

セルロースナノファイバーによる 低炭素社会への期待

Prospect of low-carbon society based on cellulose nanofibers

磯貝 明*

1. はじめに

20 世紀は化石資源を基盤とした材料とエネルギーの時代であり、便利で文化的な生活をもたらした。しかし、その一方で今世紀に入って地球温暖化、気候変動、分解されないゴミの蓄積、海洋マイクロプラスチックの生態系への影響、大気汚染等の環境・資源問題がクローズアップされている。今後、持続的で文化的な人類の繁栄を維持あるいは進めるためには、化石資源の一部を再生産可能な生物資源（バイオマス）に基づく材料・エネルギーへの変換による低炭素社会への転換が求められている。

石油・石炭のような化石資源も元は動植物成分が長時間高温高压条件で変換されて生成したと考えられる。しかし、その燃焼による大量の CO₂ の放出が地球温暖化の要因になっていると考えられている。大気中の CO₂ の削減による気候変動の制御については、主に気候変動枠組条約締結国会議（COP）により世界レベルで検討されてきた。特に 2015 年の COP21 におけるパリ条約では、日本は 2030 年までに、2013 年度に対して 26% の CO₂ 放出削減目標を、2050 年までには 80% の削減という高い目標を設定し、その取り組みを先導することを世界に公言した。その結果、省庁の壁を超えて多くの CO₂ 放出量削減の研究開発支援・政策が進められている。

全ての生物は生命活動を維持するために呼吸によって酸素を吸収－酸化して CO₂ を放出している。しかし、唯一植物のみはその成長の段階で CO₂ 吸収－固定化量が生命維持のための CO₂ 放出量よりも多くなる。すなわち CO₂ を還元し、炭素含有植物成分に変換して体内に蓄積して成長し、同時に酸素を放出する。このように植物は「CO₂ の還元－酸素の放出」を行う唯一の生物である。成長が止まった植物は CO₂ の吸収－固定化量よりも、CO₂ の放

出量が多くなる。したがって、成長の止まった樹木のような CO₂ の固定化物を伐採して木質バイオマスとして汎用・先端材料に変換して使用－蓄積し、伐採後は植林－育林するサイクルを進め、その使用－蓄積時間が長いほど大気中の CO₂ の削減に貢献することになる。

使用量の大きい従来型の木質バイオマス材料としては、住宅・建材、紙パルプ等が挙げられる。しかし、日本は人口が減少傾向にあり、印刷情報紙の使用量も激減しているため、従来の木質バイオマス利用量の増加による大気中の CO₂ 削減量の増加は見込めない。そこで、木質バイオマスの新しい利用分野の開拓としてバイオエタノールとセルロースナノファイバーが注目されてきた。セルロースのバイオエタノールへの変換については、世界レベルで検討され、バイオテクノロジーを用いたスーパーセルラーゼの創出によるセルロースのグルコースへの効率的な変換、新しい化学工学・触媒化学によるグルコースへの変換等が検討された。多くの基礎的・学術的な知見が見いだされ、蓄積されてきたが、コスト的に化石資源を超えるバイオエタノール生産技術の構築には至っていない。

一方、今世紀に入り、セルロースナノファイバーの効率的な製造方法が提案された。さらに、その特性評価、複合材料化による先端材料としての高機能の発現などが報告され、バイオ系新規ナノ素材として注目されている。特に、紙パルプ産業が長期間をかけて蓄積してきた技術により、木質バイオマスから、環境適合性があり、効率的でコスト的に有利な製紙用のパルプ化－漂白技術がほぼ確立されているため、この安価な製紙用パルプをセルロースナノファイバー（Cellulose NanoFiber：CNF）に効率的

* 東京大学大学院農学生命科学研究科教授

に変換でき、得られた CNF が汎用・先端材料として質的・量的に利用分野が拡大することができれば、CNF を基盤とした木質バイオマスの利用が進み、その結果、国内の未利用間伐材のような木質バイオマスの利用が進み、前述した植林－育林－伐採－利用－植林の循環が進むことにより、大気中の CO₂ の削減と、再生産可能な木質バイオマスを基盤とする循環型社会基盤の構築に貢献できる可能性がある。CNF の利用量拡大は、2015 年に国連総会で採択された「世界を変革する、持続可能な開発のための 2030 アジェンダ」で示された行動指針である Sustainable Development Goals (SDGs) のいくつかに合致している。なお、CNF の定義としては、幅が 100 nm 以下のセルロース系ファイバーと定義される。

2. 樹木の階層構造とセルロースマイクロフィブリル

樹木は重力・風雨に抗して樹体を維持し、上方に成長させるだけの高強度を有している。また、水を地面から吸収して同じく重力に抗して先端の葉に運搬する耐水性と強度を有し、光合成によって CO₂ と水から炭素含有有機物を生合成し、植物細胞壁主成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニン成分として樹体に蓄積する。三成分の重量比率はほぼ 5:2~3:3~2 である。平均するとスギ・ヒノキのような針葉樹材細胞壁ではリグニンが約 30% と多く、カバ・ブナのような広葉樹材では約 20%

と少ない。

樹木細胞壁主成分のうち、リグニンとヘミセルロースは非晶性であり、樹種間、同じ樹種でも地域間、同じ樹体でも部位によって化学構造が異なっている。すなわち、植物成分として生物多様性の要因となっている。このリグニンとヘミセルロースの化学構造の多様性・不均一性が、その有効利用分野の拡大を妨げている要因でもある。一方、維管束植物（水を地中から葉に運搬するパイプ状の繊維組織を有する植物で、陸上植物のうち、コケ以外の裸子植物と被子植物全て）の細胞壁中のセルロースは、全てセルロース分子 30~40 本が規則的に（すなわち結晶性を有して）束ねられた、幅約 3 nm、長さ数 μm のセルロースマイクロフィブリルを、セルロース分子に次ぐ最小構成成分としている。したがって、セルロースマイクロフィブリルは地球上で最大の蓄積量、年間成長量のバイオ系ナノファイバーである（図 1）。このセルロースマイクロフィブリルの幅は維管束植物間で全て共通であり、セルロースマイクロフィブリルを損傷なく単離・生成することができれば、どの植物からも均一な、すなわち工業用バイオ系ナノ素材として利用できる潜在性を有している。

単離されたセルロース繊維、例えばパルプ化－漂白工程によって製造された製紙用のセルロース繊維（幅約 0.03 mm で長さ 1~3 mm）は、無数のセルロースマイクロフィブリルの集合体である。しかし、セルロースマイクロフィブリル間には無数の水素結合によって強固に結合しているため、これまで、木質セ

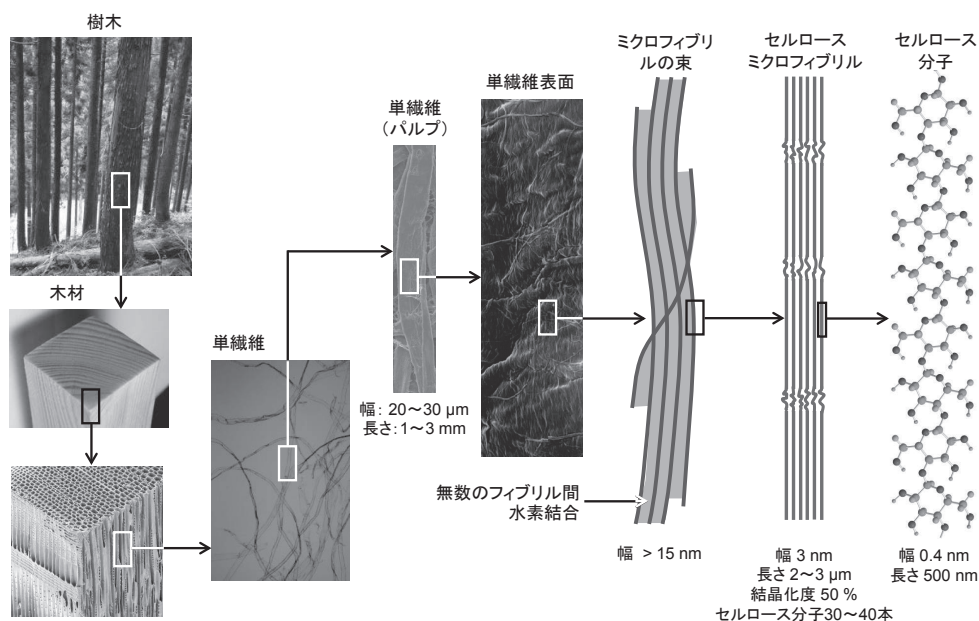


図1 樹木の階層構造とセルロースマイクロフィブリルの構造

ルロース繊維からセルロースマイクロフィブリルを分離・精製し、バイオ系ナノファイバーとして利用されることはなかった。

1980年代に、当時のダイセル化学工業（現・ダイセル）は、米国のITT Rayonier社の技術を導入し、高純度木材セルロース繊維（レーヨン製造やセルロース誘導体類製造用の溶解パルプ）を水に分散させ、繰り返し高圧ホモジナイザー処理することによって得られるマイクロフィブリル化セルロース（MFC：セリッシュ®）の製造・販売を開始した。MFCは食品添加物としての認可を得ており、飲料用ろ過材、プラスチック複合化材料等として利用された。しかし、製造に多大な消費電力を要するため、高価であり、セルロース系ナノ材料としての利用量が急増することはなかった。

なお、図1のセルロースマイクロフィブリルの長さ方向に、重合度（ブドウ糖ユニットの結合数）として200～300ごとに規則的に分布する非晶領域（結晶性が乱れた領域）は、単離・乾燥された木材セルロース繊維中には必ず存在する。単離・乾燥された木材セルロース繊維を希酸で加熱加水分解処理して得られる微結晶セルロース粉末が、常に200～300のレベルの重合度（処理時間を変えても一定の値となる重合度）を与えることが、この規則的な非晶領域分布の間接的な証明として受け入れられている。

3. セルロースナノファイバーの調製・製造

木材セルロース繊維由来のCNFの利用量を増加

させるためには、MFCよりも効率的にCNFを製造する手法・技術を構築する必要がある。今世紀に入り、CNFに関する4段階のブレークスルーが見いだされた（図2）。1段階は、植物セルロース繊維を水中で効率的に、省エネ型でCNF化する解繊処理装置の開発で、新型の高圧ホモジナイザー、石臼式グラインダーなどである。

それでも、解繊に多大な消費電力を要するため、2段階として解繊処理する植物セルロース繊維（主に木材セルロース繊維）の前処理による、水中解繊処理過程での解繊消費電力の低減が検討された。ヘミセルロースを残存させた木材セルロース繊維の利用、軽微なセルラーゼ処理することで木材セルロース繊維の周囲を覆うセルロース分子の部分的切断は解繊消費電力の低減となった。また、軽微なカルボキシメチル化処理、TEMPO触媒酸化処理、リン酸エステル化処理では結晶性のセルロースマイクロフィブリル表面に選択的にマイナス荷電を導入することにより、水中でセルロースマイクロフィブリル間に荷電反発力を効果的に作用させることで、CNF化を容易にすることができる。アルケニル無水コハク酸処理、アセチル化処理によって得られる表面エステル化CNFは、疎水性高分子とのナノ複合化による軽量高強度複合材料の開発を目的として検討されている。

このように、新しいCNFの調製方法が報告されることで、第3段階として工学系、材料系の大学・公的研究室が新たなバイオ系ナノ素材として、既存

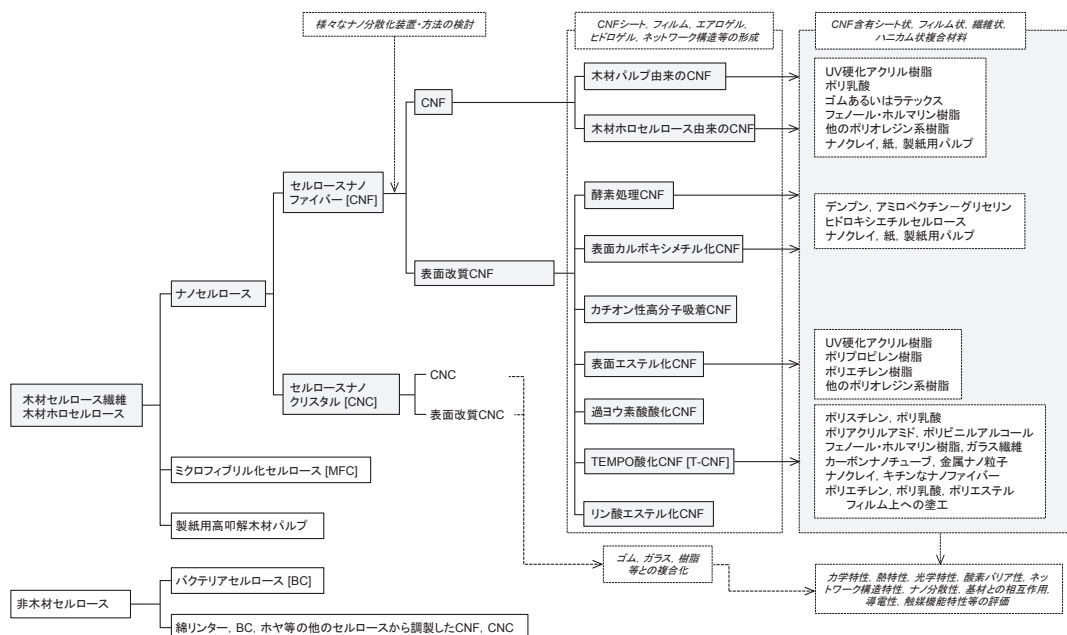


図2 ナノセルロースの分類と、今世紀に入って見いだされた4段階のブレークスルー技術

の各種有機材料、無機材料との複合化の検討を進めた。その結果、第4段目として、CNFのナノサイズ効果の発現により、従来の石油系ナノ素材、無機系ナノ素材と同等あるいはそれ以上の特異的機能を発現することが見いだされた。具体的には、軽量高強度物性、酸素バリア性、耐熱性、熱寸法安定性、光学透明性、導電性、高触媒活性、分離特性等であり、条件によっては先端材料として利用できることが報告され、CNFの研究開発が世界レベルで進められるようになった。

CNFの元となるセルロースマイクロフィブリルは植物が生合成する結晶性を有する（すなわちセルロース分子が規則的に配列した）最小ナノ構造体であり、木質バイオマスを原料とするところに、化石資源由来のナノ素材とは異なる優位性を有している。また、既存の製紙用木材セルロース製造（すなわち、パルプ化－漂白処理）の技術を基盤とすることが可能であるため、製紙産業としては、従来型の紙製造に一部代わり得る新規バイオ系ナノ素材としての新事業への転換が期待された。

現在まで報告されているMFC、ネットワーク構造を有する不均一幅で分岐もあるセルロースナノネットワーク（CNNeW）、長さが100 nm以下で、アスペクト比（長さ／幅の比率）が40以下のセルロースナノクリスタル（CNC）、CNFの形状による差異を図3に示す。

セルロースナノネットワークは、未処理、酵素前処理あるいはカルボキシメチル化前処理した木材セルロース繊維を水中解繊処理して得られる。不均一な幅、分岐構造、ネットワーク構造を有しているが、高含水率を有するナノセルロース／水分散液をメッシュ上でろ過による効率的な脱水－シート化（ある

いはフィルム化）が可能である。特に、カルボキシメチル化CNFは、カルボキシメチルセルロース（CMC）が既に食品用途として認可を受けているため、食品用増粘剤、化粧品用増粘剤等として既に利用されている。

セルロースナノクリスタルは、例えば64%硫酸で木材セルロース繊維を加熱処理することで、図1のセルロースマイクロフィブリル中に存在する周期的な非晶領域部分でセルロース分子を切断して重合度が200～300に低下すると同時に、結晶表面の水酸基の一部にスルホン酸エステル基（-OSO₃H基）が約0.3 mmol/g程度導入され、その結果、幅が5～15 nm、長さ200 nm以下の紡錘形のCNCが収率40%程度で得られる。残りの60%分は酸加水分解によって単糖であるブドウ糖あるいはさらにその変質物（フルフラール、レブリン酸等）になる。主にカナダ、米国でベンチャー企業と、大学、米国農務省林産物研究所がCNCのパイロット生産を進めている。

1本1本のナノセルロースが孤立分散し、幅はセルロースマイクロフィブリルサイズと同じく約3 nmで、長さが300 nm以上、場合によっては数μmに至るCNFは、木材セルロース繊維のTEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル)の略で、水溶性で、急性変異原性の指標であるAmes試験が陰性の安定ニトロキシラジカル)触媒酸化前処理後に水中解繊処理、あるいはリン酸エステル化前処理後に水中解繊処理して得られる。均一幅で100以上の高アスペクト比が、他のナノセルロース類と異なる特徴といえる。高アスペクト比のCNFは水分散液中での固形分濃度が2%以下となるため、高含水率であり、CNFの水分散液を乾燥して

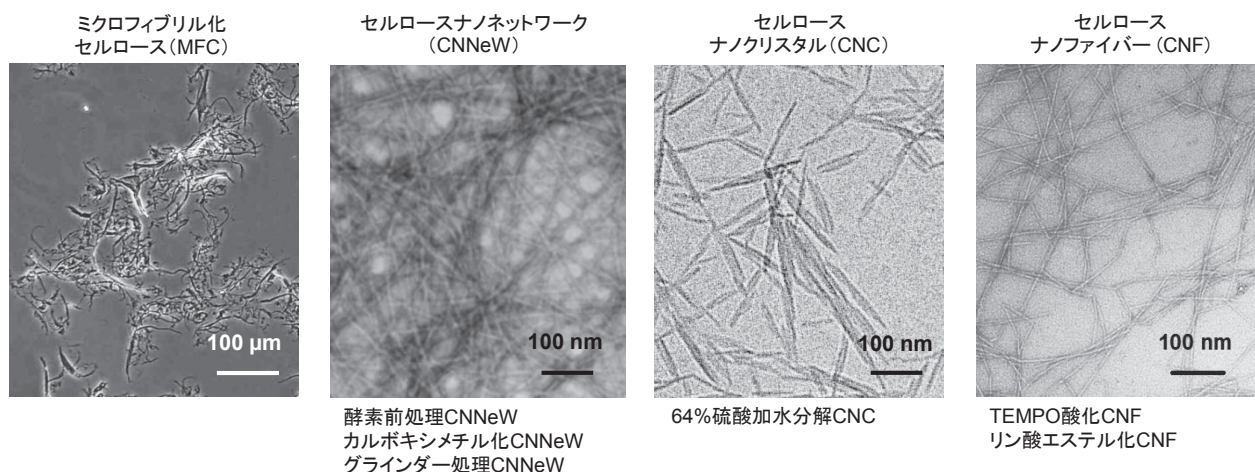


図3 ミクロフィブリル化セルロースと代表的ナノセルロース類の形状・サイズによる分類

フィルム化するためには、キャスト・乾燥あるいは超微細フィルターによるろ過に長時間を要する。

4. セルロースナノファイバーの研究開発推進と実用化

CNF の基礎および応用研究が世界レベルで進められている。CNF の利用量が増大すれば、大気中の CO_2 の固定化物である木質バイオマスの利用と植林・育林・伐採の循環が進み、その結果、地球温暖化防止、循環型社会基盤の構築、疲弊した林業の活性化、CNF を基盤とした新規産業の創成と関連する雇用の促進が期待される。特に、日本は国土の 66% が森林で占められているが、伐期を迎えたスギ・ヒノキ等の針葉樹は有効利用されずに放置されており、間伐材も放置あるいは伐採しても林地残材として放置されている。もしも、未利用国内木質バイオマスが、CNF として汎用・先端材料としての利用量が拡大すれば、国産木質バイオマスを原料とすることで、世界が直面している CO_2 関連の課題の解決と循環型社会基盤の構築に関する科学と技術で世界の先頭に立つことができる。

既に国内外で CNF のパイロット生産が開始されている。日本では主要な製紙会社、一部の化学会社が独自に、あるいは国の補助を得て様々な CNF の

パイロット・本格生産を進めている。また、公的機関としては京都大学生存圏研究所、産業技術総合研究所四国センター、森林総合研究所内にもパイロット生産設備が設置され実証実験が進められている。しかし、まだその生産量・需要量は少ない。したがって乾燥 CNF の 1 kg 当たりの価格は 1000 円以上、CNF の種類によっては 10000 円以上と高価であるため、その利用分野としては化粧品・食品用増粘剤、超消臭機能付きの大人用使い捨てオムツ、運動シューズの一部、コンクリート混和剤等、少量高機能用途に限られている。したがって、現状の CNF 合計量ではとても大気中の CO_2 の削減、地球温暖化防止に貢献することはできない。

このような背景から、2014 年 6 月に閣議決定された「日本再興戦略」改訂版において「ナノセルロースの研究開発等によるマテリアル利用の促進に向けた取組を推進する」と記載された。それを受け、経済産業省、農林水産省、文部科学省、環境省、国土交通省を横断する「ナノセルロース推進関係省庁連絡会議」が設置され、CNF の実用化に向けた研究・開発を支援している。経済産業省では、図 4 に示すように、2030 年には CNF の年間生産量が 7 万トン以上、それによる量産のメリットにより 1 kg 当たりの価格が 1000 円以下、市場規模として 1 兆円を

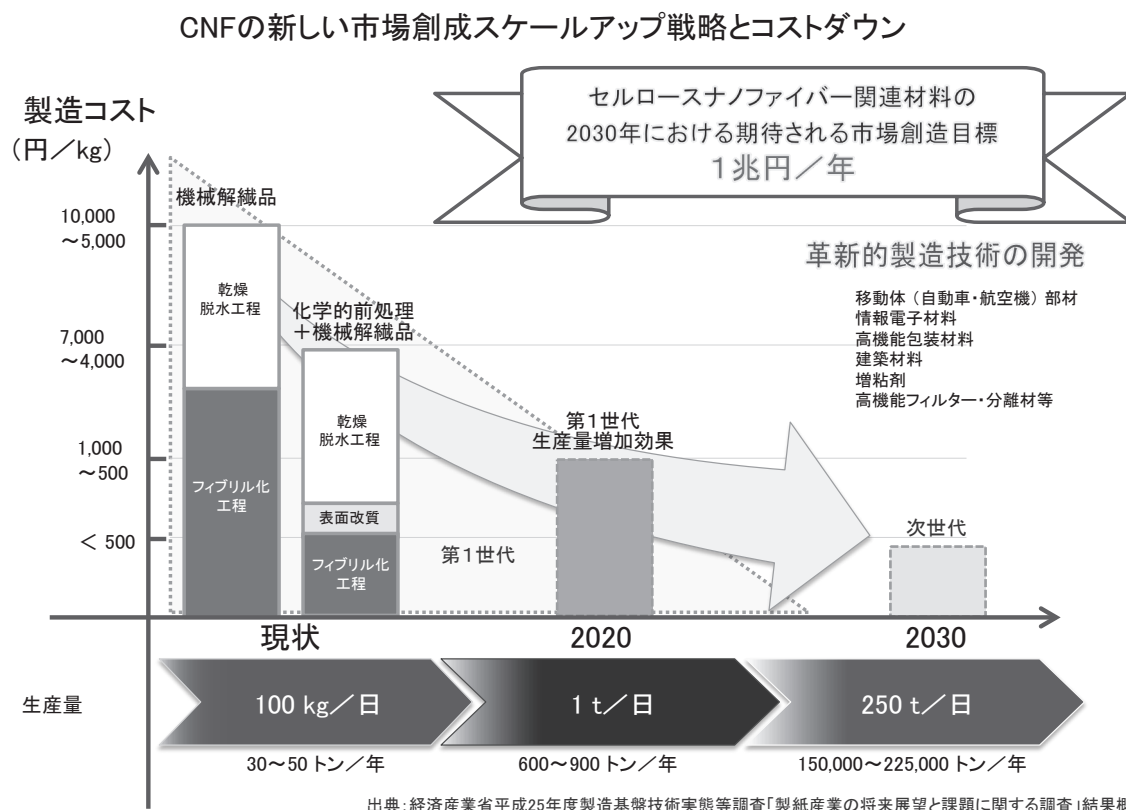


図4 経産省作成の CNF の新しい市場創成スケールアップ戦略と CNF のコストダウン

目標とする予想を報告している。

また、産官学連携のオールジャパン体制でナノセルロースの実用化を促進するため、同じく2014年に経済産業省主導で、産業技術総合研究所コンソーシアムとして「ナノセルロースフォーラム」が設立された。現在、法人会員が203社、個人会員83名、特別会員（公設試験場等）53機関となっており、情報交換、ニュースレター発行、技術セミナー開催、関連国際学会支援等、CNFに関する会員共通の意向に沿った活動を進めている。

5. 今後の展望と課題

CNFに対する期待は高まってはいるが、現状では日本のあるいは世界の低炭素社会実現に貢献するほどのCNF生産量には至っていない。日本では、印刷情報用紙の需要量の減少に対応するため、製紙産業が主体となって、「化石資源に依存せず、木質バイオマスからエネルギー（燃焼による発電）とマテリアル（セルロース等）を生産するバイオリファイナリー産業」への転換・脱却を目指す一環として積極的にCNFの研究開発・実用化を検討している。一方、北欧・北米の製紙産業では、自社の包装用紙製品等へのCNFの利用を主に検討しており、軽量高強度複合材料や医療材料、エレクトロニクス等の先端部材への利用は主にベンチャー企業が検討している。北欧・北米では、国の機関が中心となって予算を確保し、各大学研究室に配分してCNFの総合的研究開発を進めている。スウェーデン、ノルウェーではRISE（Research Institute of Sweden）、フィンランドではVTT（フィンランド技術研究センター）、カナダではFTInnovations、米国では農務省林野局Forest Products LaboratoryとMain大学が中心となってCNFのパイロット生産—各社・各機関へのサンプル提供、安全性試験、ISO標準化対策が検討されている。しかし、日本にはそのようなCNFの研究開発の中心となる機関はない。ナノセルロースフォーラムの活動はあるものの、実質的な研究開発は各大学研究室がほぼ個別に、また企業は厳しい競争関係の中で独自に進めている。

CNFが図4に示す予想に沿って生産量を増加させ、各種汎用および先端材料に利用され、さらには日本の低炭素社会実現に至るには学術的にも、技術的にも、コスト的にも多くの課題が山積している。CNFは今世紀に入って生まれた新素材である。大

学や各研究機関では、国の出口重視、選択と集中による予算配分方式により、競争的に期限内に成果の出る研究を実施する必要がある。そのためにチャンピオンデータの追及に進みがちで、基礎的課題の解決や時間のかかるような多くのデータの蓄積、悪条件での耐久性の検討、理論解析等が進んでいない。現在その特性が信頼されて広範囲で使用されている金属、ガラス、プラスチック、紙・板紙、繊維材料ほどのデータの蓄積がない。

親水性でバイオマス由来のCNFを信頼性のある材料として利用するためには、効率的で半永久的な耐水性の付与技術、複合材料中でのCNFの分布状態の制御方法とその定量的解析方法の構築、引張や曲げ強度、弾性率だけではなく、衝撃強度の向上技術、温度変化、湿度変化等に対する耐候性や長期の安定性の確保、高含水率のCNF／水分散液からの効率的で省エネタイプの脱水技術の構築、CNFの製造および使用段階での安全性の確認、CNFのナノ構造を科学的に評価する方法の構築と生産段階での製品モニタリング技術の確立等、多くの解決すべき課題がある。これらの課題は1大学研究室では解決できない。これらの課題を総合的に検討し、CNFの実用化を中心的に支援する公的機関の設置が求められる。

参考文献

- 磯貝 明, セルロースナノファイバーの特性と応用, ケミカルエンジニアリング, **62** (6), 1-7 (2017).
 磯貝 明, 最近のCNF開発動向, 化学装置, **60** (9), 17-23 (2018).
 A. Isogai, Development of Completely Dispersed Cellulose Nanofibers, Proc. Japan Academy, Ser. B, **94** (4), 161-179 (2018).

著者略歴



磯貝 明（イソガイ アキラ）

1985年3月東京大学大学院農学系研究科博士課程修了。1986年9月東京大学農学部助手、1994年同助教授、2003年5月東京大学大学院農学生命科学研究科教授、専門はバイオ系ナノ材料科学・セルロース科学、2018年よりナノセルロースフォーラム会長