

## 審査の結果の要旨

氏名 荒添弘樹

グラフィティックカーボンナイトライドポリマー(CNP)は非常に特異的な構造を有することから、様々な物性が期待されている。CNPのシート構造の配向が揃った透明な薄膜を作製することができれば、現在の主流である不均一系触媒としての利用だけでなく、新たなCNP材料の応用へ発展させることが可能である。しかし、CNPが不溶不融であるため、従来の方法を用いて薄膜に成型することは非常に困難である。本論文では、蒸着重合を用いた高配向CNP薄膜の作製方法を確立し、CNP粉末では実現不可能な材料特性を達成したと述べている。□序章では、高分子材料の形状、特に薄膜の重要性について導電性高分子の発展の歴史と共に詳細に述べている。また本論文で確立した成膜方法のコンセプトとなる蒸着重合の概念、重要性を具体的な報告例をもとに解説している。後半では、CNPに焦点を当てている。CNPの最初の報告から特異的な不均一系触媒として注目される流れを追うことで、不溶不融であることがいかに構造の特定や物性を評価することが困難であり、未だ未開拓な部分が多いことが主張されている。また、過去のCNPの薄膜化への試みを取り上げることで、CNPの薄膜化が求められているにもかかわらず、実現が困難であることにも触れている。

□第一章では、グアニジン炭酸塩を用いた高配向CNP薄膜の蒸着重合法と、得られた薄膜の物性について述べられている。走査型電子顕微鏡(SEM)による薄膜の観察に加え、ここでは特にX線光電子分光法(XPS)、フーリエ変換赤外分光法(FTIR)及びX線回折(XRD)の測定による薄膜の構造について記載されている。さらに、二次元XRD及び一次元面外XRD測定、偏向赤外線を用いた全反射測定法(ATR)による測定によって、CNPのシート構造が基板に対して平行に配向していることが記載されている。これらの結果は、本論文で得られた薄膜が、粉末状のCNPとは異なることが明記されている。

第二章では、ガラス基板から剥離した自立薄膜のアクチュエーター特性について述べられている。水の吸脱着による薄膜の膨潤収縮を駆動原理とし、一般

の湿度計では検知できないような、微少で局所的な湿度の揺らぎにより屈伸運動を繰り返す高感度なアクチュエーターが CNP 薄膜により達成されたことが記載されている。また光照射下では一巻きするのにわずか 50 ミリ秒というトップクラスの高速応答も併せて記載されている。今まで湿度の変化に応答するアクチュエーターは数多く報告されているが、極微小の環境の湿度変化に応答するようなアクチュエーターの例は過去にない。

第三章では、屈折率、複屈折を中心に CNP 薄膜の光学特性について述べられている。本論文で得られた高配向 CNP 薄膜では、可視領域から近赤外領域( $420 \text{ nm} < \lambda < 1690 \text{ nm}$ ) における面内方向の屈折率が 2.76~2.14、複屈折の絶対値が  $0.71 < \Delta n < 1.22$  と破格の値を示すことが記載されている。加えて、その光学特性を生かした応用についても述べられている。高複屈折を用いた高効率偏向分離膜としての可能性を計算により示唆している。また高屈折率が低角度依存性の干渉色を実現することを見出し、高屈折率と CNP 薄膜の特性を生かして炭素繊維の鮮やかな呈色を実証している。高屈折率を有する有機薄膜は 1.8 前後であるのに対し、CNP 薄膜はその値を大きく凌駕し、無機材料にも引けを取らない。また複屈折は固体材料の中で最も高い値である。これらの光学物性が CNP の薄膜化に成功したために発見された物性であり、第二章に加え CNP の薄膜化の重要性を後押ししている。

第四章では、ボロンカーボンナイトライド(BCN)の薄膜作製について述べている。メラミンとホウ酸を混ぜたものを原料として用いることで、CNP と同様の蒸着重合法によって BCN 薄膜の作製に成功したことが報告されている。さらに、官能基を持つ類似構造体を原料に混ぜることで、薄膜の物性を変化させることに成功したことも併せて本章で報告されている。本論文で開発した蒸着重合法は CNP 薄膜だけでなく、他の構造の高分子材料にも適応できることを意味しており、確立した手法の汎用性が示唆された。

以上、本論文では高配向 CNP 薄膜の成膜法を確立し、得られた薄膜の高速、高感度湿度応答アクチュエーターとしての特性や、特異的な光学特性など興味深い物性を報告している。本研究によって達成されたこれらの成果は、粉末としての研究が主流だった CNP 材料の分野に一石を投じた。さらに BCN 薄膜の作製により示唆された蒸着重合法の汎用性は、材料化学の発展に大きく貢献するものと期待される。

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。