

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：33924

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390004

研究課題名(和文) 気相クラスター反応を用いた銅系高機能触媒の迅速探索

研究課題名(英文) Fast gas-phase survey using clusters for high-performance copper catalysts

研究代表者

市橋 正彦 (Ichihashi, Masahiko)

豊田工業大学・工学部・教授

研究者番号：90282722

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：非貴金属である銅を主とした超微粒子(クラスター)を触媒として、地球温暖化要因である二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を有用物質(メタノール)へと変換することを目的に研究を進めた。クラスターの特長は構成原子数および組成に基づいて、幾何・電子構造が設計可能な点にあり、それによる反応活性の増進が期待される。ここでは触媒へのCO<sub>2</sub>の吸着性および活性化効率の向上をねらって、添加助触媒の探索を重点的に行なった。また、反応中間体の構造をヘリウム液滴を用いる反応凍結分光法によって明らかにし、探索に寄与することを目指した。その結果、チタンなどの添加が反応性向上に有効であり、それによりCO<sub>2</sub>が解離吸着することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Carbon dioxide, CO<sub>2</sub>, is the primary greenhouse gas, and its reduction is an urgent issue. We have studied the adsorption and activation of CO<sub>2</sub> for the conversion of it to methanol by using copper clusters as catalysts. One of the advantages of the use of the clusters is the ease of designing their geometric and electronic structures in terms of the number of constituent atoms and the composition. In this research project, we have focused our attention to the survey of the promoter for the copper clusters mainly, and improved the probability of the adsorption of CO<sub>2</sub> and its activation by the addition of an early transition metal atom like titanium and so on. The promoter atom makes for the interaction between the cluster and CO<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> can adsorb onto the cluster dissociatively. Additionally, we have developed an experimental apparatus to elucidate the geometric and the electronic structures of the reaction intermediates by helium nanodroplet isolation spectroscopy.

研究分野：物理化学

キーワード：貴金属代替 銅クラスター 異種金属添加 二酸化炭素 メタノール 反応中間体 ヘリウム液滴 触媒

### 1. 研究開始当初の背景

大気中の二酸化炭素濃度の増加が地球温暖化の大きな要因であるという仮定のもとに、これを実証するために二酸化炭素排出量を減らすための試みが進められている。その1つとして、二酸化炭素を水素化してメタノールを生成することが考えられる ( $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ )。これは 0.51 eV の発熱反応であり、適切な触媒によって反応を効率よく進められる余地が大きい。実際に 1990-1999 年にかけて地球環境産業技術研究開発機構 (RITE) において「化学的  $\text{CO}_2$  固定化プロジェクト」として研究が行なわれ、メタノール合成触媒の開発が進められた。銅表面上での反応経路は順次  $\text{HCOO}$ 、 $\text{H}_2\text{COO}$ 、 $\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{O}$  などの中間体を經由することが中辻 (京都大) らの計算によって示唆されている。また、White (ブルックヘブン国立研) らの計算によると銅表面に比べて、銅クラスターでは活性化エネルギー障壁が低下し、反応が効率よく進行する可能性が示唆されている。さらに彼らは銅表面上に様々な金属原子を付加した場合のメタノールの生成速度を理論的に求め、比較を行なっている。このように二酸化炭素の固定化は化学的な成果が大いに求められる分野であり、また、銅を主としたクラスターが触媒として効果的にはたらくことが期待されている。

### 2. 研究の目的

触媒の活性や反応選択性は、触媒活性種のサイズ、合金化・助触媒成分との複合化、活性種と配位子・担体との相互作用が重要な支配因子となっている。しかしながら、これらの支配因子の組み合わせを網羅的に探索し、触媒開発を進めていくことは実質的に不可能である。本研究においては、活性種のサイズおよび合金化・助触媒成分との複合化を反応支配因子と捉え、気相クラスター反応を用いて、触媒に適したクラスターを迅速に探索し、その要因を明らかにする。反応としては二酸化炭素の水素化によるメタノールの合成をターゲットとする。大気中の二酸化炭素濃度は 0.03% 程度と非常に希薄であるが、排ガスの 20% 程度は二酸化炭素であり、資源再利用の対象として考えることができる。また、酸化還元が容易な銅は元来、貴金属触媒の代替として有利な性質を持っている。この銅にさらに優れた反応性を付与するために、異種金属を助触媒として添加することが有効と考えられる。我々はこの効果を原子レベルから探索し、その要因を解き明かすことを目指して研究を行なった。

### 3. 研究の方法

(1) 我々自らが設計・製作した既存の金属クラスターイオン反応実験装置を用い、適宜装置を改造しながら実験を行なった。この実験装置は、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、検出部からなる。クラスター生成部ではイオンスパッター法を用いて銅クラスターおよび 2 成分金属クラスターを生成する。このようにして生成したクラスターを第 1 質量分析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  $\text{CO}_2$  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・定量を行なう。

(2) 触媒活性種に相当するクラスター上での反応機構を解明するためには吸着分子の構造、すなわち反応中間体の構造を明らかにすることが重要である。ここでは赤外分光法を用いて反応中間体の構造を同定する。この赤外分光を高感度・高分解能で行なうためにヘリウム液滴を極低温マトリクスとして用いる手法を開発する。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。この装置では極低温ノズルを用いて真空中でヘリウム液滴を生成し、ここに反応中間体の吸着した金属クラスターを低エネルギーで衝突させ、ヘリウム液滴に取り込ませる。これにより反応の進行および熱的な振動を抑えることができる。ヘリウム液滴内の反応中間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液滴の崩壊を質量分析法で検出する。このようにして得られる赤外解離スペクトルは吸着分子 (および金属クラスター) の電子構造および振動に関する情報を与えることになる。これを基に反応中間体の構造を同定し、反応機構を考察する。金属クラスターの構成原子数や組成による反応性の相違を、反応機構の観点から明らかにすることが可能になる。これによって、反応性を決定する因子を抽出するとともに、より効率的に反応を行なわせるべく、クラスター触媒の探索へフィードバックする。

### 4. 研究成果

(1) 銅クラスター正イオン  $\text{Cu}_n^+$  ( $n=3-9, 16$ ) と  $\text{CO}_2$  との反応では  $\text{CO}_2$  の吸着は全く観測されなかった。さらに、負イオン  $\text{Cu}_n^-$  ( $n=3-17$ ) を用いた場合にも  $\text{CO}_2$  の吸着はほとんど見られなかった。これは銅クラスターへの  $\text{CO}_2$  の吸着エネルギーが比較的小さく、吸着確率が低いことを示唆している。密度汎関数法を用いて  $\text{CO}_2$  の吸着エネルギーを求めると、例えば  $\text{Cu}_9^+$  の場合で 0.35 eV (分子状吸着) および 0.25 eV (解離吸着) と非常に小さく、吸着効率の低さを吸着エネルギーから裏付ける結果が得られた。

次に銅クラスターに異種金属を導入するために、共スパッター法を用いて 2 成分クラスターの生成を行なった。ここでは典型金属

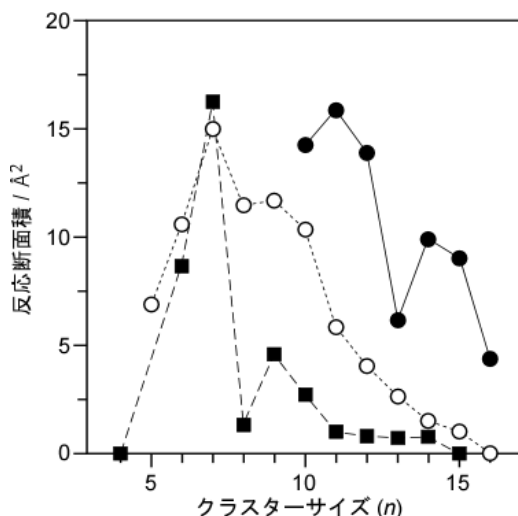


図 1.  $\text{Cu}_{n-1}\text{Ti}^+$  (○),  $\text{Cu}_{n-1}\text{V}^+$  (□),  $\text{Cu}_{n-1}\text{Zr}^+$  (●) と  $\text{CO}_2$  との反応断面積。衝突エネルギーは 0.2 eV。

(Al)、一般的な遷移金属(Ti, V, Zr)、貴金属(Rh)など様々な種類の金属を添加した銅クラスター(総原子数 20 程度以下)を生成することに成功した。生成したクラスターを  $\text{CO}_2$  と反応させたところ、異種金属原子を 1 原子添加しただけで、銅クラスターの反応性が劇的に向上することを見出した。また、反応としては  $\text{CO}_2$  吸着の他に、CO の脱離によるクラスター酸化物の生成も観測された。これはクラスター上で  $\text{CO}_2$  の解離が進行することを示している。

図 1 は遷移金属(Ti, V, Zr)を銅クラスターに添加した場合の  $\text{CO}_2$  の反応断面積(反応性の指標)をクラスターサイズ(構成原子数)の関数として測定した結果である。反応断面積が大きいほど反応性が高いことを示している。クラスターサイズによって反応断面積が大きく変化しているが、 $\text{V} < \text{Ti} < \text{Zr}$  の順に反応性が高くなる傾向を示している。

密度汎関数法を用いて 10 量体 ( $n=10$ ) で  $\text{CO}_2$  の吸着エネルギーを比較すると表 1 のようになる。 $\text{Cu}_9^+$  に比べて、 $\text{CO}_2$  の吸着エネルギーは大きな値となっており、これらの遷移金属を添加した効果が現れている。 $\text{CO}_2$  は添加金属の近傍により安定に吸着することが確認された。また、分子状吸着に比べて解離吸着のほうがエネルギー的に安定であり、遷移状態のエネルギーも比較的低いことから、吸着した  $\text{CO}_2$  は容易に解離することが示唆される。 $\text{Cu}_9\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Zr}$ ) の中では  $\text{Cu}_9\text{V}^+$  が最も反応性が低い、これは  $\text{CO}_2$  の吸着エネルギーが最も小さいこととよく対応している。一方、 $\text{Cu}_9\text{Ti}^+$  は吸着エネルギーが最も大きい、

表 1.  $\text{CO}_2$  の吸着エネルギー。

	分子状吸着	解離吸着
$\text{Cu}_9\text{Ti}^+$	1.35 eV	2.52 eV
$\text{Cu}_9\text{V}^+$	0.58 eV	1.09 eV
$\text{Cu}_9\text{Zr}^+$	1.18 eV	1.95 eV

$\text{Cu}_9\text{Zr}^+$  のほうが反応性が高くなっている。必ずしも、吸着エネルギーのみが反応性を決める因子ではなく、吸着サイトへの分子の接近容易性など動力学的な影響を考慮する必要があると考えられる。

次に、 $\text{CO}_2$  との反応性が比較的高い  $\text{Cu}_{n-1}\text{Zr}^+$  ( $n = 10, 11, 12$ ) に対して  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  の混合気体を反応させた。ここでは、 $\text{CO}_2$  の吸着と  $\text{H}_2$  の吸着とがそれぞれ観測され、 $\text{Cu}_{n-1}\text{Zr}^+(\text{CO}_2)$  および  $\text{Cu}_{n-1}\text{Zr}^+(\text{H}_2)$  が検出された。しかしながら、 $\text{Cu}_{n-1}\text{Zr}^+(\text{CO}_2)(\text{H}_2)$  のような  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  の共吸着は観測されなかった。これらのクラスターに対しては  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  が競争的に添加金属の近傍に吸着するものと推測される。

この研究によって Ti, V, Zr などの遷移金属の周囲が銅クラスターの中で  $\text{CO}_2$  および  $\text{H}_2$  の吸着サイトとして有効にはたらくことが見出された。クラスター表面に適度な距離でこれらの遷移金属原子を配置することによって、クラスターに  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  を共吸着させ、解離吸着した  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  とを Langmuir-Hinshelwood 機構に沿って、効率よく反応させることが可能と考えられる。

(2) これらの 2 成分クラスターの還元性を利用して、一酸化窒素 NO の分解を試みた。ここでは  $\text{Cu}_{n-1}\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Rh}$ ) と NO との反応実験を行なった。NO 気体が希薄な条件では、1 分子の NO が  $\text{Cu}_{n-1}\text{M}^+$  に吸着するのが観測された。 $n = 10$  の場合に NO 吸着物の生成量を比較すると、 $\text{Cu}_{10}^+$  は NO をほとんど吸着しないが、Al や Ti を添加した  $\text{Cu}_9\text{Al}^+$  や  $\text{Cu}_9\text{Ti}^+$  では NO 吸着が顕著に進行する。一方、貴金属である Rh を添加した場合には NO 吸着能の向上は比較的小さい。

密度汎関数法を用いて  $\text{Cu}_{10}^+$  に対する NO の吸着エネルギーを求めたところ、分子状吸着、解離吸着ともに 1 eV 程度であった。しかしながら、 $\text{Cu}_9\text{Al}^+$  では解離吸着時の吸着エネルギーは 3.45 eV と比較的大きな値となることが判明した。これは銅クラスターへの Al の添加によって NO との相互作用が強くなり、NO が解離吸着することを示唆している。

また  $\text{Cu}_9\text{Al}^+$  に複数の NO 分子が吸着するよう反応室の NO 気体の圧力を高めたところ、二酸化物  $\text{Cu}_6\text{AlO}_2^+$  の生成が観測された。この  $\text{Cu}_6\text{AlO}_2^+$  の生成量は NO 気体の圧力の 2 乗に比例することから、クラスターに吸着した 2 分子の NO から  $\text{N}_2$  分子が脱離し、結果としてクラスターに酸素だけが残り、 $\text{Cu}_6\text{AlO}_2^+$  が生成したものと考えられる。Ti を添加した  $\text{Cu}_9\text{Ti}^+$  の場合にも同様の二酸化物の生成が観測されたことから、2 分子の NO からの  $\text{N}_2$  の生成と脱離がこのクラスター上でも進行していると推測される。

Al などの原子を添加した場合には、反応活性点は添加原子の近傍の銅原子にも広がる反面、Rh を添加した場合にはそのような活性点の広がりが観測されないことがわかった。このように銅クラスターに異種の金属原子

を添加することによって、銅クラスターの還元作用を高め、NO 分解触媒として機能を付与できることがわかった。

(3) さらに、このような反応の中間体を明らかにするために、赤外分光装置の開発にも取り組んだ。この装置の特長は反応中間体を高感度、高分解能の検出・同定するためにヘリウム液滴を用いる点である。

極低温冷凍機で 20 K 程度まで冷却したパルスノズルから 20 気圧の激み圧でヘリウム気体を真空中に噴出することによってヘリウム液滴を生成した。このヘリウム液滴の生成を実験的に確認するために、電子衝撃イオン化源を用いてヘリウム液滴をイオン化し、質量スペクトルを測定した。その結果、質量スペクトルには 80 個程度までのヘリウム原子からなるヘリウムクラスターイオンが検出され、ヘリウム液滴の生成が裏付けられた。また、ノズル温度や激み圧などの生成条件から見積もられるヘリウム液滴の平均サイズ(構成原子数)は 1600 程度であり、イオン化の際の余剰エネルギーにより、ヘリウム液滴の激しい崩壊が起こっていることが推察される。

このヘリウム液滴に反応中間体を取り込むための予備実験として金属クラスターイオンとの低速度での衝突実験を行なった。レーザー蒸発法によってコバルトクラスターイオンを生成し、質量選別した後、ヘリウム液滴のビームとコバルトクラスターイオンビームとを同軸で空間的に(ここではパルスビームを用いているので時間的にも)重ね合わせることによって、衝突を起こさせた。

例えば、コバルト 5 量体イオン  $\text{Co}_5^+$  を用いた場合には、 $\text{Co}_5^+\text{He}_n$  ( $n \leq 21$ ) の生成が観測され、ヘリウム液滴への  $\text{Co}_5^+$  の取り込みに成功した。衝突確率を支配する要因としては、ヘリウム液滴とクラスターイオンとの間にはたらく静電相互作用とヘリウム液滴の幾何学的な大きさが挙げられる。衝突の相対速度を変えて取込み確率を測定したところ、300 m/s 以下では静電相互作用がより支配的になり、取込み確率が大きく向上することが見出された。また、1000 m/s 以下で衝突させることによって、十分に高い取込み確率を維持できることも判明した。

我々の研究成果は、任意のクラスターイオンをヘリウム液滴に取り込む手法を開拓したことである。この手法を用いて、反応中間体(分子の吸着した金属クラスター)をヘリウム液滴内に隔離し、これに対して赤外解離分光法を適用することによって、電子・振動分光を高分解能・高感度で測定することが可能となる。これはクラスター触媒上での反応機構解明に対して多大な貢献をすることになる。

## 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6件)

S. Hirabayashi and M. Ichihashi, Reactions of Ti- and V- Doped Cu Cluster Cations with Nitric Oxide and Oxygen: Size Dependence and Preferential NO Adsorption, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, Vol. 120, Issue 10, 2016, pp. 1637-1643  
DOI:10.1021/acs.jpca.6b00206

H. Odaka and M. Ichihashi, Production of cluster complexes by cluster-cluster collisions —Incorporation of a size-selected cobalt dimer ion into a neutral argon cluster, *RSC Adv.* 査読有, Vol. 5, Issue 95, 2015, pp. 78247-78252  
DOI:10.1039/c5ra13290h

S. Hirabayashi and M. Ichihashi, Stability of Aluminum-Doped Copper Cluster Cations and Their Reactivity toward NO and  $\text{O}_2$ , *J. Phys. Chem. A*, 査読有, Vol. 119, Issue 32, 2015, pp. 8557-8564  
DOI:10.1021/acs.jpca.5b04018

S. Hirabayashi and M. Ichihashi, NO decomposition activated by preadsorption of  $\text{O}_2$  onto copper cluster anions, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, Vol. 119, Issue 20, 2015, pp. 10850-10855  
DOI:10.1021/jp510190e

S. Hirabayashi and M. Ichihashi, Catalytic Oxidation of CO with  $\text{N}_2\text{O}$  on Isolated Copper Cluster Anions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 16, Issue 48, 2014, pp. 26500-26505  
DOI:10.1039/C4CP01554A

S. Hirabayashi and M. Ichihashi, Reactions of Size-Selected Copper Cluster Cations and Anions with Nitric Oxide: Enhancement of Adsorption in Coadsorption with Oxygen, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, Vol. 118, Issue 10, 2014, pp. 1761-1768  
DOI:10.1021/jp410059e

[学会発表](計26件)

平林慎一、市橋正彦、コバルト-ニオブ合金クラスター正イオンによるアンモニアの活性化、日本化学会 第96春季年会、2016年3月27日、同志社大学 京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

尾高英穂、市橋正彦、低エネルギー合流衝突法を用いた He クラスターへのサイズ選別された Co クラスターイオンの取り込み、日本物理学会 第71回年次大会、2016年3月21日、東北学院大学 泉キャンパス(宮城県

仙台市)

H. Odaka and M. Ichihashi, Cobalt cluster ions incorporated into helium droplets by low-energy merging collision of two pulsed beams, Gordon Research Conferences "Cluster, Nanocrystals and Nanostructures", 18-21 January 2016, Ventura, CA (USA)

M. Ichihashi, S. Hirabayashi and H. Odaka, Studies on reactions of molecules on metal clusters: Approach from cluster-cluster collisions, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), 16 December 2015, Honolulu, HI (USA)

S. Hirabayashi and M. Ichihashi, Reactions of NO on Copper Clusters Including Additive Metal Atom, The 10th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science—Virtual Organization (ACCMS-V010), 2 November 2015, 東北大学 片平さくらホール (宮城県仙台市)

市橋正彦、平林慎一、原子数選別した銅クラスターイオンへの NO 分子の吸着および反応 —異種金属添加による反応性変化—、第 116 回触媒討論会、2015 年 9 月 18 日、三重大学 (三重県津市)

平林慎一、市橋正彦、異種金属添加によるコバルトクラスター正イオンの酸化抑制、第 9 回分子科学討論会、2015 年 9 月 17 日、東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都目黒区)

尾高英穂、市橋正彦、ヘリウム液滴とサイズ選別されたコバルトクラスターイオンとの低エネルギー衝突、第 9 回分子科学討論会、2015 年 9 月 17 日、東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都目黒区)

H. Odaka and M. Ichihashi, Collision of Rare-Gas Clusters with Size-Selected Cobalt Cluster Ions, 7th International Symposium "Atomic Cluster Collisions" (ISACC2015), 18 July 2015, Madrid (Spain)

H. Odaka and M. Ichihashi, Collisions of Helium Nano-droplets with Charged Particles, 31st Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 3 June 2015, 北海道大学工学部フロンティア応用科学研究棟 (北海道札幌市)

平林慎一、市橋正彦、銅クラスター正イオンと NO および O<sub>2</sub> との気相反応: 異種金属

添加の効果、ナノ学会第 13 回大会、2015 年 5 月 11 日、東北大学 片平さくらホール (宮城県仙台市)

平林慎一、市橋正彦、前周期遷移金属を添加した銅クラスター正イオンの NO に対する反応性: O<sub>2</sub> との比較、日本化学会 第 95 春季年会、2015 年 3 月 27 日、日本大学理工学部 船橋キャンパス (千葉県船橋市)

M. Ichihashi and H. Odaka, Formation of Cluster Complexes by Cluster-Cluster Collisions, APS March Meeting 2015, 2 March 2015, San Antonio, TX (USA)

H. Odaka and M. Ichihashi, Production of Cluster Complexes by Cluster-Cluster Collisions, The 9th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science—Virtual Organization (ACCMS-V09), 20 December 2014, 沖縄科学技術大学院大学 (沖縄県国頭郡恩納村)

市橋正彦、平林慎一、原子数選別した銅クラスターイオンへの NO 分子の吸着および反応、第 114 回触媒討論会、2014 年 9 月 26 日、広島大学 東広島キャンパス (広島県東広島市)

平林慎一、市橋正彦、Al および Ti を添加した銅クラスター正イオンの安定性と NO に対する反応性、第 8 回分子科学討論会、2014 年 9 月 22 日、広島大学 東広島キャンパス (広島県東広島市)

H. Odaka and M. Ichihashi, Instantaneous cooling of metal clusters by collision with rare gas clusters—Incorporation mechanism of a cobalt cluster ion into an argon cluster, International Symposium of Small Particles and Inorganic Clusters XVII (ISSPIC 17), 11 September 2014, 九州大学 医学部 百年講堂 (福岡県福岡市)

S. Hirabayashi and M. Ichihashi, Adsorption and decomposition of NO on foreign metal-doped copper cluster cations, International Symposium of Small Particles and Inorganic Clusters XVII (ISSPIC 17), 11 September 2014, 九州大学 医学部 百年講堂 (福岡県福岡市)

S. Hirabayashi and M. Ichihashi, Reactions of Copper Cluster Oxide Anions with Nitric Oxide: Enhancement of Adsorption by Partial Oxidation, International Symposium of Small Particles and Inorganic Clusters XVII (ISSPIC 17), 9 September 2014, 九州大学

医学部 百年講堂 (福岡県福岡市)

H. Odaka and M. Ichihashi, Cooling of metal cluster by using cluster-cluster collision —Incorporation of cobalt cluster ion into argon cluster, 30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 4 June 2014, イーグレひめじ (兵庫県姫路市)

⑳ 平林慎一、市橋正彦、白金族金属クラスターイオン( $Rh_n^+$ ,  $Pt_n^+$ )上での NO の吸着と反応、ナノ学会 第 12 回大会、2014 年 5 月 22 日、京都大学 宇治キャンパス 宇治おうばくプラザ (京都府宇治市)

㉑ 尾高英穂、市橋正彦、異種クラスター間での衝突による複合クラスターの生成 —アルゴンクラスターによるコバルトクラスターイオンの取り込み、日本化学会 第 94 春季年会、2014 年 3 月 28 日、名古屋大学 東山キャンパス (愛知県名古屋市)

㉒ 市橋正彦、平林慎一、銅クラスターイオンへの NO 分子の吸着と反応、日本物理学会 第 69 回年次大会、2014 年 3 月 27 日、東海大学 湘南キャンパス (神奈川県平塚市)

㉓ M. Ichihashi and S. Hirabayashi, Reactions of NO Molecules on Copper and Copper Oxide Cluster Ions, The 8th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science —Virtual Organization (ACCMS-V08), 9 November 2013, ホテル松島大観荘 (宮城県宮城郡松島町)

㉔ 平林慎一、市橋正彦、銅クラスター正負イオンと NO との反応: 酸素との共吸着による NO 吸着・反応性の向上、第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 24 日、京都テルサ (京都府京都市)

㉕ H. Odaka and M. Ichihashi, Mechanism of product formation in merging collision of cobalt cluster ion beam with neutral argon cluster beam, 29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 5 June 2013, 東北大学 片平さくらホール (宮城県仙台市)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：

出願年月日：  
国内外の別：

取得状況 (計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
豊田工業大学研究者情報システム  
<http://ttiweb.toyota-ti.ac.jp/public/user.php>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

市橋 正彦 (ICHIHASHI, Masahiko)  
豊田工業大学・工学部・教授  
研究者番号：90282722

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

平林 慎一 (HIRABAYASHI, Shinichi)  
(株)コンボン研究所・東東京研究室・研究員  
研究者番号：60557750

尾高 英穂 (ODAKA, Hideho)

(株)コンボン研究所・東東京研究室・研究員  
研究者番号：80557752