

# 画像解析による粒径分布評価法のユーザビリティ向上

山本悠太

工学系技術支援室 分析・物質技術系

## 概要

触媒反応には、触媒の粒径が影響するケースが多いため、反応のメカニズムの解明や反応効率の上昇には、触媒の粒径に関する情報が非常に重要となる。過去に、担持触媒の粒径を定量的に評価するために、大域的な高分解能観察と画像解析を組み合わせた粒径分布の評価方法を提案した。画像処理による粒径データの算出は、手動測定と比較すれば処理にかかる時間も短くすむため、便利かつ有効である一方で、画像処理は、処理の過程で設定を要するパラメーターについて最適化を行う必要がある。よって、パラメーターの妥当さを試行錯誤しながら処理を実行するため、画像処理にはある程度の労力と時間がかかっていた。本研修では、数値計算ソフトの講習会に参加してその取り扱いを習熟し、画像解析による粒径評価の実施において、ユーザーにかかる労力が最小限な環境を構築し、処理に係る時間の飛躍的な短縮を図ることができた。

## 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。<sup>[1]-[3]</sup> 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。<sup>[4]-[6]</sup> 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。<sup>[7]-[9]</sup> 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、このようにして得られた粒径データの確かさ、および他の画像解析法に対する本画像解析法の優位性について報告を行っている。<sup>[10]-[13]</sup>

画像処理による粒径データの算出は、手動測定と比較して恣意的な抽出がなく、処理にかかる時間も短くすむため、便利かつ有効である。しかし一方で、画像処理は、処理の過程で様々なパラメーターを設定する必要があるため、最適化されていないパラメーターによる処理は、アーティファクトを生成してしまい、データの正確性を著しく損なう危険性がある。よって、パラメーターの妥当さを試行錯誤しながら処理を実行する必要があるため、画像処理にはある程度の労力と時間がかかっていた。本研修では、画像処理過程におけるそれらの手間について、低減を試みた。本手法の画像処理過程において、最も重要で、かつ最適値の探索に試行錯誤を要されるパラメーターは、モルフォロジー演算に

より背景処理された像をバイナリー像に変換する際のしきい値である。そのため、画像処理における二値化しきい値の最適値を探索しやすい環境、および二値化しきい値の設定以外は全て自動処理で進む環境の構築を行った。

## 2. MATLAB 講習の受講

画像処理環境の構築にあたり、画像処理に用いているソフトである MATLAB の取扱いに習熟する必要があったため、MATLAB を配布している MathWorks 社の東京本社ビルで行われる「MATLAB 基礎」という講義を受講した。講義は 3 日間、計 16 コマで構成されており、1 コマごとに講義と実技を織り交ぜた形式で行われた。講義より、環境の構築において不足していた技術や知識を得ることができた。

## 3. 環境の構築

画像処理の工程をスクリプト化し、処理過程における二値化しきい値の設定以外は全て自動で処理が進み、かつ二値化しきい値の最適値の探索の際にはしきい値を探索できる GUI が起動する環境を作成した。スクリプトが走ると、まずはワークスペースのフォルダ内の画像ファイルをリストアップし、それらについて、ループ処理で一枚ずつ順番に画像を処理するようにした。一枚ずつの画像の処理において、二値化処理については、まずは適当な初期値で二値化して、画像解析前の画像と画像解析後の画像、およびしきい値の調整ができる GUI がデスクトップ上にウィンドウ表示されるようにした。しきい値が不適な場合には、GUI 上の特定のボタンを押すことで、しきい値を上下変更することができ、その値で再度画像解析が自動で行われ、解析後の像が再表示されるようにした。しきい値が適している場合には、GUI 上の特定のボタンを押すことで、解析後の像に含まれる粒子について、粒径データをエクセルファイルに出力するようにした。本スクリプトを作成する以前では、画像処理などに係るコマンドを全て手打ちしており、二値化しきい値の最適値を探すために試行錯誤していたため、1 試料（画像 50 枚）あたり 3~4 時間の解析時間が必要であった。しかし、本スクリプトを使用することにより、1 試料あたり 10 分未満の解析時間になったため、処理にかかる手間は飛躍的に低減した。

## 4. まとめ

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手法について、画像処理の工程のスクリプト化および最適な二値化しきい値を探索するための GUI を作成することで、画像解析にかかるユーザーの負荷が和らぎ、処理にかかる時間の飛躍的な短縮を実現した。

## 5. 謝辞

このような研修の機会を与えて頂きまして、工学研究科・工学部技術部の皆様に感謝しております。特に、分析・物質系の皆様には厚くお礼申し上げます。また、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。

## 6. 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 O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. *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 O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>: 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] Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Akihiko Esaki, Junya Ohyama, Atsushi Satsuma, Nobuo Tanaka (2014) Particle size distribution of supported gold single atoms and sub-nano clusters analyzed by global high-resolution HAADF-STEM observation with morphological image-processing operation, *AMTC Letters*, Volume 4, 62-63
- [12] 山本悠太, 荒井重勇, 大山順也, 薩摩篤, 田中信夫, 大域的な高分解能 HAADF-STEM 観察と画像解析による担持触媒の粒径分布評価, 平成 26 年度北海道総合技術研究会, 08-03
- [13] Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Akihiko Esaki, Junya Ohyama, Atsushi Satsuma, Nobuo Tanaka (2014) Statistical distribution of single atoms and clusters of supported Au catalyst analyzed by global high-resolution HAADF-STEM observation with morphological image-processing operation, *Microscopy*, 209-218