

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

山本 悠太*、荒井 重勇*、大山 順也** ***、薩摩 篤** ***

*工学系技術支援室分析物質技術系

**名古屋大学大学院 工学研究科 物質制御工学専攻

***京都大学 ESICB

概要

アルミナに担持した金のサブナノクラスターの微細構造の観察を試みた。微細構造を高分解能観察するために、微小な電子プローブの形成が可能な球面収差補正透過電子顕微鏡を用いた。また、アルミナと金を区別するために、HAADF-STEM 法により観察した。

観察の結果、高分解能で撮影した Z コントラスト像から、担体上の金のサブナノクラスターの微細構造の情報が得られた。また、各サブナノクラスターを構成する金原子のおおよその数を見積もるため、画像解析により各サブナノクラスターの粒径を調べて、粒径の分布を得た。

1. 背景

触媒のナノサイズ化による反応性の向上など、触媒粒子の形状制御により反応性や反応選択性を制御する報告は多い。触媒の形状は、触媒反応に影響を与えるため、触媒の研究における触媒の構造の解明は重要である。対象物が小さくなるほど構造の特定は困難になっていくが、触媒の形状制御は、触媒原子数個～十数個で構成しているサブナノクラスターのオーダーにまで及んでいる。サブナノクラスターの構造の決定には、吸収スペクトルの解析からクラスターの大きさの平均情報を得る方法がある。しかし、吸収スペクトルの解釈からでは平均情報しか得られないため、個々のクラスターを構成している原子の数やクラスターの形状など、一つ一つのクラスターの微細構造までは分からない。クラスターの微細構造は、クラスターの触媒反応に大きく影響を与えるため、サブナノクラスターの微細構造が観察できれば、触媒反応の研究や触媒の形状制御の研究などに大きく貢献できる。

マイクロ・ナノサイズの対象物のイメージングには、電子顕微鏡が有効である。走査電子顕微鏡 (SEM) や透過電子顕微鏡 (TEM) による高分解能観察の分解能のみに着目すれば、サブナノクラスターの微細構造の情報は、入手可能であると考えられる。しかし、サブナノクラスターなどナノ粒子は、分散性やハンドリング性の向上などを目的として担体上で担持されているケースが非常に多い。そのため、高分解能 SEM 像や高分解能 TEM 像を取得しても担体と担持物の区別が困難であり、像解釈が容易ではない。

一方、走査透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope、STEM) 法は、TEM の電子線をプローブ状に絞って試料を走査し、電子プローブの位置ごとに、試料を透過した電子や試料後方に散乱した電子の強度の情報を得る方法である。プローブ走査により情報を得るため、試料面上での電子プローブの径が STEM 像の分解能を決定する。

環状の検出器を用いて、高角度に散乱した電子のみを捉える STEM 法を HAADF (High Angle Annular Dark Field) -STEM 法という。高角度に散乱している電子は、試料内に存在する原子核におけるラザフォード散乱の影響を大きく受けているので、高角度に散乱する弾性散乱電子の量はラザフォード散乱断面積 $\sigma \propto Z^2$ で決まる。従って HAADF-STEM 法では、電子プローブの位置ごとに原子番号 Z の大きさに依存した画像シグナルをマッピングした像、いわゆる Z コントラスト像が得られる。つまり、サブナノクラスターの観察において HAADF-STEM 法を用いれば、担体を構成する原子と担持物を構成する原子の原子番号が異なる場合、 Z コントラスト像のシグナル差によって担体と担持物を区別することが可能である。

そこで、サブナノクラスターの微細構造の情報を得るため、微小な電子プローブの形成が可能な透過電子顕微鏡を用いて、HAADF-STEM 法による高分解能観察を行った。その結果を報告する。

2. 実験方法

観察試料には、アルミナに担持した金のサブナノクラスターを用いた。まず、水酸化ナトリウムとテトラクロロ金 (III) 酸四水和物、アルミナを原料として、水中で混合して沈殿物を得た。その沈殿物を回収・洗浄した後に、水素雰囲気下で焼成した。得られた焼成物を TEM 観察用のカーボン膜付 Cu グリッドに乗せて、観察試料とした。

観察には、熱電界放出型電子銃を搭載した、照射・対物各球面収差補正レンズ付きの 200kV 透過電子顕微鏡を用いた。

3. 結果と考察

図 1 (a) に、低倍率で撮影した Z コントラスト像を示す。 Z コントラスト像は、散乱電子が少ないと黒く、多いと白く写る。よって原子番号の大きい原子ほどより白く写るため、隅の黒色の部分がカーボン膜であり、白く映っているものが粒子である。粒子に注目すると、粒子のいたるところに白い輝点が見える。輝点と粒子について原子番号から関係を考えると、白い輝点の場所に原子番号 79 の

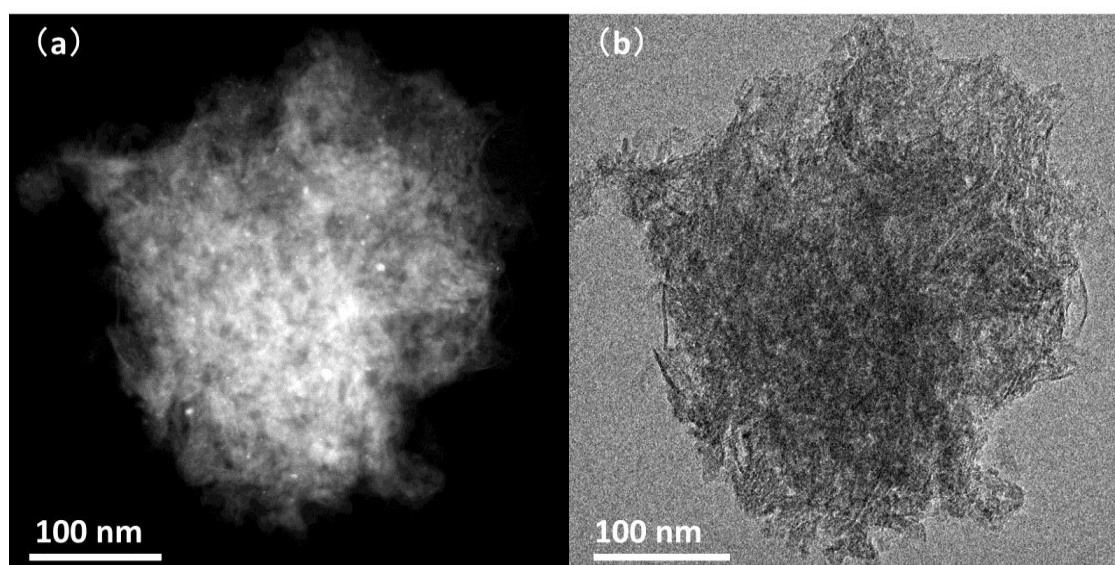


図 1 (a) .低倍率で撮影した Z コントラスト像、(b) .TEM 像

Au が存在し、粒子全体に原子番号 13 の Al が存在していることが分かる。よって、アルミナ担体に金のサブナノクラスターが点在していると言える。図 1 (b) に TEM 像を示す。図 1 (a) と (b) を比較すると、Z コントラスト像の方が明らかに金のサブナノクラスターとアルミナを区別しやすい。

図 2 に、高分解能で撮影した Z コントラスト像を示す。画像中央のやや下側に注目すると、白い輝点が集まり、クラスターを形成していることが分かる。輝点の大きさから、輝点の一粒が金原子一つに対応していることが分かる。よって、サブナノクラスターを構成している金原子の様子が観察できていると言える。また、注目したクラスターの周辺には、クラスターを形成せず一粒だけで存在する輝点も見えるため、金の単原子も存在していることが分かる。図 3 に、無作為に選択した単原子 20 個分について、ラインプロファイルを重ねた図を示す。単原子のポテンシャルは微小な一点として近似できるため、単原子像は電子プローブの形を反映している。よって図 3 の半値幅から、電子プローブの直径はおよそ 0.07 nm であることが分かった。

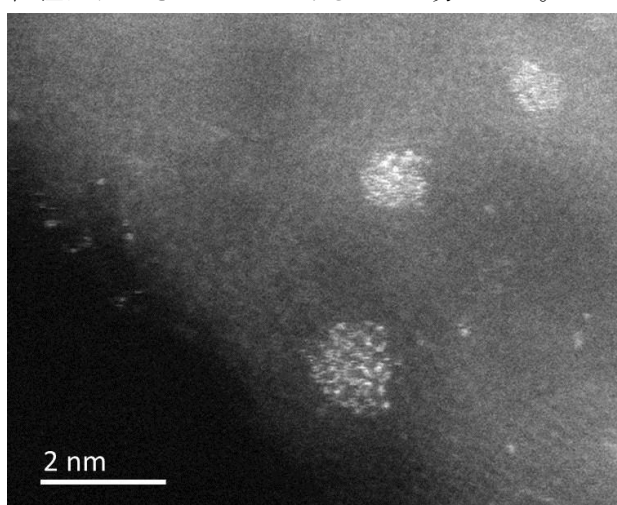


図 2. 高分解能で撮影した Z コントラスト像

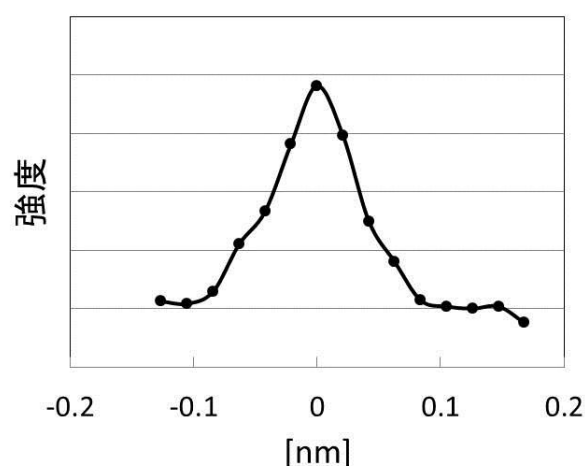


図 3. 単原子 20 個分のラインプロファイル

金の単原子が存在することも含めて、金のサブナノクラスターの形状にばらつきがあることは図 2 から明らかである。そこで、それぞれのサブナノクラスターを構成する金原子のおおよその数を見積もるために、サブナノクラスターの大きさを調べて分布を取った。まず、粒子の観察場所を変えながら、また、観察する粒子を変えながら、高分解能 Z コントラスト像の撮影を繰り返した。次に、撮影した多数の画像から高効率に金のサブナノクラスターの大きさの情報を抽出するために、数値計算ソフトウェア MATLAB を使用して、各画像の画像解析を行った。解析結果より、金のサブナノクラスターの大きさを得た。画像解析は以下の通り行った。

図 4 (a) に、高分解能で撮影した Z コントラスト像の画像データの一部を示す。また、図 4 (a) の画像の中央付近において、水平方向に取ったラインプロファイルを図 4 (b) として示す。ラインプロファイルを見ると、プロファイル全体にノイズが入っていることが分かる。そこでまずは、画像にたたみ込み演算のフィルター処理を施して、各ピクセルの値を近傍ピクセルの値と積分した画像を、ノイズが低減した平滑な画像として作成した。次に、たたみ込みフィルターをかけた後の画像から、クラスター部分の抽出を試みた。画像からコントラストの異なる部位を抽出する際には、微分演算のフィルター処理を施して、エッジ部を強調する手法が定石である。しかし、今回用いた画像は、座標に

よってアルミナ担体の厚みが異なっているため、アルミナのみが写っている場所にもコントラスト差があり、単純な微分フィルターではクラスターのみを抽出できなかった。そこで、たたみ込みフィルターをかけた後の画像に、モルフォロジー演算のオープン処理を行い、画像内のクラスター以外の要素をバックグラウンドとした像を作成し、減算してクラスターのみを抽出した。クラスターのみを抽出した画像は、バイナリイメージとして二値化し、その後画像内に残った細かいノイズを、モルフォロジー演算のオープン処理により除去した。最終的に出来上がった画像について、連結している要素が存在する領域と、同じ面積をもつ円の直径を算出して、数値データを得た。HAADF-STEM法で撮影したクラスターの輪郭は、クラスターの最外部に位置する原子核を電子プローブでなぞった形になっている。そのため、クラスターの粒径の評価から、電子プローブの形の影響を除く必要があり、得られた数値データから、電子プローブの直径×2の値を減算したものを、最終的に粒径とした。よって、ここでは、最外の原子核から最外の原子核までの距離を、粒径として評価している。

50枚の画像を解析し、合計でおよそ3500個の単原子およびクラスターの大きさを分析した結果のヒストグラムを図5に示す。観察を行った試料は、単原子の数が最も多く、金のサブナノクラスターについては粒径の小さいものほど数が多く、粒径が大きいのほど数が少ないことが明らかになった。

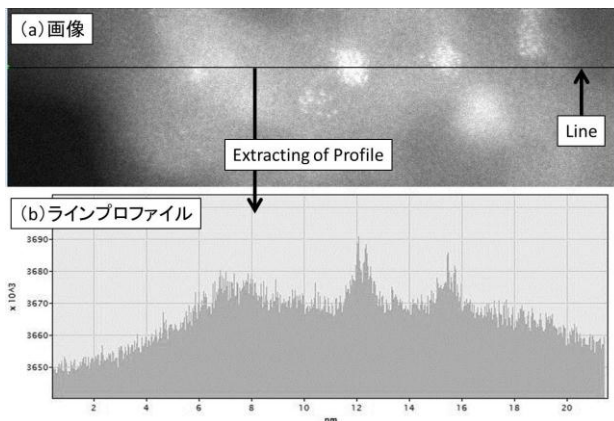


図4. 画像と画像のラインプロファイル

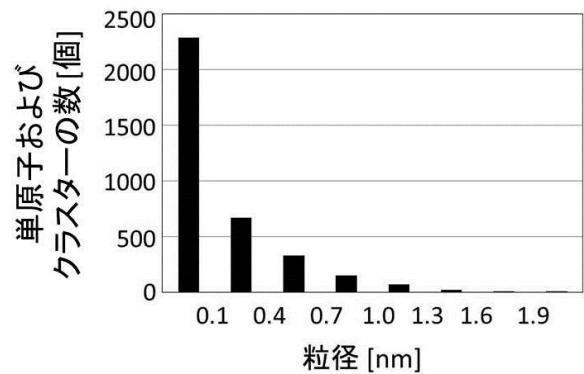


図5. 粒径分布のヒストグラム

4. 結言

HAADF-STEM法を用いた高分解能観察により、担体上に存在するサブナノクラスターが容易に区別できること、原子レベルでサブナノクラスターの微細構造を観察できることが分かった。また、撮影できた単原子像より、名古屋大学 エコトピア科学研究所 超高压電子顕微鏡施設で管理している照射・対物各球面収差補正レンズ付きの200kV透過電子顕微鏡では、0.07 nmの直径の電子プローブを形成できることが分かった。

数値計算ソフトを用いた像解析により、高分解能Zコントラスト像の画像データから金単原子および金のサブナノクラスターの大きさのデータを高効率に抽出できた。また、粒径分布も明らかにすることができた。

5. 関連の成果

本発表内容の観察手法により金のサブナノクラスターの観察を行った結果を用いて、以下の論文が

発表された。条件を変えて作製した金のサブナノクラスターの触媒について、反応活性、および、それぞれの金のサブナノクラスターの大きさの分布を調べている。そして、特定の大きさの金のサブナノクラスターが、2, 5-ヒドロキシメチルフルフラールの選択的水素化反応に大きく寄与することを明らかにすることができた。

Selective Hydrogenation of 2,5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Bishydroxymethylfurfural over Gold Sub-nano cluster

Ohyama Junya*, Esaki Akihiko*, Yamamoto Yuta**, Arai Shigeo**, Satsuma Atsushi*

* Graduate School of Engineering, Department of Molecular Design and Engineering

**Nagoya University, Ecotopia Institute

謝辞

本原稿を書くに当たり、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・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田中信夫教授・山崎順助教、電顕写真の撮影法についてご指南頂きました名古屋大学の荒井重勇博士に、この場を借りまして、感謝の意を申し上げます。

参考文献

H. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *Journal of Catalysis*, 115, 1989, 301-309

J. Huang, T. Takei, T. Akita, H. Ohashi, M. Haruta, *Applied Catalysis*, 95, 2010, 430-438

M. Comotti, C. Della Pina, R. Matarrese, M. Rossi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2004, 5812-5815

S. J. Pennycook, D. E. Jesson, *Ultramicroscopy*, 37, 1991, 14-38