

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

山本悠太

工学系技術支援室 分析・物質技術系

概要

単原子レベルの高分解能電顕観察と画像解析を組み合わせ、金属担持触媒の定量的な粒径分布の解析を試みた。今回は、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。高分解能 HAADF-STEM 観察では、金原子がクラスターを形成している様子や金単原子が認められた。結果として得る粒径分布の定量性を上げるための大域的な観察として、前文記述通りの原子レベルの高分解能 HAADF-STEM 像を 50 枚撮影した。モルフォロジー画像処理演算を用いた画像解析により HAADF-STEM 像から得られた粒径分布は、エックス線吸収微細構造の解析により得られた粒子の平均サイズと良い一致を示した。よって本手法は、担持金単原子数のカウントおよび担持金クラスターの粒径分布を定量的に測定できると示された。

1 背景

金担持触媒は、金の粒子サイズが小さくなると、触媒活性が激しく上昇する、あるいは反応選択性が著しく変化するなど、金粒子の大きさにより特有の効果を見せるため、注目を集めている。^{[1]-[4]} 最近では、金サブナノクラスターが、その高い活性と粒子サイズの相関について盛んに研究されている。^{[5]-[8]} 触媒活性は、しばしば、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。担持触媒の粒径を測定する手法は、電子顕微鏡(EM)、エックス線回折(XRD)、エックス線吸収微細構造(XAFS)分光法^{[9], [10]} など、様々な存在する。XRD や XAFS 分光法からは平均情報が得られる一方で、EM は局所構造の情報が得られる。通常、担持触媒の粒子は不均一な形状であるため、高活性種の特定には、EM を用いた粒径分布測定が要求される。その中でも、高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM 法)は、金のような重金属を担体と容易に見分けることが可能な像(Z コントラスト像)を得る方法である。^{[11], [12]} また近年では、電子顕微鏡の球面収差を補正するレンズが開発され、原子レベルでの高分解能な像観察が可能であるため、収差補正レンズ搭載透過電子顕微鏡を用いた HAADF-STEM 法による観察は、金属担持触媒の特性評価に有効である。但し、得られる Z コントラスト像は、高い分解能のために、ごく狭い領域しか写せないため、そこから粒径の情報を抽出しても、統計的に確かでない恐れなどがある。それらを避け、HAADF-STEM 法による観察結果から定量的な情報を得るためには、大域的な観察と粒径解析法が求められる。

簡便な画像解析による粒径分布の取得方法としては、しきい値により担持触媒と担体を識別する方法があるが、この方法は、担体が平滑で、担持触媒のコントラスト強度が十分に強い場合にしか使えない。凹凸のある担体上の触媒粒子を識別する方法としては、ぼかし法^[13]があるが、担体の端の部分の粒子が認識できない、アーティファクトが生成されるなど、いくつかの問題点がある。こうした問題点は、粒径分布評価の定

量性を下げってしまう。そこで今回、医療分野の画像解析においては活用されているが、これまで粒径分布の評価には使われたことのないモルフォロジー演算画像処理を用いて、定量的な粒径分布評価を試みた。観察には、実際に研究が行われている触媒として、金担持アルミナを用いた。

2 実験方法

金担持アルミナは、過去に報告のある方法と同じ手法である、沈殿沈着法で調製した。^{[3], [14]}

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。高分解能 Z コントラスト像は、0.021 nm/pix の分解能で撮影した。

モルフォロジー演算は、下記の式(1)に該当する膨張処理、式(2)に該当する縮小処理、両者の組み合わせであるオープニング処理とクロージング処理を用いた。^{[15], [16]} X は画像処理の対象の元画像、Y は構造要素、Z は処理結果の像とし、x, y, z はそれぞれの構成成分とすると、構造要素 Y による画像 X の膨張処理は、

$$X \oplus Y = \{z = x + y, x \in X, y \in Y, z \in Z\} = \cup_{y \in Y} (X + y) = \cup_{x \in X} (Y + x) \quad (1)$$

と書ける。また、構造要素 Y による画像 X の縮小処理は、

$$X \ominus Y = \{y + z \in X, y \in Y, z \in Z\} = \cup_{y \in Y} (X - y) \quad (2)$$

と書ける。これは、構造要素の中心点で元画像のエッジ部分を走査し、構造要素の描いた軌跡に沿って、エッジを膨張あるいは縮小する画像処理である。オープニング処理は、縮小処理をした後に同じ構造要素で膨張させる処理であり、構造要素よりも大きいオブジェクトには影響を与えないが、小さいオブジェクトは消去する処理である。クロージング処理は、膨張処理をした後に同じ構造要素で縮小させる処理であり、オブジェクト内において、構造要素よりも小さい亀裂や溝を埋めて繋げる処理である。

金の L₃ 吸収端の XAFS 測定は、2.5 GeV、PF-AR の BL9C ビームラインと Si(111)の 2 結晶単色光分光器を用いて行った。

3 結果と考察

図 1 に、HAADF-STEM 観察により得られた金担持アルミナの Z コントラスト像を示す。図 1(a)は、低倍率で 2 次粒子全体を撮影した Z コントラスト像である。Z コントラスト像の信号強度 I は、原子番号 Z の二乗と密度 ρ の乗算により近似できるため、原子番号から考えると、図 1(a)の大きな粒子がアルミナであり、粒子上にいくつも存在している白い点が金であると分かる。図 1(b)は、金担持アルミナの高分解能で撮影した Z コントラスト像の一部を拡大した像である。画像の中央下側で、白い点が凝集している様子が分かる。点の大きさから、一点一点が金原子であることが分かるため、凝集している塊は、金クラスターだと断定できる。画像の左側や右下側には、孤立して存在している白い点が認められ、これらは金の単原子である。よって、原子分解能の HAADF-STEM 観察により、金担持アルミナ上の金クラスターや金単原子が明らかになったと言える。

金クラスターおよび金単原子を高分解能で撮影した Z コントラスト像について、画像処理により、粒径の情報を抽出した。画像処理から粒径の取得までの流れを、図 2 に示す。STEM 像(図 2(a))は量子ノイズや電気ノイズを含み、ノイズは画像処理の妨げになるため、まず、コンボリューションフィルターによって、それらを取り除いた像(図 2(b))を作成した。次に、金原子一つよりも大きなサイズの円形の構造化要素を使用して、オープニング処理を施し、金クラスターや金単原子の存在しない、バックグラウンド像(図 2(c))を作成した。オープニング処理前の像(図 2(b))からバックグラウンド像(図 2(c))を引き、クラスターの形を残した像(図 2(d))を作成した。図 2(d)は、二値化処理によりバイナリー像(図 2(e))に変換した。HAADF-STEM 法により撮影される単原子やクラスターの大きさは、STEM の電子プローブの大きさの影響を受けるため、実際の原子の大

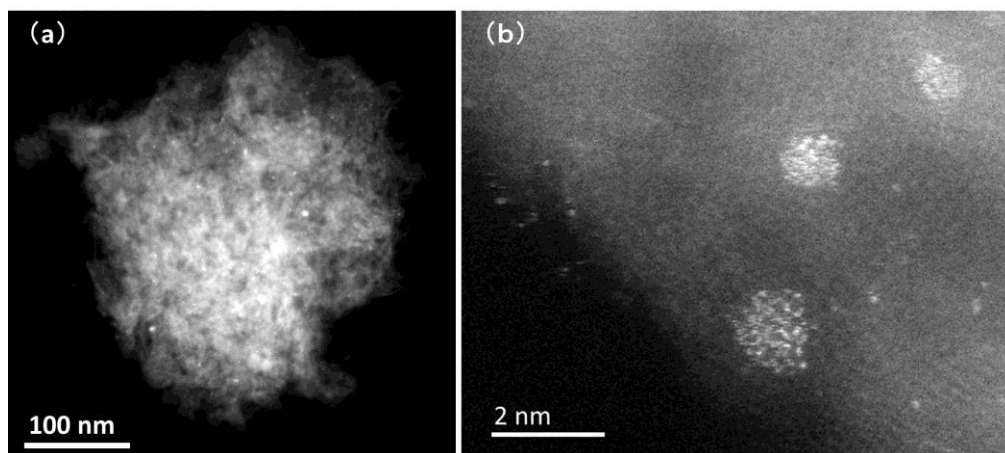


図 1 金担持アルミナの Z コントラスト像。(a)2 次粒子全体。(b)原子レベルの高分解能で撮影した像の一部。

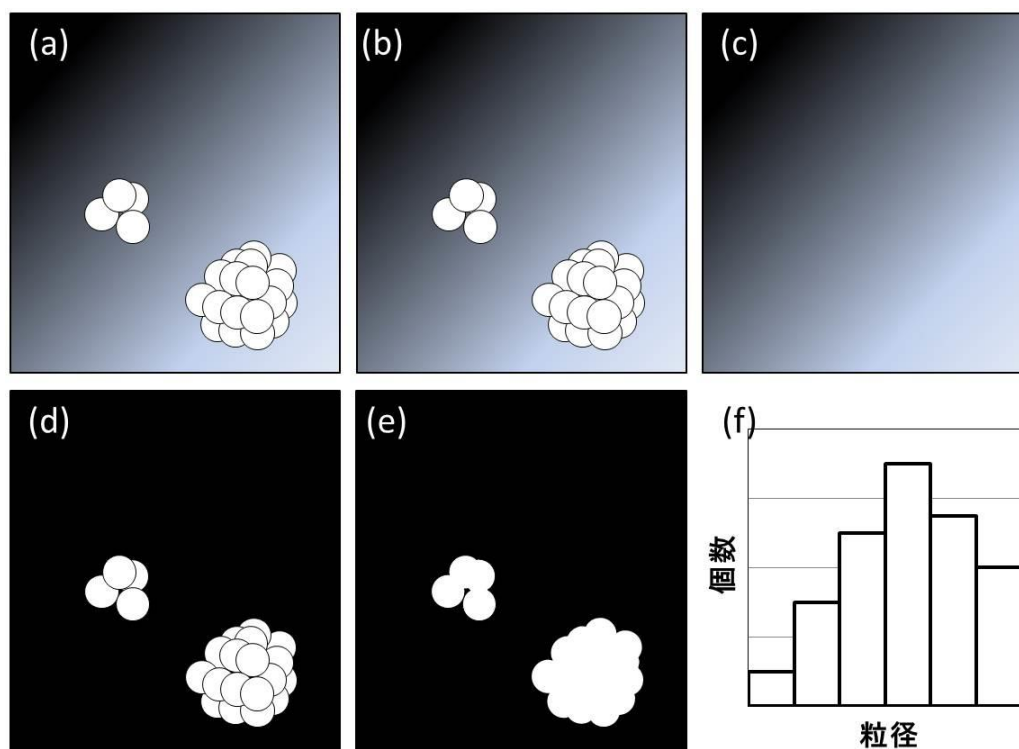


図 2 画像処理から粒径分布取得までの流れ。(a) 金担持アルミナの Z コントラスト像。(b) (a)のノイズを低減させた像。(c) モルフォロジーオープニング処理により作成したバックグラウンド像。(d) (b)から(c)を減算し、クラスターの形を抽出した像。(e) (d)を二値化した像。(f) (e)の像内で、連結している要素の面積から求めた粒径により最終的に得られる粒径分布。

きさとは異なる。そこで、バイナリー像(図 2(e))に対して、プローブサイズと原子サイズの大きさの違いの補正を、モルフォロジー演算の膨張処理により行い、得られた像内で連結している要素について、面積を抽出した。得られた面積について、同じ面積を有する円の直径を粒径とした。(図 2(f))

高分解能で Z コントラスト像を 50 枚撮影し、それらに図 2 に従った画像の処理を行い、得られた粒径分布を図 3 に示す。0~0.3 nm の大きさは、金の単原子が該当する大きさで、単原子の数が最も多いことが分かる。

0.3 nm 以上の大きさに該当する金クラスターに注目すると、大きいクラスターほど数が少なく、クラスターのサイズが小さくなるほど数が増えている事が分かる。算出した粒径から、クラスターを構成している原子の数を、クラスターが半球形であると仮定して計算した。クラスターの大きさごとに、算出した原子の数を加算して得られたヒストグラムを図 4 に示す。図 4 より、0.6~0.9 nm の大きさのクラスターを構成している原子の数が最も多いことが分かる。同じ試料について、広域エックス線吸収微細構造(EXAFS)を解析したところ、試料の主成分は、金原子 13 個で構成されるクラスターであると示唆された。金原子 13 個のクラスターの大きさは 0.6~0.9 nm の範囲内であるため、EXAFS の解析結果と、本手法の結果は一致していると言える。

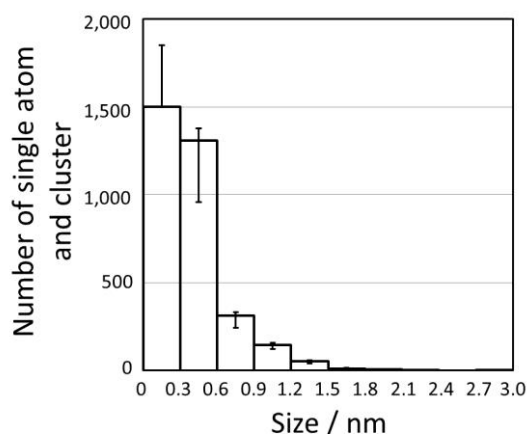


図 3 アルミナに担持された金の粒径。

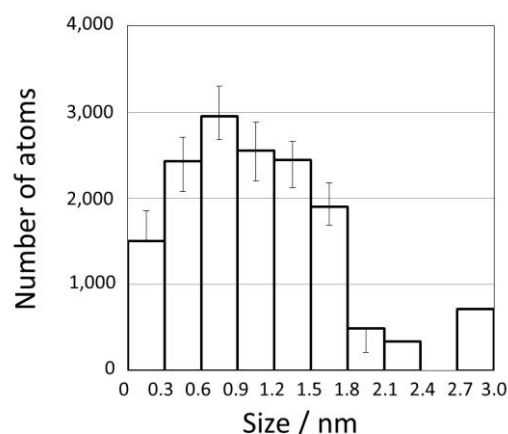


図 4 金クラスターを構成している原子の数。

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の有効性を、金担持アルミナを使って実証した。金クラスターや金単原子をモルフォロジー画像処理により Z コントラスト像から抽出し、粒径分布の測定を行った。得られた分布は、エックス線吸収微細構造の解析により得られた粒子の平均サイズと良い一致を示したため、定量的な確かさがある。異なる大きさを有する金の大きさの定量評価は、触媒活性の因子分析や活性種の特定に有効である。

5 謝辞

この場を借りまして、本研究においてお世話になりました方々に御礼申し上げます。金触媒についてご教示頂き多大なるご助力を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山崎順助教に、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] Dimitratos N, Lopez-Sanchez J A, Morgan D, Carley A, Prati L, and Hutchings G J (2007) Solvent free liquid phase oxidation of benzyl alcohol using Au supported catalysts prepared using a sol immobilization technique.

- [3] 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.
- [4] Tsukuda T, Tsunoyama H, and Sakurai H (2011) Aerobic oxidations catalyzed by colloidal nanogold. *Chem. Asian J.* **6**, 736–748.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Comotti M, Della Pina C, Matarrese R, and Rossi M (2004) The catalytic activity of “naked” gold particles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 5812–5815.
- [8] 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.
- [9] Shimada H, Matsubayashi N, Sato T, Yoshimura Y, and Nishijima A (1992) XAFS study of molybdenum oxide catalysts on various supports. *J. Catal.* **138**, 746–749.
- [10] Ohyama J, Sato T, Yamamoto Y, Arai S, and Satsuma A (2013) Size specifically high activity of Ru nanoparticles for hydrogen oxidation reaction in alkaline electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 8016–8021
- [11] Pennycook S J, and Jesson D E (1991) High-resolution Z-contrast imaging of crystals. *Ultramicroscopy* **37**, 14–38.
- [12] Menard L D, Xu F, Nuzzo R G, and Yang J C (2006) Preparation of TiO₂-supported Au nanoparticle catalysts from a Au₁₃ cluster precursor: Ligand removal using ozone exposure versus a rapid thermal treatment. *J. Catal.* **243**, 64–73.
- [13] Ohyama J, Esaki A, Yamamoto Y, Arai S, and Satsuma A (2013) Selective hydrogenation of 2-hydroxymethyl-5-furfural to 2,5-bis(hydroxymethyl)furan over gold sub-nano clusters. *RSC Adv.* **3**, 1033–1036
- [14] Haralick R M, Sternberg S R, and Zhang X (1987) Image analysis using mathematical morphology. *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell* **9**, 532–550
- [15] Edward R D, Roberto A L (2003) Hands-on Morphological image processing (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers)
- [16] Ankudinov AL, Ravel B, Rehr J J and S D Conradson (1998) Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Physical Review B* **58**, 7565.
- [17] Maeland A J, and Flanagan T B (1964) Lattice spacings of gold–palladium alloys. *Can. J. Phys.* **42**, 2364–2366