

課題番号:1CN-2201

中間評価に係る研究成果概要資料

# 研究課題名: バイオミネラルリゼーションを模した 海水からの炭酸カルシウム合成による 大気中の二酸化炭素固定技術の研究開発

研究代表者名: 鈴木道生(東京大学大学院農学生命科学研究科)

体系的番号 : JPMEERF20221C01  
重点課題 : 主④、副⑦  
行政ニーズ :  
研究実施期間 : 2022年度～2024年度

## 研究体制

### サブテーマ1

鈴木道生(東京大学)

安元剛(北里大学)

### サブテーマ2

安元剛(北里大学)

森安賢司(日本海水)

### サブテーマ3

森安賢司(日本海水)

松本寛人(出光興産)

細谷憲明(出光興産)



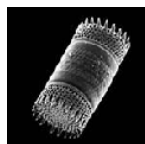
# 1. 研究背景、研究開発目的及び研究目標

**「研究背景」** COP21 合意（パリ協定）で設定された気候変動に関する長期目標（気温上昇を2°C以内に抑える。その後、1.5°C以内）を達成するために、発生抑制に加えて、様々なCO<sub>2</sub>再利用・貯蔵（Carbon Capture Usage and Storage: CCUS）の技術開発が進んでいる。しかし、CO<sub>2</sub>は非常に安定な化合物ゆえにCO<sub>2</sub>を有機物に変換するには大きなエネルギーが必要となる。一方、第2族元素を利用してCO<sub>2</sub>を炭酸塩へと変換する反応は鉱物化（Mineralization）と呼ばれ、外部からのエネルギーが不要な反応プロセスである。しかし、鉱物化法は研究開発が始まったばかりで、コストやCO<sub>2</sub>収支の問題があるために実用化には程遠いのが現状である。他方、地球上に存在する全炭素の8割は有孔虫や円石藻といったバイオミネラリゼーション（生物鉱物化）を行う海洋生物の死骸が堆積した石灰岩などの炭酸塩堆積物であり、その長期的なCO<sub>2</sub>固定ポテンシャルは類を見ない。海洋生物のバイオミネラリゼーションは地球史で、全炭素の8割という膨大な量のCO<sub>2</sub>鉱物化を実現しているが、生物のバイオミネラリゼーションに着目したCO<sub>2</sub>鉱物化研究は皆無であった。

## 石灰岩の山



セメントに使用されている石灰石の多くは、生物が作り出した石灰質の殻が、海底に堆積してできたものである。



珪藻



磁性細菌



サンゴ



ウニ



魚類の耳石



魚類の鱗



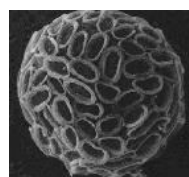
真珠貝



牡蠣



骨、歯



円石藻

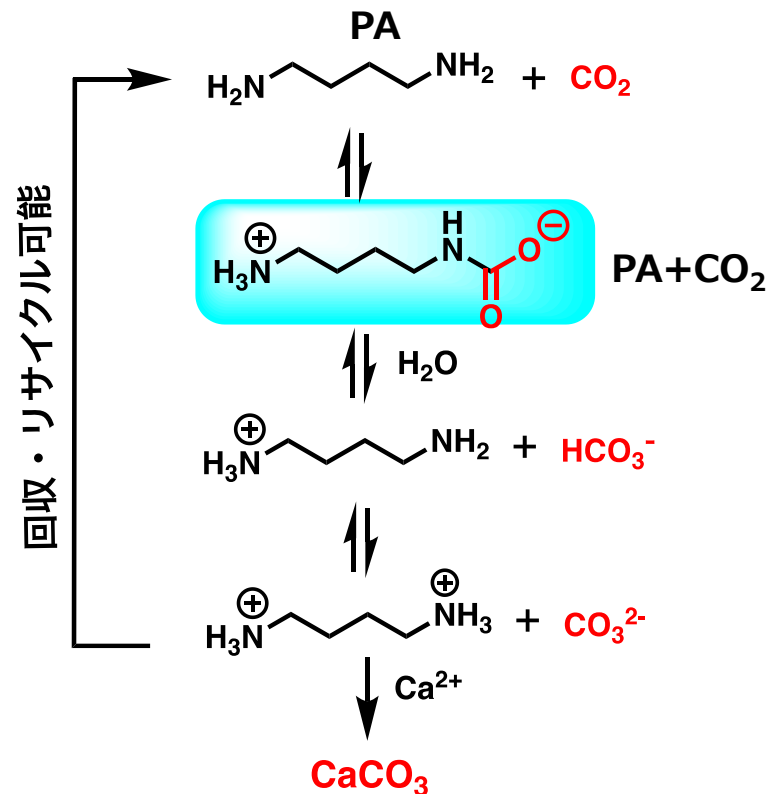


甲殻類

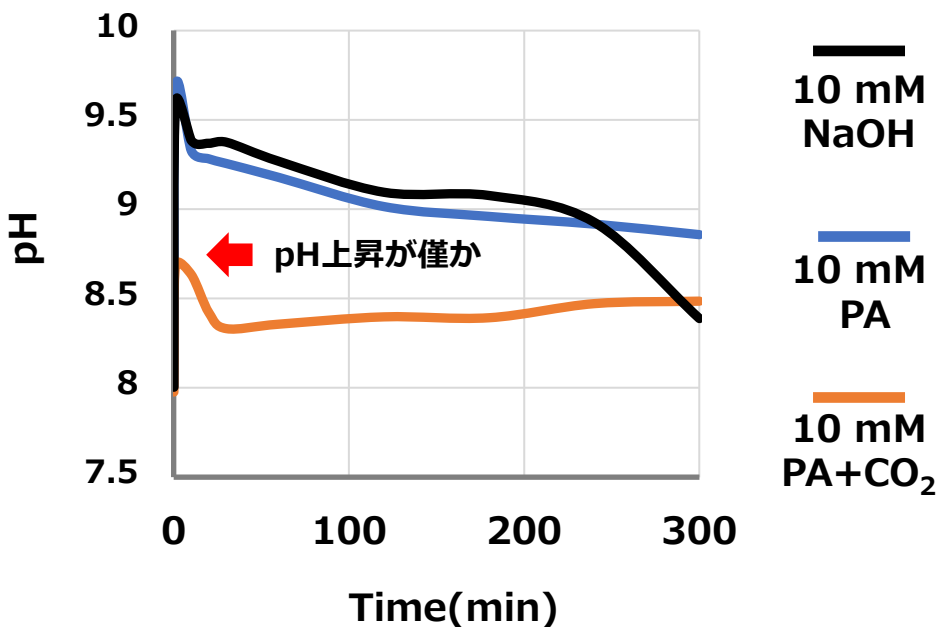
# 1. 研究背景、研究開発目的及び研究目標

「研究開発目的」 バイオミネラリゼーション反応において、ポリアミンによるpH上昇が石灰化前に起こること、特殊なバイオミネラルタンパク質が石灰化を阻害するMg<sup>2+</sup>存在下でも海水中でCa<sup>2+</sup>とCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を効率的に結合させ、炭酸カルシウムの沈着に速度論的に有利な状況を作り出していることを、これまで本研究グループで示してきた。このような成果を元に、社会実装に向けた基礎から応用に関するデータを積み重ね、環境への影響評価、プラントでのプロセス設計の構築を行い、大気中のCO<sub>2</sub>をCaCO<sub>3</sub>として固定化する技術の開発、実用化を行うことを目的としている。

## ポリアミン (PA) のCO<sub>2</sub>取り込み機構

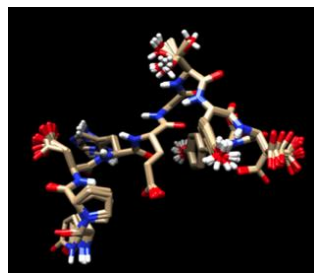


海水にPA+CO<sub>2</sub>を添加してもpHは8.7程度までしか上昇せず、Mg(OH)<sub>2</sub>を析出させず、トンスケールのCaCO<sub>3</sub>が製造可能となった

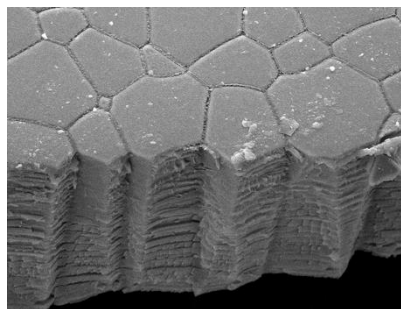


# 1. 研究背景、研究開発目的及び研究目標

## バイオミネラリゼーション を模倣



PA+CO<sub>2</sub>  
↓  
バイオミネラル  
有機分子

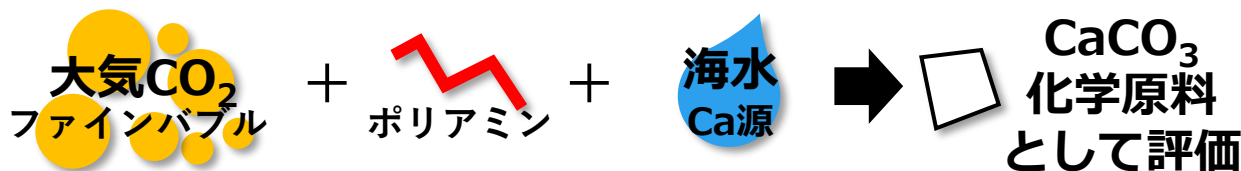


高度に制御された  
CaCO<sub>3</sub>の合成

### 「全体目標」

バイオミネラリゼーション反応を模倣して大気中のCO<sub>2</sub>をファインバブルにより海水に効率的に吸収させ、CaCO<sub>3</sub>に固定化する技術の実用化を目指す。

- ① ラボスケールでの炭酸カルシウムの合成制御技術の開発、回収方法の決定
- ② ラボスケールでの海水条件、ポリアミン種類や濃度の決定、CO<sub>2</sub>の供給方法の検討
- ③ 実用化に向けた連続式プロセス開発研究



### ■ サブテーマ1 (東大・北里大)

大気CO<sub>2</sub>と海水から合成したCaCO<sub>3</sub>の形態制御および回収法の検討

### ■ サブテーマ2 (北里大・日本海水)

大気CO<sub>2</sub>をファインバブルとして海水に混合する際のポリアミン添加の条件の検討

### ■ サブテーマ3 (出光興産・日本海水)

大気CO<sub>2</sub>と海水からCaCO<sub>3</sub>を合成する事業の実用化に向けた連続式プロセス開発研究

# 2.研究目標の進捗状況

## (1) 進捗状況に対する自己評価 (サブテーマ1)

サブテーマ1	大気CO <sub>2</sub> と海水から合成したCaCO <sub>3</sub> の形態制御および回収法の検討	成果達成状況
実施機関	東京大学、北里大学	
目標	<p>1.1 : バイオミネラル由来の材料を添加し、ファインバブル中でも回収の容易な10 mm以上の沈降し易いCaCO<sub>3</sub>を合成する。</p> <p>1.2 : 海水にバイオミネラルイゼーションを模した高分子を添加し、コアシェル粒子とすることで溶解性の低い安定なCaCO<sub>3</sub>を合成する。</p> <p>1.3 : CaCO<sub>3</sub>を低コストで大量に回収する最適な方法を検討し、回収率95%以上を目指す。</p>	1.1沈降しやすいCaCO <sub>3</sub> については合成法の開発を進めており、特許も出願している。1.2と1.3について、現在も研究を進めている。
令和4年度	<p>1.1 : 合成したCaCO<sub>3</sub>の性状解析方法を確立する。分散性は濁度を用いた吸光度法により評価を行う、形状については走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察を行い、多形についてはX線回折 (XRD) を用いて解析する。</p> <p>1.2合成したCaCO<sub>3</sub>粒子の溶解度を測定する系をICP-MSを用いて確立する。</p>	1.1については系の確立を達成した。1.2についても系の確立を達成した。
令和5年度	<p>1.1および1.2 : 初年度に続き最適な材料の探索を行うと同時に、供給するファインバブル径の検討 (マイクロバブル、ウルトラファインバブル)、ファインバブルの密度の検討 (1,000万~1億/cc)、添加する材料の密度や粒径、高分子ポリマーの濃度、重合度、添加のタイミング、温度などの検討を行うことで、沈降し易いCaCO<sub>3</sub>や、溶解性の低いコアシェル粒子CaCO<sub>3</sub>の合成を目指す。</p> <p>1.3 : 合成したCaCO<sub>3</sub>の沈降速度の見積もりを行い、12時間以内の沈降を目指す。</p>	1.1については、沈降し易い沈降しやすいCaCO <sub>3</sub> について、開発の目途がついており特許の出願 (1-1) および1本の論文が受理されている。また、添加材の探索についてバイオミネラルの有機-無機複合作用について4本の論文が受理されている。
令和6年度	<p>1.1および1.2 : 最終年度では主に連続式ベンチプラントに適用するための材料の細かい最適化を主眼に研究を進める。</p> <p>1.3 : 上澄みを取り除いたCaCO<sub>3</sub>を圧縮ろ過装置に供して、網目の分子サイズ、素材、厚さを検討し回収の効率を確認し、回収率95%以上を目指す。</p>	来年度以降に進める予定である。

計画の進捗状況：計画通り進展している

## 2.研究目標の進捗状況

### (2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し (サブテーマ1)

**「具体的な理由、根拠」** 初年度は合成した炭酸カルシウムを評価する系を立ち上げることを主目標にしており、カルシウム濃度の経時変化、炭酸カルシウムの回収量、炭酸カルシウムのサイズ、形態、多形の評価などをラボ内で定常的に行えるようにサンプル準備のための器具や実験設備、解析条件の最適化を行った。このような系を立ち上げることで、様々な条件において合成した炭酸カルシウムを迅速に評価できるようになった。沈降の速く回収の容易な炭酸カルシウムについては合成する手法の開発が進んでいる。また、様々な炭酸カルシウムを海水から合成するために天然のバイオミネラルに含まれる有機物に関する成果も進んでおり、今後の溶解度の低い炭酸カルシウムやコアシェル型の炭酸カルシウムを合成する際に活用されると期待される。

**「目標達成の見通し」** 当初の計画通りに系の立ち上げが終了し、炭酸カルシウムの合成を試験するフェーズに入っており、沈降速度の速い粒子の合成を達成し、特許も出願している。残るはコアシェル型粒子と溶解度の低い粒子の合成法をデザインすることになるが、残りの1年半で十分に目標が達成できると見込まれる。また採択時に質問された懸念事項についてもクリアするための研究を推進しており、こちらも特許の出願を行うなど、順調に成果を出している。



# 2. 研究目標の進捗状況

## (1) 進捗状況に対する自己評価 (サブテーマ2)

サブテーマ2	大気CO <sub>2</sub> をファインバブルとして海水に混合する際のポリアミン添加の条件の検討	成果達成状況
実施機関	北里大学、日本海水	
目標	<p>2.1：ファインバブル溶液中にて最適なポリアミンの種類について条件の検討を行う。ファインバブル径とファインバブルの密度の検討を行うことで、CO<sub>2</sub>供給方法の検討を行う。</p> <p>2.2：海水の種類、温度変化によりCaCO<sub>3</sub>を合成し、各条件での合成効率を明らかにする。</p> <p>2.3：ファインバブル中で利用したポリアミンの回収方法の検討を行い、回収率95%以上を目指す。</p>	<p>2.1についてポリアミンへのファインバブルの供給を検討し、バブルの飽和という現象を見出した。2.2についてもファインバブルによりナノ粒子を形成できることを見出した。2.3については検討中である。</p>
令和4年度	<p>2.1：CO<sub>2</sub>測定装置を用いたアミン溶液のCO<sub>2</sub>吸収効率の測定システムの構築によるCO<sub>2</sub>吸収能の測定方法を確立する。また、ファインバブル製造装置を用いてバブル径および密度を調整し、空気中のCO<sub>2</sub>の吸収能を比較する方法を確立する。</p> <p>2.2：ファインバブルにより空気中のCO<sub>2</sub>を供給した際の、海水の種類、温度変化によりCaCO<sub>3</sub>を合成し、pH変化、上清のCa<sup>2+</sup>濃度の変化、合成したCaCO<sub>3</sub>の重量を測定することで、各条件での合成効率を検証する方法を確立する。</p>	<p>2.1についてファインバブル生成と脱気という手法でCO<sub>2</sub>をより吹き込めることを明らかにした。2.2ではファインバブルの負に帯電した性質によりMgを多く含有するナノ粒子を形成できることを示した。</p>
令和5年度	<p>2.1：確立した手法を用いて各種低分子および高分子のポリアミンのCO<sub>2</sub>吸収能を測定する。</p> <p>2.2：確立した手法を用いて、海水の種類、温度変化により各種ポリアミンでCaCO<sub>3</sub>を合成し最適条件を検証する。</p> <p>2.3：透析膜による濾過を用いてファインバブル中で利用したポリアミンを回収する方法について検討を行う。回収率95%以上を目指す。</p>	<p>2.1についてCO<sub>2</sub>吸収能を測定できる系を確立している。</p> <p>2.2および2.3について研究を進めている。</p>
令和6年度	<p>2.1：前年度までに不十分であったデータを続けて測定、解析を行う。最適化した条件をスケールアップが可能なのか、ラボスケールから500L程度の中規模タンクでの試験を試みる。</p>	<p>来年度以降に進める予定である。</p>

計画の進捗状況：計画以上の進展がある

## 2.研究目標の進捗状況

### (2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し（サブテーマ2）

「具体的な理由、根拠」 アミンにCO<sub>2</sub>を吹き込む実験は順調に進展しており、効率的にCO<sub>2</sub>を吹き込める条件を決定する見込みが立っている。

効率よくCO<sub>2</sub>を吹き込む方法を新たに開発した。

「目標達成の見通し」 CO<sub>2</sub>の吹き込みについて、当初の計画通りに進んでいる点と、ファインバブルに関しては当初に予想されなかった効果があることが多数判明した。これらの成果については特許出願を行っている。新たな特性を解明する研究を残りの期間で進めることで、当初の目標以上の成果が出ることが期待される。



# 2. 研究目標の進捗状況

## (1) 進捗状況に対する自己評価 (サブテーマ3)

サブテーマ3	大気CO <sub>2</sub> と海水からCaCO <sub>3</sub> を合成する事業の実用化に向けた連続式プロセス開発研究	成果達成状況
実施機関	日本海水、出光興産	
目標	<p>3.1：ファインバブルを用いて大気中CO<sub>2</sub>をCaCO<sub>3</sub>とする手法の実用化に向けた連続式ベンチプラント(100 ton/h-海水、44 kg/h-CO<sub>2</sub>)の設計を行う。CO<sub>2</sub>吸収塔の高さを1/5から1/10にすることを旨とする。シックナータンクは直径5 m、高さ4 m程度に、透析膜の面積を100 m<sup>2</sup>程度とすることを旨とする。</p> <p>3.2：ファインバブルを用いて大気中CO<sub>2</sub>をCaCO<sub>3</sub>とする手法の実プロセスによるCO<sub>2</sub>固定(炭酸塩製造)のコスト試算を行い、CO<sub>2</sub>固定化コスト1,000円/t<sub>CO<sub>2</sub></sub>オーダーを目指す。</p>	<p>3.1ファインバブルからのCO<sub>2</sub>吸収速度の計測を進めているため、今後吸収塔の高さの検討に入る予定である。</p> <p>3.2コストに関しては最終年度に算出する予定である。</p>
令和4年度	<p>3.1：CO<sub>2</sub>吸収塔を設計する為に、ファインバブルを用いた海水へのCO<sub>2</sub>吸収速度データの採取を行う。速度データを基に、100 t/h-海水(44 kg/h-CO<sub>2</sub>)で吸収できるCO<sub>2</sub>吸収量を設定し、設定したCO<sub>2</sub>吸収を行うのに必要なCO<sub>2</sub>吸収塔の高さを決定する。基礎実験の無い現在の試算ではCO<sub>2</sub>吸収塔の高さ(5 m直径)は280 m程度となっている。本計画で行う基礎実験の検討により、高さを1/5から1/10にするための課題抽出を行う。</p>	<p>3.1ファインバブルによるCO<sub>2</sub>吸収は脱気を用いることにより向上することが分かった。そのためCO<sub>2</sub>吸収塔を建てることなく、多段プロセスにより問題点を解決する手法を考案した。そのプロセスについて特許を取得している(特許3-1)。</p>
令和5年度	<p>3.1：サブテーマ1より得られたCaCO<sub>3</sub>沈降速度のデータを元に、100 t/h-海水中に含まれるCaをCaCO<sub>3</sub>として析出・沈降できるシックナーの高さ及び容積を決定し、直径5 m、高さ4 m程度以内とすることを旨とする。サブテーマ2より得られた膜透過速度の実験データを基に、100 t/h-海水(44 kg/h-CO<sub>2</sub>)での透析装置に必要な膜面積を決定し、100 m<sup>2</sup>以内を旨とする。ベンチプラント(100 t/h-海水、44 kg/h-CO<sub>2</sub>)の建設に向けて、各工程に必要な機器の選定を行う。</p>	<p>3.1について、今年度の実験結果を用いてタンクの容積などの決定を行う予定である。シックナーの容量と粒径の相関について計算が進んでおり、おおよそ10~20 um程度の粒子を生成できれば直径5mを達成できる見込みがついている。</p>
令和6年度	<p>3.1：連続式ベンチプラントの設計の精緻化を行い、特にCO<sub>2</sub>吸収塔の高さを従来の推定値より1/5から1/10にすることを旨とする。</p> <p>3.2：ベンチプラント(100 t/h-海水、44 kg/h-CO<sub>2</sub>)の建設費の試算を行うと共に、CO<sub>2</sub>固定コスト(炭酸塩製造コスト)とCO<sub>2</sub>クレジットの試算を行う。最終的には他事業での生産設備コストを除いた実質CO<sub>2</sub>固定化コスト1,000円/t<sub>CO<sub>2</sub></sub>オーダーを目指す。</p>	<p>来年度以降に進める予定である。</p>

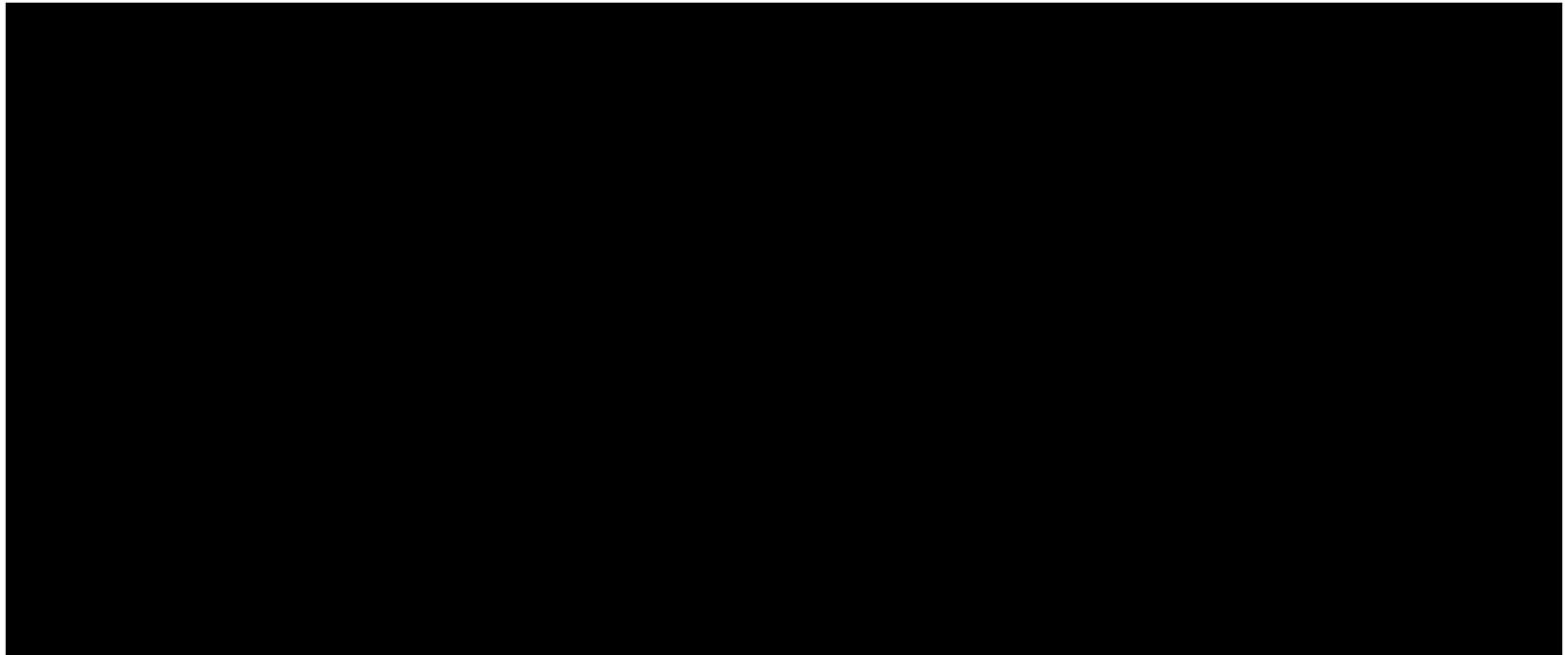
計画の進捗状況：計画通り進展している

## 2.研究目標の進捗状況

### (2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し（サブテーマ2）

「具体的な理由、根拠」 サブテーマ1 および2の成果を元に連続式ベンチプラントの設計を進めている。

この際に飽和にかかる時間が小スケールと大スケールとで異なるため、その誤差を見積もる必要がある。



「目標達成の見通し」 現時点の結果からのプロセスフローを示すことができたため、目標が達成されていると言える。さらに今後の実験を進めることで、より効率の高いプロセスフローの開発を進め、計画以上の進展を達成できる可能性も考えられる。

# 3.研究成果のアウトカム（環境政策等への貢献）

## 「行政等が活用することが見込まれる成果」

本技術が確立すれば、

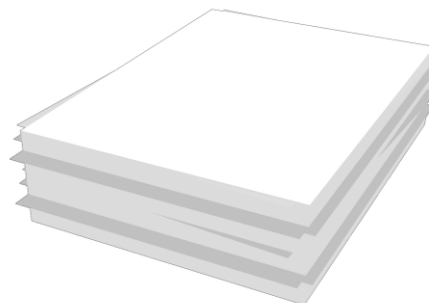
合成したCaCO<sub>3</sub>は、セメントやコンクリートなどの建築材料に利用されるだけでなく、農業においては土壌改良剤、可塑剤やフィラーなどにも用いられ、有害性もないため医薬品や食品にも用いられることが期待される。これらの産業におけるCaCO<sub>3</sub>の活用促進が進むと同時にCO<sub>2</sub>固定が可能となる。

## 「行政等が既に活用した成果」

本研究により合成したCaCO<sub>3</sub>の用途開発を進めているが、その成果については今後に検証を行う。



セメント骨材



CaCO<sub>3</sub>製品

# 4. 研究成果の発表状況

## 「誌上発表（査読有り）」 5件

1. Keisuke Shimizu, Takeshi Takeuchi, Lumi Negishi, Hitoshi Kurumizaka, Isao Kuriyama, Kazuyoshi Endo, **Michio Suzuki\***. Evolution of epidermal growth factor (EGF)-like and zona pellucida domains containing shell matrix proteins in mollusks. *Molecular Biology and Evolution*, 39, msac148, (2022). IF: 8.8
2. Keisuke Shimizu, Lumi Negishi, Takumi Ito, Shogo Touma, Toshie Matsumoto, Masahiko Awaji, Hitoshi Kurumizaka, Kazutoshi Yoshitake, Shigeharu Kinoshita, Shuichi Asakawa, **Michio Suzuki\***. Evolution of nacre- and prisms-related shell matrix proteins in the pen shell, *Atrina pectinata*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part D: Genomics and Proteomics*, 44, 101025 (2022). IF: 3.3
3. Yuto Namikawa, **Kenji Moriyasu, Ko Yasumoto, Satoshi Katsumata, Michio Suzuki\***. Carbonic anhydrase activity identified in the powdered nacreous layer of *Pinctada fucata*. *Process Biochemistry* 128, 22-29 (2023). IF: 4.9
4. Lingxiao Zhu, Keisuke Shimizu, Hiroyuki Kintsu, Lumi Negishi, Zehua Zheng, Hitoshi Kurumizaka, Shohei Sakuda, Isao Kuriyama, Takashi Atsumi, Kaoru Maeyama, Kiyohito Nagai, Michiyo Kawabata, Hisanori Kohtsuka, Toru Miura, Yoshitaka Oka, Shinsuke Ifuku, Koji Nagata, **Michio Suzuki\***. Structural and functional analyses of chitinolytic enzymes in the nacreous layer of *Pinctada fucata*. *Biochemical Engineering Journal*, 191, 108780 (2023). IF: 4.4
5. Kei Futagawa, Taichi Morioka, Kazuo Furihata, Hiroyuki Watanabe, Yutaka Ito, Teppei Ikeya, Akiko Hokura, Koji Nagata, **Michio Suzuki\***. Structural and Functional Analyses of Acidic and Based Amino Acids Repeat Sequence (DDRK) in Pif 80 from *Pinctada fucata* on Aragonite Crystal Surface using NMR. *Crystal Growth & Design*, 23, 7, 5264–5278 (2023). IF: 4.0

## 「その他の誌上発表（査読無し）」 6件

## 「口頭発表」 19件（国際学会招待講演3件、国内学会招待講演13件）

## 「国民との科学・技術対話」 10件

## 「受賞」 5件

## 「ポスター発表」 6件

## 「知的財産権」 5件

No.	特許等の名称	出願番号	出願人	発明者
		(出願日)		
1	複合体の製造方法及び複合体	2022-148202	国立大学法人東京大学、学校法人北里研究所、出光興産株式会社、株式会社日本海水	鈴木道生、浪川勇人、安元剛、渡部終五、森安賢司、勝又聡、前山薫
		2022.9.16		
2	二酸化炭素の固定化方法及び固定化システム並びに炭酸塩の製造方法	2023-004107	学校法人北里研究所、出光興産株式会社、株式会社日本海水、国立大学法人東京大学	安元剛、広瀬奈美、勝又聡、植田直幸、森安賢司、鈴木道生、
		2023.1.13		
3	二酸化炭素の固定化方法及び固定化システム並びに炭酸塩の製造方法	PCT/JP2023-001590	学校法人北里研究所、出光興産株式会社、株式会社日本海水、国立大学法人東京大学	安元剛、広瀬奈美、勝又聡、植田直幸、森安賢司、鈴木道生、
		2023.1.27		
4	カルシウムイオン溶出方法、二酸化炭素の固定化方法、及び炭酸カルシウムの製造方法	2023-011392	国立大学法人東京大学、出光興産株式会社、学校法人北里大学、株式会社日本海水	鈴木道生、リイテイ、勝又聡、植田直幸、安元剛、森安賢司、吉馴太一、
		2023.1.27		
5	二酸化炭素の固定化方法及び固定化システム並びに炭酸カルシウムの製造方法	2023-037836	国立大学法人東京大学、出光興産株式会社、株式会社日本海水、学校法人北里研究所	鈴木道生、勝又聡、植田直幸、森安賢司、吉馴太一、安元剛、大野良和
		2023.3.10		



# 5.研究の効率性

本研究では海水から炭酸カルシウムを合成することで、大気中の $\text{CO}_2$ をカルシウムに固定化することを目的としている。この研究を行う際には検討すべき項目が多くあるため、それらの因子を分解し効率的に分業することが必要である。サブテーマ1では炭酸カルシウムの合成、サブテーマ2では $\text{CO}_2$ の吸収と効率的に作業を分担して行った。サブテーマ1では、合成した $\text{CaCO}_3$ の評価を行う系の確立を行い、様々な手法で合成した $\text{CaCO}_3$ を評価する基準の作成を行った。

