

令和 2 年 7 月 6 日現在

機関番号：33924

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K04975

研究課題名(和文) クラスタ複合体上での化学反応の解明

研究課題名(英文) Studies of Chemical Reactions on Cluster Complexes

研究代表者

市橋 正彦 (Masahiko, Ichihashi)

豊田工業大学・工学部・客員教授

研究者番号：90282722

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：原子数個からなる金属クラスターおよびそれらの複合体への分子の吸着や吸着分子の化学反応は、触媒の基本モデルと見なすことができ、学術的にも産業的にも重要な研究対象となっている。この反応機構解明には幾何・電子構造の知見が不可欠であり、これが次の触媒開発へとつながっていく。ナノ触媒とも見なされる金属クラスターを極低温のヘリウムクラスターに挿入し、この複合体の赤外スペクトルを測定することによって、構造に関して詳細な情報を得ることができる。ここで我々は、この実験技術を開拓するとともに、希少な触媒金属であるロジウムと同族金属のコバルトクラスターで上記の研究を進め、反応機構解明につながる成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

微量の分子種や時間的に状態が変わりやすい分子種などの特徴を捉えることは、化学反応の進みややすさ、進みにくさを解明するために必要不可欠である。我々は新たな手法の開拓によりクラスター複合体(ヘリウムクラスターに取り込まれた分子吸着コバルトクラスター)の赤外光解離分光に成功した。これは質量選別した任意のイオンをヘリウムクラスターに挿入することによって、極低温環境を利用して分解能および感度のよい分光測定を可能にする手法である。この手法を金属クラスターイオンに適用することによって、触媒の反応機構解明および新規開発へとつなげることができ、将来的には産業分野への貢献も期待される成果である。

研究成果の概要(英文)：Adsorption and reactions of molecules on metal clusters have been considered as a fundamental model of catalysis, and attracted much attention both in basic science and industrial areas. Then, the elucidation of their geometric and electronic structures provides a helpful insight into the reaction mechanisms to improve the catalytic properties. Infrared spectra of such nanocatalysts in helium clusters give much information on the structures related to the reactivity. Recently we have developed a technique to form cluster complexes, $(Co)_m+(He)_n$ and $(Co)_m(NO)+(He)_n$, by use of low-energy collision between helium clusters and metal cluster ions. This technique can provide sufficient amount of the cluster complexes, and we demonstrate the formation and the spectroscopy of the cluster complexes.

研究分野：物理化学

キーワード：クラスター複合体 ヘリウムクラスター 金属クラスター 赤外光解離分光 二酸化炭素 メタノール
アンモニア メタン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素の水素化反応は 49 kJ/mol の発熱反応であるため、適切な触媒を用いることにより効率的に進行させることが可能となる。実際に、平成 24 年度からは JST において「先導的物質変換領域」がスタートし、二酸化炭素の有効利用のための研究が進められている。例えば、筑波大学の中村潤児らは表面科学的な手法によって銅表面上での二酸化炭素の水素化反応機構の解明を進めている[1]。また海外においても米国の国立研究所等では貨幣金属のクラスターやナノ粒子を触媒として用いた研究が盛んに行なわれている。Rodriguez (ブルックヘブン国立研)らは Cu/CeO_x/TiO₂(110) や Au/CeO_x/TiO₂(110) を用いることで、低濃度の二酸化炭素からでも効率よくメタノールが生成することを示している[2]。また、Vajda (アルゴン国立研)らは Al₂O₃ 上に担持した銅 4 量体上でメタノール生成が顕著に進行することを報告している[3]。

この考えをさらに進めると、クラスターどうしを組み合わせることによって、クラスター上での 2 分子反応を効率よく進めたり、新たな反応を誘起したりすることが可能であると期待できる。例えば、東京大学の小林修らは金クラスターとコバルトクラスターを組み合わせることによって、アルコールとアミンからアミドを生成できることを示している[4]。ここでは、各クラスター上でそれぞれの反応物が活性化されることが示唆されている。このようにクラスターを触媒の構成要素として捉え、それらを接合することによって 2 分子反応を誘起することが考えられる。しかしながら、これまでの研究では反応における各クラスター成分や接合面のはたらき、接合による各クラスター成分の反応性の変化に関しては一般的な解明がなされていない。これらを明らかにすることによって、各クラスターの性質に基づいてクラスター複合体の性質を予測し、触媒としての機能を設計することが可能となる。

2. 研究の目的

二酸化炭素は、脱石油社会での炭素源として重要な役割を担うことになる。二酸化炭素利用の 1 つとして、その水素化によるメタノールの生成 ($\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) が考えられる。このような 2 分子反応を効率よく進めるためには、各分子を活性化する機能と、活性化された分子どうしを反応させる機能が必要となる。

原子集合体であるクラスターは、構成元素や構成原子数によって全く異なる反応性を示す。このような特異的な反応性を持つ 2 つのクラスターを接合することによって、様々な触媒を生み出すことが可能であろう。例えば、一方のクラスターで二酸化炭素を、もう一方のクラスターで水素を活性化し、2 つのクラスターの界面で二酸化炭素を生成させる。まずはこのようなクラスター複合体の反応性を、構成要素であるクラスターの反応性から解き明かすとともに、複合体の生成、構造の解明、反応性の測定を行ない、メタノール生成に適した触媒を提案するとともに、2 分子反応一般への研究展開を志向する。

ここでは特に二酸化炭素と水素との反応に着目して研究を進めることを考えており、この研究によって、二酸化炭素の水素化に適したクラスター複合体を、有益な触媒として見つけ出すことを目指す。しかしながら、ここでの研究成果はそれだけには収まらないはずである。クラスターを触媒の構成要素と考え、それを組み合わせた触媒によって 2 分子反応を効率よく進めるといった設計思想は他の反応にも応用可能であり、広い分野に波及する。例えば、水素の生成および利用という観点からさらに発展して、メタンやアンモニアからの脱水素、およびそれによって生じる CH_x や NH_x の反応性を明らかにすることが考えられる。

さらに、このようなナノ触媒とも言えるような金属クラスターの反応過程解明を目指して、クラスター複合体の新たな分光手法を開拓する。これは質量選別した任意のクラスターをヘリウムクラスターに挿入することによって、極低温環境を利用して分解能および感度のよい分光測定を可能にする手法である。これによって、我々の研究を触媒の反応機構解明および新規開発へとつなげることができ、将来的には産業分野への貢献も期待される。

3. 研究の方法

(1) クラスター複合体の生成とそれを用いた反応機構の解明

真空槽内でクラスターどうしを低エネルギーで衝突させることによって、クラスター複合体を生成する。ここではレーザー蒸発法を用いて生成した金属クラスターイオン流(パルス流)と、超音速自由噴流によって生成したヘリウムクラスター流(パルス流)を時間的かつ空間的に重ね合わせて、クラスター複合体を生成する。このように制御された複合体生成法は我々が独自に開発した手法である。質量選別した金属クラスターイオンをヘリウムクラスターに取り込ませることによって、構成原子数によるクラスターの性質の違いを抽出することができる。また、分子を吸着した金属クラスターイオンをヘリウムクラスターに取り込ませることも可能である。ヘリウムは測定対象との相互作用が非常に小さいので、化学的な影響を無視することができる。この複合体に波長可変の赤外レーザーを照射し、赤外レーザーの吸収によるヘリウムクラスターの崩壊(ヘリウム原子の脱離)を質量分析法で検出する(赤外光解離分光法)。得られる赤外光解離スペクトルは吸着分子および金属クラスターのフロンティア軌道付近の電子遷移および原子間の振動に関する情報を与えることになる。ここから幾何・電子構造を同定し、反応機構を考察することが可能となる。

(2) 複合体構成要素としての金属クラスターの反応性測定

タンデム型質量分析器である金属クラスターイオン反応実験装置を用いて測定を行なった。この装置は、真空槽内に設置されたクラスター生成部、第1反応室、第1質量選別部、第2反応室、第2質量選別部、検出部からなり、我々が独自に設計・製作したものである。クラスター生成部ではイオンパッター法を用いて金属クラスターイオンを生成する。このようにして生成したクラスターイオンを第1質量選別部に通すことによって、特定の原子数および組成のクラスターを選別することができる。このようにして選別されたクラスターを第2反応室に導入し、ここでCO₂などの反応分子と反応させる。第1反応室に試料気体を適宜導入することによって、反応を逐次的に調べることも可能である。生成物を第2質量選別部で分析し、同定・定量を行ない、反応性を抽出する。

4. 研究成果

(1) クラスター複合体の生成とそれを用いた反応機構の解明

反応の進みややすさは金属クラスターのどのような性質に由来するのであろうか。一般に、化学反応における金属クラスターの電子的な作用は主にフロンティア軌道(最高被占軌道、最低空軌道)を通じて発揮されるため、これらの軌道の特徴をつかむことが、反応機構解明には欠かせない。これらの軌道間の電子遷移に要するエネルギーは1 eV程度以下の低エネルギー領域(赤外領域)にあり、熱振動の影響の少ない極低温の金属クラスターを測定に用いることで、反応性に関して電子的な情報を得ることができる。

クラスターどうしを低エネルギー衝突によって会合させ、クラスター複合体を形成することが可能である。我々は独自に開発したこの手法を用いて、金属クラスターイオンとヘリウムクラスターからなる複合体を生成した(図1参照)。

ここで、ヘリウムクラスターは極低温(0.37 K)であり、冷媒としてはたらくため、この複合体中の金属クラスターイオンもこの極低温に保たれる。

まずは、この手法をロジウムと同族のコバルトCoのクラスターイオンに対して用いて、光解離分光法で電子スペクトルの測定を行なった。ここでは、質量分析法を用いて以下の光解離を測定した。



5200-6700 cm⁻¹の波数範囲で測定したところ、Co⁺He_nでは上記反応の進行は全く観測されなかった。これはCo⁺がこの波数範囲に電子遷移を持たないことを示している。一方、Co_m⁺He_n (m = 2)では、光解離が観測され、この波数範囲に電子遷移を持つことが判明した。特にCo₆⁺He_nは比較的強い光吸収をもつことがわかった。これは量子力学計算を用いて得られた結果と比較的よく一致する。

さらに次の段階ではCo₃⁺を一酸化窒素NOと反応させてCo₃NO⁺を生成し、これをヘリウムクラスターと衝突させて、複合体(Co₃NO⁺)(He_n)を生成した。先ほどと同様に、He_nはCo₃NO⁺の構造に影響を与えることなく、これを極低温に保つことができる。光解離分光法を用いてCo₃NO⁺の電子スペクトルを測定したところ、(Co₃NO⁺)(He_n)はCo₃⁺He_nに比べて比較的強い吸収が観測された。

量子力学計算によると、Co₃⁺は正3角形に近い構造であることがわかる。一方、Co₃NO⁺ではNOはCo₃⁺に解離吸着し、その結果Co₃⁺は正3角形から大きく歪むことになる。この幾何構造の歪みによって、電子準位も大きくシフトし、結果的に測定範囲に電子遷移が観測されるものと考えられる。

我々の研究成果は、任意のクラスターイオンをヘリウムクラスターに取り込み、その光解離スペクトルを測定する手法を開拓したことである。これにより電子・振動スペクトルを高分解能・高感度で測定することが可能となる。ここで得られる情報は反応機構解明に関して重要な示唆を与えてくれることになる。

(2) 金属クラスターおよび複合体の反応性測定

銅ジルコニウムクラスター上でのCO₂とH₂の反応

銅クラスターへのCO₂の吸着エネルギーは比較的小さいため、実験ではCO₂の吸着生成物は観測されなかった。一方、銅クラスターに前周期遷移金属を添加することによってCO₂が吸着しやすくなることを見出した。特にZrを添加した場合にCO₂がクラスターに効率よく吸着することがわかった。

密度汎関数法を用いて、様々な金属を銅クラスターに添加した場合のCO₂の吸着エネルギーを求めたところ(図2参照)、同周期内では後周期に比べて前周期遷移金属を添加することによってCO₂の吸着エネルギーが大きくなることがわかった。また第4周期に比べて第5周期の金

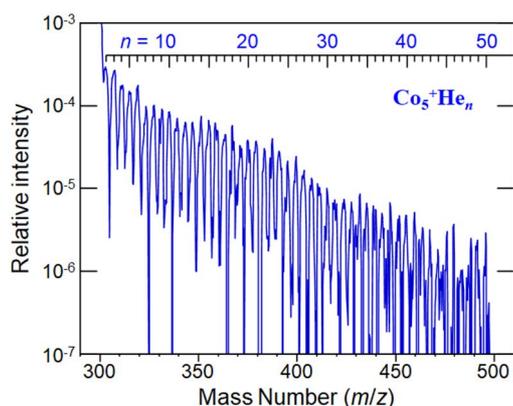


図1. クラスター複合体 Co₅He_n⁺の質量スペクトル。

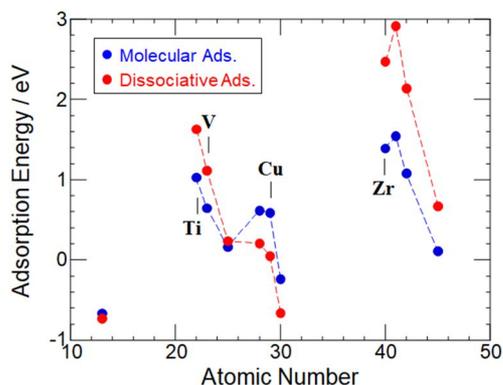


図 2. Cu_6M^+ への CO_2 の吸着エネルギー。分子状吸着(青)と解離吸着(赤)。横軸は M の原子番号。

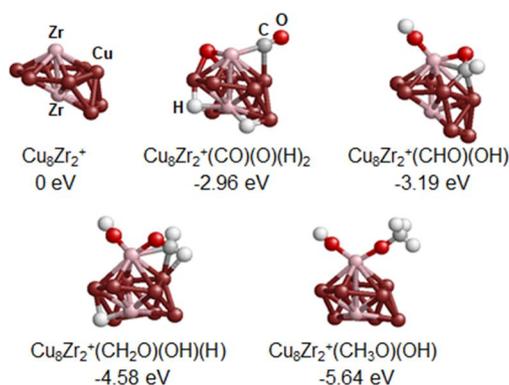


図 3. クラスターの構造。数字は吸着エネルギー。

属を添加したほうが、 CO_2 の吸着エネルギーが大きくなる傾向が見られた。吸着サイト近傍での電荷分布との相関が考えられる。

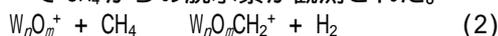
次に実験で、Zr を添加した銅クラスター Cu_nZr^+ ($n = 9-11$) に対して、 CO_2 に加えて H_2 を反応させたところ CO_2 あるいは H_2 の個々の吸着は観測されたが、共吸着は検出されなかった。

密度汎関数法によって、 Cu_8Zr^+ に対する CO_2 および H_2 の吸着エネルギーを求めたところ、単独ではそれぞれ -1.95 eV と -0.76 eV であるが、共吸着では -2.20 eV であり、吸着エネルギーが大きく減少することがわかった。これは、 CO_2 と H_2 がいずれも限られた Zr 原子近傍のサイトに吸着しやすく、互いの吸着を阻害するためと考えられる。

次にクラスター複合体のプロトタイプとして銅ジルコニウムクラスター Cu_nZr_2^+ を捉え、このクラスター上での二酸化炭素と水素との反応を理論的に予測した(図 3 参照)。例えば、 Cu_8Zr_2^+ は Zr_2 を軸としてその周りに銅原子が結合したような構造をとっている。二酸化炭素分子と水素分子はそれぞれ Zr 近傍で解離活性化され、解離した水素原子はクラスター上を容易に拡散し、もう一方の Zr 近傍の二酸化炭素と反応する。一方の Zr 近傍での水素の吸着、解離活性化と、もう一方の Zr 近傍への拡散による二酸化炭素との反応が繰り返され、最終的にはメタノール分子が生成することが見出された。

タングステンクラスターによるメタンの脱水素

W_mO_m^+ と CH_4 との衝突反応では、衝突エネルギー 0.2 eV において、いくつかの特定の組成のクラスターで CH_4 からの脱水素が観測された。



この衝突エネルギーでは多くの W_mO_m^+ ($m = 1$) が W_m^+ より大きな反応断面積を示しており、酸素付加によって反応性が大きく向上し得ることが判明した。この反応性の向上はクラスター内の電荷分布の変化によって理解することができる。 W 原子と O 原子との電気陰性度の違いから W_mO_m^+ では W 原子から O 原子への電子移動が生じ、より正電荷を帯びたタングステン原子では価電子の軌道エネルギーが低下し、メタンの価電子を受け入れた際のエネルギー的な利得がより大きくなるためと推測される。

次に熱力学的な情報を得るために、 W_3O_m^+ について(2)の反応断面積を衝突エネルギー E_{col} の関数として測定した。 $m = 0$ では、 $E_{\text{col}} = 0.6$ eV 付近で(2)の反応が観測され、 E_{col} の増加とともに反応断面積は増加する。これは活性化障壁の存在を示唆している。一方 $m = 1$ では、 E_{col} の増加とともに反応断面積が徐々に減少する傾向を示しており、この脱水素反応が発熱的に進行することがわかった。

密度汎関数法を用いて W_3O^+ 上での CH_4 の脱水素過程を追跡した。その結果、 CH_4 の吸着および C-H 結合の開裂は W 原子上で進行することが示唆された。この反応経路では、各遷移状態のエネルギーは原系のエネルギーよりも低く、また、生成系のエネルギーも原系より低いため反応は発熱的に進むことが確認された。一方、 W_3^+ 上では $\text{W}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{W}_3\text{CH}_2^+ + \text{H}_2$ で表される反応自体は発熱的であるが、 CH_4 の各 C-H 結合が開裂する過程の遷移状態のエネルギーが原系のエネルギーよりも高く、この過程が低エネルギーでは進行しないことが判明した。

このように酸素を付加することによって反応中間体のエネルギーが全体的に低下することが示唆される。すなわち、 CH_4 とクラスターとの相互作用が大きい場合に、 CH_4 の活性化が容易に進行するようになっている。この傾向は反応初期過程の $(\text{W}_m\text{O}_m)^+\text{CH}_4$ の形成で既に現れ、 W_mO_m^+ の電子構造の特徴が安定な反応中間体 $(\text{W}_m\text{O}_m)^+\text{CH}_4$ を形成する要因の一つと考えられる。

コバルトクラスターによるアンモニアの脱水素

異種金属(アルミニウム、ニオブおよびロジウム)を添加したコバルトクラスターイオンとアンモニアとの衝突反応を熱エネルギー領域近傍で調べた。1 回衝突条件下では、ニオブを添

加した場合のみアンモニアの脱水素反応が容易に起こることがわかった。ニオブ添加コバルトクラスターの脱水素に対する反応断面積は同じ原子数から構成されるコバルト単体のクラスターに比べてかなり大きく、ニオブ添加が反応性の向上に対して非常に効果的であることが判明した。

この反応性向上の要因を解明するために、密度汎関数法を用いて $\text{Co}_4\text{Nb}^+ + \text{NH}_3$ および $\text{Co}_5^+ + \text{NH}_3$ の反応経路を調べた。 NH_3 の吸着エネルギーは大きな違いは見られなかったが、ニオブの添加によって遷移状態、反応中間体および生成物のエネルギーが著しく低下することがわかった。電荷分布を調べると、 NH_3 が分子状吸着した際には、 NH_3 からクラスターへ電子移動が起こるのに対して、N-H結合の開裂ではクラスターから NH_x へ電子が移動することが判明した。 Co_4Nb^+ では Co_5^+ に比べてクラスターから NH_x への電子移動量が多く、これが N-H の開裂を容易にしていると推測される。

また、 NH_3 の多数回衝突反応では生成物として N_2H_2 や N_2 の付加したクラスターが顕著に観測されており、クラスター上の吸着サイトが十分に多く、脱水素反応が吸着分子間で協調的に進行することを示唆している。

<引用文献>

- [1] 古晒大絢、小川哲矢、全家美、近藤剛弘、中村潤児、超音速 CO_2 線を用いた $\text{Cu}(100)$ 表面でのフォルメート生成反応、第 118 回触媒討論会、1D01、2016 年
- [2] Jesús Graciani, Kumudu Mudiyanseelage, Fang Xu, Ashleigh E. Baber, Jaime Evans, Sanjaya D. Senanayake, Darío J. Stacchiola, Ping Liu, Jan Hrbek, Javier Fernández Sanz, José A. Rodríguez, Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO_2 , *Science*, **345**, 546-550 (2014)
- [3] Cong Liu, Bing Yang, Eric Tyo, Soenke Seifert, Janae DeBartolo, Bernd von Issendorff, Peter Zapol, Stefan Vajda, and Larry A. Curtiss, Carbon Dioxide Conversion to Methanol over Size-Selected Cu_4 Clusters at Low Pressures, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8676-8679 (2015)
- [4] Hiroyuki Miyamura and Shu Kobayashi, Tandem Oxidative Processes Catalyzed by Polymer-Incarcerated Multimetallic Nanoclusters with Molecular Oxygen, *Acc. Chem. Res.* **47**, 1054-1066 (2014)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shinichi Hirabayashi, Masahiko Ichihashi	4. 巻 122
2. 論文標題 Gas-Phase Reactions of Copper Oxide Cluster Cations with Ammonia: Selective Catalytic Oxidation to Nitrogen and Water Molecules	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 4801 ~ 4807
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.8b03017	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 Kazuyuki Tsuruoka, Kiichirou Koyasu, Shinichi Hirabayashi, Masahiko Ichihashi, Tatsuya Tsukuda	4. 巻 122
2. 論文標題 Size-Dependent Polymorphism in Aluminum Carbide Cluster Anions Al _n C ₂ ⁻ : Formation of Acetylide-Containing Structures	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 8341 ~ 8347
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b12767	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 Shinichi Hirabayashi, Masahiko Ichihashi	4. 巻 61
2. 論文標題 Ammonia Dehydrogenation on Cobalt Cluster Cations Doped with Niobium	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Topics in Catalysis	6. 最初と最後の頁 35 ~ 41
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11244-017-0861-6	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 Shinichi Hirabayashi, Masahiko Ichihashi	4. 巻 123
2. 論文標題 Dehydrogenation of Methane by Partially Oxidized Tungsten Cluster Cations: High Reactivity Comparable to That of Platinum Cluster Cations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 6840 ~ 6847
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b04606	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 -

[学会発表] 計32件(うち招待講演 6件/うち国際学会 13件)

1. 発表者名 Masahiko Ichihashi, Hideho Odaka
2. 発表標題 From Clusters To Cluster Complexes
3. 学会等名 American Physical Society March Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masahiko Ichihashi, Hideho Odaka
2. 発表標題 Infrared Photodissociation Spectroscopy of Cluster Complexes Com+Hen
3. 学会等名 Asian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2018 "Fundamentals and Applications of Nanoclusters and Nanoparticles" (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuyuki Tsuruoka, Kiichirou Koyasu, Shinichi Hirabayashi, Masahiko Ichihashi, Tatsuya Tsukuda
2. 発表標題 Size-dependent polymorphism in aluminum carbide cluster anions $Al_nC_2^-$
3. 学会等名 Asian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2018 "Fundamentals and Applications of Nanoclusters and Nanoparticles" (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiko Ichihashi, Hideho Odaka
2. 発表標題 Formation and Infrared Photodissociation Spectroscopy of Cluster Complexes Com+Hen
3. 学会等名 The Second International Bunsen Discussion Meeting "Gas Phase Model Systems for Catalysis GPMC 2018" (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiko Ichihashi, Hideho Odaka
2. 発表標題 Infrared Photodissociation Spectroscopy of Cluster Complexes Com+Hen Low-lying Electronic States and Reactivity of Cobalt Cluster Ions
3. 学会等名 ISSPIC XIX International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平林慎一、市橋正彦
2. 発表標題 前周期遷移金属クラスタイオンとメタンとの反応：窒素および炭素原子導入の効果
3. 学会等名 ナノ学会 第16回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鶴岡和幸、小安喜一郎、平林慎一、市橋正彦、佃達哉
2. 発表標題 炭素含有アルミニウムクラスターAl _n C ₂ -のサイズ変化に対する構造多様性
3. 学会等名 ナノ学会 第16回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 市橋正彦、尾高英穂
2. 発表標題 クラスター複合体を用いたクラスター触媒研究の試み Com+Henの赤外光解離分光
3. 学会等名 ナノ学会 第16回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 尾高英穂、市橋正彦
2. 発表標題 分子吸着コバルトクラスターイオンのヘリウムクラスターへの挿入 クラスター触媒の分光測定へ向けて
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平林慎一、市橋正彦
2. 発表標題 炭素、窒素、酸素添加によるタングステンクラスターイオンのメタン活性化能の向上
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 市橋正彦、平林慎一
2. 発表標題 CeO ₂ の極微粒子化による酸素吸放出特性の変化 セリウム酸化物クラスターとCOおよびNOとの反応
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鶴岡和幸、小安喜一郎、平林慎一、市橋正彦、佃達哉
2. 発表標題 炭素含有アルミニウムクラスターAl _n C ₂ -の構造多様性
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 尾高英穂、市橋正彦
2. 発表標題 Co酸窒化物クラスターイオンのHeクラスターへの取り込みとクラスター複合体の近赤外光解離分光
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平林慎一、市橋正彦
2. 発表標題 部分的に酸化されたタングステンクラスター正イオンによるメタンの活性化
3. 学会等名 ナノ学会 第17回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 市橋正彦、尾高英穂
2. 発表標題 クラスター複合体の赤外光解離分光
3. 学会等名 ナノ学会 第17回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masahiko Ichihashi, Hideho Odaka
2. 発表標題 Cluster-Cluster Collisions and Cluster-Complex Formation of Helium Clusters with Size-Selected Metal Cluster Ions
3. 学会等名 Conference on Quantum Fluid Clusters (QFC 2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masahiko Ichihashi, Shinichi Hirabayashi
2. 発表標題 Adsorption of CO ₂ and H ₂ onto Copper-based Clusters
3. 学会等名 The 9th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS 9) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masahiko Ichihashi, Shinichi Hirabayashi
2. 発表標題 Activation of Methane on Metal Clusters
3. 学会等名 The Twelveth General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science -Virtual Organization (ACCMS-V012) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masahiko Ichihashi, Hideho Odaka
2. 発表標題 Formation of Cluster Complexes of Size-Selected Cobalt Cluster Ion and Helium Cluster for Infrared Photodissociation Spectroscopy
3. 学会等名 Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry (TSRP-2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideho Odaka, Masahiko Ichihashi
2. 発表標題 Near infrared helium cluster isolation spectroscopy of bare cobalt cluster ions
3. 学会等名 Gordon Research Conferences "Molecular and Ionic Clusters" (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平林慎一、市橋正彦
2. 発表標題 銅酸化物クラスター正イオンとアンモニアとの気相反応：水と窒素の生成
3. 学会等名 ナノ学会 第15回大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 市橋正彦、平林慎一
2. 発表標題 銅を含む2成分クラスターへのCO ₂ とH ₂ の吸着
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 平林慎一、市橋正彦
2. 発表標題 タンタルおよびタングステン窒化物クラスター正イオンによるメタンの活性化
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 尾高英穂、市橋正彦
2. 発表標題 ヘリウムクラスター・コバルトクラスター複合体の形成と赤外光解離分光
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 尾高英穂、市橋正彦
2. 発表標題 Heクラスター内の極低温Coクラスターイオンの近赤外光解離分光
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiko Ichihashi, Shinichi Hirabayashi
2. 発表標題 Methane Activation on Tungsten Compound Clusters, WnXm+
3. 学会等名 The 10th International Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masahiko Ichihashi, Hideho Odaka
2. 発表標題 Detection of Low-lying Electronic States of Com+ in He Clusters
3. 学会等名 International Conference on Quantum Fluid Clusters (QFC 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideho Odaka, Masahiko Ichihashi
2. 発表標題 Elucidation of low-lying electronic states of cryogenic cobalt cluster ions by HENDI near infrared photodissociation spectroscopy
3. 学会等名 Gordon Research Conferences "Molecular and Ionic Clusters" (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平林慎一、市橋正彦
2. 発表標題 白金族金属酸化物クラスター正イオンとメタンとの反応
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 市橋正彦、平林慎一
2. 発表標題 タングステン酸化物クラスター上でのメタンの活性化
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾高英穂、市橋正彦
2. 発表標題 近赤外光解離分光による極低温コバルトクラスターイオンの電子構造の解明
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山崎祐哉、尾高英穂、市橋正彦
2. 発表標題 クラスター複合体の生成量向上のための装置改良 より効率的な分光測定をめざして
3. 学会等名 ナノ学会 第18回大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 市橋正彦、安松久登	4. 発行年 2017年
2. 出版社 サイエンス社	5. 総ページ数 1
3. 書名 「金属クラスターの化学 新しい機能単位としての基礎と応用」内のコラム「相乗効果を利用したクラスター触媒の開発を目指して」	

〔産業財産権〕

〔その他〕

豊田工業大学研究者情報システム http://ttiweb.toyota-ti.ac.jp/public/labo.php 豊田工業大学クラスター研究室ホームページ http://www.clusterlab.jp/

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
研究協力者	平林 慎一 (Hirabayashi Shinichi)		
研究協力者	尾高 英穂 (Odaka Hideho)		