

令和 4 年 4 月 30 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H03845

研究課題名(和文)担持触媒系材料が示す電位分布の精密解析～手法開発と活性部位の特定

研究課題名(英文) Analysis of electrostatic potential distribution of supported metal nanoparticles

研究代表者

村上 恭和 (Murakami, Yasukazu)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：30281992

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、電子顕微鏡の先進技術を駆使して、金属ナノ粒子を酸化物表面に配置した「担持触媒系材料」の電位分布を微視的に明らかにし、触媒機能発現との関わりを理解することを目的として実施した。電子顕微鏡法の一つである電子線ホログラフィーの計測感度を高めることで、金属ナノ粒子が示す電荷移動・電気分極を、電子数個の精度で決定することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

担持触媒系は、有毒ガスの浄化、食糧生産に欠かせないアンモニアの合成、クリーンなエネルギー源としての水素の製造など、地球規模の課題・社会的な課題に関わる要素技術に欠かせない重要な材料である。担持触媒系に関わる重要な研究テーマの一つは、触媒反応の活性部位に関わる理解と言える。本研究は、電子顕微鏡(電子線ホログラフィー)を用いた局所領域の電位計測という観点で、この本質的な問題を追及した。その結果、従来の研究手段を上回る精度で、酸化物に担持された金属ナノ粒子が示す微弱な帯電の様子を明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study is to reveal the distribution of the electrostatic potential of metallic nanoparticle that is supported on a transition metal oxide (i.e., a system referred to as supported metal catalyst), and deepen understanding about the relationship between the potential distribution and the catalytic functionalities. For this purpose, the sensitivity of electron holography, which allows for the electrostatic potential mapping from a nanometer-scaled area, was improved. This method attained an accurate measurement of electric charges from individual nanoparticles.

研究分野：材料科学

キーワード：電子顕微鏡 電子線ホログラフィー 触媒 ナノ粒子 電気分極 帯電

### 1. 研究開始当初の背景

Pt等の金属ナノ粒子を、TiO<sub>2</sub>など酸化物の表面に配置した「担持触媒系」は、有害ガス(CO、NO<sub>x</sub>等)の処理や水素の発生など、環境・エネルギー問題に直結する重要な化学反応に高い活性を示す。担持触媒系の機能発現メカニズムを追求するうえで重要な問いかけの一つは、触媒反応の活性部位に関わる多面的な理解と言える。顕微解析(電子顕微鏡観察)の立場からは、この問題は、金属と酸化物という、仕事関数の異なる物質の接合界面によって誘発される電荷移動・電気分極が、担持触媒系ではどのように／どの程度の分量で起こるか[1]を、実測により明らかにする課題と位置付けることができる。

担持触媒系の電荷移動・電気分極について、本研究が開始される時点(2018年の時点)では、第一原理計算等による理論研究[2]のほか、共鳴光電子分光法による実測[3]が行われていた。例えば、Pt-CeO<sub>2</sub>系の担持触媒に関わる研究では、最大で1電子/nm<sup>2</sup>程度の界面電荷の発生が予想されている[3]。しかし共鳴光電子分光を含めた多くの分光学的研究では、多数の金属ナノ粒子に対する電荷移動量の平均値を求めることとなり、ナノ粒子のサイズ、形状、単体との結晶方位関係などの構造・形態上の特徴を加味した解析は難しい。個々の金属ナノ粒子に着目した研究としては、ケルビンプローブフォース顕微鏡による研究の事例がある[4]。しかし、プローブ顕微鏡に基づく研究は表面電位の異常箇所(例えば金属ナノ粒子の縁の部分)の特定等に威力を発揮する一方、金属ナノ粒子の帯電量の算出や、ナノ粒子の結晶性や担持体との方位関係に着目した研究は必ずしも容易でない。

透過電子顕微鏡法(TEM)の一種である電子線ホログラフィー(※)は、上述した手法が得意とする解析機能の統合、即ち個々の金属ナノ粒子に対する(1)界面電荷密度・帯電量の算出と、(2)ナノ粒子の構造・形態的特徴の決定を両立させることが、原理的には可能である。しかし、第一原理計算等から予想される電荷移動量は、ナノ粒子あたり、高々電子数分かそれ以下であり、本研究開始当初の電子線ホログラフィーの感度では実測が難しい状況であった。

※ 電子線ホログラフィー(図1): 通常のTEMはナノ粒子のサイズ、形態、結晶方位等を決定できる。これに対して電子線ホログラフィーは、ナノ粒子の静電ポテンシャル分布や磁力線など、電場や磁場を微視的・定量的に解析できる。具体的には、電磁場を帯びた試料を透過した電子の位相変化を、電子波干渉パターンであるホログラムに記録する。その画像解析、即ち位相再生処理によって試料の電磁場分布を決定する。

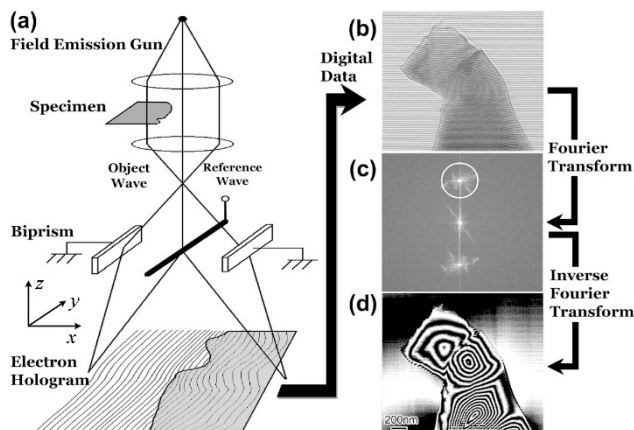


図1 電子線ホログラフィーの概要。

### 2. 研究の目的

本研究では、電子線ホログラフィーによる電位分布の計測を高精度化した上で、TiO<sub>2</sub>に担持させた金属ナノ粒子(Ptナノ粒子)が示す微弱的な電荷移動・電気分極を評価する。TEMの一種である電子線ホログラフィーの機能を最大限に活用して、個々の金属ナノ粒子が示す帯電量と、ナノ粒子の構造・形態的特徴との関係を明らかにすることを目的に研究を進める。以上の解析・考察を通して、金属ナノ粒子が示す電荷移動・電気分極と触媒活性との関について理解を深める。

### 3. 研究の方法

上述した研究目的を達成するために、ナノ粒子に対する電位計測と構造・形態解析の機能を兼ね備えた電子線ホログラフィーを、以下の取り組みを通して高精度化した。まず一つ目の取り組みとして、担持触媒系を含めた結晶性試料が示す実験上の問題点、即ち入射電子に対する強い回折効果とそれに伴う付加的な電子位相変化を抑制し、電荷移動・電気分極に起因する微弱的な位相情報を正確に抽出できる技術基盤を整備した。二つ目の取り組みとして、大規模に取得した画像データから所望の形態を示す金属ナノ粒子を効率的に抽出する基盤技術を開発した。これによって、従来は研究者が全て手作業で行っていた電子顕微鏡画像のデータ選別・データ解析を自動化し得る状態となり、試料サイズ・試料形態と電位分布の相関解明の研究が加速された。

### 4. 研究成果

#### (1) 担持系触媒に対するホログラム収集と位相再生処理の高度化

①ホログラム収集条件の最適化: 金属ナノ粒子を酸化物に担持させた触媒材料が示す電位分布(金属ナノ粒子の電荷移動・電気分極に関わる情報)と、電子線ホログラフィーのデータ収集過

程で重量する付加的な情報（付加的な位相変化）を分離する技術を整備した。具体的には、結晶性試料の観察で問題となる電子回折由来の付加的な位相変化を抑制するために、特定のブラッグ反射対を励起する、或いは消衰距離の長いブラッグ反射を単独で励起する等の系統的な実験を行い、動力学的回折効果の制御を試みた。これを通して、回折由来の不要な位相変化を効果的に抑制し得るデータ収集条件を選定した。

②位相再生における暗視野電子線ホログラフィーの技術活用：電子回折由来の幾何学的な位相変化（付加的な位相変化）と、本研究で注目する電磁場由来の位相変化の分離を試みた。励起・選択するブラッグ反射の負号反転（例えば 002 反射から 00-2 反射への切り替え）により回折由来の位相変化の負号を反転させた。一方で、この操作を通じて電磁場由来の位相変化に負号反転は生じない。これらの解析プロセスによって位相情報の分離を達成することができた[5]。ここは手法開発のため、位相変化量の大きな磁性体をモデル試料として利用した。

## (2) 機械学習・情報科学的手法による電子顕微鏡画像データ処理の高度化

①ホログラムのノイズ処理技術の整備：フーリエ変換、およびウェーブレット変換を用いたノイズ除去技術を、ホログラムの位相再生に対して最適化した。像質の乏しいホログラムを用いた位相再生の精度を向上できることを示した[6]。本成果は JST-CREST 課題「AI と大規模画像処理による電子顕微鏡法の技術革新」（日立製作所、大阪大学との共同研究）と連動した技術開発の結果である。

②機械学習を利用した画像データの解析：機械学習を利用して粒子の概形やサイズを認識し、積算平均化が可能な画像データを選別するとともに、ブラッグ反射を強く励起した粒子をデータから除外し、電子回折に由来する付加的な位相変化の混入を抑制するための技術を構築した。なお機械学習による画像解析では、良好な画像分類機能を獲得するために数万点超の教師データを必要とする。しかし、担持触媒系の試料に対してこれほど多くの教師データを準備することは容易でなく、技術の革新が必要となった。そこで本研究では転移学習を利用した。予め大規模な自然画像のデータセットで学習させたモデル（VGG16）の一部を電子顕微鏡画像の解析に流用するとともに、ニューラルネットワークの末端部分を担持触媒系の特徴量解析のために再学習・最適化した。その結果、図 2 のモデル A が示す通り、わずか 350 点の教師データ（担持触媒系の実際の画像データ）を用いただけでも、電子顕微鏡技術者の作業（同図、赤線）に匹敵する 94% の精度で、金属ナノ粒子の存在形態（薄片化した  $\text{TiO}_2$  酸化物の端部に付着するか、膜面上に付着するかなど）を決定することができた[7]。

（図 2 のモデル B は、ニューラルネットワークの末端部分の最適化が不十分な事例。）

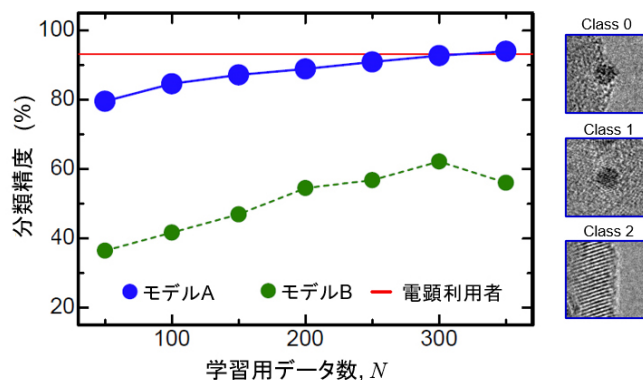


図 2 電子顕微鏡画像の識別と転移学習の効果[7]。

## (3) Pt-TiO<sub>2</sub> 系担持触媒材料の電位分布解析

①ガス雰囲気下でのホログラム収集の試み：本研究の立案時には、触媒の動作環境を模した実験条件、即ちガス環境下でホログラムを取得することを計画に含めた。第一原理計算等の結果を参照すると、金属ナノ粒子が示す電荷移動・電気分極に起因する位相変化量は、 $2\pi/400$  rad かそれ以下の極めて微弱な値と予想される。これを踏まえて、位相ノイズの原因となる隔膜を用いずにガス導入できる電子顕微鏡（環境 TEM）を用いてホログラムの取得を試みた。しかしながら、ガス環境下での精緻な TEM 観察と、鮮明度の高い電子線ホログラムを取得するための電子光学系の両立が当初の予想以上に難しく、目的とする精度での電位分布解析の実現には至らなかった。この結果を踏まえて、本研究では高精度の位相解析が可能な真空環境下でホログラムを収集し、上述した要素技術を適宜・適時に活用しながらデータ解析を行った。

②担持触媒系試料を用いたホログラムのデータ収集と解析：Pt-TiO<sub>2</sub> 担持触媒試料に対して、(a) 高エネルギーの電子照射に伴う試料変質（結晶性や構造の変化等）、および(b)金属に比べて導電性が乏しい酸化物系の担持体が示す帯電効果（二次電子放出に伴う正帯電の効果等）を調べた。その結果、後者の帯電効果は、今回の電子照射条件では無視できる程度に小さいことを確認した。一方、前者の試料変質については、電子線ホログラフィーで観測される位相変化量に明確な経時変化をもたらすことがわかった。変化を引き起こす主要な要因としては、電子照射を施した領域で TiO<sub>2</sub> の実効的な平均内部ポテンシャルが変化するためと考えられる。上述した電子照射損傷に関わる評価を踏まえたうえで、Pt-TiO<sub>2</sub> 試料の電位分布解析を行ったところ、TiO<sub>2</sub> に担持させた Pt ナノ粒子（直径 10 nm 程度）は電子数個程度のごく僅かな帯電（分極）を示すことを明らかにした。また Pt ナノ粒子の表面形態など構造的な因子により、電子線ホログラフィーで観測される電位分布にも有意な変化が認められた。本成果は JST-CREST 課題「AI と大規模画像処理による電子顕微鏡法の技術革新」（日立製作所、大阪大学との共同研究）と連動した研究の成果とし

て、2022年4月に国際誌へ論文投稿した。

(4) 研究の総括：本研究では、電子線ホログラフィーを触媒研究に応用展開するための要素技術整備として、統計数理的手法や機械学習を駆使した位相解析精度の向上、精緻な電位分布計測に供する触媒試料の扱いなど実験プロセスの最適化等（試料表面の清浄化を含めたプロセス等）を行った。その結果、これまでにない精度で Pt-TiO<sub>2</sub> 系触媒が示す電荷移動・電気分極を、透過電子顕微鏡の分解能で明らかにすることができた。当初計画していたガス雰囲気下でのホログラム取得は予想以上に難しく完遂には至らなかった。しかし本研究成果を通して、触媒試料の活性部位に関わる理解を、精緻な電位分布解析の視点で明らかにすることができた。

<引用文献>

- [1] Zhang and Tates, Jr, Chem. Rev. 112 (2012) 5520.
- [2] Binniger et al., Phys. Rev. B, 96 (2017) 165405.
- [3] Lykhach et al., Nature Mater., 15 (2016) 284.
- [4] Kittel and Roduner, J. Phys. Chem., 120 (2016) 8907.
- [5] Cho et al., Mater. Trans., 60 (2019) 698.
- [6] 御堂他, 顕微鏡, 55 (2020) 53.
- [7] Koyama et al., J. Magn. Magn. Mater., 538 (2021) 168225.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Youngji Cho, Kodai Niitsu, Yoshihiro Midoh, Koji Nakamae, Daisuke Shindo, Jun-Mo Yang and Yasukazu Murakami	4. 巻 60
2. 論文標題 Suppressing Geometric Phase Shift owing to Antiphase Boundaries in Dark-field Electron Holography	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Mater. Trans.	6. 最初と最後の頁 698-703
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MC201809	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 該当する
1. 著者名 Hiroshi Nakajima, Daichi Matsuki, Yumi Fukunaga, Takaaki Toriyama, Koji Shigematsu, Masaki Matsubara, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Yasukazu Murakami	4. 巻 68
2. 論文標題 Self-assembled structure of dendronized CdS nanoparticles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 342-347
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/jmicro/dfz014	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 Takehiro Tamaoka, Yoshihiro. Midoh, Kazuo Yamamoto, Shodai Aritomi, Toshiaki Tanigaki, Masao Nakamura, Koji Nakamae, Masashi Kawasaki, Yasukazu Murakami	4. 巻 11
2. 論文標題 Denoising Electron Holograms using the Wavelet Hidden Markov Model for Phase Retrieval-Applications to the Phase-shifting Method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 025135(1)-(6)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0027599	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 Yusuke Asari, Shohei. Terada, Toshiaki Tanigaki, Yoshio Takahashi, Hiroyuki Shinada, Hiroshi Nakajima, Kiyoshi Kanie, Yasukazu Murakami	4. 巻 70
2. 論文標題 Deep Convolutional Neural Network Image Processing Method Providing Improved Signal-to-Noise Ratios in Electron Holography	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 442-449
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/jmicro/dfab012	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 Hiroshi Nakajima, Toshiaki Tanigaki, Takaaki Toriyama, Mahito Yamamoto, Hidekazu Tanaka, Yasukazu Murakami	4. 巻 129
2. 論文標題 Electrostatic Potential Measurement in the Pt/TiO <sub>2</sub> Interface using Electron Holography	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 174304(1)-(7)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0046501	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 御堂義博、中前幸治、品田博之、村上恭和	4. 巻 55
2. 論文標題 ウェーブレット隠れマルコフモデルを用いた電子線ホログラムの雑音除去	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 顕微鏡	6. 最初と最後の頁 53-59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Youngji Cho, Taisuke Sasaki, Ken Harada, Atsuko Sato, Takehiro Tamaoka, Daisuke Shindo, Tadakatsu Ohkubo, Kazuhiro Hono, Yasukazu Murakami	4. 巻 178
2. 論文標題 Magnetic Flux Density Measurements from Grain Boundary Phase in 0.1 at% Ga-doped Nd-Fe-B Sintered Magnet	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scripta Mater.	6. 最初と最後の頁 533-538
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2019.12.030	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 Akira Koyama, Shoko Miyauchi, Ken'ichi Morooka, Hajime Hojo, Hisahiro Einaga, Yasukazu Murakami	4. 巻 538
2. 論文標題 Analysis of TEM Images of Metallic Nanoparticles using Convolutional Neural Networks and Transfer Learning	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Magn. Magn. Mater.	6. 最初と最後の頁 168225(1)-(8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2021.168225	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19件（うち招待講演 14件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Yasukazu Murakami
2. 発表標題 Application of Information Science to Electron Holography
3. 学会等名 Germany-Japan Joint Seminar on Advanced Electron Microscopy and Its Application (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上恭和
2. 発表標題 電子線ホログラフィーの高感度化と局所領域の電磁場解析
3. 学会等名 応用物理学会 第3回極限ナノ造形・構造物性研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上恭和
2. 発表標題 情報科学技術を用いた電子線ホログラフィーの高感度化
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第62回シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中島宏、山本真人、田中秀和、村上恭和
2. 発表標題 電子線ホログラフィーによるPt-TiO <sub>2</sub> 界面の電位分布解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Youngji Cho、新津甲大、御堂義博、中前幸治、村上恭和
2. 発表標題 Suppressing geometric phase shift in darkfield electron holography
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中島宏、山本真人、田中秀和、村上恭和
2. 発表標題 電子線ホログラフィーによるPt/TiO <sub>2</sub> 界面電位分布の計測
3. 学会等名 日本金属学会 2019年秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小山朗、浅利裕介、中島宏、佐藤敦子、寺田尚平、品田博之、佐藤勝俊、永岡勝俊、村上恭和
2. 発表標題 畳み込みニューラルネットワークを用いたRh触媒粒子の形態解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 玉岡武泰、村上恭和
2. 発表標題 隠れマルコフモデルを用いた電子線ホログラムの雑音軽減
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 九州支部講演会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Yasukazu Murakami
2. 発表標題 Electron holography studies on the grain boundary magnetism in Ga-doped Nd-Fe-B permanent magnet
3. 学会等名 The 12th Japan-Poland Joint Seminar on Micro and Nano Analysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasukazu Murakami
2. 発表標題 Toward High-precision Off-axis Electron Holography: application of information science to microscopy
3. 学会等名 International Symposium on Microscopy and Microanalysis of Materials 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村上恭和
2. 発表標題 電子線ホログラフィーを用いた材料界面の電磁場解析
3. 学会等名 材料特性と顕微鏡観察技術の最近の動向 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村上恭和
2. 発表標題 電子顕微鏡に関わる話題提供 ~干渉実験と「場」の観察~
3. 学会等名 日本学術振興会 水素機能解析技術第190委員会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上恭和
2. 発表標題 電子顕微鏡による電磁場解析の高感度化
3. 学会等名 先端計測に学ぶ材料開発の指針（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasukazu Murakami
2. 発表標題 Toward High-sensitivity Phase Measurement from Materials using Electron Holography
3. 学会等名 International Workshop of Ultra High-Resolution on Microscopy 2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上恭和
2. 発表標題 電子線ホログラフィーによる電磁場解析の高感度化
3. 学会等名 日本鉄鋼協会/日本金属学会九州支部春期講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上恭和、谷垣俊明、品田博之、御堂義博
2. 発表標題 電子線ホログラフィーによる磁場解析の高感度化～情報科学的手法の活用
3. 学会等名 日本磁気学会シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村上恭和、小山朗、高橋由夫、明石哲也、市橋史朗、谷垣俊明、品田博之
2. 発表標題 電子線ホログラフィーによるナノ構造の電磁場解析～その自動化と高感度化
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上恭和
2. 発表標題 電子顕微鏡と情報科学的手法：電子線ホログラフィーの展開
3. 学会等名 日本学術振興会R026委員会第5回研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上恭和、山本知一
2. 発表標題 電子顕微鏡のデータ収集・解析と情報科学的手法
3. 学会等名 日本顕微鏡学会、第3回顕微鏡計測インフォマティックス研究会（招待講演）
4. 発表年 2021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
研究分担者	赤嶺 大志 (Akamine Hiroshi) (40804737)	九州大学・総合理工学研究院・助教  (17102)	

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
---------	---------