

# 成果名 バイオ由来新規機能性材料の開発 -焼成PBIの活用によって電気自動車の急速充電が実現可能に-

## 1. 研究の背景と開発目標

### 【研究の背景と必要性】

稲わらなどの農業残渣からバイオ合成される芳香族モノマーを重合して得られるポリベンズイミダゾール (PBI) の市場開拓のため、新規機能性材料としての利活用を種々検討しました。その成果の1つとして、PBIを焼成することにより従来にない高濃度窒素を含む炭素素材ができることを見出し、これがリチウムイオン電池の負極剤として性能向上に役立つことを示しました。

### 【技術開発目標】

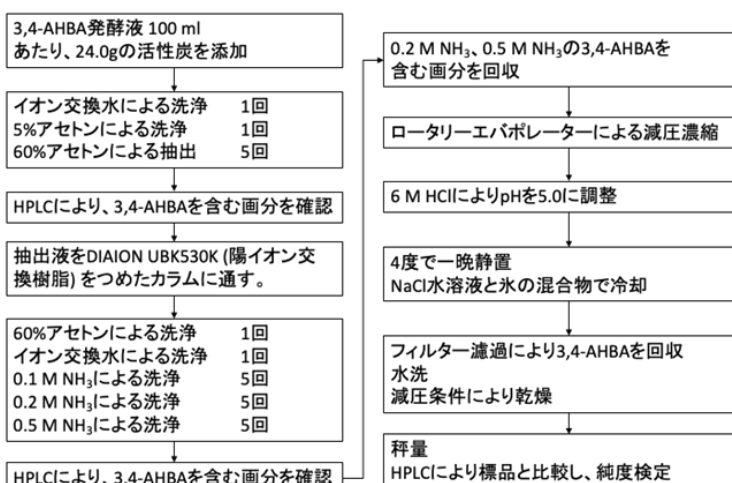
当該芳香族モノマーの微生物大量生産系の構築と精製プロセスの開発を行います。また焼成PBIを活用したリチウムイオン電池が高性能であることを検証し、バイオPBIから製造した電池部材を用いても、高性能のリチウムイオン電池ができることを実証します。

## 2. 達成した成果の概要

- ①稲わらなどの農業残渣由来の糖液を炭素源として遺伝子組換え微生物を培養することで、モノマー前駆体を大量に発酵生産することに成功しました。また、工業生産に適用可能なモノマー前駆体の精製プロセスを開発しました。
- ②モノマー前駆体を化学変換して得られる芳香族モノマーの重合・焼成により得られる高濃度窒素を含む新規炭素素材 (焼成PBI) をリチウムイオン電池の負極活物質として利用したところ、非常に優れた急速充放電特性を示しました。また、充放電を繰り返しても、電池の性能が落ちないことも明らかにしました。
- ③微生物生産したモノマー前駆体を出発原料として、電池材料として利用可能な焼成PBIのスケールアップ合成を達成し、新規機能性材料の農業残渣からの一貫生産を実証しました。

### 【具体的成果】

- ・ポリベンズイミダゾール (PBI) のモノマー (3,4-ジアミノ安息香酸) の合成前駆体である3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸 (3,4-AHBA) を、遺伝子組換えコリネ型細菌を用いて、20グラム/リットルで発酵生産することに成功しました。
- ・培養液から3,4-AHBAの精製プロセスを開発しました (下図)。これは工業生産に適用可能なシンプルなプロセスである点で重要です。



### モノマー前駆体 (3,4-AHBA) の培養液からの精製プロセス

試薬グルコースを用いた培養液 (合計4690 ml) から12回の操作により、平均純度81%、平均収率55%、合計28 gの3,4-AHBAを取得。

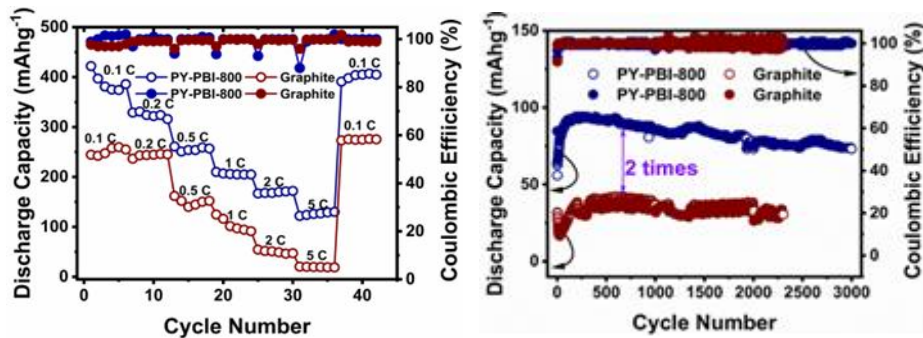
糖液を用いた培養液からは合計71 gの3,4-AHBAを取得。



3,4-AHBAの微生物生産の基本処方を実証

## 【具体的成果】（つづき）

- ・焼成PBIのリチウムイオン電池の負極活物質としての利用を検討し、5C条件（充電時間9分）での急速充放電が可能であり、急速充放電における放電容量が既存のグラファイトを活物質として用いるよりもはるかに大きいことを見出しました（下図）。
- ・1500サイクルで90%の容量維持率を達成することに成功しました。
- ・短時間での充電が可能になることから、電気自動車の電源用のリチウムイオン電池への応用が期待されます。



焼成PBIを負極活物質としたアノード型ハーフセルの充放電レート特性（左）と10Cにおける長期サイクル充放電挙動（右）

※比較のためグラファイトの測定値も示した（茶色）。

### 3. 社会実装の展望と波及効果

#### 【想定されるユーザー（成果の受け渡し先）と活用方向】

急速充電が求められるリチウムイオン電池、例えば電気自動車に搭載される電源電池としての活用が期待されます。自動車メーカー、電池メーカー等が成果の受け渡し先になると考えられます。

#### 【社会実装の実績】

関連企業数社が興味を示しており、社会実装に向けた橋渡し研究を行っています。

#### 【今後の発展可能性と期待される波及効果】

- ・前駆体である高分子材料においては様々な構造の改変が可能であるほか、焼成条件の相違においても様々な異なる高濃度窒素ドーパードカーボンの化合物が得られ、さらなる高性能化につながると期待できます。
- ・上記のハーフセルのみならず、フルセルでも高性能が実証できています。今後はさらに性能テストや安全性テストなどを重ねるとともに、PBI類縁ポリマーからの焼成物の利用などを含めて、さらなる電池性能の向上につながる材料開発や利用技術の開発に取り組みます。
- ・電池への新技術の適用は各種ハードルが存在しますが、グラファイトの置き換えという比較的シンプルなものであるため、軌道にのれば広く社会実装につながるものと期待しています。
- ・また、急速充放電に適した電極材料として、リチウムイオン2次電池のみならず広範な蓄電デバイスへの応用展開が期待されます。

研究課題名：革新的バイオ素材・高機能品等の機能設計技術及び生産技術開発

実施機関：北陸先端科学技術大学院大学、東京大学、地球環境産業技術研究機構

問い合わせ先：（電話番号）0761-51-1600（研究室）北陸先端科学技術大学院大学  
先端科学技術研究科 松見研究室

# サーキュラーエコノミーに向けたバイオ有用多価フェノールを用いた省エネ対応電池の開発

## 1. 研究の背景と開発目標

### 【研究の背景と必要性】

サーキュラーエコノミーの実現に向けて、現在石油化学原料から作られている機能化学品をバイオマス为原料として生産する技術の開発が求められています。特にこれまで応用されてこなかったリチウムイオン電池（LIB）の材料をバイオマス为原料として生産することに期待が寄せられています。この技術により、バイオマス由来の材料の利用拡大が期待されます。

### 【技術開発目標】

微生物の発酵能力を利用してバイオマスを多価フェノール材料（PPM）に生物変換する技術を構築します。このバイオPPMを用いて、これまでの性能を凌ぐ新たなLIB用の材料を開発します。PPMを生産する微生物の創成、LIB材料の合成と電池性能の解明がこのためのブレイクスルーとなります。

## 2. 達成した成果の概要

- ① 遺伝子組換え技術を用いて微生物の代謝改変を行い、バイオPPMを生産する新たな微生物を創出しました。更に、様々な発現遺伝子の検討と培養方法の最適化によってバイオPPMの生産効率を改善しました。これによって、バイオマスを原料としてバイオPPMの一つであるカフェ酸（バイオ・カフェ酸）を効率的に作ることに成功しました。
- ② バイオ・カフェ酸をホウ素と複合化させることによって、リチウムボレート系高分子を合成する手法を確立しました。これをグラファイト負極用バインダーとして用いることで、長期・繰り返し充放電に対して耐久性が高い新たなLIB材料となることを見出しました。
- ③ 本研究によって得られたグラファイト負極用バインダーは、低コストなLIB材料（水系バインダー）として有効であることがわかりました。また、LIB電池セルの急速充放電が可能となることを発見しました。

### 【具体的成果】

① チロシンをクマル酸へ変換するための脱アンモニア酵素（TAL/PAL）およびクマル酸からカフェ酸への変換のための水酸化酵素をコードする遺伝子を検討しました。生産に最適な遺伝子の組み合わせをチロシン生産性の大腸菌に導入することで、バイオマスであるC6糖（グルコース）を原料としてカフェ酸を生産する微生物生産系を構築しました(図1)。さらに、酵素の発現誘導条件、通気条件、使用培地等を最適化し、ジャーファーマンターを用いてグルコース原料からLIB材料として利用可能な量のカフェ酸を発酵生産することに成功しました。

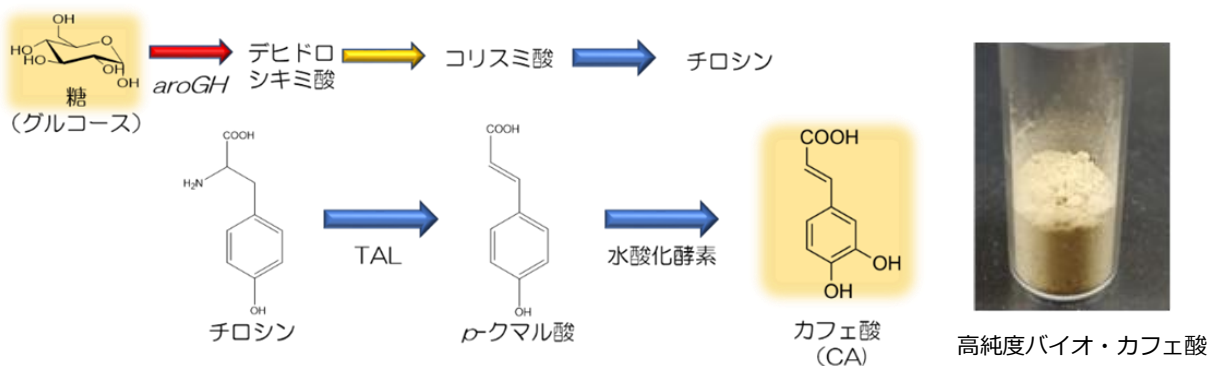


図1. バイオ・カフェ酸の微生物生産

得られた生産性は、バイオマス糖を原料としたカフェ酸生産として、世界最高クラスである。

## 【具体的成果】（つづき）

② バイオ・カフェ酸を用いて、リチウム・ボレート構造を持つポリマーの水系スラリーを作製し、LIBのグラファイト負極のバインダーとして適用しました。Li/エチレンカーボネート・ジエチレンカーボネート・LiPF<sub>6</sub>/負極の構成でアノード型ハーフセルを構築し、充放電特性について検討したところ、急速充放電条件においても非常に優れた特性を示すことを見出しました（図2）。

充電時間に関しては、急速充放電条件（5C条件）下において、約3分での充電が可能となり、PVDF系の30分と比較して大幅に急速充放電挙動が改善されました。

また電池の耐久性に関しては、急速充放電条件でも1200サイクルにわたり、放電容量が十分維持されることがわかりました。

本バインダーを使用した系では、リチウムボレート構造の高解離性によってリチウムイオンの拡散係数が向上していることを見出され、さらにリチウムイオン挿入の活性化エネルギーも低下していることを見出されました。

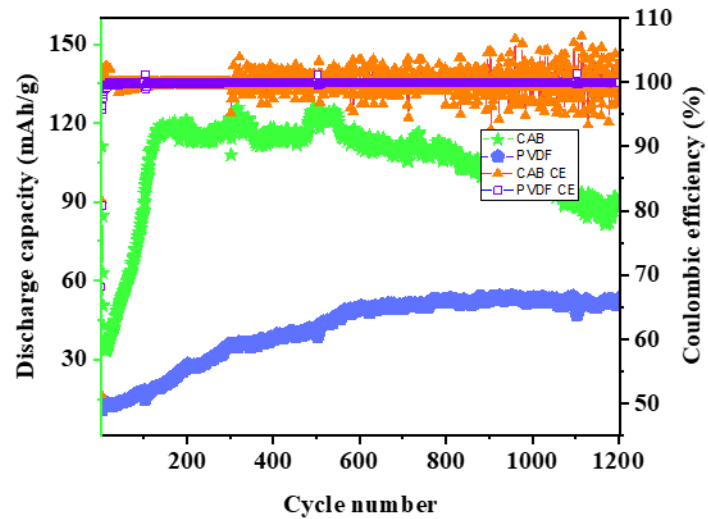


図2 バイオ・カフェ酸由来バインダー（CAB）及びPVDFを負極バインダーとしたグラファイト負極型ハーフセルの性能比較（5C）

### 3. 社会実装の展望と波及効果

#### 【想定されるユーザー（成果の受け渡し先）と活用方向】

バイオ・カフェ酸を微生物を用いて生産する技術については、バイオリファイナリーを活用したバイオものづくり関連の企業や低CO<sub>2</sub>を視野に入れた化学・材料メーカーへの導出が期待されます。新たなLIB材料については、高性能LIBの開発を行う材料・電池メーカーへの技術導出が見込まれます。

#### 【社会実装の実績】

- ・カフェ酸系バインダーの実用化については、連携企業との共同研究を通して、セルのパフォーマンスの更なる向上、合成プロセスの改良によるスケールアップ技術を構築し、社会実装への橋渡しを目指しています。
- ・バイオPPM系化合物については、本成果を基に起業した筑波大学発ベンチャーなどを活用し、バイオ・カフェ酸の類縁化合物にも開発対象を広げて社会実装を目指しています。

#### 【今後の発展可能性と期待される波及効果】

本技術によるバイオ・カフェ酸の生産性は、糖原料からのバイオ生産として世界最高クラスであり、さらなる生産性の向上と生産コスト低減のための実用化開発研究へと進めてまいります。農業廃棄物など非可食資源を用いた新規LIB材料の改良と性能の検証を通して従来の能力を凌ぐLIBが開発され、電気自動車の普及とサーキュラーエコノミーに貢献します。

研究課題名：革新的バイオ素材・高機能品等の機能設計技術及び生産技術開発

実施機関：北陸先端科学技術大学院大学、筑波大学生命環境系

問い合わせ先：（電話番号） 0761-51-1600 （研究室）北陸先端科学技術大学院大学  
先端科学技術研究科 松見研究室  
（電話番号） 029-853-4937 （研究室）筑波大学生命環境系 高谷研究室

# ポリマー機能設計技術でバイオマス由来高機能ポリマーの材料設計が可能に

## 1. 研究の背景と開発目標

### 【研究の背景と必要性】

環境にやさしいバイオマス由来の新素材を、継続的に効率よく生み出していくためには、元となるバイオマス由来のモノマーから要求性能を満たすポリマーをすばやく設計する技術が必要です。そのためには、シミュレーション - インフォマティクス - 実験を組み合わせる「ポリマー機能設計技術」とそのためのツールの開発が重要となります。

### 【技術開発目標】

耐熱性や導電性など、求める機能を備えたバイオマス由来ポリマーを設計する「バイオポリマー設計技術」を開発します。あわせて、モデリングにより生分解や海洋分解にかかる時間を評価できる、生分解性・海洋分解性プラスチックの分子設計技術を開発します。

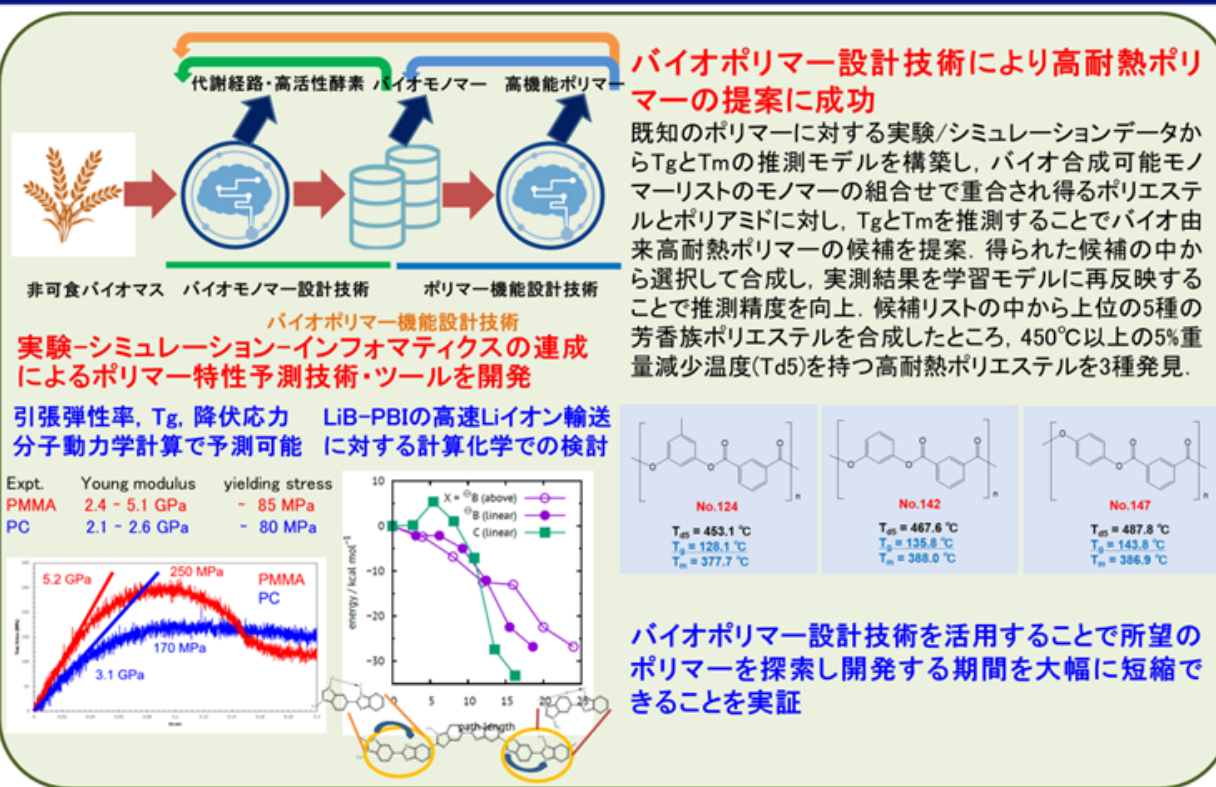
## 2. 達成した成果の概要

①ポリマー特性を予測するための「バイオポリマー機能設計技術」を構築しました。開発した技術・ツールを用いて所望の特性を有する高機能バイオポリマーが提案できることを検証するため、高耐熱ポリマーに対して実証研究を行いました。結果、5%重量減少温度が450℃以上と耐熱性の極めて高いポリエステルを提案し、実際にポリマーを合成して実証しました。

②シミュレーションとインフォマティクスを活用して環境（微生物の有無とその活性、温度、pHなど）の影響を考慮した生分解性・海洋分解性ポリマーの分解時間を予測するシミュレーション技術を開発しました。さらに、開発したモデルを用いて生分解性が期待されるポリマーが設計できることを実証し、未知の生分解性・海洋分解性ポリマー候補を提案する技術とそのためのシミュレータを完成させました。

### 【具体的成果】

## ポリマー機能設計技術



【具体的成果】（つづき）

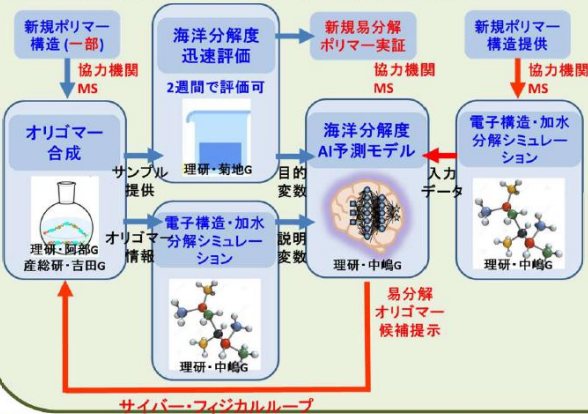
## ポリマー機能設計技術

### 海洋分解性プラスチック迅速評価・分子設計技術の開発

開発したバイオポリマー設計技術の有効性を実証し、さらに基盤技術として波及させるため、技術を発展させることで海洋分解性プラスチックの迅速評価・分子設計技術の開発を実施。海洋分解性の最終段階に着目し、オリゴマーの分解度を評価して分子設計する独自技術。

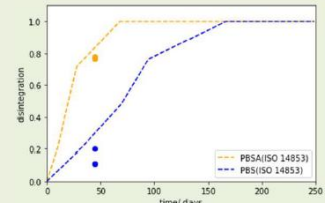
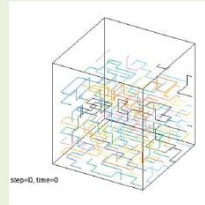
### 海洋分解性プラスチック迅速評価に成功

多数のプラスチック(40-300種類程度)に対して同時に迅速な評価(2週間程度)を実現。試料を未精製のまま評価できるので、扱えるサンプル系の拡張が可能。

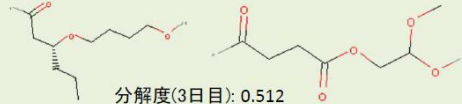


### 海洋分解性・生分解性分子設計・予測技術を確立

インフォマティクスを活用することで、微生物や温度など環境の影響を考慮して海洋分解度と分解時間を予測するシミュレーション技術を確立。



Kinetic Monte Carlo法により、ポリマーと環境条件の未知の組合せに対しても分解時間の予測を実現。また、高い生分解性が期待される新規ポリマー候補の探索を実現。



実験に頼らずとも生分解性ポリマーを予測でき、開発の大幅な簡素化が図れることを実証。

## 3. 社会実装の展望と波及効果

【想定されるユーザー（成果の受け渡し先）と活用方向、社会実装の実績】

- ・バイオポリマー機能設計技術は、理化学研究所を中心に様々な研究機関や民間企業が連携し、ポリマーの探索や評価を行うサービスとして提供を予定しています。
- ・すでにいくつかの企業において製品開発のため、サービスの利用が検討されており、今後の日本におけるバイオエコノミー拡大への貢献が期待できます。

【今後の発展可能性と期待される波及効果】

- ・バイオポリマー機能設計技術は、もみ殻や稲わらなど、農業の副産物として生じる非可食バイオマス資源として活用し、バイオ合成によって製造されるポリマーの性能を最適に設計するためのツールです。この技術が普及することで、これまで石油に依存していた多くの材料をバイオマス由来の原料に置き換えることが可能になり、環境への負荷を減らしながら資源を循環させる社会の実現に貢献します。
- ・ポリマーが実際の海洋環境でどのように分解されるかを予測するシミュレータは、海洋分解性ポリマーの開発で課題となっている分解性試験の回数を減らし、開発を加速するために役立ちます。このシミュレータを活用することで、実験にかかるコストを抑え、開発時間を短縮できるため、極めて大きな経済的効果が期待されます。

研究課題名 : 革新的バイオ素材・高機能品等の機能設計技術及び生産技術開発

実施機関 : 理化学研究所

問い合わせ先 : (電話番号) 078-940-5534 (研究室) 計算科学研究センター  
量子系分子科学研究チーム

# デジタルを用いてバイオモノマーの効率生産を実現可能に

## 1. 研究の背景と開発目標

### 【研究の背景と必要性】

「食」の資源循環を達成するためには、稲わらなどの農業残渣を分解して得られる糖を付加価値の高い化学品に変換し、有効活用する技術の確立が重要となります。微生物は昔からアルコール、アミノ酸、医薬品などの発酵生産に用いられており、多様な化学品生産が可能となります。微生物の体内で糖から代謝によりどのような化学品を生産するかを計画し、実際の生産では代謝を担う酵素をうまく活用することが必要になります。

### 【技術開発目標】

糖からバイオプラスチックの原料(バイオモノマー)の生産をデジタルを用いて効率化する技術を構築します。まず、どのようなバイオモノマーが生産可能かデジタルを用いてリストアップします。また、**バイオモノマー**の生産は微生物の体内で複数の酵素が連続的に働いて行なわれますが、必要な外来酵素を導入することで、目的のバイオモノマーを生産するルートが新規に作れます。そのような外来酵素の探索・改変をデジタルを用いて効率化します。

## 2. 達成した成果の概要

### 【具体的成果】

① 微生物による生産が可能と予測されるバイオモノマーをリストアップしました。目的のバイオモノマーを生産するルートを作るには、目的のバイオモノマーに変換できる酵素が**必要となります**。デジタルを用いて、基質(変換前の化合物)の酵素に対する反応だけでなく、基質の形を考慮することで、バイオモノマーに変換できる酵素が存在しているか予測しました。この予測を組み合わせて生産可能なバイオモノマーをリストアップしました。

② ①で予測した酵素が実際に存在するか探索するには、酵素情報を網羅的に集めた公共データベースが活用できます。膨大な数の酵素があるデータベースから目的酵素を効率よく探すために、機械学習による酵素の探索アルゴリズムを開発しました。開発したシステムを用いて目的の酵素をデータベースから見つけ、実験室で実際に酵素活性を検証したところ、目的のバイオモノマーに変換できる酵素を取得しました。

③ 酵素を改変させ、目的の活性を持つ酵素を新規に取得しました。酵素は多くのアミノ酸が鎖状に繋がる分子で、3次元構造に折り畳まれ活性を持ちます。アミノ酸の改変により酵素の構造を変化させ、目的活性の付与や活性向上等による高機能化を可能にします。アミノ酸の改変部位は、コンピューターを使った計算により酵素の動きをシミュレーションして予測できます。この手法を用いて目的酵素を取得し、改変を重ね活性を10倍向上させました。

④ 上記シミュレーションと機械学習を組み合わせて、酵素内のアミノ酸改変を効率的に行う技術を構築しました。アミノ酸は20種類あるため、例えば、改変部位が4箇所あると16万通りの酵素変異体(=20<sup>4</sup>)が存在し、全てを調べるのは不可能です。高活性酵素を取得することを目的に、まず200種程度の酵素変異体の活性を実験から取得し、そのデータを用いて機械学習を行うことで全酵素変異体の活性を予測しました。その予測結果を基に活性を検証し、高活性酵素を取得しました。

