#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 6 年 5 月 1 4 日現在 機関番号: 14401 研究種目: 学術変革領域研究(B) 研究期間: 2021~2023 課題番号: 21H05098 研究課題名(和文)表面水素工学:スピルオーバー水素の高次制御と革新材料合成への応用 研究課題名(英文)Surface Hydrogen Engineering: Utilization of Spillover Hydrogen and Verification of Quantum Tunneling Effect 研究代表者 森 浩亮 (Mori, Kohsuke) 大阪大学・大学院工学研究科・准教授 研究者番号:90423087

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 28,000,000 円

研究成果の概要(和文):触媒分野では古くから知られる『水素スピルオーバー』現象の全容は未だ解明されて おらず、またその利用は極めて限定的である。本研究では、高速に固体表面を移動する高密度かつ高活性なスピ ルオーバー水素を使いこなすための学理(表面水素工学)構築と、革新的応用分野の開拓をターゲットに、『制御 因子の解明』、『特殊合金ナノ粒子合成への応用』を検討した。また、古典的熱力学に従わず、ポテンシャル障 壁を透過して化学反応が進行する『量子トンネル効果』の寄与を実験的に検証することでその発現因子を突き止 め、反応制御の可能性を実証することを目的とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義 本研究成果で得られた知見は全くの未知であり学術的価値は極めて高く、環境、エネルギーを指向した新しい魅 力ある研究分野を創成できる。また、『水素スピル オーバー』の利用による新しい材料の開発は、既存プロセ スの高効率化・省エネ化・低コスト化を実現する可能性を秘め、先進的なマテリアルサイエンス分野へも多大な 波及効果をもたらす。さらに、『制御因子の解明』に関する成果は新たな研究分野の創出が期待でき、学術的な 波反効果をもたらす。また、近い将来実現されうる水素社会のさらにその先を見据えた次世代水素社会のキー テクノロジーとなる。

研究成果の概要(英文):The full scope of the "hydrogen spillover'" phenomenon, which has been known for a long time in the field of catalysts, has not yet been elucidated, and its use is extremely limited. In this research, we aim to establish a theory (surface hydrogen engineering) for making full use of high-density and highly active spillover hydrogen that moves at high speed on solid surfaces, and to develop innovative application fields, elucidation of controlling factors and application to synthesis of special alloy nanoparticles was investigated for the first time. In addition, by experimentally verifying the contribution of "quantum tunneling'", in which chemical reactions proceed through potential barriers without following classical thermodynamics, we will identify the factors that cause it and demonstrate the possibility of reaction control.

研究分野: 触媒科学

キーワード: スピルオーバー 水素拡散 特殊合金ナノ粒子 量子トンネル効果

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、研究者個人に帰属します。

#### 1.研究開始当初の背景

1964 年の観測以来、スピルオーバーは多くの科学者の関心を集め、その機構解明だ けでなく、新規水素化法としての利用が研究された。しかしながら、次第に研究が下火 になった。その最も大きな要因は、多くの研究が触媒化学を専門とする研究者のみによ ってなされ、応用が限定されていたためである。昨今、水素社会構築のための技術が期 待されている。そのなかで、触媒分野はもとより、水素燃料電池、水素貯蔵材料分野に おいても、水素スピルオーバーが関与していると思われる技術が散見されるようになり その重要性が再認識され始めている。しかしながら現状体系的な研究はなされておらず、 国内外で画期的なムーブメントは未だ起こっていない。

代表者の森は、スピルオーバー水素の還元駆動力を利用すると、従来製法では調製が 困難である非平衡合金ナノ粒子が合成できるという興味深い研究成果を見出している。 詳細な構造解析、ならびに理論計算からのアプローチにより、スピルオーバーした原子 状の水素種は、気相中の分子状水素に比べ非常に強力な還元力を有し、難還元性卑金属 の還元を促進するという概念を提唱した。この概念は『水素スピルオーバー現象』の新 たな利用法として可能性を示すものでありその制御因子、具体的な応用例を更に示す必 要がある。

一方で、金属ナノ粒子上での H/D 交換反応が『量子トンネル効果』に支配されてる ことを明らかにしている。この結果は固体表面を低温で移動する水素スピルオーバー現 象にも量子トンネル効果の関与が疑われる。そこで、この仮説を検証し、ポテンシャル 障壁を透過して化学反応が進行する量子トンネル効果を利用した反応制御の可能性を 実験的に実証する。

2.研究の目的

本研究では、高密度かつ高活性なスピルオーバー水素を使いこなすための学理構築 と、その応用としての斬新で画期的な革新材料合成を目的とする。これまで水素スピル オーバー研究は触媒分野のみに限定されており多面的なアプローチはなされなかった。 本研究の最大の特徴は、スピルオーバー水素を任意に制御して新規材料合成を支援する ツールという新たな視点を加えた点であり、これまで未踏であった新たな機能発現が期 待できる。

さらにもう一つの特徴は「量子トンネル効果」という新たなキーワードを加味し、 スピルオーバー現象との関連性を精査する点にある。これまで電子伝達系、酵素、種々 の有機化学反応などにおいて量子トンネル効果が確認されているが、固体表面水素スピ ルオーバー現象と量子トンネル効果の関係性を証明できれば、新たな研究分野の創出が 期待でき、学術的な波及効果は極めて高い。

3.研究の方法

主に、「水素スピルオーバー現象の制御因子解明」と「特殊金属ナノ粒子合成手法の 確立」について検討を行う。

水素スピルオーバー現象の制御因子解明では、スピルオーバーを支配因子(金属ナノ 粒子のサイズ・構造・組成、ならびに異種接合界面を有する担体)を系統的に制御した 試料を調製し、その速度を、TPRや in situ FT-IRを用いた H/D 交換反応において定 性的に評価することで、最重要な因子を実験的に導き出す。同時に温度依存性も検討し、 計算班の結果と併せて、量子トンネル効果との関係を検証する。

特殊金属ナノ粒子合成手法の確立では、還元力の強いスピルオーバー水素を駆動力とし、『相制御』に基づいた特殊合金ナノ粒子、触媒材料として全く未開拓なハイエント ロピー合金ナノ粒子合成技術へと拡張する。研究分担者である吉田(大阪大学)の支援 により、環境制御 TEM を利用した生成過程を可視化し、合金ナノ粒子の生成メカニズ ムの解明も同時に行う。

4.研究成果

4 - 1. 水素スピルオーバー現象の制御因子解明

4 - 1 - 1 酸化グラフェンにおける水素スピルオーバー経路の調査と非平衡合金ナ ノ粒子合成への応用

触媒担体として、GO、Ar-GO(Ar 雰囲気下で熱処理した GO)、air-GO(空気焼成した GO)の3種類を用いた。湿式含浸法を用いて Ru<sup>3+</sup>と Ni<sup>2+</sup>の金属前駆体を GO 上に共 担持した。その後、水素昇温雰囲気下で金属前駆体を還元することで、Ru と Ni を GO 上に共担持した、RuNi/GO を調製した。同様の手法で RuNi/Ar-GO、および RuNi/air-GO を調製した。

ラマン測定、TPD-MS、XPS測定より、air-GOの基底面にはエーテル基を含む炭素 欠陥が豊富に導入されていることが分かった。各種 GOの水素スピルオーバー特性を

H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>雰囲気における TPD-MS 測定で 調査したところ、air-GO が最も低温で 高密度の原子状水素が拡散しているこ とが分かった。これは、air-GO のエー テル基間を原子状水素が低い活性化障 壁で移動できるためである。さらに、H2-TPR 測定および in situ XAFS 測定を行 ったところ、RuNi/air-GO でのみ Ru<sup>3+</sup> と Ni<sup>2+</sup>の同時還元が発現していること を確認した。この RuNi/air-GO に EDX 線分析を行ったところ Ru をコア、RuNi 固溶体をシェルとした非平衡合金ナノ 粒子が形成していることが分かった (Fig.1(a))。各種触媒を用いてアンモニ アボランの分解反応を行ったところ、 RuNi/air-GO のみ単一の Ru 触媒と比 べて特異的に高い活性を示した(Fig. 1



Fig. 1 (a) EDX line analysis (top) and proposed structure (bottom) of a nanoparticle on RuNi/air-GO. (b) Activity enhancement of each catalyst by the addition of Ni.

(b))。air-GO 上で発現した水素スピルオーバーによって Ru<sup>3+</sup>と Ni<sup>2+</sup>の同時還元が実現し、特異的に非平衡合金ナノ粒子が形成したと考える。

4-1-2 異種元素添加による非還元性酸化物での水素スピルオーバーの発現

水素スピルオーバーとは、貴金属上で解離吸着した原子状水素が H\* e 対を形成し、 触媒担体へと流れる現象である。本機構で生成した H\* e 対は触媒担体を構成するカ チオンのレドックスを介して拡散する。水素スピルオーバーの発現を決定づける重要因 子の一つは『触媒担体の還元性』であり、これまで本現象の発現が報告された触媒担体 は TiO<sub>2</sub> や CeO<sub>2</sub> といった還元性の金属酸化物である。水素スピルオーバーの類似現象 として、MgO や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような非還元性金属酸化物上での H\*ホッピングが知られてい るが、H\* e 対の共拡散で発現する還元力・反応性は H\*のそれとは一線を画す。非還 元性金属酸化物上での水素スピルオーバーが実現すれば、本現象を利用した触媒設計の 多様性が大幅に増加する。そこで本研究では、MgO に AI を導入することで非還元性酸 化物の AI-MgO を作製し、H\*および e<sup>-</sup>の共拡散の観点から水素スピルオーバー特性を 評価した。

異なる量の AI を添加した MgO の結晶構造を XRD で調査したところ、Mg/AI=5 までは相分離なく MgO 結晶中に AI が導入できていることが示された。<sup>27</sup>AI 固体 NMR 測 定より Mg/AI=5 の AI-MgO では、導入された AI のうち 80.8%が六配位、19.2%が 4 配位として MgO 結晶中に存在していることが分かった(Fig.2)。つまり、AIの大部分は Mg と同型置換している一方で、一部の AI が特異サイトを形成していると推察する。

MgO および Al-MgO に水素開 裂サイトとして Ru 粒子を担持し、 H<sub>2</sub> D<sub>2</sub> 雰囲気におけるそれぞれ の質量変化を TG で調査した。そ の結果、Ru/Al-MgO は D2雰囲気 において急激な質量増加を示し た。この結果からプロトン貯蔵量 を算出したところ、Al-MgOの比 表面積は MgO の半分以下にも関 わらず 4.7 倍のプロトン貯蔵量を 示すことが分かった(Fig.3)。AI ド ープによって水素貯蔵特性が向上 した要因を追究するために、 Ru/MgO、Ru/AI-MgO に対し昇温 下で H D 交換反応を行い、ガス 質量分析計にて HD 生成を観測し た。その結果、Ru/MgO は 105 °C においてのみ HD 生成が確認され たのに対し、Ru/AI-MgO はこれに 加え 170、300 °C と3 つの温度域 で HD 生成を示した。つまり、AI ドープにより比表面積が減少した にも関わらず水素貯蔵量が増大し たのは MgO の表面だけでなく内 部にも水素種が拡散可能になった ためだと考える。



Fig. 2 XRD patterns of X-Al-MgO and MgO. (b)  $^{27}$ Al-NMR spectra, and (c) EDX line analysis of Ru/Al-MgO (X=5).



Fig. 3 (a) Variations in masses of Ru/MgO and Ru/Al-MgO under alternating  $H_2$  and  $D_2$  atmospheres as determined by TG analysis. (b) Calculated H<sup>+</sup> storage capacities of the MgO and Al-MgO together with values for reducible metal oxides.

WO<sub>3</sub>を Ru/MgO または Ru/Al-MgO と 1:24 の割合で物理混合し、水素昇温下にお ける各 WO<sub>3</sub>の可視光吸収量の変化を *in situ* UV vis 測定で追跡した。その結果、Ru/Al-MgO と物理混合した WO<sub>3</sub>のみ 200 <sup>o</sup>C 以上で急激な可視光吸収を示し、W<sup>5+</sup>W<sup>6+</sup>の原 子価揺動に由来する紺色に呈色した。つまり、Al-MgO 上では H<sup>+</sup>拡散時に e<sup>-</sup>も同時に 拡散しており、典型的な非還元性金属酸化物では起こりえない水素スピルオーバーが発 現していることが示された。

4 - 2. 特殊金属ナノ粒子合成手法の確立 ロッド状 CeO<sub>2</sub>のスピルオーバー水素を利 用したサブナノクラスター合成

Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>の可逆的なレドックス能に優れるセリア(CeO<sub>2</sub>)は、TiO<sub>2</sub>同様水素のスピル オーバーを促進する。CeO<sub>2</sub>の形状をナノロッド(CeO<sub>2</sub>-NR)、ナノキューブ(CeO<sub>2</sub>-NC)、 ナノ粒子(CeO<sub>2</sub>-NP)のように制御すると、特定の結晶面が露出する。例えば、ロッド状 では(110)面および(100)面が露出するのに対して、キューブ状では(100)面のみが露出 する。そこで形状制御した CeO<sub>2</sub>のスピルオーバー特性を評価した(Fig. 4)。 H<sub>2</sub>-TPR では、CeO<sub>2</sub>-NR、CeO<sub>2</sub>-NP、および CeO<sub>2</sub>-NC でそれぞれ 456°C、510°C、および 537°C に 還元ピークが観察された。XPS 測 定より、Ce<sup>3+</sup>の割合(Ce<sup>3+</sup>/(Ce<sup>3+</sup> + Ce<sup>4+</sup>))は、CeO<sub>2</sub>-NC < CeO<sub>2</sub>-NP < CeO<sub>2</sub>-NR の順で増加した。DFT 計算より酸素空孔形成エネルギー が(110)面 < (100)面 < (111)面 の順序で増加することが示され た。すなわち、CeO<sub>2</sub>-NR の(110) 面は酸素モビリティーが高く、酸 素欠陥を形成しやすい。それゆえ 表面還元性も高いと言える。



さらに、H/D 交換反応より各 CeO<sub>2</sub>の水素スピルオーバー特性 を評価した(図 8)。想定している 表面反応は、2H<sub>ad</sub> + O<sub>lat</sub> - D HD (g) + O<sub>lat</sub> - H (H<sub>ad</sub>: 吸着された H 原子、O<sub>lat</sub>: CeO<sub>2</sub>内の格子酸素)で ある。Pd/CeO<sub>2</sub>-NR は最も強い

Fig. 4. (a)-(c) HR-TEM images of  $CeO_2$  nanorods (NRs), nanoparticles (NPs), and nanocubes (NCs). (d,e) XPS spectra at Ce 3d and O 1s of each CeO<sub>2</sub> specimen. (f) Mass spectra obtained during HD evolution via hydrogen spillover using Pd/CeO<sub>2</sub> samples with different morphologies. Each mass spectrum was normalized relative to the S<sub>BET</sub> for the material.

HD ピークを示し、Pd/CeO<sub>2</sub>-NP および Pd/CeO<sub>2</sub>-NC のそれぞれ 2.6 倍、4.4 倍であった。H/D 交換反応は可逆的な還元と酸化(つまり、Ce<sup>4+</sup> + e<sup>-</sup> ↔ Ce<sup>3+</sup>)に伴うプロトン と電子の同時移動が関与しているため、(110)面を露出した CeO<sub>2</sub>-NR は水素スピルオ ーバーを促進する可能性が最も高いことを示唆している。

これら形状制御した CeO2を用い、5 種類の金属前駆体イオン(Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>)の同時還元による HEA ナノ粒子の合成を試みた。ナノロッドを担体に合成した CoNiCuZnPd/CeO2-NR の局所 EDX マップは、Co:Ni:Cu:Zn:Pd = 20:19:16:10:35 の モル比を示した。Cs 補正 SEM 像では、直径 1 nm 未満のサブナノクラスターの存在が 示唆された。EXAFS カーブフィッティングより全配位数は 5.5 となり、CoNiCuZnPd の粒子径は 0.89 nm と見積もられた。興味深いことに、CoNiCuZnPd/CeO2-NR の Pd K-edge XANES スペクトルは、金属 Pd で観測される許容される 1s 5p および 1s 4f 遷移に起因する 24,390 eV および 24,415 eV の特徴的なピークがなく、独特の形状を示 した.XANES スペクトルのシミュレーションより、バルク Pd、バルク HEA、および Pd13 クラスターモデルは特徴的な電子遷移ピークを示したのに対して、13 元素から成 る HEA サブナノクラスターにおいて、CoNiCuZnPd/CeO2-NR のスペクトルをよく再 現できた。すなわち水素スピルオーバーを促進する(110)面を露出した CeO2-NR はで は、1 nm 以下の HEA サブナノクラスターが形成していると考えられる。一方 CeO<sub>2</sub>-NP 担体上では、約 10 nm 程度の比較的大きな HEA ナノ粒子が確認された。また、 CoNiCuZnPd/CeO2-NC では、約5nm の小さな CoNi ナノ粒子と約20nm 程度の大き な CuZnPd ナノ粒子が生成し、明確な HEA の生成は確認されない。、すなわち、均一 かつ小さな HEA の生成に CeO2の水素スピルオーバー特性が重要な役割を果たしてい る。

#### 5 . 主な発表論文等

## 〔雑誌論文〕 計18件(うち査読付論文 18件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件)

1.著者名	4.巻
Mori Kohsuke、Hata Hiroto、Yamashita Hiromi	320
2 . 論文標題 Interplay of Pd ensemble sites induced by GaO modification in boosting CO2 hydrogenation to formic acid	5 . 発行年 2023年
3.雑誌名	6 . 最初と最後の頁
Applied Catalysis B: Environmental	122022~122022
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1016/j.apcatb.2022.122022	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	4.巻
Mori Kohsuke, Fujita Tatsuya, Yamashita Hiromi	1
2.論文標題	5 . 発行年
Boosting the activity of PdAg alloy nanoparticles during H2 production from formic acid induced	2023年
by CrOx as an inorganic interface modifier	
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
EES Catalysis	84 ~ 93
掲載論文のD01(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1039/d2ey00049k	有
オープンアクセス	国際共著
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	-

1.著者名	4.巻
Hinuma Yoyo、Mori Kohsuke	3
2.論文標題	5 . 発行年
CO2 adsorption on the (111) surface of fcc-structure high entropy alloys	2023年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Science and Technology of Advanced Materials: Methods	-
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1080/27660400.2022.2161807	有
オープンアクセス	国際共著
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	-

1.著者名 Shun Kazuki、Mori Kohsuke、Masuda Shinya、Hashimoto Naoki、Hinuma Yoyo、Kobayashi Hisayoshi、 Yamashita Hiromi	4.巻 13
2.論文標題	5 . 発行年
Revealing hydrogen spillover pathways in reducible metal oxides	2022年
3.雑誌名	6 . 最初と最後の頁
Chemical Science	8137~8147
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1039/d2sc00871h	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

4.巻
63
5 . 発行年
2022年
6.最初と最後の頁
720 ~ 725
本誌の右無
直航の有無
1月 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 1
国際共著
-

1.著者名	4.巻
Shun Kazuki, Mori Kohsuke, Masuda Shinya, Hashimoto Naoki, Hinuma Yoyo, Kobayashi Hisayoshi,	13
Yamashita Hiromi	
2.論文標題	5 . 発行年
Revealing hydrogen spillover pathways in reducible metal oxides	2022年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemical Science	8137 ~ 8147
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1039/d2sc00871h	有
オープンアクセス	国際共著
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	-

1.著者名	4.巻
Mori Kohsuke, Matsuo Jumpei, Kondo Yoshifumi, Hata Hiroto, Yamashita Hiromi	4
	5.発行年
Photoreduction of Carbon Dioxide to Formic Acid with Fe-Based MOFs: The Promotional Effects of	2021年
Heteroatom Doping and Alloy Nanoparticle Confinement	
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
ACS Applied Energy Materials	11634 ~ 11642
10.1021/acsaem.1c02369	有
オーブンアクセス	国際共著
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	-

1.著者名	4.巻
Yamazaki Yukari、Mori Kohsuke、Kuwahara Yasutaka、Kobayashi Hisayoshi、Yamashita Hiromi	13
2.論文標題 Defect Engineering of Pt/TiO2-x Photocatalysts via Reduction Treatment Assisted by Hydrogen Spillover	5 . 発行年 2021年
3.雑誌名	6 . 最初と最後の頁
ACS Applied Materials and Interfaces	48669 ~ 48678
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acsami.1c13756	有
オープンアクセス	国際共著
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	

1.著者名 Yamazaki Yukari、Toyonaga Tetsuya、Doshita Naoto、Mori Kohsuke、Kuwahara Yasutaka、Yamazaki Ouruka Yamazhita Ukarmi	4.巻 <sup>14</sup>
Suzuko, Yamashita Hiromi 2.論文標題 Crystal Facet Engineering and Hydrogen Spillover-Assisted Synthesis of Defective Pt/TiO2-x Nanards with Enhanced Visible Light Driven Photostalutic Activity	5 . 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	6.最初と最後の頁 2291~2300
 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c20148	 査読の有無 有
	国際共著
1.著者名 Shun Kazuki、Matsukawa Satoshi、Mori Kohsuke、Yamashita Hiromi	4 . 巻 -
2 . 論文標題 Specific Hydrogen Spillover Pathways Generated on Graphene Oxide Enabling the Formation of Non Equilibrium Alloy Nanoparticles	5 . 発行年 2023年
3.雑誌名 Small	6 . 最初と最後の頁 2306765
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1002/smll.202306765	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 Hashimoto Naoki、Mori Kohsuke、Yamashita Hiromi	4 . 巻 127
2 . 論文標題 In Situ Investigation on the Formation Mechanism of High-Entropy Alloy Nanoparticles Induced by Hydrogen Spillover	5 . 発行年 2023年
3.雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6 .最初と最後の頁 20786~20793
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c05375	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 Hashimoto Naoki、Mori Kohsuke、Matsuzaki Shuichiro、Iwama Kazuki、Kitaura Ryota、Kamiuchi Naoto、Yoshida Hideto、Yamashita Hiromi	4 . 巻 3
2 . 論文標題 Sub-nanometric High-Entropy Alloy Cluster: Hydrogen Spillover Driven Synthesis on CeO2 and Structural Reversibility	5 . 発行年 2023年
3.雑誌名 JACS Au	6 . 最初と最後の頁 2131~2143
	査読の有無
10.1021/jacsau.3c00210	有
オーフンアクセス   オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 

1.著者名	4.巻
Hiromi	14
2.論文標題 Effect of overgon vacanaics and crustal phases in defective Pt/Zr02 on its photosatalytic	5.発行年
activity toward hydrogen production	2024年
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
Catalysis Science and Technology	397 ~ 404
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1039/d3cy01470c	有
オープンアクセス	国際共著
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	-
1.著者名	4.巻
Kim Hyo Jin, Mori Kohsuke, Nakano Takayoshi, Yamashita Hiromi	16
2 論文標題	5
Advances in Metal 3D Printing Technology for Tailored Self Catalytic Reactor Design	2024年
3.維誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の貝
	0202001000
「掲載会立のDOL( デジタル オブジェクト 沖別 ス)	
10.1002/cctc.202301380	自己の有無有
オーブンアクセス   オープンアクセスとしている(また その予定である)	国際共者 
	1
1.著者名	4.巻
1.著者名 Mori Kohsuke、Masuda Shinya、Yamashita Hiromi	4.巻 2
1.著者名 Mori Kohsuke、Masuda Shinya、Yamashita Hiromi 2.論文標題	4 . 巻 2 5 . 発行年
<ol> <li>著者名 Mori Kohsuke、Masuda Shinya、Yamashita Hiromi</li> <li>:論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated</li> </ol>	4 . 巻 2 5 . 発行年 2023年
<ol> <li>著者名 Mori Kohsuke、Masuda Shinya、Yamashita Hiromi</li> <li>: 論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply</li> <li>3、雑誌名</li> </ol>	4 . 巻 2 5 . 発行年 2023年 6 . 最初と最後の百
<ol> <li>著者名 Mori Kohsuke、Masuda Shinya、Yamashita Hiromi</li> <li>:論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply</li> <li>:雑誌名 Carbon Reports</li> </ol>	4 . 巻 2 5 . 発行年 2023年 6 . 最初と最後の頁 206~213
<ol> <li>著者名 Mori Kohsuke、Masuda Shinya、Yamashita Hiromi</li> <li>:論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/CO2-mediated chemical hydrogen storage and supply</li> <li>:雑誌名 Carbon Reports</li> </ol>	4 . 巻 2 5 . 発行年 2023年 6 . 最初と最後の頁 206~213
1.著者名 Mori Kohsuke、Masuda Shinya、Yamashita Hiromi         2.論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply         3.雑誌名 Carbon Reports         掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	4 . 巻 2 5 . 発行年 2023年 6 . 最初と最後の頁 206~213 査読の有無
1.著者名 Mori Kohsuke、Masuda Shinya、Yamashita Hiromi         2.論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply         3.雑誌名 Carbon Reports         掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/carbon.020404	4 . 巻 2 5 . 発行年 2023年 6 . 最初と最後の頁 206~213 査読の有無 有
<ul> <li>1.著者名 Mori Kohsuke、Masuda Shinya、Yamashita Hiromi</li> <li>2.論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply</li> <li>3.雑誌名 Carbon Reports</li> <li>掲載論文のD01(デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/carbon.020404</li> <li>オープンアクセス</li> </ul>	<ul> <li>4 . 巻</li> <li>2</li> <li>5 . 発行年</li> <li>2023年</li> <li>6 . 最初と最後の頁</li> <li>206~213</li> <li>査読の有無</li> <li>有</li> <li>国際共著</li> </ul>
1.著者名 Mori Kohsuke、Masuda Shinya、Yamashita Hiromi         2.論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply         3.雑誌名 Carbon Reports         掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/carbon.020404         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	4 . 巻 2 5 . 発行年 2023年 6 . 最初と最後の頁 206~213 査読の有無 有 国際共著 -
1.著者名 Mori Kohsuke, Masuda Shinya, Yamashita Hiromi         2.論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply         3.雑誌名 Carbon Reports         掲載論文のD01(デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/carbon.020404         オープンアクセス 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	4 . 巻 2 5 . 発行年 2023年 6 . 最初と最後の頁 206~213 査読の有無 有 国際共著 -
1.著者名 Mori Kohsuke、Masuda Shinya、Yamashita Hiromi         2.論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply         3.雑誌名 Carbon Reports         掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/carbon.020404         オープンアクセス オープンアクセス         1.著者名 Mori Kohsuke、Fujita Tatsuya, Hata Hiroto、Kim Hvo-Jin、Nakano Takavoshi、Yamashita Hiromi	4 . 巻 2 5 . 発行年 2023年 6 . 最初と最後の頁 206~213 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 15
1.著者名 Mori Kohsuke, Masuda Shinya, Yamashita Hiromi         2.論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply         3.雑誌名 Carbon Reports         掲載論文のD01 (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/carbon.020404         オープンアクセス オープンアクセス         1.著者名 Mori Kohsuke, Fujita Tatsuya, Hata Hiroto, Kim Hyo-Jin, Nakano Takayoshi, Yamashita Hiromi	4 . 巻 2 5 . 発行年 2023年 6 . 最初と最後の頁 206~213 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 15
1. 著者名 Mori Kohsuke, Masuda Shinya, Yamashita Hiromi         2. 論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply         3. 雑誌名 Carbon Reports         掲載論文のDOI (デジタルオプジェクト識別子) 10.7209/carbon.020404         オープンアクセス オープンアクセス         1. 著者名 Mori Kohsuke, Fujita Tatsuya, Hata Hiroto, Kim Hyo-Jin, Nakano Takayoshi, Yamashita Hiromi         2. 論文標題 Surface Chemical Engineering of a Metal 2D Briefed Flam Denetar Heing a Metal Coursis Formula	4 . 巻 2 5 . 発行年 2023年 6 . 最初と最後の頁 206~213 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 15 5 . 発行年 2022年
1.著者名 Mori Kohsuke, Masuda Shinya, Yamashita Hiromi         2.論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply         3.雑誌名 Carbon Reports         掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/carbon.020404         オープンアクセス オープンアクセス         1.著者名 Mori Kohsuke, Fujita Tatsuya, Hata Hiroto, Kim Hyo-Jin, Nakano Takayoshi, Yamashita Hiromi         2.論文標題 Surface Chemical Engineering of a Metal 3D-Printed Flow Reactor Using a Metal Organic Framework for Liquid-Phase Catalytic H2 Production from Hydrogen Storage Materials	4 . 巻 2 5 . 発行年 2023年 6 . 最初と最後の頁 206~213 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 15 5 . 発行年 2023年
1.著者名 Mori Kohsuke, Masuda Shinya, Yamashita Hiromi         2.論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply         3.雑誌名 Carbon Reports         掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/carbon.020404         オープンアクセス オープンアクセス ス         オープンアクセス         2.論文標題 Surface Chemical Engineering of a Metal 3D-Printed Flow Reactor Using a Metal Organic Framework for Liquid-Phase Catalytic H2 Production from Hydrogen Storage Materials         3.雑誌名	<ul> <li>4 . 巻 2</li> <li>5 . 発行年 2023年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 206~213</li> <li>査読の有無 有</li> <li>国際共著 -</li> <li>4 . 巻 15</li> <li>5 . 発行年 2023年</li> <li>6 . 最初と最後の頁</li> </ul>
1.著者名 Mori Kohsuke, Masuda Shinya, Yamashita Hiromi         2.論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply         3.雑誌名 Carbon Reports         掲載論文のD01 (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/carbon.020404         オープンアクセス オープンアクセス         Yamashita Tatsuya, Hata Hiroto, Kim Hyo-Jin, Nakano Takayoshi, Yamashita Hiromi         2.論文標題 Surface Chemical Engineering of a Metal 3D-Printed Flow Reactor Using a Metal Organic Framework for Liquid-Phase Catalytic H2 Production from Hydrogen Storage Materials         3.雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	4 . 巻 2 5 . 発行年 2023年 6 . 最初と最後の頁 206~213 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 15 5 . 発行年 2023年 6 . 最初と最後の頁 51079~51088
1.著者名 Mori Kohsuke, Masuda Shinya, Yamashita Hiromi         2.論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply         3.雑誌名 Carbon Reports         掲載論文のDDI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/carbon.020404         オープンアクセス         オープンアクセス         1.著者名 Mori Kohsuke, Fujita Tatsuya, Hata Hiroto, Kim Hyo-Jin, Nakano Takayoshi, Yamashita Hiromi         2.論文標題 Surface Chemical Engineering of a Metal 3D-Printed Flow Reactor Using a Metal Organic Framework for Liquid-Phase Catalytic H2 Production from Hydrogen Storage Materials         3.雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	<ul> <li>4.巻</li> <li>2</li> <li>5.発行年</li> <li>2023年</li> <li>6.最初と最後の頁</li> <li>206~213</li> <li>査読の有無</li> <li>有</li> <li>国際共著</li> <li>4.巻</li> <li>15</li> <li>5.発行年</li> <li>2023年</li> <li>6.最初と最後の頁</li> <li>51079~51088</li> </ul>
1.著者名 Mori Kohsuke, Masuda Shinya, Yamashita Hiromi         2.論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply         3.雑誌名 Carbon Reports         掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/carbon.020404         オープンアクセス         オープンアクセス         1.著者名 Mori Kohsuke, Fujita Tatsuya, Hata Hiroto, Kim Hyo-Jin, Nakano Takayoshi, Yamashita Hiromi         2.論文標題 Surface Chemical Engineering of a Metal 3D-Printed Flow Reactor Using a Metal Organic Framework for Liquid-Phase Catalytic H2 Production from Hydrogen Storage Materials         3.雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces         掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)         10.4001(cmontic 2010045	<ul> <li>4.巻</li> <li>2</li> <li>5.発行年</li> <li>2023年</li> <li>6.最初と最後の頁</li> <li>206~213</li> <li>査読の有無</li> <li>有</li> <li>国際共著</li> <li>-</li> <li>4.巻</li> <li>15</li> <li>5.発行年</li> <li>2023年</li> <li>6.最初と最後の頁</li> <li>51079~51088</li> <li>査読の有無</li> </ul>
<ul> <li>1.著者名 Mori Kohsuke, Masuda Shinya, Yamashita Hiromi</li> <li>2.論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply</li> <li>3.雑誌名 Carbon Reports</li> <li>掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/carbon.020404</li> <li>オープンアクセス 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</li> <li>1.著者名 Mori Kohsuke, Fujita Tatsuya, Hata Hiroto, Kim Hyo-Jin, Nakano Takayoshi, Yamashita Hiromi</li> <li>2.論文標題 Surface Chemical Engineering of a Metal 3D-Printed Flow Reactor Using a Metal Organic Framework for Liquid-Phase Catalytic H2 Production from Hydrogen Storage Materials</li> <li>3.雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces</li> <li>掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.3c10945</li> </ul>	4 . 巻         2         5 . 発行年         2023年         6 . 最初と最後の頁         206~213         査読の有無         有         国際共著         -         4 . 巻         15         5 . 発行年         2023年         6 . 最初と最後の頁         51079~51088         査読の有無         有
1. 著者名 Mori Kohsuke, Masuda Shinya, Yamashita Hiromi         2. 論文標題 The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/C02-mediated chemical hydrogen storage and supply         3. 雑誌名 Carbon Reports         掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/carbon.020404         オープンアクセス 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         1. 著者名 Mori Kohsuke, Fujita Tatsuya, Hata Hiroto, Kim Hyo-Jin, Nakano Takayoshi, Yamashita Hiromi         2. 論文標題 Surface Chemical Engineering of a Metal 3D-Printed Flow Reactor Using a Metal Organic Framework for Liquid-Phase Catalytic H2 Production from Hydrogen Storage Materials         3. 雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces         掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.3c10945         オープンアクセス	4 . 巻         2         5 . 発行年         2023年         6 . 最初と最後の頁         206~213         査読の有無         有         国際共著         -         4 . 巻         15         5 . 発行年         2023年         6 . 最初と最後の頁         51079~51088         査読の有無         有         国際共著

1. 者者名	4.
Mori Kohsuke, Shimoii Yuki, Yamashita Hiromi	16
2.論文標題	5 発行年
Improved Low Temperature Hydrogen Production from Aqueous Methanol Based on Synergism between	2023年
Cationic Pt and Interfacial Basic LaOx	
	( 目知に目後の五
3. 淮芯石	り、取例と取役の貝
ChemSusChem	e202300283
	0202000200
掲載絵文のDOL(デジタルオブジェクト譜別ス)	本言の右無
	且記の有無
10.1002/cssc.202300283	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスでけない、又けオープンアクセスが困難	_
	_
1 著者名	4 巻
Kim Hyo Jin, Mori Kohsuke, Nakano Takayoshi, Yamashita Hiromi	33
	<b>「</b> 丞仁左
2	5. 光行平
Robust Self Catalytic Reactor for CO2 Methanation Fabricated by Metal 3D Printing and	2023年
Coloction Floatenship Discolution	2020
Selective Electrochemical Dissolution	
↓ 3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Advanced Eventional Netoniala	00000004
Advanced Functional materials	202303994
	本はった何
掲載論乂のレ∪Ⅰ(ナンタルオノンエクト識別子)	宜読の有無
10 1002/adfm 202303994	有
オープンアクセス	国際共著
+ - プンアクセフトレイン(また、その子字である)	
オーノンデンビスとしている(また、ての予定である)	-
1.発表者名	

森浩亮

2.発表標題

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

3 . 学会等名

水素エネルギー協会(HESS)170回定例研究会(招待講演)

4 . 発表年 2023年

1.発表者名

森浩亮

2.発表標題

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

3 . 学会等名

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(招待講演)

4.発表年 2022年

## . 発表者名

1

森 浩亮

## 2.発表標題

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

3 . 学会等名

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(招待講演)

4.発表年 2022年

1. 発表者名

Kohsuke Mori

2.発表標題

Nanocatalyst Engineering for CO2 Hydrogenation to Formic Acid as a Promising Hydrogen Storage Material

3 . 学会等名

ICEC2022,(招待講演)(国際学会)

4.発表年 2022年

## 1.発表者名

Kohsuke Mori

2 . 発表標題

Controlled Release of Hydrogen Isotope Compounds in the Heterogeneously-catalyzed Formic Acid Dehydrogenation

3.学会等名

Taipei International Conference on Catalysis (TICC–2022)(招待講演)(国際学会)

4.発表年

2022年

1.発表者名 Kohsuke Mori

2.発表標題

Nanocatalyst Engineering for Formic acid/CO2-mediated Chemical Hydrogen Delivery/Storage

3 . 学会等名

1st Japan-China Symposium on Catalysis (1stJCSC)(招待講演)(国際学会)

4 . 発表年 2021年

## 1.発表者名

Kohsuke Mori

## 2 . 発表標題

Nanocatalyst Engineering for CO2 Hydrogenation to Formic Acid as a Promising Hydrogen Storage Material

3 . 学会等名

17th Japan-Taiwan Joint Symposium on Catalysis(招待講演)(国際学会)

4 . 発表年 2021年

1.発表者名 森浩亮

2.発表標題 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

3 . 学会等名

第12回JACI/GSCシンポジウム(招待講演)

4.発表年 2023年

1.発表者名 森浩亮

2.発表標題

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

3.学会等名

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(招待講演)

4.発表年 2023年

1.発表者名

森 浩亮

#### 2.発表標題

ギ酸を利用したエネルギー資源革命

3 . 学会等名

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(招待講演)

4 . 発表年 2023年

## 1.発表者名

森 浩亮

## 2.発表標題

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

## 3.学会等名

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)(招待講演)

4 . 発表年 2023年

1.発表者名

森浩亮

## 2 . 発表標題

メタネーション触媒の新展開

3 . 学会等名

第74回アナログ技術トレンドセミナー(HAB研セミナー)(招待講演)

# 4.発表年

#### 2023年

#### 〔図書〕 計0件

## 〔産業財産権〕

〔その他〕

表面水素工学

http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/surface-hydrogen-engineering/achievements.html 表面水素工学

http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/surface-hydrogen-engineering/achievements.html

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
	吉田 秀人	大阪大学・産業科学研究所・准教授	
研究分担者	(Yoshida Hideto)		
	(00452425)	(14401)	

#### 7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

## 8.本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況