
表面水素工学：
スピルオーバー水素の活用と量子トンネル効果の検証

領域番号：21B206

令和3年度～令和5年度
科学研究費助成事業（科学研究費補助金）
（学術変革領域研究（B））研究成果報告書

令和6年6月

領域代表者 森 浩亮

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

はしがき

水素原子が固体表面を高速に拡散する『水素スピルオーバー』現象の原理原則はいまだブラックボックスである。本研究領域では、スピルオーバーにより生成した活性水素種を使いこなすための制御因子を正しく理解し、またその画期的な活用法を提案することを第一の目的とした。一方で、『水素の量子トンネル効果』が、化学反応を制御できる可能性を秘めた新しい反応パラダイムとして近年注目されている。物質を粒子として扱う古典力学では、アレニウスの式に従い熱を加えれば反応が加速するが、熱力学とは関係なく量子トンネル効果によってポテンシャル障壁を透過して化学反応が進む場合がある。本研究領域では、水素スピルオーバー現象における量子トンネル効果の関与を検証し、従来の速度論的・熱力学的概念を覆す新たな反応制御のパラダイムとして利用するための学理(表面水素工学)構築を目指すことを第二の目的とした。目的達成のため、材料化学、触媒化学、電気化学、表面科学、理論計算分野を索引する次世代が、新材料合成、新機能発現、新原理の創出をターゲットに連携した。

研究組織

領域代表者 森 浩亮 (大阪大学大学院工学研究科・准教授)

総括班

研究代表者 森 浩亮 (大阪大学大学院工学研究科・准教授) 全体の統括、研究支援

研究分担者 本倉 健 (横浜国立大学大学院工学研究院・教授) 企画担当

研究分担者 青木 芳尚 (北海道大学工学研究院・教授) 事務担当

研究分担者 三輪 寛子 (電気通信大学・特任准教授) 情報発信担当

研究分担者 日沼 洋陽 (産業技術総合研究所・主任研究員) 産官学連携担当

研究計画班

A01 班 材料化学

研究代表者 森 浩亮 (大阪大学大学院工学研究科・准教授)

研究分担者 吉田 秀人 (大阪大学産業科学研究所・准教授)

A02 班 触媒化学

研究代表者 本倉 健 (横浜国立大学大学院工学研究院・教授)

研究分担者 荻原 仁志 (埼玉大学工学部・教授)

A03 班 電気化学

研究代表者 青木 芳尚 (北海道大学工学研究院・教授)

A04 班 表面科学

研究代表者 三輪 寛子 (電気通信大学・特任准教授)

研究分担者 伊藤 孝 (日本原子力研究開発機構・研究副主幹)

A05 班 計算科学

研究代表者 日沼 洋陽 (産業技術総合研究所・主任研究員)

領域アドバイザー

関根 泰（早稲田大学理工学術院 先進理工学部 応用化学科・教授）

穴戸 哲也（東京都立大学 都市環境科学研究科 環境応用化学域・教授）

水素エネルギー社会構築推進研究センター・センター長

姫田 雄一郎（産業技術総合研究所ゼロエミッション国際共同研究センター 首席研究員）

交付決定額(配分額)（千円）

	合計	直接経費	間接経費
令和 3 年度	45,240	34,800	10,440
令和 4 年度	33,540	25,800	7,740
令和 5 年度	45,500	35,000	10,500
総計	124,280	95,600	28,680

研究発表

雑誌論文

1. [A02 班] Ken Motokura, 「Interparticle Hydrogen Spillover in Enhanced Catalytic Reactions」 Chemistry - An Asian Journal, 2024, e202301083 (DOI: 10.1002/asia.202301083)
2. [A01 班] K. Shun, S. Matsukawa, K. Mori, H. Yamashita, 「Specific Hydrogen Spillover Pathways Generated on Graphene Oxide Enabling the Formation of Non-equilibrium Alloy Nanoparticles」 Small, in press (DOI: 10.1002/sml.202306765)
3. [A04 班] T. U. Ito, W. Higemoto, K. Shimomura, 「Understanding muon diffusion in perovskite oxides below room temperature based on harmonic transition state theory」 Physical Review B, 2023, 108, 224301 (DOI: 10.1103/PhysRevB.108.224301)
4. [A01 班] Naoki Hashimoto, Kohsuke Mori, Hiromi Yamashita, 「In Situ Investigation on the Formation Mechanism of High-Entropy Alloy Nanoparticles Induced by Hydrogen Spillover」 Journal of Physical Chemistry C, 2023, 127, 20786–20793 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c05375)
5. [A05 班] Yoyo Hinuma, Shunsaku Yasumura, Takashi Toyao, Takashi Kamachi, Ken-Ichi Shimizu, 「Two Descriptors Avoiding Explicit Bond Consideration on Relative Surface Energies of Various Terminations in a Crystal」 Science and Technology of Advanced Materials: Methods, in press (DOI: 10.1080/27660400.2022.2161807)
6. [A05 班] Shunsaku Yasumura, Takashi Toyao, Takashi Kamachi, Ken-Ichi Shimizu, Yoyo Hinuma, 「Prediction of Stable Surfaces of Metal Oxides through the Unsaturated Coordination Index」 ACS Omega, 2023, 8, 29779 (DOI: 10.1021/acsomega.3c04253)
7. [A02 班, A04 班] 本倉健、三輪寛子、伊藤孝「アルカンとベンゼンの直接結合反応のための金属ナノ粒子-ゼオライト複合触媒を開発」プレスリリース
8. [A02 班, A04 班] Satoshi Misaki, Hiroko Miwa-Ariga, Takashi U. Ito, Takefumi Yoshida, Shingo Hasegawa, Yukina Nakamura, Shunta Tokutake, Moe Takabatake, Koichiro Shimomura, Wang-Jae Chun, Yuichi Manaka, Ken Motokura, 「Pd Nanoparticles on the Outer Surface of Microporous Aluminosilicates for the Direct Alkylation of Benzenes using Alkanes」 ACS Catalysis, 2023, 13, 12281 (DOI: 10.1021/acscatal.3c02309)
9. [A02 班] Ken Motokura, Yukina Nakamura, Moe Takabatake, Kenta Suzuki, Shingo

- Hasegawa, 「Direct alkylation of benzene with branched alkanes using solid acids: Unexpected product selectivity based on the tertiary carbon position」 *Catalysis Today*, 2024, 425, 114363. (DOI: 10.1016/j.cattod.2023.114363)
10. [A02 班] Ken Motokura, Ayaka Mizuno, Shingo Hasegawa, Masayuki Nambo, Moe Takabatake, Kenta Suzuki, Yuichi Manaka, Yohei Uemura, Shuntaro Tsubaki, Wang-Jae Chun, 「In Situ Formation of Ru–Sn Bimetallic Particles for Non-Oxidative Coupling of Methane」 *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127, 15185 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c03078)
 11. [A02 班] Shady Abdelnasser, Hibiki Matsushita, Hideki Kurokawa, Hitoshi Ogihara, 「Effect of Nafion Ionomer on Proton Exchange Membrane Electrolysis of Benzyl Alcohol」 *Chemistry Letters*, 2023, 52, 560 (DOI: 10.1246/cl.230178) Editor's choice & Backcover Picture (<https://www.journal.csj.jp/toc/cl/52/7>)
 12. [A01 班] Naoki Hashimoto, Kohsuke Mori, Shuichiro Matsuzaki, Kazuki Iwama, Ryota Kitaura, Naoto Kamiuchi, Hideto Yoshida, and Hiromi Yamashita, 「Sub-nanometric High-Entropy Alloy Cluster: Hydrogen Spillover Driven Synthesis on CeO₂ and Structural Reversibility」 *JACS Au*, 2023, 3, 2131 (DOI: 10.1021/jacsau.3c00210)
 13. [A04 班] Ryosuke Kadono, Masatoshi Hiraishi, Hirotaka Okabe, Akihiro Koda, and Takashi U. Ito, 「Local electronic structure of interstitial hydrogen in MgH₂ inferred from muon study」 *J. Phys.: Condens. Matter*, 2023, 35, 285503. (DOI: 10.1088/1361-648x/acccc7)
 14. [A02 班] Nanako Kuramochi, Miru Yoshida-Hirahara, Hitoshi Ogihara, Hideki Kurokawa, 「Proton Exchange Membrane Electrolysis of Methanol for Simultaneously Synthesizing Formaldehyde and Hydrogen」 *Sustainable Energy & Fuels*, 2023, 7, 778 (DOI: 10.1039/D2SE01472F)
 15. [A02 班] Shady Abdelnasser, Takumi Hakamata, Hitoshi Ogihara, Hideki Kurokawa, 「Electrochemical Oxidation of 1-Propanol through Proton Exchange Membrane Electrolysis」 *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 928, 117009 (DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.117009)
 16. [A01 班] Kohsuke Mori, Hiroto Hata, Hiromi Yamashita, 「Interplay of Pd Ensemble Sites induced by GaO_x Modification in Boosting CO₂ Hydrogenation to Formic Acid」 *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 320, 122022 (DOI: 10.1016/j.apcatb.2022.122022)

17. [A01 班] Kohsuke Mori, Tatsuya Fujita, Hiromi Yamashita, 「Boosting Activity of PdAg Alloy Nanoparticles during H₂ Production from Formic Acid induced by CrO_x as Inorganic Interface Modifier」 *EES Catalysis*, 2023, 1, 84-93 (DOI: 10.1039/d2ey00049k)
18. [A05 班, A01 班] Yoyo Hinuma, Kohsuke Mori, 「CO₂ adsorption on the (111) surface of fcc-structure high entropy alloys」 *Science and Technology of Advanced Materials: Methods*, 2023, 3, 2161807 (DOI: 10.1080/27660400.2022.2161807)
19. [A04 班] Takashi U. Ito, Koichiro Shimomura, *Hydrogenomics: The Science of Fully Utilizing Hydrogen: 2.1.4 Muon spin rotation, relaxation, and resonance (μSR) methods*, Kyoritsu Shuppan Co. Ltd. 2023 年 4 月
20. [A04 班] 伊藤 孝, 「水素照射により金属化された SrTiO₃ において観測される局在電子の起源について」, 日本中間子科学会誌「めそん」2022, 56, 21.
21. [A04 班] Takashi U. Ito, 「Hydrogen-Ti³⁺ Complex as a Possible Origin of Localized Electron Behavior in Hydrogen-Irradiated SrTiO₃」, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 2022, 20, 128. (DOI: 10.1380/ejssnt.2022-021)
22. [A02 班] Ruopeng Wang, Kaiki Nakao, Yuichi Manaka, Ken Motokura, 「CO₂ conversion to formamide using a fluoride catalyst and metallic silicon as a reducing agent」 *Communications Chemistry*, 2022, 5, 150. (DOI: 10.1038/s42004-022-00767-4)
23. [A02 班] Ken Motokura, Kaiki Nakao, Yuichi Manaka, 「Fluoride catalysts and organic additives for the conversion of CO₂ to formic acid and methanol using powdered silicon as reducing agent」 *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2022, 11, e202200230.
24. (DOI: 10.1002/ajoc.202200230)
25. [A02 班] Ria Ayu Pramudita, Kaiki Nakao, Chihiro Nakagawa, Ruopeng Wang, Toshimitsu Mochizuki, Hidetaka Takato, Yuichi Manaka, Ken Motokura, 「Catalytic Reduction and Reductive Functionalisation of Carbon Dioxide with Waste Silicon from Solar Panel as the Reducing Agent」 *Energy Advances*, 2022, 1, 385-390. (DOI: 10.1039/D1YA00077B)
26. [A03 班] Katsuya Akimoto, Ning Wang, Chunmei Tang, Kai Shuto, SeongWoo Jeong, Sho Kitano, Hiroki Habazaki and Yoshitaka Aoki, 「Functionality of the Cathode–Electrolyte Interlayer in Protonic Solid Oxide Fuel Cells」 *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5, 12227-12238. (DOI: 10.1021/acsaem.2c01712).
27. [A05 班] Yoyo Hinuma, 「Systematic derivation of maximally orthogonalized supercells」

- Science and Technology of Advanced Materials: Methods, 2022, 2, 266-279. (DOI: 10.1080/27660400.2022.2093094)
28. [A05 班] Yoyo Hinuma, 「Modeling interfaces of fluorite-structure compounds using slab charge distribution」 Science and Technology of Advanced Materials: Methods, 2022, 2, 392-401. (DOI: 10.1080/27660400.2022.2126739)
 29. [A03 班] Chunmei Tang, Ning Wang, Ruijie Zhu, Sho Kitano, Hiroki Habazaki and Yoshitaka Aoki, 「Design of Anode Functional Layers for Protonic Solid Oxide Electrolysis Cells」 J. Mater. Chem. A, 2022, 10, 15719-15730. (DOI: 10.1039/d2ta02760g)
 30. [A03 班] Hajime Toriumi, SeongWoo Jeong, Sho Kitano, Hiroki Habazaki, and Yoshitaka Aoki, 「Enhanced Performance of Protonic Solid Oxide Steam Electrolysis Cell of Zr-Rich Side BaZr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2}O_{3-δ} Electrolyte with an Anode Functional Layer」 ACS Omega, 2022, 7, 9944-9950. (DOI: 10.1021/acsomega.2c00569)
 31. [A01 班, A05 班] Shun Kazuki, Kohsuke Mori, Shinya Masuda, Naoki Hashimoto, Yoyo Hinuma, Hisayoshi Kobayashi, and Hiromi Yamashita, 「Revealing Hydrogen Spillover Pathways in Reducible Metal Oxide」, Chemical Science, 2022, 13, 8137-8147. (DOI: 10.1039/d2sc00871h)
 32. [A01 班] 森 浩亮, 橋下直樹, 山下弘巳, 「水素スピルオーバーを利用した 5 元系ハイエントロピー合金ナノ粒子の調製と触媒機能」触媒, 2022, 64, 79-85.
 33. [A02 班] Moe Takabatake, Ken Motokura, 「Montmorillonite-based Heterogeneous Catalysts for Efficient Organic Reactions」, Nano Express, 2022, 3, 014004. (DOI: org/10.1088/2632-959X/ac5ac3)
 34. [A05 班, A01 班] Yoyo Hinuma, Kohsuke Mori, 「Geometrical Determination of Surface Atom Diffusion Paths」, Materials Transactions, 2022, 63, 720-725. (DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2021225>)
 35. [A01 班] 森 浩亮, 「壊れにくい金属ナノ粒子の低温・簡便な合成に成功 —高活性・高温強度・高耐久性を兼ね備えた次世代触媒として期待—」プレスリリース
 36. [A01 班] Kohsuke Mori, Naoki Hashimoto, Naoto Kamiuchi, Hideto Yoshida, Hisayoshi Kobayashi, Hiromi Yamashita, 「Hydrogen Spillover-driven Synthesis of High Entropy Alloy Nanoparticles as a Robust Catalyst for CO₂ Hydrogenation」, Nature Communications, 2021, 12, 3884-3893. (DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-021->

24228-z)

招待講演

1. [A01 班] 森 浩亮, 「メタネーション触媒の新展開」, 第 74 回アナログ技術トレンドセミナー(HAB 研セミナー), Jan. 30th, 2024.
2. [A01 班] 森 浩亮, 「次世代水素利用技術としてのスピルオーバー水素を駆動力とした多元系合金ナノ粒子触媒の合成」, 金属学会シンポジウム(カーボンニュートラル・水素社会実現に向けた触媒材料の研究・開発の最新動向), Nov. 17, 2023.
3. [A01 班] 森 浩亮, 「ギ酸を利用したエネルギー資源革命」, 近畿大学アグリ技術革新研究所 第 29 回オープンセミナー, Nov. 10, 2023.
4. [A04 班] Takashi U. Ito, 「Nonequilibrium Dynamics of Hydrogen in SrTiO₃ Simulated with Positive Muons」, The 73rd JSCC Conference, Sept. 21, 2023.
5. [A01 班] 森 浩亮, 「水素キャリアとしてのギ酸の利用に向けたナノ構造触媒」, 合成樹脂工業協会 第 13 回環境・リサイクル研究部会講演会, Sept. 11, 2023.
6. [A01 班] 森 浩亮, 「水素キャリアとしてのギ酸の利用に向けたナノ構造触媒の開発」 第 12 回 JACI/GSC シンポジウム, June 14, 2023.
7. [A02 班] 荻原 仁志, 「アルコールを高付加価値物質と水素に転換する電解プロセスの構築」, 水素エネルギー協会(HESS)170 回定例研究会, March 8, 2023.
8. [A01 班] 森 浩亮, 「次世代水素技術としてのスピルオーバー水素を活用した多元系合金ナノ粒子の合成」, 水素エネルギー協会(HESS)170 回定例研究会, March 8, 2023.
9. [A01 班] 神内直人, 「環境制御型透過電子顕微鏡による触媒ナノ構造のその場観察」, 2022 年度超高分解能顕微鏡法分科会研究討論会, March 3, 2023.
10. [A01 班] 森 浩亮, 「カーボンニュートラル社会構築を目指した次世代触媒開発のための理論計算の活用」, 令和 4 年度触媒学会コンピューターの利用研究会セミナー, Decem. 2, 2022.
11. [A02 班] 本倉 健, 「固体酸触媒と固体塩基触媒を活用した高難度・高効率合成反応」, 第 130 回触媒討論会, Sept. 20, 2022.

12. [A02 班] 本倉 健, 「機能集積型触媒を用いる高効率・高難度分子変換反応」, 2022 年電気化学秋季大会 有機電子移動研究会, Sept. 9, 2022.
13. [A02 班] Ken Motokura, 「Silica-supported Metal Complex Catalysis Enhanced by Support Surface」, 44th International Conference on Coordination Chemistry, Aug. 30, 2022.
14. [A01 班] 森 浩亮, 「カーボンニュートラル社会構築を目指した金属有機ハイブリッド触媒の開発」, 産研 次世代材料セミナー<金属有機融合材料に関する最新研究紹介と社会実装に向けた将来展望>, Aug. 18, 2022.
15. [A01 班] 森 浩亮, 「次世代合金ナノ粒子触媒開発のための理論計算の活用」【Daikin Webinar】カーボンニュートラル社会へ向けた CO₂ 分解・回収・再利用 研究事例のご紹介, Aug. 4, 2022.
16. [A01 班] Kohsuke Mori, 「Nanocatalyst Engineering for CO₂ Hydrogenation to Formic Acid as a Promising Hydrogen Storage Material」, ICEC2022, Aug. 1, 2022.
17. [A01 班] Kohsuke Mori, 「Controlled Release of Hydrogen Isotope Compounds in the Heterogeneously-catalyzed Formic Acid Dehydrogenation」, Taipei International Conference on Catalysis (TICC-2022), July 21, 2022.
18. [A03 班] Yoshitaka Aoki, Hajime Toriumi and Genki Kobayashi, 「Topotactic transformation of barium indate-zirconate perovskite in hydrogen atmosphere」, Bunsen Colloquium, June 27-28, 2022.
19. [A03 班] Yoshitaka Aoki and Chunmei Tang, 「Design of electrochemical interfaces for protonic electrolysis cells」 23th International Conferences of Solid State Ionics」 June 17-22, 2022.
20. [A02 班] 本倉 健, 「Development of Supported Catalyst Systems for Highly Efficient/Challenging Organic Reactions」, International Conference on State-of-the Art Catalysis and Surface/Interface Science for Sustainable Society - 11th Iwasawa Conference, Mar. 11, 2022.
21. [A02 班] 本倉 健, 「固体酸触媒と金属錯体・金属ナノ粒子の協奏効果による反応加速」, 令和 3 年度 触媒学会東日本支部講演会 (第 31 回 規則性多孔体セミナー) —固体酸触媒能の究明に向けて—, Jan. 21, 2022.

22. [A02 班] Ken Motokura, 「Synergistic Catalysis of Supported Metal Catalysts for Fine Chemicals Synthesis」, The 2nd International Electronic Conference on Catalysis Sciences—A Celebration of Catalysts 10th Anniversary, Oct. 27, 2021.
23. [A01 班] Kohsuke Mori, 「Nanocatalyst Engineering for Formic acid/CO₂-mediated Chemical Hydrogen Delivery/Storage」, 1st Japan-China Symposium on Catalysis (1stJCSC), Oct. 10, 2021.
24. [A02 班] Ken Motokura, 「Homogeneous and Heterogeneous Catalysts for CO₂ Conversion Reactions」, The 3rd Japan-China Forum on Clean Energy, Sept. 26, 2021.
25. [A02 班] 本倉 健, 「同一固体表面および触媒粒子間での協奏的触媒作用によるファインケミカルズ合成」 第128回触媒討論会, オンライン, Sept. 1, 2021.
26. [A04 班] Takashi U. Ito, 「mu+SR as a Potential Tool for Depth-resolved Detection of Oxygen Vacancies in Perovskite Oxides」, Materials Research Meeting 2021, Yokohama, Dec. 16, 2021.
27. [A01 班] Kohsuke Mori, 「Nanocatalyst Engineering for CO₂ Hydrogenation to Formic Acid as a Promising Hydrogen Storage Material」, 17th Japan-Taiwan Joint Symposium on Catalysis, Online, Dec. 4, 2021.
28. [A04 班] Takashi U. Ito, 「Positive Muons in SrTiO₃: Electronic Structure of the Hydrogen-Like Defects and Their Potential Use in Depth-Resolved Detection of Oxygen Vacancies」, The 9th International Symposium on Surface Science, Online, Nov. 30, 2021.

研究成果

A01 班（材料化学）は、還元力の強いスピルオーバー水素を動力とした特殊合金ナノ粒子合成技術を確立した。さらに、スピルオーバーの支配因子を、TPR や in situ FT-IR を用いた H/D 交換反応において定性的に評した。A02 班（触媒化学）は、固体材料 有機分子 金属錯体を触媒活性点として精密に制御集積させ、水素スピルオーバー現象の特長を最大限引き出した触媒反応システムを開発した。A03 班（電気化学）は、プロトン/電子(H⁺/e⁻)、またはヒドリド/電子(H⁻/e⁻)の混合伝導性を示す新材料を設計開発した。A04 班（表面科学）は、水素様素粒子であるミュオンをプローブとする触媒反応オペランドミュオンスピン回転・緩和・共鳴法（ μ SR 法）を利用し、水素拡散のダイナミクスを観察した。A05 班（理論化学）は、電荷密度の等密度面の凹凸をもとに、H 拡散を自動判定する手法を開発し、スピルオーバーメカニズムの理論的・系統的理解をサポートした。