州支部市民フォーラム「ファンタスティックな微生物たち〜細菌の生体鉱物化現象とものづくり〜」, 宮崎市, 2014.11.1.
10. 高田潤, 「微生物が常温水中で作る高機能エコ酸化鉄材料ーそのユニークな特徴と驚きの多重高機能ー」, 「おかやま電池関連技術研究会」第 2 回技術セミナー連合講演会, 岡山市, 2014.11.11.
11. 鈴木智子, 「鉄酸化細菌がつくるユニークな酸化鉄の微細構造」, 植物電子顕微鏡若手ワークショップ 2014, 横浜市, 2014.12.5.
12. 高野幹夫, 「新奇鉄酸化物:BaFe<sup>4+</sup>O<sup>3</sup>, L-BIOX」, 第 53 回セラミックス基礎科学討論会, 京都市, 2015.1.8-1.9.
13. 鈴木智子, 「鉄酸化細菌がつくるユニークな酸化鉄の微細構造」, 近畿電頭技術情報交換会第 37 回談話会, 大阪市, 2015.3.14.
14. 橋本英樹, 佐久間諒, 高野幹夫, 高田潤, 「微生物が作るアモルファス・ナノ酸化鉄の Li イオン電池負極材への応用ー充放電特性と充放電機構の検討ー」, 粉体粉末冶金協会平成 27 年度春季大会, 東京, 2015.5.26-5.28.
15. 鈴木智子, 橋本英樹, 久能均, 高田潤, 「鉄酸化細菌がつくる酸化鉄の構造と物理化学的解析」, 2015 年度日本地球化学会年会, 特別セッション「鉄の地球微生物学と地球化学」, 横浜市, 2015. 9.17.
16. 高田潤, 橋本英樹, 鈴木智子, 久能均, 「微生物が常温水中で作るアモルファス酸化鉄の特徴解明と機能開拓」, 粉体粉末冶金協会平成 27 年度秋季大会, 京都市, 2015. 11.11-11.12.

17. 松本修治, 「LEDのガラス封子技術とアプリケーションおよび現在の研究テーマ紹介 - 微生物由来酸化鉄 -」, 日本セラミックス協会研究会 エネルギー変換の材料科学研究会, 東広島市, 2016.9.6.
18. 菅誠治, 「磁場と電場を利用するマイクロフロー合成システムの開発」, 京都大学マイクロ化学生産研究コンソーシアム 2016 年度第 2 回年度全体会議および講演会, 京都市, 2017.3.28.
19. 高田潤, 「伝統の“吹屋ベンガラ”から微生物由来の鞘状酸化鉄ベンガラへの研究展開」, 日本実験力学会 2017 年度年次講演会, 岡山市, 2017.8.29.
20. 高田潤, 「赤色顔料“ベンガラ”研究の新しい展開 - 備中吹屋ベンガラの再現と微生物由来鞘状酸化鉄ベンガラの開発 -」, 日本セラミックス協会 九州支部講演会「科学と芸術の融合による“やきもの”イノベーション」, 佐賀, 2017.9.7

#### 【国際会議】

1. Masaharu Seno, “An Insight into Cancer Stem Cells through a Cancer Stem Cell Model Developed from Mouse iPS”, 第 19 回チャールズハイデルベルガー国際がん研究シンポジウム, 鹿児島, 2013.2.14-2.16.
2. Mikio Takano, “Fe-oxides prepared by soft processes”, The 7th World Congress on Particle Technology, Beijing, China, 2014.5.19-5.22.
3. \* Naoaki Hayashi, M. Takano, H. Hashimoto, J. Takada, K. Yoshii, and M. Mizumaki, “Little-Known Fe-Oxides : Bacterial Oxides and Ozonized Oxides”, UC Santa Barbara’s ICMR Summer Workshop on Advances in oxide materials, Preparation, properties, performance, Santa Barbara, USA, 2014.8.27-8.29.
4. Mikio Takano, “Search for New 3d Transition Metal Oxides Using Various Synthetic Methods”, Celebration of the 20th Anniversary of ICMCB, Bordeaux, France, 2015.6.19.
5. Hitoshi Kunoh, “Novel functional materials created by mimicking Fe oxidizing bacterium-involved formation processes of iron oxides complex”, World Congress and Expo on Recycling, Barcelona, Spain, 2015. 7.20-7.22.
6. Tomoko Suzuki, “Structural and physicochemical analyses of iron oxides produced by iron oxidizing bacteria *Gallionella ferruginea* and *Leptothrix ochracea*”, Interuniversity Workshop on Biological Responses to External Stimuli, Osaka, 2015.12.15.
7. Mikio Takano, “Perovskite Oxides Containing Fe<sup>4+</sup>: A Fascinating Negative Charge Transfer Energy System”, The 1st International Energy and Environmental Materials Forum (IEEMF) & The 3rd Inorganic & Nanomaterials Forum (INF), Australia, 2016.2.3-2.5.
8. \* Hitoshi Kunoh, “Perspectives on the biogenesis of iron oxide complexes produced by *Leptothrix*, an iron-oxidizing bacterium and promising industrial Applications for their functions”, BIT's 2nd Annual World Congress of Smart Materials 2016, Singapore, 2016.3.4-3.6.
9. Tatsuo Fujii, “Nanometric Amorphous Silica Prepared from Iron Oxide of

Bacterial Origin”, The 2016 International Symposium on Nanogeoscience (2016 ISN), 青島市, 中国, 2016.11.5.

② 口頭発表 (国内会議40件、国際会議15件)

**【国内会議】**

1. 石原博通, 鈴木智子, 古谷充章, 橋本英樹, 久能均, 高田潤, “鉄酸化細菌 *Leptothrix* sp. strain OUMS1 由来鞘形成能欠失株の有機物分泌と鞘原基形成”, 第64回日本生物工学会大会, 神戸市, 2012.10.23-10.26.
2. 鈴木智子, 石原博通, 橋本英樹, 板谷篤, 赤江裕太, 松本展幸, 久能均, 高田潤, 「鉄酸化細菌 *Gallionella ferruginea* が形成する酸化鉄の構造解析」, 第64回日本生物工学会大会, 神戸市, 2012.10.23-10.26.
3. 橋本英樹, 浅岡裕史, 中野拓也, 草野圭弘, 石原博通, 池田靖訓, 中西真, 藤井達生, 横山直範, 堀石七生, 難波徳郎, 高田潤, 「鉄酸化細菌由来が作る非晶質酸化鉄からの新規赤色顔料の作製および微細構造と色特性」, 粉体粉末冶金協会平成24年度秋季大会, 草津市, 2012.11.20-11.22.
4. 木村倫康, 橋本英樹, 宮田直幸, 仁科勇太, 中西真, 藤井達生, 高田潤, 「微生物由来マンガン酸化物の機能探索」, 粉体粉末冶金協会平成24年度秋季大会, 草津市, 2012.11.20-11.22.
5. 橋本英樹, 浅岡裕史, 木村倫康, 佐久間諒, 鈴木智子, 久能均, 妹尾昌治, 中西真, 藤井達生, 高田潤, 草野圭弘, 池田靖訓, 「微生物が常温の水中で作るユニークなナノアモルファス酸化鉄について」, 第51回セラミックス基礎科学討論会, 仙台市, 2013.1.9-1.10.
6. 佐久間諒, 橋本英樹, 浅岡裕, 草野圭弘, 池田靖訓, 中西真, 藤井達生, 高野幹夫, 高田潤, 「微生物が作る酸化鉄の新規機能性材料としての特徴」, 日本セラミックス協会2013年年会, 東京, 2013.3.17-3.19.
7. 萬代恭子, 福田剛大, 光藤耕一, 萬代大樹, 宮崎祐樹, 依馬正, 橋本英樹, 高田潤, 菅誠治, 「磁性バイオジナス酸化鉄固定化酵素触媒を用いたマイクロ流路での2級アルコールの速度論的光学分割反応」, 日本化学会第93春季年会, 草津市, 2013.3.23.
8. 橋本英樹, 「鉄酸化細菌由来酸化鉄のLiイオン電池電極材料への応用」, 立命館大学SRセンター研究成果報告会, 草津市, 2013.6.15.
9. 佐久間諒, 「バクテリアが作るユニークな酸化鉄に関する研究」, 高校生・大学院生による研究紹介と交流の会, 岡山市, 2013.7.31.
10. 橋本英樹, 石原博通, 中西真, 藤井達生, 高田潤, 難波徳郎, 草野圭弘, 池田靖訓, 「鉄酸化細菌由来非晶質酸化鉄ナノ粒子から作製したヘマタイト/非晶質シリケートナノコンポジットの微細構造と色特性」, 第26回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 長野市, 2013.9.4-9.6.
11. 橋本英樹, 草野圭弘, 中西真, 藤井達生, 鈴木智子, 石原博通, 久能均, 高田潤, 「鉄酸化細菌が作る非晶質酸化鉄ナノ粒子の構造解析と機能性材料への応用展開」, 2013年日本化学会中四国支部大会, 東広島市, 2013.11.16-11.17.

12. 橋本英樹, 工藤孝幸, 黒田泰重, 妹尾昌治, 中西真, 藤井達生, 高田潤, 板谷篤司, 草野圭弘, 池田靖訓, 「細菌由来酸化鉄を前駆体として作製した多孔質酸性非晶質シリカの特徴」, 粉体粉末冶金協会平成 25 年度秋季大会, 名古屋国際会議場(名古屋), 2013.11.27-11.29.
13. 武田英佑, 橋本英樹, 宮田直幸, 中西真, 藤井達生, 高田潤, "Biogenic manganese oxide: a unique aggregate of birnessite-like nanosheets", 第 23 回日本 MRS 年次大会, 横浜市, 2013.12.9-12.11.
14. 佐久間諒, 橋本英樹, 中西真, 藤井達生, 高田潤, 「微生物由来酸化鉄のリチウムイオン電池負極材への応用」, 第 20 回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 岡山市, 2013.12.21.
15. 萬代恭子, 花田弥奈恵, 光藤耕一, 萬代大樹, 橋本英樹, 高田潤, 菅誠治, 「バイオジナス酸化鉄を用いた酸素分子による Baeyer-Villiger 反応」, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋市, 2014.3.27-3.30.
16. 橋本英樹, 工藤孝幸, 黒田泰重, 妹尾昌治, 中西真, 藤井達生, 高田潤, 板谷篤司, 草野圭弘, 池田靖訓, 「細菌が作る鉄酸化物構造体を前駆体として作製した多孔質シリカチューブの特徴」, 粉体粉末冶金協会 平成 26 年度春季大会(第 113 回講演大会), 東京, 2014.6.3-6.5.
17. 橋本英樹, 藤井達生, 小原真司, 草野圭弘, 中西真, 紅野安彦, 難波徳郎, 高田潤, 「鉄酸化細菌が作る鉄酸化物の構造解析と応用」, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 鹿児島市, 2014.9.9-9.11.
18. 笠井智成, 水谷昭文, 工藤孝幸, 佐藤あやの, 陳凌, 妹尾昌治, 「ヒト iPS 細胞から作るがん幹細胞」, 第 73 回日本癌学会学術総会, 横浜, 2014.9.25-27.
19. 前河内智行, 紅野安彦, 難波徳郎, 橋本英樹, 高田潤, 「逆モンテカルロ法を用いたバイオ酸化鉄の構造決定」, 第 55 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 東京, 2014.11.13-11.14.
20. 橋本英樹, 小林玄器, 佐久間諒, 藤井達生, 林直顕, 鈴木智子, 菅野了次, 高野幹夫, 高田潤, 「鉄酸化細菌が作る非晶質鉄酸化物構造体のリチウムイオン電池負極特性」, 第 55 回電池討論会, 京都市, 2014.11.19-11.21.
21. 橋本英樹, 鈴木智子, 小林玄器, 「細菌が創り出す鉄酸化物の優れた電極特性」, 第 3 回ネイチャー・インダストリー・アワード, 大阪市, 2014.12.12.
22. 小西諒, 斯琴, 堀場達雄, 武田保雄, 今西誠之, 橋本英樹, 高田潤, 「天然由来酸化鉄 BIOX のリチウム二次電池負極材への適用性」, 電気化学会第 82 回大会, 横浜, 2015.3.15-3.17.
23. 前河内智行, 紅野安彦, 難波徳郎, 橋本英樹, 高田潤, 「バイオ酸化鉄と類似した構造を有する Si および P 置換酸化鉄の構造決定」, 日本セラミックス協会 2015 年年会, 岡山市, 2015.3.18-3.20.
24. 豊田和弘, 川崎達弘, 橋本英樹, 鈴木智子, 白石友紀, 久能均, 高田潤, 「鉄酸化細菌 *Leptothrix* sp. が生成するチューブ状酸化鉄による植物病原糸状菌の病原性制御」, 平

- 成 27 年度日本植物病理学会大会, 東京, 2015.3.28-3.31.
25. 林直顕, 佐久間諒, 橋本英樹, 高野幹夫, 高田潤, 「その場メスバウア効果測定による微生物由来酸化鉄/リチウム電池の充放電時の鉄状態変化」, 粉体粉末冶金協会平成 27 年度春季大会, 東京, 2015.5.26-5.28.
  26. 豊田和弘, 矢尾幸世, 久能 樹, 白石友紀, 久能 均, 高田 潤, 「*Leptothrix* sp. が生成するチューブ状酸化鉄ナノ粒子による植物病原糸状菌の病原性制御(IV)酸化鉄ナノ粒子の侵入器官への凝集」, 平成 27 年度日本植物病理学会関西支部会, 徳島市, 2015.9.26-9.27.
  27. 萬代恭子, 「微生物が作り出す非晶質酸化鉄を利用した有機合成反応」, 2015 年日本化学会中国四国支部大会, 岡山市, 2015.11.14-11.15
  28. Kyoko Mandai, “Oxidative Coupling of Aromatic Compounds using Bacteriogenic Amorphous Iron Oxide”, 日本化学会第 96 回春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016.3.24.
  29. 松本修治, 前田毅, 高田潤, 中西真, 藤井達生, 「微生物由来の非晶質酸化鉄の特徴とその機能」, 第 57 回 ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 京都大学 国際科学イノベーション棟, 2016.11.13.
  30. 古澤誉, 大林千紘, 小西諒, 松田泰明, 堀野秀幸, 武田保雄, 今西誠之, 高田潤, 「天然由来酸化鉄 BIOX のリチウム二次電池負極材としての特性」, 日本固体イオニクス学会第 42 回固体イオニクス討論会, 名古屋国際会議場, 2016.12.5-12.7.
  31. 松本修治, 前田毅, 高田潤, 中西真, 藤井達生, 「非晶質酸化鉄ナノ粒子の電極特性」, 日本セラミックス協会第 52 回セラミックス基礎科学討論会, 岡山コンベンションセンター, 2017.1.12.
  32. 松本修治, 高田潤, 中西真, 藤井達生, 「元素添加非晶質酸化鉄ナノ粒子の局所構造解析」, 日本セラミックス協会第 52 回セラミックス基礎科学討論会, 岡山コンベンションセンター, 2017.1.13.
  33. 田村勝徳, 久能樹, 長岡紀幸, 中西真, 押木俊之, 高田 潤, 「鉄酸化細菌を用いた Al 固溶鞘状酸化鉄の作製」, 日本セラミックス協会第 52 回セラミックス基礎科学討論会, 岡山コンベンションセンター, 2017.1.13.
  34. 西村維心, 後藤和馬, 後藤秀徳, 高田潤, 西原洋知, 粕壁隆敏, 石田祐之, 「炭素コート酸化鉄マイクロチューブの導電率の湿度応答性」, 日本化学会 第 97 春季年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 2017.3.16.
  35. 作花幹夫, 林直顕, 松本修治, 高野幹夫, 高田潤, 中西真, 藤井達生, 「充放電中の非晶質酸化鉄電極での Fe 化学状態の解析」, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 日本大学駿河台キャンパス, 2017.3.18.
  36. 古澤誉, 小西諒, 大林千紘, 武田保雄, 堀野秀幸, 松田泰明, 今西誠之, 高田潤, 「天然由来酸化鉄 BIOX のリチウム二次電池負極材としての特性」, 電気化学会第 84 回大会, 首都大学東京南大沢キャンパス, 2017.3.25-3.27.

37. 大林千紘, 古澤誉, 松田泰明, 堀野秀幸, 武田保雄, 今西誠之, 松本修治, 高田潤, 「天然由来酸化鉄 BIOX を模したフェリハイドライトの合成と Si 添加効果」, 電気化学会第 84 回大会, 首都大学東京南大沢キャンパス, 2017.3.25-3.27.
38. 古澤誉, 武田保雄, 堀野秀幸, 森大輔, 高田潤, 今西誠之, 「生物由来酸化鉄 BIOX の二次電池負極材料としての特性」, 第 58 回電池討論会, 福岡高裁会議場, 2017. 11.14-11.16.
39. 田村勝徳, 中西真, 久能樹, 久能均, 高田潤, 「微生物が関与する 2 段階作製法による BIOX 鞘状ベンガラで作製」, 粉体粉末冶金協会平成 29 年度秋季大会, 京都大学, 2017.11.9-11.10.
40. 田村勝徳, 中西真, 久能樹, 久能均, 高田潤, 「微生物細菌を利用したジルコニウム含有ベンガラで作製」, 日本農芸化学会 2018 年度大会, 名城大学, 2018.3.15-3.18.

#### 【国際会議】

1. Ryo Sakuma, Hideki Hashimoto, Hiroshi Asaoka, Yoshihiro Kusano, Hitoshi Kunoh, Yasunori Ikeda, Masaharu Seno, Makoto Nakanishi, Tatsuo Fujii, Mikio Takano, Jun Takada, “Characterization of Microtubule Material Consisting of Iron Oxide Nanoparticle Produced by Bacteria”, The 11th International Conference on Ferrites (ICF11), Okinawa, Japan, 2013.4.15-4.19.
2. Masahiro Ukita, Yuta Nishiyama, Ryo Sakuma, Hideki Hashimoto, Makoto Nakanishi, Tatsuo Fujii, Jun Takada, “Synthesis, Characterization, and Electrochemical Performance of Pure Ferrihydrite”, The 11th International Conference on Ferrites (ICF11), Okinawa, Japan, 2013.4.15-4.19.
3. Hideki Hashimoto, Tatsuo Fujii, Yasuhiko Benino, Tokuro Nanba, Makoto Nakanishi, Jun Takada, Shinji Kohara, Yoshihiro Kusano, Yasunori Ikeda, “Structural analysis of amorphous iron oxide produced by an iron-oxidizing bacterium, *Leptothrix ochracea*”, Light and Particle Beams in Materials Science 2013, Tsukuba, Japan, 2013.8.29-8.31.
4. Hideki Hashimoto, Ryo Sakuma, Tatsuo Fujii, Makoto Nakanishi, Jun Takada, Genki Kobayashi, Naoaki Hayashi, Mikio Takano, Yoshihiro Kusano, Ryoji Kanno, “Nanometric amorphous iron oxide of bacterial origin: a potential lithium-ion battery anode material”, 5th PCGMR-NCKU Symposium on “Nano-Technology/-Materials for Energy, Electronics and Others”, Tainan, Taiwan, 2013.12.11-12.13.
5. Ryo Sakuma, Hideki Hashimoto, Yoshihiro Kusano, Yasunori Ikeda, Makoto Nakanishi, Tatsuo Fujii, Mikio Takano, Jun Takada, “Characterization of Iron Oxide Microtubule Consisting of Amorphous Nanoparticles Produced by Iron Oxidizing Bacteria, *Leptothrix ochracea*”, Euro Bio-inspired Materials, Kongresshotel Potsdam, Germany, 2014.3.18-3.21.
6. H. Kunoh, T. Kunoh, T. Suzuki, H. Hashimoto, and J. Takada, “Unique organic/inorganic hybrid material produced by an aquatic iron-oxidizing bacterium, *Leptothrix* sp.”, 3rd International Conference and Exhibition on Materials Science and Engineering, TX, U.S.A., 2014.10.6-10.8.
7. H. Kunoh, “Abiotic Fe encrustation of *Leptothrix* sheath, assembly of nano-scaled fibrils”, Mini-Symposium on Functional and Biogenous Materials II, Okayama,

2015.3.20.

8. Kunoh, T., H. Kunoh, K. Tamura, and J. Takada. "Novel functional materials created by mimicking Fe-oxidizing bacterium-involved formation processes of iron oxides complex", World Congress and expo on recycling, Barcelona, Spain, 2015.7.20-7.22.
9. H. Hashimoto, J. Takada, "Bacteriogenic nanometric amorphous iron-based oxide material as an anode material for lithium-ion battery", International Conference on Small Science (ICSS) 2015, Phuket, Thailand, 2015.11.4.
10. Kyoko Mandai, "Various applications of bacteriogenic iron oxide in a tube reactor and other systems for organic synthesis", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Hawaii, USA, 2015.12.15-12.20.
11. Mikio Takano, "Electrochemical Redox Reactions of Bacterial Nanometric Fe-Oxide Particles", International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN 2016), Canberra, Australia, 2016.2.7-2.10.
12. H. Hashimoto, J. Takada, "Bio-inspired iron oxyhydroxides for a potential candidate of lithium-ion battery anode material", Energy, Materials and Nanotechnology Meeting on Smart & Multifunctional Material, Berlin, Germany, 2016.8.23.
13. Tatsuki Kunoh, Syuji Matsumoto, Hitoshi Kunoh, and Jun Takada, "Biosorption of Metallic and Nonmetallic Elements by Exopolymer Nanofibrils Excreted from *Leptothrix* Cells (I) Screening of Sorbed Elements", BIT's 3rd Annual World Congress of Smart Materials-2017, Thailand, 2017.3.18.
14. Syuji Matsumoto, Tatsuki Kunoh, Hitoshi Kunoh, Katsunori Tamura, and Jun Takada, "Biosorption of Metallic and Nonmetallic Elements by Exopolymer Nanofibrils Excreted from *Leptothrix* cells. (II) Involvement of NH<sub>2</sub> in Fe(III) Sorption", BIT's 3rd Annual World Congress of Smart Materials-2017, Thailand, 2017.3.18.
15. Toshiyuki Oshiki, "Homogeneous and Heterogeneous Ruthenium Catalysts for Hydration of Organonitriles", 18th Annual Global Congress of Catalysis 2017 (GCC-2017), China, 2017.10.20-10.22.

③ ポスター発表 (国内会議18件、国際会議19件)

#### 【国内会議】

1. Y. Tomoda, T. Kasai, Y. Miyawaki, H. Hashimoto, T. Suzuki, T. Kudoh, J. Takada, M. Seno, "A new three dimensional culturing system to obtain scarce proteins and peptides", 日本分子生物学会第 35 回日本分子生物学会年会, 福岡, 2012.12.11-14.
2. 依馬正, 谷口智也, 宮崎祐樹, 高田潤, 「バイオジナス酸化鉄固定化ポルフィリン錯体触媒による二酸化炭素の固定化反応」, 日本化学会第 93 春季年会, 草津市, 2013.3.23.
3. 萬代恭子, 福田剛大, 萬代大樹, 宮崎祐樹, 依馬正, 橋本英樹, 高田潤, 菅誠治, 「バイオジナス酸化鉄固定化触媒を用いた反応開発」, 第 30 回有機合成化学セミナー, 岡山市, 2013.9.7-9.9.

4. Kazuki Kumon, Masashi Ikeda, Kazuya Omoto, Tomonari Kasai, Akifumi Mizutani, Mami Asakura, Hiroshi Murakami, Shinobu Masuda, Masaharu Seno, "Identification of MYBL1 gene in triple negative breast cancer as a novel biomarker", 第 36 回日本分子生物学会年会, 神戸市, 2013.12.3-12.6.
5. 前河内智行, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 橋本英樹, 「逆モンテカルロ法を用いたバイオ酸化鉄の構造決定」, 第 20 回ヤングセラミストミーティング in 中四国, K.35, 岡山市, 2013.12.21.
6. 日浦登和, 後藤和馬, 粕壁隆敏, 西原洋知, 京谷隆, 浮田真弘, 橋本英樹, 高田潤, 石田祐之, 「天然由来酸化鉄と炭素からなる複合物質の作製とその応用」, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋市, 2014.3.28.
7. 萬代恭子, 福田剛大, 萬代大樹, 宮崎祐樹, 依馬正, 橋本英樹, 高田潤, 菅誠治, 「微生物由来の酸化鉄固定化触媒を用いた有機合成反応」, 第 114 回触媒討論会, 東広島市, 2014.09.25-9.27.
8. 久能樹, 田村勝徳, 久能均, 高田潤, 「鉄酸化細菌 *Leptothrix* の鞘へのメカニズム」, 平成 27 年度日本生物工学会大会, 鹿児島市, 2015. 10. 26-10.28.
9. 井原駿, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 「バイオ酸化鉄と類似構造を有するケイ素, リン添加フェリハイドライトの構造」, 第 22 回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 高知大学, 2015.11.21.
10. 松本修治, 高田潤, 光原圭, 太田俊明, 「XAFS 測定による元素添加 2L-フェリハイドライトの添加成分の存在状態と Li イオン充放電機構の解明」, 平成 28 年度立命館大学 SR センター成果報告会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス ローム記念館, 2016.6.11.
11. 高山芳英, 安藤航太, 板谷篤司, 植松和義, 戸田健司, 橋本英樹, 高田潤, 佐藤峰夫, 「微生物由来酸化鉄チューブから調製したシリカの室温における気体吸着特性」, 日本セラミックス協会 東北北海道支部研究発表会, 北海道大学 フロンティア応用科学研究棟, 2016.10.27.
12. 松本修治, 高田潤, 中西真, 藤井達生, 「微生物由来の非晶質酸化鉄に学んで化学合成した Si, P, Al 添加非晶質酸化鉄の局所構造解析」, 第 57 回 ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 京都大学 国際科学イノベーション棟, 2016.11.14.
13. 塩津辰真, 押木俊之, 田村勝徳, 松本修治, 藤井達生, 高田潤, 鉄酸化細菌が常温で産み出すルテニウム系ニトリル水和触媒, 日本化学会秋季事業 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 東京, 2016.11.14.
14. 茅原拓弥, 松本修治, 高田潤, 中西真, 藤井達生, 「鉄酸化物ナノ粒子の合成と Li イオン電池電極材料への応用」, 日本セラミックス協会中国支部 第 23 回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 岡山市, 2016.12.17.
15. 青砥美穂, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎, 松本修治, 高田潤, 「リチウムイオン電池の充放電に伴う非晶質フェリハイドライトの構造変化」, 日本セラミックス協会中国支部 第 23 回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 岡山市, 2016.12.17.

16. 久能均, 久能樹, 高田潤, 「水圏無機元素を吸着する鉄酸化細菌 ～*Leptothrix* 属が形成する特異的鞘の構造・理化学的特性～」, 環境微生物系学会合同大会 2017, 仙台市, 2017.8.29-8.31.
17. 久能樹, 松本修治, 久能均, 高田潤, 「鉄酸化細菌 *Leptothrix* 属の分泌ナノ繊維による金属イオンのバイオソープション」, 環境微生物系学会合同大会 2017, 仙台市, 2017.8.29-8.31.
18. 茅原拓弥, 松本修治, 作花幹夫, 中西真, 藤井達生, 林直顕, 高野幹夫, 高田潤, 「XAFS による元素添加非晶質酸化鉄ナノ粒子の LIB 電極動作時の局所構造解析」, 第 58 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 名古屋市, 2017.11.2-11.3.

#### 【国際会議】

1. Noriyasu Kimura, Hideki Hashimoto, Naoyuki Miyata, Mitsuaki Furutani, Makoto Nakanishi, Tatsuo Fujii, Jun Takada, “Morphological and Structural Features of Bacteria-associated Manganese Oxide”, 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, P-T6-71, Yokohama Japan, 2012.10.14-10.18.
2. Tsukasa Shigehiro, Tomonari Kasai, Akifumi Mizutani, Hiroshi Murakami, Katsuhiko Mikuni, Tadakatsu Mandai, Hiroki Hamada, Masaharu Seno, “A novel remote loading method with solubility gradient to encapsulate effective amount of taxanes into liposomes”, American Association for Cancer Research Annual Meeting 2013, Washington DC( USA), 2013.4.6-4.10.
3. Akifumi Mizutani, Shuichi Matsuda, Yan Ting, Tatsuyuki Sota, Tomonari Kasai, Hiroshi Murakami, Takayuki Kudoh, Masaharu Seno, “In vitro niche created by cancer stem-like cells derived from mouse induced pluripotent stem cell”, American Association for Cancer Research Annual Meeting 2013, Washington DC(USA), 2013.4.6-4.10.
4. Hideki Hashimoto, Hiroshi Asaoka, Takuya Nakano, Yoshihiro Kusano, Hiromichi Ishihara, Yasunori Ikeda, Makoto Nakanishi, Tatsuo Fujii, Tadanori Yokoyama, Nanao Horiishi, Tokuro Nanba, Jun Takada, “Preparation, microstructure, and colour tone of microtubule material composed of hematite/amorphous-silicate nanocomposite from iron oxide of bacterial origin”, 13th International Conference of the European Ceramic Society, Limoges, France, 2013.6.23-6.27.
5. Kyoko Mandai, Takehiro Fukuda, Hiroki Mandai, Yuki Miyazaki, Tadashi Ema, Hideki Hashimoto, Jun Takada, Seiji Suga, “Development of Organic Reactions using Biogenous Iron Oxide-Immobilized Catalysts”, “CAMPUS ASIA” Pilot Program Winter Seminar on Life and Material Sciences in Okayama, Okayama, 2014.1.23-1.24.
6. Tsukasa Shigehiro, Tomonari Kasai, Akifumi Mizutani, Hiroshi Murakami, Katsuhiko Mikuni, Tadakatsu Mandai, Hiroki Hamada, Masaharu Seno, “Anti-cancer activity of immunoliposomes encapsulated effective amount of glycosylated paclitaxel with novel loading strategy”, American Association for Cancer Research Annual Meeting 2014. San Diego, CA, USA, 2014.4.5-4.9.
7. Tomonori Shiraishi, Kazuhiro Toyoda, Hitoshi Kunoh, and Jun Takada, “Disease control using Fe-enriched sheath produced by a Fe-oxidizing bacterium, *Leptothrix* sp. (I) Sheath exudate blocks infection by fungal pathogens”, 2014 Annual Meeting

of American Phytopathological Society, Minneapolis, MN, U.S.A., 2014.8.9-8.13.

8. Kazuhiro Toyoda, Tomonori Shiraishi, Hitoshi, and Jun Takada, "Disease control using Fe-enriched sheath produced by a Fe-oxidizing bacterium, *Leptothrix* sp. (II) Effects of sheath on pathogens and plant seedlings", MN, U.S.A., 2014.8.9-8.13.
9. Naoaki Hayashi, Ryo Sakuma, Hideki Hashimoto, Mikio Takano, and Jun Takada, " *In-situ* Mössbauer Spectroscopic Study of the Redox Reactions of a Bacterial Fe-Oxide, L-BIOX", LiBD2015 "Lithium Battery Discussions" - Electrode Materials, Arcachon, France, 2015.6.21-6.26.
10. Hirotshi Kunoh, "Manipulation of the texture and elemental composition of the novel sheaths producing by the iron-oxidizing bacterium, *Leptothrix*, in culture by altering components of the medium", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Hawaii, USA, 2015.12.15-12.20.
11. Tatsuki Kunoh, "Direct interaction of Fe(III) complexes with inorganic/organic hybrid sheaths of *Leptothrix*, Fe-oxidizing bacterium", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Hawaii, USA, 2015.12.15-12.20.
12. Katsunori Tamura, "Novel Al-rich microtubular sheaths produced by an Fe-oxidizing bacterium, *Leptothrix*, in culture", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Hawaii, USA, 2015.12.15-12.20.
13. Tatsuki Kunoh, "Direct abiotic adherence of Fe(III) particles onto sheaths and basic sheath fibrils of *Leptothrix*, one of the iron-oxidizing bacteria, in culture", BIT's 2nd Annual World Congress of Smart Materials 2016, Singapore, 2016.3.4-3.6.
14. H. Furusawa, C. Ohbayashi, Y. Takeda, N. Imanishi, J. Takada, "Biogenous iron oxide (BIOX) - as a high-capacity anode material for lithium ion batteries", 3rd International Conference on Engineering Technology 2016 (ICET2016), Malaysia, 2016.8.6-8.7.
15. H. Furusawa, C. Ohbayasi, Y. Takeda, N. Imanishi, J. Takada, "Biogenous iron oxide(BIOX)-as a high-capacity anode material forlithium ion batteries", PRIME2016, Hawaii, USA, 2016.10.2-10.7.
16. Kyoko Mandai, Jun Takada, Seiji Suga, "Various Application of Bacteriogenic Iron Oxide in Organic Synthesis", The 10th International Symposium on Integrated Synthesis (ISONIS-10), 淡路島, 2016.11.18.
17. Naoaki Hayashi, Syuji Matsumoto, Mikio Takano, Jun Takada, "*In-situ* Mössbauer Spectroscopic Study of the Redox Reactions of a Bacterial Fe-Oxide, L-BIOX, II", LiBD-8 2017 – "Electrode materials" Arcachon, France, 2017.11.11-11.16.
18. Tatsuki Kunoh, "Green synthesis of gold nanoparticles coupled with nucleic acid oxidation", 19th World Congress on Biotechnology, Osaka, 2017.11.13-14.
19. Kyoko Mandai, Takehiro Fukuda, Miyazaki Yuki, Hideki Hashimoto, Hiroki Mandai, Tadashi Ema, Jun Takada, Seiji Suga, "Magnetic Attachment of Lipase Immobilized on Bacteriogenic Iron Oxide Inside a Microtube reactor for the Kinetic Resolution of Secondary Alcohols", The First International Conference on Automated Flow and

Microreactor Synthesis (ICAMS-1), Osaka, 2018.1.18-1.20

(4)知財出願

①国内出願 (2件)

1. 発明の名称:植物保護剤及び植物病害の防除方法、発明者:白石友紀、高田潤、久能均、出願人:岡山大学、出願日:2013/3/19、出願番号:2013-056674
2. 発明の名称:赤色顔料用及び触媒用酸化鉄並びにその製造方法、発明者:田村勝徳、久能樹、長岡紀幸、中西真、押木俊之、高田潤、出願人:岡山大学、出願日:2016/10/21 出願番号:2016-207362

②海外出願 (10件)

1. 発明の名称:酸化鉄赤色顔料、発明者:高田潤、橋本英樹、藤井達生、中西真、出願人:岡山大学  
(1)出願日:2012/11/14、出願番号:13/676456、出願国:米国  
(2)出願日:2013/1/31、出願番号:2804229、出願国:カナダ
2. 発明の名称:細胞を培養する担体および培養細胞を用いたタンパク質またはペプチドの生産方法、発明者:笠井智成、妹尾昌治、高田潤、橋本英樹、鈴木智子、出願人:岡山大学、出願日:2013/8/20、出願番号:PCT/JP2013/072178、出願国:WIPO
3. 発明の名称:負極活物質及びその利用、発明者:高田潤、橋本英樹、藤井達生、中西真、菅野了次、小林玄器、高野幹夫、出願人:岡山大学・東京工業大学・京都大学  
(1)出願日:2012/12/27、出願番号:PCT/JP2012/83866、出願国:WIPO  
(2)出願日:2014/6/27、出願番号:14/369507、出願国:米国  
(3)出願日:2014/7/3、出願番号:10-2014-7018469、出願国:韓国  
(4)出願日:2014/7/28、出願番号:12863860.8、出願国:EP
4. 発明の名称:植物保護剤及び植物病害の防除方法、発明者:白石友紀、豊田和弘、高田潤、久能均、出願人:岡山大学  
(1)出願日:2014/3/14、出願番号:PCT/JP2014/056963、出願国:WIPO  
(2)出願日:2015/9/18、出願番号:14/778140、出願国:米国  
(3)出願日:2015/10/16、出願番号:14770794.7、出願国:EP

④ その他の知的財産権  
該当なし

(5)受賞・報道等

① 受賞

1. 高田潤, 岡山県文化賞(学術部門), 2013.2.25.
2. The 11th International Conference on Ferrites (ICF11), ICF 11 Yamazaki Yohtaro Memorial Student Award”, 佐久間諒, “Characterization of Microtubule Material Consisting of Iron Oxide Nanoparticle Produced by Bacteria”, 2013.4.15-4.19.
3. 第30回有機合成化学セミナー 優秀ポスター賞, 萬代恭子, 「バイオジェナス酸化鉄固定化触媒を用いた反応開発」, 2013.9.19.

4. 萬代恭子, 福田剛大, 萬代大樹, 宮崎祐樹, 依馬正, 橋本英樹, 高田潤, 菅誠治,
5. 第 114 回触媒討論会 優秀ポスター発表賞, 萬代恭子, 「微生物由来の酸化鉄固定化触媒を用いた有機合成反応」, 2014.9.25-9.27.
6. 第3回ネイチャー・インダストリー・アワード特別賞, 橋本英樹, 鈴木智子, 小林玄器, 「細菌が創り出す鉄酸化物の優れた電極特性」, 2014.12.12.
7. (一社)粉体粉末冶金協会第 39 回研究進歩賞, 高田潤, 橋本英樹, 鈴木智子, 久能均, 「微生物が常温水中で作るアモルファル酸化鉄の特徴解明と機能探索」, 2015.5.26.

## ②マスコミ(新聞・TV等)報道

### <マスコミ報道(新聞)>

1. 山陽新聞, 「電池容量増へ細菌活用」, 2012.10.12.
2. 日刊工業新聞, 「多孔質シリカ材開発 -細菌製の酸化鉄チューブ使用-」, 2013.7.19.
3. 山陽新聞, 「シリカチューブ作製成功 -新化学触媒として活用-」, 2013.7.25.
4. 日経産業新聞, 「細菌使い負極の材料 リチウムイオン電池 岡山大, 実用化へ」, 2014.6.18.
5. 日刊工業新聞, 「微生物由来の酸化鉄リチウム電池の電極材に応用へ」, 2014.6.23.
6. 読売新聞, 「赤さび+元素で新素材」, 2016.12.21.
7. 山陽新聞, 「細菌が作る酸化鉄 -性質変える手法考案- 赤色顔料や触媒に」, 2017.5.7.

### <マスコミ報道(TV)>

1. NHK 総合, 2017.12.13

### <プレス発表>

1. 微生物由来シリカチューブ …本研究の関連材料

・ 2013 年 7 月 16 日

・ 「微生物が作る酸化鉄からユニークなシリカチューブを世界で初めて開発」

【概要】 本学大学院自然科学研究科 高田潤特任教授の研究グループは、地下水が湧き出る水辺で微生物が作る従来不要物とされていた酸化鉄を原料として、ナノ粒子から構成される人工的に作製困難なシリカ・マイクロチューブ材料を開発し、これが有機合成反応で優れた触媒活性を示すことや様々なガスの吸着機能が高いことを世界で初めて見出した。本研究成果は 2013 年 5 月 13 日に米国の科学雑誌『ACS Applied Materials & Interfaces』に掲載された。

現在、微生物が作る酸化鉄には様々な種類や形状のものがおり、今後これらの酸化鉄由来のシリカ材料の機能開拓を進めれば、未利用の酸化鉄から全く新しい未来機能材料が創りだせるものと期待される。

2. 負極材料

・ 2014 年 6 月 12 日

・ 「微生物が作る酸化鉄で、電池の特性が向上-高機能・低コスト・エコな次世代材料に期待」

【概要】 自然界の地下水が湧き出る場所(湧水や溝など)で褐色の沈殿物がしばしば見られるが、これは微生物が作る酸化鉄の集合体で、従来美観を損ねて役に立たない不要物と思われていた。

本学大学院自然科学研究科の高田潤特任教授の研究グループは、この酸化鉄が、現在スマートフォンやノートパソコンで利用されているリチウムイオン二次電池の負極材として優れた特性を示すことを世界で初めて発見するとともに、そのユニークな充放電機構を明らかにした。本研

研究成果は、2014年4月1日、米国の科学雑誌『ACS Applied Materials & Interfaces』に掲載された。

今後、微生物を利用して人工的には合成困難な様々な酸化鉄材料を作り出し、さらに優れた電極材料の開拓ができるものと期待される。

### 3. 元素固溶培養系酸化鉄の創製と機能開拓

・ 2016年12月7日

・ 「微生物が産み出す鞘さや状酸化鉄にひと工夫」 鮮やかな赤色顔料や優れた触媒に“変身” - 微生物の機能を活かす従来にない次世代材料に期待-

【概要】 身近にある地下水の湧水や溝で見られる褐色の沈殿物で、美観を損なうなど不要なモノとして考えられていた鞘状酸化鉄が、岡山大学の研究によって、ある“変身”をすることが分かりました。

岡山大学大学院自然科学研究科の高田潤教授(特任)の研究グループは、鞘状酸化鉄をつくる微生物を人工培養し、酸化鉄中に含まれる元素の種類と比率を自由に調整する独自の二段階作製法を世界で初めて開発。鮮やかな赤色顔料や、優れた固体触媒といった産業上重要な新しい材料の製造に成功しました。天然の鞘状酸化鉄は本来、含まれる元素の種類と比率が決まっており、これまで、他の元素を加えることは困難でした。

今回の成果は、自然界の力を活かしながら、現代の微生物学・触媒化学の融合により生まれた新材料といえます。今後、さまざまな元素を含む鞘状酸化鉄を人工的に作り出し、さらに優れた性質を持つ次世代の材料を開拓できると期待されます。

なお、本研究の成果は、2016月に特許出願し、12月15日に国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)で開催する「岡山大学新技術説明会」にて詳細を発表しました。

#### ③その他

該当なし

#### (6)成果展開事例

##### 社会還元的な展開活動

岡山大学では産学連携・知的財産活用を意図する研究成果を中心に、各種の大規模展示会等へ戦略的に出展を進めている。その目的は、研究成果や技術移転を促進し、さらには学術研究活動のより一層の活性化を図るためである。

本研究の社会還元活動は、下記のとおりである。

#### ① 本研究成果をインターネットで公開し、国内外に情報発信している。

##### [1] 本研究成果全般について

1. “Research and applications of iron oxide nanoparticles”, Jun Takada, Feature Archive Vol.6, February 2014, Okayama University e-Bulletin.

[http://www.okayama-u.ac.jp/user/kouhou/ebulletin/feature/vol6/feature\\_001.html](http://www.okayama-u.ac.jp/user/kouhou/ebulletin/feature/vol6/feature_001.html)

2. “Plant disease control using iron-enriched sheaths naturally produced by bacteria”, Kazuhiro Toyoda, Tomonori Shiraishi, Hitoshi Kunoh, and Junji Takada, Intellectual Property and Enterprise Archive Vol. 13 December 2015, Okayama University e-Bulletin, [http://www.okayama-u.ac.jp/user/kouhou/ebulletin/ipe/vol13/ipe\\_001.html](http://www.okayama-u.ac.jp/user/kouhou/ebulletin/ipe/vol13/ipe_001.html)

##### ②-1 大規模展示会への出展

[1] 東京ビッグサイトで開催される国際ナノテクノロジー総合展・技術会議に1回、JST主催のイノベーションジャパンに2回(2013年、2017年)出展した。主たる来場者である企業関係者に研究成果を紹介し(延べ来場者数約160名)、特に2017年のイノベーションジャパンでの出展で関心を寄せた企業12社と引き続いて面談し、産業界の視点から有益なアドバイスを得ている。

(5 社と技術相談を継続中。)

出展パネルは研究推進産学官連携機構のホームページで現在も掲載中であり、さらなる連携先の獲得を図っている。

1. 高田潤, 「微生物が作るナノ非晶質酸化鉄の固定化触媒と Li イオン電池電極材料への応用」, イノベーション・ジャパン 2013, 2013 年 8 月 29-30 日, 東京ビッグサイト, ポスター発表.
2. 藤井達生, 「鉄酸化細菌由来沈殿物から作り出す高活性ナノポーラスシリカ材料」, nanotech 2015 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議, 2015 年 1 月 28-30 日, 東京ビッグサイト, 口頭発表とポスター発表.
3. 中西真, 「酸化鉄細菌が常温・常圧で産み出すルテニウム系触媒の可能性」, 第 21 回岡山リサーチパーク研究・展示発表会, 2017.年 1 月 18 日-19 日, コンベックス岡山, ポスター発表
4. 中西真, 「微生物を利用した高彩度赤色顔料の開発」, イノベーションジャパ 2017, 2017 年 8 月 31 日-9 月 1 日, 東京ビッグサイト, ポスター発表.
5. 高田潤, 今西誠之, 「微生物が作る鞘状酸化鉄の特徴解明と機能開拓(負極特性)」, nanotech 2018 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議, 平成 30 年 2 月 14 日-16 日, 東京ビッグサイト, 口頭発表とポスター発表 (JST-CREST にて出展).

[2] JST 主催「岡山大学新技術説明会」

1. 本研究成果のうち細胞を培養する担体に関する技術について紹介.  
「多孔質マイクロチューブ状の 3 次元培養用基材」, 笠井智成, 2013 年 12 月 17 日, 東京.
2. 本研究成果のうち微生物由来の植物保護資材の開発について紹介.  
「微生物由来酸化鉄ナノ粒子を利用した植物病害防除技術の開発」, 豊田和弘, 2016 年 1 月 15 日, 東京
3. 本研究成果のうち 2 段階作製法による培養系酸化鉄の作製と触媒機能について紹介.  
「微生物が産み出す, 安全で鮮やかな赤色顔料と, アミド等製造用固体触媒」, 高田潤, 押木俊之, 2016 年 12 月 15 日, 東京.

[3] JST 主催「JST 戦略的創造研究推進事業 新技術説明会 ～ライフサイエンス CREST / さきがけ～」

「微生物由来酸化鉄ナノ粒子を利用した植物病害防除技術」, 豊田和弘, 2018 年 2 月 1 日, 東京

[4] 海外での出展

- ・ 豊田和弘, “Plant disease control using Fe-enriched sheath produced by Fe-oxidizing bacterium, *Leptothrix* sp.”, 2015 年 10 月 25-28 日, 米国ニューヨーク・ホテル, マリオット マスキース, ポスター展示.

[5] 新聞広告

- ・ 産経新聞中国地区版へ研究紹介広告を掲載, 「微生物が生み出す安全・安心な新材料」, 2018 年 2 月 17 日

②-2 プレス発表

1. 2014 年(平成 26 年)6 月 12 日

「微生物が作る酸化鉄で、電池の特性が向上・高機能・低コスト・エコな次世代材料に期待」

URL: [http://www.okayama-u.ac.jp/tp/release/release\\_id186.html](http://www.okayama-u.ac.jp/tp/release/release_id186.html)

URL: <http://www.okayama-u.ac.jp/tp/release/release.html>

## 2. 2016年(平成26年)12月7日

「微生物が産み出す鞘状酸化鉄にひと工夫 鮮やかな赤色顔料や優れた触媒に“変身”－微生物の機能を活かす従来にない次世代材料に期待－」

URL: [http://www.okayama-u.ac.jp/tp/release/release\\_id430.html](http://www.okayama-u.ac.jp/tp/release/release_id430.html)

URL: <http://www.okayama-u.ac.jp/tp/release/release.html>

### ②-3 知財ライセンス活動

Licensing Executive Society (LES, アメリカライセンス協会) の LES 2014 Annual Meeting (2014年 年次大会)で成果発表し、ライセンス活動を進めた。本大会は世界最大規模の知財ライセンスのための集会であり、特に北米地区の産業界への技術アピールには最適の会合である。

- ・ 高田潤,「Unique Organic/inorganic Hybrid Material Produced by An Aquatic Iron-oxidizing Bacterium, *Leptothrix* sp. – Properties and Practical Functions」, LES 2014 Annual Meeting in San Francisco, 2014年10月5-8日, アメリカ合衆国, ポスター発表

### ②-4 幅広い層を対象とする科学啓蒙活動

[1] 本研究の成果の一部である、ベンガラに関する基礎化学の知見に関して、下記の講座で講演するとともに、一般向け科学雑誌の編集にも協力した。

1. 高田潤,「備前焼の緋襷模様と備中吹屋ベンガラの赤色に潜むナノの世界」, 岡山大学サイエンスカフェ 中央区民カレッジ, 2013年11月15日, 東京都中央区 築地社会教育会館, 講演
2. 高田潤,「微生物が常温水中で作る高機能エコ酸化鉄材料 –そのユニークな特徴と驚きの多重高機能–」, 岡山県産業振興財団「岡山電池関連技術研究会」第2回技術セミナー, 岡山市, 2016年11月11日. 講演
3. 高田潤,「バクテリアが作るユニークな鞘状酸化鉄の研究 –魅力的な新規エコ材料の開発」, 日本鋳業協会新材料部会, 日本鋳業協会会議室, 東京, 2017年5月23日, 講演.
4. 高田潤,「微生物が作る鞘状酸化鉄の特徴の解明と機能開拓」, 岡山工学振興会ほっと交流会, 岡山大学会議室, 2017年7月21日. 講演
5. 高田潤, 月刊科学雑誌「Newton」2015年3月号, 特集 色と光の科学(名画や伝統工芸の色彩美にかくされた秘密), 編集協力
6. 高田潤,「赤色酸化鉄ベンガラの新しい研究展開: 吹屋ベンガラの再現と微生物が作る酸化鉄由来の鞘状酸化鉄ベンガラ」, 第36回岡山新材料技術融合フォーラム, (株)クラレ鶴海事業所, 2018年3月2日, 講演
7. 高田潤,「微生物が作る鞘状酸化鉄 –そのユニークな特徴と驚きの機能–」, 日本顔料技術協会第77回顔料工学講座, 大阪科学技術センター, 2018年3月7日, 講演

### [2] JST「グローバルサイエンスキャンパス」事業での講演

H26年度にJSTの「グローバルサイエンスキャンパス」事業に採択された「科学先取りグローバルキャンパス岡山」プログラムにおいて、本研究の成果の一部を紹介(講義)して、科学啓蒙活動に寄与した。

このプログラムは、主に中国四国地区の高校生の希望者を対象にしている。

#### 1. 第1回講演

・ 講義日: H26年12月14日

・ 講義題目: 「酸化鉄は不思議で面白い～備前焼の中の酸化鉄、そして微生物が作る酸化

- 鉄～」
- ・ 参加者:40 名
2. 第 2 回講演
- ・ 講義日:H27 年 9 月 12 日
  - ・ 講義題目:「酸化鉄の多様な世界 – 赤色顔料“ベンガラ”、日本のやきもの、そして微生物が作るユニークな酸化鉄」
  - ・ 参加者:30 名
3. 第 3 回講演
- ・ 講義日:H28 年 10 月 22 日
  - ・ 講義題目:「酸化鉄の多様な世界 – 赤色顔料“ベンガラ”、日本のやきもの、そして微生物が作るユニークな酸化鉄」
  - ・ 参加者:40 名
4. 第 4 回講演
- ・ 講義日:H29 年 12 月 10 日
  - ・ 講義題目:「酸化鉄の多様な世界 – 赤色顔料“ベンガラ”、日本のやきもの、そして微生物が作るユニークな酸化鉄」
  - ・ 参加者:40 名

## § 5 研究期間中の活動

### 5. 1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H24 年 10 月 19 日	チーム内ミーティング (非公会)	岡山大学	30 人	研究プロジェクトの計画確認のためのミーティング
H24 年 12 月 19 日	キックオフミーティング (非公開)	岡山大学	50 人	CREST プロジェクトのキックオフのミーティング
H25 年 3 月 22 日	チーム内会議 (非公開)	岡山大学	25 人	研究進捗報告と今後の方針の検討のためのミーティング
H25 年 5 月 20 日	チーム会議(サイトビジット) (非公開)	岡山大学 会議室	40 人	研究進捗報告と意見交換 研究統括及び領域アドバイザー計3名の参加
H25 年 6 月 5 日	チーム内ミーティング (非公開)	岡山大学 会議室	30 人	材料系・培養系・触媒系の研究進捗報告と意見交換
H25 年 7 月 8 日	チーム会議「外部評価」 (非公開)	岡山大学 会議室	40 人	材料系・培養系の研究進捗報告と意見交換
H25 年 7 月 29 日	理系希望生徒への特別授業	広島大学 附属 福山 高等学校	60 人	目的:理系希望生徒(高校 1 年生)に, 大学での先端的な研究を紹介し, 理系分野に一段と興味を持たせる. 内容:「酸化鉄の材料科学の新展開」-歴史伝統酸化鉄から微生物由来未来酸化鉄まで-
H25 年 8 月 29 日～30 日	イノベーションジャパン 2013 出展	東京ビック サイト	多数	一般に向け研究成果の展示発表 「微生物が作るナノ非晶質

				酸化鉄の触媒と2次電池材料への応用」
H25年9月24日	チーム会議(非公開)	岡山大学会議室	50人	中間報告会
H25年11月15日	岡山大学サイエンスカフェ	東京港区民会館	30人	一般に向けて備前焼・BIOXの研究紹介講演
H25年12月17日	JST 新技術説明会(岡山大学)	JST 東京本部別館	多数	研究紹介 「多孔質マイクロチューブ状の3次元培養用基材」
H25年12月24日	チーム会議「外部評価」(非公開)	岡山大学会議室	40人	材料系・培養系の研究進捗報告と意見交換
H26年1月28日	チーム会議(非公開)	岡山大学会議室	50人	研究進捗報告と意見交換 領域アドバイザー1名の参加
H26年3月3日～4日	ミニ国際シンポジウム	岡山大学会議室	30人	学術交流と共同研究計画立案 南カリフォルニア大・Aiichiro Nakano 教授, Mohr El-Neggar 教授を招聘し, 招待講演と意見交換
H26年4月9日	第1回チーム会議(非公開)	岡山大学会議室	15人	研究進捗報告とH26年度の研究計画の検討
H26年6月24日～25日	第2回チーム会議・進捗報告会(非公開)	岡山大学会議室	25人	研究進捗報告と意見交換
H26年8月25日	第3回チーム会議「サイトビジット」(非公開)	岡山大学会議室	45人	研究進捗報告と意見交換 研究総括及び領域アドバイザー計5名の参加
H26年11月1日	日本生物工学会 2014年度九州支部市民フォーラム	宮崎市宮日会館	100人	一般に向けての酸化鉄研究の紹介講演
H26年11月11日	岡山県産業振興財団「岡山電池関連技術研究会」第2回技術セミナー	メルパルク OKAYAMA	60人	岡山県内の企業人を対象として酸化鉄研究の紹介講演を行った。
H26年12月14日	岡山大学科学先取りグローバルキャンパス(GSCO)にて高校生を対象とした特別授業	岡山大学講義室	60人	高校生を対象として酸化鉄研究についての授業を行った。
H27年1月26日	第4回チーム会議(非公開)	岡山大学会議室	25人	研究進捗報告と意見交換
H27年1月28日～30日	Nanotech2015 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議出展	東京ビックサイト	多数	一般に向け研究成果の口頭発表・ポスター発表 「鉄酸化細菌由来沈殿物から作り出す高活性ナノポーラスシリカ材料」
H27年3月20日	第2回ミニ国際シンポジウム	岡山大学会議室	20人	・共同研究に関する情報・意見交換

				<p>・JST 国際強化支援策の活動の一環として実施</p> <p>AiichiroNakano 教授(南カリフォルニア大), Mohr El-Neggar 助教(同), 田中成典教授(神戸大)を招聘し, 招待講演と意見交換</p>
H27年4月9日	第1回チーム会議(非公開)	岡山大学 会議室	30人	研究進捗報告とH27年度の 研究計画の検討
H27年5月13日	ナノファンクショナルマ テリアルシンポジウム	岡山大学 会議室	70人	目的:異分野の研究者がナ ノスケールの機能性材料の 最新研究を紹介 内容:「微生物が作るユニークな酸化鉄とその機能」
H27年8月5日	第2回チーム会議(サイ トビジット) (非公開)	岡山大学 会議室	40人	研究進捗報告と意見交換 研究総括及び領域アドバイ ザー計5名の参加
H27年9月12日	岡山大学科学先取りグ ローバルキャンパス (GSCO)にて高校生を 対象とした特別授業	岡山大学講 義室	50人	高校生を対象として酸化鉄 研究についての授業行っ た.
H27年9月17日	チーム内研究相談会 (非公開)	岡山大学 会議室	20人	微生物由来酸化鉄の研究 について指導助言
H27年10月22日~23日	3大学合同研究会 (非公開)	かんぼの宿 有馬	50人	CREST「元素戦略」領域の 高田チーム, 島川チーム, 長谷川チーム合同開催. 研究進捗報告・討論会.
H28年1月6日	チーム内研究会 (非公開)	キャンパス プラザ京都	10人	材料系・電池系の研究進捗 状況報告と今後の展開につ いての意見交換
H28年1月15日	JST 新技術説明会(岡 山大学)	JST 東京 本部別館	多数	研究紹介 「微生物由来酸化鉄ナノ粒 子を利用した植物病害防除 技術の開発」
H28年1月25日	第3回チーム会議 (非公開)	岡山大学 会議室	30人	研究進捗報告と意見交換
H28年2月17日	チーム内ミーティング (非公開)	岡山大学 会議室	10人	材料系の研究進捗報告と今 後の展開についての意見交 換. 民間企業の研究者との 連携.
H28年3月1日	チーム内研究会 (非公開)	岡山大学 会議室	10人	材料系・電池系の研究進捗 状況報告と今後の展開につ いての意見交換
H28年4月8日	チーム内研究会 (非公開)	岡山大学 会議室	11人	微生物由来酸化鉄の表面 性状の評価についての講演 と意見交換
H28年5月9日	第1回チーム会議 (非公開)	岡山大学 会議室	21人	研究進捗報告とH28年度 の研究計画の検討

H28年6月6日	チーム内研究会 (非公開)	岡山大学 議室	20人	三重大チーム合同で新規鉄化合物の開発と機能性解析をテーマとした研究会を開催
H28年8月3日	高校生を対象とした特別授業	岡山大学 議室	10人	目的:高校生を対象として鉄酸化細菌の培養と鞘状酸化鉄研究についての研究紹介および研究室見学 対象:岡山県立一宮高等学校
H28年8月8日	第2回チーム会議(サイトビジット)(非公開)	岡山大学 議室	35人	研究進捗報告と今後の展開についての意見交換, 研究総括及び領域アドバイザー等計5名の参加
H28年9月26日	チーム内ミーティング (非公開)	岡山大学 議室	8人	培養系酸化鉄ベンガラについての研究相談と意見交換
H28年10月3日	チーム内研究会 (非公開)	岡山大学 議室	10人	鉄鋼スラグによる海の浄化研究についての講演・意見交換
H28年10月22日	岡山大学科学先取りグローバルキャンパス(GSCO)にて高校生を対象とした特別授業	岡山大学講 義室	40人	高校生を対象として酸化鉄研究についての授業を行った。
H28年11月8日	チーム内ミーティング (非公開)	岡山大学 議室	10人	研究紹介および意見交換
H28年11月11日	岡山大学知恵の見本市2016	岡山大学創 立五十周年 記念館	多数	研究成果の展示発表2件 「鉄酸化細菌が常温で産み出すルテニウム系固体触媒」 「鉄酸化細菌が常温でつくる鞘状酸化鉄の特徴と形成過程」
H28年12月5日	チーム内研究会 (非公開)	岡山大学 議室	10人	講演および意見交換
H28年12月8日	チーム内研究会 (非公開)	岡山大学 議室	10人	・共同研究に関する BIOX 研究の新展開についての講演および意見交換, 研究打合せ AiichiroNakano 教授(南カリフォルニア大)等を招聘
H28年12月15日	JST 新技術説明会(岡山大学)	JST 東京 本部別館	多数	研究紹介 「微生物が産み出す, 安全で鮮やかな赤色顔料と, アミノ等製造用固体触媒」
H28年12月26日	チーム内ミーティング (非公開)	岡山大学 議室	8人	細菌分泌有機物の多糖解析についての意見交換
H29年1月18日~19日	第21回岡山リサーチパーク研究・展示発表会	コンベックス 岡山	多数	一般に向け研究成果の展示発表 「酸化鉄細菌が常温・常圧で産み出すルテニウム系触媒の可能性」

H29年1月26日	第3回チーム会議 (非公開)	岡山大学会議室	30人	研究進捗報告と今後の展開について意見交換
H29年3月8日	岡山大学学都基金感謝の集い	ホテルグランビア岡山	45人	岡山大学の先進的研究の代表として BIOX 研究の紹介講演を行った。
H29年3月16日	チーム内ミーティング (非公開)	岡山大学会議室	9人	BIOX ベンガラについて紹介後今後の展開について意見交換
H29年5月12日	第1回チーム会議 (非公開)	岡山大学会議室	31人	研究進捗報告と H29 年度の研究計画の検討
H29年5月15日	チーム内研究会 (非公開)	岡山大学会議室	12人	微生物由来酸化鉄の表面性状の評価について意見交換
H29年5月23日	日本鉱業協会新材料部会	日本鉱業協会会議室	25人	企業技術者を対象とした講演
H29年7月21日	岡山工学振興会ほっと交流会	岡山大学会議室	10人	一版に向け BIOX 研究の紹介講演
H29年8月4日	チーム内ミーティング (非公開)	岡山大学会議室	6人	顔料メーカーと BIOX ベンガラについて紹介後今後の展開について意見交換
H29年8月23日	第2回チーム会議(サイトビジット) (非公開)	岡山大学会議室	40人	研究進捗報告と今後の展開についての意見交換, 研究総括及び領域アドバイザー等計6名の参加
H29年8月31日~9月1日	H29年8月23日	東京ビックサイト	多数	一般に向け研究成果の展示発表 「微生物を利用した高彩度赤色顔料の開発」
H29年12月10日	岡山大学科学先取りグローバルキャンパス(GSCO)にて高校生を対象とした特別授業	岡山大学講義室	40人	高校生を対象として酸化鉄研究についての授業を行った。
H30年1月25日	第3回チーム会議 (非公開)	岡山大学会議室	30人	H29 年度の研究成果発表および研究全体の最終報告会
H30年2月1日	JST 新技術説明会(ライフサイエンス CREST/ さきがけ)	JST 東京本部別館	多数	研究紹介 「微生物由来酸化鉄ナノ粒子を利用した植物病害防除技術」
H30年2月14日~16日	nanotech2018 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議出展	東京ビックサイト	多数	一般に向け研究成果の口頭発表・ポスター発表 (JST-CREST にて出展) 「微生物が作る鞘状酸化鉄の特徴解明と機能開拓(負極特性)」
H30年3月2日	第36回岡山新材料技術融合フォーラム	(株)クラレ 鶴海事業所	25人	大学・企業研究者等を対象とした講演

H30年3月 7日	第77回顔料工学講座	大阪科学技 術センター	60人	顔料系企業の技術者等を対 象とした講演
--------------	------------	----------------	-----	------------------------

## §8 最後に

### (1) 研究目標から見た達成度

研究目標は、自然界のユニークな微生物由来酸化鉄に倣って、二種類の人工製酸化鉄(培養系酸化鉄と化学合成系酸化鉄)を創製し、その特徴解明と機能開拓、さらには機能の向上を図ることであった。研究開始当初は、微生物由来酸化鉄の特徴や機能について表面的な把握しかできていなかったが、本プロジェクトにおいて異分野融合体制のもとに、基礎的な研究のみならず応用的な研究を同時に進めた結果、優れた成果を得ることができ、対象とする研究項目をサイエンスとして取り扱うことが可能となった。さらには、科学技術イノベーションへと発展させる基盤を作ることが出来た。また、植物保護機能の発見や細菌分泌有機物のナノ繊維の抽出とその有機物ナノ繊維への様々な元素の沈着の発見など予想外の展開もあった。

一方、微生物が分泌する有機物ナノ繊維への元素沈着に関しては、どのような元素がどのような形(沈着化合物の種類、結晶性、ナノ構造など)で沈着するかはいまだ解明には至っていないため、今後も有機物ナノ繊維の基盤的研究を詳細に行い、実用化に向けた展開を目指す必要があると考える。

以上のことを総合的に勘案すると、本プロジェクトでは研究目標を概ね達成できた上に、さらに予想外の成果も得られたことから十分な目標達成度だと考える。

### (2) 得られた成果の意義の自己評価

得られた成果は、これまで誰も取り扱っていないテーマで独創的かつ革新的な成果である。また、本プロジェクトでは、生物由来の無機材料のユニークな特徴と不思議を深堀することによって、今後の新材料の開発指針を提供した。このように、本プロジェクトで得られた成果は、これまでの常識を超える非常に興味深いもので、今後の科学の基礎のみならず応用面で大きく寄与する顕著な意義があると考えられる。

### (3) 今後の展開

① まず、本プロジェクトで得られた成果の実用化に向けた展開である。例えば、植物保護機能の研究成果は、世界が現在直面する食糧危機の問題を解決する一つの方法を提供するものであり、世界から注目度は著しく大きく、実用化が強く望まれている。このような状況で、本プロジェクトで得られた成果を実用化するためには、今後さらに詳細な実用化に向けた詰めの研究が必要である。特に、農場などでのフィールド研究が不可欠である。

② 上記①以外に、産業界で現在抱えている大きな課題の解決のために、ヒト細胞の三次元培養による有用タンパクの産生の研究やLiイオン二次電池負極の研究などのさらに詳細な研究が期待される。

③ 更なる基礎的展開としては、ナノ繊維への吸着の研究、二段階作製による元素固溶培養系酸化鉄新材料の創製の研究があげられる。これらは、科学的基礎研究ばかりでなく産業上の応用研究を進めて有用な成果が得られると考えている。

### (4) 研究代表者としてのプロジェクト運営について

#### チーム全体の研究遂行

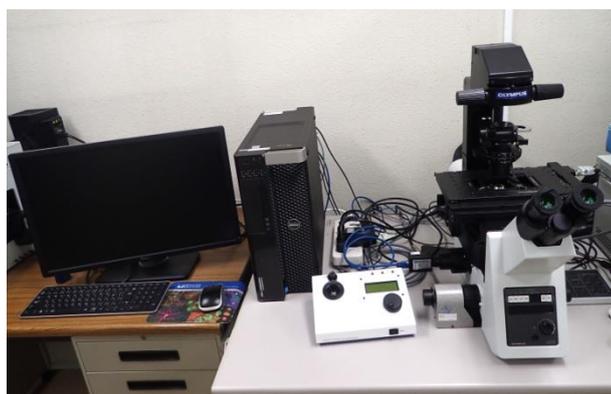
本チームは、当初岡山大学、三重大学、京都大学の三大学連携チームであったが、研究開始3年目のH26年度からは京都大学グループが岡山大学グループに合流したため、以後岡山大学グループと三重大学グループが連携して研究を進めた。さらに岡山大グループは8つのサブグループから構成されている。そこで、研究代表者の高田は、本チーム全体として三重大学ならびに岡山

大学内のサブグループ間の情報・成果などを共有し、チーム内共同研究が行うよう各サブグループと連絡を密にしてプロジェクトを展開した。さらには、各サブグループの研究ニーズに柔軟に応じたサンプル提供を行った。その結果、本チーム内で岡山大学と三重大学、さらに岡山大学内のサブグループ間の連携は活発かつ順調に進み、チーム全体の成果に大きく寄与した。

本 CREST の研究経費によって大型装置を購入、研究員の雇用や豊富な研究資材の購入などが可能となり、さまざまな画期的な研究テーマとアイデアの検討をおこなうことができました。その結果、当初の計画の達成にとどまらず、予想外の発展も出現し、サイエンスとして深く掘り下げることができたばかりか、新しいイノベーションへの展開が期待できる成果が得られたことは極めて意義深いと考えています。

最後に、私たち高田チームは、この CREST の元素戦略領域（総括：玉尾先生）で研究する機会をいただき、多くの研究者が1つのテーマを総合的に取扱い新しい研究に取り組むことが出来ました。研究を進めるうえで、総括の玉尾先生はじめ多くのアドバイザーの先生方にご指導・ご教示いただき深謝いたします。また、何かとお世話いただきました事務局の JST 担当者の方々にも厚く御礼申し上げます。

そして、プロジェクトに参加いただきました三重大学、京都大学、岡山大学の研究者および事務部の方々、学内外の共同研究者および研究協力者の皆様に心より感謝いたします。とりわけ、研究室スタッフの方々には大変お世話になり衷心より御礼を申し上げます。



設備など：岡山大学農場タンク、グローブボックス、多点同時観察・撮影システム装置



第 26 年度サイトビジット 開催風景