

## 審査の結果の要旨

氏名 松村 駿一

生物が形成する硬組織であるバイオミネラルは、生体高分子と無機物からなる複合体であり、精緻な秩序構造を有している。バイオミネラルの形成機構に倣うことで、安価で豊富な天然資源から、省エネルギープロセスによる機能材料の開発が期待される。これまでに、高分子添加剤や高分子テンプレートを用いることで、炭酸カルシウムを中心とする無機化合物の結晶成長制御が盛んに行われている。有機高分子・無機成分間の相互作用を調節することで、有機／無機複合体の自己組織的な形成とその構造制御が達成されてきた。しかし、より高度な構造制御や汎用的な無機材料への適用はいまだ困難であり、生物に倣う機能性材料開発手法の確立に向けた課題となっている。本論文は三章で構成され、バイオミネラルの形成機構に倣うことにより精緻な構造を有する有機／無機複合材料を構築する足掛かりとして、二つの新しいアプローチについて報告されている。一つは、炭酸カルシウムを基盤とするらせん構造を導入した複合体であり、もう一つは、天然のバイオミネラル以外の無機化合物である酸化亜鉛を含有するハイブリッド材料の開発についてである。

序章では、バイオミネラルにヒントを得た有機／無機複合体の構築に関する研究の背景および、本論文の研究目的と意義が述べられている。

第一章では、コレステリック液晶のらせん構造をテンプレートとして用い、らせん状キチン／炭酸カルシウム複合体を構築したことについて述べられている。キチンのロッド状結晶が自己組織的に形成する液晶構造を、光重合によって形成される架橋高分子のネットワークで固定化し、炭酸カルシウム結晶成長のテンプレートとして用いる手法が報告されている。重合反応後において液晶のらせん構造が保持されていることが、各種観察により示されている。作製したテンプレートを非晶質炭酸カルシウムのコロイド分散液に浸漬することで、炭酸カルシウムの複合化が行われている。複合化の過程について、初めに非晶質前駆体がキチンテンプレート中に取り込まれ、その後結晶化するプロセスが考察されている。とくに架橋高分子と無機イオンの相互作用が重要であり、非晶質前駆体の形成に不可欠であることが明らかにされている。これらのプロセ

スは、実際のバイオミネラルの形成過程に類似しており、秩序構造を維持したまま一様な複合体を形成する為に有用なプロセスであることが示唆されている。作製したらせん状複合体は、優れた力学特性を示す甲殻類外骨格の構造に類似しており、環境低負荷な構造材料への応用が期待される。

第二章では、バイオミネラルに倣うハイブリッド材料の合成法が、酸化亜鉛薄膜の構築と構造制御に応用したことが報告されている。非晶質炭酸水酸化亜鉛の高分子添加剤による安定化と、それを前駆体として用いる炭酸水酸化亜鉛の薄膜結晶成長について述べられている。高分子添加剤が炭酸水酸化亜鉛の結晶化を阻害し、安定化された非晶質前駆体が高分子マトリクス内部で結晶核を生成する機構が提案されている。このプロセスにおいて、非晶質前駆体および高分子マトリクスの双方が不可欠であることが明らかにされている。形成した炭酸水酸化亜鉛の薄膜結晶は高い配向性を示し、その結晶配向を保持したまま酸化亜鉛薄膜へと変換できることが報告されている。得られた酸化亜鉛薄膜はナノ結晶の集合体から構成され、多孔質な構造を有することが述べられている。加えて、作製した酸化亜鉛薄膜を用いる有機基質の光分解反応が観測され、新しい光触媒コーティングとしての応用の可能性が示唆されている。

第三章では本論文の結言が記述されている。第二章までの研究結果を総括し、今後の展望について述べられている。

以上のように本論文では、バイオミネラルの形成機構にヒントを得た新しい材料開発手法の展開について報告されている。これらの結果は、次世代に必要なとされる環境調和型材料の開発に新しい知見を提供し、今後の持続可能社会の発展に貢献するものであると期待され、材料化学・高分子化学の分野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。