

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H00401

研究課題名（和文）金属有機構造体による配向薄膜の基礎学理の確立と応用開拓

研究課題名（英文）Fundamental science and application of oriented metal-organic framework thin films

研究代表者

高橋 雅英（Takahashi, Masahide）

大阪公立大学・大学院工学研究科 ・教授

研究者番号：20288559

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 35,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、金属水酸化物を基板として用いた金属有機構造体（MOF）のエピタキシャル薄膜について、基板とMOFの組み合わせの多様性を検証し、種々の金属を構成成分とするMOF配向膜の作製手法の基礎学理を確立した。特に多様な金属水酸化物からの配向成長手法を確立し、手法の汎用性を実証した点を評価している。本研究によって、大面積で配向した多結晶体として、結晶構造に依存した異方的な物性をマクロな薄膜や独立膜として測定可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属有機構造体（MOF）の高品質配向膜の作製技術を確立したことで、電子的あるいは光学的な応用に向けた基盤技術が確立できた。特に、ホストーゲストアプローチによる機能化との相乗的な利用により、MOF膜を利用したハイテクデバイスの開発が加速されることが大いに期待できる。また、基礎科学的な側面においても、無機結晶と有機分子性結晶の界面に対して重要な知見を与えるモデル系としても本成果は重要である。無機結晶と有機分子系での電子軌道を介した相関による機能発現は萌芽的研究段階であり、無機結晶側の原子配列と有機分子配列が整ったエピタキシャルMOF薄膜を介した新しい電子機能発現が大いに期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, for epitaxial thin films of metal-organic structures (MOFs) using metal hydroxides as substrates, the diversity of combinations of substrates and MOFs was verified, and the fundamental science for the preparation of MOF oriented films with various metals as components was established. In particular, we have established an oriented growth method from various metal hydroxides and demonstrated the versatility of the method. This research has made it possible to measure anisotropic properties dependent on the crystal structure in the macroscopic oriented polycrystalline as macroscopic thin films and independent films.

研究分野：無機材料科学

キーワード：金属有機構造体 エピタキシャル 配向薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

材料の機能は、用いる物質自体の物性や形態に加えて、空間的に配置する際の方位や間隔に大きく依存する。機能性分子は、イオン性あるいは双極子相互作用を活かすように精密に配置することで、大幅な機能増幅が期待できる。例えば、有機半導体分子であるペンタセンは、配向制御により  $\pi$  電子系が最も広がる空間配置とすることで、電荷キャリア移動度が格段に向上する[Zen, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14, 757 等]。デバイス作製に実用的な mm から cm 以上のスケールの空間で機能性分子を理にかなった配置とすることで、有機電子デバイスの大幅な機能増幅が期待できる。

機能性分子を空間配置する手法として金属有機構造体(Metal-organic framework: MOF)の利用が期待されている。MOF は金属イオンと多官能有機配位子の自己組織化により得られ、分子サイズ(サブ nm ~ 数 nm)の規則的な細孔を有する結晶性の有機-無機ハイブリッドの骨格で形成される。MOF をホストとして機能性分子を配列するために、主に二種の手法が用いられている。一つは、MOF の規則的な細孔内に機能性分子を導入し、方位と間隔を揃えて配置する方法である。もう一つの方法として、機能性分子を用いて MOF の骨格構造自体を形成することで、機能発現部位を規則正しく配列することが可能である。加えて、MOF を利用する利点として、構造設計性の高さが挙げられる。金属種や有機配位子の種類を変えることで、結晶構造に依存して細孔の大きさや形だけではなく、骨格構造自体も設計できる。しかし、これまで実用的な cm スケール以上の大きさの基板上で MOF の結晶方位が完全に揃った完全配向薄膜は達成されていなかった。2017 年、研究代表者らは完全配向膜の作製に関して「金属水酸化物を足場とした MOF のエピタキシャル成長」を報告している。規則的に配列した表面水酸基を有する金属水酸化物を足場として用いて、溶液中で格子整合性の高い MOF をエピタキシャル成長することで面内/面外ともに配向した MOF 薄膜を作製できることを見いだした[研究代表者、*Nature Mater.*, 2017, 16, 342](図 3)。本報告は、実用サイズで MOF 配向薄膜が得られた最初の報告であり、MOF のデバイス化に関する 2017 年の総説[Stassen, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 3185]や“News and Views”(Nature Mater. 誌コラム)にハイライトされるなど、次世代電子・光学デバイス開発を大いに加速する成果であるとして注目されている。

## 2. 研究の目的

「金属水酸化物を足場とした MOF のエピタキシャル成長」は研究代表者らにより見出された全く新しい化学プロセスであり、発見者による先行利益を享受することができる。本研究では以下に示す三つの研究目標を設定する：(I) 機能性 MOF によるエピタキシャル薄膜の基礎科学の確立、(II) エピタキシャル成長による新規機能性 MOF の開拓、(III) 高機能電子・光機能性 MOF 配向薄膜の実現。電子・光機能性 MOF を対象として本手法を確立することで、本手法に関連する基礎科学を構築することで、応用研究を見据えた高機能化に貢献する。

## 3. 研究の方法

研究目標の達成の鍵となるのが機能性 MOF と基板との「格子整合性」および「界面での結合形成」である。格子整合に関しては、研究代表者は 2018 年に、計算科学を用いて水酸化銅上で 266 種類のジカルボン酸系 MOF のエピタキシャル成長が可能であることを見いだしている[研究代表者ら、*ACS Appl. Mater. Inter.*, 2018, 10, 40938]。この手法を拡張して、任意の MOF と格子ミスマッチ率が 5% 以下(*Nature Mater.*, 2017, 16, 342 より算出)となる金属水酸化物を絞り込み、その中で有機配位子と金属水酸化物の表面水酸基が結合可能な配置にある組み合わせを抽出する。直接成長が見込めない場合は、2019 年に研究代表者らが見出した MOF-on-MOF システムを適応する[研究代表者ら、

Angew. Chem. Int. Ed., 2019, 58, 6886]. MOF-on-MOF システムは、MOF 配向薄膜上で下地の MOF と格子定数の合う MOF をエピタキシャル成長することで MOF 配向薄膜の多層化を可能とする手法である。この手法の重要性として、MOF の構造柔軟性が高いことから MOF-MOF 界面では大きな格子ミスマッチ率(20%以内)でも格子整合条件を満たすことであり、直接金属水酸化物上にエピタキシャル成長できない MOF のエピタキシャル成長を可能とする。以上の二段階のアプローチを用いて、格子整合性と界面での結合形成が可能な足場を提供することで所望の MOF のエピタキシャル成長を実現する。得られた配向膜は高分解透過電子顕微鏡 (TEM) や X 線構造解析 (XRD) を用いて結晶構造、界面の形態や積層状態を明らかにする。これらの研究を通して、多彩な機能性 MOF の配向膜の合成と物性に関する基礎学理を確立する。さらに、種々の電子・光機能性 MOF の配向薄膜による機能の増幅や新機能の発現を実証する。その際の、粒界や間隙の影響は、MOF 結晶の二次成長を用い段階的に消失することで調査し、究極には、粒界や間隙のない擬単結晶膜として利用可能な配向薄膜を実現することで MOF の機能性の真の究極値を目指す。

#### 4. 研究成果

##### (1) 配向 MOF 膜における格子不整合とエピタキシャル成長機構の相関解明

MOF-on-MOF 薄膜と呼ばれる有機金属骨格 (MOF) 多層薄膜は、高性能センシング、電気化学、および光学デバイスに向けた統合された多機能性を生み出す。このような多層 MOF 薄膜における MOF/MOF 界面でのエピタキシーは、高機能化にとって重要な役割を果たすが、エピタキシャル界面における分子スケールでの構造一貫性が薄膜の品質 (例えば、MOF-on-MOF 薄膜の結晶子サイズや配向度) に及ぼす影響については、これまで検討されてこなかった。そこで、エピタキシャル界面を有する MOF-on-MOF 薄膜 (「e-MoM 薄膜」と呼ぶ) の格子不整合率と面内配向度の関係を明らかにすることにより、このような物理パラメータを支配する要因について報告した (図 1)。格子不整合率だけでなく、各 MOF 層の格子定数に依存する積層秩序も考慮することで、高配向 e-MoM 薄膜を得ることに成功した。e-MoM 材料は化学的および構造的に調整可能であるため、今回の発見は、将来の MOF ベースのデバイスを設計するための e-MoM 薄膜の作製に関する知見を提供するものである。

我々は、Layer-by-layer 法による液相エピタキシャル成長により、水酸化銅 ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) を基板として用い、最大 3 つの異なる MOF 層からなる e-MoM 薄膜を作製した。面内方向の結晶方位と結晶子サイズの変化に対する格子不整合率の影響を系統的に調べた。得られた e-MoM 構造は、格子整合によって予測されたの

と同じ配向を示したことから MOF/MOF 界面でのエピタキシャル成長を確認した。各 MOF 層の結晶子サイズを XRD で調査した結果、上層の MOF 結晶子は、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  基板上に成長した下層 MOF 結晶子よりも小さかった。各 MOF 層の面内配向性は、上層になるにつれて低下し、各 MOF 層の積層順序も影響することがわかった。そのため、e-MoM 材料の面内配向を支配する因子である格子定数の差だけでなく、MOF 層の積層順序も考慮することで、高配向 e-MoM 薄膜の作製に成功した。下層 MOF の面内配向性をできるだけ維持した e-MoM 薄膜を作製するためには、下層 MOF の格子定数をその上に積層する上層 MOF の格子定数よりも相対的に大きくする必要があり。これらの結果は、将来の多機能化を可能にする e-MoM ベースのデバイスの開発に大きく貢献するものである。

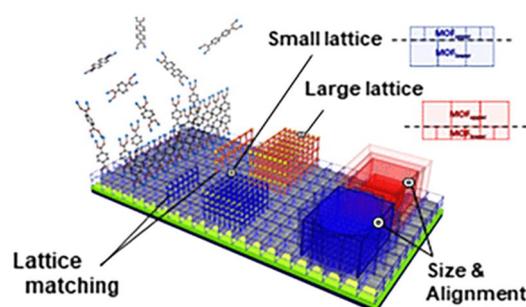


図 1 格子整合とエピタキシャル成長 MOF の相関

#### 関係論文

Ikigaki K., Okada K., Takahashi M. "Epitaxial Growth of Multilayered Metal–Organic Framework Thin Films for Electronic and Photonic Applications" *Open Access ACS Appl. Nano Mater.*, **4**, 3467–3475 (2021) (Cover page paper) DOI: [10.1021/acsanm.0c03462](https://doi.org/10.1021/acsanm.0c03462)

## (2) 異方的電気特性をしめす配向 MOF 薄膜の作製と応用

ホスト-ゲスト系 TCNQ@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (TCNQ = 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、BTC = 1,3,5-ベンゼントリカルボキシレート)は、電界効果トランジスタや熱電変換膜などの薄膜デバイスへの応用が期待される半導体特性を示す。Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>の結晶方位を制御することは、その電気的特性を先端半導体で効率的に利用するために重要であるが、面内配向と面外配向の両方を有するCu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>薄膜(3次元配向薄膜)の作製は依然として課題である。ここでは、Cu(OH)<sub>2</sub>上のヘテロエピタキシャル成長による3次元配向Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>薄膜の作製について報告した。Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>のエピタキシャル成長方向は、Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>/Cu(OH)<sub>2</sub>界面の格子整合と界面結合(局所的な化学結合の整合。つまり、界面におけるCu原子の空間的な整合)によって決定されることがわかった。エピタキシャル成長法を用いることで、導電パスとなりうる{111}格子面が基板に対して3次元方向で配向したTCNQ@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>薄膜の作製が可能となった。配向したTCNQ@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>薄膜における{111}格子面の面内配向により、我々は初めて、面内方向に異方的な電気特性を持つMOF薄膜を実現した(図2)。さらに、UVリソグラフィー技術との融合により、配向MOFパターンを作製することが可能であることを示した。異方性伝導を有する配向MOFパターンは、次世代のスマート電子デバイスへの道を拓くものである。

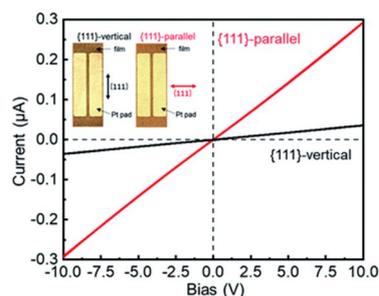


図2 方位依存性を示す異方的電気伝導 MOF 薄膜

### 関係論文

Okada K., Mori K., Fukatsu A., Takahashi M. "Oriented growth of semiconducting TCNQ@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> MOF on Cu(OH)<sub>2</sub>: crystallographic orientation and pattern formation toward semiconducting thin-film devices" **Open Access J. Mater. Chem. A.**, **9**, 19613-19618(2021) DOI: 10.1039/D1TA02968A

## (3) IR Crystallography を用いた配向 MOF 構造解析

細孔の配列とリンカーの配向は、有機金属骨格(MOF)における拡散とゲスト分子の相互作用に影響し、MOFをうまく利用するために極めて重要な役割を果たす。MOF膜の結晶方位と配向度は、一般にXRDを用いて決定される。しかし、XRDは、非常に薄い膜の測定、化学結合性の同定、あるいはMOF中の有機官能基の配向に関しては限界に達している。銅ベースの2次元MOFおよび3次元MOF膜を、Layer-by-layer法および配向したCu(OH)<sub>2</sub>基板から作製し、透過型および減衰全反射型(ATR)の偏光依存フーリエ変換赤外(FTIR)分光法で調べた。これにより、実験室のXRDでは調べることができない、MOF超薄膜における面内配向、面外配向だけでなく、MOF骨格中の芳香族リンカー配向、Layer-by-layer法でのMOF成長中の初期配向の度合いを決定した。実験的なIRスペクトルは理論的な説明と相関しており、IR結晶学の原理をMOF以外の配向した有機-無機ハイブリッド膜に拡大する道を開いた(図3)。

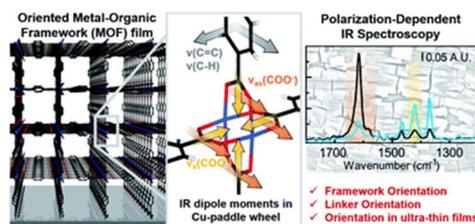


図3 IR Crystallography を用いた MOF 構造解析

マイクロ多孔体であるMOFの細孔内へのゲスト分子の導入において、細孔充填の程度は、エレクトロニクス、光学、ガス分離などの応用において、ゲスト@MOFの特性を定義するための重要なパラメーターである。しかしながら、ゲスト分子の配向性に関する定量的記述や、ゲスト分子の細孔充填に伴うホストMOFのフレームワークの構造的変化のような、ホスト-ゲスト相互作用の重要な側面の相互作用は、まだ未明である。ガス吸着と組み合わせた偏光依存FTIR-ATR法は、細孔充填過程におけるゲスト分子の配向とMOF骨格の構造変化を同時に研究することを可能にした。その結果、最初はランダムに配向していたゲスト分子が、細孔充填量が増加するにつれて整列することがわかり、オイルサーディン缶効果と名付けた。また、特定のゲスト分子の細孔充填過程において、MOF骨格中の芳香環の回転や、欠陥の生成を誘発する金属イオンと配位子の剥離が可逆的に生じることが明らかとなった。この偏光依存FTIR-ATR法は、MOF薄膜へのゲスト分子の収着を研究するのに理想的な手法であり、ゲスト@MOF材料の応用や、制限空間におけるゲスト分子の未知の挙動の検出に期待される。

### 関連論文

Baumgartner B., Ikigaki K., Okada K., Takahashi M. "Infrared crystallography for framework and linker orientation in metal-organic framework films" *Open Access Chem. Sci.*, **12**, 9298-9308(2021), DOI: [10.1039/d1sc02370e](https://doi.org/10.1039/d1sc02370e)

B. Baumgartner, R. Mashita, A. Fukatsu, K. Okada, M. Takahashi, "Guest Alignment and Defect Formation during Pore Filling in Metal-Organic Framework Films" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**(28), e202201725 (2022) DOI: [10.1002/anie.202201725](https://doi.org/10.1002/anie.202201725)

#### (4) 偏光依存性光-温度変換効果を示す配向 MOF 薄膜

様々な機能性を有する有機金属骨格 (MOF) 薄膜の開発は、多種多様な応用研究への道を開いてきた。MOF 配向薄膜は、面外方向だけでなく面内方向にも異方的な機能性を示すことができるため、MOF 薄膜をより高度な用途に利用することが可能である。しかし、配向性 MOF 薄膜の機能性は十分に発揮されておらず、配向性 MOF 薄膜の新規異方性機能性を見出すことが今後の課題である。本研究では、Ag ナノ粒子 (AgNP) を導入した MOF 配向膜において、偏光依存性プラズモン加熱を初めて実証し、MOF 薄膜における光学的異方性機能の開拓に成功した。球状の AgNP は、MOF の異方性格子に取り込まれると、偏光に依存したプラズモン共鳴吸収 (異方性プラズモン減衰) を示す (図 4)。異方性プラズモン共鳴は、偏光依存性プラズモン加熱挙動をもたらす。入射光の偏光が、より大きなプラズモン共鳴に有利な宿主 MOF 格子の結晶学的軸に平行である場合に、最も高い温度上昇が観察され、その結果、偏光制御された温度調節がもたらされる。配向 MOF 薄膜をホストとして使用することにより、このような空間的および偏光選択的なプラズモン加熱が可能となり、MOF 薄膜センサーにおける効率的な再活性化、MOF 薄膜デバイスにおける部分的な触媒反応、熱応答性材料との複合体におけるソフトマイクロロボティクスなどの応用への道を開くことができる。

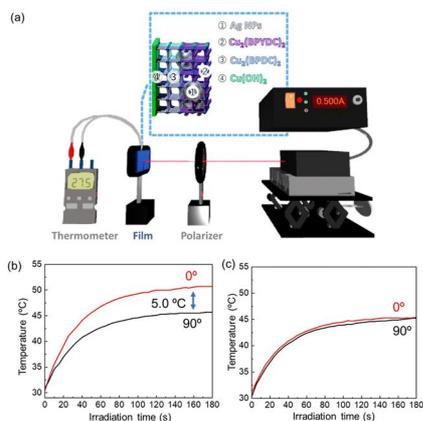


図 4 偏光依存光熱変換効果を示す配向 MOF 薄膜。(a) 偏光依存プラズモン加熱の実験の模式図。(b)配向薄膜と(c)ランダム配向薄膜のレーザー照射時間に対する試料温度。

#### 関連論文

Okada K., Mashita R., Fukatsu A., Takahashi M. "Polarization-dependent plasmonic heating in epitaxially grown multilayered metal-organic framework thin films embedded with Ag nanoparticles" *Open Access Nanoscale Adv.*, **5**, 1795-1801(2023) DOI: [10.1039/D2NA00882C](https://doi.org/10.1039/D2NA00882C)

#### (5) MOF 薄膜による光応答ソフトアクチュエータ

ソフトアクチュエータは、ソフトロボティクスのための柔軟な部品として注目されている。ソフトアクチュエータの駆動部には、光などの外部刺激に応答する応答性材料が用いられることが多い。例えば、熱応答性ソフトアクチュエータは、熱膨張係数の異なる二層ポリマーフィルムによって作製される。このような二層ポリマー膜をプラズモン加熱することで、ソフトアクチュエータを光で遠隔駆動することが可能になる。本研究では、有機金属骨格 (MOF) 薄膜をプラズモンナノ粒子の支持体として用いて、プラズモン加熱駆動型応答性ソフトアクチュエータを作製した。セラミックス前駆体である  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  上に成長した  $\text{Cu}_2(\text{bppdc})_2$  ( $\text{bppdc} = 4,4'$ -ビフェニルジカルボキシレート) 上に、金属イオン吸着能の高い  $\text{Cu}_2(\text{bpydc})_2$  ( $\text{bpydc} = 2,2'$ -ビピリジン-5,5'-ジカルボキシレート) 薄膜を作製した。作動は、PDMS (ポリジメチルシロキサン) と PVDC (ポリ塩化ビニリデン) の 2 つのポリマーの間に挿入された MOF 薄膜に含まれる Ag ナノ粒子のプラズモン加熱によって行われた。2 つのポリマーは熱膨張係数が異なるため、プラズモン加熱によってソフトアクチュエータとして機能する。このようなソフトアクチュエータの作製プロセスは、ソフトロボティクスの分野における先進的なデバイスの開発に道を開くものである。

#### 関連論文

小関 友香, 真下 理彩, 深津 亜里紗, 岡田 健司, 高橋 雅英 "ポリマー上における銀ナノ粒子含有有機構造体薄膜の形成による光応答ソフトアクチュエータの作製" *Open Access J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **71**(4),112-117(2024). (Invited paper) DOI: <https://doi.org/10.2497/jjspm.23-00070>[in Japanese]

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計20件（うち査読付論文 20件 / うち国際共著 6件 / うちオープンアクセス 17件）

1. 著者名 Fukatsu Arisa, Karim Ayana, Okada Kenji, Takahashi Masahide	4. 巻 104
2. 論文標題 Alcohol-induced deboronation of organoborosilicate thin films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Sol-Gel Science and Technology	6. 最初と最後の頁 485 ~ 489
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10971-022-05897-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Baumgartner Bettina, Mashita Risa, Fukatsu Arisa, Okada Kenji, Takahashi Masahide	4. 巻 61
2. 論文標題 Guest Alignment and Defect Formation during Pore Filling in Metal?Organic Framework Films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202201725
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202201725	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Sakamoto Shigeru, Okada Kenji, Tanaka Shinji, Kotera Yasuhito, Fukatsu Arisa, Takahashi Masahide	4. 巻 51
2. 論文標題 Crystalline Framework Formation in Single-digit Nanometer Scale Silica Nanoparticles of Reverse Mesosstructure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 605 ~ 609
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220108	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tokudome Yasuaki, Koyama Akihiro, Murata Hidenobu, Okada Kenji, Nakahira Atsushi, Nishimura Shigenori, Takahashi Masahide	4. 巻 104
2. 論文標題 Colloidal dispersion of chiral layered hydroxide salt (LHS) nanocrystals exhibiting chiroptical response	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Sol-Gel Science and Technology	6. 最初と最後の頁 580 ~ 587
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10971-022-05766-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okada Kenji, Mashita Risa, Fukatsu Arisa, Takahashi Masahide	4. 巻 5
2. 論文標題 Polarization-dependent plasmonic heating in epitaxially grown multilayered metal?organic framework thin films embedded with Ag nanoparticles	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 1795 ~ 1801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2na00882c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Baumgartner Bettina, Mashita Risa, Fukatsu Arisa, Okada Kenji, Takahashi Masahide	4. 巻 134
2. 論文標題 Ausrichtung von Gastmolek?len und Defektbildung w?hrend der Porenf?llung in Metallorganischen Ger?stverbindungsdr?nnschichten	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie	6. 最初と最後の頁 e202201725
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.202201725	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Tokudome Yasuaki, Koyama Akihiro, Murata Hidenobu, Okada Kenji, Nakahira Atsushi, Nishimura Shigenori, Takahashi Masahide	4. 巻 -
2. 論文標題 Colloidal dispersion of chiral layered hydroxide salt (LHS) nanocrystals exhibiting chiroptical response	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Sol-Gel Science and Technology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10971-022-05766-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Linares Moreau Mercedes, Brandner Lea A., Kamencek Tomas, Klokic Sumea, Carraro Francesco, Okada Kenji, Takahashi Masahide, Zojer Egbert, Doonan Christian J., Falcaro Paolo	4. 巻 8
2. 論文標題 Semi Automatic Deposition of Oriented Cu(OH) <sub>2</sub> Nanobelts for the Heteroepitaxial Growth of Metal?Organic Framework Films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2101039 ~ 2101039
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.202101039	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Takahashi Masahide	4. 巻 94
2. 論文標題 Oriented Films of Metal-Organic Frameworks on Metal Hydroxides via Heteroepitaxial Growth	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2602 ~ 2612
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210274	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Baumgartner Bettina, Ikigaki Ken, Okada Kenji, Takahashi Masahide	4. 巻 12
2. 論文標題 Infrared crystallography for framework and linker orientation in metal-organic framework films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 9298 ~ 9308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC02370E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Okada Kenji, Mori Keyaki, Fukatsu Arisa, Takahashi Masahide	4. 巻 9
2. 論文標題 Oriented growth of semiconducting TCNQ@Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> MOF on Cu(OH) <sub>2</sub> : crystallographic orientation and pattern formation toward semiconducting thin-film devices	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 19613 ~ 19618
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TA02968A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ikigaki Ken, Okada Kenji, Takahashi Masahide	4. 巻 4
2. 論文標題 Epitaxial Growth of Multilayered Metal-Organic Framework Thin Films for Electronic and Photonic Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 3467 ~ 3475
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c03462	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kino Daisuke, Okada Kenji, Tokudome Yasuaki, Takahashi Masahide, Malfatti Luca, Innocenzi Plinio	4. 巻 97
2. 論文標題 Reactivity of silanol group on siloxane oligomers for designing molecular structure and surface wettability	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Sol-Gel Science and Technology	6. 最初と最後の頁 734 ~ 742
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10971-020-05448-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Takemoto Masanori, Tokudome Yasuaki, Murata Hidenobu, Okada Kenji, Takahashi Masahide, Nakahira Atsushi	4. 巻 203
2. 論文標題 Synthesis of high-specific-surface-area Li-Al mixed metal oxide: Through nanoseed-assisted growth of layered double hydroxide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Clay Science	6. 最初と最後の頁 106006 ~ 106006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.clay.2021.106006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takemoto Masanori, Tokudome Yasuaki, Kikkawa Soichi, Teramura Kentaro, Tanaka Tsunehiro, Okada Kenji, Murata Hidenobu, Nakahira Atsushi, Takahashi Masahide	4. 巻 10
2. 論文標題 Imparting CO <sub>2</sub> reduction selectivity to ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> photocatalysts by crystallization from hetero nano assembly of amorphous-like metal hydroxides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 8066 ~ 8073
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra00710b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Okada Kenji, Nakanishi Miharuru, Ikigaki Ken, Tokudome Yasuaki, Falcaro Paolo, Doonan Christian J., Takahashi Masahide	4. 巻 11
2. 論文標題 Controlling the alignment of 1D nanochannel arrays in oriented metal-organic framework films for host-guest materials design	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 8005 ~ 8012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC02958K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Okada Kenji, Miura Yoko, Chiya Tomoya, Tokudome Yasuaki, Takahashi Masahide	4. 巻 10
2. 論文標題 Thermo-responsive wettability via surface roughness change on polymer-coated titanate nanorod brushes toward fast and multi-directional droplet transport	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 28032 ~ 28036
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0RA05471B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takemoto Masanori, Tokudome Yasuaki, Murata Hidenobu, Okada Kenji, Takahashi Masahide, Nakahira Atsushi	4. 巻 203
2. 論文標題 Synthesis of high-specific-surface-area Li-Al mixed metal oxide: Through nanoseed-assisted growth of layered double hydroxide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Clay Science	6. 最初と最後の頁 106006 ~ 106006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.clay.2021.106006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kino Daisuke, Okada Kenji, Tokudome Yasuaki, Takahashi Masahide, Malfatti Luca, Innocenzi Plinio	4. 巻 97
2. 論文標題 Reactivity of silanol group on siloxane oligomers for designing molecular structure and surface wettability	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Sol-Gel Science and Technology	6. 最初と最後の頁 734 ~ 742
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10971-020-05448-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ikigaki Ken, Okada Kenji, Takahashi Masahide	4. 巻 4
2. 論文標題 Epitaxial Growth of Multilayered Metal-Organic Framework Thin Films for Electronic and Photonic Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 3467 ~ 3475
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c03462	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計41件（うち招待講演 13件 / うち国際学会 12件）

1. 発表者名 Masahide Takahashi
2. 発表標題 Can we design network structures of inorganic polymeric materials like organic synthesis?
3. 学会等名 ISGS eSeminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小寺 祥仁、深津亜里紗、岡田健司、高橋雅英
2. 発表標題 逆メソ構造内でのシングルナノメートルスケールの結晶性シリカナノ粒子形成
3. 学会等名 日本ゾル-ゲル学会「第20回討論会」
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池川 大輔、深津亜里紗、岡田健司、高橋雅英
2. 発表標題 Water Harvesting Systemの実現に向けた液体オリゴマーの吸脱水挙動の解析
3. 学会等名 日本ゾル-ゲル学会「第20回討論会」
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenji Okada, Arisa Fukatsu, Masahide Takahashi
2. 発表標題 Organic-inorganic epitaxial interface on metal hydroxides as scaffold for oriented framework compound films with unique properties
3. 学会等名 XXI International Sol-Gel Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenji Okada
2. 発表標題 Oriented metal-organic framework (MOF) film with anisotropic electrical, optical, and thermal properties
3. 学会等名 IUMRS-ICYRAM2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Risa Mashita, Kenji Okada, Arisa Fukatsu, Masahide Takahashi
2. 発表標題 Fabrication of solvent-responsive soft actuator of oriented films of flexible Al-based metal-organic frameworks
3. 学会等名 IUMRS-ICYRAM 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sari Kurisu, Kenji Okada, Arisa Fukatsu, Masahide Takahashi
2. 発表標題 Preparation of stimuli-responsive hydrogel from natural DNA
3. 学会等名 IUMRS-ICYRAM 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Saki Kawahara, Kenji Okada, Arisa Fukatsu, Masahide Takahashi
2. 発表標題 Heteroepitaxial growth mechanism of metal-organic framework on copper hydroxide by atomic force microscopy
3. 学会等名 IUMRS-ICYRAM 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yusuke Ito, Kenji Okada, Arisa Fukatsu, Masahide Takahashi
2. 発表標題 Spinnable metal-organic framework (MOF) glass containing metal-hydroxide nanobelt as filler
3. 学会等名 IUMRS-ICYRAM 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenji Okada
2. 発表標題 Anisotropic in-plane thermal conductivity of free-standing metal organic framework oriented film
3. 学会等名 8th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡田 健司
2. 発表標題 無機物質を基板とした金属有機構造体のエピタキシャル成長
3. 学会等名 日本セラミックス協会. 第35回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡田 健司
2. 発表標題 金属水酸化物1次元ナノ構造体の空間配列による機能性創出
3. 学会等名 日本セラミックス協会. 第35回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Arisa Fukatsu
2. 発表標題 Preparation of hydrogel based on naturally derived DNA
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Arisa Fukatsu
2. 発表標題 Metal Coordination DNA Hydrogel: A New Type of Sustainable Material
3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤魁、深津亜里紗、岡田健司、高橋雅英
2. 発表標題 機械学習を用いた融氷剤の融氷のメカニズムの考察
3. 学会等名 日本セラミックス協会. 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenji Okada
2. 発表標題 Guest alignment in oriented MOF films on centimetre scale substrates
3. 学会等名 Seventh International Conference on Multifunctional (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Risa Mashita, Kenji Okada, Arisa Fukatsu, Masahide Takahashi
2. 発表標題 Orientation controlled Al-based metal-organic framework toward multi-responsive films with anisotropic deformation
3. 学会等名 Seventh International Conference on Multifunctional (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Arisa Fukatsu
2. 発表標題 Hydrogels Based on Metal Coordinated DNA Network
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu 2022 (ICPAC KK 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋雅英
2. 発表標題 ゾル-ゲル法を用いた革新的有機 - 無機ハイブリッド材料の創出
3. 学会等名 日本セラミックス協会, 関西支部セミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋雅英
2. 発表標題 ゾル-ゲル法を用いた革新的有機 - 無機ハイブリッド材料の創出
3. 学会等名 日本化学会東海支部, 東海コンファレンス2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川原 早貴、深津亜里紗、岡田健司、高橋雅英
2. 発表標題 原子間力顕微鏡を用いた金属水酸化物上での金属有機構造体のエピタキシャル成長過程の観察
3. 学会等名 第61回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 真下 理彩、深津亜里紗、岡田健司、高橋雅英
2. 発表標題 変形方位の制御可能な多刺激応答性アクチュエータに向けた Al 系 Metal organic frameworks (MOF) 結晶の配向制御
3. 学会等名 第61回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 深津 亜里紗、岡田健司、高橋雅英
2. 発表標題 DNAと各種金属イオンの配位結合を利用したハイドロゲルの作製と物性評価
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岡脇 草太、深津亜里紗、岡田健司、高橋雅英
2. 発表標題 金属水酸化物表面でのカルボン酸系分子の配向様式の解明
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 倉本 七夏海、深津亜里紗、岡田健司、高橋雅英
2. 発表標題 亜鉛イオンで架橋されたDNAハイドロゲルの作製と分解特性
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小関 友香、深津亜里紗、岡田健司、高橋雅英
2. 発表標題 モジュレータ添加による高い光透過性を有する金属有機構造体(MOF)平坦配向膜の作製
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 日名子 大輝、深津亜里紗、岡田健司、高橋雅英
2. 発表標題 シリカナノ粒子の連結と集積による多孔体形成を志向した表面修飾および重合反応の理解
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 安井 伊吹、深津亜里紗、岡田健司、高橋雅英
2. 発表標題 天然DNAの機能化を志向した新規白金リンカー錯体の合成と金ナノ粒子との複合化
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Okada, M. Takahashi
2. 発表標題 Oriented assemblies of 1D metal hydroxide nanomaterials toward functional coating.
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森槻, 岡田健司, 深津壺里紗, 高橋雅英
2. 発表標題 有機/無機エピタキシャル界面アプローチによるCu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> MOF配向薄膜の作製
3. 学会等名 錯体化学若手研究会「錯体化学若手の会夏の学校2021」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森槻, 岡田健司, 深津壺里紗, 高橋雅英
2. 発表標題 有機/無機エピタキシャル界面を利用した異方的導電性金属有機構造体配向薄膜の形成
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大橋亮介, 岡田健司, 深津壺里紗, 高橋雅英
2. 発表標題 1次元金属水酸化物チキソトロピー性懸濁液の剪断による配向薄膜の形成
3. 学会等名 日本ゾルゲル学会 第19回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川原早貴, 岡田健司, 深津亜里紗, 高橋雅英
2. 発表標題 銅系金属有機構造体と水酸化銅によるエピタキシャル界面の微視的観察
3. 学会等名 日本ゾルゲル学会 第19回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 廣内駿, 岡田健司, 深津亜里紗, 高橋雅英
2. 発表標題 Anisotropic thermal diffusivity in free-standing Metal-organic framework (MOF) oriented film
3. 学会等名 錯体化学会 第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 真下理彩, 岡田健司, 深津亜里紗, 高橋雅英
2. 発表標題 Oriented MIL-53(Al) films toward gas adsorption-induced macroscopic deformation
3. 学会等名 錯体化学会 第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡田健司, 廣内駿, 川原早貴, 深津亜里紗, 高橋雅英
2. 発表標題 1次元細孔を有する金属有機構造体の配向独立膜による異方的熱伝導
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2022年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋雅英
2. 発表標題 有機-無機界面制御による機能性材料の新展開
3. 学会等名 第八回ケムステVシンポジウム「有機無機ハイブリッド」(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡田健司
2. 発表標題 無機化合物表面における金属有機構造体の配向制御と機能創出
3. 学会等名 触媒学会 規則性多孔体研究会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋雅英
2. 発表標題 Creation of Innovative Organic-Inorganic Hybrid Materials via Sol-Gel Methods
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡田健司
2. 発表標題 配向・凝集構造制御による金属水酸化物ナノ材料の機能創出
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2021年年会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 B. Baumgartner, K. Okada, K. Ikigaki, M. Takahashi
2. 発表標題 Orientation of Metal-Organic Framework Films studied via Polarization-Dependent Infrared Spectroscopy
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2021年年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ハイドロゲルおよびその作製方法	発明者 深津亜里紗、高橋雅英、岡田健司、栗栖沙理	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-118136	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

高橋雅英研究室 <a href="https://www.omu.ac.jp/eng/lmnt/">https://www.omu.ac.jp/eng/lmnt/</a> 高橋雅英研究室 <a href="https://www.omu.ac.jp/eng/lmnt/">https://www.omu.ac.jp/eng/lmnt/</a> 高橋雅英研究室 <a href="https://www.omu.ac.jp/eng/lmnt/">https://www.omu.ac.jp/eng/lmnt/</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	鈴木 一正  (Suzuki Kazumasa)  (20805618)	名古屋大学・工学研究科・講師   (13901)	
研究分担者	岡田 健司  (Okada Kenji)  (30750301)	大阪公立大学・大学院工学研究科 ・准教授   (24405)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	深津 亜里紗  (Fukatsu Arisa)  (90906950)	大阪公立大学・大学院工学研究科 ・助教    (24405)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関