

学術研究推進助成実績報告書(中間・**完了**)

平成 25 年 3 月 31 日

(公財)岡山工学振興会
代表理事 小西 忠孝 殿

(所属機関名) 岡山大学大学院 自然科学研究科
(申請者名) 高田 潤



※研究期間に応じ、報告書の中間・完了のいずれか該当のものを○で囲ってください。

研究題目	「機能性酸化鉄材料の研究開発」	
研究期間	平成 24 年 4 月 1 日～平成 25 年 3 月 31 日	
共同研究者	氏 名	所属機関 (職名)
	高田 潤	岡山大学大学院 自然科学研究科・教授
研究題目について の研究発表	発表した学協会名と期日	発表した会誌等
	<p>“Preparation, microstructure, and color tone of microtubule material composed of hematite/amorphous-silicate nonocomposite from iron oxide of bacterial origin” H.Hashimoto, H.Asaoka, T.Nakano, Y.Kusano, H.Ishihara, Y.Ikeda, M.Nakanishi, T.Fujii, T.Yokoyama, N.Horiishi, T.Nanba, J.Takada</p>	Dyes and Pigments, 95, 639-643, (2012)
研究概要	<p>微生物が地下水の湧き出る水辺で作る特異な形状や化学組成（主な構成元素比 Fe:Si:P=0.75:0.20:0.05）を持つ酸化鉄（BIOX と命名）チューブを空気中で加熱処理することによって、従来の赤色酸化鉄（ベンガラ）を凌ぐ新規なチューブ形状をした酸化鉄ベンガラの開発に成功した。これを BIOX ベンガラと命名した。この新規 BIOX ベンガラは、アモルファス・シリカが薄く被覆した直径約 40nm のナノ粒子の集合したチューブ構造体であることが明らかになった。この BIOX ベンガラは、市販の酸化鉄ベンガラの色調よりも格段に美しい赤色を示すばかりでなく、高温加熱でも色調は維持する優れた耐熱性を有することを見出した。今回の BIOX ベンガラは、人工的に作製できない革新的なベンガラである。</p>	

岡山工学会
平成 24 年度学術研究推進助成報告書
「機能性酸化鉄材料の研究開発」
—BIOX ベンガラの新規創出—

【概要】

微生物が地下水の湧き出る水辺で作る特異な形状や化学組成（主な構成元素比 Fe:Si:P=0.75:0.20:0.05）を持つ酸化鉄（BIOX と命名）チューブを空气中で加熱処理することによって、従来の赤色酸化鉄（ベンガラ）を凌ぐ新規なチューブ形状をした酸化鉄ベンガラを開発に成功した。これを BIOX ベンガラと命名した。この新規 BIOX ベンガラは、アモルファス・シリカが薄く被覆した直径約 40nm のナノ粒子の集合したチューブ構造体であることが明らかになった。この BIOX ベンガラは、市販の酸化鉄ベンガラの色調よりも格段に美しい赤色を示すばかりでなく、高温加熱でも色調は維持する優れた耐熱性を有することを見出した。今回の BIOX ベンガラは、人工的に作製できない革新的なベンガラである。

【背景・目的】

現在様々な赤色酸化鉄 α -Fe₂O₃（鉱物名 hematite）が工業的に生産され、赤色顔料や触媒などとして広く利用されている。この酸化鉄顔料は、一般にはベンガラと呼ばれている。また、最近では、直径 50nm 以下のナノ粒子を用いて、Li イオン 2 次電池の負極材として応用しようとする基礎研究も盛んとなった。これら人工合成で得られる酸化鉄は、全て粒状形状をしている。従来の酸化鉄は、ほぼ純粋な α -Fe₂O₃ であって、高温での加熱によって粒子の成長が起こり、赤色が濁る欠点がある。我々は最近、江戸期から鮮やかな赤色顔料である「備中吹屋ベンガラ」の再現に成功し、注目されている。すなわち、微量の Al が置換した新規のベンガラを開発し、現在工業的に生産されている。この Al 置換ベンガラは比較的高温でも安定である。しかし、これを越える美しい赤色の耐熱性を有する画期的なベンガラ材料は未だ開発されていない。

そこで我々は、微生物が常温、中性 pH の水中で作る微生物由来のチューブ状酸化鉄 BIOX に着目した。予備的な研究で、この BIOX は空气中加熱処理によって、加熱温度とともに色調が黄土色→褐色→赤色→濃い赤色→紫色と大幅に変化することを見出した。本研究では、この温度による色調変化を詳細に検討し、新しい高耐熱性ベンガラ材料の開発を目指した。

【実験方法】

出発原料となる天然の BIOX は、京都府城陽市水道局のパイロットタンクから採取した。この BIOX は、直径約 1.35 μ m の中空チューブ形状をしており、1 次粒子が約 3nm

の非結晶性の水酸化鉄である。主構成元素比は概ね $\text{Fe}:\text{Si}:\text{P}=0.75:0.20:0.05$ であって、Si を大量に含有しているのが特徴である。

この BIOX を空气中で $500\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱した。その後、XRD で構成相の同定を、SEM や TEM によってマクロな形状およびナノ構造の観察・分析を行った。さらに、色測定実験によって色調の数値化を行い、市販の人工合成ベンガラと比較検討した。さらに、 800°C 加熱材については、 900°C で再加熱を行って、色調変化を検討した。

【成果】

天然 BIOX チューブを $500^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で空气中加熱すると、 $500, 600, 700, 800, 900, 1000^\circ\text{C}$ の順に濃い褐色→褐色→オレンジ色→赤色→濃い赤色→紫色に変化する。XRD パターンから、 500°C では結晶相の明確な回折ピークは認められないが、 600°C でブロードな hematite 相のピークが出現し、 $700\sim 800^\circ\text{C}$ でほぼ hematite 単相となる。 900°C では、hematite 以外に微量な Fe_3PO_4 が生成する。 1000°C では、hematite、 Fe_3PO_4 および SiO_2 (クリストバライト) が共存する。これらはすべてチューブ状の形状を維持していることが判った。

最も鮮やかか赤色を示した 800°C 加熱材の色調は、従来市販ベンガラの内できれいな赤酸化鉄の MC-55 (森下製) や 120F (戸田工業製) よりも黄色みが強く格段に美しいことが判った。また、TEM 観察・分析により、 800°C 加熱材の hematite 粒子は直径約 40nm のナノ粒子であって、且つアモルファス・シリカの薄い層によって覆れていることを見出した。すなわち BIOX ベンガラは、アモルファス・シリカ被覆 hematite 粒子で構成される直径約 $1\mu\text{m}$ のチューブ構造体である。BIOX ベンガラの美しい赤色は、hematite ナノ粒子、シリカ被覆、チューブ構造の因子に起因していると考えられる。このようなナノ階層構造は、人工的には作ることが出来ないことが大きな特徴である。

更に、各種ベンガラの 900°C の高温での色調変化を検討した。市販のベンガラはこの再加熱によって赤色の色調濁ることが判った。他方、 800°C 加熱材の BIOX ベンガラは、再加熱によっても赤色の色調は殆ど変化せず、鮮やかな赤色を維持することが判った。すなわち、BIOX ベンガラは優れた耐熱性を有していることが明らかとなった。

今後、この様に、今回の研究で、従来のベンガラ材料とは出発原料やナノ構造が全く異なる、高温でも安定な画期的な赤色ベンガラの開発に成功した。加えて、この BIOX ベンガラは人工合成が不可能なナノ階層構造を有している。更なる研究によって、予想を超えた機能の発見の可能性が期待される。

