

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810039

研究課題名(和文)階層制御された多孔性配位高分子ナノ薄膜の構築と物性探索

研究課題名(英文)Fabrication and Physical Properties of Growth-Controlled Metal-Organic Framework Thin Films

研究代表者

大坪 主弥(Otsubo, Kazuya)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90601005

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：一層ごとの成長制御に優れたLayer-by-Layer (LbL)法を用いて、結晶配向性を有する二次元層状Hofmann型配位高分子ナノ薄膜の構築に成功した。放射光を用いたゲスト分子雰囲気下のIn situ X線回折実験から、このナノ薄膜がバルク状態では観測されないゲートオープン型の吸着特性を発現することを見出し、さらには薄膜の積層数を変化させることで、吸着挙動を制御できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：By using simple layer-by-layer method, crystalline thin film of two-dimensional Hofmann-type metal-organic framework was successfully fabricated. The thin-film obtained shows clear guest adsorption behavior with gate-opening-type structural transformation, which have been revealed by in-situ X-ray studies. Moreover, enlargement of the thin film controlled by the thickness suppresses this dynamic behavior remarkably showing clear crystal downsizing effect.

研究分野：固体物性化学

キーワード：多孔性配位高分子 薄膜 ナノ界面技術

1. 研究開始当初の背景

物質の内部に無数の細孔を有する多孔性材料は、その細孔内に分子を取り込み吸着する性質を持つことで注目を浴び、古くから盛んに研究が行われている。90年代の後半から、活性炭やゼオライトに次ぐ新しい多孔性材料として、多孔性配位高分子(PCP: Porous Coordination Polymer)や金属-有機構造体(MOF: Metal-Organic Framework)と呼ばれている多孔性の金属錯体が注目され、近年非常に大きな研究領域を形成している¹⁾³⁾。金属イオンと有機配位子からボトムアップ法により生成するこれらの材料は、従来の多孔性材料であるゼオライトに比べて空隙率が高く、また活性炭に比べて結晶性が高いことが特長であり、設計性や物質群としての多様性に優れ、構成要素の置換による細孔のサイズや形状、細孔壁の親水性・疎水性の制御が可能である。最近、CO₂を選択的に高効率で吸着する多孔性金属錯体が数多く報告され、脱着時のエネルギーが小さいことから、炭酸ガス除去材料として盛んに研究が行われている。さらに、多孔性材料を用いた膜分離プロセスは、蒸留法などに比べて省エネルギーな分離法であることから、カーボン膜やシリカ膜、ゼオライト膜などが熱分解法、CVD法や水熱合成法により作製されている。この点から、多孔性配位高分子を薄膜化し応用化に繋げる技術が注目されている⁴⁾⁶⁾。しかし、多孔性配位高分子を薄膜化し応用する際には、機能の集積化や細孔の効率的に利用する観点から、ナノサイズで一層ごとに精密に膜厚、成長方向を制御し組み上げる技術が必要不可欠である。初期に報告された配位高分子ナノ薄膜の構築は、基板を配位高分子の構成要素となる金属イオンと配位子の溶液に単純に浸漬させるだけの手法であり、このような手法で得られる薄膜は多結晶状態であり、成長サイズや成長方向を制御することは不可能であった⁷⁾。このような背景から配位高分子のナノ薄膜の一層ごとの成長だけでなく、成長方向も制御することができる手法として、いくつかの手法が近年報告され、注目を集めている。その一つはLayer-by-Layer (LbL)法と呼ばれる手法であり、目的の配位高分子を組み上げる際のアンカーの役割を果たす有機分子の自己組織化単分子膜をあらかじめ金属基板上に構築しておき、次に、構成要素となる金属イオン、有機配位子の溶液に順番に浸漬することで基板上に導入し組み上げていく方法である⁸⁾⁹⁾。LbL法はナノ薄膜の成長速度や成長方向(配向性)をコントロールだけでなく、膜成長の様子を分光学的な手法でモニターすることができる大きな特徴である。

2. 研究の目的

多孔性配位高分子(MOF)を固体表面上に固定化する手法は、多種多様な機能を集積化した新材料として、センサー・触媒等への応用が期待されている物質群である。この観点から、基板上における機能の集積化に適したMOFナノ薄膜の開発は重要であり、1層ごとに構成要素を変えて積層することができれば多様な構造設計を行えるようになる。申請者は、多彩な物性、およびゲスト分子能を有するHofmann型MOFを基盤材料として、一層ごとの薄膜成長の制御に優れるLbL法を用いた種々の結晶配向性MOF薄膜の作成、そしてそれらを用いたヘテロ接合型MOFナノ薄膜の作成、並びにそれらの電子状態や物性について明らかにすることを目的とする。また、触媒材料への応用に向けたナノ金属材料とMOFナノ薄膜の複合化にも取り組んだ。

3. 研究の方法

二次元層状MOF {Fe(py)₂[Pt(CN)₄]} (py = pyridine) ナノ薄膜の作製には分子レベルで1層ごとに膜を積層できるLbL法を用いた(図1)。まず、金基板を4-mercaptopyridineの溶液に浸漬し、基板表面に自己組織化単分子膜(SAM)を構成した。続いて、MOFの構成要素となるFe(BF₄)₂·6H₂O、{(TBA)₂[Pt(CN)₄]}、py (TBA = tetra-n-butylammonium)の各種エタノール溶液に対して順々に基板を浸漬する操作を規定回数繰り返すことでナノ薄膜の構築を試みた。ナノ薄膜の構築は赤外スペクトル、Ramanスペクトルにより確認し、放射光を用いたX線回折測定(XRD)により基板上における結晶配向性について検討した。また、得られた薄膜のゲスト分子存在下での構造変化について検討するため、各種の溶媒蒸気雰囲気下でのIn situ XRD測定を行った。

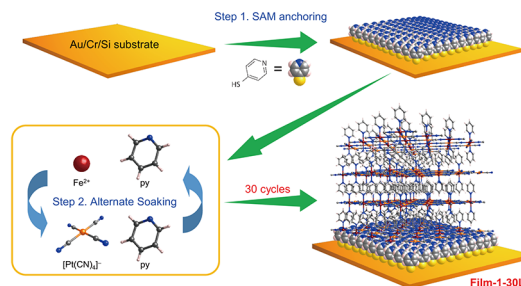


図1. LbL法による{Fe(py)₂[Pt(CN)₄]}ナノ薄膜構築の概念図

4. 研究成果

MOFナノ薄膜の作成では赤外反射吸収(IRRAS)法により膜成長について検討した。図2に1~10サイクルLbL法を繰り返した際のIRRASスペクトルを示すが、LbLサイクル数の増加に伴い、二次元レイヤー内におけるシアノ基のν(CN)伸縮振動のピークの吸光度は直線的に増加しており、目的の配位高分子が基板上にLbL法で一層ごとに成長していることが示唆される。また、Ramanスペクトル

ルにおいてもバルクと同様のスペクトルが得られることも確認された。

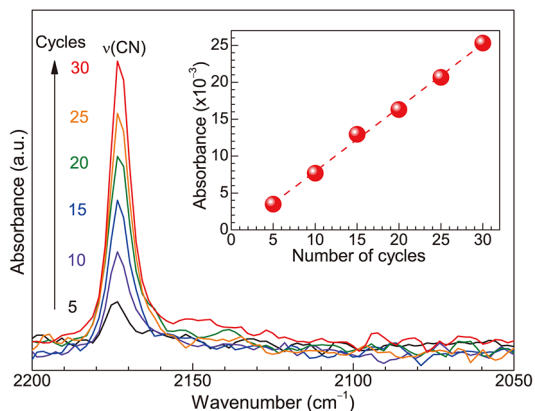


図 2. IRRAS を用いた $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ ナノ薄膜の階層構築の確認

研究背景にて述べたように、MOF ナノ薄膜を使った応用を考える際には、基板において薄膜の配向性をコントロールし作成することは非常に重要である。これらは通常 XRD を用いて評価されるが、これまでに報告例のある MOF ナノ薄膜は基本的に多結晶状態のものが多く、基板に平行な方向 (in-plane、面内)、垂直な方向 (out-of-plane、面外) で明確に結晶配向性を有する配位高分子ナノ薄膜の例は非常に少ない²⁴⁾。さらに、基板における材料の薄さと低い電子密度により、実験室系の X 線を用いた構造評価は一般的に難しい。Si 申請者は、得られた二次元層状ホフマン型 MOF $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ ナノ薄膜について、SPring-8 の BL13XU ビームラインにて放射光 XRD を使用して基板上における結晶結晶構造について検討した。

得られた結果を図 3 に示す。基板面に平行方向の in-plane 配置、基板面に垂直方向 out-of-plane 配置の両方で明瞭な回折ピークが観測されており、得られた MOF ナノ薄膜が面内方向、面外方向共に結晶性であることが明らかとなった。また、バルク状態の結晶構造のシミュレーションパターンとこの実験で得られた XRD パターンを比較すると、in-plane で観測される回折線は $h0l$ に指数付けされることから Fe^{2+} イオンと $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ イオンからなる二次元レイヤー内の周期性を反映し、一方の out-of-plane で観測される回折線は $0k0$ に指数付けされることから柱となる py を介した二次元レイヤー間の周期性を反映していることから、得られた MOF ナノ薄膜が結晶配向性を有していることが明らかとなった。

次に、ゲスト分子吸着に伴う MOF ナノ薄膜の構造変化についても検討を行うために、種々の溶媒蒸気雰囲気下において、In situ XRD 測定を行った。種々の溶媒蒸気を用いて XRD 測定を行ったところ、2-プロパノール、クロロホルム、ベンゼン等の蒸気に晒しても顕著な回折線の変化は観測されなかったが、水、メタノール、エタノール、アセトニトリル蒸気雰囲気下におい

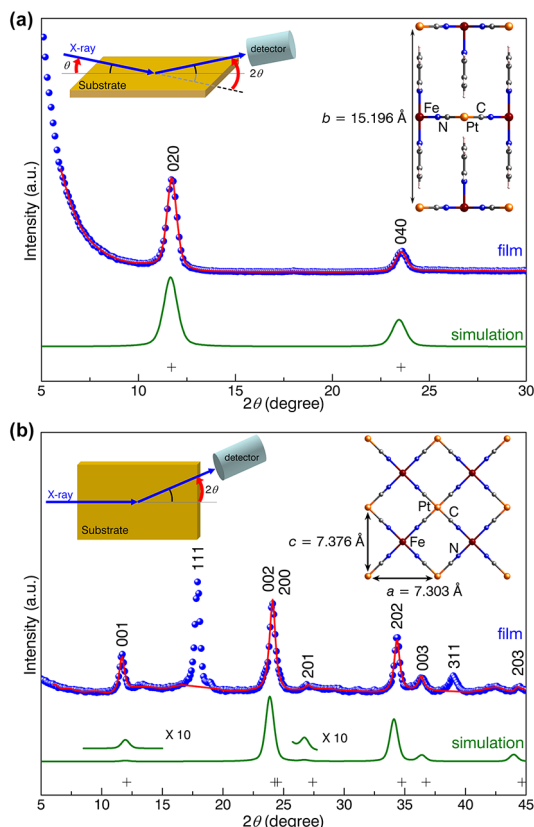


図 3. 放射光 X 線 ($\lambda = 1.550 \text{ \AA}$) を用いた $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ ナノ薄膜の面外 (a) 及び面内 (b) 回折パターン

て、明らかな回折線のシフトが見られた。この結果は、ゲスト分子の吸着に伴い格子が膨張したことに起因すると考えられる。さらに、蒸気を取り去った場合、回折線のピーク位置は元の位置に戻っていることから、以上の変化が可逆的であることも明らかとなった。ここで注目すべきことは、バルク状態の $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ は種々のゲスト分子に対して吸着特性を全く示さないことである。この結果は、ナノメートルサイズの MOF 薄膜化によって初めて現れた現象であると考えられる。この効果については薄膜の膜厚を変化させることにより、さらに詳細に検討した。この結果については後に述べる。

図 4 に、エタノールの相対圧 (P/P_0) に対する、格子定数 b (二次元レイヤー間の距離の 2 倍に対応) の相対変化 (b/b_0) をプロットしたものを示す。ガス分子の導入に伴って格子が面外方向に急激に膨張しており、相対圧 0.93 で面間距離が最大となる。一方、相対圧を下げていくと格子定数が徐々に減少し、相対圧 0.4 以下の領域ではゲートオープン型の吸着挙動の特徴であるヒステリシスが観測されている。以上の結果はゲートオープン型の吸着挙動を示す MOF ナノ薄膜の初の例であり、 $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ ナノ薄膜のゲートオープン型の吸着挙動はバルクでは見られない薄膜状態に固有のものであることが明らかとなった。

以上の結果から、次はバルク状態と薄膜状態の境界について検討した。そのために LbL

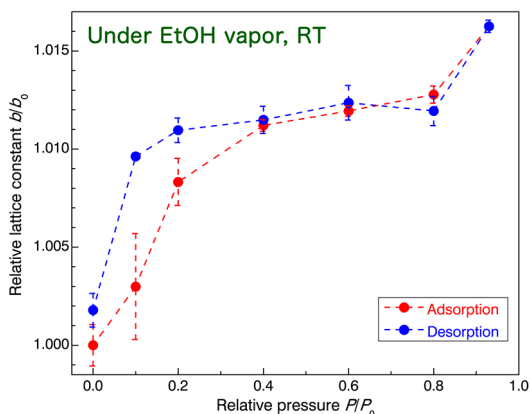


図 4. 各エタノール相対圧 (P/P_0) 雰囲気下における格子定数 b の相対変化

法における浸漬サイクルを段階的に増加させることにより、 $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ ナノ薄膜の膜厚制御を試みた。本研究課題では、先に示した 30 サイクルのものに加え、60、120、150 サイクル浸漬作業を行った薄膜を作成した。得られた各薄膜の XRD パターンにおける 020 ピークが積層サイクルの増加に伴い、明瞭に先鋭化したことから、単純な浸漬回数の増加により、薄膜の膜厚を段階的に制御できていることが明らかとなった。

得られた各薄膜について、同様にエタノール蒸気下の XRD 測定を行い、格子定数変化をプロットしたものを図 5 に示す。サイクル数 60 回以上のサンプルでは、30 サイクル積層サンプルで見られたようなゲートオープン型の面間距離の急激な増加が抑えられており、蒸気圧を増加させても大きな変化が見られないことが明らかとなった。以上の結果から、今回作成した $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ ナノ薄膜のゲートオープン型の吸着挙動は、バルク状態では観測されず、ナノメートルサイズの薄膜状態にダウンサイズしたことにより発現した特性であり、またこれらの挙動をレイヤーバイレイヤー法で制御できることが明らかとなった。このような MOF 薄膜を使用したゲートオープン型の吸着挙動を制御した例は前例にない。

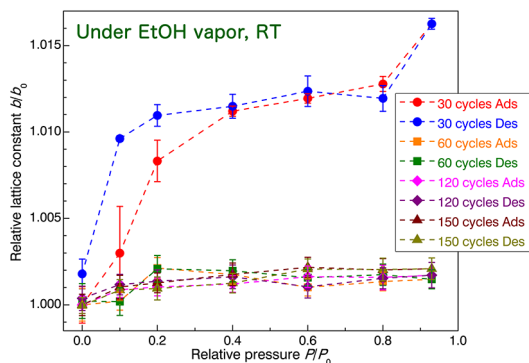


図 5. $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ ナノ薄膜におけるゲートオープン挙動の LbL サイクル数依存性

[参考文献]

- 1) Yaghi, O. M. et al. *Nature* 423, 705, 2003
- 2) Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2334, 2004
- 3) Ferey, G. *Chem. Soc. Rev.* 37, 191, 2008
- 4) Shekhah, O.; Liu, J.; Fischer, R. A.; Wöll, C. *Chem. Soc. Rev.* 40, 1081, 2011
- 5) Zacher, D.; Schmid, R.; Wöll, C.; Fischer, R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 176, 2011
- 6) Bétard, A.; Fischer, R. A. *Chem. Rev.* 112, 1055, 2012
- 7) Hermes, S.; Schröder, F.; Chelmoski, R.; Wöll, C.; Fischer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 13744, 2005
- 8) Shekhah, O. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 15118, 2007
- 9) Arslan, H. K. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 8158, 2011

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- (1) Kazuya Otsubo, Hiroshi Kitagawa “Metal-Organic Framework Thin Films with Well-Controlled Growth Directions Confirmed by X-ray Study” *APL Materials*, vol. 2, No. 12, pp. 124105, 2014, invited article (DOI: 10.1063/1.4899295)
- (2) Karthik Krishnan, Tomoaki Yamada, Hiroko Iwatsuki, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Kazuya Otsubo, Osami Sakata, Akihiko Fujiwara, Hiroshi Kitagawa, Yuki Nagao “Influence of Confined Polymer Structure on Proton Transport Property in Sulfonated Polyimide Thin Films” *Electrochemistry*, vol. 82, No. 10, pp. 865-859, 2014 (DOI: 10.5796/electrochemistry.82.865)
- (3) Kazuya Otsubo and Hiroshi Kitagawa “Structural Design and Electronic Properties of Halogen-Bridged Mixed-Valence Ladder Systems with Even Numbers of Legs.” *CrystEngComm*, vol. 16, No. 28, pp. 6277-6286, 2014, Highlight Review (DOI: 10.1039/C4CE00634H)
- (4) Song-Song Bao, Kazuya Otsubo, Jared M. Taylor, Zheng Jiang, Li-Min Zheng, Hiroshi Kitagawa “Enhancing Proton Conduction in 2D Co-La Coordination Frameworks by Solid State Phase Transition” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, No. 26, pp. 9292-9295, 2014 (DOI: 10.1021/ja505916c)
- (5) K. Otsubo, A. Kobayashi, K. Sugimoto, A. Fujiwara, H. Kitagawa, “Variable-Rung Design for a Mixed-Valence Two-Legged Ladder System Situated in a Dimensional Crossover Region”, *Inorg. Chem.*, 53,

1229-1240, 2014 (DOI: 10.1021/ic402846v)
(6) G. Xu, K. Otsubo, T. Yamada, S. Sakaida, H. Kitagawa, "Superprotonic Conductivity in a Highly Oriented Crystalline Metal-organic Framework Nanofilm", **J. Am. Chem. Soc.**, 135, 7438-7441, 2013 (DOI: 10.1021/ja402727d)
(7) T. Yamada, K. Otsubo, R. Makiura, H. Kitagawa, "Designer Co-ordination Polymers: Dimensional Crossover Architectures and Proton Conduction", **Chem. Soc. Rev.** 42, 6655-6669, 2013 (DOI: 10.1039/C3CS60028A)
(8) Ryota Hashiguchi, Kazuya Otsubo, Hideki Ohtsu, Hiroshi Kitagawa, "A Novel Triangular Macrocyclic Compound, [(tmeda)Pt(azpy)]₃(PF₆)₆ · 13H₂O (tmeda: Tetramethylethylenediamine, azpy: 4,4'-Azopyridine)", **Chem. Lett.**, 42, 374-376, 2013 (DOI: /10.1246/cl.121240)

[学会発表] (計 21 件)

[国際学会・口頭]

(1) Kazuya Otsubo (Invited) (Kyoto Univ.), "Various Electronic Properties of Multi-Legged Metal-Organic Ladder Materials", Pre-Conference of MOF2014 New Horizon of Metal-Organic Frameworks (MOFs), Osaka, 27th September, 2014.
(2) Kazuya Otsubo (Kyoto Univ.), H. Kitagawa, "Various Physical Properties of Halogen-Bridged Metal-Organic Nanotube" CSM2014, LOGOMO Köydenpunojankatu 1420100 Turku, Finland, 3rd Jul. 2014.
(3) Kazuya Otsubo (Invited) (Kyoto Univ.), Various Electronic Properties of Halogen-Bridged Multi-Legged Ladder Systems, International School and Symposium on Molecular Materials (ISSMM2013), Tokyo Institute of Technology, O-Okayama Campus, 7th November, 2013

[国内学会・口頭]

(1) Kenichi Otake (Kyoto Univ.), Kazuya Otsubo, Shun Dekura, Tokutarō Komatsu, Kunihisa Sugimoto, Akihiko Fujiwara, Hitroshi Kitagawa, "High proton conduction of 4-legged MX-tube typed Pt complexes with 1-D channel", 日本化学会第 95 春季年会、日本大学 船橋キャンパス、2015 年 3 月 26 日
(2) Tomoyuki Haraguchi (Kyoto Univ.), Kazuya Otsubo, Osami Sakata, Akihiko Fujiwara, Hiroshi Kitagawa, "Step-by-step fabrication of a highly oriented crystalline three-dimensional accordion-like porous coordination polymer thin film", 日本化学会第 95 春季年会、日本大学 船橋キャンパス、2015 年 3 月 28 日

(3) 大坪主弥 (京大院理)、杉本邦久、藤原明比古、北川宏、[2]ロタキサンを導入した 2 本鎖 MX-ladder 錯体の構造と電子状態、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学・東山キャンパス、2014 年 3 月 30 日

(4) 田代省平 (東大院理)、高松紀仁、大坪主弥、北川宏、塩谷光彦、環状オキシムペプチド金属錯体の水和物結晶における水の二次元レイヤー構造、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学・東山キャンパス、2014 年 3 月 29 日

(5) 大竹研一 (京大院理)、大坪主弥、杉本邦久、藤原明比古、北川宏、4 本鎖 MX-tube 型白金-パラジウム混合金属錯体の構造と電子状態、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学・東山キャンパス、2014 年 3 月 28 日

(6) 原口知之、大坪主弥、坂田修身、藤原明比古、北川宏、三次元骨格を有する Hofmann 型多孔性配位高分子ナノ薄膜が示すガス吸着挙動および構造変化、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学・東山キャンパス、2014 年 3 月 27 日

(7) 大坪主弥 (招待講演) (京大院理)、ハロゲン架橋金属錯体を基盤とした次元クロスオーバー領域の物性化学、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大学・千原キャンパス、2013 年 11 月 2 日

(8) 徐剛 (京大院理)、大坪主弥、山田鉄兵、坂井田俊、北川宏、Modularly Assembled Highly Oriented Crystalline MOF Thin Film and Its Superprotonic Conductivity、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大学・千原キャンパス、2013 年 11 月 3 日

(9) 大竹研一 (京大院理)、大坪主弥、杉本邦久・藤原明比古・北川宏、二種類の中心金属種からなる 4 本鎖 MX-tube 型白金-パラジウム混合金属錯体の構造と電子物性、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大学・千原キャンパス、2013 年 11 月 2 日

(10) 大坪主弥 (京大院理)、杉本邦久、藤原明比古、北川宏、[2]ロタキサンを Rung 部位に導入した MX-ladder 型白金錯体の電子物性、第 7 回分子科学討論会 2013 京都、京都テルサ、2013 年 9 月 24 日

(11) 大竹研一 (京大院理)、大坪主弥、杉本邦久、藤原明比古、北川宏、二種類の中心金属種からなる 4 本鎖 MX-tube 型白金-パラジウム混合金属錯体の構造と電子物性、第 7 回分子科学討論会 2013 京都、京都テルサ、2013 年 9 月 24 日

(12) 大竹研一 (京大院理)、大坪主弥、杉本邦久、藤原明比古、北川宏、二種類の中心金属種からなる 4 本鎖 MX-tube 型白金-パラジウム混合金属錯体の電子物性、日本物理学会第 68 回秋季大会、徳島大学・常三島キャンパス、2013 年 9 月 27 日

(13) 大坪主弥 (京大院理)、坂井田俊、原口知之、坂田修身、藤原明比古、北川宏、結晶配向性 Hofmann 型多孔性配位高分子ナノ薄膜の構築と構造評価、第 62 回高分子討論会、

金沢大学・角間キャンパス、2013年9月11日

[国際学会・ポスター]

(1) Kazuya Otsubo (Kyoto Univ.), Hiroshi Kitagawa, Electronic and Physical Properties of Halogen-Bridged Metal-Organic Nanotubular Assembly, MOF2014, Kobe, Japan, 29th September, 2014

(2) Ken-Ichi Otake (Kyoto Univ.), Kazuya Otsubo, Kunihisa Sugimoto, Akihiko Fujiwara, Hiroshi Kitagawa, Structures and Properties of Novel Four-Legged MX-Tube Type Platinum-Palladium Mixed-Metal

Complexes, MOF2014, Kobe, Japan, 29th September, 2014

(3) Tomoyuki Haraguchi (Kyoto Univ.), Kazuya Otsubo, Osami Sakata, Akihiko Fujiwara, Hiroshi Kitagawa, Gas Adsorption Behavior and Structural Change of Highly Oriented Crystalline Three-Dimensional

Pillared-Layer-Type Porous Coordination Polymer Nanofilms, MOF2014, Kobe, Japan, 29th September, 2014

(4) Tomoyuki Haraguchi (Kyoto Univ.), Kazuya Otsubo, Osami Sakata, Akihiko Fujiwara, Hiroshi Kitagawa, "Selective gas adsorption behavior and structural change of 3D Hofmann-type porous coordination polymer nanofilms", ICSM2014, LOGOMO Köydenpunojankatu 14 20100 Turku, Finland, 4th, July, 2014

(5) Kenichi Otake (Kyoto Univ.), Kazuya Otsubo, Kunihisa Sugimoto, Akihiko Fujiwara, Hiroshi Kitagawa, "CRYSTAL STRUCTURES AND ELECTRONIC PROPERTIES OF NOVEL FOUR-LEGGED MX-TUBE TYPED PLATINUM-PALLADIUM MIXED-METAL COMPLEXES", ICC41, Suntec Singapore Convention & Exhibition Center, 23th, July, 2014

[国内学会・ポスター]

(1) 原口知之 (京大院理)、大坪主弥、坂田修身、藤原明比古、北川宏、三次元骨格を有する Hofmann 型多孔性配位高分子ナノ薄膜におけるガス吸着挙動と構造変化、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大学・千原キャンパス、2013 年 11 月 3 日

(2) 原口知之 (京大院理)、大坪主弥、坂田修身、藤原明比古、北川宏、三次元骨格を有する Hofmann 型多孔性配位高分子ナノ薄膜が示すガス吸着挙動と構造変化、第 7 回分子科学討論会 2013 京都、京都テルサ、2013 年 9 月 25 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/osscc/j_index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大坪 主弥 (KAZUYA OTSUBO)

京都大学 大学院 理学研究科 助教

研究者番号 : 90601005

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者