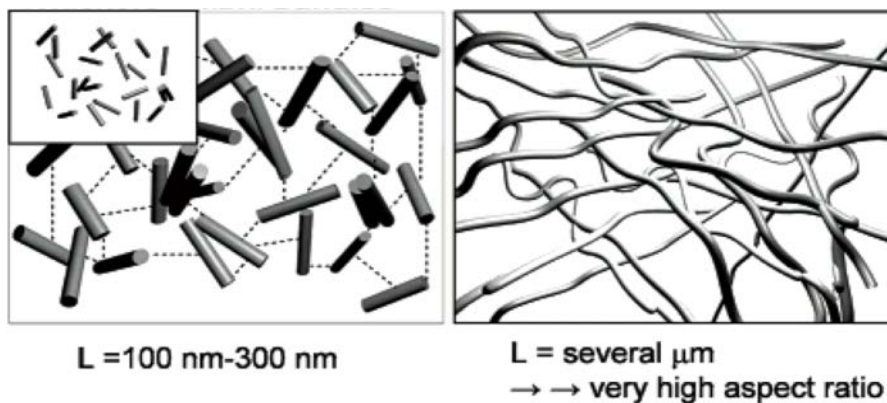


## 2015 års Marcus Wallenbergpris – fullständig motivering

2015 års Marcus Wallenbergpris tilldelas professor Akira Isogai och docent Tsuguyuki Saito från Japan och doktor Yoshiharu Nishiyama från Frankrike för deras banbrytande forskning om TEMPO-medierad oxidation av cellulosa och vidare utnyttjande av denna oxidation som ett verktyg för framställning av nanofibrillär cellulosa från pappersmassa på ett energieffektivt sätt. Deras innovativa arbete har ökat intresset kraftigt i hela världen för industriell framställning av nanofibrillär cellulosa (NFC) och utveckling av kommersiella tillämpningar. Framställningen av nanofibrillär cellulosa och utvecklingen av nya NFC-baserade värdekedjor öppnar upp betydande framtida affärsmöjligheter för den globala skogsbaserade sektorn.

### Bakgrund och prismotivering

Cellulosamolekylen består av både kristallina och amorfa områden. Den allmänna termen nanocellulosa syftar på både nanofibrillär cellulosa (NFC) och nanokristallin cellulosa (CNC) (Figur 1). Trots deras identiska kemiska sammansättning har nanokristallin cellulosa och nanofibrillär cellulosa olika egenskaper på makronivå (storlek, fysiska egenskaper) och olika slutanvändare. CNC har unika flytande kristallegenskaper och enastående mekanisk hållfasthet. NFC har hög mekanisk hållfasthet, stor specifik yta, högt förhållande mellan längd och bredd och hög molekylvikt och har potentiella tillämpningar på områden som kompositter, byggnadsmaterial, porösa material, pappers- och kartongtillsatser, självbärande filmer och som en reologimodifierare. Nanocellulosa kan framställas från ved genom att sönderdela fiberstrukturen i dess cellulosa byggstenar i nanoskala antingen genom hydrolys (som ger kristallin CNC) eller genom mekanisk sönderdelning (som ger nanofibrillär NFC). Den förra processen resulterar i lågt produktutbyte medan den senare processen använder stora mängder energi.

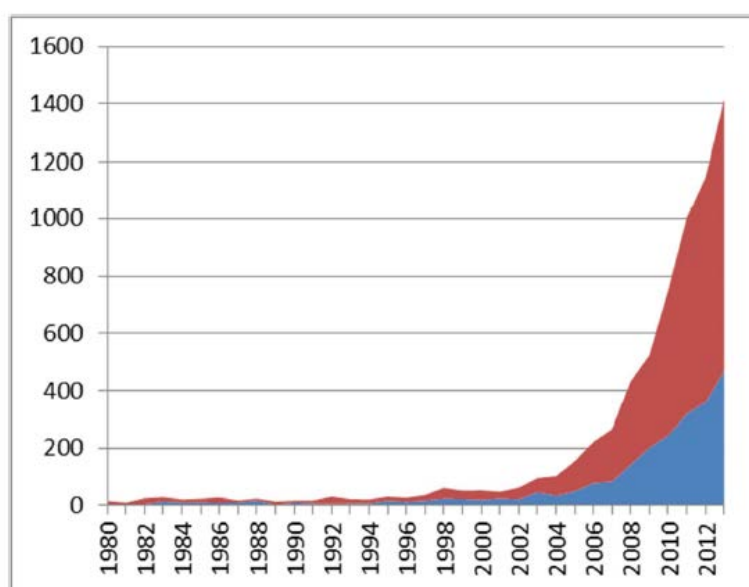


Figur 1. Nanokristallin cellulosa CNC (till vänster) och nanofibrillär cellulosa (till höger).<sup>1</sup>

För två år sedan tilldelades professor Derek Gray Marcus Wallenbergpriset för sina grundläggande upptäckter angående de unika optiska egenskaperna hos nanokristallin cellulosa. Det här årets pris går till en uppfinning gällande framställning av nanofibrillär cellulosa (NFC) som använder den TEMPO-medierade oxidationen hos cellulosa-haltigt råmaterial. Trots de spännande och potentiellt användbara egenskaperna hos NFC, var det industriella intresset i hög grad avvaktande tills nyligen, främst på grund av det höga energibehovet för att effektivt kunna sönderdela materialet mekaniskt för NFC-framställning, vilket resulterade i höga produktionskostnader. När doktor Tsuguyuki Saito, doktor Yoshiharu Nishiyama

<sup>1</sup>M. Pääkkö, M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykänen, S. Ahola, M. Österberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P. T. Larsson, O. Ikkala, T. Lindström. (2007) Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* **8**, 1934-1941.

tillsammans med professor Akira Isogai arbetade under 2005-2008, upptäckte de att pappersmassa kan oxideras selektivt av TEMPO.<sup>2</sup> De TEMPO-oxiderade träfibrerna kunde därefter sönderdelas i individuell nanofibrillär cellulosa efter relativt milda mekaniska behandlingar.<sup>3</sup> Genom att använda TEMPO-medierad oxidation blev det efterföljande defibrilleringsteget mera selektivt, och krävde betydligt mindre energi utan att kompromissa med egenskaperna hos NFC samt gav ett mycket mera homogent material. Den energi som krävs för att framställa NFC kan vara så mycket som 30 000 kWh/ton NFC medan TEMPO-medierad framställning kan minska energibehovet till 100-500 kWh/ton. Selektiviteten hos processen har banat väg för senare, mera intensiv forskning om NFC-framställning och dess tillämpningar på industriell utveckling i hela världen och speciellt i Japan, Finland och Sverige. (Figur 2).



Figur 2. Patent på nanocellulosa (blå) och publikationer (röd) under åren 1980-2013. [Källa: Chemical abstracts, 18/6/2014 (Figur från VTT)].

De första avhandlingarna om TEMPO-medierad oxidation av olöslig cellulosa publicerades av Chang och Robyt (1996) och Isogai och Kato (1998).<sup>4</sup> T. Saito tillämpade, som del av sin doktorsavhandling, under handledning av professor Isogai, denna katalysator på heterogen oxidation av cellulosa. Han upptäckte att betydande mängder karboxylater kunde föras in på ytan av nanokristaller utan att förstöra kristalliniteten.<sup>5</sup> Analysen av de morfologiska detaljerna hos detta TEMPO-oxiderade material initierades i samarbete med professor Sugiyama (universitetet i Kyoto)<sup>6</sup> och genomfördes mera detaljerat med doktor Nishiyama i CERMAV, Frankrike. Inspirerade av tidigare försök att isolera cellulosananoelement genom att införa laddade funktionaliteter på nanofibrillärernas ytor, upptäckte Saito och Nishiyama, som arbetade i CERMAV under överinseende av Isogai, att TEMPO-oxiderad cellulosa kunde sönderdelas i väldefinierade nanofibrillärer med hjälp av en mild mekanisk behandling, t.ex. mild homogenisering, omrörning eller

<sup>2</sup>TEMPO är en vattenlöslig och stabil nitroxylradikal (2,2,6,6-tetrametylperidin-1-oxyl) som kan användas för katalytisk och selektiv oxidation av de primära alkoholgrupperna i polysackarider i vattenmiljö till motsvarande karboxylater.<sup>4</sup>

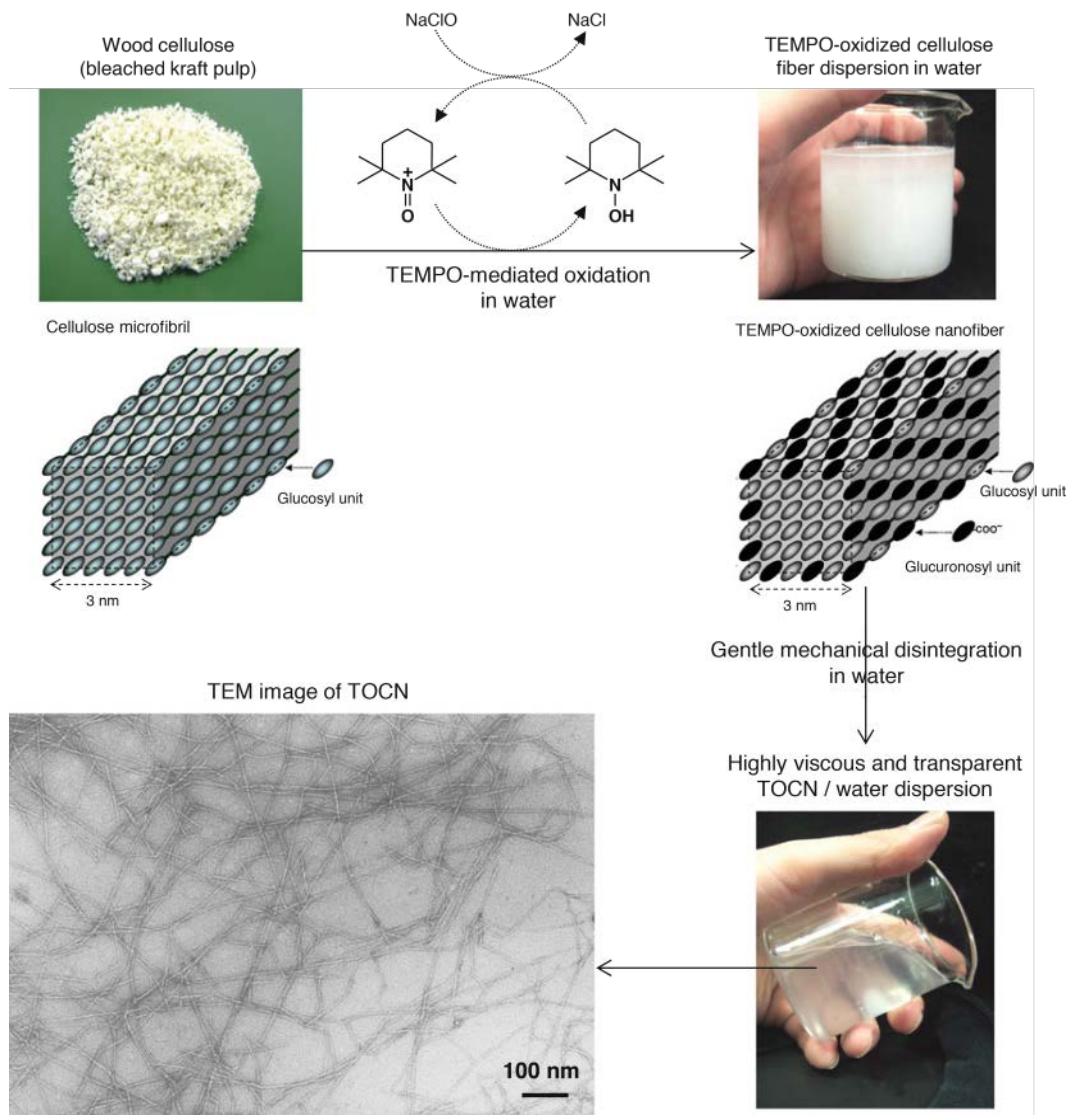
<sup>3</sup>T. Saito, Y. Okita, T.T. Nge, J. Sugiyama, A. Isogai. (2006) TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: Microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products. *Carbohydrate Polymers* **65** 435-440; T. Saito, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, M. Vignon och A. Isogai. (2006) Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **7**, 1687-1691; T. Saito; S. Kimura; Y. Nishiyama; A. Isogai (2007) Cellulose nanofibres prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **8**, 2485-2491; Pat publ. JP2008001728 A2 (Saito, Nishiyama, Vignon, Pateux, och Isogai); Pat Publ. JP 2008308802 A2 (Saito, Okita, Isogai).

<sup>4</sup>P.S. Chang, J.F. Robyt. (1996) Oxidation of primary alcohol groups of naturally occurring polysaccharides with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine oxoammonium ion. *Carbohydrate Chemistry* **15**, 819-830.; A. Isogai och Y. Kato (1998) Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose* **5**, 153-164.

<sup>5</sup>T. Saito och A. Isogai (2004) TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules* **5**, 1983-1989.

<sup>6</sup>T. Saito, Y. Okita, T.T. Nge, J. Sugiyama, A. Isogai (2006) TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: Microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products. *Carbohydrate Polymers* **65**, 435-440.

ultraljudsbehandling.<sup>7</sup> Bildningen av de anjoniska grupperna på ytorna till nanofibrillärer resulterade i repulsiva elektrostatiska krafter mellan de individuella nanofibrillärerna, som sedan minskade energibehovet som krävdes för sönderdelningen (Figur 3). Denna upptäckt som gjordes av Saito, Nishiyama och Isogai gav den grundläggande insikten som är basen för mycket av den pågående forskningen om nanofibrillär cellulosa (NFC).



Figur 3. Beredning av TEMPO-oxiderad nanofibrillär cellulosa (TOCN) från pappersmassa.<sup>8</sup>

<sup>7</sup>T. Saito, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, M. Vignon och A. Isogai. (2006) Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **7**, 1687-1691; T. Saito; S. Kimura; Y. Nishiyama; A. Isogai. (2007) Cellulose nanofibres prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **8**, 2485-2491.

<sup>8</sup>A. Isogai. (2013) Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. *Granskning. J Wood Sci*, **59**, 449-459.

## **Akira Isogai**

Professor Akira Isogai föddes 1954. Han utexaminerades från universitetet i Tokyo, lantbruksvetenskapliga fakulteten 1980 och blev filosofie doktor från samma universitet 1985. (Doktorsavhandling: Beredning av cellulosaderivat med användning av icke-vattenhaltiga cellulosalösningsmedel). Han arbetade sedan som forskarassistent vid institutet för papperskemi i Appleton, WI, USA, och senare som forskningsmedlem och gästforskare vid U.S. Forest Products Laboratory, USDA, Madison, USA. 1994 utnämndes han till biträdande professor vid universitetet i Tokyo och 2003 befordrades han till professor. Sedan 2000 har professor Isogai varit författare och medförfattare av fler än 180 publikationer.

## **Yoshiharu Nishiyama**

Doktor Yoshiharu Nishiyama föddes 1972. Han fick sin examen i lantbruksvetenskap från universitetet i Tokyo 1995, magisterexamen 1997 och blev filosofie doktor från samma universitet 2000 (doktorsavhandling: Kristallstrukturen hos cellulosa och merceriseringsmekanismen). Under 2000-2004 arbetade han som biträdande lektor vid institutionen för biomaterialvetenskap, skolan för jordbruks- och biovetenskap, universitetet i Tokyo. Från 2004 och framåt har han varit knuten till Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV), Frankrike, i befattningen som senior forskare. Han har varit författare eller medförfattare av 81 vetenskapliga artiklar i referentgranskade facktidskrifter.

## **Tsuguyuki Saito**

Doktor Tsuguyuki Saito föddes 1978. Han utexaminerades från universitetet i Tokyo 2003, tog magisterexamen 2005 och blev filosofie doktor från samma universitet 2008 (doktorsavhandling: TEMPO-medierad oxidation av cellulosa). Under sina studier för filosofie doktor tilldelades han Marie Curie-stipendiet som stöd för hans arbete med doktor Yoshiharu Nishiyama vid Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV), Frankrike, under 2005-2006. Efter att ha avslutat sitt stipendiearbete via Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) efter doktorsexamen vid universitetet i Tokyo fortsatte han att arbeta där, först som biträdande lektor och för närvarande som lektor. Han arbetade också som gästforskare med professor Lars A. Berglund vid Institutionen för Fiber- och Polymerteknologi, Kungliga tekniska högskolan, Sverige under 2012–2013. Doktor Saito har arbetat på TEMPO-medierad oxidation och nanocellulosa med professor Isogai under många år och varit författare eller medförfattare av fler än 90 vetenskapliga artiklar i referentgranskade facktidskrifter.