

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02524

研究課題名（和文）3次元原子分解構造解析による担持金属ナノ粒子触媒の全解剖

研究課題名（英文）3D structural analysis of supported metal nanoparticle catalysts

研究代表者

大山 順也（Ohyama, Junya）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・准教授

研究者番号：50611597

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,000,000円

研究成果の概要（和文）：固体触媒の技術革新のためには、その複雑な3次元構造を原子スケールで理解することが必要である。本研究では、原子分解電子線トモグラフィーとディープラーニングによる背景予測を用いることで担体上の金属ナノ粒子触媒の3次元構造を可視化した。ディープラーニングによる背景予測は担体由来の背景像の予測に用い、これによって金属ナノ粒子のみを抽出した。原子分解STEM観察によって得た担持金属ナノ粒子の一連の傾斜像について金属ナノ粒子像を抽出し3次元再構築することで、その原子スケール3次元構造を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代エネルギー利活用、ゼロエミッション、高効率化学変換プロセスの実現において、そのキーマテリアルである固体触媒の材料・技術革新が不可欠である。このためには、複雑系である固体触媒を、精密系である錯体・分子触媒のように理解し操作することが必要である。今回の研究では、原子分解電子線トモグラフィーにディープラーニングによる背景予測を組み合わせることで、実用的な固体触媒であるアルミナ担持Pdナノ粒子触媒についてその原子分解3次元構造をはじめて可視化した。

研究成果の概要（英文）：Understanding of complex three-dimensional structures of solid catalysts on an atomic scale is necessary for innovation of solid catalysts. In this study, the 3D structure of a supported metal nanoparticle has been revealed using atomic-resolution electron tomography with deep learning based image inpainting. Deep learning based image inpainting is used to extract images of a supported metal nanoparticle by predicting background due to supporting material. The atomic-scale three-dimensional structure of an alumina-supported Pd nanoparticle was successfully reconstructed from a tilt series images obtained by atomic resolution STEM with the inpainting method.

研究分野：触媒化学

キーワード：固体触媒 ナノ粒子 電子顕微鏡 トモグラフィー ディープラーニング

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

担持金属触媒の構造効果は、触媒化学の学問の中で最もエッセンシャルな課題の1つである。これまでに担持金属種の粒子サイズなどの構造パラメータに注目して、その構造効果が調べられてきた。触媒研究が進む一方で、電子線トモグラフィーなどの分析技術が進化し、従来にないスケール・次元で触媒材料の構造を解析することが可能になってきた。このような進化した分析技術を担持金属触媒の研究に導入していくことで、従来にない視点をもって構造効果を検討することができる。

従来の担持金属ナノ粒子触媒の研究において、原子スケールで3次元構造が正確に描写された例はない。そのため従来研究では、切頂八面体などのモデル構造を用いて金属ナノ粒子触媒の構造効果が検討されてきた。モデル構造ベースの考察によって重要な構造パラメータが明らかになることもあるが、モデル構造では触媒性能を十分に説明できないことがよくある。こういった場合に、金属ナノ粒子中の歪みなどの原子スケールでの構造の違いが原因となっていることが最新の研究で明らかになってきている。このような原子スケールでの構造効果を理解することができれば、固体触媒において新たな設計指針を示すことができる。

2. 研究の目的

固体触媒で新たな設計指針を示すためには、まずはその複雑な3次元構造を原子スケールで理解することが必要である。そこで本研究では担持金属触媒の3次元構造を解析することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 担持金属ナノ粒子の原子分解3次元構造解析

担持金属ナノ粒子の原子スケール3次元構造解析では、原子分解電子線トモグラフィーが有効である。原子分解電子線トモグラフィーでは走査透過電子顕微鏡法(STEM)を用いる。サンプルを傾斜させながら原子分解STEM像を取得し、一連の傾斜像を基に3次元再構築する。ここで担持金属ナノ粒子ならではの問題となるのが Al_2O_3 や SiO_2 などの担体である。担体の像が含まれており、これによって金属ナノ粒子を正しく3次元再構築することが難しくなる。これを解決するために、3次元再構築の前に、STEM像から担体像を除きナノ粒子像を抽出することを考えた。しかし、担体の形状が球体や直方体などの単純なものであれば、担体像を比較的簡単に記述することができるが、実際の担体の形状は非常に複雑であり単純な形状の場合のようにはいかない。ここで画像修復技術に注目した。画像修復技術によって劣化した画像を修復したり、写真中の物体を削除して背景を予測して補完したりすることができる。この技術は、STEM像中のナノ粒子の背景として存在する担体コントラストを予測・補完するためにも有用と考えられる。そこで、畳み込みニューラルネットワーク(CNN)法を用いた担体背景の予測を行い、金属ナノ粒子像を抽出することにした。

サンプルとして2 wt% Pd/ θ - Al_2O_3 を湿式含浸法によって調製した¹⁾。 θ - Al_2O_3 (AKP-G07, Sumitomo Chemical Co., Ltd.)を硝酸Pd水溶液に含浸し、100℃で乾燥後500℃で3時間焼成、さらに追加で800℃で10時間焼成した。これを H_2 流通下500℃で1時間還元処理した。金属を担持していない θ - Al_2O_3 のみにも同様の焼成と H_2 処理を施した。

STEM像取得にはJEM-ARM200CF(JEOL Ltd.)を使用した。加速電圧120 kV、倍率12,000,000倍、プローブ電流2 nA、ピクセルサイズ0.340 Å (512×512 pixel)の条件下で撮影した。STEMサンプルはPd/ θ - Al_2O_3 は-74°から55°での範囲で1-2°刻みで傾斜させ、73枚の傾斜シリーズ像を撮影した。 θ - Al_2O_3 のみのSTEM像も同様に撮影した。

全てのSTEM像を16 bitから8 bitグレースケールへ変換し、さらに256×256 pixelへリサイズした後、非局所平均フィルタを用いてノイズを除去した²⁾。背景予測のためのCNNではYuらが開発したコードを用いた³⁾。データセットにはPdナノ粒子を含まない θ - Al_2O_3 のSTEM像558枚を使用し、そのうちの6割を訓練データ、残りの4割を検証データとし15万回訓練した。Pd/ θ - Al_2O_3 の像中のPdナノ粒子をヒストグラム逆投影法によりマスクングし、作成した学習機によってその背景を補完した。背景補完した像を元の像から差し引くことでPdナノ粒子像を抽出した。この処理を73枚すべてに施し、抽出したPdナノ粒子の傾斜シリーズ像を得た。傾斜シリーズ像の輝度調整とナノ粒子の位置合わせを行った後、PryorらのGENFIRE(generalized Fourier iterative reconstruction)アルゴリズムを使用して3次元再構築を行った⁴⁾。これによって得た3次元の強度分布を基に、Yangらの手法を用いて原子位置の特定を行った⁵⁾。

(2) 担持単核/複核金属種の構造解析

担体上の金属種の中で、単核や複核構造によって触媒性能が変化するものがある。このような種の解析には局所構造に敏感なスペクトルの計測とスペクトルシミュレーションの組み合わせが有効である。本研究では担持単核/複核金属種の例としてゼオライト中のCuに注目した。Cuゼオライトはメタン部分酸化活性を示し、その性能は組成によって異なる^{6),7)}。これはCu活性

点の構造が組成によって変化するためであると考えられる。そこで Cu ゼオライトの構造を *in situ* UV-vis を用いて解析した⁷⁾。サンプルとして、イオン交換法で Cu 含有 CHA 型ゼオライト、Cu(X)-CHA(Y) を合成した。なお、(X) は Cu 担持量(wt%)、(Y) はゼオライトの Si/Al 比を示す。In *situ* UV-vis 測定は酸素前処理後、加湿 N₂ ガス (N₂ 100 mL min⁻¹, H₂O 0.5 g h⁻¹) を流し、その後、反応ガス (CH₄ 48 mL min⁻¹, N₂ 50 mL min⁻¹, O₂ 2 mL min⁻¹, H₂O 0.5 g h⁻¹)、還元ガス (CH₄ 48 mL min⁻¹, N₂ 52 mL min⁻¹, H₂O 0.5 g h⁻¹)、酸化ガス (O₂ 2 mL min⁻¹, N₂ 98 mL min⁻¹, H₂O 0.5 g h⁻¹) をそれぞれ流し UV-vis スペクトルを測定した。得られたスペクトルと既報のシミュレーションスペクトル^{8),9)}を比較することでメタン部分酸化に活性な Cu 種の構造を調べた。

4. 研究成果

(1) 担持金属ナノ粒子の原子分解 3 次元構造解析

Fig. 1 に 2 wt% Pd/ θ -Al₂O₃ の傾斜シリーズにおいて 0° で観察した像を示す。Pd ナノ粒子の粒子径は約 10 nm である。Pd ナノ粒子像中に格子縞が明確に見える領域とそうでない領域とが混在している。これは粒子内に歪みがあることを示唆している。

Fig. 2 には、ノイズ除去後の Pd/ θ -Al₂O₃ の像、背景予測像、抽出した Pd ナノ粒子像を示す。73 枚の傾斜シリーズ像について背景予測と Pd ナノ粒子像の抽出を行い原子分解 3 次元構造を求めた。

Fig. 3 に 3 次元再構築した原子分解 Pd ナノ粒子像を示す。25,879 個の Pd 原子から成る粒子である。面心立方構造の {111} や {100} が見られた。さらに、歪んでいる様子も明らかになった。面心立方構造を持つ金属ナノ粒子のモデル構造として良く使用される立方八面体や切頂八面体と似た形状を示すが、モデルのような明確なファセットやエッジは見られず、表面はフラットではなく原子レベルで荒れていた。

一方、背景予測・抽出をせずに、担体込みで 3 次元再構築したところ、担体由来の原子が多数出現した。したがって、Pd/ θ -Al₂O₃ の原子分解 3 次元再構築において担体由来の背景を除去することは妥当であることが示された。

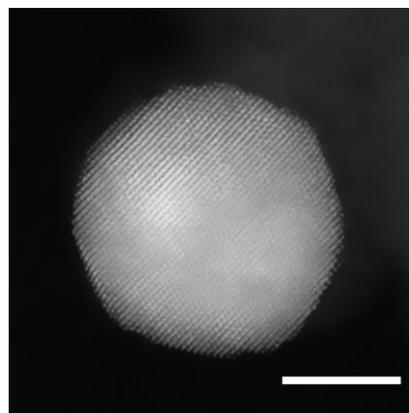


Fig. 1. A STEM image of Pd/Al₂O₃ at 0° tilt (denoised). The scale bar corresponds to 5 nm.

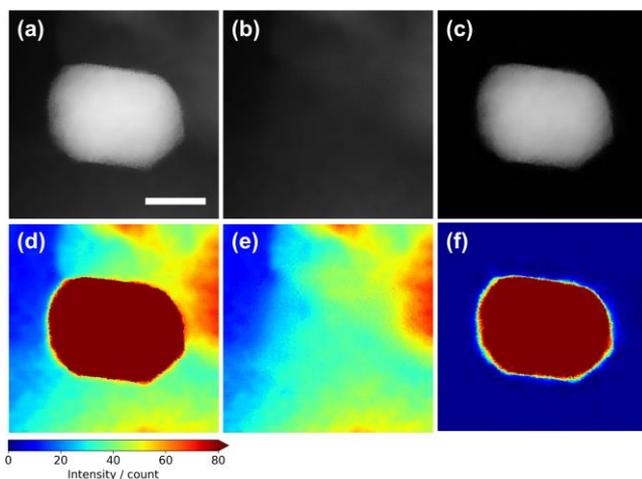


Fig. 2. (a) Denoised Pd/Al₂O₃ image, (b) inpainted Al₂O₃ background, and (c) extracted Pd nanoparticle at +55° tilt. The scale bar corresponds to 5 nm. (d–f) Heatmaps of above images.

各 Pd 原子について隣接する Pd との距離 (第一配位距離) を測定し、Pd-Pd の平均距離を求めたところ 2.78 Å となり、Pd 金属の Pd-Pd 距離とよく合った。粒子内での原子配列の乱れを評価するために、各 Pd 原子を中心とする 20 Å 立方中に存在する全原子について [1 $\bar{2}$ 1], [111], [$\bar{1}$ 01] の 3 つの方向で第一配位距離を評価し、その平均と分散度を求めた。第一配位距離は粒子全体の距離との比をとることで伸縮率を計算し、これを Pd-Pd 間の歪として評価した。一方、分散度は結合距離の乱れとして評価した。Fig. 4 は [111] について評価した Pd-Pd 伸縮率の粒子内分布を示す。粒子の右下部の伸縮率が大きいことがわかる。この部分は担体と接しているところであり、担体との相互作用によって Pd-Pd 結合が歪むこ

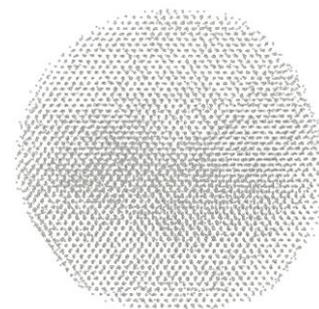


Fig. 3. A reconstructed image of the Pd nanoparticle.

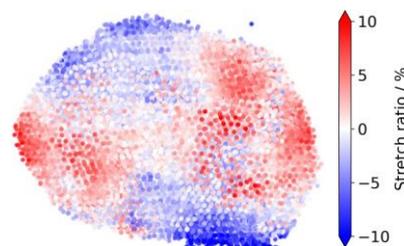


Fig. 4. A scatter plot of stretch ratio along [111].

とが分かった。分散度についても粒子内分布を調べたところ、担体と接しているところで分散が大きい様子が見られた。したがって、担体との相互作用によって、Pd 原子配列の歪・乱れが生じることが可視化できた。今後、本研究で明らかにした原子分解 3 次元構造および開発した解析手法を用いて構造効果について研究していく。

(2) 担持単核/複核金属種の構造解析

Si/Al 比が 5, 10, 13 の 3 種それぞれで Cu のイオン交換率の異なる 6 種の Cu(X)-CHA(Y) を調製しメタン部分酸化反応を行い、各触媒のメタノール合成に対するターンオーバー頻度 (TOF) とメタノール選択性を評価してきた。各 Si/Al 比において Cu の担持量と触媒性能の関係を調査したところ、Cu 担持量が低いと選択性は高いが TOF は低く、Cu 担持量が高いと選択性も TOF も低く完全酸化が進行し、Cu 担持量が中間の場合に選択性を維持しながら TOF が高くなることが判明した。この違いは Cu の構造に由来すると考え、本研究では、*in situ* UV-vis 分光法を用いて Cu 活性点の構造を解析した。Fig. 5 にメタノール選択率、TOF ともに高かった触媒の差分規格化スペクトルを示す。この差分規格化スペクトルは、反応に関与している Cu 種の情報を抽出するため、酸化ガス流下のスペクトルから還元ガス流下のスペクトルを差し引くことで得た。さらに、サンプル間比較のために規格化している。Fig. 5 に示す 3 種の触媒は類似したスペクトルを持ち、12500 cm^{-1} に中程度の d-d 遷移の吸収と、31250–40000 cm^{-1} に強い LMCT 遷移の吸収が見られた。既報の種々の Cu 種の UV-vis スペクトルのシミュレーション結果と比較すると、この特徴は CHA の 8 員環内、また、8 員環と 6 員環に跨って生成する mono- μ -oxo di-Cu 種 (Fig. 5) と一致する^{8), 9)}。したがって、このような mono- μ -oxo di-Cu 種がメタンからメタノールの直接合成反応に有効な活性種であると示唆された。一方、選択性が高いが TOF は低かったサンプルには 6 員環 Cu 種や 8 員環 CuOH が多く含まれており、選択性も TOF も低く完全酸化が進行するサンプルは $\eta^2:\eta^2$ peroxide di-Cu、trans- μ -1,2-peroxo di-Cu、mono/bis-(μ -hydroxo) di-Cu といった種を含んでいることが示唆された。同じサンプルについて *in situ* X 線吸収微細構造 (XAFS) 分光法およびそのスペクトルシミュレーションによる構造解析も実施し、*in situ* UV-vis 分析の結果からさらに詳細に活性種構造を明らかにすることができた。

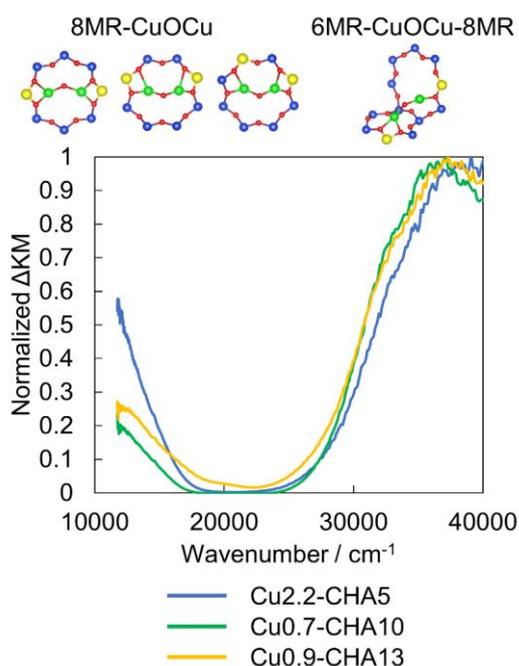


Fig. 5. Normalized difference spectra of Cu_{2.2}-CHA5 (blue), Cu_{0.7}-CHA10 (green), and Cu_{0.9}-CHA13 (yellow).

<引用文献>

- 1) Murata, K.; Mahara, Y.; Ohya, J.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Satsuma, A. *Angew. Chemie* **2017**, *129* (50), 16209–16213.
- 2) Buades, A.; Coll, B.; Morel, J.-M. *Image Process. Line* **2011**, *1*, 208–212.
- 3) Yu, J.; Lin, Z.; Yang, J.; Shen, X.; Lu, X.; Huang, T. S. *Proc. IEEE Comput. Soc. Conf. Comput. Vis. Pattern Recognit.* **2018**, *4* (1), 5505–5514.
- 4) Pryor, A.; Yang, Y.; Rana, A.; Gallagher-Jones, M.; Zhou, J.; Lo, Y. H.; Melinte, G.; Chiu, W.; Rodriguez, J. A.; Miao, J. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 10409.
- 5) Yang, Y.; Chen, C.-C.; Scott, M. C.; Ophus, C.; Xu, R.; Pryor, A.; Wu, L.; Sun, F.; Theis, W.; Zhou, J.; Eisenbach, M.; Kent, P. R. C.; Sabirianov, R. F.; Zeng, H.; Ercius, P.; Miao, J. *Nature* **2017**, *542* (7639), 75–79.
- 6) Ohya, J.; Tsuchimura, Y.; Hirayama, A.; Iwai, H.; Yoshida, H.; Machida, M.; Nishimura, S.; Kato, K.; Takahashi, K. *ACS Catal.* **2022**, *12* (4), 2454–2462.
- 7) Tsuchimura, Y.; Yoshida, H.; Machida, M.; Nishimura, S.; Takahashi, K.; Ohya, J. *Energy & Fuels* **2023**, DOI:10.1021/acs.energyfuels.3c00333.
- 8) Göttl, F.; Bhandari, S.; Lebrón-Rodríguez, E. A.; Gold, J. I.; Zones, S. I.; Hermans, I.; Dumesic, J. A.; Mavrikakis, M. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12* (9), 2744–2748.
- 9) Li, H.; Paolucci, C.; Khurana, I.; Wilcox, L. N.; Göttl, F.; Albarracin-Caballero, J. D.; Shih, A. J.; Ribeiro, F. H.; Gounder, R.; Schneider, W. F. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (8), 2373–2384.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Junya Ohyama, Daiki Abe, Airi Hirayama, Hiroki Iwai, Yuka Tsuchimura, Kazuki Sakamoto, Momoka Irikura, Yuri Nakamura, Hiroshi Yoshida, Masato Machida, Shun Nishimura, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Keisuke Takahashi | 4. 巻 126 |
| 2. 論文標題 Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde over a Silica-Supported Cobalt Single-Atom Catalyst | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 1785 ~ 1792 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c08739 | 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 Airi Hirayama, Yuka Tsuchimura, Hiroshi Yoshida, Masato Machida, Shun Nishimura, Kazuo Kato, Keisuke Takahashi, Junya Ohyama | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 Catalytic oxidation of methane to methanol over Cu-CHA with molecular oxygen | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology | 6. 最初と最後の頁 6217 ~ 6224 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CY00676B | 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 Junya Ohyama, Yuka Tsuchimura, Airi Hirayama, Hiroki Iwai, Hiroshi Yoshida, Masato Machida, Shun Nishimura, Kazuo Kato, Keisuke Takahashi | 4. 巻 12 |
| 2. 論文標題 Relationships among the Catalytic Performance, Redox Activity, and Structure of Cu-CHA Catalysts for the Direct Oxidation of Methane to Methanol Investigated Using In Situ XAFS and UV-Vis Spectroscopies | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 ACS Catalysis | 6. 最初と最後の頁 2454 ~ 2462 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c05559 | 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 Junya Ohyama, Airi Hirayama, Yuka Tsuchimura, Nahoko Kondou, Hiroshi Yoshida, Masato Machida, Shun Nishimura, Kazuo Kato, Itsuki Miyazato, Keisuke Takahashi | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 Catalytic direct oxidation of methane to methanol by redox of copper mordenite | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology | 6. 最初と最後の頁 3437 ~ 3446 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CY00125F | 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 Yuka Tsuchimura, Masato Machida, Shun Nishimura, Keisuke Takahashi, Junya Ohyama | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Investigation of the Active-Site Structure of Cu-CHA Catalysts for the Direct Oxidation of Methane to Methanol Using In Situ UV-Vis Spectroscopy | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Energy & Fuels | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.3c00333 | 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 - |

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 土村 佑香、大山 順也、芳田 嘉志、町田 正人 |
| 2. 発表標題 In situ UV-vis分光法によるメタン選択酸化反応のCu含有CHAの酸化還元挙動と活性種の解析 |
| 3. 学会等名 第128回触媒討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 土村 佑香、大山 順也、芳田 嘉志、町田 正人 |
| 2. 発表標題 In situ UV-vis分光法を用いたメタノール直接合成反応中Cu含有CHAの活性種解析 |
| 3. 学会等名 第51回石油・石油化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 大山順也 |
| 2. 発表標題 原子スケールでみる金属ナノ粒子触媒の構造効果 |
| 3. 学会等名 JPIJS講演会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 岩井宏興・芳田嘉志・町田正人・工藤昌輝・山本知一・大山順也 |
| 2. 発表標題 アルミナ担持Pdナノ粒子の原子スケール3次元構造の解明 |
| 3. 学会等名 第131回触媒討論会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 岩井宏興・芳田嘉志・町田正人・工藤昌輝・山本知一・大山順也 |
| 2. 発表標題 アルミナ担持Pdナノ粒子の原子スケール3次元構造の可視化 |
| 3. 学会等名 日本顕微鏡学会第65回シンポジウム |
| 4. 発表年 2022年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |

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

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |