

「二酸化炭素資源化を目指した植物の物質生産力強化  
と生産物活用のための基盤技術の創出」  
平成 25 年度採択研究代表者

H27 年度  
実績報告書

磯貝 明

東京大学 大学院農学生命科学研究科  
教授

新規セルロース系ナノ素材の表面構造および集積構造制御による  
炭素マテリアルストリームの創成

## § 1. 研究実施体制

### (1) 「磯貝」グループ

- ① 研究代表者: 磯貝 明 (東京大学大学院農学生命科学研究科、教授)
- ② 研究項目
  - ・ TEMPO 酸化セルロースおよび TOCN の分子量 / 分子量分布解析
  - ・ TOCN / 水分散液の固有粘度から TOCN の平均長さ評価方法の構築
  - ・ 金属イオン交換した TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN) フィルムの調製と物性解析
  - ・ TEMPO 酸化セルロースエアロゲルの断熱性に関する機構解析
  - ・ TOCN と高分子との複合化と物性解析

### (2) 「杉山」グループ

- ① 主たる共同研究者: 杉山 淳司 (京都大学生存圏研究所、教授)
- ② 研究項目
  - ・ セルロースマイクロフィブリルの形成機構の解明
  - ・ セルロースマイクロフィブリルの周期的欠陥構造の解析

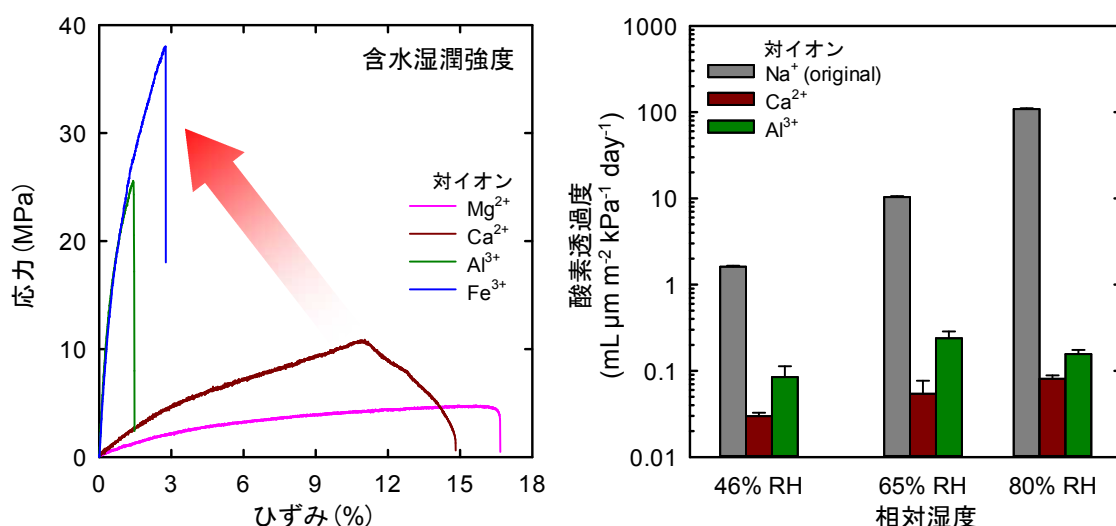
### (3) 「西野」グループ

- ① 主たる共同研究者: 西野 孝 (神戸大学大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目
  - ・ セルロース系ナノ複合材料の構造設計、調製および物性解析と応用展開

- ・各種 TOCN ナノ複合体の機械物性・熱および光学特性解析および評価
- ・有機-無機複合化, 有機-有機複合化による TOCN 含有ナノ複合材料の設計
- ・TOCN-コラーゲン複合体エアロゲルの創製と細胞足場材料への展開

## § 2. 研究実施の概要

TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN) は、その表面に高密度で規則的にカルボキシ基の Na 塩が存在する。しかし、その親水性の高さにより、キャスト乾燥した TOCN フィルムは水中で形状が崩壊してしまい、高湿度下では乾燥状態で発現する高い酸素バリア性が著しく低下してしまう。しかし、TOCN-COONa 型フィルムを塩化鉄(III)あるいは塩化アルミニウム水溶液に浸漬することで、含水湿潤状態での弾性率、引張破断強度が顕著に向上することが判明した。また、TOCN の対イオンをカルシウムあるいはアルミニウムイオンに交換することで、高湿度下でも高い酸素バリア性が発現した。このように、TOCN 表面のカルボキシ基の水系での効率的かつ簡便な対イオン交換処理によって、TOCN フィルムの物性を大きく制御可能であることが明らかになった(下図参照)。そのほか、TOCN の特性評価方法として、希薄 TOCN/水分散液の固有粘度から、TOCN の平均長さを求める経験式を導くことができた。



植物由来のセルロースマイクロフィブリルの長さ方向に分布する周期的な欠陥構造の生成に TEMPO 触媒酸化が関与しているかどうかについて検討した。研究試料として高等植物と同じセルロース合成機構を有するシャジクモを用いた。このセルロースを未乾燥条件で精製後、TEMPO 触媒酸化処理し、得られた試料を酸加水分解を行い、透過型電子顕微鏡観察によってマイクロフィブリルの長さを評価した。その結果、TEMPO 未処理試料と同様にばらつきが大きなサイズ分布となった。一方、精製したセルロースを絶乾処理し、同様の処理を行って分解残渣を評価したところ、マイクロフィブリルは顕著に短くなり比較的長さが揃ったサイズ分布を示した。したがって、長さ方向に存在する周期的な欠陥構造の生成は脱水による影響が支配的であることが示された。

TOCN を出発とする新規高機能ナノ複合材料設計としては、カーボンナノファイバーの一種であるナノダイヤモンド (ND) を充てん材として用い TOCN をマトリックスとした TOCN/ND ナノ複合材料の創製を検討した。ND はカーボンナノファイバーの一種でありながら、表面にカルボキシ基のような含酸素官能基を有するため、水中にてナノ次元で分散することが可能な材料である。作製した TOCN/ND 複合材料の力学物性、光学特性等について評価を行った結果、TOCN の持つ透明性を維持しつつ、ND の持つ高力学物性を付与した新規ナノ複合材料の作製に成功した。

代表的な原著論文は以下の通り。

1) Reina Tanaka, Tsuguyuki Saito, Hiromasa Hondo, Akira Isogai, “Influence of flexibility and dimensions of nanocelluloses on the flow properties of their aqueous dispersions”, *Biomacromolecules*, vol. 16, pp. 2127-2131 (2015), DOI: 10.1021/acs.biomac.5b00539

2) Michiko Shimizu, Tsuguyuki Saito, Akira Isogai, “Water-resistant and high oxygen-barrier nanocellulose films with interfibrillar cross-linkages formed through multivalent metal ions”, *Journal of Membrane Science*, vol. 500, pp. 1-7 (2016), DOI: 10.1016/j.memsci.2015.11.002

3) Koh Sakai, Yuri Kobayashi, Tsuguyuki Saito, Akira Isogai, “Partitioned airs at microscale and nanoscale: thermal diffusivity in ultrahigh porosity solids of nanocellulose”, *Scientific Reports*, vol. 6, 20434 (2016), DOI: 10.1038/srep20434