

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

山本悠太

名古屋大学 全学技術センター 工学系技術支援室

1. 背景

粒径が小さい金は触媒活性を示すため、様々な反応に応用されている。^{[1], [2], [3]} 最近では、金サブナノクラスターが、その高い活性と粒径の相関について、盛んに研究されている。^{[4], [5], [6]} 触媒の反応活性は、金触媒に限らず、他の様々な金属触媒についても、粒径との相関がある。よって、担持触媒の粒径の測定は、触媒反応の研究において重要である。

担持触媒の粒径を測定する方法は、電子線を用いた電子顕微鏡法(EM)や、X線を用いた回折法(XRD)や吸収微細構造分光法(XAFS)などが存在する。X線を用いた方法では、試料全体の平均情報が得られるため、主成分の分析には適しているが、微量成分の検出は困難である。一方で、電子線を用いた方法では、粒子一つ一つの微細構造の観察が可能であるが、局所観察であるために、全体の傾向が掴みづらい。実際の反応系で用いられる担持触媒の形状は、通常不均一であるため、触媒粒子個々の微細構造の観察と粒径分布の測定が要求される。そのため、EMによる微細構造の観察を広域に行う必要があり、かつ、広い範囲の観察により得た大量のEM画像から担持触媒の粒径情報を効率的に抽出する方法、すなわち何らかの画像解析法が求められる。

透過電子顕微鏡法(TEM)により得られるTEM像のコントラストには、観察試料に電子線が入射した際に起こる回折や散乱によるコントラストが含まれるため、目視による粒子と担体の識別は可能であるが、何らかの画像解析法で粒子と担体を一括で識別して処理することは非常に困難である。しかし、TEMの電子線をプローブ状に絞り試料上をスキャンして、後方に透過あるいは散乱した電子の信号強度をプローブ座標に対してマッピングする走査透過電子顕微鏡法(STEM)における、高角度散乱暗視野 STEM(HAADF-STEM)では、原子番号と試料厚みに応じた信号強度の像(Zコントラスト像)が得られるため、信号強度の差分から触媒粒子と担体を識別することが可能である。^{[7], [8]} 更に近年では、電磁対物レンズの球面収差を補正できるレンズが開発され、HAADF-STEMによる観察は、原子レベルの高分解能観察にまで至っている。よって、球面収差補正レンズ搭載透過電子顕微鏡を用いたHAADF-STEMの大域的な観察と、画像解析による粒径分布解析を組み合わせることにより、原子レベルでの担持触媒の粒径分布の取得が可能であると考えられる。

平成24年度に愛媛で開催された機器分析研究会においては、球面収差補正レンズ搭載透過電子顕微鏡によるHAADF-STEMにより、金担持触媒の触媒粒子が原子レベルで観察可能であること、およびモルフォロジー演算を用いた画像解析方法により、粒径分布の取得が可能であることを報告した。今回の発表では、本手法により得られた粒径分布のデータの信頼性と、他の画像解析方法に対する本解析方法の優位性を報告する。

2. モルフォロジー演算処理

モルフォロジー演算処理とは、ユークリッド空間 E における N 次元の像 X について、構造要素 Y により膨張もしくは縮小させた像 Z を再構築する画像処理であり、^{[9],[10]} 膨張処理は下の(1)式、縮小処理は(2)式で表すことができる。

$$X \oplus Y = \{z \in E^N | z = x + y, x \in X, y \in Y, z \in Z\} = \bigcup_{y \in Y} (X + y) \quad (1)$$

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

また、同じ構造要素による膨張処理と縮小処理を組み合わせることで、特殊な効果を得ることができる。縮小処理を行ったのち膨張処理を行うオープニング処理では、 X 内の要素のうち、 Y よりも小さいオブジェクトは消去し、 Y よりも大きいオブジェクトは維持した像 Z を得ることができる。膨張処理を行ったのち縮小処理を行うクローズング処理では、オブジェクト間の隙間のうち、構造要素より小さい隙間が埋まりオブジェクト同士が結合した像 Z を得ることができる。

3. 謝辞

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。

4. 参考文献

- [1] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S (1989) Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *J. Catal.* 115: 301–309.
- [2] Tsukuda T, Tsunoyama H, Sakurai H (2011) Aerobic oxidations catalyzed by colloidal nanogold. *Chem. Asian J.* 6: 736–748.
- [3] Huang J, Takei T, Akita T, Ohashi H, Haruta M (2010) Gold clusters supported on alkaline treated TS-1 for highly efficient propene epoxidation with O_2 and H_2 . *Appl. Catal. B* 95: 430–438.
- [4] Liu Y, Tsunoyama H, Akita T, Xie S, 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.
- [5] Lu J, Aydin C, Browning N D, Gates B C (2012) Imaging isolated gold atom catalytic sites in zeolite NaY. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51: 5842–5846.
- [6] Song W, Hensen E J M (2013) Structure sensitivity in CO oxidation by a single Au atom supported on ceria. *J. Phys. Chem. C* 117: 7721–7726.
- [7] Pennycook S J, and Jesson D E (1991) High-resolution Z-contrast imaging of crystals. *Ultramicroscopy* 37, 14–38.
- [8] Menard L D, Xu F, Nuzzo R G, and Yang J C (2006) Preparation of TiO_2 -supported Au nanoparticle catalysts from a Au_{13} cluster precursor: Ligand removal using ozone exposure versus a rapid thermal treatment. *J. Catal.* 243, 64–73.
- [9] Haralick R M, Sternberg S R, Zhang X (1987) Image analysis using mathematical morphology. *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.* 9: 532–550.
- [10] Edward R D, Roberto A L (2003) Hands-on morphological image processing. *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, pp. 1–88: 101–178.