

日本学士院賞 受賞者

磯貝

明



専攻学科学目 生物材料科学

生年 昭和二十九年一〇月

略歴 昭和五五年三月

同 六〇年三月

同 六〇年三月

同 六〇年四月

同 六〇年九月

同 六一年九月

平成 元年一二月

同 六年二月

同 八年八月

同 一五年五月

東京大学農学部林産学科卒業

東京大学大学院農学系研究科博士課程修了

農学博士

日本学術振興会奨励研究員

米国 The Institute of Paper Chemistry 化学科博士研究員

東京大学農学部助手

米国 Forest Products Laboratory, USDA 客員研究員

東京大学農学部助教

東京大学大学院農学生命科学研究科助教

東京大学大学院農学生命科学研究科教授（現在に至る）

農学博士磯貝 明氏の「植物由来の完全分散化セルロースナノファイバーに関する研究」に対する授賞審査要旨

陸上の維管束植物体を支える植物細胞壁は、均一な化学構造を有する直鎖状のセルロース分子二〇〇四〇本が規則的に束ねられた、結晶性で約3nmの超極細繊維の「セルロースマイクロファイブール」を共通の構成要素とし、それが非晶性の「ヘミセルロース」と「リグニン」中に充填され、ナノレベルの複合体を形成している。このような強固な構造を生きた分裂組織の内側に持つことで、樹木は風雨に耐え、重力に抗し、生物の攻撃を防いで長寿命を維持している。その強度を担う主成分であるセルロースマイクロファイブールは、植物細胞壁乾燥重量の約50%を占め、地球上で最大の蓄積量(約四二〇〇億トン)、最大年間生成量(約三二〇億トン)を有するバイオ系ナノファイバーである。しかし、セルロースマイクロファイブール同士は無数の水素結合によって強固に結合しているために、それらを損傷なく分離して、例えば電子顕微鏡によって可視化し、さらに分離してナノ材料として利用されることはこれまでなかった。

磯貝 明氏は各種多糖類の化学反応研究の一環として、水系・常温・常圧でニトロキシラジカルの一種であるTEMPPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) を触媒とする酸化反応に注目した(論文9、30、31)。まず、結晶化度の低い再生セルロースに本反応を適用し、セルロース中の全ての一級水酸基がカルボキシ基に酸化されて、これまで得られなかった水溶性の新規ポリグルクロン酸に変換できることを見出した(論文30、31)。一方で本反応を、ヘミセルロースを含む幅約三〇μmの木材セルロース繊維に適用したところ、元の繊維形状、セルロース由来の結晶化度を維持していたが、非晶性のヘミセルロース成分が選択的に除去され、繊維重量当たりのカルボキシ基量は最大で元の一七〇倍に増加した(論文4、9)。このTEMPPO酸化セルロース繊維からは、家庭用ミキサー程度で軽微に水中解繊処理することで透明で高粘度のゲルを得ることができた。得られたゲルを透過型電子顕微鏡で観察すると、約3nm幅で数μmの長さを有するナノファイバーが確認され、木材セルロース繊維を元の一万分の一の幅のマイクロファイブール単位にまで完全に孤立分散化させ、超極細で均一幅の新規セルロースナノファイバー(Cellulose Nanofiber: CNF)を高収率・高効率で調製できることに世界で初めて成功した(論文4、9、30、31)。この触媒酸化における反応の位置選択性については、酸化処理過程での結

晶化度や結晶幅に変化がないこと、酸化セルロースミクロファイブリルから表面剥離して得られる水溶性多糖が規則的なグルコース／グルクロン酸の交互共重合体構造を有していることなどから証明した（論文7、30）。

続いて磯貝氏は、TEMPO触媒酸化・解繊処理で得られるCNFの構造とその特性について、様々な観点から検討した。裸子植物、針葉樹、広葉樹、草本類の植物原料からCNFを調製してその構造を比較したところ、酸化・解繊条件を最適化すれば常に同じ約3nm幅のCNFが得られ、工業用ナノ素材として利用する上での大きな利点を明らかにした（論文30）。また、得られたCNF一本一本の破断強度、弾性率の測定に成功し、多層カーボンナノチューブに匹敵する高強度・高弾性率で大比表面積を有する優れた新規バイオ系ナノ素材としての特性を明らかにした（論文14）。

CNFは分子間の荷電反発によってナノ分散状態を安定的に維持するが、その特性の多くはCNFとそれを構成するセルロース分子がともに高いアスペクト比（長さ／幅）であることに由来し、例えば水に分散したCNFヒドロゲルは〇・一％の超低濃度でも高い剛性を示して自立可能であり、またそれを乾燥して得られるエアロゲルは高い透明性、剛性、強度を有し、新しい断熱材などへの利用が可能である（論文19、24、26、27）。一方、CNFはその表面に高

密度かつ規則的にカルボキシ基のナトリウム塩を有しているために、多様なイオンとの交換を介して膜強度の向上、疎水・親水性の切替え、高い熱伝導性の付与などの物性変換を容易に行うことができる（論文18、25）。同氏はCNFの持つこれらの特性の解析とその利用を進める一方、既存の汎用高分子材料や、カーボンナノチューブ、各種金属ナノ粒子などとのナノ複合化についても意欲的に研究を進めており、例えばポリビニルアルコールにCNFを〇・一％添加することによって延伸フィルムに高弾性率を与え、親水性カーボンナノチューブとの複合化では透明化と導電性を付与するなど、実用に直結する多くの成果を挙げている（論文8、12、13、15、17、21、22、28）。

磯貝氏が見出した、木材由来のCNFの工業プラント生産は既に平成二五年から開始されており、消臭材料、分散剤、増粘剤、機能性包装材料、電子部材等として商品化されている（論文30）。一方、その最適な製造原料としての針葉樹間伐材の利用を介して、二酸化炭素の固定化促進と地球温暖化防止、国内森林産業の活性化を促すなど、木質バイオマス資源に基づく循環型・環境適応型社会基盤の構築に向けた幅広い貢献が期待されている（論文30）。同氏は上記の業績で多数の賞を受けている。

参考文献目録

- (1) Isogai, A., Usuda, M., Kato, T., Uryu, T., and Arai, R. H., "Solid-state CP/MAS ¹³C NMR study of cellulose polymorphs", *Macromolecules*, **1989**, *22*, 3168-3172.
- (2) Nishiyama, Y., Isogai, A., Okano, T., Müller, M., and Chanzy, H., "Intracrystalline deuteration of native cellulose", *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2078-2081.
- (3) Saito, T. and Isogai, A., "TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions", *Biomacromolecules*, **2004**, *5*, 1983-1989.
- (4) Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Vignon, M., and Isogai, A., "Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose", *Biomacromolecules*, **2006**, *7*, 1687-1691.
- (5) Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., and Isogai, A., "Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation", *Biomacromolecules*, **2009**, *10*, 162-165.
- (6) Konno, N., Ishida T., Igarashi, K., Fushinobu, S., Habu, N., Samejima, M., and Isogai, A., "Crystal structure of polysaccharide lyase family 20 endo- β -1,4-glucuronan lyase from the filamentous fungus *Trichoderma reesei*", *FEBS Letters*, **2009**, *583*, 1323-1326.
- (7) Hirota, M., Furihata, K., Saito, T., Kawada, T., and Isogai, A., "Glucose/glucuronic acid alternating co-polysaccharides prepared from TEMPO-oxidized native celluloses by surface peeling", *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, *49*, 7670-7672.
- (8) Koga, H., Tokunaga, E., Hidaka, M., Umemura, Y., Saito, T., Isogai, A., and Kitaoka, T., "Topochemical synthesis and catalysis of metal nanoparticles exposed on crystalline cellulose nanofibers", *Chemical Communications*, **2010**, *46*, 8567-8569.
- (9) Isogai, A., Saito, T., and Fukuzumi, H., "TEMPO-oxidized cellulose nanofibers", *Nanoscale*, **2011**, *3*, 71-85.
- (10) Shimotoyodome, A., Suzuki, J., Kumamoto, Y., Hase, T., and Isogai, A., "Regulation of postprandial blood metabolic variables by TEMPO-oxidized cellulose nanofibers", *Biomacromolecules*, **2011**, *12*, 3812-3818.
- (11) Fukuzumi, H., Saito, T., Iwamoto, S., Kumamoto, Y., Ohadira, T., Suzuki, R., and Isogai, A., "Pore size determination of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films by positron annihilation lifetime spectroscopy", *Biomacromolecules*, **2011**, *12*, 4057-4062.
- (12) Koga, H., Azetsu, A., Tokunaga, E., Saito, T., Isogai, A., and Kitaoka, T., "Topological loading of Cu(I) catalysts onto crystalline cellulose nanofibrils for the Huisgen click reaction", *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, *22*, 5538-5542.
- (13) Fujisawa, S., Ikeuchi, T., Takeuchi, M., Saito, T., and Isogai, A., "Superior reinforcement effect of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils in polystyrene matrix: Optical, thermal and mechanical studies", *Biomacromolecules*, **2012**, *13*, 2188-2194.
- (14) Saito, T., Kuramae, R., Wohler, J., Berglund, L. A., and Isogai, A., "An ultrastrong nanofibrillar biomaterial: The strength of single cellulose nanofibrils revealed via sonication-induced fragmentation", *Biomacromolecules*, **2013**, *14*, 248-253.
- (15) Fujisawa, S., Saito, T., Kimura, S., Iwata, T., and Isogai, A., "Surface engineering of ultrafine cellulose nanofibrils towards polymer nanocomposite materials", *Biomacromolecules*, **2013**, *14*, 1541-1546.
- (16) Wu, C.-N., Yang, Q., Takeuchi, M., Saito T., and Isogai, A., "Highly tough and transparent layered composites of nanocellulose and synthetic silicate", *Nanoscale*, **2014**, *6*, 392-399.
- (17) Saito, T., Oaki, Y., Nishimura, T., Isogai, A., and Kato, T., "Biinspired stiff and flexible composites of nanocellulose-reinforced amorphous CaCO₃", *Mate-*

- rials Horizons*, **2014**, *1*, 321–325.
- (18) Shimizu, M., Saito, T., and Isogai, A., "Bulky quaternary alkylammonium counterions enhance the nanodispersibility of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl-oxidized cellulose in diverse solvents", *Biomacromolecules*, **2014**, *15*, 1904–1909.
- (19) Kobayashi, Y., Saito, T., and Isogai, A., "Aerogels with 3D ordered nanofiber skeletons of liquid-crystalline nanocellulose derivatives as tough and transparent insulators", *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, *53*, 10394–10397.
- (20) Hiraoki, R., Ono, Y., Saito, T., and Isogai, A., "Molecular mass and molecular-mass distribution of TEMPO-oxidized celluloses and TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils", *Biomacromolecules*, **2015**, *16*, 675–681.
- (21) Yang, Q., Saito, T., Berglund, L. A., and Isogai, A., "Cellulose nanofibrils improve the properties of all-cellulose composites by the nano-reinforcement mechanism and nanofibril-induced crystallization", *Nanoscale*, **2015**, *7*, 17957–17963.
- (22) Soeta, H., Fujisawa, S., Saito, T., Berglund, L., and Isogai, A., "Low-birefringent and highly tough nanocellulose-reinforced cellulose triacetate", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2015**, *7*, 11041–11046.
- (23) Tanaka, R., Saito, T., Hondo, H., and Isogai, A., "Influence of flexibility and dimensions of nanocelluloses on the flow properties of their aqueous dispersions", *Biomacromolecules*, **2015**, *16*, 2127–2131.
- (24) Nemoto, J., Saito, T., and Isogai, A., "Simple freeze-drying procedure for producing nanocellulose aerogel-containing, high-performance air filters", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2015**, *7*, 19809–19815.
- (25) Shimizu, M., Saito, T., and Isogai, A., "Water-resistant and high oxygen-barrier nanocellulose films with interfibrillar cross-linkages formed through multivalent metal ions", *Journal of Membrane Science*, **2016**, *500*, 1–7.
- (26) Sakai, K., Kobayashi, Y., Saito, T., and Isogai, A., "Partitioned airs at microscale and nanoscale: thermal diffusivity in ultrahigh porosity solids of nanocellulose", *Scientific Reports*, **2016**, *6*, 20434.
- (27) Pan, Z.-Z., Nishihara, H., Iwamura, S., Sekiguchi, T., Sato, A., Isogai, A., Kang, F., Kyotani, T., and Yang, Q.-H., "Cellulose nanofiber as a distinct structure-directing agent for xylene-like microhoneycomb monoliths by unidirectional freeze-drying", *ACS Nano*, **2016**, *10*, 10689–10697.
- (28) Vopin, A. K., Fugetsu, B., Sakata, I., Isogai, A., Endo, M., Li, M., and Dresselhaus, M. S., "Cellulose nanofiber backboneed Prussian blue nanoparticles as powerful adsorbents for the selective elimination of radioactive cesium", *Scientific Reports*, **2016**, *6*, 37009.
- (29) Funahashi, R., Okita, Y., Hondo, H., Zhao, M., Saito, T., and Isogai, A., "Different conformations of surface cellulose molecules in native cellulose microfibrils revealed by layer-by-layer peeling", *Biomacromolecules*, **2017**, *18*, 3687–3694.
- (30) Isogai, A., "Development of completely dispersed cellulose nanofibers", *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, **2018**, *94*, 161–179.
- (31) Isogai, A., Hämmnen, T., Fujisawa, S., and Saito, T., "Review: Catalytic oxidation of cellulose with nitroxyl radicals under aqueous conditions", *Progress in Polymer Science*, **2018**, *86*, 122–148.