

審査の結果の要旨

氏名 梶山 智司

高機能および低環境負荷性の新規材料を作製する上で、バイオミネラリゼーションに倣う有機／無機複合体の構築は有用なアプローチの一つである。この手法により、有機高分子薄膜を基板として温和な条件下において炭酸カルシウムの結晶成長制御を行い、形状、多形および構造が制御された有機高分子／炭酸カルシウム複合体の作製が可能となってきた。こうした生体を模倣した結晶成長手法を、新規材料創製へと展開するための次のステップとしては、様々な無機結晶に関して応用可能な結晶成長手法の開発が重要である。本論文は、有機高分子を活用することによって誘起する複合体の非晶状態を前駆体として用いる様々な無機結晶の薄膜化とその構造制御について報告しており、八章で構成されている。

第一章の序論では、本論文における研究の背景を概説し、目的を述べている。

第二章では、有機高分子／非晶性炭酸カルシウムの作製について述べている。従来、不安定で結晶相へと転移してしまうことが知られている非晶性炭酸カルシウムを安定化するために、酸性のカルボキシ基を有するポリアクリル酸との複合化を提案している。ポリアクリル酸との複合化により、有機成分と無機成分のナノ相分離構造が形成し、そのために安定な非晶性炭酸カルシウムが得られたと考察している。これら複合体中の非晶性炭酸カルシウムの安定性について評価を行い、この非晶性炭酸カルシウム複合体の熱的安定性と室温空気雰囲気下および水溶液中における安定性について報告している。

第三章では、第二章で報告した非晶性炭酸カルシウム水溶液に有機高分子薄膜を浸漬することによる有機高分子／炭酸カルシウム複合体薄膜の作製とその構造制御について述べている。また非結晶性炭酸カルシウム水溶液から有機高分子マトリクス内部における炭酸カルシウム結晶の成長過程について観察を行い、考察している。

第四章では、有機高分子／炭酸ストロンチウム複合体薄膜の作製とその構造制御について報告している。有機高分子により炭酸ストロンチウムの非晶状態が一時的に安定化され、自発的に有機高分子マトリクス内部での結晶成長が進行することを報告している。マトリクスの熱処理過程が炭酸ストロンチウムの結晶成長に与える影響についても検討を行っている。また、三次元構造が制御された複合体作製を目指したアプローチとして結晶成長過程を繰り返す手法を検討している。この手法では、薄膜の結晶配向を維持したまま膜厚が増大することを示している。

第五章では、自己組織構造を有する有機高分子／リン酸カルシウムの複合体薄膜がアモルファスリン酸カルシウム溶液を用いて作製できることを報告し、溶液内の有機高分子濃度と pH が結晶成長に与える影響について検討している。また、形成したリン酸カルシウム薄膜から、ヒドロキシアパタイト薄膜を作製することを検討しており、得られたヒドロキシアパタイトは原料となるリン酸カルシウム複合体薄膜の自己組織構造を反映した構造を有することを示している。

第六章では、アンモニア蒸気を用いて徐々に、溶液の pH を上昇させることによる、水酸化コバルトおよび酸化水酸化マンガンの構造制御について報告している。この手法における有機高分子の結晶成長に与える効果について検討し、配向および形状の制御を達成したことを報告している。アンモニア蒸気を用いる手法は、遷移金属化合物の構造制御に対して有用であると結論している。

第七章では、有機高分子との複合化で形成した非晶状態から結晶状態への転移を利用した有機分子／水酸化コバルト複合体薄膜の形成について述べている。有機高分子マトリクスの効果により、形成した薄膜は特異な配向と六回回転対称を持つ形状を有することを示している。これらの結果に基づき、非晶状態の結晶転移を活用する複合体創製の手法は、炭酸カルシウムなどの無機化合物に限らず、有機／無機複合体の結晶成長制御にも有用であると結論している。

第八章は本論文の結言であり、第七章までの研究成果を総括し、温和な条件下で作製する構造の制御された有機／無機複合体材料の今後の展望について述べている。

以上のように本論文では、非晶状態を前駆体として有機高分子基板上での自発的な結晶成長を促し、秩序構造を有する複合体薄膜が形成することを示している。これらの研究は、次世代の高機能および低環境負荷な有機／無機複合材料を開発するための生体に倣うアプローチに新たな知見を加えるとともに、機能材料化学の進展に寄与するものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。