

Title	サイズ・構造を制御したナノクラスター固定化触媒による触媒機能-構造相関の解明
Sub Title	Investigation on structure-catalysis correlation by size-selected nanocluster catalysts with well-defined structures
Author	角山, 寛規(Tsunoyama, Hironori)
Publisher	
Publication year	2018
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2017.)
JaLC DOI	
Abstract	<p>高強度ナノクラスター源を用いて、サイズ(原子数)を峻別した金属ナノクラスターをチタン酸ストロンチウム清浄基板上にソフトランディングして、単一サイズ金属ナノクラスター触媒を作製した。大気圧下、水中にて水素発生反応に対する触媒活性のサイズ依存性を評価した結果、30量体付近のサイズで原子あたりの活性が最大となることを明らかにした。光電子分光などを用いてナノクラスターの電子構造を評価した結果、高活性の起源が、ナノクラスターとチタン酸ストロンチウムの電子構造のエネルギー的一致が重要であると結論した。加えて、高強度ナノクラスター源の開発によって、金属内包シリコンケージナノクラスターの合成を達成した。</p> <p>Size-selected metal nanocluster catalysts supported on strontium titanate were prepared by using soft-landing method along with a high-flux nanocluster ion source. Catalytic activity for hydrogen evolution reaction (HER) of single-size palladium nanocluster catalysts was investigated under atmospheric conditions in aqueous solution ; palladium 30-mer exhibit the highest activity per unit atom. Taking into account the electron affinities of Pt NCs measured by photoelectron spectroscopy, the reaction mechanism of HER is deduced: the size-specific HER activity originates from the matching of energy levels of lowest unoccupied molecular orbitals of Pt NCs with the band structure of strontium titanate surfaces. In addition, milligram-scale synthesis for metal-encapsulating silicon cage nanoclusters were established based on the high-flux nanocluster source.</p>
Notes	研究種目：若手研究(A) 研究期間：2015～2017 課題番号：15H05475 研究分野：クラスター科学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_15H05475seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05475

研究課題名(和文) サイズ・構造を制御したナノクラスター固定化触媒による触媒機能-構造相関の解明

研究課題名(英文) Investigation on Structure-Catalysis Correlation by Size-selected Nanocluster Catalysts with Well-defined Structures

研究代表者

角山 寛規 (Tsunoyama, Hironori)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・講師

研究者番号：40390661

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,300,000円

研究成果の概要(和文)：高強度ナノクラスター源を用いて、サイズ(原子数)を峻別した金属ナノクラスターをチタン酸ストロンチウム清浄基板上にソフトランディングして、単一サイズ金属ナノクラスター触媒を作製した。大気圧下、水中にて水素発生反応に対する触媒活性のサイズ依存性を評価した結果、30量体付近のサイズで原子あたりの活性が最大となることを明らかにした。光電子分光などを用いてナノクラスターの電子構造を評価した結果、高活性の起源が、ナノクラスターとチタン酸ストロンチウムの電子構造のエネルギー的一致が重要であると結論した。加えて、高強度ナノクラスター源の開発によって、金属内包シリコンケージナノクラスターの合成を達成した。

研究成果の概要(英文)：Size-selected metal nanocluster catalysts supported on strontium titanate were prepared by using soft-landing method along with a high-flux nanocluster ion source. Catalytic activity for hydrogen evolution reaction (HER) of single-size palladium nanocluster catalysts was investigated under atmospheric conditions in aqueous solution; palladium 30-mer exhibit the highest activity per unit atom. Taking into account the electron affinities of Pt NCs measured by photoelectron spectroscopy, the reaction mechanism of HER is deduced: the size-specific HER activity originates from the matching of energy levels of lowest unoccupied molecular orbitals of Pt NCs with the band structure of strontium titanate surfaces. In addition, milligram-scale synthesis for metal-encapsulating silicon cage nanoclusters were established based on the high-flux nanocluster source.

研究分野：クラスター科学

キーワード：ナノクラスター 電極触媒 白金 パラジウム サイズ制御 カップリング反応 水素発生

1. 研究開始当初の背景

持続成長可能な社会の実現に向けて、化学変換プロセスのさらなる効率化や新しいエネルギー変換プロセスの必要性が高まっている。数個から数百個の原子で構成される金属ナノクラスターは、高い比表面積を有するだけでなく、わずかな原子数の違いで活性や反応性(選択性)が変化するため、このサイズ効果を活かした Taylor-made 触媒材料として有望な物質群である。

一般的な固体触媒の調製法においては、前駆体の吸着、化学的もしくは熱処理による前駆体の還元とナノ粒子への凝集を担持材料(担体)表面で進行させるために、触媒として機能するナノ粒子のサイズや電荷(酸化)状態の制御が難しく、微小なナノクラスター領域の触媒を作製することが困難であった。加えて、作製される触媒の構造因子のばらつきによって、反応機構の解明に基づく高活性の起源解明は困難を極め、新規触媒の創出には、試行錯誤による触媒作製と評価が必要であった。

2. 研究の目的

金属ナノクラスターが本来有している触媒機能を明らかにし、その理解に基づく合理的な触媒設計を進める上では、サイズ・構造が精密に制御された金属ナノクラスター触媒を創製し、実反応条件での触媒活性およびその機構を明らかにする必要があると考え、1. サイズ(構成原子数)を峻別したナノクラスター触媒の作製法の確立、2. 大気圧下、溶液中での触媒活性の定量評価に基づくサイズ特異性の解明、3. 分光学的な構造評価に基づく活性の起源解明を進めた。

3. 研究の方法

(1) 単一サイズナノクラスター触媒の作製

大電力インパルスマグネトロンスパッタリング法(HiPIMS)とガス中凝集法を組み合わせ金属ナノクラスターイオンを生成し、四重極質量分析器によって構成原子数単位で選別した後に、基板上に非破壊的に固定化する(ソフトランディング法)ことによって、単一サイズの担持ナノクラスター触媒試料を作製した。担持材として、ニオブを0.05重量%ドーピングしたチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3) (100)基板を使用した。ナノクラスターの成長機構をイオン-分子反応に基づいて理解することで、ナノクラスターの合理的な制御を可能にした [論文⑩]。

(2) 触媒活性評価法

単一サイズ白金ナノクラスターを固定化した SrTiO_3 基板 ($\text{Pt}_n/\text{SrTiO}_3$) を作用極とし、 Ag/AgCl 参照極、白金線を対極として用いた三電極式の電気化学セルを用いて、水素発生反応(HER)に対する触媒活性を定量的に評価した。測定は、0.1 mol/L の電解質(硫酸ナトリウム)水溶液中で行った。サイズに対す

る活性の定量評価は、HER に対するアノード電流の密度が $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となる点の電位として評価した。

(3) 構造評価

$\text{Pt}_n/\text{SrTiO}_3$ の構造は、走査トンネル顕微鏡(STM)によって評価した。真空中で $\text{Pt}_n/\text{SrTiO}_3$ を作製した後、嫌気下で STM 装置に搬送・導入することで、大気に触れさせることなく STM 観察を行った。HER 後の試料は、 1×10^{-4} Pa 以下の圧力の真空槽で数時間程度乾燥させた後、STM 観察を行った。

(4) ナノクラスター源の高強度化に伴う $\text{M}@\text{Si}_{16}$ 超原子の大量合成

本研究を進める中で、ナノクラスター源の高強度化を進めた結果、 $\text{M}@\text{Si}_{16}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ta}$) の大量合成につながった。

ナノクラスター源のスパッタリング条件(放電電力、アルゴン(Ar)流量、繰り返し周波数など)の最適化によって、M と Si の合金ターゲットのスパッタリングによって得られる二成分ナノクラスター MSi_n のうち、 $\text{M}@\text{Si}_{16}$ の選択性を 10% 以上に高めた。ナノクラスター源から放出される全ての MSi_n ナノクラスターを、真空槽内で難揮発性溶媒中に捕捉し、ナノクラスターの分散液を作製した。分散液を分別結晶化によって精製し、分散媒で安定化した $\text{M}@\text{Si}_{16}$ を単離することに成功した。単離した $\text{M}@\text{Si}_{16}$ をラマン分光法および ^{29}Si 核磁気共鳴と密度汎関数法(DFT)を用いた量子化学計算を併用して構造同定した。すべての分光測定は、気密性のセル等を用いてアルゴン雰囲気で行った。

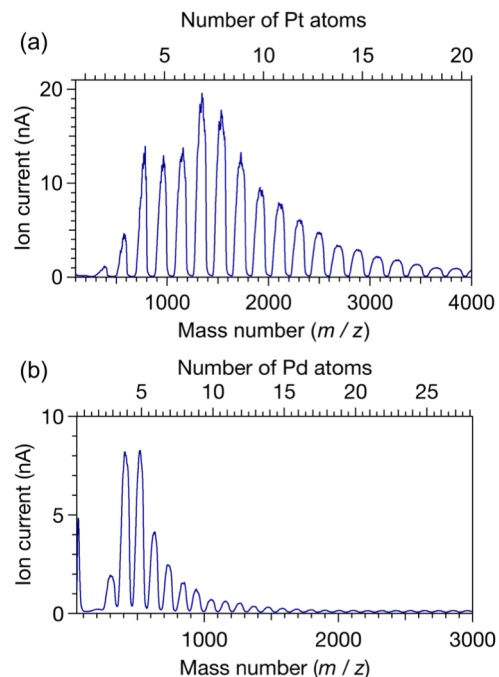


図1. (a) Pt ナノクラスター負イオン, (b) Pd ナノクラスター負イオンの質量スペクトル。

4. 研究成果

(1) サイズ選別ナノクラスター源の高強度化

HiPIMS 放電条件 (パルス幅、ピーク電力など) や Ar 流量等のスパッタリング条件を最適化し、イオンガイドや質量分析計等のイオン光学系の調整に基づいて、イオン強度を最大化した結果、単一サイズの Pt および Pd ナノクラスターイオンを $10 \text{ nA} (= 1 \times 10^{11} \text{ 個/秒})$ 以上の高強度に得ることができた (図 1)。この高強度化によって、 1 cm^2 の担持基板を 1 層のナノクラスターで被覆した試料の作製に要する時間を 10 分程度に短縮した (従来は、1 時間以上を要していた)。加えて、4-(4) で述べる二成分複合ナノクラスターの中で、魔法数ナノクラスターの選択性を高めることを可能にした。[論文②, ③, ④, ⑩]

(2) 単一サイズナノクラスターの固定化技術

ナノクラスター源で生成したナノクラスターイオンは、冷却した成長ガス (ヘリウム (He)) と十分に熱平衡に達し、その並進速度分布を 2 eV 以下に抑えられた。その結果、蒸着基板の電位を制御することで、数 eV 以下の衝突エネルギーでナノクラスターを SrTiO_3 基板上にソフトランディングすることができた。STM 像 (図 2) には、固定化されたナノクラスターに対応した 1.0 nm 程度の均一な高さのドットが観測されている。さらに、固体基板上に真空蒸着で作製した C_{60} 等の分子性超薄膜 (厚み 1~3 層程度) を担持基板として用いることで、種々の固体基板上にナノクラスターを非破壊に固定化することができた [論文⑪, ⑬]。

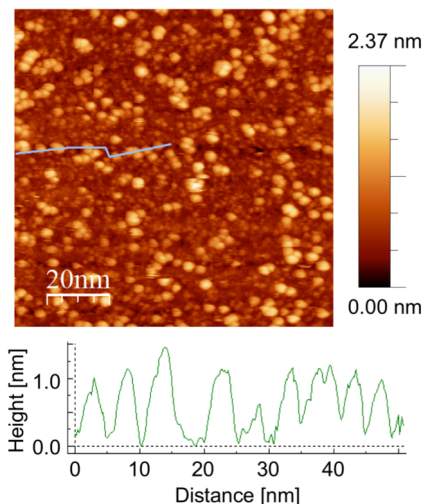


図 2. Pt_{15} 量体を蒸着した SrTiO_3 基板の STM 像. (下段) 青線上の高さプロファイル.

(3) 単一サイズ白金ナノクラスターによる水素発生反応におけるサイズ効果

SrTiO_3 上に固定化した Pt ナノクラスターについて HER 活性を電気化学的に評価した。 $\text{Pt}_n/\text{SrTiO}_3$ 基板の線形掃引ボルタモグラム (図

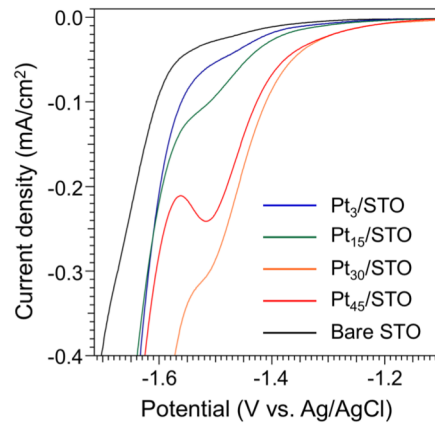


図 3. $\text{Pt}_n/\text{SrTiO}_3$ 基板を作用極とした HER の線形掃引ボルタモグラム.

3) には、Pt ナノクラスターを固定化した際に、貴電位側に新たなピークが見られ、HER 活性の出現電位が正方向にシフトすることがわかる。このことは、Pt ナノクラスターが HER の活性サイトとして機能することを示している。この出現電位を指標として、Pt 蒸着量を一定に保ったまま、出現電位 (V_{th}) をサイズ間で比較した結果、30 量体付近で活性が最大値となることがわかった (図 4)。このことは、 Pt_{30} ナノクラスターと SrTiO_3 の電子構造のエネルギー関係に起因することを明らかにした。HER は、 SrTiO_3 の伝導帯から、Pt ナノクラスターの最低空軌道を介して水が還元されることで進行する。中でも Pt_{30} の最低空軌道は、 SrTiO_3 の伝導帯下端と水の還元電位の間に位置し、そのために活性が最大となったと考えられる。[論文②]

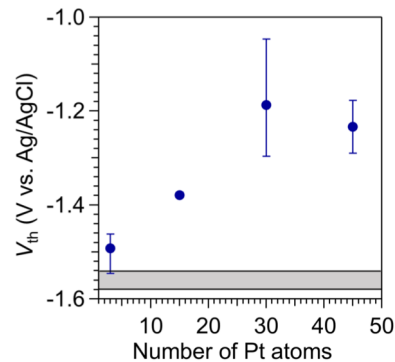


図 4. 白金の蒸着量を一定にした場合の $\text{Pt}_n/\text{SrTiO}_3$ による HER 出現電位のサイズ変化.

(4) ナノクラスター源の高強度化に基づく $\text{M}@\text{Si}_{16}$ 超原子の大量合成

ナノクラスター源の高強度化に伴い、金属内包シリコンケージ超原子 $\text{M}@\text{Si}_{16}$ を mg スケールで合成することができた。遷移金属 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ta}$) を含む MSi 合金ターゲットをスパッタリングして金属シリコン 2 成分ナノクラスター MSi_n を生成した。その際に、ピーク放電電力を高め、プラズマからナノクラスターの生長領域にかけて、急峻な温度勾配をつけるこ

とで、準安定種の解離を誘起し、安定種である $M@Si_{16}$ の選択性を向上させた。サンプル作製の際に、質量選別やイオン光学系におけるナノクラスターの損失（器壁への付着や質量選別過程での散逸）を低減するために、図5に示すナノクラスターの液中直接捕捉 (DiLET) 装置を製作した (JST-ERATO 中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクトによる成果)。この装置によって、1時間あたり 10 mg 程度のナノクラスター試料を作製することが可能である。これは、既存の気相ナノクラスター合成技術に比べて、10倍以上の大量化を実現できている。

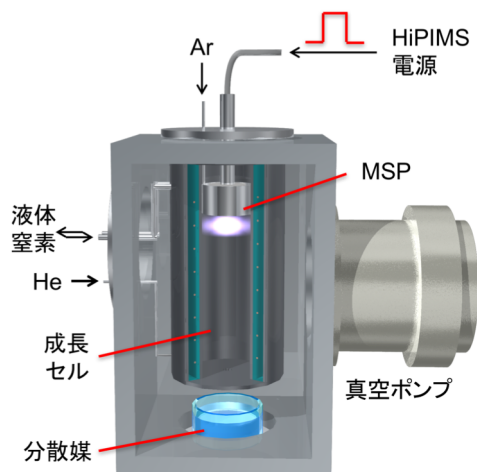


図 5. ナノクラスターの液中直接捕捉装置の概略図。

この装置によって作製したナノクラスター分散液には、目的の $Ti@Si_{16}$ 以外のナノクラスターが含まれるため、化学的な手法（分別結晶化）によって精製し、 $Ti@Si_{16}$ の純度を高めた。その結果、作製試料の質量スペクトルにおいて $Ti@Si_{16}$ の存在を示すピークが観測され（図6）、この精製過程によって $Ti@Si_{16}$ が単離されることが示された。 Ta を内包したナノクラスター超原子についても、同様に単離することができた。

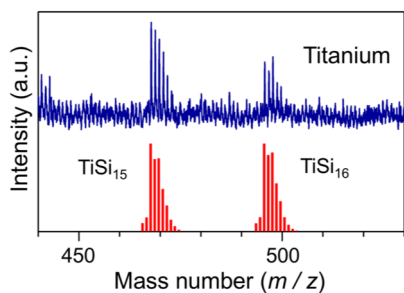


図 6. 液中直接捕捉法によって作製した $Ti@Si_{16}$ 試料のレーザー脱離イオン化質量スペクトル。

この合成法によって、100 mg スケールの合成を達成した結果、 ^{29}Si 核磁気共鳴やラマン分光法による構造評価を達成した。図7に作製した $Ti@Si_{16}$ のラマンスペクトルを示す。DiLET 法によって作製した試料のラマンスペ

クトルは、別途真空中で厳密に質量選別して表面増強ラマン (SERS) 基板上に固定化した $Ti@Si_{16}$ とほぼ一致しており、DiLET 法による試料の純度が高いことが確認できる。加えて、DFT 計算との比較から、 $Ti@Si_{16}$ が Frank-Kasper 構造であることを明らかにした。[論文①, ⑥]

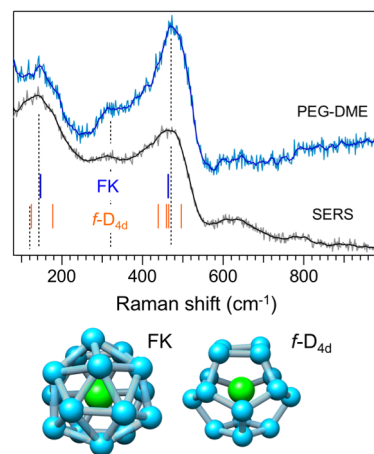


図 7. 作製した $Ti@Si_{16}$ 試料のラマンスペクトル (上段) および密度汎関数法による2種類の最適化構造 (下段)。

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13件)

- ① 角山寛規、渋田昌弘、中谷真人、江口豊明、中嶋敦、*Synthesis and Characterization of Metal-Encapsulating Si_{16} Cage Superatoms*, *Acc. Chem. Res.*、査読あり、2018、印刷中、10.1021/acs.accounts.8b00085
- ② 角山寛規、山野陽平、張初航、小森将史、江口豊明、中嶋敦、*Size-Effect on Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction by Single-Size Platinum Nanocluster Catalysts Immobilized on Strontium Titanate*, *Top. Catal.*、査読あり、Vol. 61、2018、pp. 126-135、10.1007/s11244-018-0884-7
- ③ 角山寛規、*ナノクラスターの物質科学に向けた精密大量合成手法の開発*、*Molecular Science*、査読あり、Vol. 11、No. 1、2017、A0091、10.3175/molsci.11.A0091
- ④ 角山寛規、戸名正英、塚本恵三、中嶋敦、*Fabrication Method for Nanocluster Superatoms with High-Power Impulse Magnetron Sputtering*, *J. Vac. Soc. Jpn.*、査読あり、Vol. 60、No. 9、2017、pp. 352-361、10.3131/jvsj2.60.352
- ⑤ 角山寛規、中嶋敦、*Anion Photoelectron Spectroscopy of Rubrene: Molecular Insights into Singlet Fission Energetics*, *J. Phys. Chem.*

- C、査読あり、Vol. 121、No. 38、2017、pp. 20680-20686、10.1021/acs.jpcc.7b06900
- ⑥ 角山寛規、赤塚紘己、渋田昌弘、岩佐豪、水畑吉行、時任宣博、中嶋敦、Development of Integrated Dry–Wet Synthesis Method for Metal Encapsulating Silicon Cage Superatoms of $M@Si_{16}$ ($M = Ti$ and Ta), *J. Phys. Chem. C*、査読あり、Vol. 121、No. 37、2017、pp. 20507-20516、10.1021/acs.jpcc.7b06449
- ⑦ 川崎健志郎、杉山理恩、辻享志、岩佐豪、角山寛規、水畑吉行、時任宣博、中嶋敦、A Designer Ligand Field for Blue-Green Luminescence of Organoeuropium(II) Sandwich Complexes with Cyclononatetraenyl Ligands, *Chem. Commun.*、査読あり、Vol. 53、2017、pp. 6557-6560、10.1039/c7cc03045b
- ⑧ 平田直之、菅彰一郎、野口祐司、渋田昌弘、角山寛規、江口豊明、中嶋敦、Highly Ordered Self-Assembled Monolayers of Carboxy- and Ester-Terminated Alkanethiols on Au(111): Infrared Absorption and Hyperthermal-Deposition Experiments with $Cr(benzene)_2$ Ions, *J. Phys. Chem. C*、査読あり、Vol. 121、No. 12、2017、pp. 6736-6747、10.1021/acs.jpcc.7b00292
- ⑨ 阿久津稔、小安喜一郎、跡部純子、宮島謙、三井正明、角山寛規、中嶋敦、Geometric and Electronic Properties of Si-Atom Doped Al Clusters: Robustness of Binary Superatoms against Charging, *Phys. Chem. Chem. Phys.*、査読あり、Vol. 19、2017、pp. 20401-20411、10.1039/c7cp03409a
- ⑩ 張初航、角山寛規、Y. Feng、中嶋敦、Extended Smoluchowski Model for the Formation of Size-Selected Silver Nanoclusters Generated via Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering, *J. Phys. Chem. C*、査読あり、Vol. 120、No. 10、2016、pp. 5667-5672、10.1021/acs.jpcc.5b10531
- ⑪ 太田努、渋田昌弘、角山寛規、江口豊明、中嶋敦、Charge Transfer Complexation of Ta-Encapsulating $Ta@Si_{16}$ Superatom with C_{60} , T. Ohta, M. Shibuta, H. Tsunoyama, T. Eguchi and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C*、査読あり、Vol. 120、No. 28、2016、pp. 15265-15271、10.1021/acs.jpcc.6b04955
- ⑫ 平田直之、佐藤実奈子、常見英加、渡辺義夫、角山寛規、中谷真人、江口豊明、根岸雄一、中嶋敦、Fabrication and Characterization of Floating Memory Devices Based on Thiolate-Protected Gold Nanoclusters, *J. Phys. Chem. C*、査読あり、Vol. 121、No. 20、2016、pp. 10638-10644、10.1021/acs.jpcc.6b09339
- ⑬ 渋田昌弘、太田努、中谷真人、角山寛規、江口豊明、中嶋敦、Chemical Characterization of an Alkali-Like Superatom Consisting of a Ta-Encapsulating Si_{16} Cage, M. Shibuta, T. Ohta, M. Nakaya, H. Tsunoyama, T. Eguchi and A. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.*、査読あり、Vol. 137、No. 44、2015、pp. 14015-14018、10.1021/jacs.5b08035
- [学会発表] (計 14 件)
- ① 角山寛規、安部香菜子、水畑吉行、時任宣博、中嶋敦、有機ユウロピウム(II)サンドイッチクラスターの発光特性における配位子場効果、日本化学会第 98 春季年会、2018 年 3 月、日本大学船橋キャンパス
- ② 角山寛規、Synthesis of Nanocluster Superatoms based on Integrations of Chemical and Physical Methods, International Conference on Supramolecules and Forensic Nanotechnology、招待講演、2018 年 2 月、Gujarat Forensic Sciences University
- ③ 角山寛規、ナノ物質科学に向けたナノクラスターの精密大量合成法の開発、分子科学討論会 2017、受賞講演 (依頼)、2017 年 9 月、東北大学川内北キャンパス
- ④ 伊東春親、小森将史、渋田昌弘、江口豊明、角山寛規、中嶋敦、単一サイズパラジウムナノクラスター担持触媒による鈴木宮浦反応のサイズ特異性：高活性の起源の解明、分子科学討論会 2017、2017 年 9 月、東北大学川内北キャンパス
- ⑤ 角山寛規、渋田昌弘、岩佐豪、水畑吉行、時任宣博、中嶋敦、Synthesis of Metal Encapsulating Silico-polyhedron $M@Si_{16}$ based on Gas-phase Synthetic Approach、日本化学会第 97 春季年会、招待講演、2017 年 3 月、慶應義塾大学日吉キャンパス
- ⑥ 山野陽平、小林諒太、張初航、江口豊明、角山寛規、中嶋敦、単一サイズ白金ナノクラスターを担持したチタン酸ストロンチウム(100)電極による水の電気分解：サイズ効果および安定性の評価、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月、慶應義塾大学日吉キャンパス
- ⑦ 小森将史、伊東春親、渋田昌弘、江口豊明、角山寛規、中嶋敦、チタン酸ストロンチウム $SrTiO_3(100)$ 基板上に固定化した単一サイズパラジウムナノクラスター触媒によるカップリング反応、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月、慶應義塾大学日吉キャンパス
- ⑧ 角山寛規、赤塚紘己、渋田昌弘、岩佐豪、水畑吉行、時任宣博、中嶋敦、金属内包シリコン多面体超原子 $M@Si_{16}$ ($M=Ti, Ta$) の大量合成と構造評価、分子科学討論会 2016、2016 年 9 月、神戸ファッションマート
- ⑨ 伊東春親、小森将史、渋田昌弘、江口豊明、角山寛規、中嶋敦、 $SrTiO_3(100)$ に担持した単一サイズパラジウムナノクラスター触媒による鈴木宮浦カップリング触媒作

用：サイズ特異性の起源の解明、分子科学
討論会 2016、2016 年 9 月、神戸ファッション
マーケット

- ⑩ 角山寛規、赤塚紘己、洪田昌弘、岩佐豪、
水畑吉行、時任宣博、中嶋敦、遷移金属内
包シリコン超原子ナノクラスターの精密
大量合成、ナノ学会第 14 回大会、2016 年
6 月、北九州国際会議場
- ⑪ 角山寛規、張初航、山本宏晃、戸名正英、
塚本恵三、中嶋敦、高出力インパルスマグ
ネトロンスパッタリング法を用いた高強
度・サイズ選別ナノクラスターイオン源
の開発第 63 回応用物理学会春季学術講演
会、2016 年 3 月、東工大大岡山キャン
パス
- ⑫ 角山寛規、菅原和人、中嶋敦、高出力イン
パルスマグネトロンスパッタリング法を
用いた二成分魔法数ナノクラスターの選
択的生成、日本化学会第 96 春季年会、2016
年 3 月、同志社大学京田辺キャンパス
- ⑬ 伊東春親、小林諒太、江口豊明、角山寛規、
中嶋敦、サイズを規定した SrTiO₃(100)担
持パラジウムナノクラスターのカップリ
ング触媒作用におけるサイズ効果、日本
化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月、同志
社大学京田辺キャンパス
- ⑭ 山野陽平、張初航、小林諒太、江口豊明、
角山寛規、中嶋敦、Size-Effect on
Electrochemical Water Reduction by Size-
Selected Pt Nanoclusters Deposited on
SrTiO₃(100)、Pacifichem2015、2015 年 12 月、
ホノルル

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 3 件)

名称：ナノクラスター分散液
発明者：中嶋敦、角山寛規、赤塚紘己、塚本 恵
三
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2015-160680
出願年月日：2015 年 8 月 17 日
国内外の別：国内
番号：PCT/JP2016/073737
出願年月日：2016 年 8 月 12 日
国内外の別：国外

名称：メモリデバイス
発明者：中嶋敦、館田英加、渡辺義夫、平田直
之、根岸雄一、佐藤美奈子、角山寛規
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2016-162048
出願年月日：2016 年 8 月 22 日
国内外の別：国内

名称：マイクロミキサー、マイクロミキサー
エレメント及びその製造方法
発明者：田中克敏、齊藤亨、中嶋敦、角山寛規
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2016-033117
出願年月日：2016 年 2 月 24 日
国内外の別：国内

○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

6. 研究組織
(1) 研究代表者
角山 寛規 (TSUNOYAMA HIRONORI)
慶應義塾大学・理工学部・講師
研究者番号：4 0 3 9 0 6 6 1

(2)研究分担者 ()
研究者番号：

(3)連携研究者 ()
研究者番号：

(4)研究協力者 ()