

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21238

研究課題名（和文）鉄酸化細菌を模倣した高彩色無機顔料の新規合成法の開発

研究課題名（英文）Development of a New Synthesis Method Mimicking Iron-oxidizing Bacteria for Highly Chromatic Inorganic Pigments

研究代表者

中西 真（NAKANISHI, Makoto）

岡山大学・安全衛生推進機構・助教

研究者番号：10284085

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：自然界で鉄酸化細菌が作り出す水酸化鉄を利用した赤色顔料は鮮やかで耐熱性が高いことが知られている。この反応メカニズムを基に、高彩度無機顔料を効率よく大量に作製するための新しい合成プロセスの開発を有機分子を用いて試みた。合成条件を詳細に検討することにより、スケールアップが容易で量産化に適した新しい合成プロセスにより、市販顔料と同等の色調を示す無機顔料が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高彩度酸化鉄系顔料を合成するために様々な試みがなされており、鉄酸化細菌が作り出す多糖を利用して水中の鉄から水酸化鉄を得る方法（バイオテンプレート法）もその一つである。この方法の反応メカニズムを基に、本研究により、多糖でなくても特定の有機分子で金属化合物の集積化が可能であることが実験的に確かめられた。この成果は、完全人工化学プロセスによる、生産性の高い高彩色無機顔料の合成法の確立に向けて大きな前進である。

研究成果の概要（英文）：Red pigments utilizing iron hydroxide produced by iron-oxidizing bacteria in nature are known to be vivid and highly heat-resistant. Based on this reaction mechanism, we attempted to develop a new synthetic process for the efficient mass production of highly saturated inorganic pigments using organic molecules. By examining the synthesis conditions in detail, we obtained inorganic pigments that exhibit color tones comparable to those of commercial pigments through a new synthesis process that is easy to scale up and suitable for mass production.

研究分野：無機固体化学

キーワード：酸化鉄 色調 テンプレート 赤色顔料 有機分子

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 自然界に存在する鉄酸化細菌は地下水中の鉄イオンを水酸化鉄としてミクロンサイズの集積体を形成するバクテリアである。申請者らは細菌がつくる集積体は熱処理により容易に赤色顔料に転換され、鮮やかな色調を示すことを見出した(引用文献①)。鉄酸化細菌が形成する金属化合物ナノ粒子集積体の生成メカニズムを詳細に検討した結果、細菌は細胞外にアミノ糖繊維を放出し、これを鋳型としてナノレベルの有機-無機複合体を形成することを見出した(図1, 引用文献②)。

しかしながら、上記のプロセスは細菌の培養が必要のため、生産性の観点から実用化にはほど遠い。そこで、自然界が産み出す顔料生成メカニズムに学び、その作用機序の抽出により、高彩色酸化鉄顔料を製造する完全人工化学プロセスを構築できれば、高品質の顔料を工業的に生産可能になるのではないかと着想した。

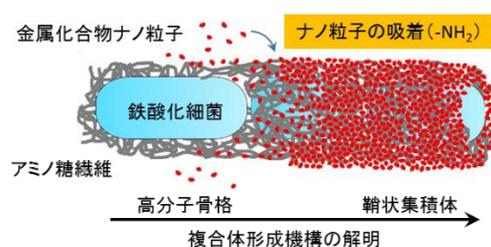


図1 生成メカニズム

(2) 鉄酸化細菌による水酸化鉄ナノ粒子の集積には多糖中のアミノ基が重要な役割を果たすことから、類似の官能基があれば同様の反応に利用できるのではないかと推測した。このアイデアを検証するために、大量に流通しているアミノ基を含む天然多糖類に独自の調製を加え、テンプレートとして用い水溶液からの鉄の集積を予備検討した。その結果、予想通り鉄が集積され、さらに集積体を熱処理すると確かに赤色顔料が得られることが確認できた。一般に酸化鉄顔料の色調は赤味  $a^*$  と黄色味  $b^*$  を同程度示す(図2 赤い点線)。一方、天然多糖類を用いてつくった新たな顔料は赤味  $a^*$  が黄色味  $b^*$  よりも格段に強く、従来の酸化鉄顔料には見られない特徴が認められた。

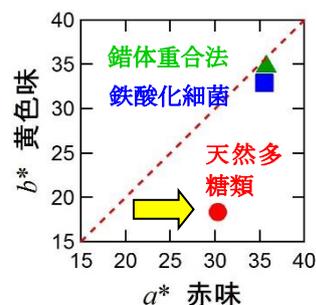


図2 顔料の色調

### 2. 研究の目的

(1) 本研究では鉄酸化細菌が水中の鉄イオンから水酸化鉄ナノ粒子集積体を形成する作用機序に学び、低分子有機物に鉄を吸着・集積させるという、量産化に適した新しいプロセスを開発することを目的とした。

(2) 得られた集積体を加熱処理により変換した酸化鉄ナノ粒子集積体の構造・組成・色調を明らかにして、顔料としてのポテンシャルを評価することを目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) 金属化合物集積テンプレートとしての性能評価と合成条件の検討

まずは鉄を対象元素に選択し、その集積性能を評価した。集積時の条件としては、鉄酸化細菌が生成する多糖やその他の天然多糖類での条件を基に複数の因子を変化させた。鉄化合物の集積体やそれから得られる酸化鉄に対して、重量分析、X線回折測定等を実施し、収率、生成相等から集積性能を評価した。また、スケールアップの可能性についても検討した。

(2) 色調を支配する合成条件の検討

合成条件によって色調をコントロールすることを目指し、溶液からの金属集積とその後の熱処理のプロセスを詳細に検討した。得られた顔料に対してX線回折測定、分光測色測定等を実施し、生成相(結晶子サイズ、格子定数)、色調(反射率スペクトル、L\*a\*b\*値)等々を評価した。

これらの相関を明らかにすることで、色調のコントロールに重要な合成パラメータを検討した。

#### 4. 研究成果

(1) 金属化合物集積テンプレートの選定に関して、モデルとなる天然多糖類での集積効率に関する検討の結果、種々の官能基を有する化合物を候補とした。初めに、これらの候補化合物の適用可能性について検討するため、種々の条件で鉄化合物の集積化を実施した。その結果、ある温度以上で一定時間加熱することで鉄化合物の集積体が得られることが明らかになった。また、有機分子の濃度が高濃度になると透明な溶液となり、集積体が得られなかったことから、錯体形成が集積体の生成に影響を及ぼすことが示唆された。合成条件を最適化し、最終的に 50 倍のスケールアップを実現した。

(2) 鉄化合物集積体を焼成することで得られる酸化鉄の色調を支配する合成条件を検討した。種々の合成条件で得られた酸化鉄に対して、X 線回折測定と分光測色計による評価を実施した。すべての試料において、焼成温度を上げると結晶性が高くなると同時に色調がくすむ傾向が確認できた。溶液中での鉄に対する添加元素の割合を上げても、得られる酸化鉄の格子定数はほとんど変化せず、色調の変化も認められなかった。また、有機分子の溶液濃度が高くなると集積体が得られなかったが、薄くすると焼成後の酸化鉄の色調がくすむことが明らかになった。最も色調が鮮やかな条件においては、赤味と黄色味がほぼ等しく、明度も含めて市販顔料と同等の色調を得た。

(3) 以上の結果より、本プロセスは発想の基となったバイオテンプレート法よりもスケールアップが容易で量産化に適しており、得られた材料の顔料としてのポテンシャルは市販顔料と同等であることを明らかにした。

#### <引用文献>

- ① H. Hashimoto *et al.*, Preparation, microstructure, and color tone of microtubule material composed of hematite/amorphous-silicate nanocomposite from iron oxide of bacterial origin, *Dyes and Pigments*, vol.95, 2012, pp.639-643
- ② T. Kunoh, *et al.*, Biosorption of metal elements by exopolymer nanofibrils excreted from *Leptothrix* cells, *Water Research*, vol.122, 2017, pp.139-147

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計1件

1. 著者名 田村勝徳, 中西真, 高田潤	4. 発行年 2021年
2. 出版社 サイエンス&テクノロジー株式会社	5. 総ページ数 320
3. 書名 意匠性を高める顔料技術 3.1.3項 鉄細菌を活かした橙色無機顔料の創出	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	押木 俊之  (OSHIKI Toshiyuki)  (80311794)	岡山大学・自然科学研究科・講師    (15301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------