様　式　C－19、F－19、Z－19　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 28 年　6 月　3 日現在

機関番号：12601
研究種目：基盤研究(A)（一般）
研究期間：2013～2015
課題番号：25248004

研究課題名（和文）複数の元素からなる多元素クラスターの反応性および構成原理の解明と実用触媒への展開

研究課題名（英文）Formation principle of multi-element clusters relating to their reactivities and application to real catalysts

研究代表者
真船　文隆（MAFUNE, Fumitaka）

東京大学・総合文化研究科・教授

研究者番号：50262142

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　36,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、COやNOなどの小分子の酸化還元反応の触媒となる、多元素クラスターを設計することを目的とした。そのために、気相クラスター昇温脱離法を新たに開発した。クラスターを徐々に加熱することで、高温での酸化還元反応を調べた。またクラスターからの分子脱離温度を測定することで反応の活性化エネルギーを求めた。遷移金属酸化物クラスターについて、酸素分子脱離の活性化エネルギーを求め、量子化学計算の結果と比較して構造を決定した。また、ロジウムを中心とした貴金属元素およびその複合クラスターに対するNO分子の分子付着・解離吸着・還元反応と、それに対する酸素分子、窒素分子の効果を実験的に明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We aim at designing multi-element clusters which can be used for reduction and oxidation of CO and NO molecules in the gas phase. For this purpose, we have developed thermal desorption spectrometry for the gas phase clusters that enables us to explore reactions proceeding at high temperatures. We examined redox reactions of small molecules by heating the clusters, and measured the activation energies of the reactions. For instance, it was found that oxygen molecules were released from the oxide clusters of transition metals by heating, and the activation energies of O2 desorption were measured systematically. The structures of the clusters have been determined by using quantum chemical calculations. In addition, we examined molecular adsorption, dissociative adsorption, reduction of NO onto clusters of coinage metals such as Rh and the multi-element clusters experimentally and theoretically, and elucidated how co-existing nitrogen and oxygen molecules affects the reactions.

研究分野：物理化学

キーワード：クラスター　触媒　酸化還元反応　昇温脱離法　質量分析　一酸化窒素

１．研究開始当初の背景

(1) 数個から数千個の原子・分子から成る微小集合体をクラスターと呼称する。気相クラスターは1980年代から研究が盛んに行われ、2000年頃までに単一元素からなる金属クラスターと小分子の反応性がほぼ研究し尽されたと考えられる。初期の段階においてすでに気相クラスターの研究は新たな触媒の開発や触媒反応のメカニズムの理解につながると喧伝されてきた。しかしながら気相クラスターの研究の多くは、低温や超高真空で行われてきた。つまり実用触媒が働く条件とは圧力や温度が大きく異なる条件で行われてきた。このギャップを意識しなければ、クラスターの研究を推進してクラスターそのものの興味深い性質を明らかにすることができても、実用触媒や新しい触媒物質の反応の理解につなげてゆくのは困難である。

(2) 気相クラスターの研究では、真空中の孤立状態で生成・観測されることが多い。そうしたクラスターの化学反応性を調べる場合、大気圧条件とは異なり、小分子との反応で発生する反応熱が周囲の分子へ拡散してゆかない。そのため衝突エネルギーを抑えた実験を行っても、クラスターの励起状態が長く続き、場合によっては結合の弱い部分が外れてしまうことも起こる。そのためクラスターの反応性の研究結果から触媒で同じような反応が起こるとは限らない。

２．研究の目的

本研究の最終的な目標は、触媒開発に資する複数元素から成るナノマテリアルを設計するにあたり、指針となる基礎的な情報を、気相の多元素クラスターの実験結果から得ることである。

(1) 気相クラスターと触媒の研究のギャップを埋める

本研究では、前項で述べたギャップを意識し、クラスターを加熱し高温条件下での振る舞いを調べ、小分子との反応による触媒サイクルを観測することを目的とする。

(2) 複数元素からなるクラスターから新しい触媒の知見を蓄積する

複数の元素からなるクラスターを合成し、新しい触媒の開発に資する情報を示すことがもう一つの目的である。気相クラスターでは複数の元素を含むクラスターを比較的容易に生成することができる。そこで、多種多様な組み合わせと構成比率のクラスターについて、反応性やその他の物性値を実験によって求め、得られた結果をライブラリとして蓄積し、目的の機能を有するクラスターを探索できるようにする。

３．研究の方法

(1) 特に、クラスターに対して、NO, CO などの小分子が物理的に吸着するか、化学的に吸着するか、さらに化学的に吸着する場合は分子状で吸着するのか、解離吸着するのかはクラスターと小分子の相互作用、反応機構を明らかにするうえで重要である。吸着種の脱離の温度依存性から、これらの吸着形態に対する情報が得られる。また、これらの結果と、量子化学計算、分子分光による分子振動数の解析を組み合わせることにより、原子分子レベルで吸着過程を解明することが可能となる。

(2) 気相昇温脱離法による気相クラスターの熱解離過程の観測

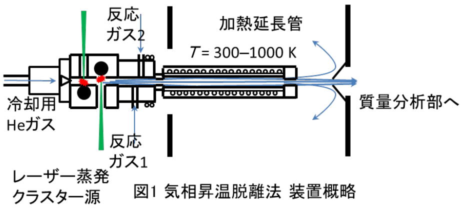

図1 気相昇温脱離法 装置概略

気相生成したクラスターを室温から1000 K まで加熱できる加熱延長管に通す(図1)。約100 μs の通過時間の間に、周囲のキャリアガスのヘリウムガスとの多数回に亘る衝突によって熱平衡状態となり、熱エネルギーによる反応が誘起される。この手法によって表面科学で一般的に行われる昇温脱離法(TPD = temperature programmed desorption あるいは TDS = thermal desorption spectrometry 法)と類似した情報を得ることができるようになった。後者では基板の表面を昇温しながら脱離してくる化学種をモニタするが、気相昇温脱離法では質量スペクトルで各々のクラスターの強度変化をモニタしながら昇温し、脱離を調べる。

(3) 脱離の活性化エネルギーの見積もり

気相昇温脱離法では昇温することによって加熱延長管内での反応速度が変化する。この反応がアレニウス式によって記述できると仮定すると、TPD スペクトルの曲線から脱離反応の活性化エネルギーを見積もることができる。この結果から、クラスターに酸素などがどのくらいの強さで結合しているか求めることができる。量子化学計算によって反応前後の生成エネルギーの差を求め、脱離反応のエネルギー関係を議論することができる。

４．研究成果

(1) タンタル原子の合金化によるロジウムクラスターイオンの反応性制御

気相中でロジウム棒とタンタル棒のダブルレーザー蒸発によりロジウムとタンタルの二元素クラスター$Rh_nTa_m^+$ (n + m = 6)を生成させた。室温で一酸化窒素を満たした反応槽へクラスターを通して反応させた。反応生成物を質量分析したところ、NO 分子が $Rh_nTa_m^+$ クラスターに段階的に付着して $Rh_nTa_m^+N_xO_x$ (x = 1, 2, 3, ...)を生成することがわかった。

さらに $Rh_nTa_m^+O_2$ が観測されたが、これは NO 分子がクラスターの上で解離的に付着し、N 原子同士が動くことで N_2 分子が $Rh_nTa_m^+N_2O_2$ から放出されることを示唆している。この酸化物生成反応は組成依存性がみられ、Rh と Ta 原子が両方含まれる 2 成分クラスターでは酸化物クラスターが生成したが、単一元素クラスターの Rh_n^+ と Ta_m^+ では生成しなかった。密度汎関数法による計算結果から、Ta 原子は解離エネルギーを低下させることによってクラスター上での NO の解離を引き起こし、Rh 原子はクラスター上の N 原子の結合エネルギーを低下させることによって N_2 脱離を可能とすることが示された。

(2) 化学量論比付近の正イオンバナジウム酸化物クラスターからの酸素分子の昇温脱離

気相中で化学量論比(n:m = 2:5)に骨格からなる酸化バナジウム正イオンクラスター $V_nO_m^+$(n = 2～10)の酸素脱離を熱エネルギー領域において飛行時間型質量分析と昇温脱離法を用いて調べた。加熱に伴ってクラスターから脱離する酸素分子が観測された。観測されるクラスター強度の温度依存から脱離の活性化エネルギーを見積もったところ、クラスターのサイズ n について偶奇性が見られた。この変化はバナジウム原子の酸化状態によって説明できることがわかった。

(3) ロジウム酸化物クラスターの昇温脱離

気相中で $Rh_nO_m^+$ クラスターの酸化反応の速度定数および昇温脱離スペクトルを測定した。エネルギーと反応速度の観点から、$Rh_nO_m^+$ クラスターは原子数比について $m/n \leq 1$, $1 < m/n \leq 1.5$, $1.5 < m/n$ の区分に分類できることがわかった。$m/n \leq 1$ の場合、RhO に達するまで大きな結合エネルギーによって酸素が容易に付着し、さらに酸素濃度が高い条件では Rh_2O_3 が生成されるまで中程度の結合エネルギーで酸化反応が進む。さらに Rh_2O_3 へ O_2 が弱く付着することで RhO_2 が生成する。密度汎関数法による計算によって $Rh_6O_m^+$ (m = 6-12)のエネルギーと幾何構造を求めたところ、実験結果と合致した。

(4) セリウム酸化物クラスターの反応物付着と生成物脱離による一酸化窒素の酸化

気相中でセリウム酸化物クラスター正イオン $Ce_nO_{2n+1}^+$ (n = 2～9, x = -1～+2)と一酸化窒素の反応性を昇温脱離法(TPD)と質量分析を組み合わせて調べた。対象のクラスターはヘリウムで希釈した酸素存在下でセリウム酸化物棒をレーザー蒸発することによって生成した。一酸化窒素は化学量論的および酸素過剰なクラスター $Ce_nO_{2n+x}^+$ (x = 0～2) に吸着し $Ce_nO_{2n+x}(NO)^+$ (x = 0～2)を生成した。NO 付着クラスターの気相昇温脱離測定から、600-900 K で $Ce_nO_{2n}(NO)^+$ から NO_2 が放出されて $Ce_nO_{2n-1}^+$ が生成されることが示された。したがって、全体の反応は NO が $Ce_nO_{2n}^+$ クラスターによって酸化されるものであり、これは Langmuir-Hinshelwood 型の反応として説明できる。初期錯合体の $Ce_nO_{2n}(NO)^+$ から最終反応生成物($Ce_nO_{2n-1}^+$ と NO_2)のとの間には活性化障壁が存在しており、これを確認するために $Ce_nO_{2n-1}^+$ に NO_2 を吸着させて生成した $Ce_nO_{2n-1}(NO_2)^+$ について TPD 測定を行った。活性化障壁は、別の中間体から構造再構成 ($Ce_nO_{2n}^+$–NO → $Ce_nO_{2n-1}^+$–NO_2)に対応するのではなく、反応中間体からの NO_2 の脱離 ($Ce_nO_{2n-1}^+$–NO_2 → $Ce_nO_{2n-1}^+$ + NO_2) の活性化エネルギーに対応することがわかった。

(5) 昇温脱離法による 300 K の熱平衡状態でのコバルトクラスターイオンへの一酸化窒素の付着と還元の解明

気相中のコバルトクラスターイオン Co_n^+(n = 4～9)上での一酸化窒素の吸着を 300 K でのヘリウムとの熱平衡条件の下で調べた。Co_n^+ クラスターは真空中で孤立したクラスターとは異なり、解離を起こさずに一酸化窒素を吸着した。$Co_n(NO)_m^+$ の昇温脱離スペクトルから Co_n^+(n = 4～6, 7～9)がそれぞれ 4 と 6 個の化学吸着した原子を持つことができることがわかった。一酸化窒素の還元は N_2 分子の放出を伴って起こり、$Co_nO_k(NO)_{m-k}^+$ (k = 2, 4,…)を生じた。化学吸着した N 原子とクラスターに付着した NO の O 原子が交換することによって反応は進行することがわかった。Co_n^+(n = 4～9)の反応性には n 依存性が見られ、Co_6^+ と Co_9^+ が、Anderson らが(***J. Chem. Phys.*** 2009, ***130***, 10992–11000)で報告した 8 個の吸着原子を保持できる孤立した Co_{16}^+ と似た振る舞いを見せた。

(6) NO が付着したロジウムクラスターイオンの解離と昇温脱離法による解明

気相中でロジウム棒をレーザー蒸発することによって Rh_n^+(n = 4～8)クラスターを生成した。ロジウムクラスターは He で薄めた NO が満たされた反応ガスセルに導かれ、300 K で NO と He と衝突した。NO との反応でどのような吸着形態をとっているかを調べるために、$Rh_n^+(NO)_m$ クラスターを反応ガスセルの先にある延長管で加熱し 300～1000 K の温度の関数として熱応答すなわち解離物の脱離を測定した。NO 分子の脱離は 500 K 以下で主に観測され、$Rh_n^+(NO)_{n+1}$ や $Rh_n^+(NO)_{n+2}$ は得られなかった。これはクラスターに NO 分子が弱

く吸着していることを示している。さらに高温(500〜1000 K)に加熱すると、小さい Rh_n^+ (n≤5)クラスターから NO 分子が脱離した。一方、大きなクラスター(n≥6)では>800 K の高温で N_2 脱離が明瞭に観測された。このことから NO の還元は大きなクラスターについて高温で起こることがわかった。

(7) 気相マンガン酸化物クラスターイオンの安定組成の昇温脱離法による解明

気相マンガン酸化物クラスター $Mn_nO_m^+$ (n = 3〜20)と $Mn_nO_m^-$ (n = 3〜18)の昇温脱離実験を行った。クラスターイオンは酸素ガス存在下でマンガン棒のレーザー蒸発によって生成し、質量分析によって組成を調べた。$Mn_nO_m^{\pm}$ の組成分布は m = (4/3)nの線より上にあった。クラスターを 1000 K まで加熱すると、$Mn_nO_m^+$ (m = (4/3)n+δ，δ= -1, 0)と $Mn_nO_m^-$ (m = (4/3)n+δ，δ= 0, 1)が熱解離によって主に観測された。これらの実験事実から加熱前のマンガン酸化物クラスターは丈夫な $Mn_nO_m^{\pm}$ (m ≈ (4/3)n)の上に余剰酸素が弱く付着して構成されていることが示唆された。昇温脱離実験から酸素分子の脱離が主な解離経路であることがわかった。また、マンガン原子数に依らず酸素の過不足度合いが同じクラスター同士では酸素脱離の温度依存性が類似していることがわかった。$Mn_nO_m^+$ (n = 3〜20)について酸素脱離のしきいエネルギーを求め、密度汎関数法による計算で得た結合エネルギーと比較した。

(8) パラジウム酸化物クラスターの加熱による酸素脱離

気相中で $Pd_nO_m^+$ (n = 2〜7)クラスターを酸素存在下でのパラジウム棒のレーザー蒸発によって生成した。クラスター生成源の下流でクラスターイオンは 1000 K で加熱され、$Pd_nO_m^+$ (n = 2〜7)クラスターの生成量を質量分析によって調べた。昇温脱離実験の結果、酸素が多く含まれるパラジウム酸化物クラスター$Pd_nO_m^+$から酸素分子が放出され、酸素が不足したクラスター$Pd_nO_{m-2}^+$が生成することが示された。$Pd_4O_6^+$クラスターは 1000 K まで熱的に安定であることがわかった。酸素脱離の活性化エネルギーを求め、Lang らの結果と比較検討した。また本手法を気相酸化セリウム（セリア）クラスターに適用し、その熱力学安定性を調べた。セリアクラスターの気相合成では、セリウムと酸素の原子数比が主に 1:2 かそれよりも酸素が多いクラスターが生成した。これらを徐々に加熱することで、熱力学的に安定なセリアクラスターを調べた結果、$Ce_nO_{2n}^+$と $Ce_nO_{2n-1}^+$が、サイズ nによらずに選択的に生成することが明らかになった。TPD 測定により、1:2 より過剰な酸素は、500 K 程度に加熱するとセリアクラスターから脱離することが分かった。つまり、セリアクラスターに対してこれら過剰な酸素は弱く結合し、解離の活性化エネルギーは 1 eV 以下であることが示唆された。さらにこれらのクラスターを強熱すると、$Ce_nO_{2n-1}^+$よりもさらに酸素が少ないクラスターが生成した。このように、気相クラスターに対する TPD 法の適用により、クラスターの熱力学安定性、および構造に対する知見が得られることが分かった。同様に本手法を銅酸化物クラスターに適用した。気相で生成した銅酸化物クラスターでは、銅と酸素の原子数比が 3：2 よりも酸素が少し多いものが主に生成する。これらを真空中で加熱することで、銅と酸素の原子数比が 3:2 に選択的に近づくことが分かった。これらのクラスターは組成特異的に反応し、CO 酸化反応および NO 酸化反応を引き起こすことが分かった。

(9) 気相パラジウムクラスターの水素吸着と脱離の昇温脱離法による解明

気相パラジウム金属の水素の昇温脱離法と密度汎関数法による計算によって調べた。室温で水素を吸着させたのちクラスターを加熱することで脱離過程を観測した。加熱後も残ったクラスターを 1000 K まで質量分析することで、昇温脱離曲線(TPD 曲線)を各 Pd_n^+ クラスターについて得た。加熱によって裸の Pd_n^+が生じるまで水素分子が脱離することがわかった。TPD 曲線から求めた脱離エネルギーを、密度汎関数法で計算した値と比較したところ、小さいクラスター(n≤6)は水素を弱く吸着し、大きいクラスター(n≥7)では水素が解離吸着している傾向が見られた。これは小さいパラジウムクラスターの非金属的な性質が水素分子を表面に解離吸着させるのを妨げているためだと考えられる。

(10) 酸素欠乏セリウム酸化物クラスターの小分子との反応性

気相中で酸素欠乏セリウム酸化物クラスター $Ce_nO_{2n+x}^+$ (n = 2〜10, x = 1〜2n)をヘリウムで希釈した酸素の存在下で酸化セリウム棒をレーザー蒸発することによって生成した。質量分析によって反応性を調べたところ、酸素欠乏クラスターが CO, CO_2, NO, N_2O, O_2 から酸素原子を引き抜くことができることが分かった。酸素の移動は酸素含有分子の結合解離エネルギーと、酸素欠乏クラスターの酸素親和性のエネルギーバランスによって説明することができ、また n = 3 の場合について量子化学計算によっても裏付けられた。さらに、逆反応すなわち化学量論的組成のクラスターからの酸素欠乏クラスターを生成についても調べた。1000 K までの加熱によってクラスターサイズ nに依存して、$Ce_nO_{2n}^+ \rightarrow Ce_nO_{2n-2}^+ + O_2$ の反応が起こり、化学量論的組成のクラスターからの酸素欠乏クラスターが生成した。

(11) 熱的かつ化学的に安定な鉄酸化物クラスターの加熱による解明

気相中の鉄酸化物クラスターイオン $Fe_nO_m^+$ (n = 2〜6)の加熱による解離を質量分析によって観測した。異なるサイズのクラスターについて昇温脱離法(TPD)によって脱離過程を調べたところ、酸素分子の脱離が観測された。実験結果の解析から脱離に要するエネルギーを求め、既報の衝突解離実験および密度汎関数理論による計算と比較した。エネルギーの一致から、クラスターの末端サイトに酸素原子が結合しており、橋かけサイトよりも加熱により容易に放出されることが分かった。

(12) セリウム酸化物クラスターイオンの安定組成および一酸化炭素との反応

セリウム酸化物クラスター $Ce_nO_{2n+x}^+$ (n = 2〜9, x = -1〜+2)をヘリウムで希釈した酸素の存在下レーザー蒸発法を用いることによって生成した。クラスターの安定な組成を質量分析法と加熱機構の組み合わせによって調べた。573 K に加熱すると、酸素過剰なクラスター $Ce_nO_{2n+x}^+$ (x = +1, +2)が酸素分子を脱離し、代わりに $Ce_nO_{2n+x}^+$ (x = -1, 0)が生成することが分かった。それら $Ce_nO_{2n}^+$と $Ce_nO_{2n-1}^+$は加熱に対して堅牢で、これらに酸素原子が付着したものが酸素過剰なクラスターとなっていると考えられる。$Ce_nO_{2n+x}^+$と一酸化炭素分子との反応を調べたところ、$Ce_nO_{2n}^+$が酸化されて $Ce_nO_{2n-1}^+$と CO_2が生成することが分かった。反応速度定数は 10^{-12}〜10^{-16} cm^3 s^{-1}の範囲であり、これは衝突回数に較べて数桁小さい。CO 酸化反応は特に n = 5 について顕著で、CO 付着反応と並行して起こった。

(13) 銅酸化物クラスターの加熱による酸素脱離および一酸化窒素との反応

気相中で銅酸化物クラスターを酸素の存在下でレーザー蒸発法によって生成した。クラスター生成ののち 1000 K まで加熱することによる $Cu_nO_m^+$ (n = 4〜19)の強度の変化を質量分析によって調べた。酸素過剰な $Cu_nO_{m+\delta}^+$ (m = n/2 + 1; δ = 1〜4)は 500 K 以下で酸素分子を放出して化学量論比近傍の $Cu_nO_{m+\delta}^+$ (δ = 0〜1)を生成した。さらに 800 K 以上では酸素分子がさらに脱離して $Cu_nO_{m+\delta}^+$ (m = n/2, δ = -1〜0)を生成したことから、高温条件では銅原子が+1 価をとることが示唆された。熱的安定性に関連して $Cu_nO_m^+$クラスターの一酸化窒素との反応について測定を行ったところ、擬一次反応速度がおよそ 10^{-10} cm^3 s^{-1}で付着して $Cu_nO_mNO^+$クラスターが生成することが分かった。このクラスターを 523 K に加熱したところ、酸素過剰クラスター($Cu_6O_5^+$, $Cu_8O_6^+$, $Cu_9O_7^+$, $Cu_{11}O_8^+$)において $Cu_nO_mNO^+ \rightarrow Cu_nO_{m-1}^+ + NO_2$の反応が進行することが分かった。

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 24 件、全て査読有）

① Hodaka Kurokawa, Fumitaka Mafuné, Thermal desorption of oxygen from near-stoichiometric cationic vanadium oxide clusters: Chem. Phys. Lett., 651, 24-27(2016).
doi:10.1016/j.cplett.2016.02.072

② F. Mafuné, M. Takenouchi, K. Miyajima, S. Kudoh: Rhodium oxide cluster ions studied by thermal desorption spectrometry: J. Phys. Chem. A 120, 356-363 (2016).
DOI: 10.1021/acs.jpca.5b09531

③ T. Nagata, K. Miyajima, F. Mafuné: Oxidation of nitric oxide on gas-phase cerium oxide clusters via reactant adsorption and product desorption processes: J. Phys. Chem. A 119, 10255-10263 (2015).
DOI: 10.1021/acs.jpca.5b07749

④ K. Koyama, S. Kudoh, K. Miyajima, F. Mafuné: Thermal desorption spectroscopy study of the adsorption and reduction of NO by cobalt cluster ions under thermal equilibrium conditions at 300 K: J. Phys. Chem. A 119, 9573-9580 (2015).
DOI: 10.1021/acs.jpca.5b05320

⑤ Y. Tawaraya, S. Kudo, K. Miyajima, F. Mafuné: Thermal desorption and reaction of NO adsorbed on rhodium cluster ions studied by thermal desorption spectroscopy: J. Phys. Chem. A 119, 8461-8468 (2015).
DOI: 10.1021/acs.jpca.5b04224

⑥ K. Koyama, K. Miyajima, F. Mafuné: Stable stoichiometry of gas-phase manganese oxide cluster ions revealed by temperature-programmed desorption: J. Phys. Chem. A, 119, 8433-8442 (2015).
DOI: 10.1021/acs.jpca.5b02139

⑦ K. Miyajima, F. Mafuné: Release of oxygen from palladium oxide cluster ions by heat: J. Phys. Chem. A 119, 8055-8061 (2015).
DOI: 10.1021/acs.jpca.5b03222

⑧ K. Miyajima, M. A. Sobhan, R. A. Hardy, G. F. Metha, F. Mafuné: Structural rearrangement in gas phase niobium carbide clusters, Nb_nC_3 and Nb_nC_6: Chem. Phys. Lett., 634, 261-265 (2015).
doi:10.1016/j.cplett.2015.06.031

⑨ M. Takenouchi, S. Kudoh, K. Miyajima, F. Mafuné: Adsorption and desorption of hydrogen by gas-phase palladium clusters revealed by in-situ thermal desorption spectroscopy, J. Phys. Chem. A, 6766-6772 (2015).
DOI: 10.1021/acs.jpca.5b03926

⑩ T. Nagata, K. Miyajima, R. A. Hardy, G. F. Metha, F. Mafuné: Reactivity of oxygen deficient cerium oxide clusters with small gaseous molecules, J. Phys. Chem. A 119, 5545-5552 (2015).
DOI: 10.1021/acs.jpca.5b02816

⑪ K. Koyama, S. Kudoh, K. Miyajima, F. Mafuné: Dissociation energy for O_2 release from gas-phase iron oxide clusters measured by temperature-programmed desorption experiments, Chem. Phys. Lett. 625, 104-109 (2015).
doi:10.1016/j.cplett.2015.02.038

⑫ T. Nagata, K. Miyajima, F. Mafuné: Stable stoichiometry of gas-phase cerium oxide cluster ions and their reactions with CO, J. Phys. Chem. A 119, 1813-1819 (2015).
DOI: 10.1021/jp509592a

⑬ F. Mafuné , K. Miyajima, K. Morita: Release of oxygen from copper oxide cluster ions by heat and by reaction with NO J. Phys. Chem. C 119, 11106-11113 (2015)
DOI: 10.1021/jp511840d

⑭ Fumitaka Mafuné, Takumi Okamoto, Miho Ito: Surfactant-free small Ni nanoparticles trapped on silica nanoparticles prepared by pulsed laser ablation in liquid: Chem. Phys. Lett. 591, 193-196 (2014).
DOI:10.1016/j.cplett.2013.11.034

⑮ N. Nishida, Y. Kojima, H. Tanaka,Intense Plasmon-Induced Cotton Effects in Colloidal Ag Triangular Nanoplates Synthesized by a Ligand-Exchange Process, Chem. Lett., 43, 1227-1229, 2014.
DOI:10.1246/cl.140317.

⑯ Hirotaka Yamamoto, Ken Miyajima, Tomokazu Yasuike, Fumitaka Mafuné: Reaction of neutral platinum clusters with N_2O and CO: J. Phys. Chem. A, 117, 12175-12183 (2013).
DOI: 10.1021/jp405707p

〔学会発表〕（計 41件）

① F. Mafuné, Adsorption and desorption of hydrogen by gas-phase palladium clusters revealed by in-situ thermal desorption spectroscopy, 2015環太平洋国際化学会議, 2015年12月15日、ホノルル(米国).

② F. Mafuné, Stable stoichiometry and chemical reactivity of cluster ionsrevealed by high temperature TPD experiments, ISSPIC XVII, 2014年9月12日, 九州大学(福岡県福岡市).

③ Yoshihide Watanabe,Synthesis and deposition on the substrate of mass-selected bimetallic clusters, International Materials Research Congress 2015, 1A. Clusters and Cluster Assembled Materials, 2015年8月17日,カンクン(メキシコ).

④ 渡邊　佳英、TiO2 (110) 表面へのサイズ選別 Au_2Pd_2 クラスタの堆積、第13回ナノ学会，東北大学片平キャンパス(宮城県仙台市).

⑤ H. Tanaka, Size-dependent analysis of gas-born Ag nanoparticles introduced into DNA dispersion, 2nd Kanomax Aerosol Workshop, 2015年3月27日, AP品川アネックス(東京都品川区).

⑥ H. Tanaka, Metal Nanoparticles Adhesion to Biomolecules through Gas-Liquid Interface, EMN Meeting on Droplets 2015, 2015年5月8日, プーケット(タイ王国).

6．研究組織

(1)研究代表者

真船　文隆（MAFUNÉ,Fumitaka）
東京大学大学院総合文化研究科・教授
研究者番号：50262142

(2)研究分担者

宮島　謙　(MIYAJIMA,Ken)
東京大学大学院総合文化研究科・助教
研究者番号：20365456

安池　智一（YASUIKE,Tomokazu）
放送大学　教養学部・准教授
研究者番号： 10419856

田中　秀樹　(TANAKA,Hideki)
中央大学　理工学部・教授
研究者番号：40312251

渡邊　佳英（WATANABE,Yoshihide）
株式会社豊田中央研究所・主任研究員
研究者番号：70394624