

大域的な原子分解能 HAADF-STEM 観察とモルフォロジー演算 を

用いた画像解析による担持触媒粒径の分布評価

山本悠太

工学系技術支援室 分析・物質技術系

概要

原子分解能での電顕観察と画像解析を組み合わせ、金属担持触媒の粒径分布を解析した。サブナノクラスターや単原子を含む金担持触媒について、球面収差補正レンズを搭載した透過電子顕微鏡を用いた高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM法)による大域的かつ高分解能な観察を行った。HAADF-STEM像から金クラスターや単原子の構造情報を抽出するために、モルフォロジー画像処理演算による画像解析を行った。画像のバックグラウンドの処理において、汎用的な画像処理を行い比較したところ、モルフォロジー演算では単原子やサブナノクラスターを抽出できたが、汎用法で処理を行った場合には、抽出できない単原子やクラスターが存在した。よって本手法は、他の画像解析法と比較して、有効であると示された。

1 背景

金担持触媒は、金粒子の大きさにより、触媒活性の上昇や、反応選択性の変化などを見せるため、高い関心を持たれている。^{[1]-[3]}最近では、高い触媒活性を発現することが分かってきた金サブナノクラスターについて、活性と粒子サイズの相関が研究されている。^{[4]-[6]}触媒活性は、金触媒に限らず、他の様々な金属触媒についても、粒径への依存があるため、粒径の評価は触媒の研究において非常に重要である。担持触媒の粒径を評価できる手法として、過去に、大域的な高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)観察とモルフォロジー画像処理を組み合わせた方法を提案した。^{[7]-[9]}観察に収差補正レンズを搭載した透過電子顕微鏡を用いることにより、原子1個で存在する単原子から、原子数個から数十個で構成されるサブナノクラスター、ナノ粒子まで、担体に担持されている様子を観察することが出来た。そして、撮影した数十枚のHAADF-STEM像に対して、モルフォロジー演算を用いた背景処理などを施すことにより、原子レベルでの粒径データを抽出することに成功した。また、そうして得られた粒径データの確かさについても報告を行っている。^{[10]-[11]}今回は、本手法による背景処理の優位性を示すために、他の画像解析法を用いた画像解析を行い、結果の比較を行った。

2 実験方法

HAADF-STEM観察には、熱電子放出型電子銃を搭載し、球面収差補正レンズの付いた200 kV透過電子顕微鏡を用いた。

モルフォロジー演算処理の比較対象として用いる汎用的な画像の背景処理法として、ガウシアンフィルターを用いたぼかし法を使用した。

3 結果と考察

図 1(a)に、HAADF-STEM 観察により得られた金担持アルミナの高分解能 Z コントラスト像を示す。原子番号を考えると、白い点として写っているものが金であると考えられ、また、点の大きさから、一つの点が金原子一つであることが分かる。よって、アルミナ上に、金単原子および金サブナノクラスターが担持されている様子が観察できていると言える。図 1(b)は、本手法の手順通りに画像解析を行い、最終的に得られた像である。本法における画像処理は、フィルターによるノイズ除去、モルフォロジー演算オープニング処理による背景処理、二値化、プローブサイズの補正の手順で行っている。^{[7] - [11]} 図 1(a)と図 1(b)を比較すると、図 1(a)で金単原子および金サブナノクラスターが写っている場所に、図 1(b)においても金単原子および金サブナノクラスターが存在していることが分かる。図 1(c)は、図 1(a)から図 1(b)を得た手順のうち、モルフォロジー演算オープニング処理により背景処理を行う手順の箇所を、ガウシアンフィルターを用いたぼかし処理に変えて、最終的に得られた画像である。図 1(c)においては、図 1(b)と比較して、図中に存在する単原子の数が明らかに少ないこと、およびいくつかのクラスターが分裂してしまっていることが分かる。

図 2(a)に、金単原子の Z コントラスト像の例とそのプロファイルを示す。図 2(b)は、図 2(a)のプロファイルにモルフォロジー演算のオープニング処理を適用してできると考えられる、図 2(a)のバックグラウンド像である。オープニング処理の原理から考えると、得られるプロファイルは直線的である。図 2(c)は、図 2(a)のプロファイルにモルフォロジー演算のオープニング処理を適用してできると考えられる、図 2(a)のバックグラウンド像で、得られるプロファイルは緩やかな凸型である。図 2(a)から、それぞれのバックグラウンド像を減算して得られるプロファイルが図 2(d)、図 2(e)である。図 2(d)、図 2(e)を比較すると、オープニング処理によりバックグラウンドを処理したプロファイルである図 2(d)の方が、プロファイルの凸部の半値幅が大きく、ぼかし法でバックグラウンドを処理したプロファイルの方が小さいことが分かる。また、バックグラウンド処理後のプロファイルにおける単原子部分のコントラスト強度については、オープニングによる処理の場合と比較してぼかし法による処理の場合には小さくなることが分かる。ぼかし法で処理をした場合には、こうした、半値幅およびコントラスト強度の低減が起こるため、画像解析のプロセスにおける二値化やノイズ除去などにおいて、処理後の画像における単原子などがノイズなどと共に消えてしまう箇所が出やすいと考えられる。また一方で、オープニングによる処理の場合には、単原子やクラスターが処理後の画像にそのまま残ると考えられる。よって、単原子やサブナノクラスターを原子レベルで撮影した像のバックグラウンド処理において、モルフォロジー演算を用いた本手法は優位であると言える。

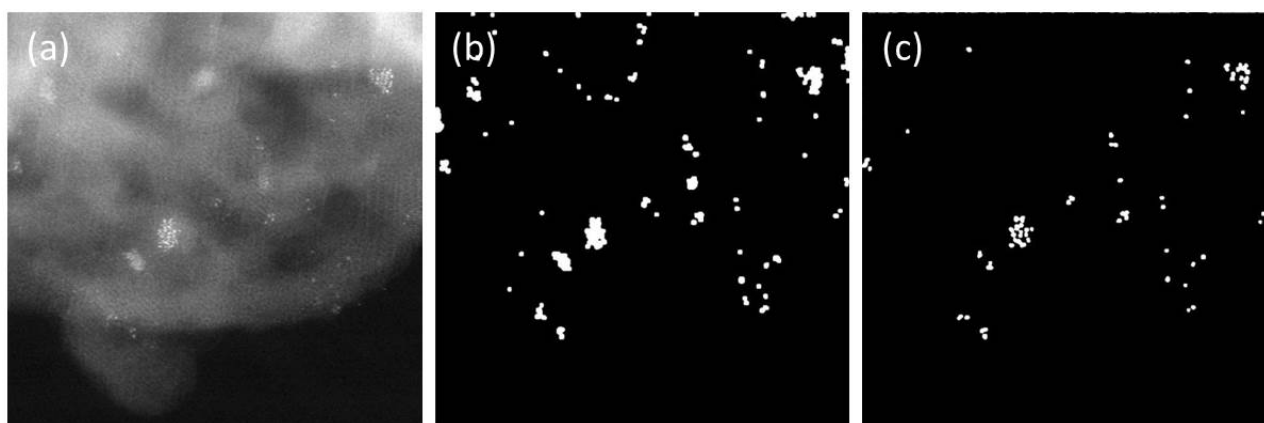


図 1 金担持アルミナの Z コントラスト像。(a)画像解析前の画像。(b)モルフォロジー演算オープニング処理により背景処理を行った場合の最終的な画像。(c)ぼかし法により背景処理を行った場合の最終的な画像。

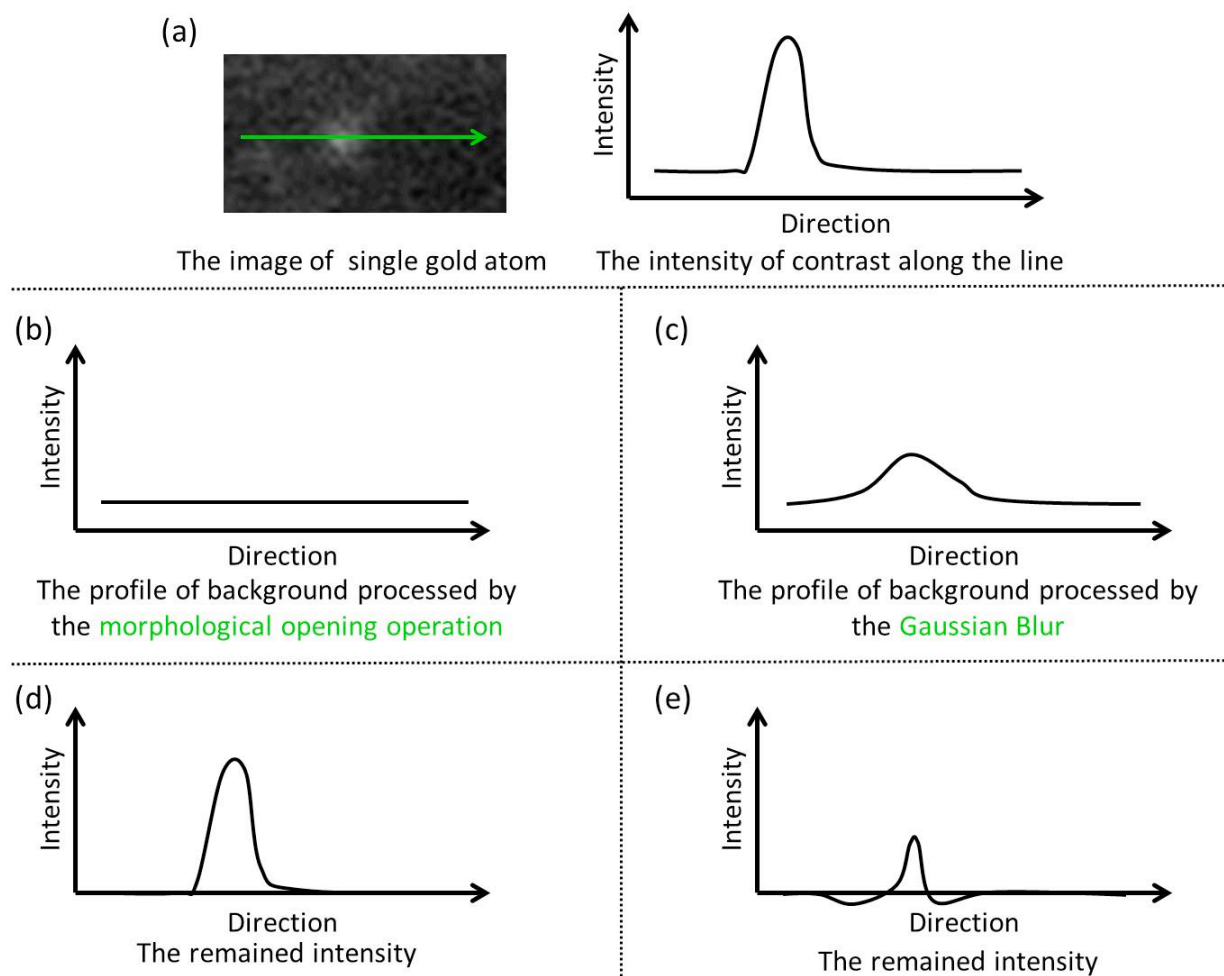


図2 背景処理法の違いにより生じるコントラスト強度の違い。(a) 単原子像と単原子のプロファイル例。(b) オープニング処理により作成できる(a)のプロファイルのバックグラウンド。(c) ぼかし法により作成できる(a)のプロファイルのバックグラウンド。(d) (a)–(b)の結果。(e) (a)–(c)の結果。

4 結論

大域的高分解能 HAADF-STEM 観察とモルフォロジー画像処理演算を組み合わせた本手法について、他の画像解析法に対する優位性を確かめた。本法による画像解析では、画像中の金単原子やクラスターを抽出できた一方で、汎用的な手法による画像解析では、抽出できない単原子やクラスターが存在した。よって、他の背景処理法に対する本手法の優位性が示された。

5 謝辞

この場を借りまして、お世話になった方々に御礼申し上げます。金触媒についてご教示頂きました名古屋大学の薩摩篤教授および大山順也助教、電子顕微鏡法についてご指導頂きました名古屋大学の荒井重勇特任准教授、電顕画像の解析方法についてご指南ご助言頂きました名古屋大学の田中信夫教授および大阪大学の山崎順准教授に感謝の意を表明致します。

参考文献

- [1] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, and Iijima S (1989) Gold catalysts prepared by coprecipitation for

low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *J. Catal.* **115**, 301–309.

- [2] Ishida T, Kinoshita N, Okatsu H, Akita T, Takei T, and Haruta M (2008) Influence of the support and the size of gold clusters on catalytic activity for glucose oxidation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 9265–9268.
- [3] Tsukuda T, Tsunoyama H, and Sakurai H (2011) Aerobic oxidations catalyzed by colloidal nanogold. *Chem. Asian J.* **6**, 736–748.
- [4] Huang J, Takei T, Akita T, Ohashi H, and Haruta M (2010) Gold clusters supported on alkaline treated TS-1 for highly efficient propene epoxidation with O₂ and H₂. *Appl. Catal. B* **95**, 430–438.
- [5] Huang J, Lima E, Akita T, Guzmán A, Qi C, Takei T, and Haruta M (2011) Propene epoxidation with O₂ and H₂: Identification of the most active gold clusters. *J. Catal.* **278**, 8–15.
- [6] Liu Y, Tsunoyama H, Akita T, Xie S, and Tsukuda T (2011) Aerobic oxidation of cyclohexane catalyzed by size-controlled Au clusters on hydroxyapatite: Size effect in the sub-2 nm regime. *ACS Catal.* **1**, 2–6.
- [7] 山本 悠太, 荒井 重勇, 大山 順也, 薩摩 篤, HAADF-STEM 法を用いた高分解能観察による、サブナノクラスターの形状評価, 平成 24 年度愛媛大学総合技術研究会, K2 05-04
- [8] 山本悠太, 荒井重勇, 江崎彰彦, 大山順也, 薩摩篤, HAADF-STEM 法と画像解析による金ナノ触媒の粒径分布評価, 日本電子顕微鏡学会第 69 回学術講演会, 20-P03
- [9] 山本悠太, 樋口公孝, 荒井重勇, 山本剛久, 武藤俊介, 丹司敬義, 田中信夫, 名古屋大学 反応科学・ナノ材料科学研究支援拠点における支援成果, 共用・計測合同シンポジウム 2014 最先端計測の共用化によるイノベーション
- [10] 山本悠太, 荒井重勇, 江崎彰彦, 大山順也, 薩摩篤, 田中信夫, 高分解能 HAADF-STEM 法による大域的な観察とモルフォロジー画像処理による金単原子および金クラスター触媒の粒径分布評価, 日本顕微鏡学会第 57 回シンポジウム, P-04
- [11] 山本悠太, 高分解能 HAADF-STEM 法による大域的な観察とモルフォロジー画像処理による金単原子および金クラスター触媒の粒径分布評価, 技報 vol.16