

材料評価のための
最先端電子顕微鏡による計測と
取得デジタルデータの解析方法の研究

山本 悠太

目次

緒言	p. 1
第 1 章 大域的な高分解能 HAADF-STEM 観察とモフォロジー画像演算処理の組み合わせによる担持金触媒の単原子とクラスターの定量的粒径分布の取得	p. 15
1-1 序論	p. 15
1-2 実験方法	p. 16
1-3 結果と考察	p. 19
1-4 結論	p. 31
第 2 章 標的の異なる画像フィルターで別個に処理したデータに和集合演算を用いる画像解析法の考案と、全固体リチウムイオン電池の電極中のボイド解析への応用	p. 32
2-1 序論	p. 32
2-2 実験方法	p. 33
2-3 結果と考察	p. 36
2-4 結論	p. 44
第 3 章 畳み込みニューラルネットワークの応用による微粒子触媒の双晶の有無の識別	p. 45
3-1 背景	p. 45
3-2 実験方法	p. 46
3-3 実験結果	p. 58
3-4 考察	p. 63
3-4-1 歴史的背景を踏まえた正答率 85%の考察	p. 63
3-4-2 ネットワークは、どこでデータを識別しているのか	p. 65

3-5 結論	p. 66
第4章 エアロゾルデポジションにより成膜した全固体リチウムイオン電池の 複合電極の界面構造の STEM-EELS 解析	p. 67
4-1 序論	p. 67
4-2 実験方法	p. 68
4-3 結果と考察	p. 69
4-3-1 LATP 原料粉体の表面構造	p. 69
4-3-2 焼成していない複合電極の界面構造	p. 73
4-3-3 焼成した複合電極の界面構造	p. 80
4-4 まとめ	p. 85
第5章 総括	p. 86
参考文献	p. 88
補遺	p. 97
謝辞	p. 98
業績	p. 101

緒言

電子顕微鏡装置

電子顕微鏡は、加速させた電子を電磁場によって制御し、透過電子や散乱電子、観察試料との相互作用によって発生する二次電子や電磁波などを付属の検出器により捉えて可視化する装置である。世界で初めて像を得ることに成功した電子顕微鏡は、1931年に Erunst Ruska によって開発された透過電子顕微鏡(TEM: Transmission electron microscope)である[1]。TEM は、光源に電子を使い、透過電子や前方散乱電子を、電磁界の作用を利用した電磁レンズによって、像や回折図形として投影する装置である。図1に、TEMの概略図を示す。TEMは主に、電子銃、加速管と高電圧発生装置、電磁レンズ、真空ポンプと排気管、試料台、記録機構から構成されており、それらの制御基板や電源などが、ケーブルで接続される。

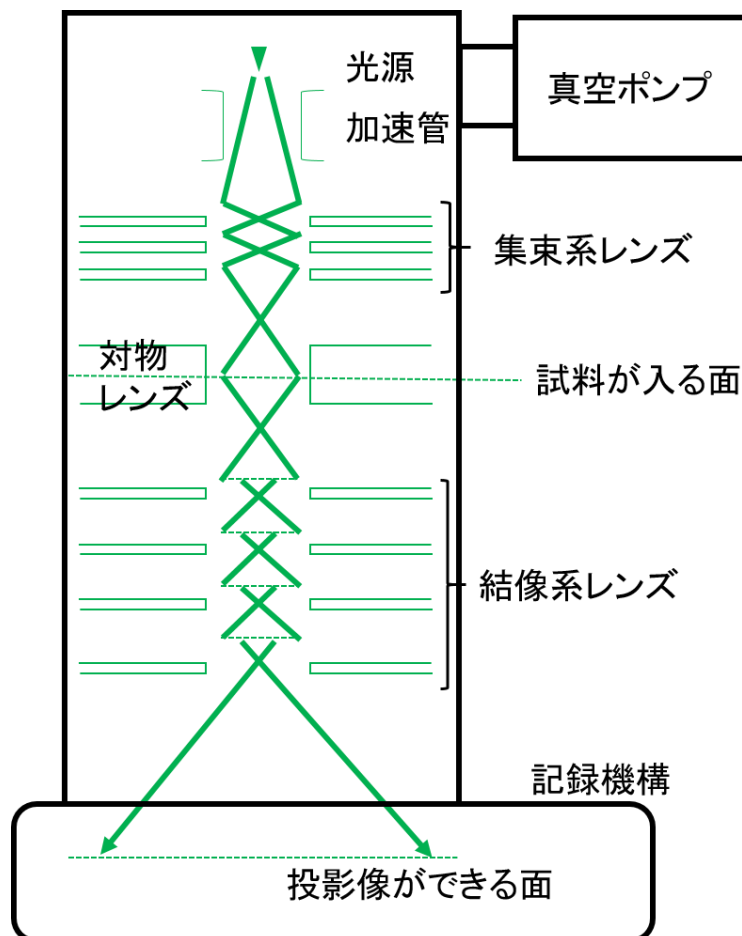


図1 TEMの概略図。

電子銃は、例えば本論文で用いた TEM であれば、加熱陰極電界放出型電子銃 (T-FEG: Thermal field-emission electron gun) と呼ばれる形式のものであり、図 2 に、最も基本的な構造である Butler 型陽極を備えた T-FEG の模式図を示す。陰極には、チップと呼ばれる先端を細く尖らせた結晶を用い、熱電子放出が起きるよりも低い 1600~1800K で加熱する。第 1 陽極は、数 kV の正の電荷を印可することで、ショットキー効果によりチップ先端から電子が放出される。第 2 陽極は、第 2 陽極孔を通過した電子が高い輝度で点光源として結ぶように、第 1 陽極孔を通過した電子を加速もしくは減速させる。

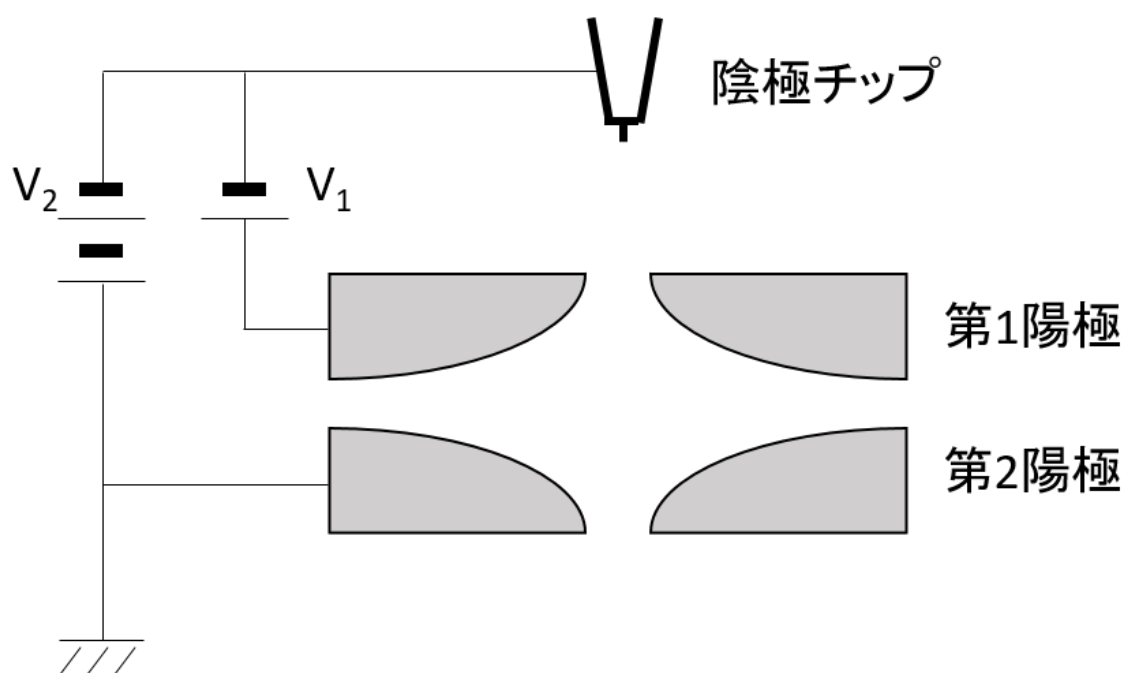


図 2 T-FEG の模式図。

加速管は、電子銃から放出された電子にエネルギーを与えて、所定の電圧まで加速する。本論文執筆時の 2020 年現在では、メーカーからよく市販されている TEM は 100~300kV ほどの加速電圧のものが多く、例えば本論文で用いた TEM であれば、200kV の加速電圧である。加速させるための電圧は、送電線で引き込むことができないほど高い電圧であるため、TEM に付置された高電圧発生装置で作られる。高電圧発生装置の内部には、コッククロフト・ウォルトン型高電圧回路 (CWC: Cockcroft-walton's high voltage circuit) が組み込まれている。その模式図を、図 3 として示す。CWC は、コンデンサー C_1 、 C_2 、 C_3 …とダイオード D_1 、 D_2 、 D_3 …を交互に接続させた回路であり、1 段ごとに入力電圧 V の 2 倍の直流電圧が得られる。

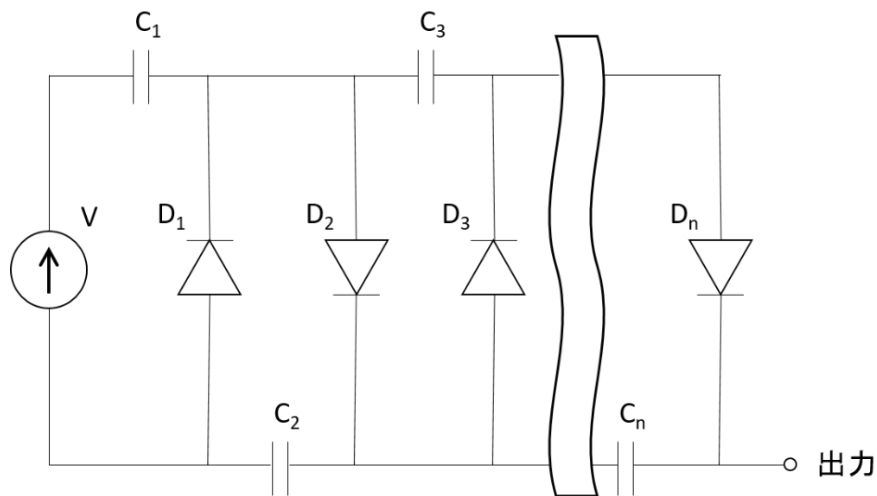


図 3 CWC の模式図。

加速された電子は、光学系におけるガラスレンズでの光の屈折のように、電磁界のレンズ作用によって軌道を制御される。電磁レンズは、配置と役割により、大きく 3 系統(試料に入射させる電子の量や入射角度を制御する照射系と呼ばれる集束レンズ群、結像をする対物系、像の拡大や縮小、回転を制御する結像系のレンズ群)に分けられる。電磁レンズは、軸対称に巻かれたコイルと、鏡筒内部で発生する X 線が人体に悪影響を与えないように遮蔽する外側の鉛板金で出来ており、コイルへ電流を流し、発生した磁場により電子線を曲げ、光学系における光に対する凸レンズと同じ作用を電子線にもたらす。電磁レンズは、コイルに流す電流を制御することにより、レンズ作用の強弱を制御できる。球面レンズには、入射した波が光軸からの距離によって焦点位置が異なってしまうことにより生じるボケである球面収差があるため、レンズを通して結像した像は球面収差の影響で像質が悪くなる。光学系では、凸レンズと凹レンズを交互に配置することで、この球面収差を減らす工夫がある。一方で電子顕微鏡では、軸対称な電磁レンズでは凸レンズしか設計できないため、軸対称電磁レンズで構成された TEM で得る像や回折図形は、球面収差の影響を受ける。

電子の通り道となる鏡筒内部に気体分子が存在すると電子は散乱されてしまうため、また電子銃フィラメントの寿命を長く保たせるため、さらには加速管の放電防止のために、TEM の鏡筒内部は排気管によって繋がれ、真空ポンプによって高真空に保たれる。内部の高真空は、排気管などの金属と金属の継ぎ目では、メタルガスケットを挟み、フランジによって締め上げることで実現させる。レンズとレンズが接する面などでは、装置を組み上げる手前の工程で、実際の組み上げで接する面同士を、水で溶いた砥粒を軽く塗り、擦り合わせることで極力隙間を無くし、O リングを挟んだ上で外側の板金同士をボルトなどで締め上げるこ

とで、実現させる。真空ポンプは、2020 年現在では様々なタイプのものが電子顕微鏡に実装されているが、例えば本論文で用いた TEM であれば、鏡筒内部や電子銃部付近を高真空に保つためのスパッタイオンポンプ (SIP: Sputter ion pump) と、SIP では真空引きできない低真空側をサポートするベルト駆動型油回転ポンプ (RP: Rotary pump) および油拡散ポンプ (DP: Oil diffusion pump) で構成されている。

試料台は、本論文で用いた TEM では、一般的にサイドエントリーホルダーと呼ばれる、鏡筒の横から対物レンズあたりの高さに挿入するタイプのものが採用されている。サイドエントリーホルダーは、主に数十 cm の長さの筒とグリップから成っており、筒は、先端付近には TEM 試料を取り付ける箇所があり、先端とグリップの間に、本論文で用いたメーカーのものでは O リングが 2 つ付いている。グリップ部分や筒の内側に様々な機構を組み込むことで、TEM 観察時の試料の環境制御や、試料への干渉も可能である。図 4 に、本論文で用いた標準的なサイドエントリーホルダー (4a) と、液体窒素による冷却機構を備えたサイドエントリーホルダー (4b) を示す。

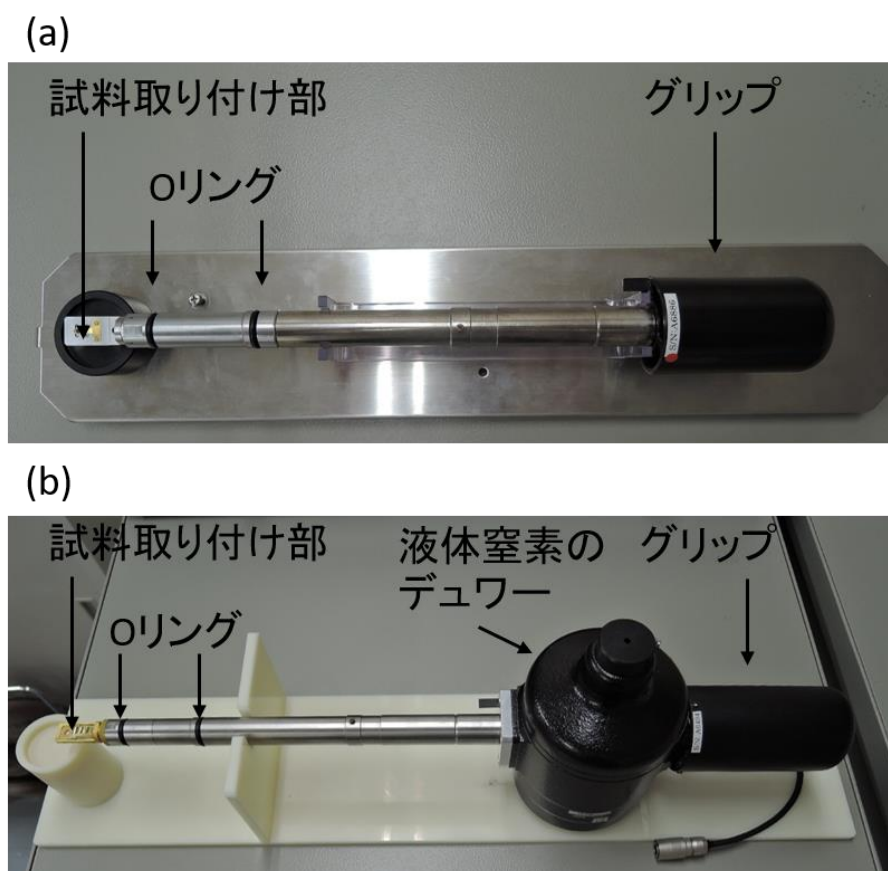


図 4 本論文で用いたサイドエントリーホルダー。(a)標準品。(b)液体窒素による試料の冷却機構を備えたサイドエントリーホルダー。

サイドエントリーホルダーが TEM 鏡筒に刺さる通り道は、ホルダーが抜けている際にはゲートバルブと呼ばれる仕切弁が閉じて真空封じされている。ホルダーの通り道はホルダーの O リングと接する内径に設計されているため、ホルダーをセットすれば、ゲートバルブと O リング間の真空引きが可能になる。ゲートバルブ-O リング間を RP で真空引きし、ある程度真空度が良くなった状態からホルダーを軸回転させると、ゲートバルブが開き、ホルダーを電頭の鏡筒内部まで挿入することが可能となる。ゲートバルブが開いている状態では、ホルダーの通り道の内筒と 2 個の O リングの接する面が、装置内部の高真空と装置外部の大気圧を遮断する働きをする。

投影された像や回折図形は、装置オペレーターは、観察窓越しに、蛍光塗料が塗布された蛍光板へ電子が当たることによる発光から視認できる。しかし原著論文や研究発表などの形で成果を発信するためには、何かしらの記録機構によりデータとして記録して取り出す必要がある。これら投影像や回折図形は、電子顕微鏡開発の黎明期においては、写真フィルムを電子で露光し、現像してデータとされていた。2020 年現在では、写真フィルムで捉えた情報は、スキャナなどを使って取り込み、その後デジタルデータとして取り扱われることがほとんどである。また、投影像や回折図形は CCD(Charged-coupled device) や CMOS(Complementary metal-oxide-semiconductor)などのイメージセンサを使って、フィルムを使わずに直接デジタルデータとして取り込む方法も普及している。本論文でも、TEM のデータの記録には CDD イメージセンサを用いている。CCD イメージセンサの概略を表す模式図を、図 5 に示す。

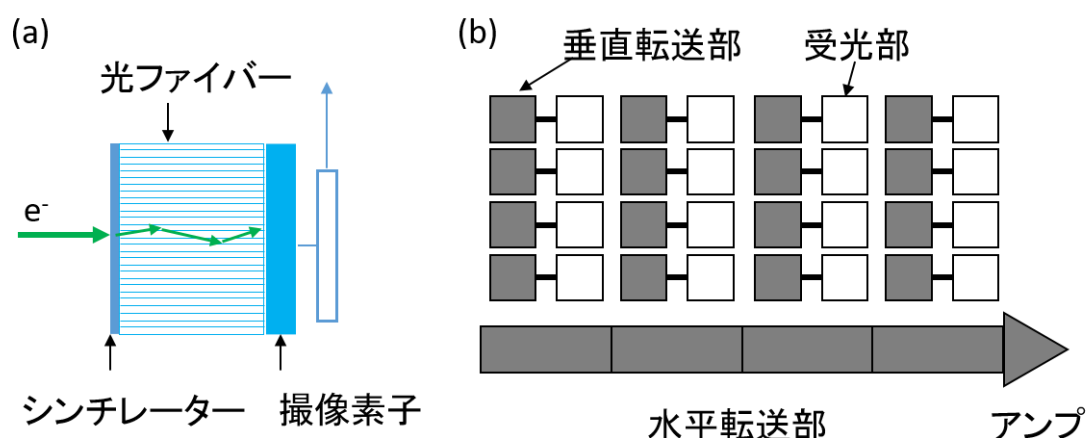


図 5 CCD イメージセンサの模式図。(a)感光部。(b)撮像素子近傍。

TEM 用 CCD は、電子が当たると発光するシンチレーターと呼ばれる箇所で、電子を光に変換する。発生した光は、光ファイバー(5a)や光学レンズなどにより、撮像素子へ伝達される。撮像素子は 2 次元的に配列しており、その数が、その

CCD で撮影できる最大画素数となる。撮像素子が捉えた信号は、例えば図 5(b) に示したインターライン転送方式と呼ばれる方法では、各受光部に隣接した垂直転送部へ電荷転送され、順番に、1 次元に配列された水平転送部へ電荷転送され、順次アンプに転送される。これにより、画素ごとにコントラスト強度を持つデジタル画像が得られる。

TEM の開発成功を皮切りに、様々な結像方法(もしくは検出器)あるいは光源を用いた電子顕微鏡、および、電磁場のレンズを用いたその他さまざまな顕微鏡装置が開発されている。走査電子顕微鏡(SEM: Scanning electron microscope)は、光源に電子を使い、30kV 以下の電圧で加速し、電場の作用を使用した静電レンズや電磁レンズにより電子線が試料面上で細いプローブ状になるように集束させ、それを偏向スキャンコイルにより走査して、二次電子などの後方散乱電子をマッピングする装置である[2]。図 6 に、SEM の概略図を示す。発生した二次電子や反射電子は、シンチレータと光電子増倍管を組み合わせた検出器によりプローブ位置毎の信号強度として捉えられ、試料上のプローブ走査と観察用ブラウン管(CRT: Cathode-ray tube)上の走査信号を同期させることで、CRT モニタに SEM 像として映し出される。SEM 像は、アナログ撮影が主流の頃には、写真フィルムやインスタントフィルムなどに露光され、記録されていた。近年では、スキャナなどでデジタル化するが、もしくはコンピューターが直接信号を受け取りモニタ上に表示し、デジタルデータとして記録されることが多い。

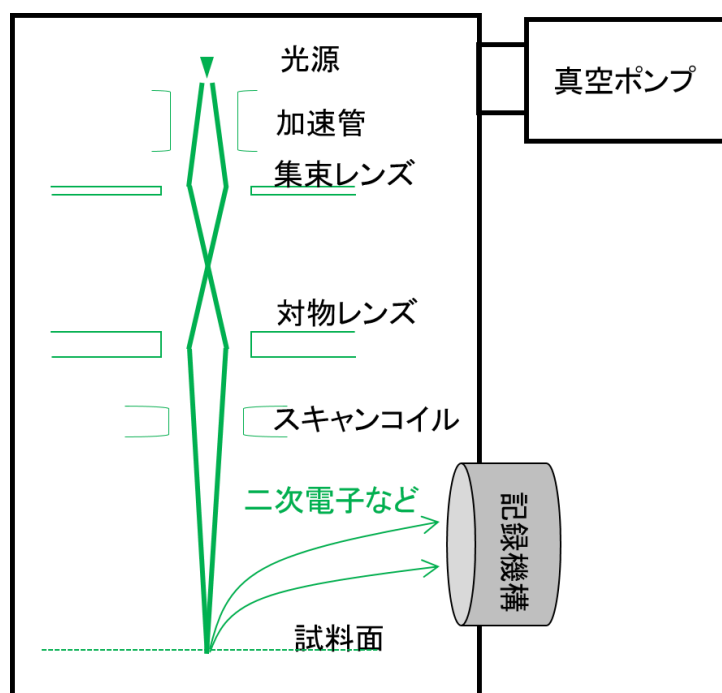


図 6 SEM の概略図。

走査透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning transmission electron microscope) は、TEM のシステムを使い、集束系レンズと対物レンズの間に、ビームを細いプローブ上に絞るためのミニレンズとプローブをスキャンするためのスキャンコイルを配置し、SEM と同じように電子プローブで試料面上を走査し、透過電子や前方散乱電子をマッピングする装置である [3]。図 7 に、その概略図を示す。

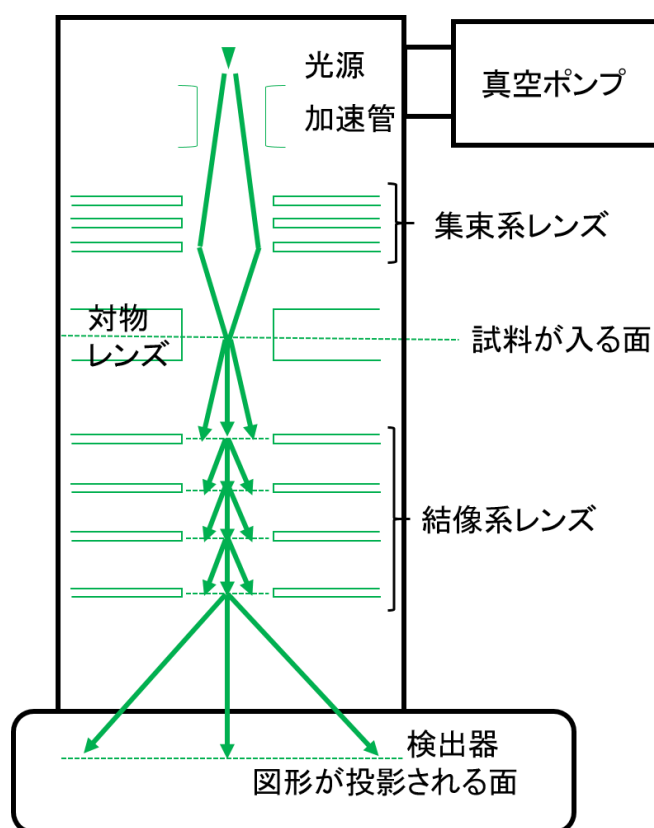


図 7 STEM の概略図。

細く絞られた電子プローブが試料に入射すると、試料の後方には、回折図形が表れる。その回折図形を、結像系のレンズで拡大/縮小/回転補正して、検出器の面に投影する。検出器に回折図形のどの電子を捉えさせるかにより、得られる STEM 像のコントラストの意味が変わる。例えば図形の中心の透過波に近い箇所を取り込めれば明視野(BF: Bright-Field)-STEM 像や環状明視野(ABF: Annular bright-field)-STEM 像を、透過波から遠い電子を取り込めれば高角度環状暗視野(HAADF: High-angle annular dark-field)-STEM 像や中角度環状暗視野(MAADF: Midle-angle annular dark-field)-STEM 像、低角度環状暗視野(LAADF: Low-angle annular dark-field)-STEM 像を得ることが可能である。本論文において第 1 章、第 3 章、第 4 章で得ているすべての STEM 像は、HAADF-STEM 像であり、各画素のコントラスト強度が試料の厚みと原子番号の 2 乗の乗数で近似できる像 (Z コ

ントラスト像)を取得可能な電子顕微鏡法である[4]。

$$I_{\text{intensity}} \propto Z^2 \times \rho \quad (1)$$

ここでは、 $I_{\text{intensity}}$ は像のコントラスト強度、 Z は原子番号、 ρ は密度である。SEMと同様に、プローブの位置ごとに検出器が捉えた電子の数は、像のコントラスト強度としてコンピューターが直接信号を受け取りモニタ上に表示し、デジタルデータとして記録されることが多く、本論文でも全ての HAADF-STEM 像はコンピューターがデジタルデータとして取り込んでいる。

集束イオンビーム装置 (FIB: Focused ion beam system) は、液体ガリウム金属をイオン源として使い、電磁場のレンズによりイオンビームを集束させて走査し、発生する二次電子のマッピングとイオンビームによる加工や接続が可能な、顕微鏡装置である[5]。その概略図を図 8 として示す。

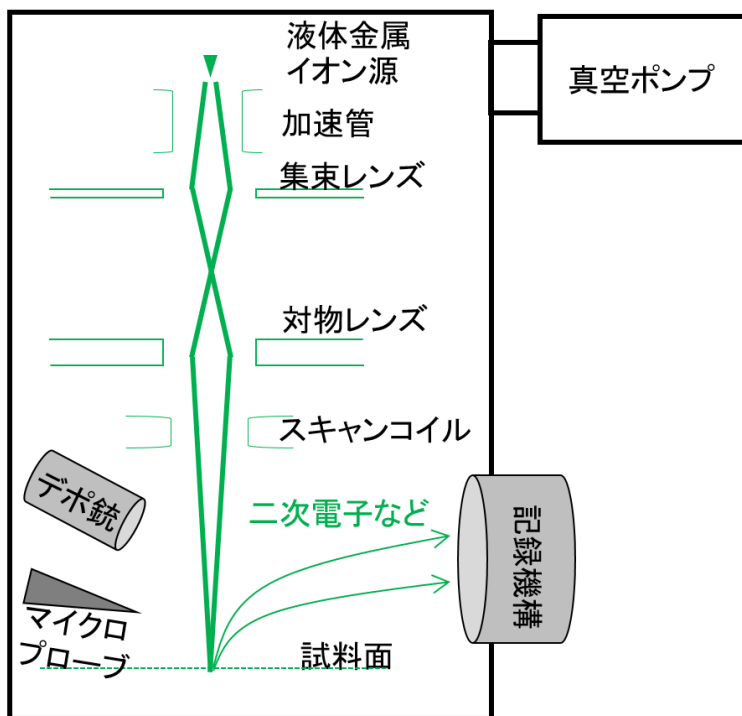


図 8 FIB の概略図。

機構としては、SEM に非常に近いが、異なる点としては、電子銃部は液体金属イオン源 (LMIS: Liquid metal ion source) であり、鏡筒内部にはデポ銃とマイクとプローブが存在する。デポ銃は、常温で固体、50～60℃付近では気体であり、電子線の照射により固体として蒸着するような、フェナントレンやヘキサカルボニルタンゲステンなどを試料へ吹き付けるために使われる。それらガスは、イオンビームが当たると固体となって試料表面に蒸着する。蒸着物は、試料から TEM 観察用試料を切片として切り出す際に、表面をイオンビームの照

射によるダメージから防ぐ保護膜として使われたり、マイクロプローブと切片の固定、切り出した切片の TEM 用グリッドへの固定などに使われたりする。マイクロプローブは、微動機構を備えており、試料から切り出した切片を回収するために用いる。

電子エネルギー損失分光法 (EELS: Electron energy loss spectroscopy) は、透過した電子や、試料との相互作用によりエネルギー損失した電子を、損失エネルギーに沿って投影する分析電子顕微鏡法の一つである [6]。その概略図を図 9 に示す。

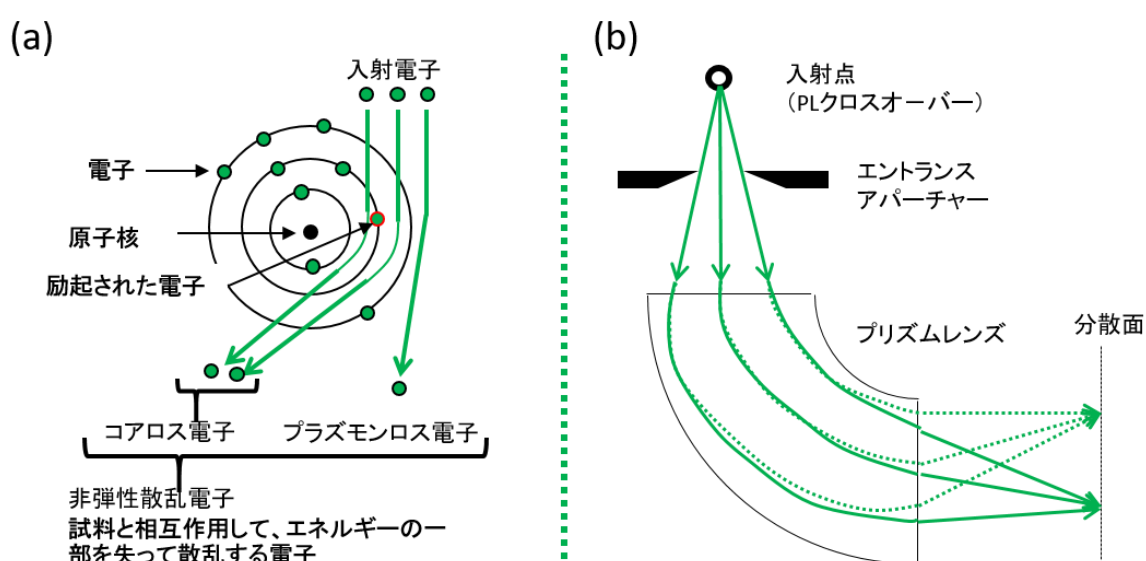


図 9 (a) 試料面における非弾性散乱の様子。(b) スペクトロメータと電子軌道の模式図。

プリズムレンズと呼ばれる分光型の磁場のレンズによって、透過電子やエネルギー損失をした非弾性散乱電子は、持っているエネルギーごとに分光されて分散面に投影される。プラズモン損失は、価電子や伝導電子と入射電子の相互作用で解釈できる。コア損失エネルギーは、それぞれの原子の結合状態により特有であるため、特定の原子の有無や化学結合状態が分かる。また、STEM と EELS を組み合わせることで、STEM プローブが試料に当たった空間座標ごとに EEL スペクトルを格納したデータキューブを取得できる。STEM-EELS は、各元素やその化学状態の空間分布を得ることができるため、ナノスケールでの材料の構造評価に数多く応用されている。投影されるスペクトルは、画像などと同じように CCD や CMOS などのイメージセンサを用いて、デジタルデータとして取り込む方法が、現在では主流である。本論文においても、取得した EELS は全て、CCD イメージセンサで記録している。

最先端電子顕微鏡・球面収差補正電子顕微鏡

球面収差補正電子顕微鏡は、対物レンズの近軸の球面収差を劇的に低減させるレンズを搭載した電子顕微鏡である[7]。2020年時点で実用化されている球面収差補正技術はいくつか存在するが、本論文で用いた装置に搭載されている球面収差補正レンズは、文献[7]に示されている Haider らによって開発された2段の6極子レンズとトランスファー・タブレットによって構成されるものである。その概略図を図10に示す。

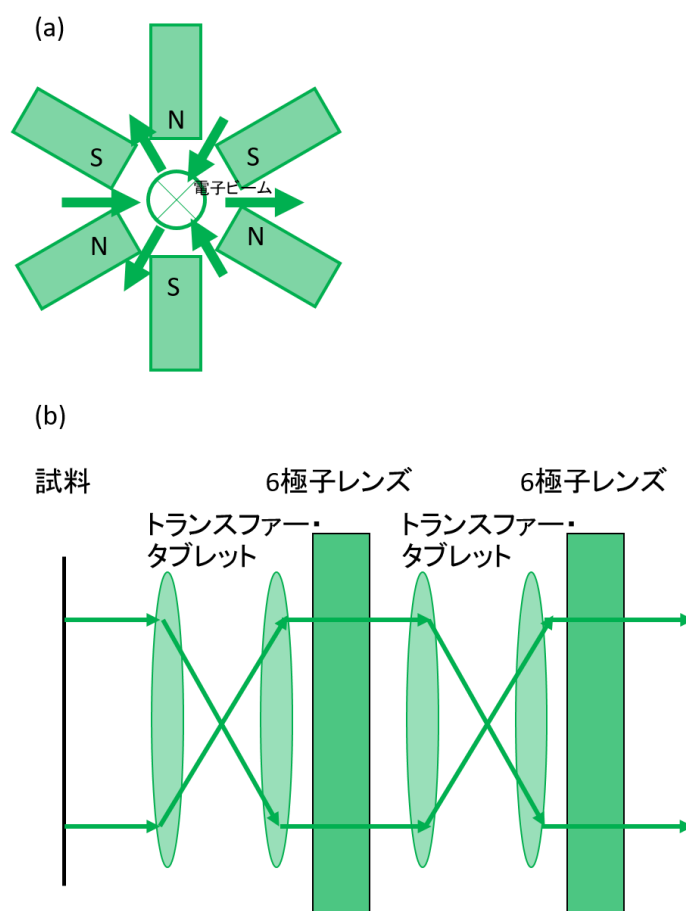


図10 6極子球面収差補正レンズの概略図。

電子線の光軸に対して水平方向に等角度に配置された6つの偏向レンズ(10a)は、向かい合うレンズに異なる極性を与えることで、光軸から見たある点を通る電子と、光軸から同じ間隔で180°回転位置を通る電子とで、同一方向へ偏向させる。しかし、電子が偏向レンズから遠ざかるほど偏向作用は弱くなり、近づくほど作用が強くなるため、光軸へ向かう方向へ偏向された電子は光軸に近づくほど偏向作用を受けなくなっている一方で、光軸から遠ざかる方向に変更され

た電子は、偏向レンズへ近づくほどより偏向作用の影響を受ける。この効果により、光軸近傍においては電子線に対して負の球面収差を与えることができるが、1 段の 6 極子レンズだけではビームを三角形状に歪ませる効果も大きく入ってしまうため、2 段目の 6 極子レンズによりその歪みを打ち消している(10b)。このレンズの用いることで、磁場の対物レンズの正の球面収差を減らすことができ、装置の対物レンズの球面収差係数を劇的に下げることに成功している。

最先端電子顕微鏡・FIB/SEM

FIB/SEM 装置は、1 つの鏡筒内に FIB と SEM の銃と照射系レンズ群が取り付けられた装置であり、鏡筒内のある点でそれらの光軸が交差するよう設計された装置である。そのため、ビームの交差点に試料を配置して、FIB での試料断面のスライス加工と SEM での観察を交互に繰り返すことで、試料の構造の 3 次元的情報を得ることが可能である。元は、FIB を使った TEM 観察用薄片試料加工において、加工の補佐のために FIB とは異なる角度から像を得るために設計された装置であるが、近年では、先に述べた 3 次元的情報取得の有効性に光が当たっている。そのため、本論文で用いた FIB/SEM 装置であれば、元素分析のための検出器や、結晶方位解析のための検出器も備えており、それらの情報も 3 次元的に得ることが可能であるため、計測のための最先端電子顕微鏡装置として現在注目を集めている。

本研究の目的

電子顕微鏡は、電磁レンズの励磁条件や用いる検出器・記録機構の組み合わせにより、様々な特徴の像や回折図形、スペクトルなどの情報をデジタルデータとして得ることが可能であるため、目的に応じて装置や計測方法を選定する。しかしながら、特に実材料を対象とした計測の場合、そうして狙いを定めて計測・記録した情報であっても、観察試料中における複数の要素の不均一な分布や空間的な重なりが原因で、解析対象の要素だけではなく、他の要素が重畳したデータとなってしまう。従来はしばしば混然としたデータから狙いの要素の情報のみを取り出す作業を手作業によって実施していたが、対象のデータサイズが大きくなるほど、処理にかかる労力は爆発的に増大する。そのため、大量のデータを対象とする場合には、手作業よりもコンピューターによる高速でのデジタルデータ処理に価値・有効性が高まる。また、別の解析者が同様の手順を踏んだ際に再現がしやすく、解析者依存性がないことも、デジタル演算処理の強みである。しかしながら、目的に対して不適切なデジタル演算処理は、狙いの要素の情報の

欠損や、不要な情報の混入を招く。そのため、解析対象がどのような意味を持つ情報であるか、および最終的に得たい情報は何かを理解して、目的に沿った適切な処理を選定する必要がある。

そこで本研究では、最先端電子顕微鏡で計測したデジタルデータに、適切なデジタル演算処理を施して、材料評価の目的に応じた情報の取捨・分類する方法の実践を試みており、以下の 4 章から成っている。

第 1 章では、数 nm 以下の大きさの担持金微粒子触媒について、球面収差補正電子顕微鏡を用いた大域的な HAADF-STEM 観察により電顕データを取得し、モフォロジー演算処理を用いて、定量的な粒径分布の取得を試みている。

担持した金微粒子触媒は、その粒径が触媒活性に影響を与えることが知られており、粒径分布の評価が求められる。そのため、サブナノクラスターや単原子を含む触媒の評価では、原子分解能での微粒子観察と、画像データから粒径情報を取り出す解析方法が必要である。

そこで、観察方法として、原子分解能で担体と金微粒子触媒の識別が可能な Z コントラスト像を取得できる、収差補正電子顕微鏡を用いた HAADF-STEM 観察に注目した。また、原子分解能 Z コントラスト像における金微粒子が一定の大きさの粒の集合もしくは一定の周期の格子縞を示すことに着目して、画像データの解析方法として形状選択的な画像解析法であるモフォロジー演算処理 [8] に注目した。大域的な HAADF-STEM 観察とモフォロジー演算画像処理により、サブナノクラスターや単原子を含む担持金微粒子触媒の粒径分布の取得を試みた。

第 2 章では、電極材と固体電解質を複合した全固体リチウムイオン電池 (ASS-LIB) の電極について、FIB/SEM 装置を用いた FIB による面出し加工と SEM 観察による撮像の交互運転により電顕データを取得し、和集合演算を用いた画像解析法により、内部のボイドの抽出を試みている。

ASS-LIB の電極材/固体電解質複合電極は、固体内部や固体接触界面をリチウムイオンが伝導するため、複合電極内部のボイドは、伝導パスの欠損となってしまう。そのため、3 次元構造解析と、3 次元構造データからボイドを取り出す解析方法が必要である。

電顕データから規則的な特徴の目標物を抽出するには、その規則に対応した画像解析法を適用すれば良い。しかし実材料の電顕データは、概してターゲットの特徴は不規則であり、かつ対象外の情報と混在することが多い。そこで、階層的にターゲットを取り出した後、最終的に 1 つのデータに統合する、和集合演算を用いた画像解析法を考案し、その適用によって、FIB/SEM による電顕デー

タから様々な大きさや形状をしている複合電極内部の全てのボイドの抽出を試みた。

第 3 章では、担持金微粒子触媒について、球面収差補正電子顕微鏡を用いた HAADF-STEM 観察により電顕データを取得し、深層学習の一種である畳み込みニューラルネットワーク (CNN: Convolutional neural network) を用いて、結晶構造中の双晶の有無の識別を試みている。

担持金微粒子触媒は、その結晶構造中の双晶構造が触媒活性に影響を与えることが知られており、双晶構造の有無の評価が求められる。そのため、原子分解能での微粒子観察を基に、画像データから双晶の有無を迅速に識別する解析方法が必要である。そこで、担持金微粒子の原子分解能 Z コントラスト像を対象に、近年非常に注目を集めている人工知能による画像認識技術である CNN[9] を用いて、結晶構造中の双晶の有無での分類を試みた。

第 4 章では、エアロゾルデポジション (AD) により成膜した ASS-LIB の複合電極について、球面収差補正電子顕微鏡を用いた STEM-EELS 分析により得られたデータを、従来の解析法および非負行列因子分解法 (NMF: Non-negative matrix factorization) を用いて、界面のナノ構造の解析を試みている。

AD[10]は、常温付近で異種材料の接合が可能な成膜手段であり、焼結処理を嫌う全固体リチウムイオン電池の複合電極への応用が注目されている。しかし、イオン伝導において重要な要因となる固体接触界面の構造をナノスケールで解析した報告はこれまでにない。そこで、EEL スペクトルに材料の局所的な 3 次元構造と化学状態が反映されることに注目し、STEM-EELS データキューブを得て、NMF 解析により、構成する化合物ごとにナノスケールの空間分布での分類を試みた。

STEM-EELS データキューブは、観測された各スペクトルを行列中の各行に格納することにより、データ行列と呼ばれる 2 次元配列に変換できる。関心領域の重要な化学成分が少数に限られている場合、データ行列は、これらの化学成分のスペクトルと相対空間強度分布の一次結合によって記述できる。データ行列 X_{ij} の i 番目の空間座標と j 番目のスペクトルは、式(1)に示されるように線形結合モデルである。

$$\widehat{X}_{ij} = \sum_{k=1}^m c_{ik} S_{jk} \quad (2)$$

ここで、 m は化学成分の数で、 c_{ik} は k 番目の化学成分の i 番目の空間分布、 S_{jk} は、 k 番目の化学成分の j 番目のスペクトル強度を表す。そのためモデルは、

以下のように行列表記が可能である。

$$\hat{X} = CS^T \quad (3)$$

これは、 X は既知であり、 C と S は不明で、行列因子分解と呼ばれる近似モデルである。 C と S は、 X と \hat{X} の復元誤差を最小化することで、推定することが出来る。ハイパースペクトラルイメージング (HIS: Hyper Spectral Imaging) データは、観測された空間位置における化学成分のスペクトルと空間強度の両方に対して非負値であるため、データ行列が非負値の仮定の行列分解モデルである NMF を使うことが可能であり、物理的に意味のある分離をするために、非常に強力である。名古屋大学武藤グループは、以下に示す NMF に内在する問題を解決した新たなスキームを開発し、結果の正確性とロバスト性を著しく向上させることを見出した[11]ため、本章ではその方法を NMF 解析に応用した。

式(2)の C と S 両方の最適化は、 C もしくは S のみしか最適化されていない局所最適解が存在する可能性がある非凸最適化問題であり、必ずしも大域的最適化を保証できない。そのため、元の交互最小二乗法(ALS: Alternating Least Squares)のアルゴリズムに、コスト関数に L2 正則化のリッジ回帰を加えて、改良 ALS(MALS: modified ALS)アルゴリズムとした。MALS は、そのままでは行列 C や S が大きい場合には計算時間が非常に長くなってしまうため、 C または S の列ベクトルの小さなブロックを更新して計算する階層的 ALS(HALS: hierarchical ALS)アルゴリズムとしている。

ALS や HALS は、 C と S 両方のスパース行列を生成するが、STEM-EELS データキューブにおいては、ほとんどのエネルギー損失チャンネルでゼロの強度は無いいため、分解されたスペクトルがスパースになるように不自然に偏った分解をしてしまう。そこで、 C に空間的な直交制約を課す拡張 NMF モデルを考案して、さらに、空間分解能や成分の局在化などの状況に応じてわずかに空間直交制約を緩和する重み変数を導入したソフト直交制約を課すアルゴリズムとしている。

STEM-EELS 解析では、コア損失スペクトルの微細構造が重視されることが多いため、NMF を適用する前にバックグラウンドを引いてプリエッジを処理することが一般的であるが、EELS のプリエッジのバックグラウンドはコア損失の強度よりも強いことが多いため、バックグラウンドの引き方とそれに伴うスペクトル形状の微妙な変化によって NMF の解に偏りが生じる場合がある。そのため、プリエッジバックグラウンドを含んだ STEM-EELS データキューブを解析するために、数学的には等価となる C と S の役割を入れ替えた数式を使い、バックグラウンドはべき乗則で表されるような単調減少であると制限して、NMF の解の S のエッジ近傍のスペクトルに不自然な増幅が現れないアルゴリズムを実現している。

第 1 章 大域的高分解能 HAADF-STEM 観察と

モフォロジー画像演算処理の組み合わせによる

担持金触媒の単原子とクラスターの定量的粒径分布の取得

概要

担持金属触媒の研究のための、電子顕微鏡を用いた原子レベルの観察と画像解析を組み合わせた定量的な粒径解析方法を開発した。本章では、サブナノクラスターや単原子を含む担持金微粒子触媒を、球面収差補正電子顕微鏡を用いた高分解能 HAADF-STEM 法で大域的に観察した。金クラスターや金単原子の構造情報を過不足なく抽出するために、モフォロジー画像演算処理を適用した。結果として得られた粒径分布は、X 線吸収微細構造の解析から得られた平均情報から計算した最頻構造の結果と良い一致を示した。また、この手法により得られた、金サブナノクラスターや金単原子の定量的な粒径分布を示した。

1-1 序論

担持金触媒は、一般的に、特に粒径が小さくなるほど飛躍的に触媒活性が向上することや、あるいは反応選択制が変化することが多く、粒径に固有の触媒性能を示すため、非常に注目を集めている[12][13][14][15]。そのため、触媒の粒径制御には、多くの工夫がなされてきた。近年では、金サブナノクラスターの触媒が、その高活性な触媒性能と原子レベルでの粒径の相関について、さかんに研究されている[16][17][18][19]。例えば、シクロヘキサンの酸化活性が、粒径に対して凹型のカーブを描くという報告[19]や一酸化炭素の酸化における金単原子の触媒活性の報告[20][21]など様々な報告がある。

触媒活性は、金触媒に限らず、他の様々な金属触媒であっても粒径に依存することが多い。粒径の測定方法は、電子顕微鏡観察、X 線回折 (XRD: X-ray diffraction)、X 線吸収微細構造 (XAFS: X-ray absorption fine structure) など、様々なものがある[22][23][24]。電子顕微鏡では局所的な構造の情報が得られる一方で、XRD や XAFS では平均情報が得られる。担持金属触媒は、大抵、大きさが不均一であり、ある範囲の大きさのものが高い活性を示すことが多い。よって、高活性種を特定するために、電子顕微鏡を用いた粒径分布解析が必要となる。サブナノクラスターや単原子を含む金属触媒の場合には、原子分解能で観察可能な球面収差補正電子顕微鏡[6]が求められる。特に、TEM 観察と比較して、HAADF-STEM 観察は、金のような重金属と支持する担体を識別するのに効果的であり[4][25][26]、これは、試料による電子の散乱をラザフォード散乱と仮定

して計算すると、STEM の環状検出器によって捉えられる高角度散乱電子の数、散乱断面積が原子番号の 2 乗に比例するためである。従って、球面収差補正電子顕微鏡を用いた HAADF-STEM 観察は、担持金属触媒の特性評価に非常に有効である。しかしながら、この方法による Z コントラスト像は、非常に狭い領域の観察であるため、統計的に恣意的な像の選択などによる粒径の計測分布の偏りが懸念される。そこで、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必要とされる。

周期構造を示す画像の解析によく用いられる逆空間フィルタリング法は、一方で微細構造の解析には不向きであり、使用フィルターによってアーティファクトを生成するケースの報告もある[27]。よって、実空間解析の方が望ましいと推定される。もっとも良く使われる実空間解析法は、しきい値法であり、多値画像強度 $f(x, y)$ に対して(1-1)式のようにあるコントラスト値(t)を境に、値を 1 と 0 に置き換えた、2 値画像 $g(x, y)$ を生成する画像解析法である。

$$g(x, y) = \begin{cases} 1 & f(x, y) \geq t \\ 0 & f(x, y) < t \end{cases} \quad (1-1)$$

しかし、担体のコントラストが十分に平滑で、かつ粒子のコントラスト強度が十分に担体と差がないと、この方法での抽出は難しい。しきい値法の前処理として、元の画像と、元の画像をぼかした画像の差分を取る、ぼかし法も良く使われる[28][29][30][31]。例として、ガウス分布を利用して、注目画素(x, y)からの距離に応じて近傍の画素値に重み付け処理を施すガウシアンぼかしフィルターは、標準偏差 $\sigma (\geq 1.0)$ を使い、(1-2)式のように表される。

$$f(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1-2)$$

σ の値が大きいほど画像をぼかす効果が強くなり、1 に近いほど注目画素の元のコントラスト強度が保持されやすい。しかしながら、ぼかし法にも、その後のしきい値処理で設定するしきい値により粒子のエッジ部分の認識結果が変わり、粒子の大きさが微妙に変化してしまう問題や、場合によっては、本来分離しているはずの複数の物体がくっ付いて、1 つのアーティファクトを生成してしまう問題もある。

そこで、本章では、形状選択的に画像を変形処理する解析法であるモフォロジー画像演算処理[8]を、アルミナに担持した金クラスターや金単原子を含む金微粒子の原子分解能 HAADF-STEM 像に適用し、粒径分布の取得を試みた。

1-2 実験方法

アルミナ担持金触媒 ($\text{Au} / \text{Al}_2\text{O}_3$) は、論文[14][32]で報告されている通りの手順で、析出沈殿法によって調製した。1.0g の Al_2O_3 と 50ml の HAuCl_4 水溶液

(51 μ mol) の懸濁液に、NaOH 水溶液 (1.0M) を滴下して懸濁液の pH をおおよそ 7 に調整した。343K で 2 時間攪拌して、遠心分離した後、得られた残渣をおおよそ 50ml の水で洗浄し、再び遠心分離した。この洗浄工程は 5 回繰り返した。得られた粉末を 363K で乾燥させた後、473K で 1 時間 H₂ (100ml min⁻¹) 雰囲気下で焼成した。

球面収差補正電子顕微鏡には、図 1.1 に示す、日本電子製の熱電解放出電子銃を搭載した 200kV 電子顕微鏡を用いた。HAADF-STEM 像は、1024 \times 1024 pixels (0.021 \times 0.021 nm² pixel⁻²) の分解能で取得した。

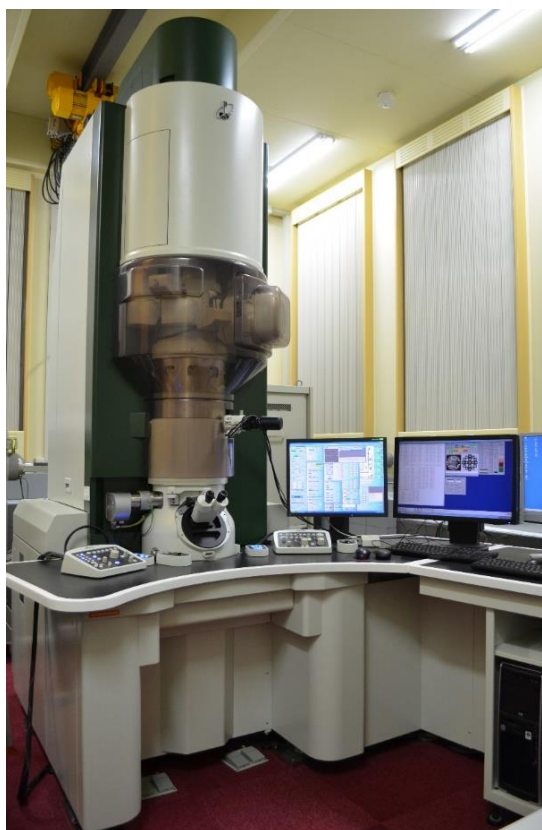


図 1.1 日本電子製球面収差補正 S/TEM (Cs-corrected S/TEM (JEOL))

モフォロジー画像演算処理は、対象物 (X) を、構造化要素 (Y) によって変形させる演算である [8] [33]。集合 X と Y の要素をそれぞれ x, y とする ($x \in X, y \in Y$) と、図 1.2 に示す通り、演算は、大きさと形を任意に定義した構造化要素の中心の画素で、画像内の対象物のエッジを走査し、外側の軌跡に沿って対象物を変形させる膨張処理 ($X \oplus Y$ と表記、式 1-3) と内側の軌跡に沿って変形させる収縮処理 ($X \ominus Y$ と表記、式 1-4) からなる。

$$X \oplus Y = \bigcup_{y \in Y} (X + y) \quad (1-3)$$

$$X \ominus Y = \bigcup_{y \in Y} (X - y) \quad (1-4)$$

また、同じ構造化要素で膨張と収縮の処理を行う、オープニング処理とクロージング処理も存在する。オープニング処理は、収縮処理後の画像に膨張を施す処理であり、画像内の構造化要素よりも大きな物体はほぼそのままの形で残し、構造化要素よりも小さな物体は消すことができる。クロージング処理は、膨張処理後の画像に収縮を施す処理であり、画像内のオブジェクト間に構造化要素よりも小さなコントラスト値のへこみがある場合、そのへこみを埋めることができる。

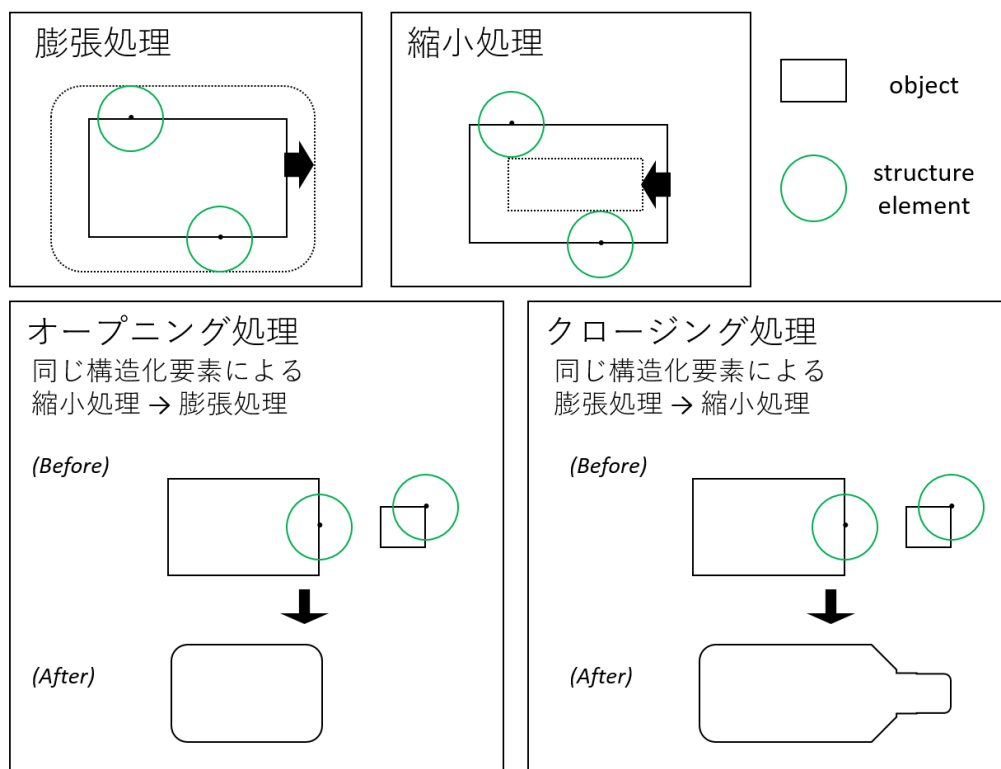


図 1.2 モフォロジー演算の概念図

画像処理演算は全て、オプション構成なしの標準の MATLAB(MathWorks®)ソフトウェア上で行った。

Au の L_3 端の XAFS 測定は、Si(111)の二結晶モノクロメータを搭載した、2.5GeV の BL9C ビームラインで行った。Au/ Al_2O_3 の XAFS スペクトル、および参照試料の金箔と Au_2O_3 の XAFS スペクトルは、それぞれ、Lytle 検出器を使った蛍光モードと、透過モードで記録した。X 線エネルギーは銅箔のスペクトルで校正した。得られたデータのカーブフィッティングなどのデータ処理には、REX2000 ver.2.5.9 (Rigaku Co., USA)を用いた。Au の L_3 端の EXAFS(Extended XAFS)振動の K3-weight は、 $2.7 \sim 11.3 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲とした。フーリエ変換した EXAFS スペクトルのカーブフィッティングには、FEFF8[34]のプログラムから第一原理計算して得られた位相と振幅を用いた。

1-3 結果と考察

図 1.3 に、Au/Al₂O₃ の HAADF-STEM 像を示す。図 1.3(a) に示す低倍率像からは、巨大な粒子上に、小さな白い点が数多く存在しており、原子番号からそれぞれ Al₂O₃ と Au である。図 1.3(b) に示す高分解能像には画像の上方には、白い点の凝集したものが認められ、下の方には、孤立した白い点も認められる。孤立している白点を、無作為に 20 個選んだ結果を図 1.4(a) に示す。それらの線プロファイルを図 1.4(b)、積算したものを図 1.4(c) として示す。単原子の Z コントラスト像は、単原子の投影原子ポテンシャルと電子プローブの畳み込みによって表現される[35]。単原子の Z コントラスト像の半値幅を R 、単原子の投影原子ポテンシャル半径を r 、電子プローブ直径を σ とすると、次式で表される。

$$R = \sigma + 2r \quad (1-5)$$

図 1.4(c) の半値幅はおよそ 76pm、金単原子の投影原子ポテンシャル半径は、文献[36]より、およそ 3pm である。よって、今回用いた装置の電子プローブ直径はおよそ 70pm であり、図 1.1 の装置の点分解能 80 pm 以下[37]と、良く一致する。以上により、図 1.3(b) 内の下方の孤立した白点や図 1.4(a) は、金単原子であり、図 1.3(b) 内の上方の白点の集合体については、金クラスターである。すなわち、試料中の金単原子や金クラスターの存在が示された。

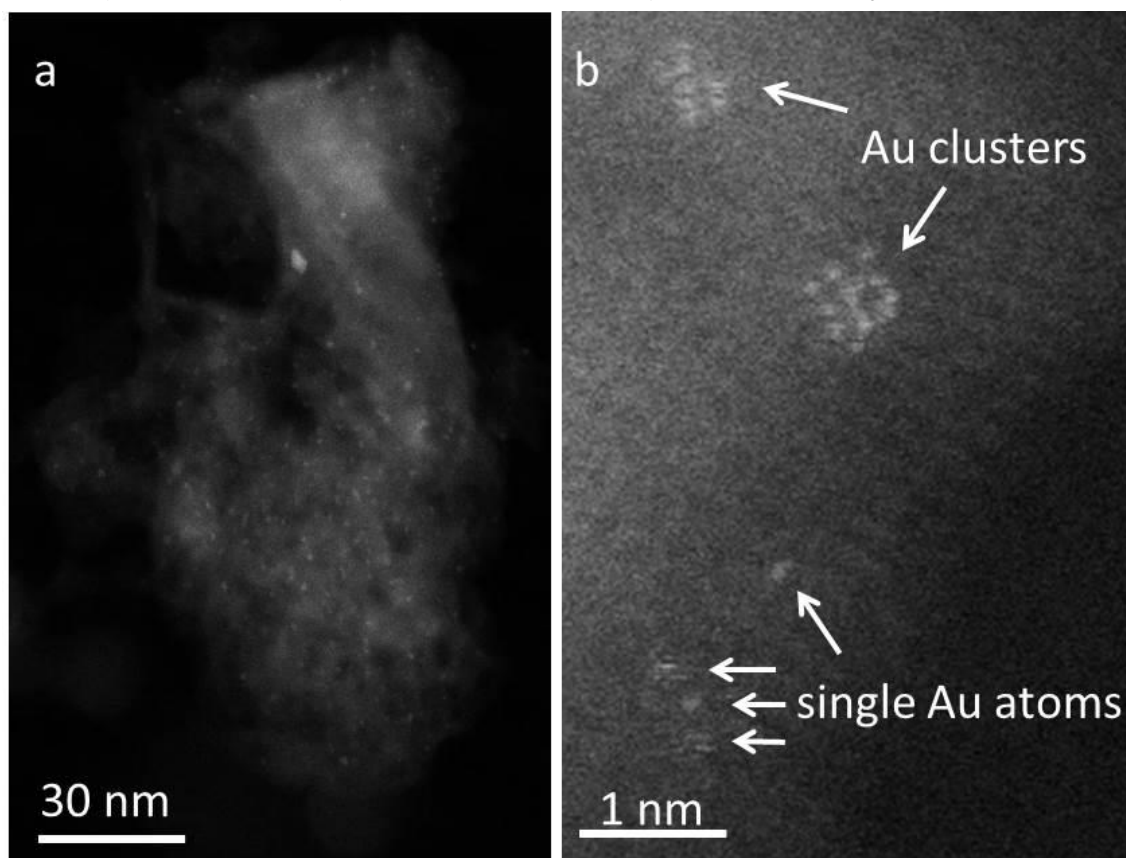


図 1.3 Au/Al₂O₃ の Z コントラスト像。(a) 低倍率。(b) 高分解能像の一部。

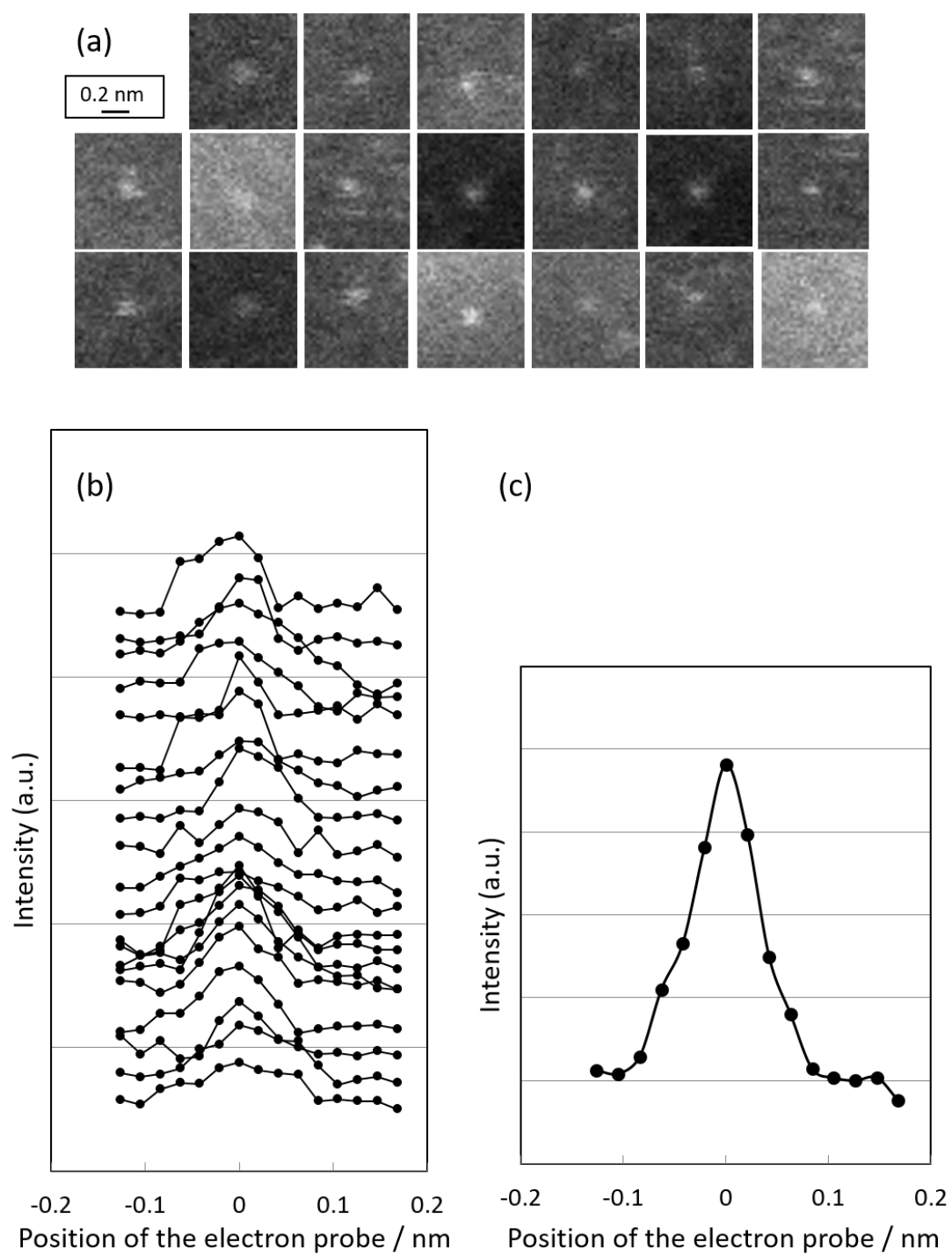


図 1.4 (a)HAADF-STEM 像中の孤立した白点の代表例 20 個。(b) (a) のコントラスト強度の線プロファイル。(c) (b) を積算し、撮影画像の 1 画素毎に点描したプロファイル。

単原子やクラスターを捉えた高分解能 Z コントラスト像は、以下の手順でモフォロジー画像演算処理により解析した。図 1.5 (a)に示すような高分解能 Z コントラスト像の生データは、ノイズを含むため、それらを除くため、まず初めに、元画像に、注目画素値を、注目画素を中心とした周囲 5×5 画素²の各コントラスト強度の平均値に置き換える、畳み込み処理を施した。結果の像を図 1.5 (b)に示す。この図から、クラスターと単原子を抽出するために、アルミナ部分をバックグラウンドとして減算する必要がある。構造化要素を、金原子よりも大きい、直径 15 画素の円形とし、オープニング処理によって作成したバックグラウンド像を図 1.5 (c)に示す。図 1.5 (b)と (c)を減算した差分像を図 1.5 (d)に示す。バックグラウンドを差し引き、クラスターや単原子が残った図 1.5 (d)に対し、粒子解析(補遺 1 に詳細)を適用した結果、粒子として認識されたものを図 1.6 に示す。元の画像である図 1.5 (a)と比較をすると、いくつかのクラスターが、一つの塊ではなくより細かなクラスターとしてバラバラに認識されている様子が認められる。また、図 1.5 (d)を、クラスターが見えやすいようコントラスト強度を調整した図を 1.5 (e)に示す。こちら、図 1.5 (a)と比較をすると、いくつかのクラスターが、一つの塊ではなくより細かなクラスターとして認識されている様子が認められる。また、図 1.5 (e)には、**0.10 nm** 以下の大きさの細かい点が含まれており、これは明らかに単原子像よりも小さい。そこでまず、図 1.5 (e)を、背景部分が像内に残らないしきい値で二値化した。そして、単原子像よりも明らかに小さい、**0.10nm** 以下の大きさのノイズを、直径 5 画素の円形の構造化要素によるオープニング処理により取り除いた。次に、ばらばらになってしまっているクラスターを連結させるために、モフォロジー画像演算処理のクロージング処理を行った。図 1.7 に、クロージング処理で用いる構造化要素の大きさの決め方を示す。単原子と単原子が結合していると仮定すると、単原子像/単原子像間の距離は、7 画素に相当するため、7 画素以下の隙間は埋めたい。直径 7 画素の円形の構造化要素を用いたクロージングでは、3 画素分の膨張/収縮なので連結できないが、直径 9 画素の円形の構造化要素を用いると、4 画素分の膨張/収縮をするので、連結が可能である。大きすぎる構造化要素を用いると、本来別個であるはずの単原子やクラスター同士をつなげてしまう危険があるため、ここでは、直径 9 画素の円形の構造化要素を用いた。最終的に得られたものが図 1.5 (f)であり、図中のクラスターや単原子に該当する白い箇所は、図 1.5 (a)中のクラスターや単原子が存在して見える箇所と一致している。よって、Z コントラスト像から金単原子や金クラスターを抽出することに成功した。

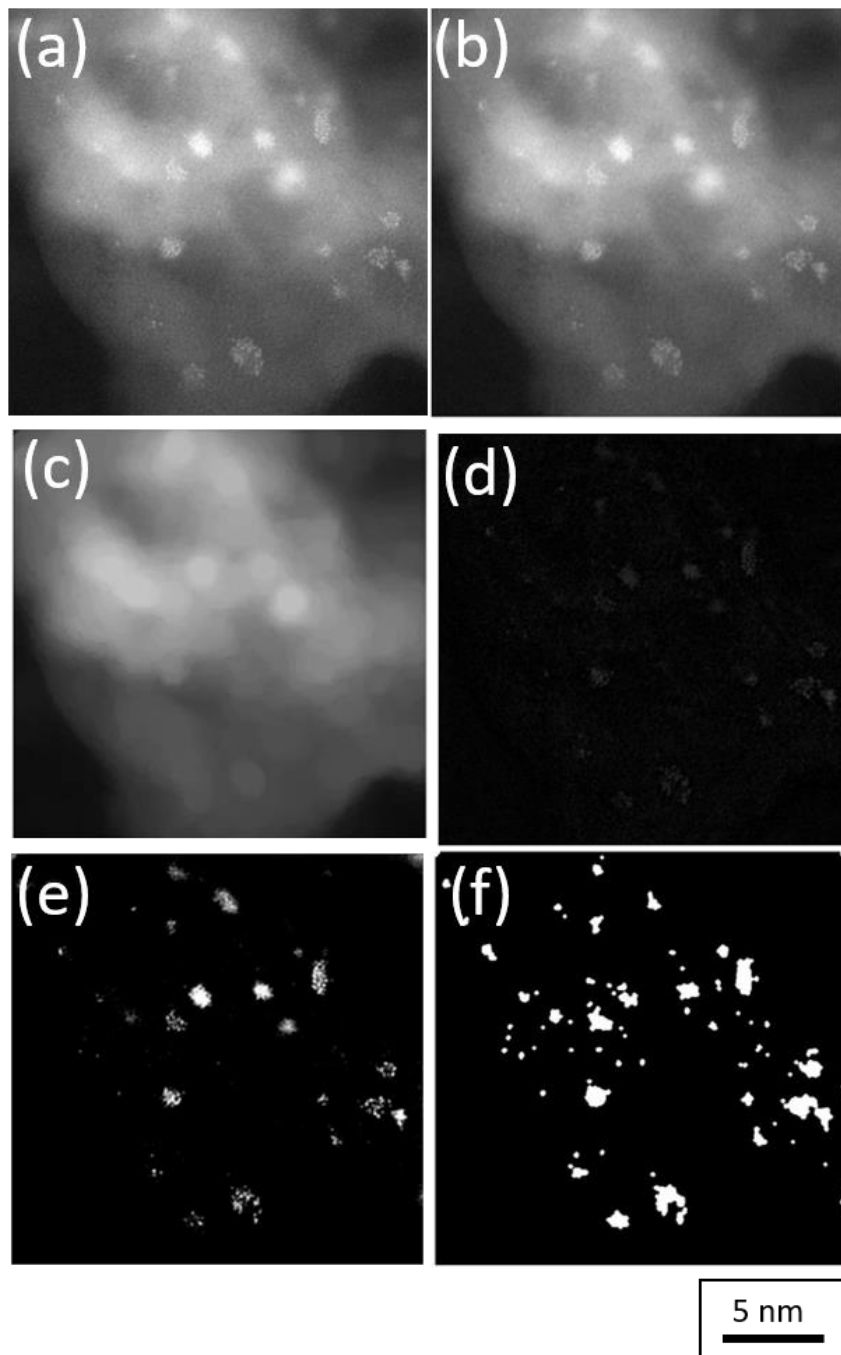


図 1.5 画像解析の過程と結果。(a)Z コントラスト像。(b)コンボリューション処理により(a)のノイズを除去した像。(c)オープニング処理により作成した(b)のバックグラウンド像。(d)(b)と(c)の差分像。(e)(d)のコントラスト強度を調整した像。(f)最終的な二値化像。

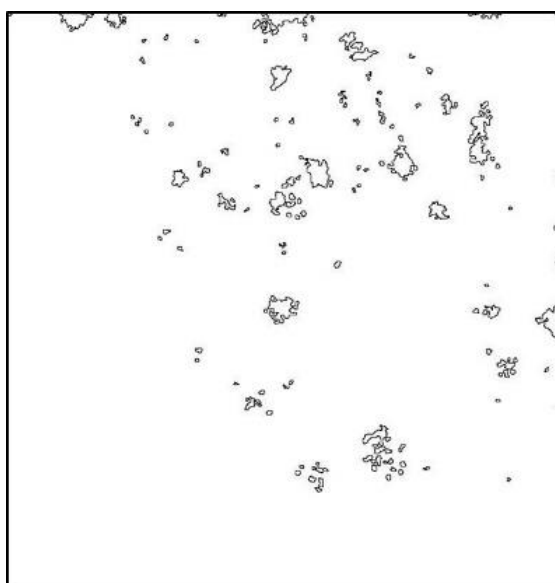


図 1.6 図 1.5 (d) を粒子解析した結果。

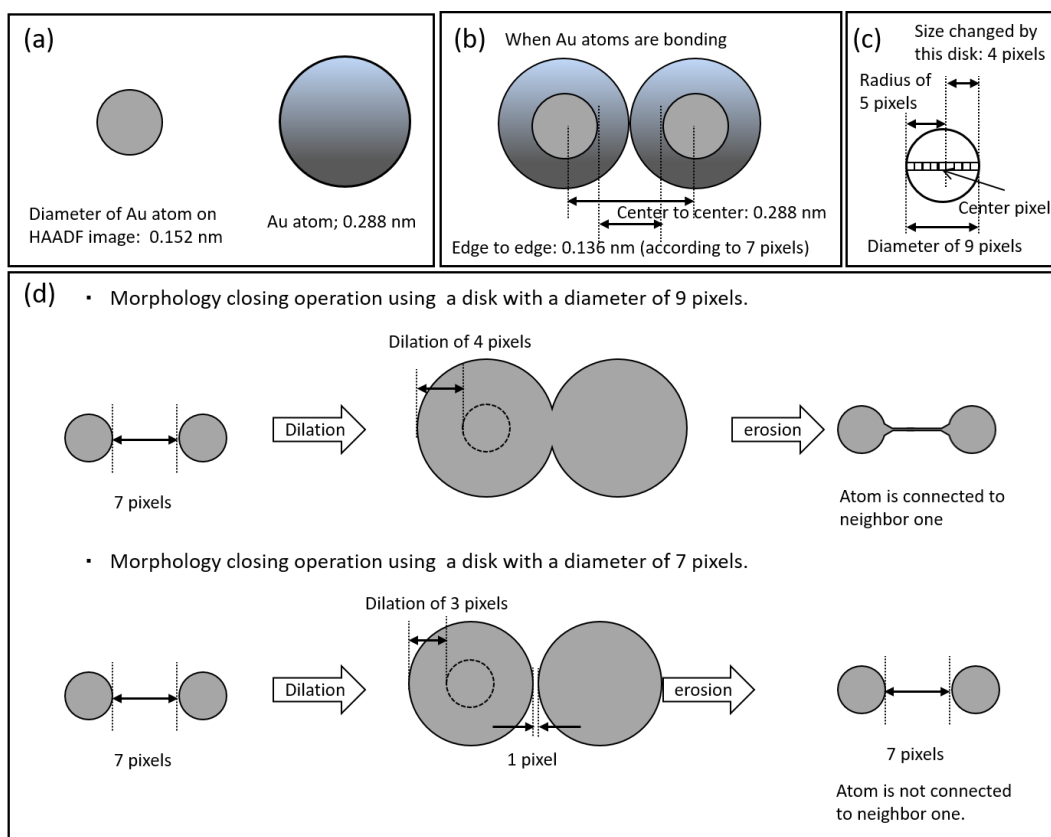


図 1.7 モフォロジークロージング処理のディスクの大きさの根拠。(a)金原子の大きさと、金単原子の Z コントラスト像の大きさ。(b)金原子間の距離。(c)直径 9 画素のディスク状構造化要素の模式図。(d) 直径 9 画素、7 画素のディスク状構造化要素を用いたクロージング処理の結果の模式図。

本章では、クラスターの大きさは、クラスターの面積(S)の同じ面積の円の直径 D とし、以下の式のように計算した。

$$D = 2 \left(\frac{S}{\pi} \right)^{0.5} \quad (1-6)$$

以上の、データの取得と画像解析をまとめると、図 1.8 となる。

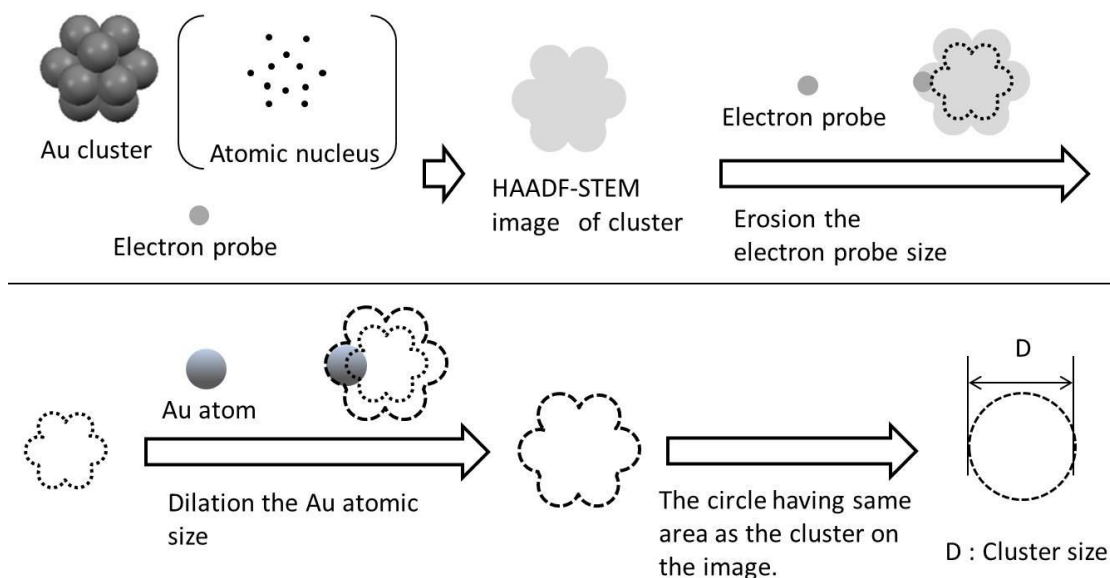


図 1.8 金クラスターの HAADF-STEM 像取得から画像解析までの流れの模式図。

画像のバックグラウンド処理法の比較のために、**Trend-subtraction**（詳細は補遺 2 に示す）フィルター[38]と、ガウシアンぼかしフィルター法を図 1.5(b)に適用した。図 1.5(b)に **Trend-subtraction** フィルターを適用した結果の像を図 1.9(a)に示す。その像を、担体由来のアーティファクトが入らない範囲で最小のしきい値で二値化した像を図 1.9(b)に示す。図 1.9(b)に含まれる 0.1 nm 以下の大きさのノイズは、直径 5 画素のディスクの構造化要素によるオープニング処理で除去した。図 1.5 と同様に、処理の過程で分裂するクラスターが存在する可能性があるため、その像に、直径 9 画素のディスクの構造化要素によるクロージング処理を施した。結果の像を図 1.9(c)に示す。最終的に、原子の大きさと電子プローブの大きさを補正するために、直径 7 画素のディスクの構造化要素による膨張処理を施したものを、図 1.9(d)に示す。図 1.9(d)上のクラスターは、元の図 1.5(a)やモフォロジー画像演算処理によりバックグラウンドを処理した図 1.5(f)と比較して、大きさが小さい、あるいは分裂している。図 1.9(f)に、図 1.9(a)の一部である図 1.9(e)中の線に沿って取り出した、コントラスト強度のプロファイルを示す。クラスター内にコントラスト強度が極端に低い部分が認められる。これが、クラスターの分裂や縮小の原因ではないかと推定される。

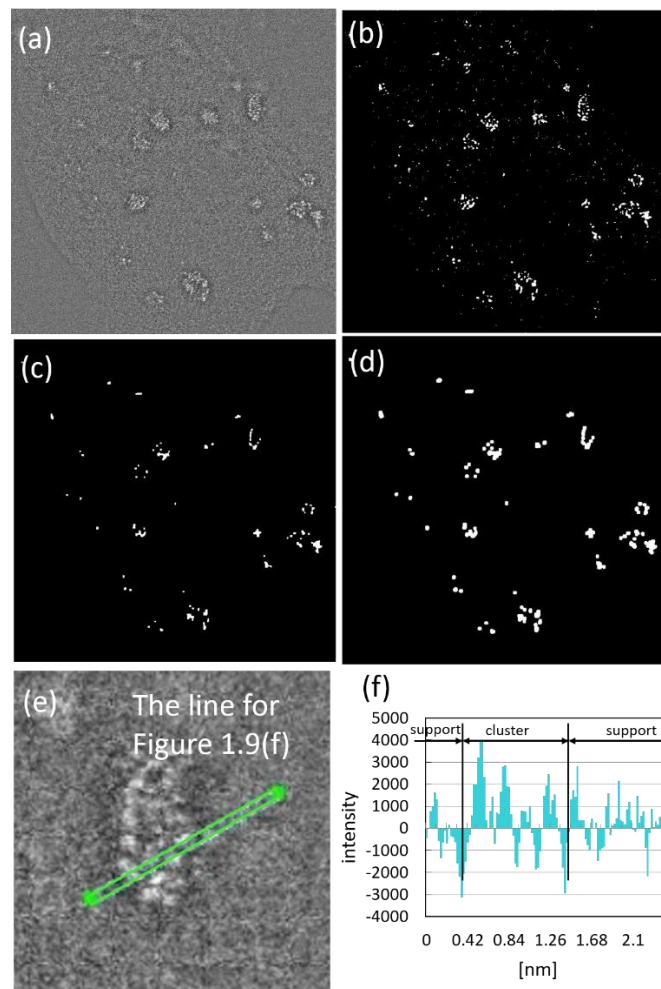


図 1.9 Trend-subtraction フィルターで背景処理をした画像解析の結果。(a)図 1.5(b)に Trend-subtraction フィルターを適用した結果。(b) (a)の二値化像。(c) (b)の 0.1 nm 以下の白点をノイズとしてオープニング処理で除去し、その後にクロージング処理で分裂したクラスターを結合させた像。(d)原子の大きさと電子プローブの大きさを補正した像。(e) (a)の中のあるクラスター。(f) (e)の線に沿ったコントラスト強度のプロファイル。

図 1.5(b)にガウシアンぼかしフィルター処理をして作成したバックグラウンド像と、図 1.5(b)の差分像を図 1.10(a)に示す。図 1.10(b)–(d)については、それぞれ、図 1.9(b)–(d)と同様の画像処理を施した。図 1.5(a)と比較すると、図 1.10(d)上では、いくつかの単原子は無くなり、クラスターの大きさは小さい。ぼかして差分を取るため、最終的な像がやや小さくなるためだと推定される。

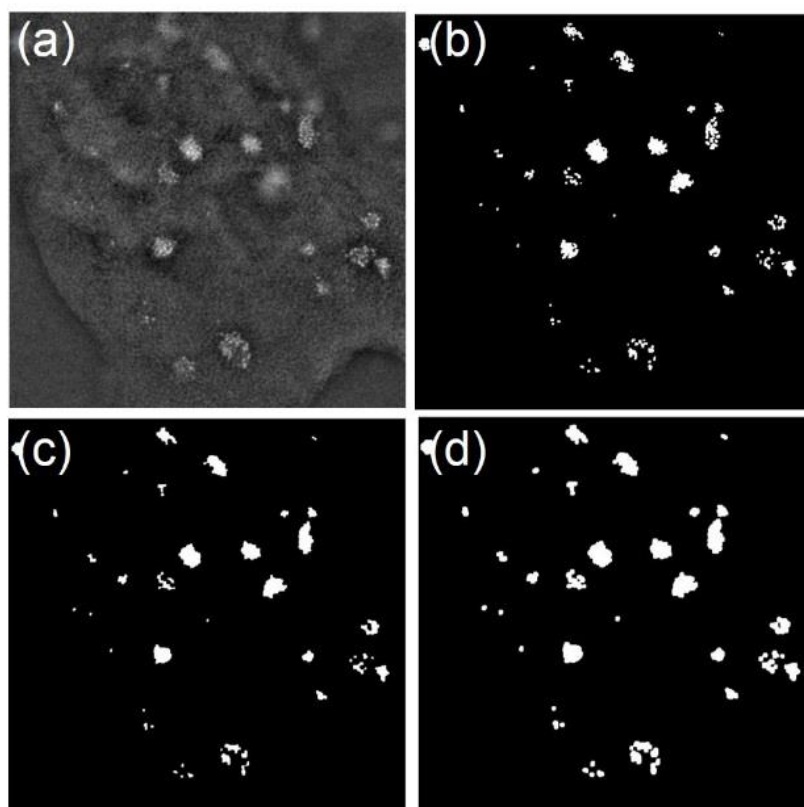


図 1.10 ガウシアンぼかし法で背景処理をした画像解析の結果。(a)図 1.5 (b)にガウシアンフィルターを適用し、元画像とバックグラウンド像の差分を取った結果。(b) (a)の二値化像。(c) (b)の 0.1 nm 以下の白点をノイズとしてオープニング処理で除去し、その後にクロージング処理で分裂したクラスターを結合させた像。(d)原子の大きさと電子プローブの大きさを補正した像。

図 1.11 に、図 1.5 (b)にバックグラウンド処理として、(a)モフォロジー画像演算処理を用いた図 1.5 (f)、(b) **Trend-subtraction** フィルターを用いた図 1.9 (d)、(c)ガウシアンぼかし法を用いた図 1.10 (d)の画像に含まれる金単原子と金クラスターの分布を示す。また、その結果を単原子の数とクラスターの数としてまとめたものを表 1.1 に示す。**Trend-subtraction** フィルターを用いた結果のクラスター数と総数は、モフォロジー画像演算処理を用いた結果と比較して少ない。特に、**Trend-subtraction** フィルターを用いた結果の 0.6 nm 以上のクラスターの数、モフォロジー画像演算処理やガウシアンぼかしを用いた結果よりも、かなり少ない。これは、先に述べたように、**Trend-subtraction** フィルターで処理することで、クラスターが小さくなる、または単原子になってしまう事に起因すると推定される。一方で、ガウシアンぼかしを用いた結果の単原子の数は、モフォロジー画像演算処理を用いた結果と比較すると、明らかに少ない。これは、ガウシアンぼ

かしによるバックグラウンド処理後の差分像において、単原子のコントラスト強度と担体のコントラスト強度が、同じ程度か、低かったため、二値化の際に消失したと推定される。これら結果より、単原子や小さなクラスターを含む担持金属触媒の粒径分布の解析においては、従来法よりも、本章で提案したモフォロジー画像演算処理を用いた方法の方が適していると結論付けた。

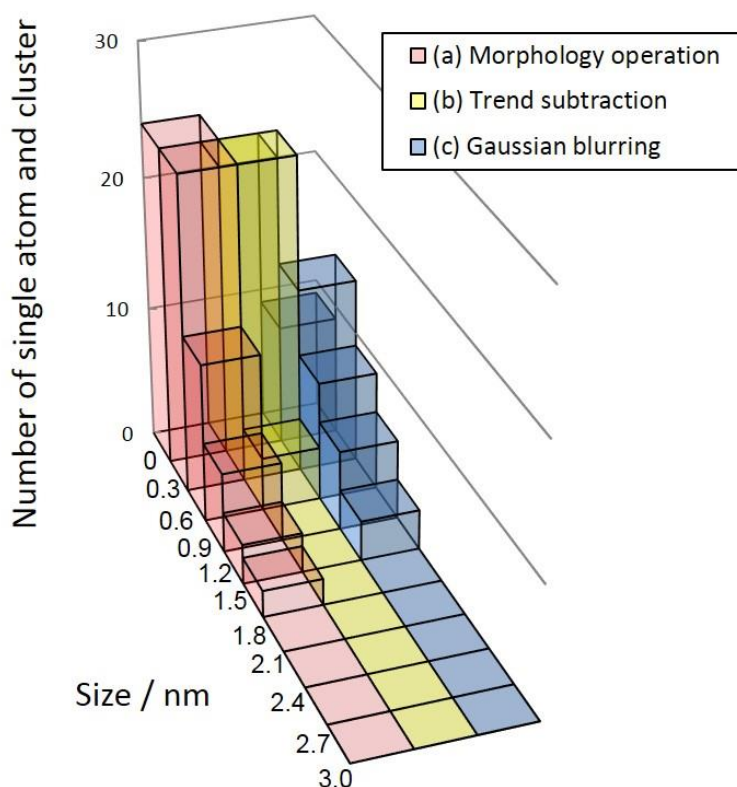


図 1.11 図 1.5 (b) に画像処理をして得られた金単原子と金クラスターの粒径分布。バックグラウンド処理として、(a) モフォロジー画像演算処理を用いた図 1.5 (f)、(b) Trend-subtraction フィルターを用いた図 1.9 (d)、(c) ガウシアンぼかし法を用いた図 1.10 (d) の画像中の分布。

表 1.1 図 1.11 の単原子数とクラスター数。

	Morphological operation	Trend Subtraction	Gaussian blurring
Single atom	24	22	9
Cluster	47	28	32
Total	71	50	41

視野の重複のない 50 枚の高分解能 Z コントラスト(総面積 23,121nm²)を、上記モフォロジー画像演算処理を用いた方法により画像解析したところ、結果として、3500 個のクラスターと単原子を抽出できた。その粒径の分布を図 1.12 に示す。粒径は、Z コントラスト像の 1 ピクセルの大きさである 0.02nm を誤差とした。単原子の数に該当する 0.3 nm 以下の大きさのものが、最も数が多く、粒径が大きくなるにつれ、数が減っていく。

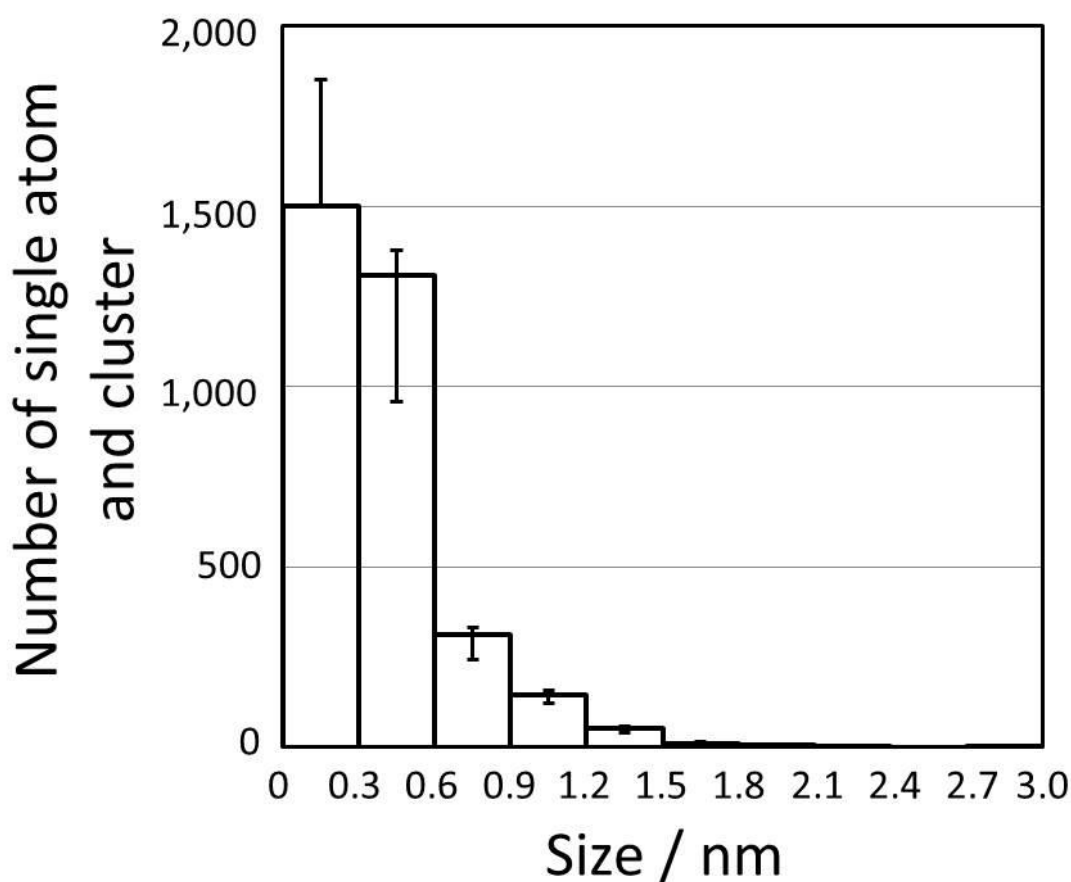


図 1.12 大域的な観察とモフォロジー画像演算処理を用いた画像解析により得られた金単原子と金クラスターの粒径分布。

図 1.13(a)に、Au/Al₂O₃ と、比較のための金箔と酸化金 (Au₂O₃) の金 L₃ 吸収端の XANES スペクトルを示す。Au/Al₂O₃ のスペクトルは酸化金のようなホワイトラインではなく金箔同様の連続スペクトルを示すことから、Al₂O₃ 上の金は金属状態であることが示唆された。図 1.13(b)に、フーリエ変換した金 L₃ 吸収端の EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数を示す。Au/Al₂O₃ は、Au-Au 間の散乱により、0.2~0.3 nm あたりのピークが認められる。金箔と比較して Au/Al₂O₃

のピーク強度がはるかに低いことは、 Al_2O_3 の上に、微小金クラスターが形成されていることを示している。表 1.2 に示す $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の構造パラメーターは、 $\text{Au}-\text{Au}$ 間の散乱のカーブフィッティングによって計算した。得られた配位数 (5.9) は、 Au_{13} クラスターの立方八面体構造の配位数 (5.5) とほぼ一致する。よって、X 線吸収原子周辺の平均構造情報が得られる EXAFS の解析結果は Au_{13} クラスターの形成を示唆した。EXAFS は、試料全体の積算情報が得られるため、試料中には Au_{13} クラスターを構成する原子の数が最も多い。

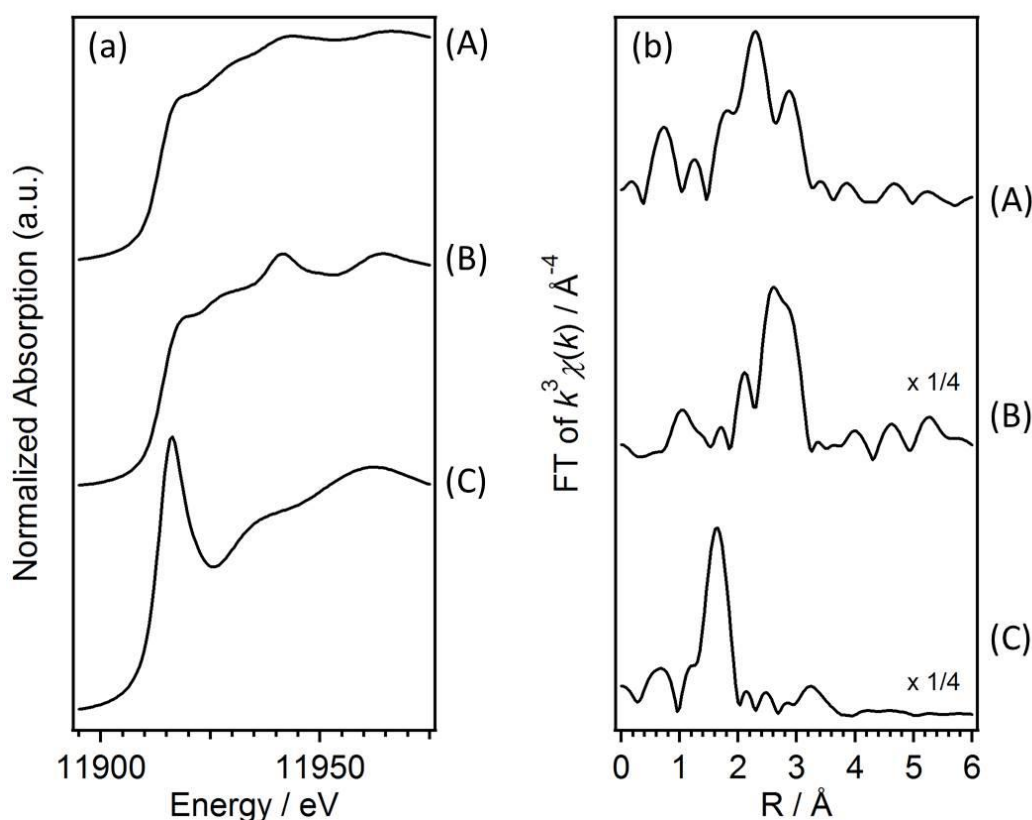


図 1.13 (a) 金 L_3 吸収端の XANES と、(b) フーリエ変換した EXAFS。
(A) $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。(B) 金箔。(C) Au_2O_3 。

表 1.2 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3^a$ の $\text{Au}-\text{Au}$ シェルの構造パラメーター。^a R フィッティング範囲: 0.2148–0.3068 nm、 k フィッティング範囲: 2.78–13 nm^{-1} 。^b配位数。^c結合距離。^dデバイワラー因子。

C.N. ^b	$r^c / \text{\AA}$	$\sigma^d / \text{\AA}$
5.9(6)	2.747(5)	0.116(6)

EXAFS の解析結果と比較するために、図 1.12 の粒径分布を、単原子の数や、それぞれのクラスターを構成している原子数の分布に変換した。それぞれのクラスターを構成していると想定される金原子の数 (N) は、クラスターが半球状であると仮定して、粒子径 D を半径とするの半球の体積を、金原子 1 つの大きさの球の体積で除算する以下の式で計算した。

$$N = \frac{[(D/2)^3 \times \pi/2]}{(0.144^3 \times \pi)} \quad (1-7)$$

算出した N は、整数値に繰り上げた。図 1.14 に、クラスターの大きさに対する、構成原子の数を表したヒストグラムを示す。 Au_{13} クラスターの大きさに該当する、 $0.6 \text{ nm} \sim 0.9 \text{ nm}$ の大きさの範囲のクラスターを構成する原子の数が最も多く、その結果は EXAFS の結果と一致する。従って、大域的な HAADF-STEM 観察とモフォロジー画像演算処理を用いた画像解析による粒径分布の取得は、定量的な情報を得られる実践的手法である。

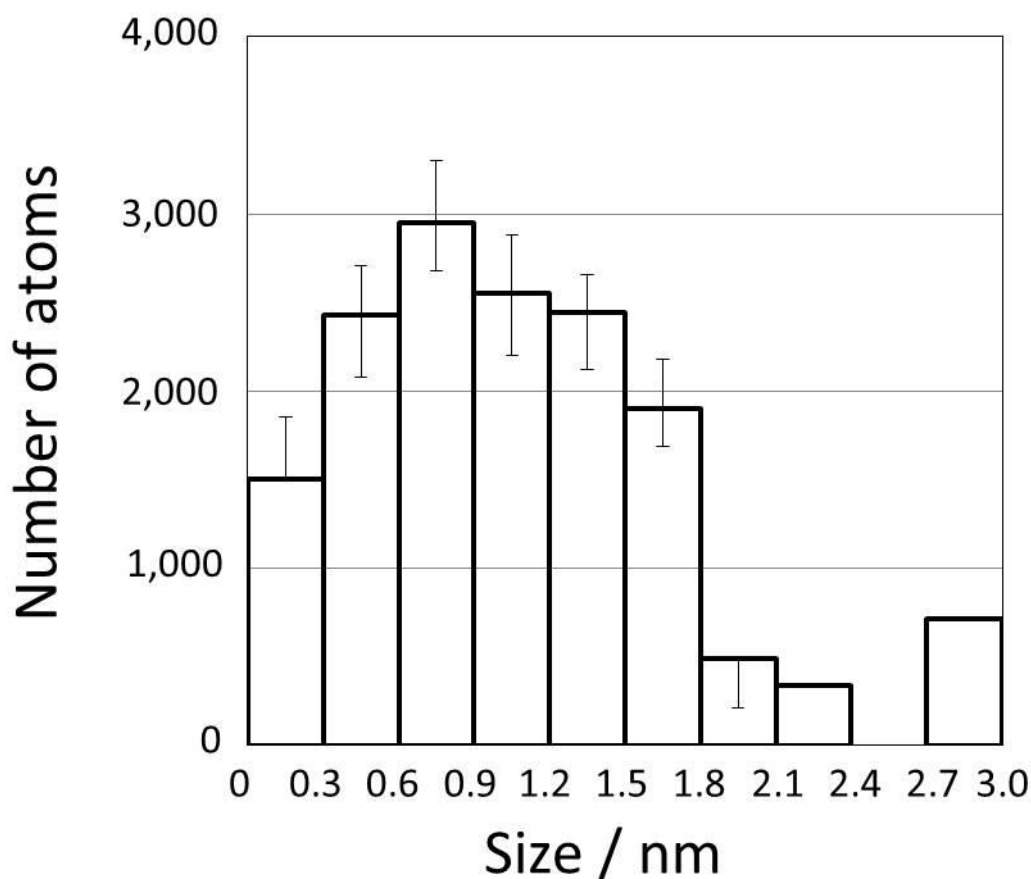


図 1.13 大域的な観察とモフォロジー画像演算処理を用いた画像解析により得られた構成原子の数のヒストグラム

1-4 結論

本章では、ひとつの例として Au/Al₂O₃ を用い、大域的な HAADF-STEM 観察と画像解析を組み合わせた分析法を実演した。モフォロジー画像演算処理による画像解析を用いて、Al₂O₃ 上の金クラスターおよび単原子を Z コントラスト画像から抽出し、粒径分布が得られた。平均粒径は、XAFS 分析の結果とよく一致し、本手法が定量的に確かなデータを取得していることを示した。金微粒子の粒径の定量化により、触媒活性の活性種の解析に応用が可能であり、活性種の大きさの同定が期待できる。本手法は、担持された金属触媒の原子オーダーでの粒径効果を調べる新たな手段になると期待している。

第 2 章 標的の異なる画像フィルタで別個に処理したデータに和集合演算を用いる画像解析法の考案と、全固体リチウムイオン電池の電極中のボイド解析への応用

概要

本章では、元データから、対象物の特徴に応じて階層的に抽出するための、画期的な画像解析法を提案する。この方法は、全固体リチウムイオン電池の電極中のボイドの空間分布を得るために、FIB/SEM による面出し/画像取得の自動交互操作により得られた 3 次元ボリュームデータに応用した。ボイドの位置や形状を損なわずに抽出するために、3 種類の画像フィルタで別個に処理した。メディアンぼかしフィルタは、比較的大きなボイドを取り出すために、モフォロジーオープニング処理フィルタは、小さなドット上のボイドを取り出すために、モフォロジークロージング処理フィルタは、凹状コントラストの小さなボイドを取り出すために、それぞれ使った。3 つのデータキューブは、和集合演算により、最終的に 1 つのデータキューブとして統合した。それにより、元のデータに含まれる全ボイドを正確に抽出した。

2-1 序論

画像解析（もしくは画像処理）は、電子顕微鏡分野において、豊富な情報を含む電顕像から特定の特徴を有する対象物を取り出すために、頻繁に用いられている。最も基礎的で、かつ良く使われている方法は、しきい値法であり、画像のバックグラウンドや標的ではない物体と、目的の対象物のコントラスト強度が明らかに異なる場合には、上手く働く [39][40]。しかしこの方法は、対象物のコントラストが周辺のそれと識別できない場合には、上手く機能しない。

この問題を克服するために、しきい値処理の前に、画像フィルタで処理する方法がある [28][29][30][31]。例えば、注目画素と指定の大きさの近傍画素のコントラスト強度の中間値を注目画素の値として置き換えるメディアンぼかしフィルタを、元の画像にかけて得られるバックグラウンド像と、元の画像の差分を取ることで、目的の対象物のコントラスト強度を周囲のものよりも強調することができる。この方法は、目的の対象物が比較的大きい場合には有効に働くが、小さいものを含む場合には、近傍画素の範囲などの変数の設定によっては、それらを取りこぼす可能性がある。

他の、しきい値法の前処理として有効な方法として、モフォロジー画像演算処理がある [8][33][41]。この方法は、指定した構造化要素により画像中の物体を

膨張もしくは収縮させる処理を行う(図 1. 2)。第 1 章で述べた通り、この方法の応用により、アルミナ上の金単原子および金クラスターの粒径分布を取得することに成功している[41]。

上記のような演算による前処理としきい値処理の組み合わせは、もしバックグラウンドに対する対象物の大きさ、形、コントラストなどを考慮して適切なパラメーターを設定できれば、目的の対象物を選択的に抽出することができる方法である。しかしながら、実材料の電顕画像は、たいてい、全体に渡って複雑な構造を含んでいる。そのため、ひとつの種類のフィルターだけでは、全対象物のうち、特定の範囲しか取り出せないことになる可能性が高い。そこで我々は、各フィルターで別々に処理された画像を統合して、全ての目的の対象物を取り出す方法を考案した。

本章では、基板上に形成した全固体リチウムイオン電池 (ASS-LIB: All-solid-state lithium-ion-battery) 内のボイドの 3 次元構造を提案した手法の応用例として検討した。ASS-LIB は、液漏れの危険がない難燃性物質で構成されるため、非常に注目されている二次電池である[42]。ASS-LIB の重要な課題の 1 つは、複合体中に、界面抵抗を減少させることができるような高密度の組織が、電極材/電極材間、電極材/固体電解質間、固体電解質/固体電解質間で形成できるかどうかである[43][44][45][46][47]。従って ASS-LIB の複合電極の開発においてボイド解析は重要である。そのため、近年注目を集めている FIB/SEM 装置[48][49][50]を使い、FIB による面出しと SEM による観察を自動交互運転して 3 次元画像データを取得し、得られたデータを解析した。

2-2 実験方法

モデル複合電極には、層状岩塩型構造の結晶性電極材である $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [51]と、株式会社オハラ製の、298K で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導度の NASICON 型構造のリチウムイオン伝導ガラスセラミクス固体電解質の $\text{Li-Al-Ti-P-O(LATP)}$ [52]を用いた。LATP は、市販のバルク状のものをエタノール中で粉砕して粒子にし、空気雰囲気中で、LATP の熱分解が起こらない 400°C [53]で、熱処理して準備した。モデル複合電極は、エアロゾルデポジション法[10]を用いてシリコン基板上に成形した。試料作製の詳細と、この複合電極が ASS-LIB の電極として働くことは、文献[54]で報告されている。

実複合電極には、リチウム層と、コバルトと酸素原子の八面体で構成されるスラブが交互に堆積した構造の LiCoO_2 [55]と、株式会社オハラ製の NASICON 型構造のリチウムイオン伝導ガラスセラミクス固体電解質の LATP を用いた。LATP 粉体は、モデル複合電極に用いたものと同様のものを使った。LCO 粉体は、均一沈殿法で作製したもの[56]を、空気雰囲気での 400°C で熱処理して準備し

た。それら粉体を、エアロゾルデポジション法[10]を用いて、近年 ASS-LIB の固体電解質部分として注目を集めているリチウムランタンジルコネート (LLZ: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) 基板上に成形し、実複合電極とした。また、実複合電極のうちひとつは、電極形成後に、空気雰囲気での 400°C で 1 時間熱処理した。

装置には直行配置型 FIB/SEM 装置 (HITACHI 製、MI4000L) (図 2.1) を使い、加速電圧 15kV で、インレンズ二次電子検出器を用いて二次電子観察を行った。

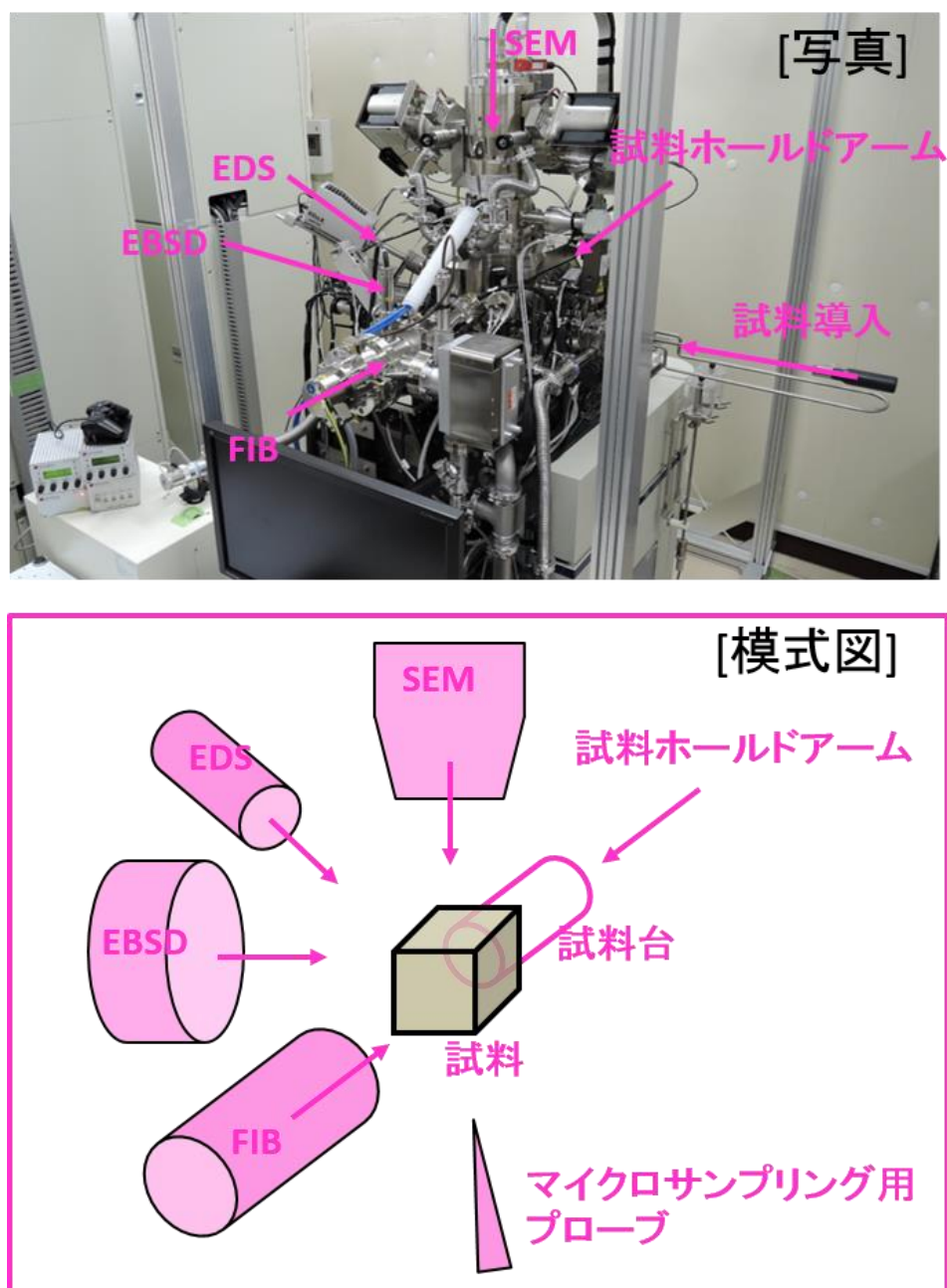


図 2.1 日立製直行配置型 FIB/SEM 装置 MI4000L (上、外観の写真。下、コラム内部の模式図)

通常は、空間分解能を上げるために低い加速電圧での観察が多いが、今回は、小さなドット上のボイドの箇所では、平坦な箇所よりも放出される二次電子の量が多いことにより極端にコントラストが明るくなるエッジ効果により認識しやすくなる点に着目して、あえてやや高めの加速電圧を選択した。今回の加速電圧であっても、入射電子ビームに励起された二次電子は、幅と深さともに 10 nm 以下の領域から放出されており [57][58]、それは今回の単位標本領域よりも小さいため、問題はない。3 次元画像データキューブの分解能は、二次電子観察を 1000 画素²で 20.0 nm²・画素⁻²で行い、FIB は 20 nm のスライス幅で 1000 回削り、X,Y,Z の 3 軸すべてのステップ幅を画素当たり 20 nm とした。

得られた全ての SEM 像の、相互位置合わせ、下部の基板部分と上部の真空部分の取り除き、フィルタリング、差分、和集合演算など全ての演算を、画像演算やボリュームレンダリング、三次元再構築用ソフトである Avizo fire(FEITM)で行った。本章では、別個に、3 種類の画像フィルターを使い閾値処理を施して、それぞれのフィルターで抽出可能な対象物を取り出したデータセットを、和集合演算で 1 つのデータセットに統合した。概念図を図 2.2 に示す。3 つのフィルターには、メディアンぼかし、モフォロジーオープニング／クロージング (図 1.2) を使った。

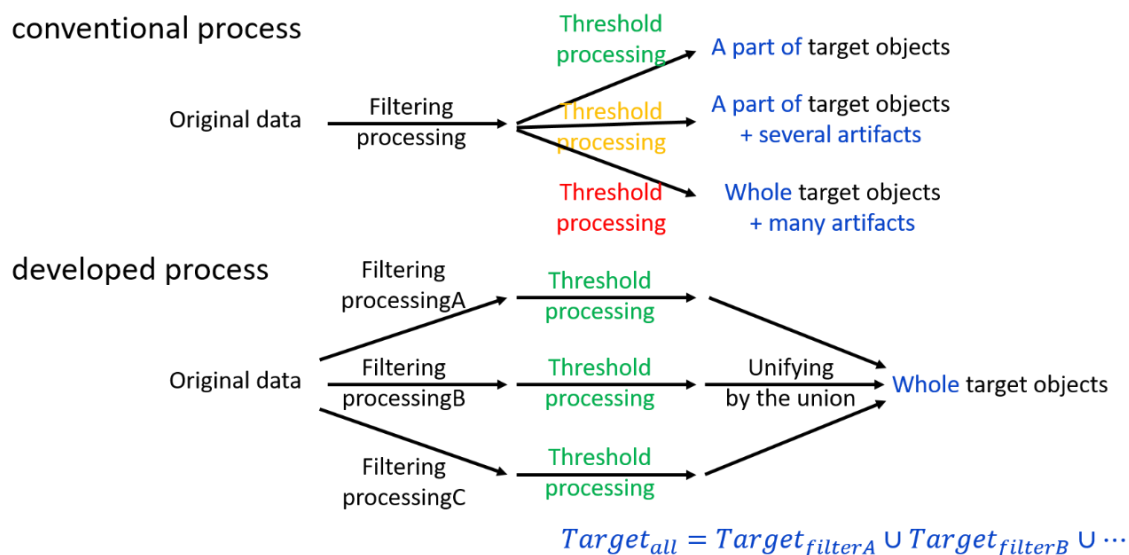


図 2.2 従来の解析方法(上)と、和集合演算を用いる本手法(下)の概念図。本手法では、個々のフィルター処理後のしきい値処理では、人為的作業によって意図せず生じる、元データには含まれていないノイズ(アーティファクト)が生じない程度のしきい値で処理を施す。その後、和集合演算で各データを統合して、最終的にはアーティファクトを含まず、しかし目的の対象物をすべて含んだデータを得る。

2-3 結果と議論

2-3-1 モデル複合電極を用いた、ボイド抽出条件の検討

図 2.3 に、自動取得したモデル複合電極の SEM 像の典型例を 1 つ示す。構造は、主に、1~2 μm の大きさの 2 種類のコントラストの混合である。コントラスト強度が高い箇所が電極材で、強度が低い箇所が固体電解質に相当し、それらは基板の上に層状で交互に堆積している。第 3 成分として、電極材中、固体電解質中、および電極 - 固体電解質間の試料全体のあちこちに、最もコントラスト強度が低く、一部のものはエッジが白いボイドが存在する。

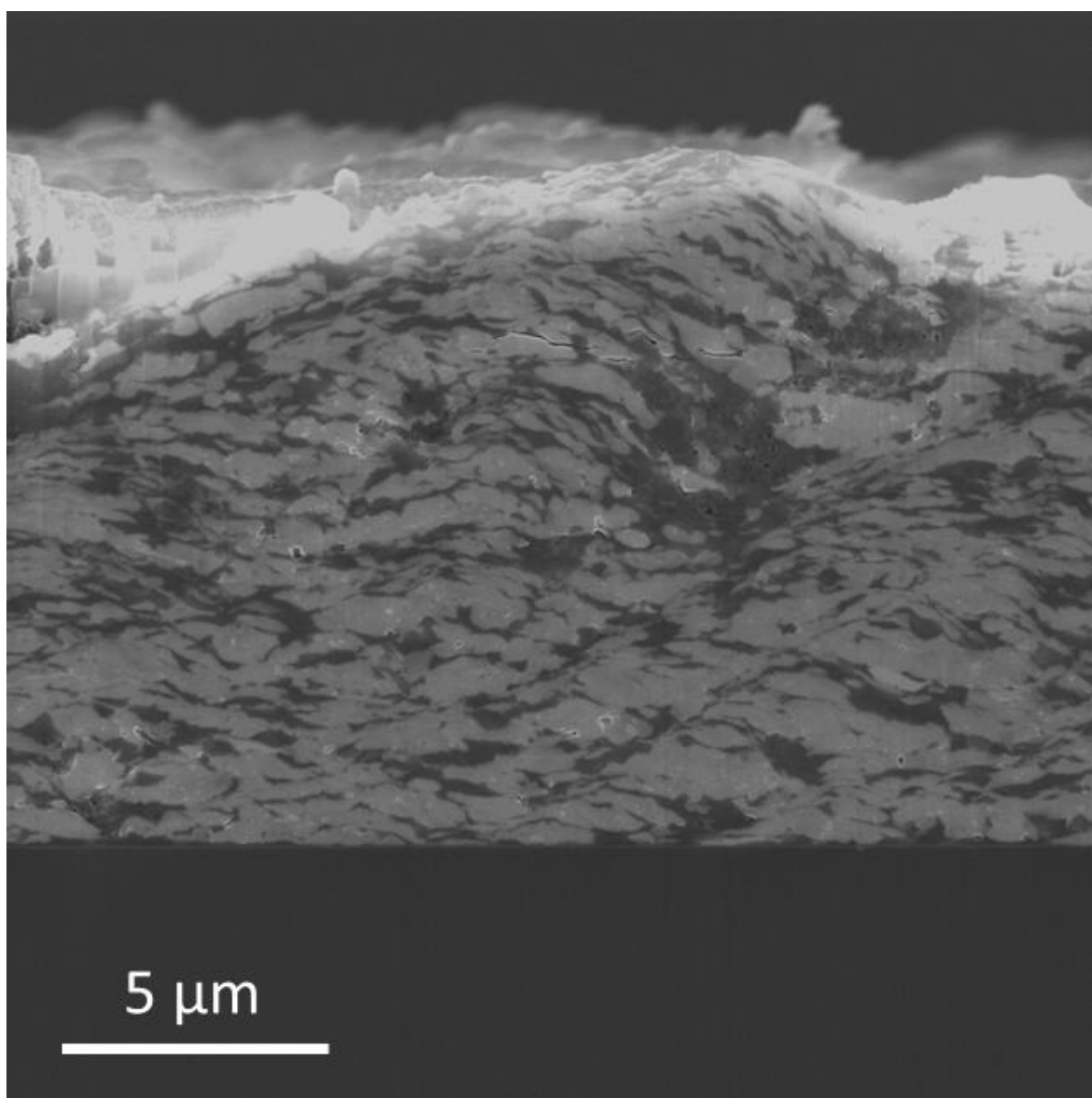


図 2.3 得られた SEM 像のうちの典型的な 1 枚。

図 2.4 に、位置揃えおよび基板部と真空部のトリミングをした 3 次元再構築イメージデータの鳥観図を示す。この図の、構造の見かけのコントラストは再調整してあるが、電極、固体電解質、ボイドの、コントラストの相対的な関係は元のままである。このデータを元データとして、3 種類のボイドを大きさや周辺のバックグラウンドと比較して特徴のあるコントラストに応じて順次処理して抽出した。

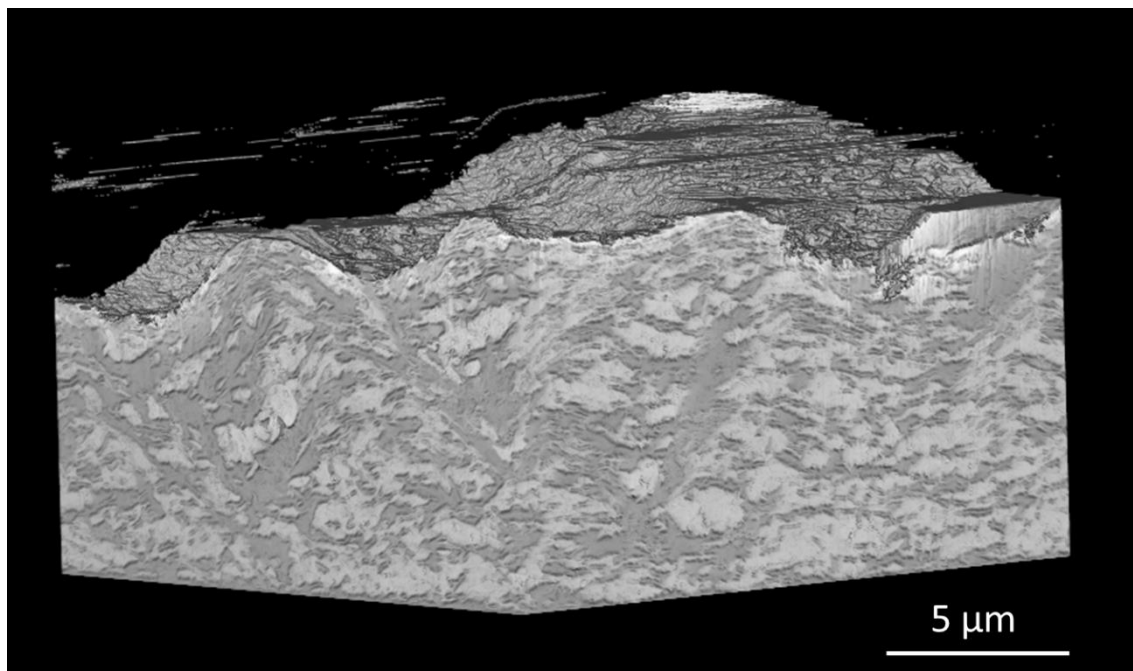


図 2.4 ASS-LIB のモデル複合電極のデータキューブの鳥観図。取得した全 SEM 像を位置揃えし、3 次元イメージデータキューブとして再構築し、下部の基板と上部の真空部分をトリミングしたもの。

まず、比較的大きめのボイドを、図 2.5(a)–(c)のに示す手順で抽出した。 $3 \times 3 \times 3$ 画素³の 3 次元メディアンぼかしフィルターを元のデータに適用した。処理は、電極材や固体電解質のコントラストを拾わないように、10 回の繰り返しとした。ぼかしたデータ(図 2.5(b))は、元のデータ(図 2.5(a))と引き算をし、しきい値処理をして、結果として比較的大きなボイドを抽出したデータキューブ(図 2.5(c))を得た。ぼかしフィルターを、2 回、10 回、100 回繰り返しかけたデータキューブを、それぞれ図 2.5(d)–(f)に示す。ボイドのコントラストは、回数が増えるに従ってはっきりと識別しやすくなり、10 回の繰り返しで十分に抽出可能となる。

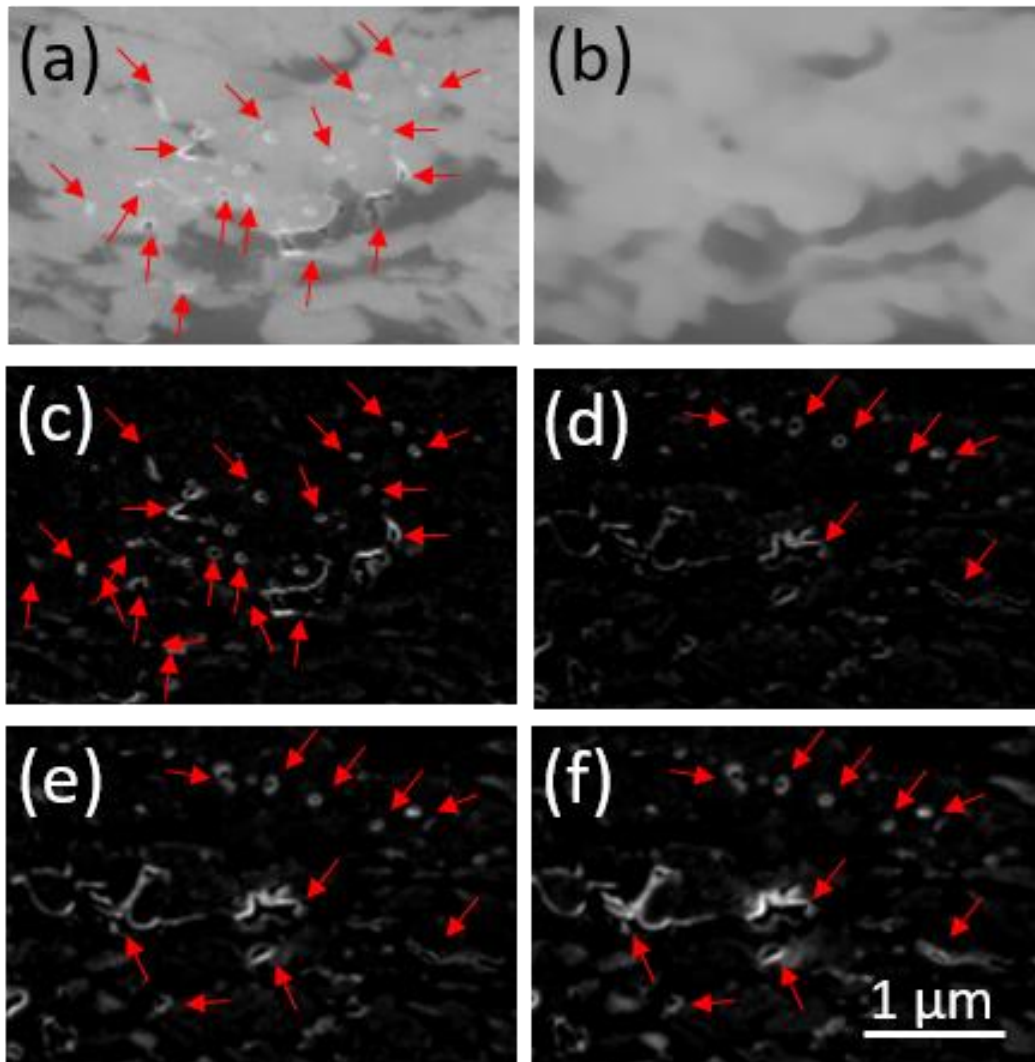


図 2.5 比較的大きいボイドを抽出する手順。(a)比較的大きいボイドが認められるデータキューブの一部。(b)メディアンぼかしフィルターをかけた後の(a)の箇所。(c)(a)と(b)の差分として得られた像。(d)-(f)3D メディアンぼかしフィルターを繰り返す回数を、それぞれ2回、10回、100回として処理し、元画像との差分で得られた像。

図 2.6(a)-(c)に、2種類目の演算であり、エッジが白いコントラストを示す小さな点状ボイドを抽出する方法を示す。それらを抽出するために、モフォロジーオープニングフィルター[8][33]を用いた。元のデータキューブ(図 2.6(a))と、球状の形状で直径が7画素の構造化要素を使ってオープニング処理したデータキューブ(図 2.6(b))との差分により、図 2.6(c)に示す、ボイド像が得られた。比較として、図 2.6(d)-(f)に、それぞれ直径3画素、7画素、11画素の球状の構造化要素を用いて処理をした結果のボイド像を示す。小さめの構造化要素は、

ボイドの一部を抽出し損なう一方で、大きめの構造化要素は、固体電解質部分も捉えてしまう。こうした検討から、この場合では、最適なしきい値を決定しやすい構造化要素として、直径 7 画素の球状とした。

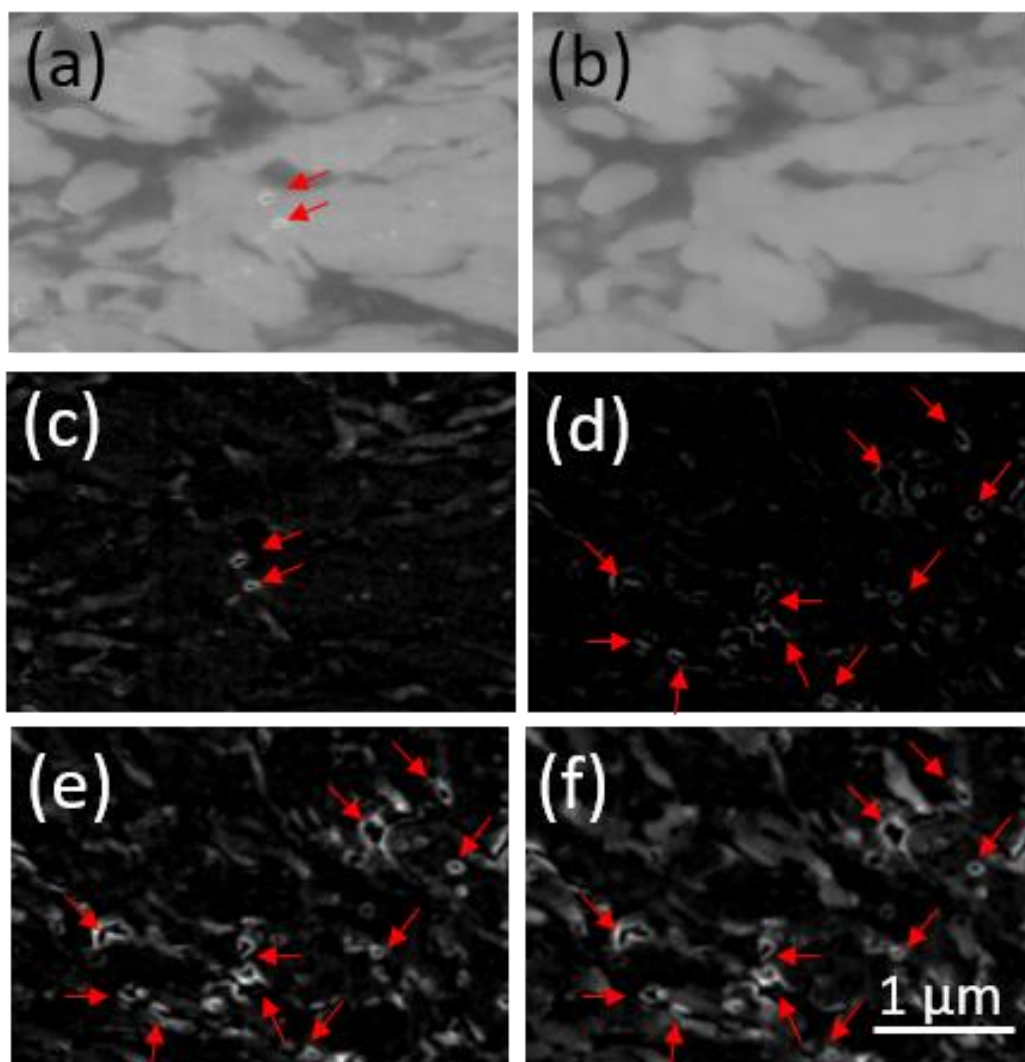


図 2.6 小さめのボイドをオープニングフィルターで抽出する手順。(a)点状のボイドが認められるデータキューブの一部。(b)モフォロジーオープニングフィルターをかけた後の(a)の箇所。(c)(a)と(b)の差分として得られた像。(d)-(f)モフォロジーオープニングフィルターの球状構造化要素の直径を、それぞれ 3 画素、7 画素、11 画素として処理し、元画像との差分で得られた像。

凹状コントラストを示すボイドを抽出するための、3 種類目の演算の方法を図 2.7(a)-(c)に示す。この種類のボイドを抽出するために、モフォロジークロージングフィルターを選択した。元のデータキューブ(図 2.7(a))と、球状の形状で直径が 7 画素の構造化要素を使ってクロージング処理したデータキューブ(図

2.7(b))との差分により、図2.7(c)に示す、ボイド像が得られた。比較のために、図2.7(d)-(f)に、それぞれ直径3画素、7画素、11画素の球状の構造化要素を用いてクロージング処理をした結果のボイド像を示す。小さめの構造化要素はボイドのコントラストを広いそびれる一方で、大きめの構造化要素はボイドだけでなく固体電解質の部分も捉えてしまうため、この場合に最適な構造化要素は、直径7画素の球状の構造化要素とした。

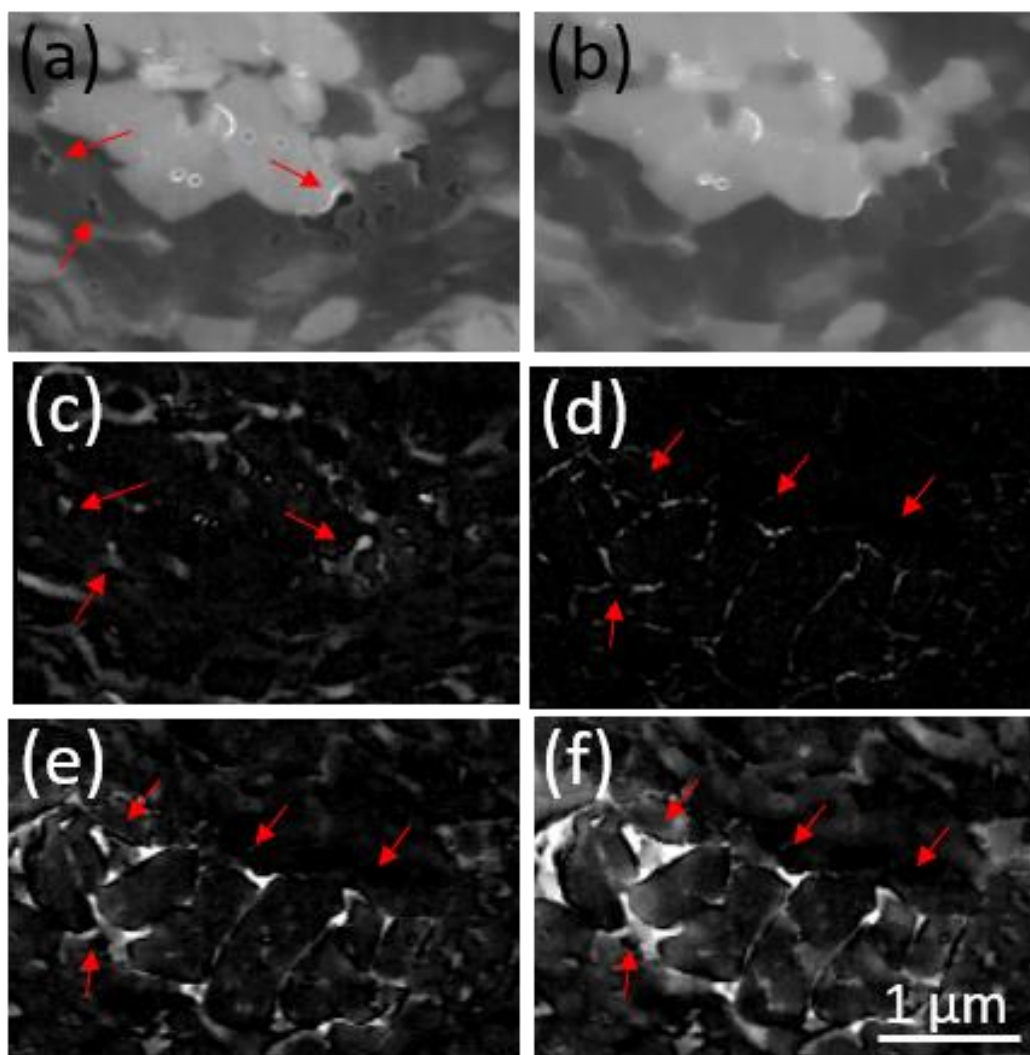


図2.7 凹状コントラストのボイドをクロージングフィルターで抽出する手順。(a) 凹状コントラストのボイドが認められるデータキューブの一部。(b) モフォロジークロージングフィルターをかけた後の(a)の箇所。(c) (a)と(b)の差分として得られた像。(d)-(f) モフォロジークロージングフィルターの球状構造化要素の直径を、それぞれ3画素、7画素、11画素として処理し、元画像との差分で得られた像。

図 2.5-2.7 の各閾値処理のしきい値は、処理後のデータに、決して電極材や固体電解質の一部を含まない範囲で、最も多くのボイドを抽出できる値に決定した。それによって、ボイドに対応するボクセルの座標が決定される。Avizo では、選択したボクセルの空間座標のセットは「ラベルデータ」と呼ばれ、データキューブのロードとしきい値の設定を交互に行うことで、ラベルデータは統合することが可能である。この演算は、統合したデータセットが選択する空間座用を順次拡張していくため、このラベルデータの統合処理が、和集合演算と同じ意味を持つ。そして、元のデータを A、統合したラベルデータを B とし、統合した領域を 1、それ以外の領域を 0 とし、式(2-1)に示す行列の積の計算と同じように、同じ空間座標の数値同士の積を得た。

$$A \times B \quad (2-1)$$

これにより、元データからボイドのみを抽出することに成功した。この処理の一連の流れは、式(2-2)に示すように、一つのデータキューブを、それぞれ異なる種類のフィルターで別々に処理し、それらを式(2-2)のように和集合演算したものと等価である。

$$V_{all} = V_{blurring\ filter} \cup V_{morphology\ opening\ filter} \cup V_{morphology\ closing\ filter} \quad (2-2)$$

統合したデータキューブは、上側に、真空部分との接点に対応する、エッジのコントラストを含んでいた。これらは明らかにボイドと対応しないものなので、取り除いた。結果の 3 次元イメージデータの鳥観図を図 2.8 に示す。

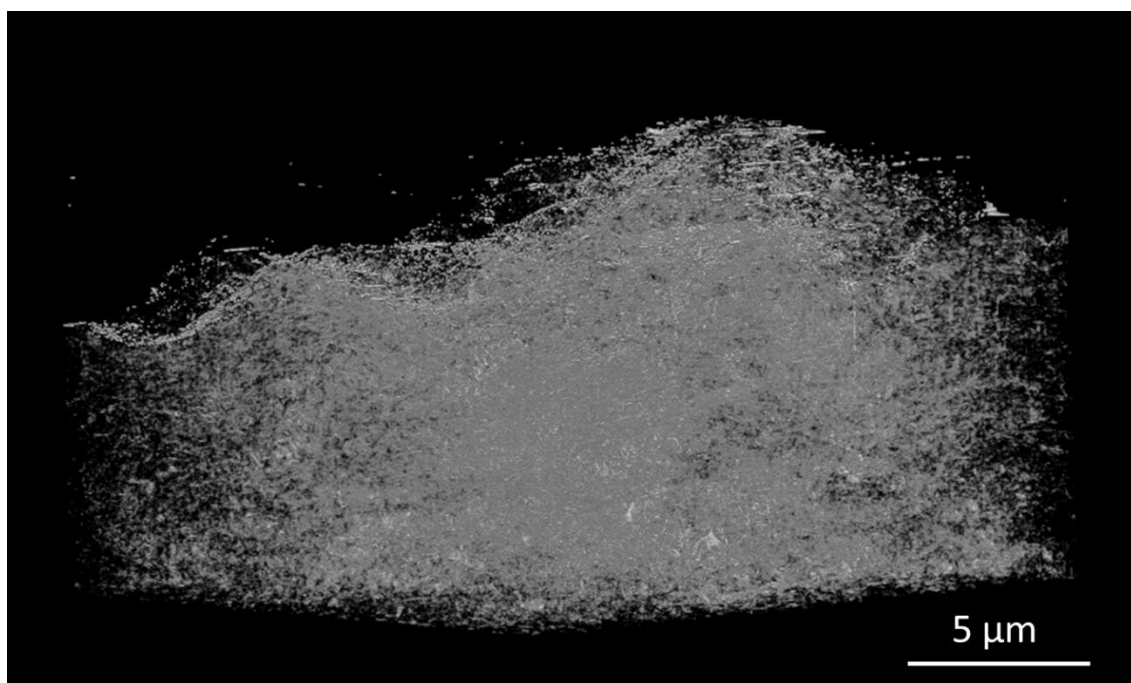


図 2.8 本手法を用いて元のデータキューブ(図 2.4)から抽出した、ASS-LIB 中のボイドの 3 次元的な分布の様子。

ボイド抽出における本手法の効果を示すために、それぞれメディアンぼかしフィルター、モフォロジーオープニングフィルター、モフォロジークロージングフィルターだけを適用して得られたデータキューブを、図 2.9(a)-(c)に示し、和集合演算の結果と比較した。図 2.9(a)のデータキューブは、比較的大きなボイドを含んでいるが、図 2.8 と比較すると明らかにボイドの量が少ない。図 2.9(b)と(c)のデータキューブは、毛細管で結合したボイドのネットワークが認められ、これらはメディアンぼかしフィルターでは、抽出しきれなかったボイドだと推定される。定量的に比較するため、図 2.8 のボイド体積に対する、図 2.9(a)-(c)のボイドのそれぞれの体積比率を表 2.1 に示す。

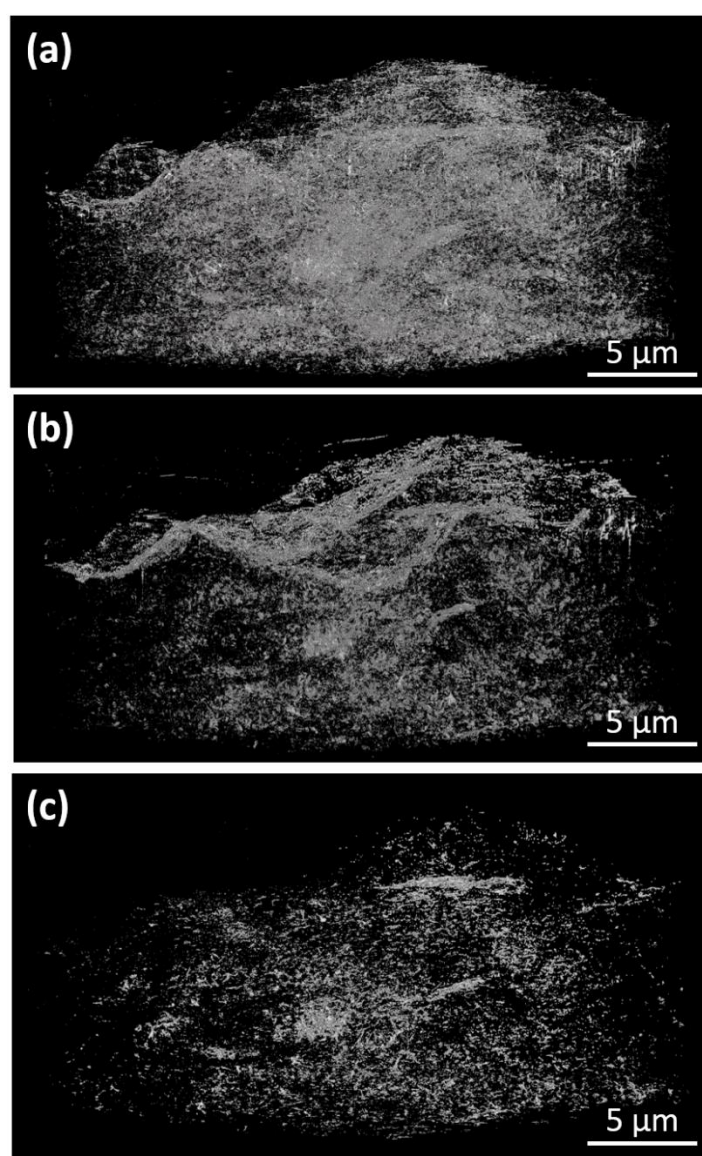


図 2.9 単独のフィルター処理により得られたボイド分布。(a)メディアンぼかし。(b)モフォロジーオープニング。(c)モフォロジークロージング。

表 2.1 ボイドの全量に対する、それぞれのフィルターで処理した結果、抽出できたボイドの体積比率

	Median blur	Morphological opening	Morphological closing
Volume ratio to total void volume	52.5%	59.9%	17.9%

元のデータキューブにそれぞれ別個に画像解析フィルター処理を行い、最終的に和集合演算で一つのデータキューブに統合することで、様々な大きさや形のボイドを抽出できた。ASS-LIB 複合電極全体の体積に対するボイドの体積は、図 2.8 に示すように複合材全体に広く分散しているにも関わらず、0.15%だった。しかしながら、ボイドは複合電極におけるリチウムイオン伝導を妨げる要因であるため、局所空隙率の低減により複合電極の更なる改良が実現できることを示唆している。

2-3-2 実複合電極の、焼成によるボイド量の変化の計測

図 2.10(a)に、焼成していない実複合電極の複合電極部分の鳥観図を示す。2-3-1 において図 2.8 を導出した方法と同様の手順により、(a)からボイドのみを取り出したものを、図 2.10(b)として示す。図 2.10(b)の体積を図 2.10(a)の体積で割ることで、ボイドの比率は 0.50%と計算できた。図 2.10(c)と図 2.10(d)は、図 2.10(a)と図 2.10(b)に対応する、熱処理をした複合電極の結果であり、ボイド体積は 0.15%と計算された。従って、エアロゾルデポジション法で形成した複合電極は、熱処理により空隙率が減少することが明らかになった。

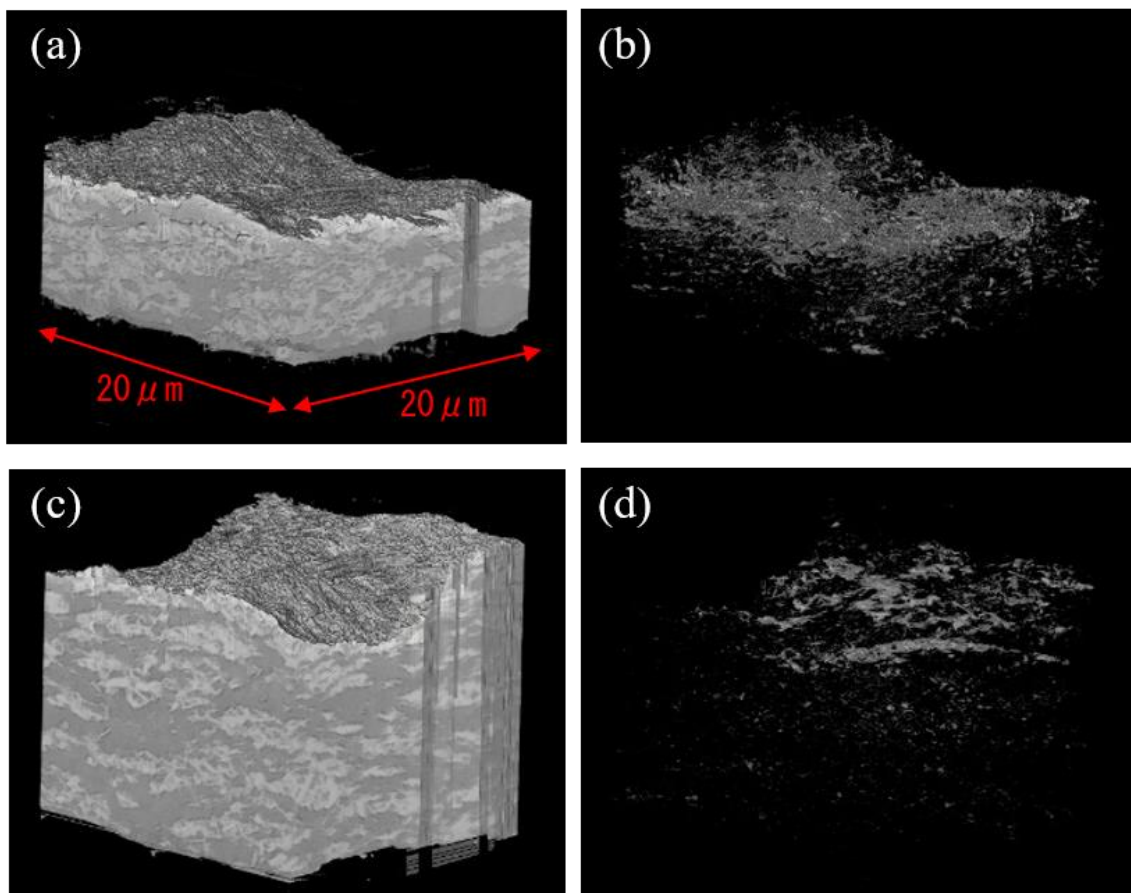


図 2.10 イメージデータキューブの 3 次元鳥観図。(a)焼成していない実複合電極の複合電極部分。(b) (a) から抽出したボイド。(c) 焼成した実複合電極の複合電極部分。(d) (c) から抽出したボイド。

2-4 結論

3 次元イメージデータキューブから、階層的に目的の対象物を抽出していく画期的な画像解析法を提案した。それは、しきい値処理の前処理として、それぞれ標的や特徴が異なる 3 種類の画像フィルター(メディアンぼかしフィルター、モフォロジーオープニングフィルター、モフォロジークロージングフィルター)によるフィルタリングを別個に行い、和集合演算で 3 つのデータキューブを一つに統合する方法である。本章では、この手法を、ASS-LIB の複合電極内部のボイドの空間分布の研究に応用し、全てのボイドを抽出することに成功した。得られた電極内のボイドの 3 次元分布は、複合電極の性能を向上させるための知見となる。また、実材料中のボイド比率の比較が可能になった。

第 3 章

畳み込みニューラルネットワークの応用による

金微粒子触媒の双晶の有無の識別

概要

本章では、畳み込みニューラルネットワーク (CNN) を、金微粒子触媒の原子分解能 STEM 像における双晶構造の有無の決定に応用した。CNN は、生の STEM 像に応用した場合と比較して、像を Hough 変換した画像に応用した場合に高い正答率を示した。提案する手法は、金微粒子の触媒活性に非常に影響を与える双晶を含む粒子の割合の定量的評価に有効であることを明らかにした。

3-1 背景

直径が 5 nm 以下の金微粒子触媒が一酸化炭素の酸化における高い触媒活性を示す事が発見されて以来[12]、金微粒子触媒は、非常に注目を集めている。双晶を含む金微粒子の活性は、単結晶の金微粒子の活性より高いことが知られている[59][60]。また、双晶微粒子を多く含む担持金触媒が、単結晶微粒子が多いものよりも、一酸化炭素の酸化において明らかに高い触媒活性を示すことが、最近報告されている[61]。従って、担持金触媒の活性に非常に影響を与える双晶粒子の割合を調べることは重要である。

通常は、金微粒子触媒の双晶の構造の存在は、TEM を用いて、暗視野像の特徴的なバタフライコントラストから識別が可能である[62]。しかしながら、担持微粒子触媒の場合には、担体の厚みによっては、双晶粒子のバタフライコントラストよりも担体の厚みによるコントラストが上回り、いつも上手く識別できる訳ではない。球面収差を補正した HAADF-STEM による原子分解能観察は、原子番号に比例したコントラストを示す Z コントラスト像を得られること[41][61][63][64][65]から、双晶微粒子を識別するためのその他の有望な方法である。しかしながら、金微粒子は常に低次の晶帯に沿った方向にビームが入射するとは限らず、そのため得られる Z コントラスト像は必ずしも典型的な原子分解能像のように原子コラムを分離した像として撮影できるとは限らないため、双晶粒子か双晶を含まない単結晶粒子かを識別し、粒子の数を数えることは、現実的ではない。この問題を解決するために、ナノ粒子の結晶構造中の双晶の存在の有無を効率的かつ自動的に検出する目的で、HAADF-STEM 像の Hough 変換と、畳み込みニューラルネットワーク (CNN: Convolutional neural network) との組み合わせを考案し、観察で得られた HAADF-STEM 像のうちの双晶構造を有

する粒子の割合を計測した。

人工知能 (AI: Artificial intelligence) を使った画像認識による機械学習法は、従来のニューラルネットワークと、深層学習 (DL: Deep learning) に分けられる。従来のニューラルネットワークは、ノードと呼ばれる人工ニューロンによって形成された層が 3~4 層並んで設計されている。それぞれのノードは、ある層に存在しており、また、隣の層のノードと結合している。その結合の重みは、良い結果が得られるように人間の手によって微調整されている。従来のニューラルネットワークは、電子顕微鏡の分野でも、例えば、電子線トモグラフィーにおいて、傾斜して撮影した像を正確に位置合わせするための追尾用マーカーの自動追従で応用されている [66] [67] [68]。一方で、DL では、多層ネットワークの識別モデルを AI が自動的に最適化する。

DL の一種である CNN は、1980 年代に開発され、多層ニューラルネットワークの内部に、畳み込み層およびプーリング層と呼ばれる演算層が存在することが特徴の手法である [69]。従来のニューラルネットワークとは異なり、CNN は、パターン認識の位置不変性を兼ね備えており、あたかも画像フィルターのよう働きをする層を使い、様々な局所から様々な特徴を取り出す。CNN は、自身の現在の正答率を確認した上で、層間の結合の重みを更新することで、正答率が上がるように繰り返し学習する。CNN は、こうした特徴を活かして、手書きの文字の自動認識への応用に成功している [70]。

本章では、CNN のネットワーク中の学習層の繰り返しが効果的に正答率を上げることと、それによって、実験で得られた HAADF-STEM 像データ群の中の単結晶金微粒子と双晶金微粒子の識別を試みる。Hough 変換したデータセットに CNN を応用することで正答率が劇的に向上したが、更に、対比のため処理していない像の結果も示す。

3-2 実験方法

3-2-1 試料準備と HAADF-STEM 観察

金属酸化物担体 (TiO_2 もしくは Nb_2O_5) に担持した、担持量 1 wt.% の金微粒子触媒は析出沈殿法で作製し、詳細は別の文献で示されている [59]。 TiO_2 (JRC-TIO8、日本触媒学会) と Nb_2O_5 ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、CBMM) は、それぞれ、使用前に 400°C で焼成した。NaOH 溶液は、1mM HAuCl_4 と適量の担体の懸濁液に、pH が 7 になるように加えた。1 時間攪拌した後、ろ過し、得られたスラリーを洗浄すること、5 回繰り返した。乾燥後、得られた粉体は常温の CO ガス雰囲気下 (4 vol.% Co/Ar , 10mL min^{-1}) で 30 分、もしくは 200°C の水素雰囲気下 (3 vol.% H_2/N_2 , 100mL min^{-1}) で 30 分焼成した。金微粒子の構造の詳細は、他の文献でも示しているが [61]、代表的なものの一部を、図 3. 1-3 で示す。

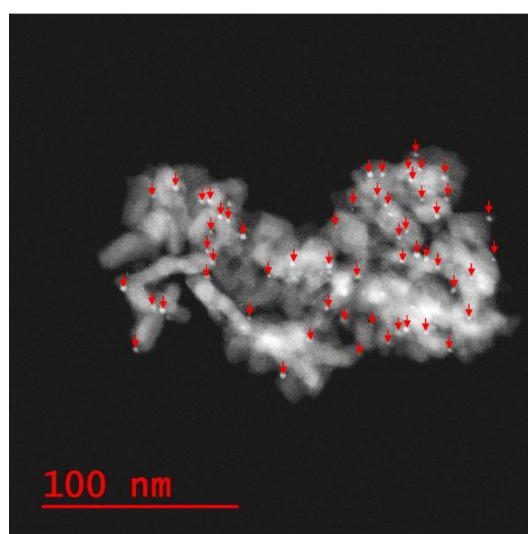
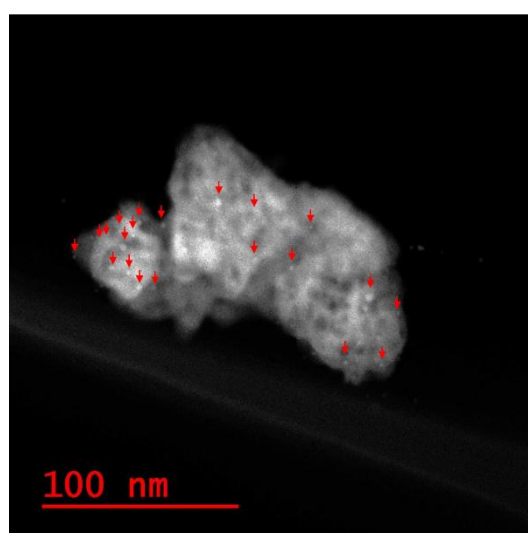
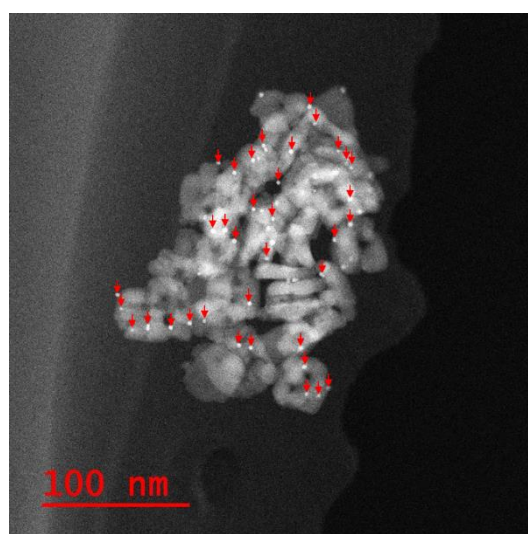


図 3.1 金微粒子触媒の低倍率像。大きな白いコントラストが酸化物担体、さらに強く白いコントラストを示す小さな点状のもの(図中矢印)が金微粒子。

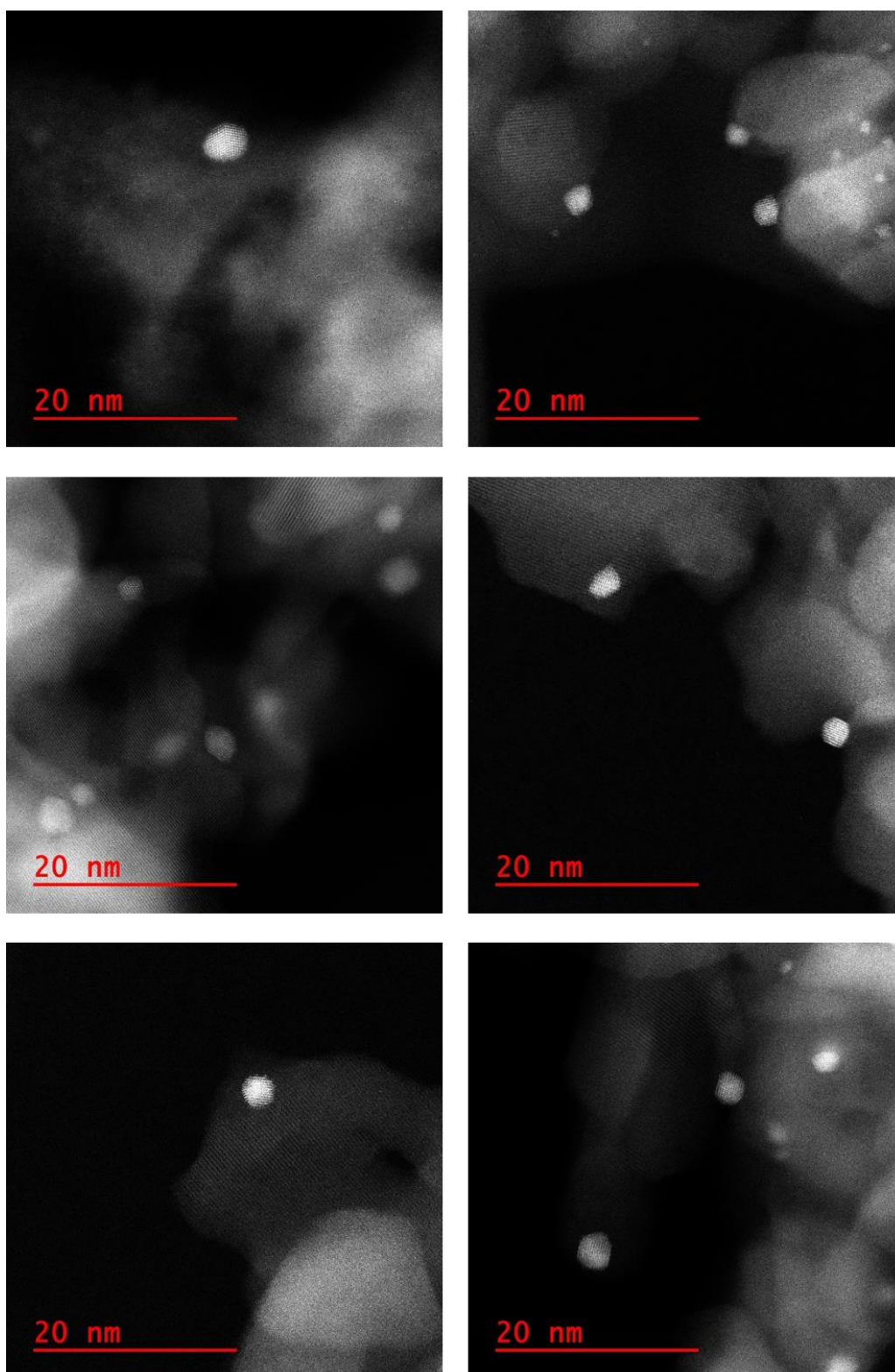


図 3.2 観察で得られた、金微粒子触媒（大きさ数 nm の白いコントラストを示す点状コントラスト）の原子分解能 HAADF-STEM 像（トリミング前）。



図 3.3 データセットに含まれるトリミング後の金微粒子像。

原子分解能 STEM 像は、加速電圧 200kV で運転し、球面収差補正レンズ、熱電解放出銃を搭載した日本電子製の電子顕微鏡を用いた(図 1.2)。像は、0.021 nm/画素の解像度で撮影した。

3-2-2 HAADF-STEM 像の前処理 (解析データセットの準備)

本章では、CNN 解析には、撮影した HAADF-STEM 像中の、焦点の合っている金微粒子のみを選択し、その選択には恣意性は無い。焦点の合った金微粒子の選択後、元の Z コントラスト像に含まれる担体の部分が入らないように、粒子が正方形のフレームいっぱいになるようにトリミングして、それから 180 画素²の解像度に再標本した。それぞれの撮影した画像が単結晶か双晶を含むかのラベル付けを、理論計算による計算像と比較して行った。理論計算には、他のパッケージと比較してもより正確な計算像を素早く生成することが可能な、KINE-HAADF[71]としてパッケージ化されている運動学的 HAADF-STEM 像理論計算コードを用いた。理論計算のための構造モデルには、他の文献に示されている理論計算によって構造最適化されたもの[73]を用い、単結晶と双晶、多重双晶粒子(MTP: Multiple twinned particle)の 3 種類を用意した。147 個の金原子で構成されている、標準的な 8 面体構造のモデル(図 3.4)を単結晶のモデルとした。147 個の金原子で構成されている、標準的な 10 面体構造(図 3.5)を双晶のモデルとして用いた。伊野モデル[72]と呼ばれる 181 個の金原子で構成した 10 面体構造(図 3.6)は、MTP のモデルとして用いた。

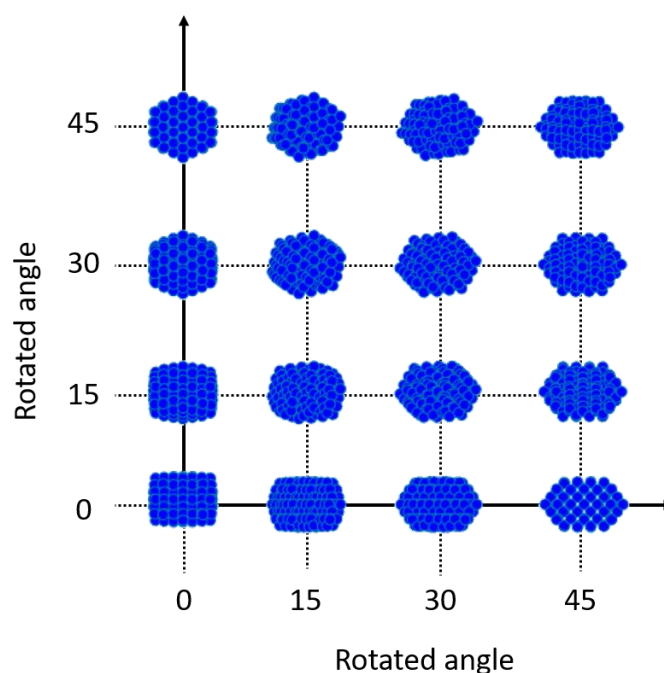


図 3.4 理論計算に用いた、金原子 147 個による単結晶のモデル

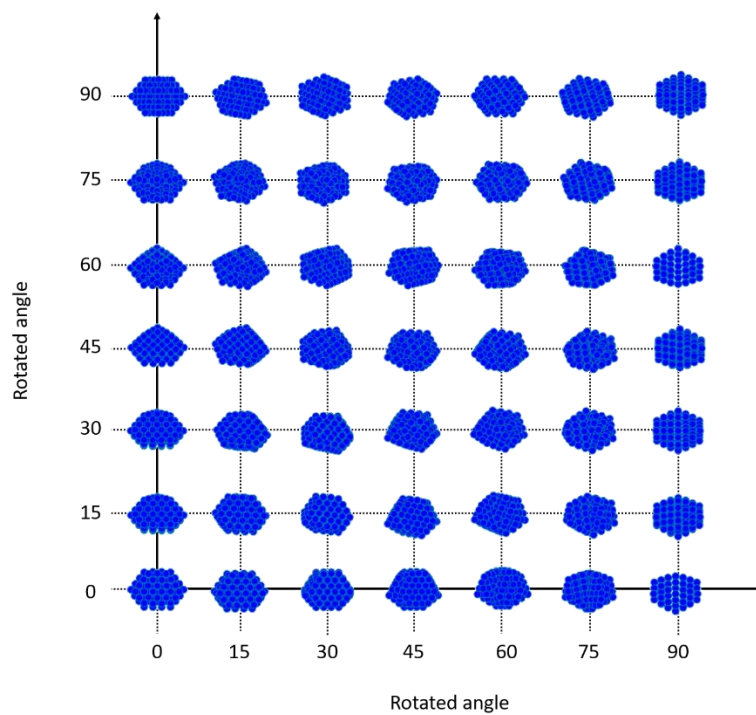


図 3.5 理論計算に用いた、金原子 147 個による双晶のモデル

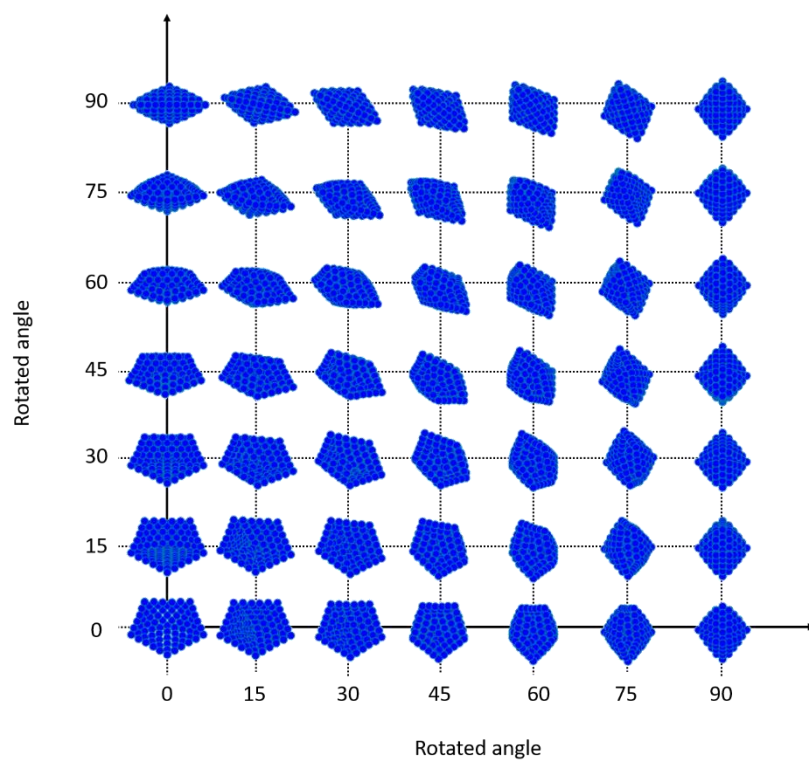


図 3.6 理論計算に用いた、金原子 181 個による伊野モデルの多重双晶構造モデル。

第1章3節の図1.4で示した通り、用いた装置のSTEMのプローブ径は0.07nmなので、原子カラムの半値幅に該当するガウシアン幅は0.07 nmとした。それぞれのモデルごとに、理論計算した像は、x,y,z 軸それぞれで0~90°の間で1°ごと回転させる度に画像ファイルとして保存した。撮影したHAADF-STEM 像は、図3.7(c)に例として示すような、格子縞に明らかなキンクを含むと判断できるものをまず双晶とラベル付けした。一方で、残りの画像は、例として図3.7に示すように、理論計算から得られた特徴的な格子縞から、双晶、MTP モデルと一致すると判断できるものは双晶、単結晶モデルと一致すると判断できるものは単結晶と識別して、ひとつひとつの画像データにラベルを付けた。本章では、70%以上の微粒子の実験像が単結晶もしくは双晶であると判断ができ、ラベルを付けることができたが、その他の結晶構造と思われる微粒子については、過去の報告[61]で考慮から外されているため、今回のCNNによる解析にも含めていない。結果として、解析用に 397 枚の画像を準備し、処理に使用するデータセットとした。

比較データセットとして、上記データセットに含まれる Z コントラストにソーベルエッジ検出処理[74] (補遺 3)を施した後で、次のセクションで詳細を述べる Hough 変換をしたデータセットも用意した。それぞれのデータセットは、ランダムに選択した 70%を訓練データ、30%を検証データとして分割した。

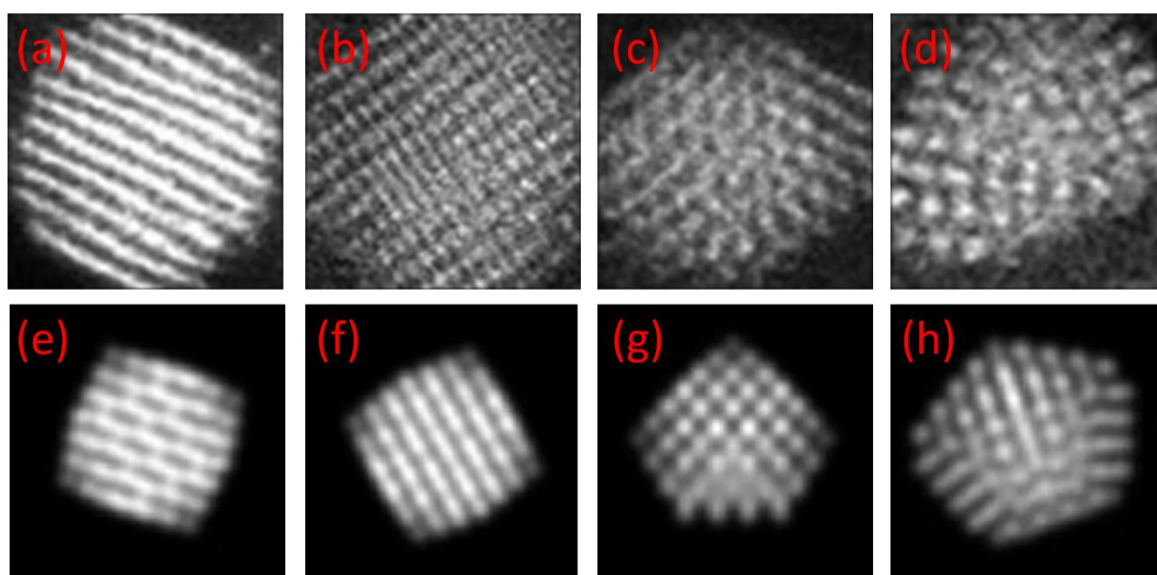


図 3.7 双晶の有無の金微粒子の HAADF 像の実験像と計算像の比較。上段:実験像。(a) (b)単結晶。(c)双晶。(d)MTP。下段:計算像。(e) (f)単結晶。(g)双晶。(h)MTP。

3-2-3 Hough 変換

Hough 変換は、画像中の直線を検出するために用いられるデジタル画像処理方法である。広く一般に用いられている x-y デカルト座標系を、原点から直線に引いた法線の長さ (ρ) と、x 軸とその法線との角度 (θ) に変換する方法であり、次の式で示すことができる [75]。

$$\rho = x \cos \theta + y \sin \theta \quad (3-1)$$

例として、図 3.8 に、(a) 1 方向の格子縞を含む単結晶、(b) 2 方向の格子縞を含む単結晶、(c) 双晶、(d) MTP の模式図、(e)–(h) それぞれ横に示すモデルに対応した変換パターンを示す。

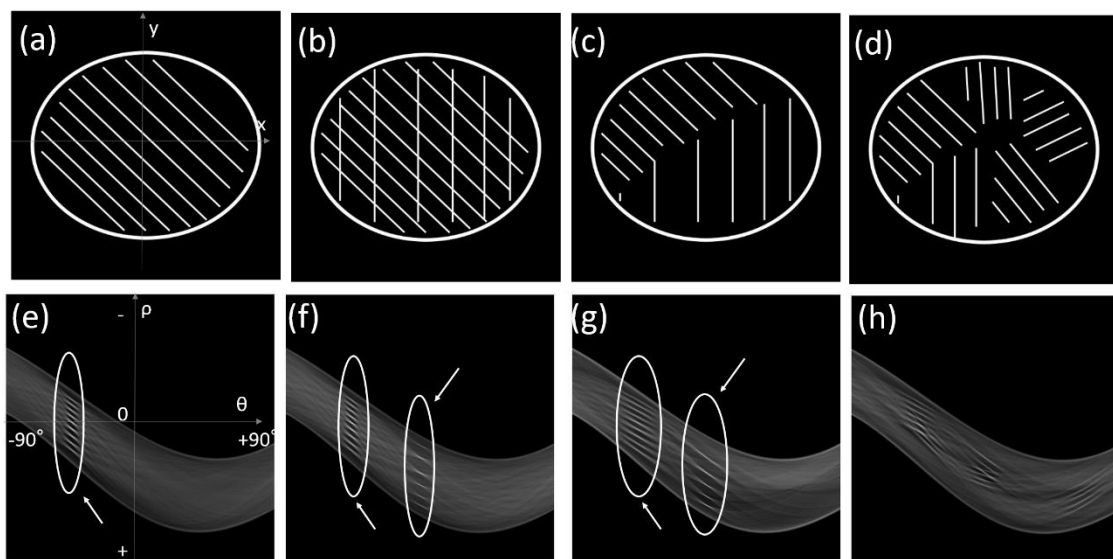


図 3.8 典型的な格子縞の模式図とそれに対応する Hough 変換したパターン。

(a) 1 方向の格子縞の単結晶。(b) 2 方向の格子縞の単結晶。(c) 双晶。
(d) MTP。(e)–(h) (a)–(d) を Hough 変換したパターン。

(e) では、鮮明な線状のコントラストが縦に規則的に並んでおり、それは (a) に示す格子縞に対応している。(f) では、2 つの縦並びの線状コントラストが示されており、これは異なる 2 方向の格子縞に対応している。(e) や (f) と比較して、(g) の線状のコントラストは幅がありやや強度が弱く、これは (c) に示す双晶の格子縞が (a) や (b) よりも短いためである。(h) に示したパターンからは、(d) の MTP の格子縞に由来するコントラストは読み取ることが難しく、それらは (h) のバックグラウンドに埋もれてしまっているためだと推定される。図 3.9 に、図 3.7(a)～(d) それぞれから得られた Hough 変換後のパターンを示す。これらの結果から、金微粒子の原子分解能 HAADF-STEM 像を Hough 変換したパターンは、変換しない元の画像よりも、単結晶か双晶かの識別に適している。

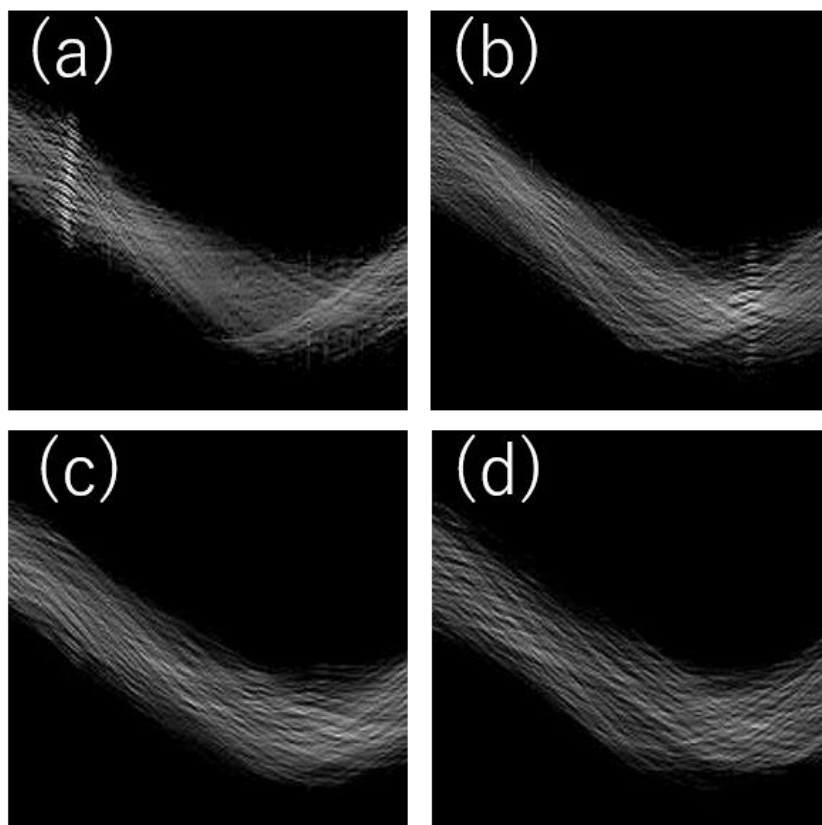


図 3.9 図 3.4(a)-(d)に示した像を、それぞれ Hough 変換したパターン。

3-2-4 CNN のネットワーク構築

本章で用いた CNN は、2 つの、GeForce GTX 1080 Ti (NVIDIA) (3584 CUDA コア、11GB) のグラフィックスプロセッシングユニット (GPU: Graphics processing unit) を搭載したワークステーションに、MATLAB R2017b (Mathworks) と、オプションの Computer Vision System Toolbox、Deep Learning Toolbox、Image Processing Toolbox、Parallel Computing Toolbox、Statistics and Machine Learning Toolbox をインストールした環境で構築した。

もっとも標準的であり簡素な CNN は、入力層から始まり、次に畳み込み層、正規化線形関数 (ReLU: Rectified linear unit) 層、最大プーリング層、全結合層、ソフトマックス層、識別層の順で構成される。各層は、ノードと呼ばれるユニットで構成されており、ノードを元の画像の空間座標と関連付けて平面に整列させたものを特徴マップと呼ぶ。以下に、各層について詳細を示す。

入力層は、用いる画像の $180 \times 180 \times 1$ 画素³ (8bit のグレースケールの像を用いているため x1 と付いている。RGB カラー画像なら x3) の大きさと同じ数のノードで構成され、各ノードは入力画像の画素の各コントラスト強度値と同じ値を持つ。そのため入力層の特徴マップは、入力した画像そのものとなる。

畳み込み層は、前の層の特徴マップに、あたかも画像フィルタのような行列の畳み込み演算を用い、畳み込み演算の係数は学習ごとに正答率が上がるように AI が更新するため、自己学習して自動で特徴を探索する特徴抽出器のように働く。そのフィルタは、通常、正方形の形で任意の大きさのものを用いる。図 3.10 に、畳み込み層の模式図を示す。前の層の特徴マップのカーネル内の各ノードの値は、それぞれある係数を掛け算し、その後足し合わされ、畳み込み層のノードの値となる。前層ノードの値に掛ける係数は、AI が学習ごとに、正答率が上がると判断する方向に更新していく。ここでは、フィルタの大きさに対応するカーネルサイズ F は 5、7、9、11、13、15 とし、フィルタの枚数に対応するチャンネル数 N は、40、70、100、130、160、190 とした。また、畳み込みの演算で特徴マップが小さくなるのを防ぐために、入力する特徴マップの外側に 0 値のノードを仮想的に指定幅で配置するゼロパディング P には、デフォルトの幅値である 0 を用いた。入力する特徴マップに対してカーネルを当てる際の、カーネルの移動幅の大きさである移動量 S には、デフォルト値である 1 を用いた。結果として、得られる特徴マップの大きさは、 $(180+2P-F)/S+1$ の深さ N となる。フィルタの重みに対応する各カーネルの係数は平均 0、標準偏差 0.01 の乱数から始まるものを使っている。

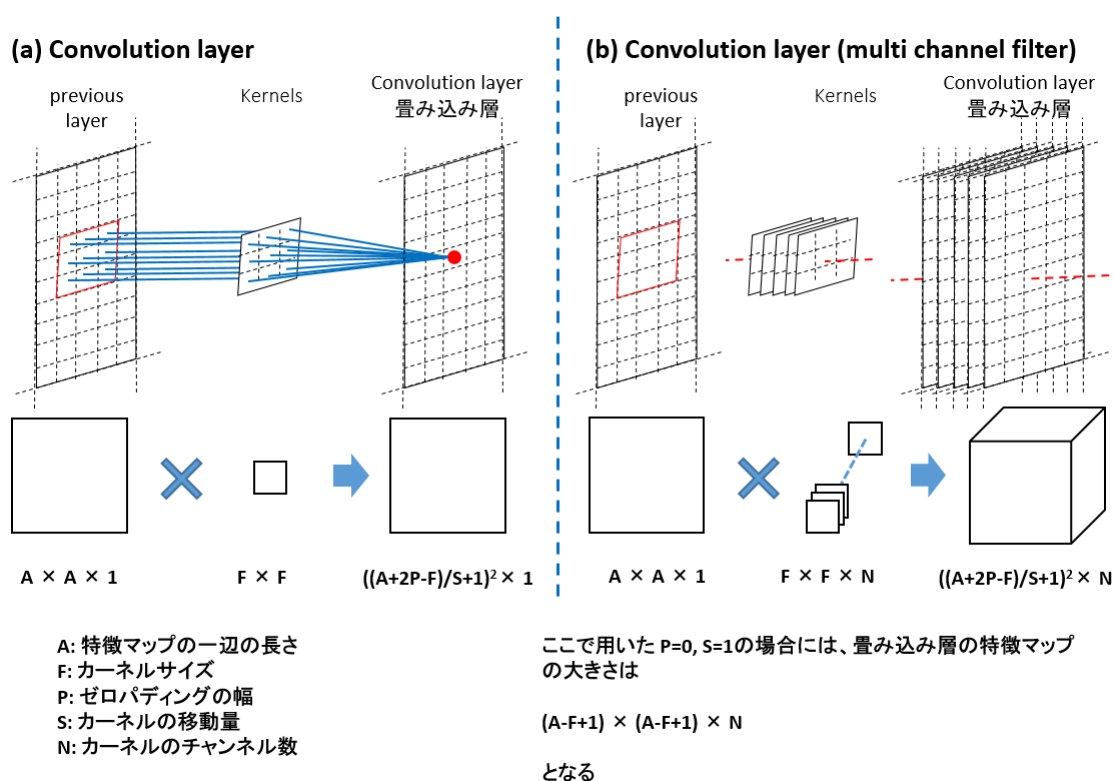
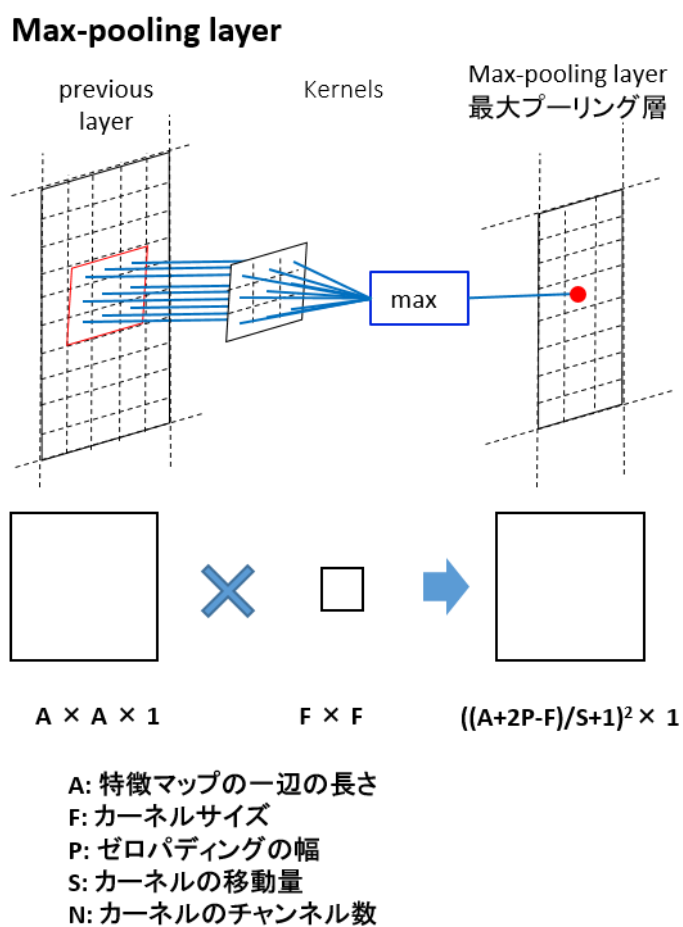


図 3.10 畳み込み層の概略図。(a)カーネルのチャンネル数が 1 の場合。(b)カーネルのチャンネル数が複数の場合。

次の ReLU 層は、前の層の特徴マップ中の負の値を 0 とした特徴マップを製作する演算であり、計算の高速化に大きく寄与している[76]。

最大プーリング層は、前の層の特徴マップに、指定の大きさのカーネルを当て、カーネル内のノードの最大の値を最大プーリング層のノードにそのまま渡し、特徴抽出機能と特徴マップを小型化する効果があり、これが CNN の位置不変的な特徴抽出に大きく寄与している。最大プーリング層の模式図を図 3.11 に示す。ここでは、カーネルは 3x3 の大きさで、移動量を 3、ゼロパディングを 0 とした。



ここで用いた $P=0$, $S=3$ の場合には、畳み込み層の特徴マップの大きさは

$$((A-F)/3+1) \times ((A-F)/3+1) \times N$$

となる

図 3.11 最大プーリング層の概略図。

全結合層では、総内の各ノードが、前の層の特徴マップの全てのノードと、それぞれ異なる結合重さで結合しており、初めは畳み込み層と同じ条件の乱数から始まり、学習ごとに値が更新される。全結合層のノードの数は、クラス分けの数と等しいので、この問題の場合には単結晶と双晶を含む場合の 2 つに対応して、2 個である。

最後に、アウトプットを得るために、全結合層の後にソフトマックス層と識別層が配置されている。ソフトマックス層は、前の全結合層のそれぞれのノードの値を全ノードの値の合計値で割った、確率のような値を与える。これらの値は識別層に渡され、最も値が大きいものがネットワークの回答だと認識して、その答えが正しいか間違っているかを判断する。そして、学習ごとに、正答に対応するソフトマックス層内のノードの値が 1.0 に近づくように、すなわち正答率 100% を目指してネットワーク中の学習層の変数を更新する。その値を 1.0 に近づけるにあたり、1 回の変数の更新で近づけようとするのではなく、数百回や数千回で 1.0 になるような学習率をあらかじめ設定しておく。ここでは、学習率は標準的な値である 0.0001 を使った。

図 3.12 に、例として、カーネルサイズ 7x7、チャンネル数 100 の畳み込み層で構築した CNN の模式図を示す。

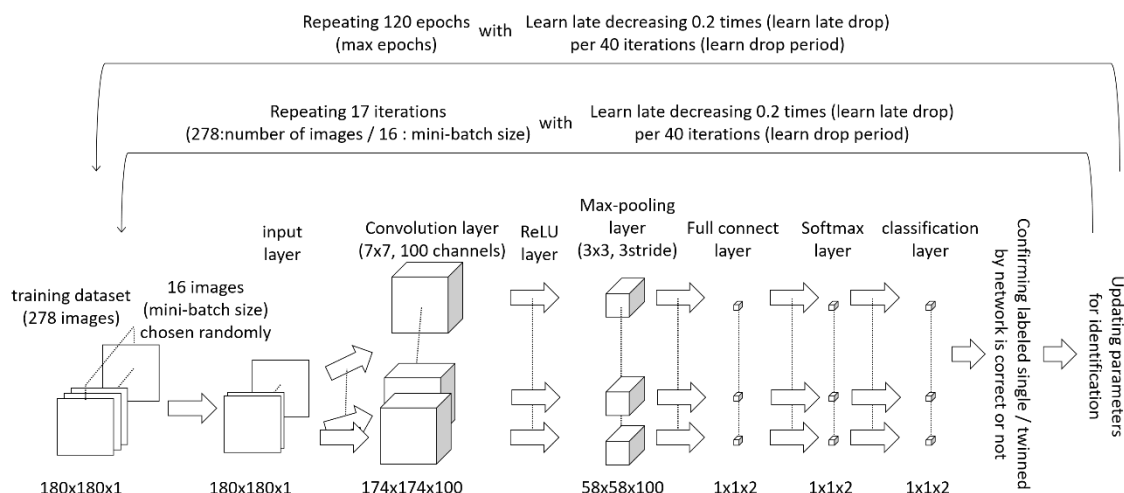


図 3.12 7x7 の大きさ、100 チャンネルの畳み込み層を含む、最も簡素な CNN の模式図。

ミニバッチ学習は、全画像を使いフィルターの重みを調整する方法と比較して、正答率が向上し、より良い結果が得られるため利用されている[77]。指定された特定の数の画像が学習用データセットからランダムに選択され(ここでは、ミニバッチ数は 16 とした)、その小集団で学習を行う。そしてその処理は、指定

したエポック数(1 エポックは、トレーニングデータ中の全画像数割るミニバッチ数の回数の学習に当たる)まで複数回繰り返される。ここでは、エポック数は120とした。エポック数が小さい場合、学習が十分に行われないことが想定される。また、エポック数が大きいと、過学習と呼ばれる、トレーニングデータに対するオーバーフィッティングが起こってしまう。ここでは、エポック数10~200の間で事前検討を行い、120に決めた。

この節での学習は、全て10分以内で終わっており、ノード数の少ないネットワークほど、より早く学習が終わる傾向にあった。その後、回答用のデータセットを用い、混同行列を作成した。また、畳み込み層のカーネルの大きさと深さに対応する正答率を、表として得た。

3-3 実験結果

CNNの畳み込み層の大きさやチャンネル数を変え、Hough変換したパターンを用いて学習したCNNから得られた正答率を表3.1に示す。得られた値はどれも、70%を超えていない。

表 3.1 Hough 変換したデータセットに、図 3.7 に示す図の通り構築されたネットワークの畳み込み層の大きさやチャンネル数を変えたものを適用し、得られた CNN の正答率。

		Size of filters					
		5	7	9	11	13	15
Number of filter	40	60.5	54.62	55.46	64.71	60.5	60.5
	70	63.87	60.5	57.98	59.66	57.14	63.03
	100	58.82	63.87	67.23	65.55	68.07	63.87
	130	63.87	63.03	67.23	67.23	62.18	68.07
	160	61.34	62.18	64.71	64.71	66.39	62.18
	190	61.34	67.23	65.55	65.55	66.39	69.75

画像の格子縞の角度は、画像の特徴の識別に用いる Hough 変換パターンの重要なパラメーターであるため、移動不変性を向上させるために、図 3.13 のように、畳み込み層の後に配置された最大プーリング層の最大層数を 4 まで増やした。最大プーリング層の層数が 2, 3, 4 の時に得られた正答率を、それぞれ表 3.2(a), (b), (c)に示す。それらの結果は、最大プーリング層を繰り返して層数を増やすほど、正答率が上がる傾向を示している。

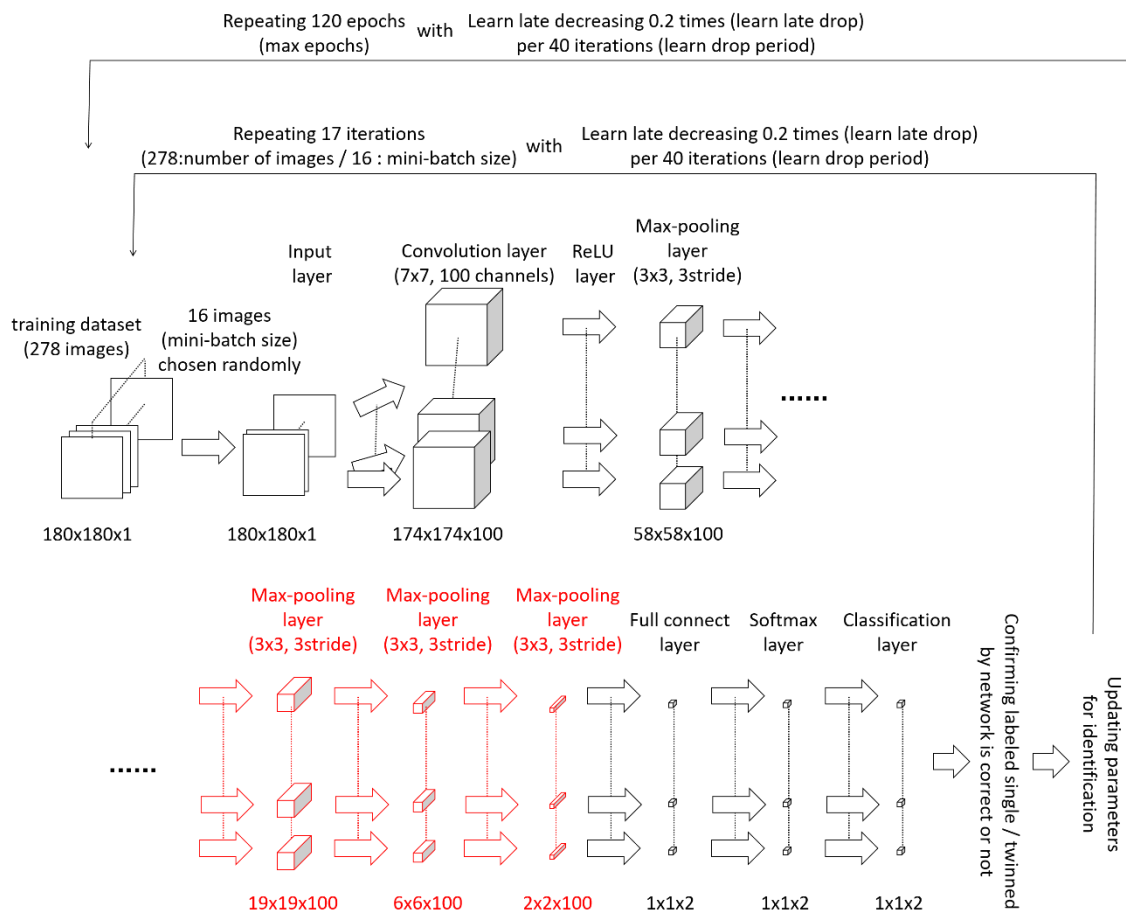


図 3.13 7x7 の大きさ、100 チャンネルの畳み込み層を含み、最大プーリング層を繰り返した CNN の模式図。図 3.12 との相違点は、赤で示している。

表 3.2 Hough 変換したデータセットに、図 3.8 に示す図の通り構築されたネットワークの畳み込み層の大きさやチャンネル数を変えたものを適用し、得られた CNN の正答率。最大プーリング層の層数は(a)2, (b)3, (c)4 に対応する。正答率が 70%を超えるものは太字、80%を超えるものは赤太字で表示している。

(a)

		Size of filters					
		5	7	9	11	13	15
Number of filter	40	69.75	64.71	63.03	57.14	57.14	68.07
	70	64.71	69.75	67.23	64.71	61.34	65.55
	100	65.55	74.79	69.75	68.91	63.03	67.23
	130	68.91	68.91	66.39	63.87	63.87	61.34
	160	70.59	70.59	68.07	68.91	61.34	59.66
	190	66.39	66.39	67.23	63.03	67.23	68.91

(b)

		Size of filters					
		5	7	9	11	13	15
Number of filter	40	71.43	73.11	73.11	79.83	79.83	76.47
	70	76.74	78.15	76.47	68.91	73.95	68.07
	100	73.95	78.99	73.95	75.63	75.63	73.95
	130	77.31	78.15	75.63	77.31	76.47	73.95
	160	75.63	73.11	77.31	79.83	74.79	73.95
	190	73.11	77.31	74.79	74.79	77.31	78.15

(c)

		Size of filters					
		5	7	9	11	13	15
Number of filter	40	79.83	81.51	78.99	79.83	76.47	79.83
	70	80.67	76.47	80.67	78.99	78.99	77.31
	100	75.63	81.51	81.51	80.67	79.83	79.83
	130	79.83	79.83	78.15	81.51	82.35	80.67
	160	78.15	79.83	80.67	80.67	77.31	79.83
	190	77.31	79.83	78.99	81.51	81.51	75.63

最大プーリング層の層数を増やす他の方法として、図 3.14 に示すように畳み込み層・ReLU 層・最大プーリング層をセットで数を増やす方法がある。

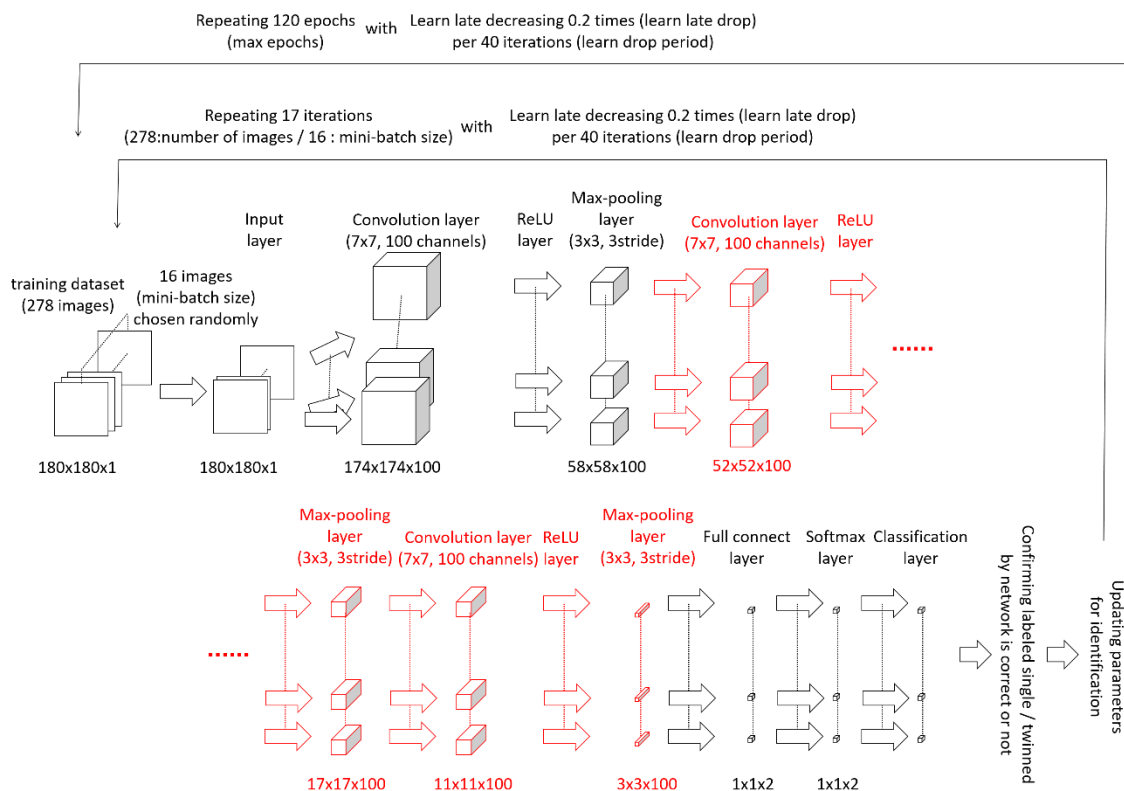


図 3.14 7x7 の大きさ、100 チャンネルの畳み込み層を含み、畳み込み層・ReLU 層・最大プーリング層を繰り返した CNN の模式図。図 3.7 との相違点は、赤で示している。

図 3.14 のモデルに対応する正答率は、表 3.3 に示し、層のセットを 2 回繰り返したものを (a)、3 回を (b) とした。これらの結果は、層のセットを繰り返す回数が増えるほど、正答率が向上する傾向が認められる。特に、7x7 の大きさで 100 チャンネルの畳み込み層を用い、層のセットを 3 回繰り返したネットワークは、最も高い 85% の正答率が得られた。全体として、全結合層と結合している特徴マップが小さいものほど、正答率が高い傾向が認められた。

表 3.3 Hough 変換したデータセットに、図 3.9 に示す図の通り構築されたネットワークの畳み込み層の大きさやチャンネル数を変えたものを適用し、得られた CNN の正答率。畳み込み層・ReLU 層・最大プーリング層をセットで繰り返した数は(a)2, (b)3 に対応する。正答率が 70%を超えるものは太字、80%を超えるものは赤太字で表示している。

(a)

		Size of filters					
		5	7	9	11	13	15
Number of filter	40	73.11	74.79	69.75	70.59	77.31	73.95
	70	72.27	70.59	75.63	73.11	74.79	72.27
	100	72.27	69.75	75.63	72.27	68.91	75.63
	130	72.27	74.79	75.63	68.07	74.79	74.79
	160	74.79	73.11	73.11	69.75	73.95	75.63
	190	70.59	72.27	70.59	79.83	69.75	80.67

(b)

		Size of filters			
		5	7	9	11
Number of filter	40	65.55	77.31	80.67	74.79
	70	73.95	82.35	81.51	80.67
	100	80.67	84.87	81.51	77.31
	130	79.83	79.83	78.15	79.83
	160	81.51	79.83	81.51	81.51
	190	80.67	81.51	80.67	78.15

比較として、学習および検証用のデータセットとして、Hough 変換をしていない、トリミングした金微粒子の原子分解能 Z コントラスト像を、図 3.7, 3.8, 3.9 のネットワークに適用した結果の混同行列を、表 3.4(a), (b), (c)としてそれぞれ示す。また、表 3.3(b)で最も高い正答率を示した結果の混同行列を、表 3.4(d)として示す。

表 3.4 トリミングした金微粒子の原子分解能 Z コントラスト像のデータセットに、(a)図 3.7, (b)図 3.8, (c)図 3.9 に示す図の通り構築されたネットワークを適用し、得られたコンフュージョンマトリクス。(d)図 3.9 のネットワークに Hough 変換したデータセットを適用して得られた混同行列。

(a)				(b)			
		Labeled by CNN				Labeled by CNN	
		single	twinned			single	twinned
Labeled in proof dataset	single	17	31	Labeled in proof dataset	single	0	48
	twinned	24	47		twinned	0	71
Accuracy (%)		53.8		Accuracy (%)		59.7	

(c)				(d)			
		Labeled by CNN				Labeled by CNN	
		single	twinned			single	twinned
Labeled in proof dataset	single	0	48	Labeled in proof dataset	single	38	10
	twinned	0	71		twinned	8	63
Accuracy (%)		59.7		Accuracy (%)		84.9	

表 3.4(b)および(c)では、分析した全ての画像を双晶として識別しており、用いたネットワークが、このデータセットに適していないことを示唆している。また、表 3.4(d)の結果では single を single、twinned を twinned と認識することに、高い率で成功している一方で、表 3.4(a)の結果はほぼ偏りがないことから、画像識別が有効に働いていない。従って、Hough 変換は、CNN を用いた金ナノ粒子の結晶構造の自動識別において、効果的に機能する。それは Hough 変換が、画像に全体的に広がった特徴を、縦に並んだ特徴的なスポットとして変換できるためである。

3-4 考察

3-4-1 歴史的背景を踏まえた正答率 85%の考察

3-3 において得られた最も高い正答率 85%を評価するために、オンライン上のオープンアクセスの大規模データベースである ImageNet[77]の画像データを使い、画像識別システムの精度を競う毎年開催の競技会である、ImageNet Large-scale Visual Recognition Challenge(ILSVRC)の結果を軸に、CNN の開発の歴史を総括する。2011 年以前は、ネットワーク内の層間の結合の重みを、人間の手によって職人的に微調整した従来のニューラルネットワークを用いたシステムが、最も高い正答率を出して優勝していた。その正答率は 70%台前半であり、一年

ごとに正答率が 1%程度ずつ上昇していた。ところが、2012 年に、後に開発者の名前を冠してアレックスネットと呼ばれる新しく開発された CNN[9]が、前年の優勝システムの正答率から 10%ほど向上した、約 85%の正答率をたたき出して優勝した。アレックスネットは、全 23 層のうち、5 層の畳み込み層と 3 層の全結合層による 8 層の学習層を持つネットワークである。そのネットワークの演算は、当時の最高性能のワークステーションの CPU による計算であっても現実的な時間内に収束させられない規模のものであるが、アレックスネットは、当時最高基準の GPU を 2 つ搭載しており、それらを演算に用いることによって、その複雑な処理を短時間で実現した。

アレックスネットは、画像識別問題の機械学習のアルゴリズムの重要な技術的到達点であると認められ、翌年以降の ILSVRC では、ほとんどのシステムがアレックスネットを基礎にしたものとなった。2015 年の ILSVRC では、2 つのシステムが、人間の正答率であるおよそ 95%を超える正答率を実現し[78] [79]、更に最新のシステムは、2017 年におおよそ 98%の正答率を実現している[80]。それらシステムは全て、アレックスネットの演算の一部を改良したものに置き換えたシステムか、あるいは、モジュールと呼ばれる、いくつかの学習層を並列に並べて演算した後、再度足し合わせる演算を加えたシステムである。本章で用いた CNN は、学習層の数はアレックスネットよりも少ないが、アレックスネット以降のシステムに搭載されている改良した計算層やモジュールなどを積んでいないため、アレックスネットを改造したシステム[78] [79] [80]よりも、アレックスネットそのものに近いシステムである。正答率 85%は、アレックスネットの ILSVRC2012 での正答率にとっても近く、また、CNN の、ImageNet 以外の様々なデータセットへの応用[81]や、カラー画像の識別[82]、赤外画像の識別[83]、様々な天候図のデータセットを学習に用いた天候予想[84]など、実データに応用した際の結果にも近いから、今回の検討の系においては、性能の上限に近い正答率が得られた。また、文献[78] [79] [80]に記載されている、“inception module”や“residual module”などモジュールと呼ばれる演算をネットワークに追加することで、より高い正答率が得られることも期待できる。ただし、モジュールを追加した場合には、複雑な演算が加わり、ネットワークの層数や学習層の数が文字通り桁違いに増えるため、速度が犠牲になる可能性がある。

総括して、CNN は、触媒合成条件毎に数百個の微粒子の結晶構造解析が求められる触媒研究分野において、STEM 像の高速スクリーニングに効果的である。また、解析されたデータ数は数百点に及ばないことから、85%という正答率は、かなり高いと推定される。さらに、CO 酸化触媒活性は 15%のエラーを考慮しても結晶構造と関連がある[61]ため、現在の正答率でも結晶構造が材料の触媒活性に与える効果の決定においては十分に機能する。

3-4-2 ネットワークは、どこでデータを識別しているのか

図 3. 15 の左側に、最も正答率が高かった CNN のネットワークの構造を示し、右側に、単結晶および双晶構造の金ナノ粒子触媒の典型的な Z コントラスト像とそれを Hough 変換したパターンにより、入力層と各畳み込み層で最も強く活性化したものを可視化した画像を示す。

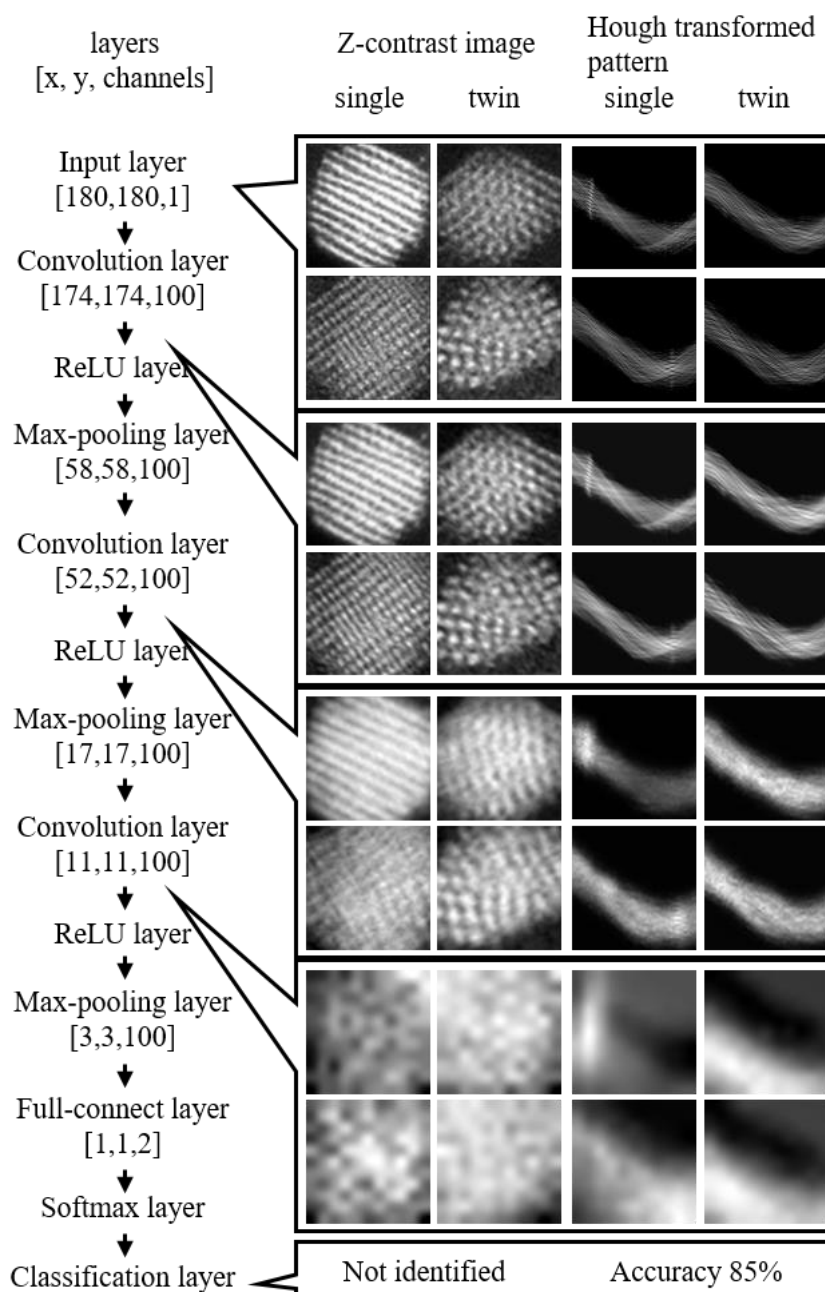


図 3. 15 (左側) CNN のネットワークの構造。(右側) 典型的な、単結晶および双晶構造の金粒子の Z コントラスト像/その Hough 変換パターンを入力し、入力層および各畳み込み層で最も活性化した像を可視化したもの。

3 番目の畳み込み層において、単結晶金微粒子を Hough 変換した各パターンが、縦に並んだ局所に特徴的なスポットに由来する縦方向のストリークパターンを示している。一方で、双晶構造の金微粒子を Hough 変換した各パターンは、そうしたパターンが認められないため、CNN はそれらを認識していると示唆される。対照的に、CNN は、金微粒子の Z コントラスト画像の単結晶/双晶構造を区別できない。これは、元々の Z コントラスト像において単結晶/双晶構造を識別するために認識する格子縞の方向という特徴が、ネットワークを通るにつれて、失われていくためだと推定される。

3-5 結論

本章では、金ナノ粒子触媒の HAADF-STEM 画像数百枚に CNN を応用して、解析した構造の中の単結晶/双晶構造を自動的に検出した。データを Hough 変換したパターンを学習/検証に用いて得られた正答率は、変換前の元の Z コントラスト像を使用した場合よりも、ずっと高かった。最も高い正答率は、畳み込み層と最大プーリング層を可能な限り繰り返したネットワークを構築することで得られた。本手法は、ナノ粒子触媒の画像のスクリーニングに応用可能であり、様々な条件下で合成した触媒粒子の結晶構造と触媒活性の統計的相関を調査するために、実際に有効である。

第4章 エアロゾルデポジションにより成膜した 全固体リチウムイオン電池の複合電極の界面構造の STEM-EELS 解析

概要

全固体リチウムイオン電池の電極は、従来では、材料を高温で焼結させて成膜していた。ところが、二相の界面に相互拡散が起これ、電極の性能を落とす界面化合物が形成されてしまうため、代替の成膜法として、常温付近で成膜可能なエアロゾルデポジションが期待されている。ここでは、我々は、エアロゾルデポジションにより成膜した全固体リチウムイオン電池の複合電極の、特にリチウムイオン伝導ガラスセラミクス固体電解質 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) に注目して、ナノオーダーでの界面構造を、非負行列因子分解法を用いて調査した。我々は、この技法を、走査透過電子顕微鏡と電子エネルギー損失分光(STEM-EELS: Scanning Transmission Electron Microscope Electron Energy Loss Spectrometer)データセットに適用した。熱処理をしていない複合電極の界面構造は、LATP 原料粉体の主結晶相とも、その表面の微細構造とも異なっており、エアロゾルデポジションのプロセスにおいて形成されたと示唆される。400°Cで熱処理した複合電極の LATP とリチウムコバルタイト (LiCoO_2) の界面は接合性がよく、全固体リチウムイオン電池の電気化学的性能が上昇している可能性を示唆した。

4-1 序論

エアロゾルデポジション(AD)は、基板の上に、ノズルを通してガスと原料粉体を混合してエアロゾル化したものを吹き付けて堆積させる方法により緻密な膜を成膜可能な手段であり、常温成膜が可能であるため注目を集めている[10]。AD は、元々表面コーティング[85][86][87]に応用されていたが、最近ではそれのみでなく、熱処理なしの異種材料の接合にも応用されている[88][89]。全固体リチウムイオン電池(ASS-LIBs: All-solid-state lithium-ion-batteries)は、次世代の二次電池として非常に注目を集めており、その複合電極は、従来は界面抵抗を上げるために原材料を高温で焼成して成膜していた。しかし、高温焼成は、二相の界面に相互拡散が起これ、性能を阻害する化合物が形成されてしまう[90][91]。そのため、LIB の研究分野では常温付近で成膜可能な代替手段が求められており、AD は、ASS-LIB の薄膜[53][92][93]や、5V 級のバルクタイプの複合電極にも応用されている[53]。しかしながら、AD により成膜された ASS-LIB 複合電極の詳細な界面構造の報告はまだない。その理由のひとつとして、そ

うした界面構造は、ナノオーダーで不均一であり、構造的に不明確であるなど、欠陥が多く含まれるため、現在の最新の STEM の解析でさえ分析できないためである。また、AD により成膜された膜は、異なる構造や組成の結晶粉体の今後物で構成されているため、従来の回折法に基づく解析は困難である。こうした場合は、電子エネルギー損失分光法 (EELS) では、対象の物体の局所的な 3 次元構造と化学状態が、その材料が結晶性か非晶質かに関係なく、内殻電子励起スペクトル (ELNES: Energy-Loss Near-Edge Structure) に反映されるため、局所構造解析の効果的な代替手段となりえる。

名古屋大学の武藤グループは、分析試料の特定の個所から集めたスペクトルデータである、ハイパースペクトラルイメージ (HSI: Hyperspectral Image) 解析への非負行列因子分解 (NMF: Non-negative matrix factorization) の応用手法を開発した。この手法は STEM と EELS を組み合わせた STEM-EELS を使い得られた、 x, y 空間座標それぞれにスペクトルが格納されたデータキューブと呼ばれる 3 次元データセットを、参照スペクトルを使わずに、重なり合うスペクトルを個々の純粋な化学成分ごとに分離できる [11] [94]。この方法は、特に LIB 正極材料に応用され、重なり合ったスペクトルを特徴ごとに分離するのみでなく、始状態と劣化相の違いや、電極材と接触している粒子表面において、材料の劣化と関連するわずかな価数の変化まで取り出すことに成功した [95] [96] [97]。

本章では、AD により成膜した複合電極のナノオーダーでの界面構造を調査した。電極は、標準的なモデル材料である LiCoO_2 と、高いリチウムイオン電導を示す $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ で構成され、STEM-EELS HSI データセットに NMF を適用した。特に、従来の分析法を用いた界面構造の変化の特定のみではなく、熱処理によって引き起こされる複雑な界面構造の変化を明らかにした。

4-2 実験方法

オハラ製で 298K において 10^{-3} S/cm のリチウムイオン伝導を示すバルク状 NASICON ($\text{Na Super Ionic CONductor}$) 構造型リチウムイオン伝導ガラスセラミクス固体電解質 Li-Al-Ti-P-O (LATP: $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$) [52] は、バルク状のものをエタノール中で粉砕して粒子にし、空気雰囲気中で、LATP の熱分解が起こらない 400°C [53] で、熱処理して準備をし、それを本章では、LATP の原料粉体と呼ぶ。電極材には、リチウム層と、コバルトと酸素原子の八面体で構成される層が交互に積層した構造の LiCoO_2 (LCO) [55] を、文献 [56] で示されている通りに均一沈殿法で合成した。得られた粉体を、空気雰囲気 400°C で焼成し、本章における LCO 原料粉体とした。LCO 原料粉体と LATP 原料粉体による複合電極は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) 基板上に AD 法により成膜した。これら複合電極や固体電解質基板は、文献 [53] で報告されているように、AD 成膜による ASS-LIB として最近

注目を集めている。作成した複合電極のうち1つは、400°Cで1時間、空気雰囲気中で焼成した。

LATP の原料粉体は、TEM のカーボンマイクログリッド上に振りかけた。焼成した複合電極および焼成していない複合電極は、それぞれを、2片にし、エポキシ樹脂により基板上の複合電極の表面を向き合わせて固定した。焼成した複合電極同士を貼り合わせたブロック、および焼成していない複合電極同士を貼り合わせたブロックはそれぞれ、低速精密切断機(アイソメット)を用いて数百 μm の厚みにカットして、断面の出た切片とした。切片は、研磨機を使い、片面を鏡面研磨し、もう片面を削り 100 μm ほどの厚みまで薄くした後、ディンプルグラインダーを使ってくぼみを作った。試料片は、イオンミリング法を使い、液体窒素で-170°Cにし、穴が開くまで 4kV の加速電圧で削り、それからダメージ層を除去するために 0.5kV の加速電圧で数分間削り仕上げた。

STEM-EELS データキューブは、加速電圧 200kV の球面収差補正電子顕微鏡 (JEOL JEM-ARM200F) (図 1. 2) と付属するエネルギーフィルター (Gatan Image Filter (GIF) Quantum ER) を使った。また、電子線照射により結晶性の変化が認められるため、ダメージを減らすために液体窒素冷却ホルダーを使った。弾性散乱ピーク (ZLP: Zero-loss peak) を含む低エネルギー領域スペクトル (ローロススペクトル) のデータキューブと、Ti-L_{2,3}、O-K、Co-L_{2,3} の ELNES を含むデータキューブは、エネルギー範囲を 0.25 eV/チャンネルの条件で、dual-EELS モードを使い自動的に同時に得られた。STEM-EELS データキューブには、まず初めに、従来の定性分析法[98]を適用し、試料厚みの空間分布と構成元素の視覚化を行った。ただし、Li-K ELNES については、エネルギー範囲が第3プラズモンピークや遷移金属の M_{2,3} ELNES と重なってしまい、十分に分離できず明瞭な Li マップが得られなかった。Ti/O および Ti/Al の投影元素比マップは、対応する元素マップを使った画像間演算によって、コントラスト強度の高さが元素比率の高さを示すマップを得た。

STEM-EELS 内殻電子励起スペクトルのデータキューブは、NMF を用いた分析も行い、異なる化学組成ごとに分離して可視化した[11][94]。組成の数は、はじめに、主成分分析の Scree プロット[99]や、Malinowski の因子指示関数[100]などいくつか異なる手法を適用して、その後 NMF を適用して、予測値から初めて残差信号が物理的に有意な空間的構造を示さなくなるまで、数を増やしていき、注意深く決定した。

4-3 結果と考察

4-3-1 LATP 原料粉体の表面構造

図 4.1 に、LATP 原料粉体の低倍率の HAADF-STEM 像を示す。像中に示され

る緑色の枠が STEM-EELS データキューブを得た対象領域 (Region Of Interest: ROI) である。

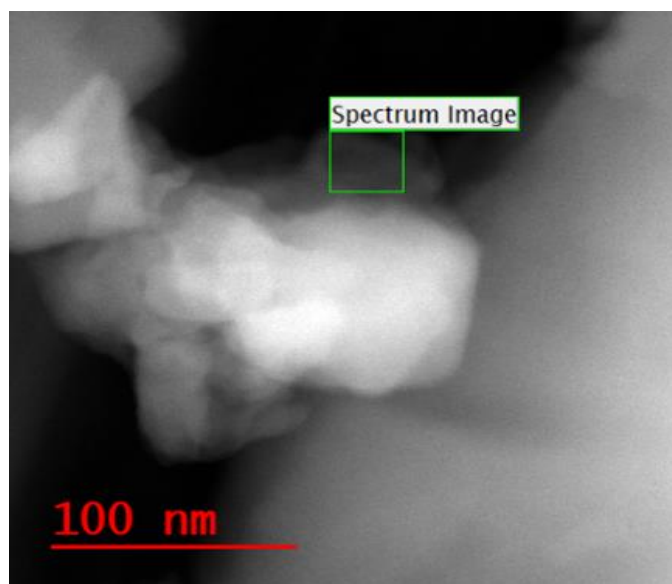


図 4.1 LATP 原料粉体の分析範囲。

図 4.1 の ROI から得られたデータを従来の解析法で解析した結果を図 4.2 に示す。図 4.2(a)は、分析エリアの HAADF-STEM 像であり、像の最上部が真空中、像の上部で粉体表面が真空中に曝されている。厚みマップを図 4.2(b)に、構成元素の空間分布は図 4.2(c)-(f)、Ti/O マップおよび Al/Ti マップはそれぞれ図 4.2(g), (h)に示す。Ti/O 比および Al/Ti 比が表面近傍で高く、表面の酸素欠陥もしくは構造変化が示唆される。加えて、Ti/O 比が高いエリアは、P が周辺よりも少ない。

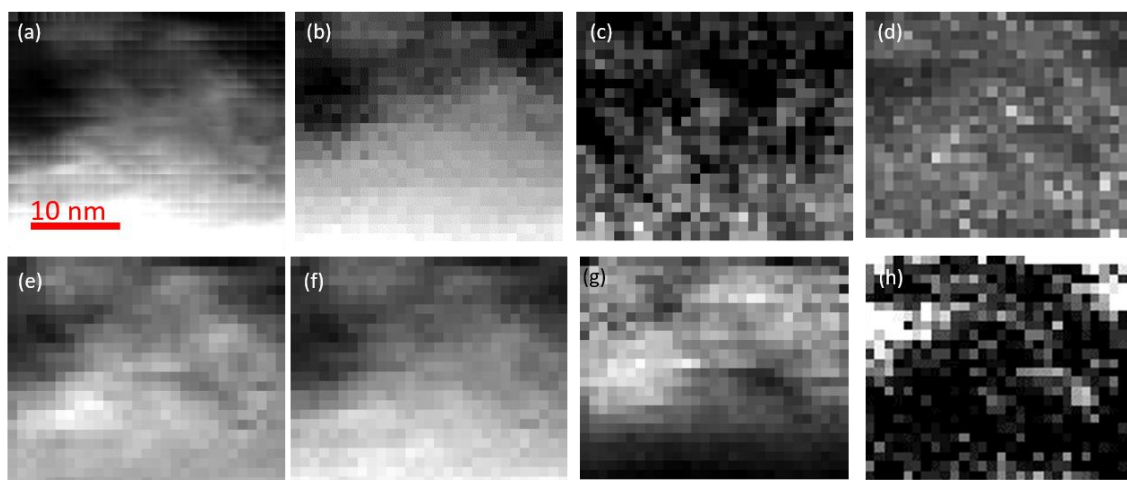


図 4.2 (a)HAADF-STEM 像。(b) 厚みマップ。(c)P マップ。(d)Al マップ。(e)Ti マップ。(f)O マップ。(g)Ti/O マップ。(h)Al/Ti マップ。

図 4.3(a)-(c)に、NMF によって分離した、図 4.1 の ROI に対応する LATP 原料粉体の、Ti と O において化学組成が異なる 3 つの空間分布を示し、それぞれに対応するスペクトル成分を、図 4.3(a')-(c')に示す。

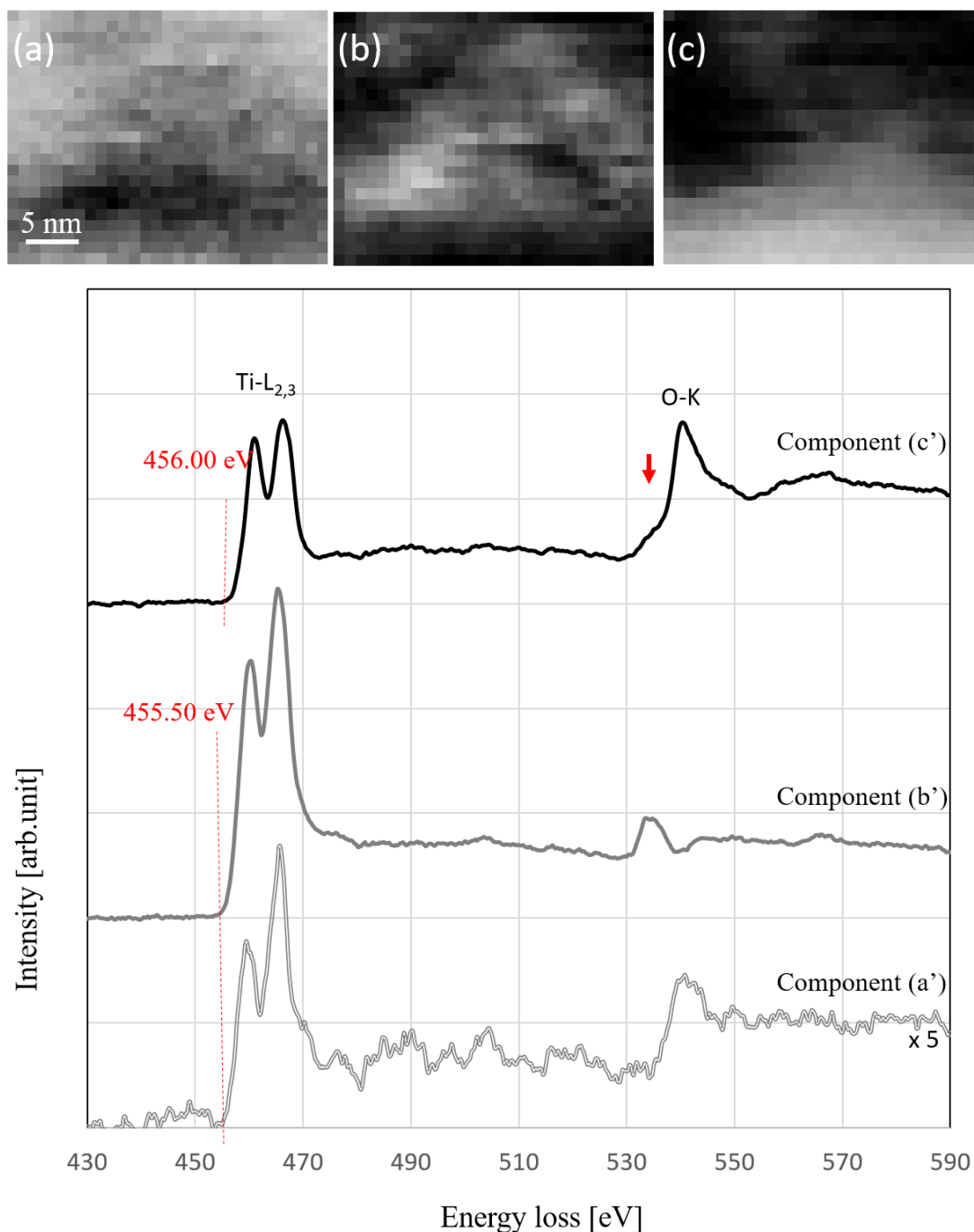


図 4.3 LATP 原料粉体の NMF 解析結果。(a)-(c)はそれぞれ、NMF によって分離された異なる化学組成である電子エネルギー損失スペクトル成分(a')-(c')の、空間分布に相当する。

LIB 材料のごとの O-K スペクトルは、最近、文献[101]で報告があり、これを参照して考察した。主成分と思われる、試料の厚い箇所(図 4.3(c))に対応するスペクトル成分 4.3 (c')は、文献[101]で報告されている LiFePO_4 や LiCoPO_4 のオリビン型構造に対応する。そのため、そのような PO_4 四面体構造と TiO_6 八面体構造を有する NASICON 構造型で、4 価のチタン(Ti^{4+})が、部分的に Al^{3+} と Li^+ に置き換わり局所的な電氣的平衡を保った構造の $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ [102]である。スペクトル成分 4.3(c')のローロススペクトルを得るために、スペクトル成分 4.3 (c')が主として存在している領域の一部を対象領域(ROI は図 4.4(a)内に示す)としてローロススペクトルを取り出した。図 4.4(b)に、そのスペクトルの ZLP と第 1 プラズモンとの間の 7 eV 付近を拡大したもの示す。また、図 4.4(c)には図 4.3 (c) の O-K ELNES を拡大したもの示す。O-K ELNES には特徴的なショルダーが存在し、ZLP と第 1 プラズモンとの間の 7 eV 付近にピーク構造が認められない。文献[103]において、四面体 PO_4 ユニットと八面体 TiO_6 ユニット [104]を有するオリビン型構造のリチウムにおいて、リチウムが脱離しているものとしていないものの EEL スペクトルの報告があり、それと比較をすると、図 4.3(c)はリチウムが入っている構造だと推測できる。

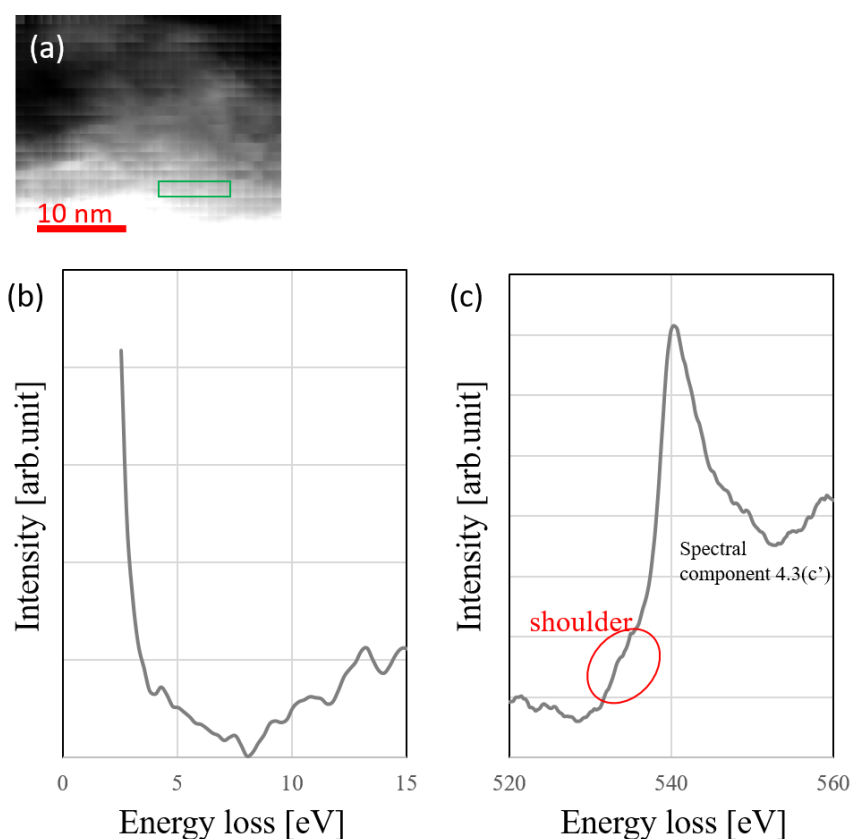


図 4.4 (a) LATP 粉体の HAADF-STEM 像。(b) (a) の緑色の枠内の EELS の ZLP とプラズモンの間の拡大図。(c) スペクトル成分 4.3(c')の O-K の拡大図。

Ti^{4+} と3価のチタン(Ti^{3+})の $\text{Ti-L}_{2,3}$ スペクトルのエネルギーシフトはおよそ 1.0 eV と報告されており[104]、図 4.3 のスペクトル成分(a'), (b')の $\text{Ti-L}_{2,3}$ スペクトルの立ち上がりは、図 4.3 (c')のものよりも 0.5 eV ほど低エネルギー側にシフトしている。スペクトル成分 4.3 (a')の空間分布である図 4.3 (a)は、図 4.1(h)のアルミニウムが多い領域とほぼ一致しており、その O-K ELNES は、スペクトル成分 4.3 (c')に認められた特徴的なショルダーが無いことを除いて、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ に酷似している。よって、成分 4.3 (a')は、粉体表面付近において Li や O の欠陥に由来する Ti の還元が起こっており、アルミニウムが多い Al-Ti-(PO_4)化合物であると示唆される。

スペクトル成分 4.3 (b')は、粉体の厚い領域と、アルミニウムが多い最表面の間の領域に分布しており、O-K ELNES とそのピークは、スピネル構造の LIB 材料のものと似ている[101]。その特徴から、成分 4.3 (b')は、組成はほぼ $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ と同じではあるが、酸素欠陥に起因する Ti の還元が起こっており、Li も欠損している Al-Ti-O 化合物であると示唆される。試料表面付近に認められ、主相とは異なる成分 4.3 (a')や(b')は、LATP 原料粉体を調整する作業の、バルクを粉砕したりすり潰したりする過程などで形成されていると推定される。

4-3-2 焼成していない複合電極の界面構造

図 4.5 に、焼成していない複合電極の界面部分の低倍率の HAADF-STEM 像、および緑色の枠として STEM-EELS データキューブを得た ROI を示す。

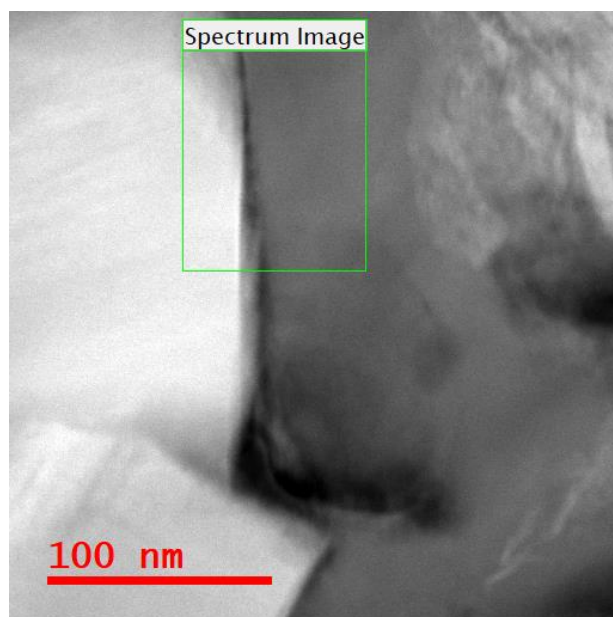


図 4.5 焼成していない複合電極の界面の分析範囲。

従来の解析法で解析した結果として、図 4.6(a)には分析エリアの HAADF-STEM 像を、図 4.6(b)には厚みマップを、図 4.6(c)–(h)には構成元素の空間分布を、図 4.6(i)には Ti/O マップを示す。また、図 4.7 には、最小値が 22.0 eV、最大値が 28.0 eV になるように調整されたカラースケールのプラズモンピークの位置のマップを示す。HAADF-STEM のコントラストの違いは、LCO と LATP の組成の違いを示唆しており、図 4.6 に示す構成元素の空間分布マップの結果とも一致する。また、LCO と LATP の界面において Co と Ti の相互拡散が認められない。図 4.6(i)の Ti/O マップは、LATP 側の LCO/LATP 界面に沿いに、コントラスト強度の高い二重層(図 4.7 の赤点線)を示している。これは、図 4.6 の Ti および O のプレピークのマップの界面に沿った明るいコントラストとも位置が一致しており、酸素欠陥の存在を示唆している。また、Ti/O 比の高いこの二重層は、図 4.6(a)の HAADF-STEM 像や図 4.6(b)の厚みマップにおける、界面の LATP 端の黒いコントラストに沿って分布している。

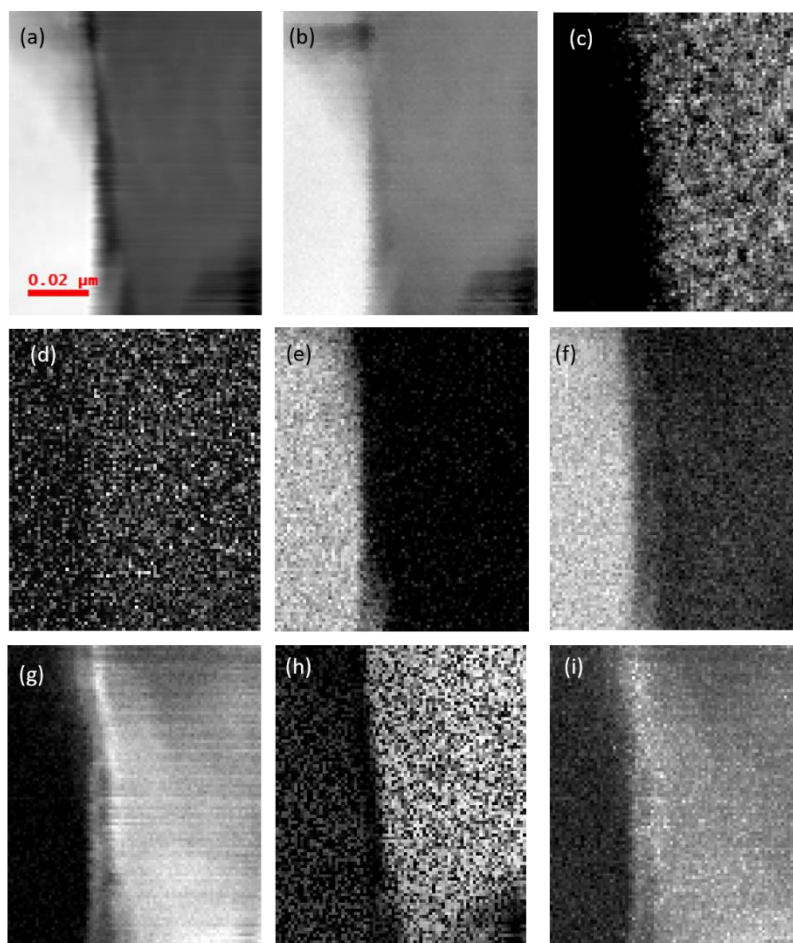


図 4.6 焼成していない複合電極の界面の従来の解析結果。(a)HAADF-STEM 像。(b)厚みマップ。(c)P マップ。(d)Al マップ。(e)Co マップ。(f)O-pre マップ。(g)Ti マップ。(h)O マップ。(i)Ti/O マップ。

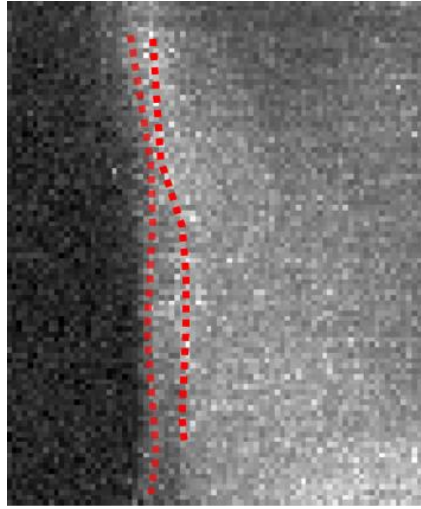


図 4.7 図 4.6(i) の Ti/O マップの二重層を赤点で示した図。

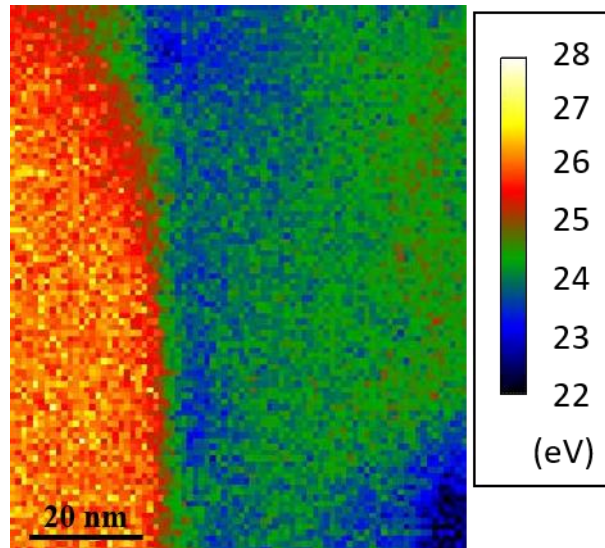


図 4.8 プラズモンピークエネルギー位置マップ。

図 4.9(a)-(c)にそれぞれ、NMF によって図 4.9 のスペクトル成分(a')-(c')に分離した成分の空間分布を示す。空間分布(a)として表されたスペクトル成分 4.9(a')の示す O-K ELNES は、文献[101]に記載されている LCO の O-K ELNES と非常に良く一致する。また、LATP 側にこの相がわずかに分布しているのは、投影方向に対してエッジがステップ状に飛び出していると推定される。図 4.9 の成分(b')の O-K および Ti-L_{2,3} の ELNES は、図 4.3(c')の ELNES とほぼ一致するため、LATP 粒子の主相である Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ である。ただし、Ti-L_{2,3} の ELNES の立ち上がりは、わずかに低エネルギー側にシフトしている。これは、図 4.6(i)および図 4.7 に示した Ti/O で示唆されているような、この領域に酸素

欠陥が生じたことにより Ti の還元が起きていると示唆される。またこの領域は、図 4.8 に示したプラズモンピークエネルギー位置マップでも、同じ領域が低エネルギーである。プラズモンエネルギー E_p はドルーデモデル[105][106]により、式(4-1)で表される。

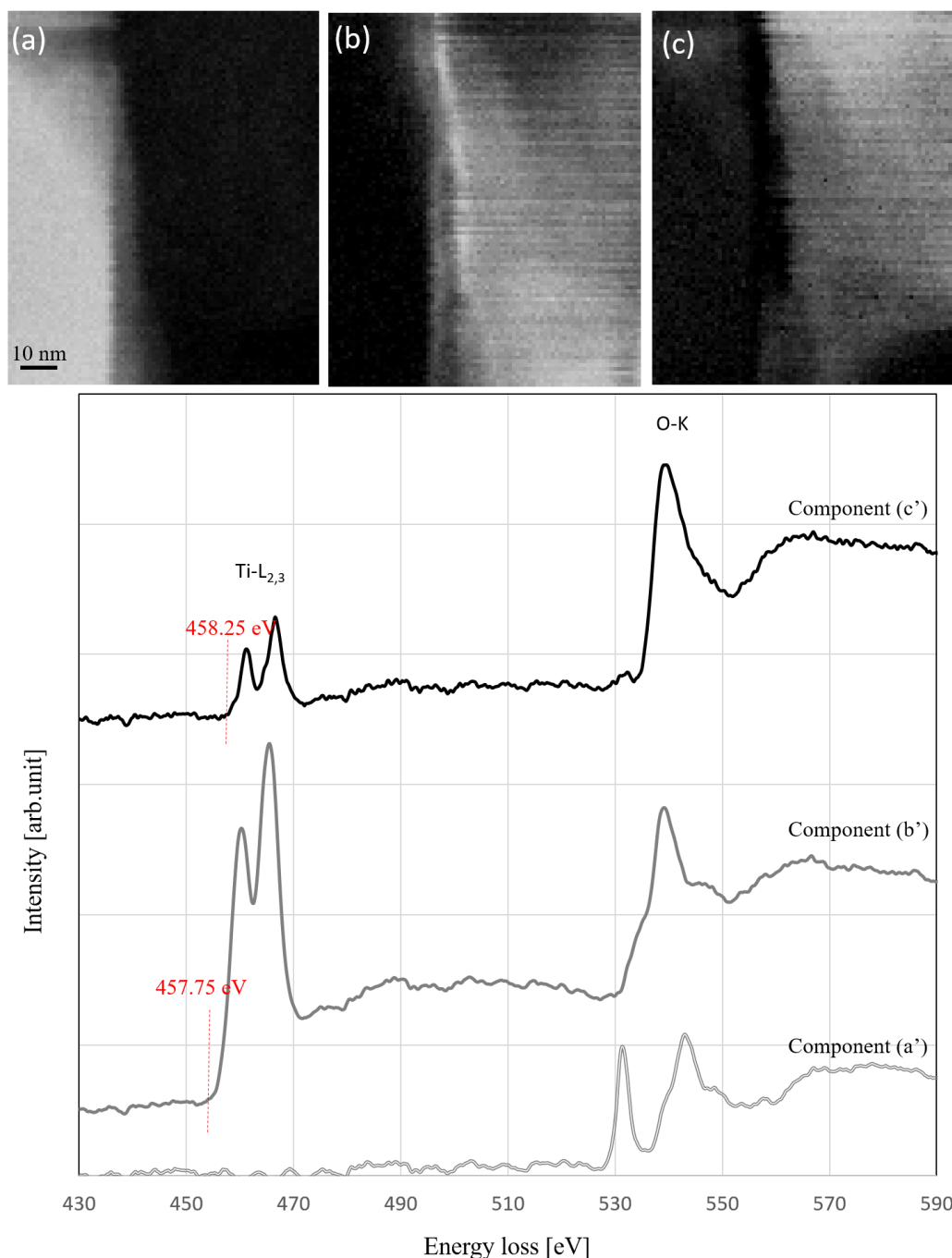


図 4.9 AD による複合電極の LCO/LATP 界面の NMF 解析結果。(a)–(c)はそれぞれ、NMF によって分離された異なる化学組成である電子エネルギー損失スペクトル成分(a')–(c')の、空間分布に相当する。

$$E_p = \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}} \propto \sqrt{\frac{N}{V}} \quad (4-1)$$

ここで、 n は価電子密度、 e は電荷、 m は有効電子質量、 \hbar はディラック定数、 ϵ_0 は真空誘電率であり、式(4-1)は、プラズモンエネルギーピーク位置は価電子密度の平方根に比例することを示している。よってこの領域は、より低い価電子密度すなわち酸素欠陥を示唆されている。この Ti が還元し O が欠損している領域は、このスペクトル成分 4.9 (b') に対応する酸素欠損 LATP は、 $O_{\text{def}}\text{-LATP}$ と呼ぶことにする。

対照的に、図 4.9 のスペクトル成分(c')は、相対的に小さな Ti/O 比である。図 4.10 に、ローロススペクトルと O-K ELNES の拡大を示す。

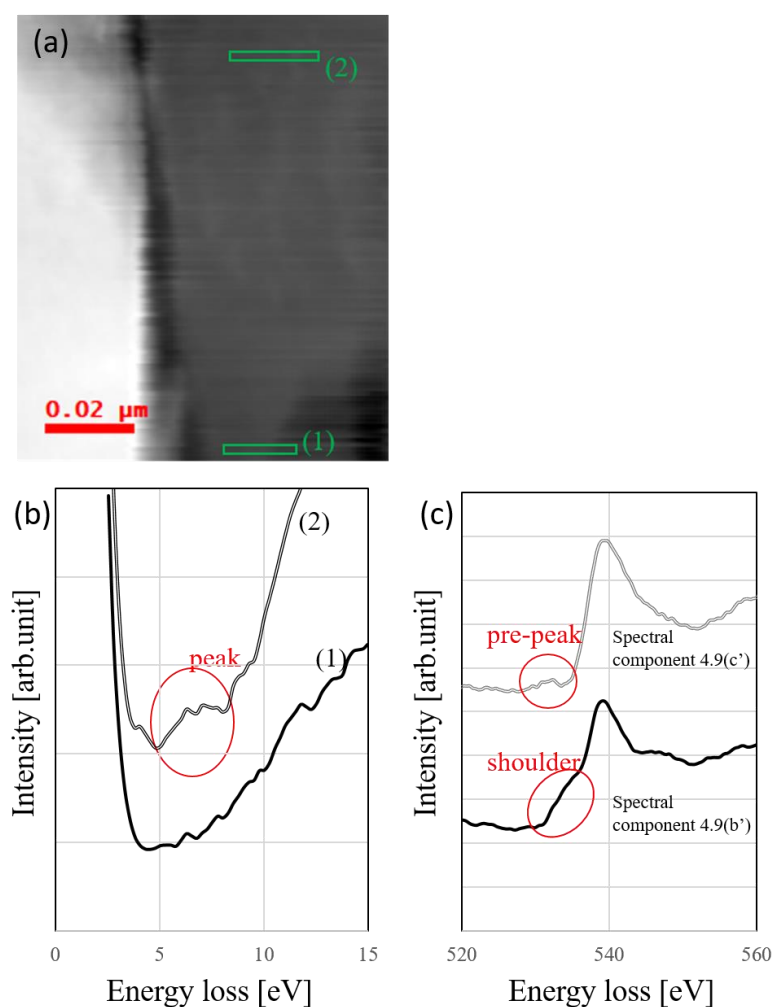


図 4.10 (a) 焼成していない複合電極の HAADF-STEM 像。(b) (a) の緑色の枠 (1), (2) 内それぞれの EELS の ZLP とプラズモンの間の拡大図。(c) Spectral component 4.9(b') と 4.9(c') の O-K の拡大図。

O-K ELNES は、原料 LATP 粉体のスペクトル成分図 4.3(a')で示されたものと同様に、低エネルギー側に特徴的なショルダーがなく小さなプレピークを示しており、ローロススペクトルに特徴的なピークが存在する。文献[103]と比較すると、四面体 PO_4 ユニットと八面体 TiO_6 ユニット[104]を有するオリビン構造のリン酸鉄リチウムにおいて部分的もしくは完全にリチウムが抜けた状態であると過去に報告されている内容と一致する。また、図 4.9 の成分(c')の $\text{Ti-L}_{2,3}$ のホワイトラインは、小さなショルダーのようにも見えるわずかな分裂があり、アモルファス構造よりも、僅かに結晶化した構造であることが示唆されている。それは、図 4.6(g)の Ti マップの不均一なコントラストや、図 4.11(b)に示す制限視野電子線回折(LATP から取得しており、具体的な箇所は、図 4.11(a)に示す)の結果とも一致する。これ以降、このリチウム欠損および部分的結晶化 (partial crystalized) LATP の相は、 $\text{Li}_{\text{def}}/\text{pc-LATP}$ と呼ぶ。

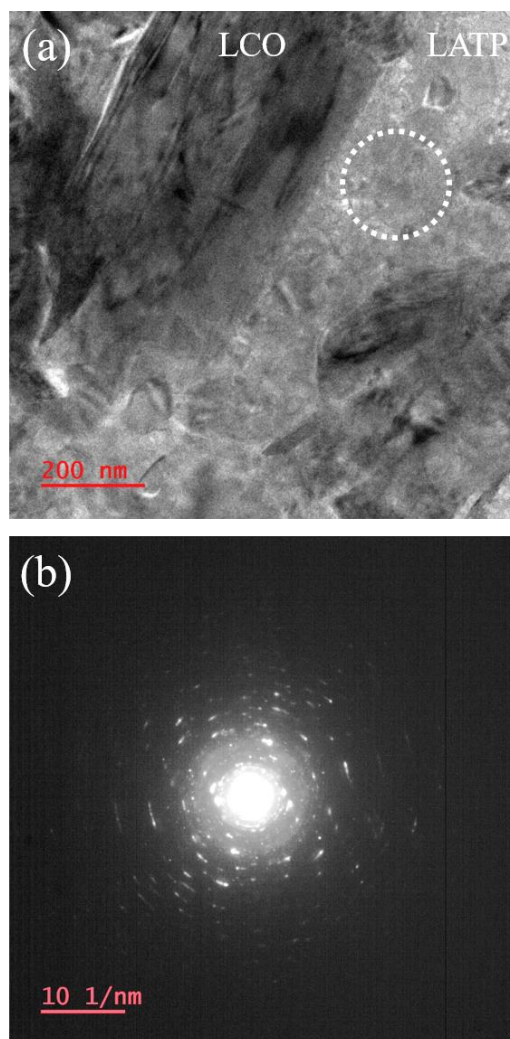


図 4.11 (a) 焼成していない複合電極の明視野 TEM 像。像中の白色点線の円の箇所制限視野電子線回折を取得。(b) 制限視野電子線回折。

これらの結果から、ROI の LATP 側は、わずかに組成が異なる二相、 $O_{\text{def}}\text{-LATP}$ と $\text{Li}_{\text{def}}/\text{pc-LATP}$ の混合であり、図 4. 12 のように示すことができる。これら相は、AD 成膜の際の常温衝撃固化現象[10]において、特に界面において著しく、LATP 粉体の構造の再構成やスパッタリングによって形成されたと推定される。図 4. 7 や図 4. 9 の LCO/LATP 界面に認められる二重層は、界面が段状になっているか、もしくは部分的に凸状に飛び出しており、投影方向に対して二重層に見えていると推定される。

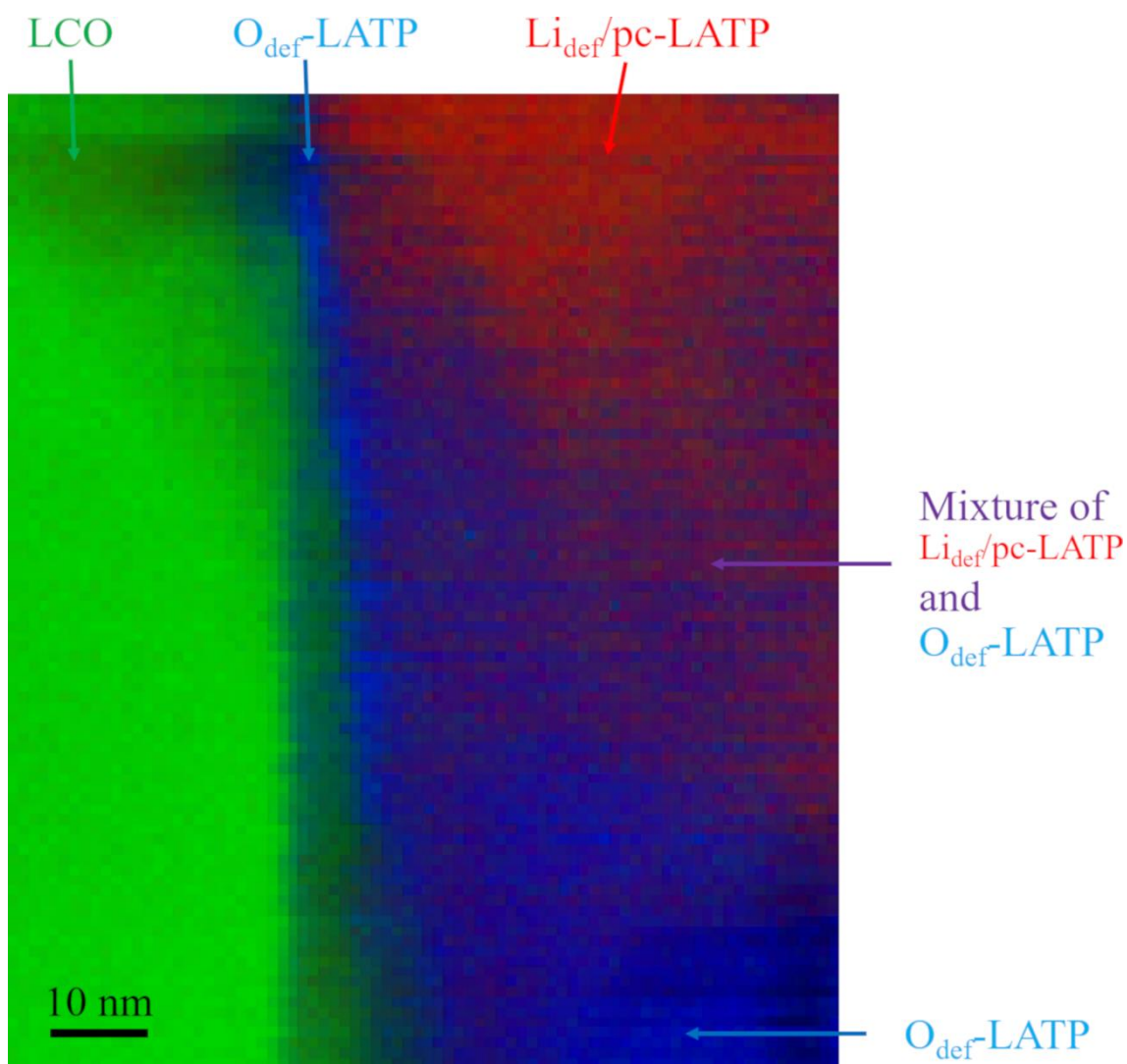


図 4. 12 焼成していない複合電極の界面構造の模式図。RGB 像の赤、緑、青はそれぞれ、図 4. 8(c), (a), (b)に対応している。

4-3-3 焼成した複合電極の界面構造

LCO/LATP 界面近傍の LATP の酸素欠陥を除去するため、複合電極を酸素雰囲気において 400°C で焼成した。この焼成条件は、原料粉体を調製する際の最終工程と同じ条件である。図 4.13 には、焼成した複合電極の界面部分の低倍率の HAADF-STEM 像、および緑色の枠として STEM-EELS データキューブを得た ROI を示す。

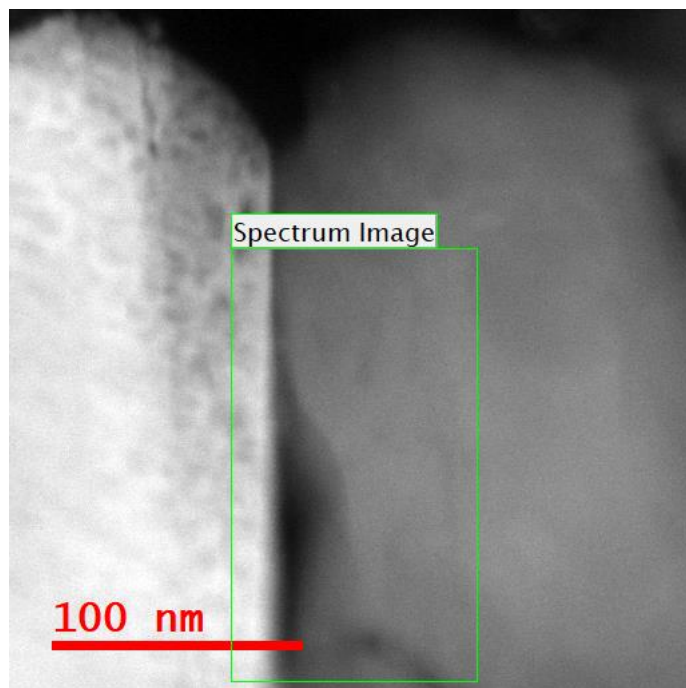


図 4.13 焼成した複合電極の界面の分析範囲。

図 4.14、4.15、4.16 はそれぞれ、焼成した試料の界面の領域を解析したもので、焼成していない試料の図 4.5、4.6、4.7 と同じ手順で作成した。図 4.14(i) および図 4.15 はそれぞれ、不均一な Ti/O およびプラズモンピークの位置の分布が認められる。NMF 解析には、LCO/LATP 界面において Co の空間分布が相互拡散を示唆しているため、Co-L_{2,3} ELNES を含めた。図 4.16 に示す NMF 解析の結果は、4 つのスペクトル成分(a')-(d')を示す。スペクトル成分 4.16 (a')は、元の LCO 相に局在する LCO の O-K ELNES に一致し、成分 4.16 (c')は、Li_{def}/pc-LATP とした図 4.8 のスペクトル成分(c')に類似している。

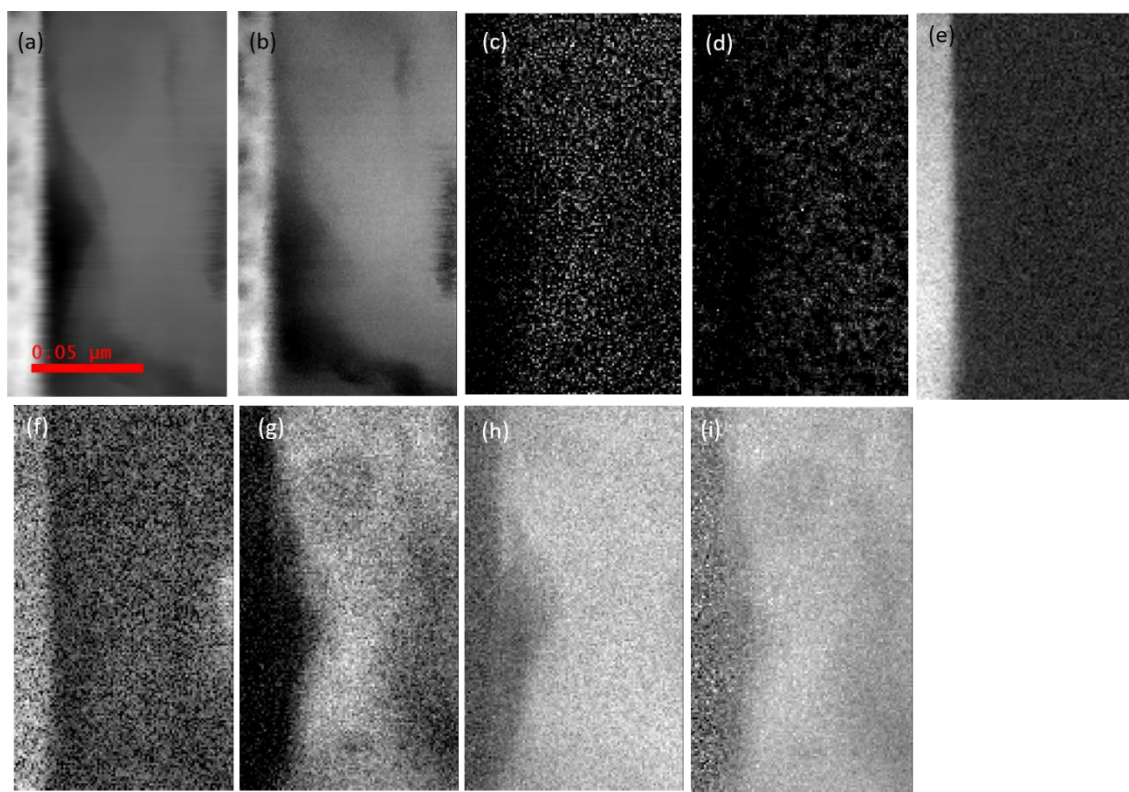


図 4.14 焼成した複合電極の界面の従来の解析結果。(a)HAADF-STEM 像。(b) 厚みマップ。(c)P マップ。(d)Al マップ。(e)Co マップ。(f)O プレピークマップ。(g)Ti マップ。(h)O マップ。(i)Ti/O マップ。

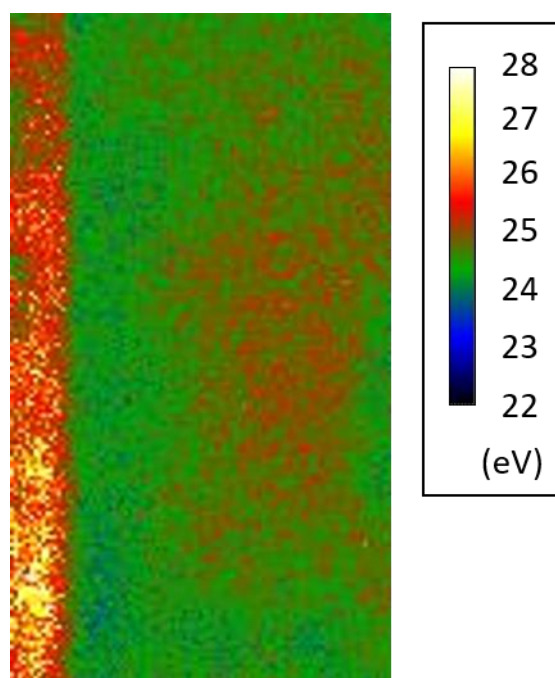


図 4.15 プラズモンピークエネルギー位置マップ。

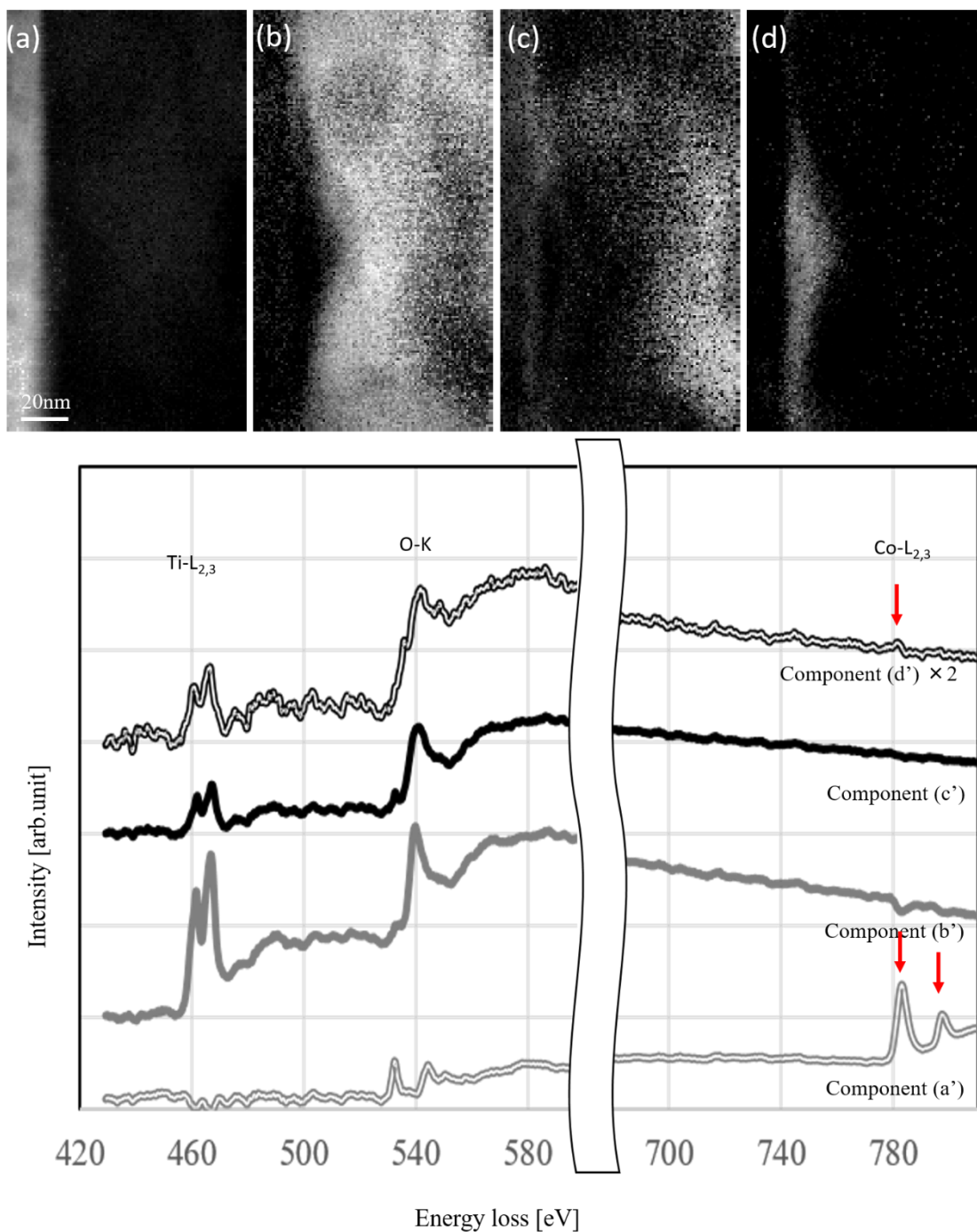


図 4.16 熱処理を加えた、AD による複合電極の LCO/LATP 界面の NMF 解析結果。(a)–(d)はそれぞれ、NMF によって分離された異なる化学組成である電子エネルギー損失スペクトル成分(a')–(d')の、空間分布に相当する。

対照的に、スペクトル成分 4.16 (b')は、原料粉体の主相とほぼ同じ Ti/O 比を示し、かつ、図 4.3 の成分(c')の Ti-L_{2,3} ELNES と同じ立ち上がりを示しており、

この成分の酸素欠陥がほとんどないことを示唆している。この領域の密度は、図 4.15 のプラズモンピークエネルギーマップが示す通りわずかに低い、熱的に回復していることが、図 4.18(b)に示す制限視野電子線回折(LATP から取得しており、具体的な箇所は、図 4.18(a)に示す)から示唆されている。加えて、ローロスと O-K プレピークを拡大して示した図 4.17 においては、成分 4.16 (b') には、図 4.8 の成分(c')と同様に、O-K プレピークおよび特徴的なローロスピークが認められるためリチウム欠損が推測される。この酸素欠損/リチウム欠損相は、O/Li_{def}-LATP と呼ぶことにする。

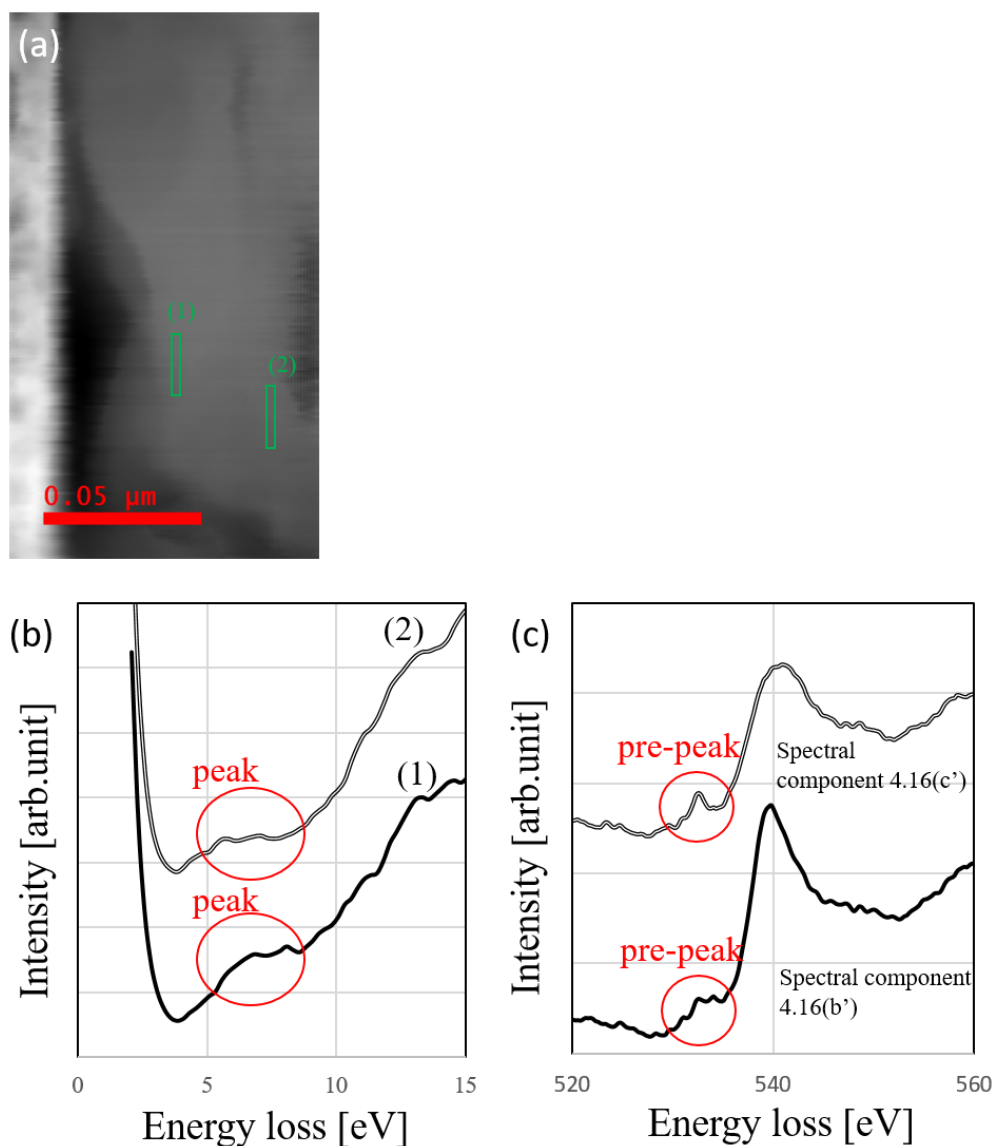


図 4.17 (a) 焼成した複合電極の HAADF-STEM 像。(b) (a) の緑色の枠(1), (2) 内それぞれの EELS の ZLP とプラズモンの間の拡大図。(c) Spectral component 4.16(b') と 4.16(c') の O-K の拡大図。

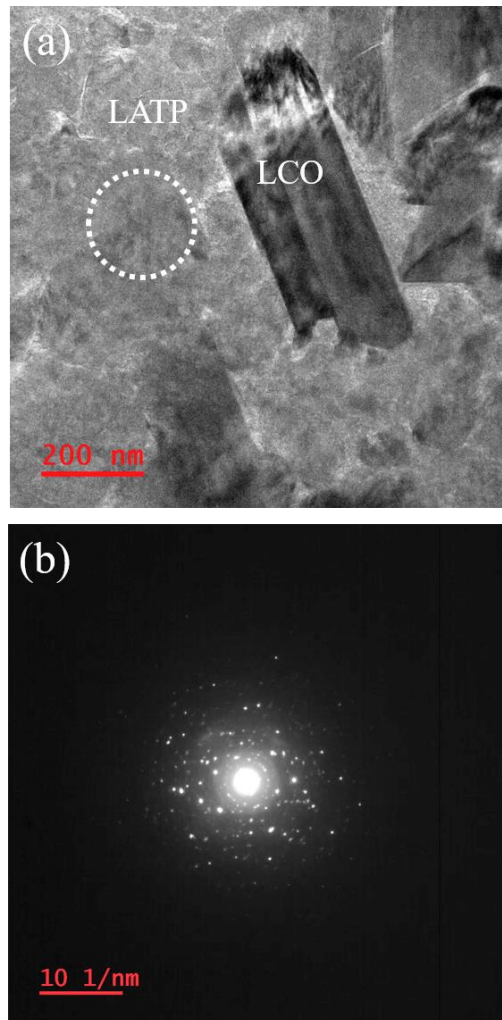


図 4.18 (a) 焼成した複合電極の明視野 TEM 像。像中の白色点線の円の箇所制限視野電子線回折を取得。(b) 制限視野電子線回折。

ASS-LIB としての電気化学的特性の向上のためには、固体電解質 LATP と LCO 正極の良好な接触が望まれる。ここで用いた複合物は、スペクトル成分 4.16 (d') にはわずかな Ti と Co が認められ、図 4.16 (d) の界面の LATP 側の薄い層において、界面に沿った相互拡散が認められる。ただ、従来の焼結した界面[90][91]と比較するとはるかに局在化しており、電気化学的特性への影響は小さいと推定される。図 4.19 に示すような、接合界面における焼成による LATP の構造変化は、同様の LATP 原料粉体と別の電極材を使い、焼成していないものよりも焼成したものの方が高い容量を示した AD 成膜 ASS-LIB[53]でも起こっていると示唆される。

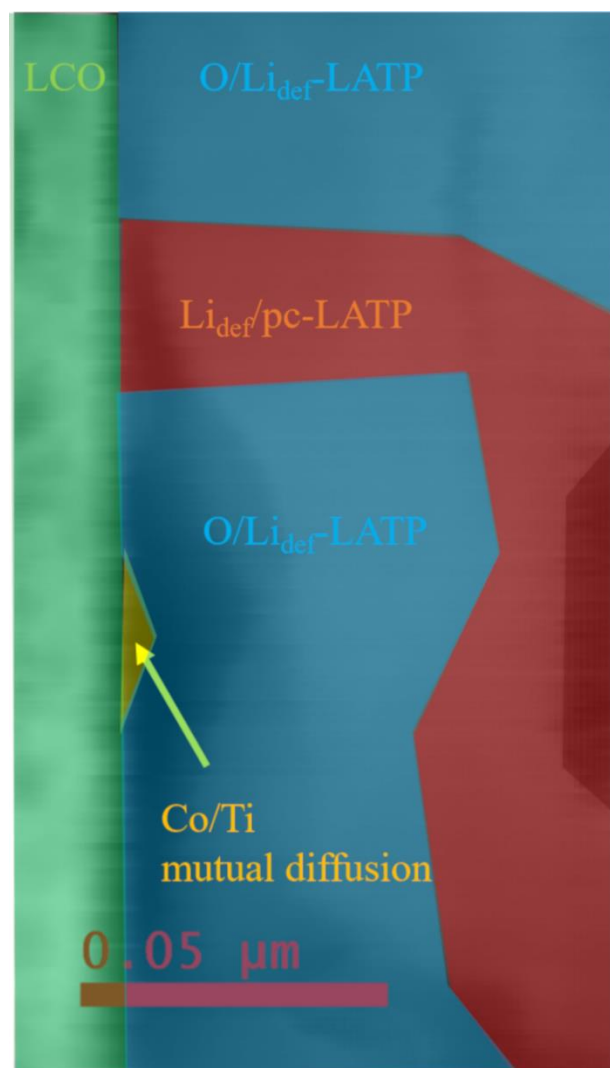


図 4.19 焼成した複合電極の界面構造の模式図。

4.4 まとめ

本章では、ASS-LIB 固体電解質の原料である LATP 粒子の基本構造、および AD によって成膜した ASS-LIB 複合電極の LATP と LCO 電極の界面構造を、STEM-EELS HSI 解析し、得られたデータセットに NMF を応用した。アニールしていない複合電極の界面は、部分的に結晶化し酸素欠陥が生じており、これは原料 LATP 粉体の主相とも表面構造とも異なっており、そのような LCO/LATP 界面の、構造が崩れ還元した界面ヘテロ構造は、二相界面間での電気化学的ナリチウムイオン伝導を阻害すると推定される。一方で、従来の焼結よりはるかに穏やかな条件で熱処理を行った複合電極の界面は、そのような崩れた構造は認められなかったため、アニーリングにより複合電極の電気化学的特性は改善できると推定される。

第5章 総括

本論文では、最先端電子顕微鏡により計測したデジタルデータに、適切なデジタル演算処理を施し、材料評価の目的に応じた情報の取捨・分類を実践した。以下各章ごとの要旨をまとめる。

第1章では、モフォロジー演算を用いて、多量の担持金微粒子触媒のZコントラスト像から、粒径分布を得た。

球面収差補正電子顕微鏡を用いた大域的な HAADF-STEM 観察により担持金微粒子触媒の画像データを取得した。原子分解能での HAADF-STEM 像の特徴とモフォロジー演算処理の特徴を示し、取得したデータの解析におけるモフォロジー演算処理の有用性を明らかにした。実際の数十枚のデータに解析方法を適用して、定量的な粒径分布を取得した。

第2章では、和集合演算を用いて、ASS-LIB 複合電極の3次元構造データキューブから、内部のボイド分布を得た。

FIB/SEM 装置により、電極材と固体電解質を複合した ASS-LIB の電極の3次元像データを取得した。一般的によく使われている、画像フィルターでの画像解析における問題点を指摘し、それを解決する手段として和集合演算を用いた画像解析を提案した。考案した和集合演算を用いた画像解析法は、FIB/SEM 装置で取得したデータから、複合電極内部に存在する、様々な大きさや形状をしているボイドを全て抽出するために応用した。また、既往の画像解析法と比較検討して、その有効性を示した。また、焼成前後の複合電極について計測/解析することで、ボイドの定量的な比較が可能であること、および焼成によりボイドが減少することを明らかにした。

第3章では、CNN を用いて、担持金微粒子触媒のZコントラスト像を、結晶構造中の双晶の有無で分類した。

球面収差補正電子顕微鏡を用いた HAADF-STEM 観察により、担持金微粒子触媒の画像データを取得した。CNN の特徴を示し、畳み込み層のカーネルサイズやチャンネル数、層の繰り返しについて検討して、粒子の結晶構造中の双晶構造の有無を識別した。また、学習/検証データを、Hough 変換することの有効性を示した。

第4章では、NMF を用いて、ASS-LIB 複合電極の界面の STEM-EELS データキューブを、構成する化合物ごとにナノスケールの空間分布で分類した。

球面収差補正電子顕微鏡を用いて、AD 成膜した ASS-LIB の複合電極の STEM-EELS データキューブを取得した。NMF について、実践的な解析例とともにその特徴を示した。従来の解析法および非負行列因子分解法を用いて、界面のナノ構造を明らかにした。複合電極内部の電極材/固体電解質界面には、AD 成膜

原料とした粉体粒子の表面構造とも違う、酸素が欠損して結晶構造が乱れていると見られる構造が存在した。さらに、空気雰囲気かつ固体電解質が分解しない程度の温度複合電極を焼成することで、酸素が欠損した構造が回復した。

以下に本研究の成果を踏まえ、将来的に実現の可能性のある応用研究と今後の課題について述べる。

第3章で述べたように、AIによる画像解析は、ImgeNetの画像データの1000クラス分類の問題においては、既に、2015年に人間の正答率を超えており、以降どこまで精度が上がるか注目された。ILSVRC2016、2017では正答率は向上したものの、一方で新しいプログラム構造の提案はなく、その年の優勝モデルの基本のプログラム構造は2015年の優勝モデルから変化がない。また、2017年には、多くのチームが優勝チームに肉薄する正答率を達成しており、高水準の技術がある程度広範に普及し実践されたと認識されている。そうした背景もあり、アレックスネットの登場から始まった第3次AIブームの牽引の原動力となっていたILSVRCの1000クラス分類の問題は、2017年で終了した。今後の研究は、画像データのクラス分類の問題から、物体認識(画像中のオブジェクトを発見し認識する)問題や、動画データの解析にシフトしていくと予想されている。そうした研究が実践レベルに応用可能な段階まで到達すれば、例えば、第1章や第3章で扱った担持微粒子触媒であれば、HAADF-STEM像を取得した瞬間に、人間が電顕のマシンオペレートをする傍らで、並行して、AIが自動で画像中の金単原子やサブナノクラスターを認識して粒径の計測や個数の計上、双晶構造の有無の識別などすべてを解析していく実験風景の実現が期待される。また、動画データは平面の空間座標と時間軸で構成されるある種の3次元データであるので、その解析を応用すれば、第2章や第4章で扱った3次元のデータについても、自動での成分の分画が可能であると期待できる。

一方で、人間の手で行う解析では、必ず気を付けなければならない点がある。第1章の画像解析であれば、プローブの大きさと原子の大きさの補正は、測定結果を踏まえて慎重に行う必要がある。第2章では、用いるフィルターの変数は、事前検討を踏まえて慎重に設定する必要がある。第3章では、特徴を上手く取り出す上で、データの前処理としてのHough変換が重要であった。第4章では、分離する相の数の決め方が大切である。これらは、不適切に選択すると結果が明らかに変わってしまうため、解析を行う上での最も重要な点である。こうした丁寧な処理が、解析のブラックボックス化に歯止めをかけている面もあるが、初心者にとって敷居が高く普及や伝搬の足止めをしている側面もある。解析そのものと同じくらいに、解析の前段階の処理を広めていくことが、より一層の技術の拡散・向上につながると考えている。

参考文献

- [1] E. Ruska, M. Knoll, Die magnetische Sammelspule für schnelle Elektronenstrahlen, *Z. techn. Physik*, 12 (1931) 389-399.
- [2] M. Knoll, Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper, *Z. techn. Physik*, 16 (1935) 467-475.
- [3] Manfred von Ardenne, Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen, *ZS. F. Phys.*, 108 (1938) 553-572.
- [4] S. J. Pennycook, D. E. Jesson, High-resolution Z-contrast imaging of crystals, *Ultramicroscopy*, 37 (1991) 14–38.
- [5] R. L. Seliger, J. W. Ward, V. Wang, R. L. Kubena, A high-intensity scanning ion probe with submicrometer spot size, *Appl. Phys. Lett.*, 34 (1979) 310-312.
- [6] G. Ruthemann, Diskrete Energieverluste schneller Elektronen in Festkörpern, *Naturwissenschaften*, 30 (1942) 145.
- [7] M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, E. Schwan, B. Kabius, K. Urban, A spherical-aberration-corrected 200 kV transmission electron microscope, *Ultramicroscopy*, 75 (1998) 53-60.
- [8] R. M. Haralick, S. R. Sternberg, X. Zhang, Image analysis using mathematical morphology, *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, 9 (1987) 532–550.
- [9] A. Krizhevsky, I. Sutskever, G. E. Hinton, ImageNet Classification with Deep Convolutional Neural Networks, *NIPS'12 Proceedings of the 25th International Conference on Neural Information Processing Systems*, 1 (2012) 1097–1105.
- [10] J. Akedo, Aerosol deposition of ceramic thick films at room temperature: densification mechanism of ceramic layers. *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1834–1839.
- [11] S. Muto, M. Shiga, Application of machine-learning techniques to electron microscopic/spectroscopic image data analysis, *Microscopy*, in press (2020).
- [12] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, *J. Catal.*, 115 (1989) 301–309.
- [13] N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, D. Morgan, A. Carley, L. Prati, G. J. Hutchings, Solvent free liquid phase oxidation of benzyl alcohol using Au supported catalysts prepared using a sol immobilization technique, *Catal. Today*, 122 (2007) 317–324.
- [14] T. Ishida, N. Kinoshita, H. Okatsu, T. Akita, T. Takei, M. Haruta, Influence of the support and the size of gold clusters on catalytic activity for glucose oxidation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 9265–9268.

- [15] T. Tsukuda, H. Tsunoyama, H. Sakurai, Aerobic oxidations catalyzed by colloidal nanogold, *Chem. Asian J.*, 6 (2011) 736–748.
- [16] J. Huang, T. Takei, T. Akita, H. Ohashi, M. Haruta, Gold clusters supported on alkaline treated TS-1 for highly efficient propene epoxidation with O₂ and H₂, *Appl. Catal. B*, 95 (2010) 430–438.
- [17] J. Huang, E. Lima, T. Akita, A. Guzmán, C. Qi, T. Takei, M. Haruta, Propene epoxidation with O₂ and H₂: identification of the most active gold clusters, *J. Catal.*, 278 (2011) 8–15.
- [18] M. Comotti, C. Della Pina, R. Matarrese, M. Rossi, The catalytic activity of “naked” gold particles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 5812–5815.
- [19] Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita, S. Xie, T. Tsukuda, Aerobic oxidation of cyclohexane catalyzed by size-controlled Au clusters on hydroxyapatite: size effect in the sub-2 nm regime, *ACS Catal.*, 1 (2011) 2–6.
- [20] J. Lu, C. Aydin, N. D. Browning, B. C. Gates, Imaging isolated gold atom catalytic sites in zeolite NaY, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 5842–5846.
- [21] W. Song, E. J. M. Hensen, Structure sensitivity in CO oxidation by a single Au atom supported on ceria, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 7721–7726.
- [22] H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, A. Nishijima, XAFS study of molybdenum oxide catalysts on various supports, *J. Catal.*, 138 (1992) 746–749.
- [23] A. Satsuma, M. Yanagihara, J. Ohyama, K. Shimizu, Oxidation of CO over Ru/Ceria prepared by self-dispersion of Ru metal powder into nano-sized particle, *Catal. Today*, 201 (2013) 62–67.
- [24] J. Ohyama, T. Sato, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, Size specifically high activity of Ru nanoparticles for hydrogen oxidation reaction in alkaline electrolyte, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 8016–8021.
- [25] L. D. Menard, F. Xu, R. G. Nuzzo, J. C. Yang, 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 (2006) 64–73.
- [26] P. Haider, J-D. Grunwaldt, A. Baiker, Gold supported on Mg, Al and Cu containing mixed oxides: relation between surface properties and behavior in catalytic aerobic oxidation of 1-phenylethanol, *Catal. Today*, 141 (2009) 349–354.
- [27] D. M. Peter, J. M. Gibson, Connecting small-angle diffraction with real-space images by quantitative transmission electron microscopy of amorphous thin-films, *Ultramicroscopy*, 74 (1998) 221–235.
- [28] M. Piccardi, Background subtraction techniques, *IEEE Int. Conf. Syst. Man Cybernet.* 4 (2004) 3099–3104.

- [29] P. Bele, F. Jager, U. Stimming, Image processing for TEM micrographs of platinum nanoparticles on glassy carbon, *Micro. Anal. Nanotech. Sup.*, (2007) S5–S7.
- [30] C. Lohr, A. H. Kunding, V. K. Bhatia, D. Stamou, Constructing size distributions of liposomes from single-object fluorescence measurements, *Method Enzymol.*, 465 (2009) 143–160.
- [31] S. Iwabuchi, Y. Kakazu, J. Y. Koh, C. Harata, Evaluation of the effectiveness of Gaussian filtering in distinguishing punctate synaptic signals from background noise during image analysis, *J. Neurosci. Methods*, 223 (2013) 92–113.
- [32] J. Ohyama, A. Esaki, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, Selective hydrogenation of 2-hydroxymethyl-5-furfural to 2,5-bis (hydroxymethyl)furan over gold sub-nano clusters, *RSC Adv.*, 3 (2013) 1033–1036.
- [33] R. D. Edward, A. L. Roberto, Hands-on morphological image processing, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, (2003).
- [34] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S. D. Conradson, Realspace multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 7565.
- [35] A. De Backer, G. T. Martinez, A. Rosenauer, S. Van Aert, Atom counting in HAADF STEM using a statistical model-based approach: Methodology, possibilities, and inherent limitations, *Ultramicroscopy*, 134 (2013) 23–33.
- [36] Earl J. Kirkland, *Advanced Computing in Electron Microscopy Second Edition*, Springer (2010)
- [37] A. Mayoral, R. Esparza, F. L. Deepak, G. Casillas, S. Mejia-Rosales, A. Ponce, M. Jose-Yacamán, Study of nanoparticles at USA: one year of using the first JEM-ARM200F installed in USA, *JEOL news*, 46 (2011) 1–5.
- [38] T. Kogure, P. H. C. Eilers, K. Ishizuka, A dedicated Site for Quantitative Electron Microscopy Directed by Dr Kazuo Ishizuka. Application of Optimum HRTEM Noise Filters in Mineralogy and Related Sciences, *Microscopy and Analysis Nanotechnology Supplement* November 2008 (2008) S11–S14.
- [39] J. M. S. Prewitt, M. L. Mendelsohn, The analysis of cell images. *Ann. N Y Acad. Sci.* 128 (1966) 1035–1053.
- [40] N. Otsu, A threshold selection method from gray-level histograms. *IEEE Trans. Syst. Man Cybernet.* 9 (1979) 62–66.
- [41] Y. Yamamoto, S. Arai, A. Esaki, J. Ohyama, A. Satsuma, N. Tanaka, Statistical distribution of single atoms and clusters of supported Au catalyst analysed by global high-resolution HAADF-STEM observation with morphological image-processing operation. *Microscopy*, 63 (2014) 209–218.

- [42] E. Kobayashi, L. S. Plashnitsa, T. Doi, S. Okada, J. Yamaki, Electrochemical properties of Li symmetric solid-state cell with NASICON-type solid electrolyte and electrodes. *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 894–896.
- [43] A. Aboulaich, R. Bouchet, G. Delaizir, V. Seznec, L. Tortet, M. Morcrette, P. Rozier, J. M. Tarascon, V. Viallet, M. Dolle, A new approach to develop safe all-inorganic monolithic Li-ion batteries. *Adv. Energ. Mater.* 1 (2011) 179–183.
- [44] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* 10 (2011) 682–686.
- [45] S. Ohta, S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita, T. Asaoka, All-solid-state lithium ion battery using garnet-type oxide and Li_3BO_3 solid electrolytes fabricated by screen-printing. *J. Power Sour.* 238 (2013) 53–56.
- [46] T. Wei, Y. H. Gong, X. Zhao, K. Huang, An all-ceramic solidstate rechargeable Na^+ -battery operated at intermediate temperatures. *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 5380–5384.
- [47] S. Iwasaki, T. Hamanaka, T. Yamakawa, W. C. West, K. Yamamoto, M. Motoyama, T. Hirayama, Y. Iriyama, Preparation of thick-film $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrodes by aerosol deposition and its application to all-solid-state batteries. *J. Power Sour.* 272 (2014) 1086–1090.
- [48] D. Drobne, M. Milani, A. Zrimec, V. Leser, M. B. Zrimec, Electron and ion imaging of gland cells using the FIB/SEM system. *J. Microsc.* 219 (2005) 29–35.
- [49] Y. Bhandari, S. Sarkar, M. Groeber, M. D. Uchic, D. M. Dimiduk, S. Ghosh, 3D polycrystalline microstructure reconstruction from FIB generated serial sections for FE analysis. *Comput. Mater. Sci.* 41 (2007) 222–235.
- [50] D. Drobne, M. Milani, V. Leser, F. Tatti, A. Zrimec, N. Znidarsic, R. Kostanjsek, J. Strus, Imaging of intracellular spherical lamellar structures and tissue gross morphology by a focused ion beam/scanning electron microscope (FIB/SEM). *Ultramicroscopy* 108 (2008) 663–670.
- [51] T. Ohzuku, Y. Makimura, Layered lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries. *Chem. Lett.* 7 (2001) 642–643.
- [52] J. Fu, Fast Li^+ ion conduction in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ glass-ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1901–1903.
- [53] Y. Iriyama, M. Wadaguchi, K. Yoshida, Y. Yamamoto, M. Motoyama, T. Yamamoto. 5V-class bulk-type all-solid-state rechargeable lithium batteries with electrode-solid electrolyte composite electrodes prepared by aerosol deposition. *J Power Sources.* 385 (2018) 385: 55-61.

- [54] T. Kato, S. Iwasaki, T. Yamakawa, Y. Ishiii, M. Motoyama, W. C. West, Y. Iriyama, Preparation of thick-film electrode-solid electrolyte composites combined with $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ and their electrochemical properties. *J. Power Source* 303 (2016) 65–72.
- [55] Y. Shao-Horn, L. Croguennec, C. Delmas, E. C. Nelson, M. A. O’keefe, Atomic resolution of lithium ions in LiCoO_2 . *Nat Mater.* 2 (2003) 464–467.
- [56] P. He, H. Wang, L. Qi, T. Osaka. Synthetic optimization of spherical LiCoO_2 and precursor via uniform-phase precipitation. *J Power Sources.* 158 (2006) 529–534.
- [57] H. Seiler, Secondary electron emission in the scanning electron microscope. *J. Appl. Phys.* 54 (1983) R1–R18.
- [58] H. Inada, D. Su, R. F. Egerton, M. Konno, L. Wu, J. Ciston, J. Wall, Y. Zhu, Atomic imaging using secondary electrons in a scanning transmission electron microscope: experimental observations and possible mechanisms. *Ultramicroscopy* 110 (2010) 1–20.
- [59] D. A. H. Conningham, W. Vogel, R. M. T. Sanchez, K. Tanaka, M. Haruta, Structural analysis of Au/TiO_2 catalysts by Debye function analysis. *J. Catal.*, 183 (1999) 24–31.
- [60] A. D. Pandey, R. Guttel, M. Leoni, F. Schuth, C. Weidenthaler, Influence of the microstructure of Gold-Zirconia Yolk- Shell catalysts on the CO oxidation activity. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 19386–19394.
- [61] J. Ohyama, T. Koketsu, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, Preparation of TiO_2 -supported twinned gold nanoparticles by CO treatment and their CO oxidation activity. *Chem. Commun.*, 51 (2015) 15823–15826.
- [62] S. Ino, Epitaxial growth of metals on rocksalt faces cleaved in vacuum. II. Orientation and structure of gold particles formed in ultrahigh vacuum. *J. Phys. Soc. Jpn.* 21 (1966) 346–362.
- [63] J. Ohyama, E. Esaki, T. Koketsu, Y. Yamamoto, S. Arai, A Satsuma, Atomic-scale insight into the structural effect of a supported Au catalyst based on a size-distribution analysis using Cs-STEM and morphological image-processing. *J. Catal.*, 335 (2016) 24–35.
- [64] C. Chen, Z. Hu, Y. Li, L. Liu, H. Mori, Z. Wang, In-situ high-resolution transmission electron microscopy investigation of overheating of Cu nanoparticles. *Sci. Rep.*, 6 (2016) 19545.
- [65] K. Yoshida, K. Kon, K. Shimizu, Atomic-resolution HAADF-STEM study of $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ catalysts for borrowinghydrogen and acceptorless dehydrogenative coupling reactions of alcohols. *Top. Catal.*, 59 (2016) 1740–1747.

- [66] T. Ogura, C. Sato, An automatic particle pickup method using a neural network applicable to low-contrast electron micrographs. *J. Struct. Biol.*, 136 (2001) 227–238.
- [67] T. Ogura, C. Sato, Automatic particle pickup method using a neural network has high accuracy by applying an initial weight derived from eigenimages: a new reference free method for single-particle analysis. *J. Struct. Biol.*, 145 (2004) 63–75.
- [68] T. Ogura, C. Sato, Auto-accumulation method using simulated annealing enables fully automatic particle pickup completely free from a matching template or learning data. *J. Struct. Biol.* 146 (2004) 344–358.
- [69] K. Fukushima, Neocognitron: a self-organizing neural network model for a mechanism of pattern recognition unaffected by shift in position. *Biol. Cybern.*, 36 (1980) 193–202.
- [70] Y. LeCun, B. Bose, J. S. Denker, D. Henderson, R. E. Howard, W. Hubbard, L. D. Jackel, Backpropagation applied to handwritten zip code recognition. *Neural Comput.*, 1 (1989) 541–551.
- [71] D. S. He, Z. Y. Li, J. Yuan, Kinematic HAADF-STEM image simulation of small nanoparticles. *Micron*, 74 (2015) 47–53.
- [72] S. Ino, Stability of multiply-twinned particles. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 27 (1969) 941–953.
- [73] K. Sawabe, T. Koketsu, J. Ohyama, A. Satsuma, A Theoretical Insight into Enhanced Catalytic Activity of Au by Multiple Twin Nanoparticles, *Catalysts*, 7 (2017) 191.
- [74] S. Gupta, S. G. Mazumdar, Sobel edge detection algorithm. *Int. J. Comput. Sci. Manage. Res.*, 2 (2013) 1578–1583.
- [75] R. O. Duda, P. E. Hart, Use of the Hough transformation to detect lines and curves in pictures. *Graph. Image Process.*, 15 (1972) 11–15.
- [76] V. Nair, G. E. Hinton, Rectified Linear Units Improve Restricted Boltzmann Machines, *ICML'10 Proceedings of the 27th International Conference on International Conference on Machine Learning*, (2010) 807–814.
- [77] J. Deng, W. Dong, R. Socher, L. J. Li, K. Li, L. Fei-Fei, ImageNet: A Large-Scale Hierarchical Image Database, In *proc. (2009) CVPR09*
- [78] K. He, X. Zhang, S. Ren, J. Sun, Delving Deep into Rectifiers: Surpassing Human-Level Performance on ImageNet Classification, in *2015 IEEE International Conference on Computer Vision (ICCV)*, (2015) 1026–1034.
- [79] S. Ioffe, C. Szegedy, Batch Normalization: Accelerating Deep Network Training by Reducing Internal Covariate Shift, *ICML'15 Proceedings of the 32nd*

- International Conference on International Conference on Machine Learning, 37 (2015) 448–456.
- [80] J. Hu, L. Shen, G. Sun, Squeeze-and-Excitation Networks, Computer Vision and Pattern Recognition, (2017) publishing
- [81] A. S. Razavian, H. Azizpour, J. Sullivan, S. Cralsson, CNN Features off-the-shelf: an Astounding Baseline for Recognition, CVPRW '14 Proceedings of the 2014 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition Workshops, (2014) 512–519.
- [82] T. Xiao, Y. Xu, K. Yang, J. Zhang, Y. Peng, Z. Zhang, The Application of Two-level Attention Models in Deep Convolutional Neural Network for Fine-grained Image Classification, 2015 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), (2015) 842–850.
- [83] M. M. Zhang, J. Choi, K. Daniilidis, M. T. Wolf, C. Kanan, VAIS: A Dataset for Recognizing Maritime Imagery in the Visible and Infrared Spectrums, 2015 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition Workshops (CVPRW), (2015) 512–519.
- [84] Y. Liu, E. Racah, Prabhat, J. Correa, A. Khosrowshahi, D. Lavers, K. Kunkel, M. F. Wehner, W. D. Collins, Application of Deep Convolutional Neural Networks for Detecting Extreme Weather in Climate Datasets, Int'l Conf. on Advances in Big Data Analytics, (2016) 81–88.
- [85] Y. Cho, J. Hong, H. Ryoo, D. Kim, J. Park, J. Han, Osteogenic responses to zirconia with hydroxyapatite coating by aerosol deposition. J Dent Res. 94(3) (2015) 491-499.
- [86] M. Hasegawa, K. Akiyama, Y. Oki, M. Tanaka, S. Kitaoka, Y. Kagawa. Texture development of α -Al₂O₃ ceramic coatings by aerosol deposition. Mater Trans. 57(10) (2016) 1714-1719.
- [87] D. Hanft, M. Bektas, R. Moos, Powder pre-treatment for aerosol deposition of tin dioxide coatings for gas sensors. Materials. 11 (2018) 1342.
- [88] H. Usui, S. Suzuki, Y. Domi, H. Sakaguchi, TiO₂/MnO₂ composite electrode enabling photoelectric conversion and energy storage as photoelectrochemical capacitor. Mater Today Energy. 9 (2018) 229-234.
- [89] M. Cho, D. Lee, J. Kim, Y. Kim, S. Koo, D. Lee, K. Moon, J. Oh, Fabrication of TiO₂/Cu hybrid composite films with near zero TCR and high adhesive strength via aerosol deposition. Ceram Int. 44 (2018) 18736-18742.
- [90] K. H. Kim, Y. Iriyama, K. Yamamoto, S. Kumazaki, T. Asaka, K. Tanabe, C. A. J. Fisher, T. Hirayama, R. Murugan, Z. Ogumi, Characterization of the interface

- between LiCoO_2 and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ in an all-solid-state rechargeable lithium battery. *J Power Sources*. 196 (2011) 764-767.
- [91] T. Kato, R. Yoshida, K. Yamamoto, T. Hirayama, M. Motoyama, W. C. West, Y. Iriyama. Effects of sintering temperature on interfacial structure and interfacial resistance for all-solid-state rechargeable lithium batteries. *J Power Sources*. 325 (2016) 584-590.
- [92] C. Ahn, J. Choi, J. Ryu, B. Hahn, J. Kim, W. Yoon, J. Choi, D. Park, Microstructure and ionic conductivity in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ film prepared by aerosol deposition method. *J Electrochem Soc*. 162(1) (2015) A60-A63.
- [93] R. Inada, T. Okada, A. Bando, T. Tojo, Y. Sakurai. Properties of garnet-type $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$ solid electrolyte films fabricated by aerosol deposition method. *Pro Nat Sci-Mater*. 27 (2017) 350–355.
- [94] S. Muto, K. Tatsumi, Detection of local chemical states of lithium and their spatial mapping by scanning transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy and hyperspectral image analysis. *Microscopy*. 66(1) (2017) 39-49.
- [95] S. Muto, Y. Sasano, K. Tatsumi, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi, Y. Ukyo, Capacity-fading mechanisms of LiNiO_2 -Based lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc*. 156(5) (2009) A371-A377.
- [96] Y. Honda, S. Muto, K. Tatsumi, H. Kondo, K. Horibuchi, T. Kobayashi, T. Sasaki, Microscopic mechanism of path-dependence on charge-discharge history in lithium iron phosphate cathode analysis using scanning transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy spectral imaging. *J. Power Sources*. 291 (2015) 85-94.
- [97] Y. Kojima, S. Muto, K. Tatsumi, H. Kondo, H. Oka, K. Horibuchi, Y. Ukyo, Degradation analysis of a Ni-based layered positive-electrode active material cycled at elevated temperatures studied by scanning transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy. *J. Power Sources*. 196 (2011) 7721– 7727.
- [98] F. Hofer, F. Schmidt, W. Grogger, G. Kothleitner. Fundamentals of electron energy-loss spectroscopy. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*. 109 (2016) 1-9.
- [99] R. B. Cattell. The Scree test for the number of factors. *Multivariate Behav Res*. 1 (1966) 245-276.
- [100] E. R. Malinowski. Determination of the number of factors and the experimental error in a data matrix. *Anal Chem*. 1977; 49: 612-617.
- [101] M. Saitoh, X. Gao, T. Ogawa, Y. H. Ikuhara, S. Kobayashi, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, Y. Ikuhara, Systematic analysis of electron energy-loss near-edge structures in Li-ion battery materials. *Phys Chem Chem Phys*. 20 (2008) 25052-

25061.

- [102] M. Giarola, A. Sanson, F. Tietz, S. Pristat, E. Dashjav, D. Rettenwander, G. J. Redhammer, G. Mariotto, Structure and vibrational dynamics of NASICON-type $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. *J Phys Chem C*. 121 (2017) 3697-3706.
- [103] W. Sigle, R. Amin, K. Weichert, P. A. van Aken, J. Maier, Delithiation study of LiFePO_4 crystals using electron energy-loss spectroscopy. *J. Maier, Electrochem Solid St.* 12(8) (2009) A151-A154.
- [104] K. Yamamoto, R. Yoshida, T. Sato, H. Matsumoto, H. Kurobe, T. Hamanaka, T. Kato, Y. Iriyama, T. Hirayama, Nano-scale simultaneous observation of Li-concentration profile and Ti-, O electronic structure changes in an all-solid-state Li-ion battery by spatially-resolved electron energy-loss spectroscopy. *J Power Sources*. 266 (2014) 414-421.
- [105] H. Raether, Excitation of plasmons and interband transitions by electrons, Springer Tracts in Modern Physics, 88 (1982).
- [106] R. F. Egerton, Electron energy-loss spectroscopy in the TEM, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 016502.

補遺1 粒子解析

粒子解析には、アメリカ国立衛生研究所(NIH: National institute of health)から無償配布されているフリーソフトであるImageJの、“Analyze particles”の機能を使った。Analyze particleは、グラフィカルユーザーインターフェース(GUI)上で、画像の読み込み、元画像とガウシアンぼかしフィルターをかけた像の差分像の表示、ガウシアンぼかしフィルターの変数の調整、しきい値の選択と適用、2値像内で結合要素している要素の数と大きさの自動計測という一連の処理を実行可能である。

補遺2 Trend-subtraction

Trend-subtractionは、HREM Research Inc.から無償配布されているDigital Micrograph(Gatan Inc.)用プラグインに含まれる機能のひとつである。デジタル信号のノイズ成分を低減させるウィナーフィルターを応用したもので、高分解能電子顕微鏡像におけるバックグラウンドを非周期的なノイズとして扱い、背景処理して消去できる。背景は、画像全体を分割して得られる局所的な領域において、それぞれ計算し、元画像と差分を取る。

より詳細な計算式等は、文献[36]に記載がある。

補遺3 ソーベルエッジ検出

ソーベルエッジ検出は、ノイズ除去と差分演算の効果を持つソーベルフィルターを用いた画像処理である。注目画素と、その周囲8画素(左上、上、右上、左、右、左下、下、右下)の画素値に対してに対して、図A1に示す係数を掛け算し、合計して、注目画素の値に置き換える。

(a)

1	0	-1
2	0	-2
1	0	-1

(b)

1	2	1
0	0	0
-1	-2	-1

図A1 ソーベルフィルター。(a)横方向検出。(b)縦方向検出。

得られる2枚の画像について、空間座標が対応する画素のコントラスト値の二乗和平方根を取ることで、2次元的にエッジを検出した画像を得ることができる。

謝辞

本研究は、名古屋大学 工学研究科と未来材料・システム研究所の教授であり、同研究所 超高圧電子顕微鏡施設の施設長でもある武藤俊介先生のご指導の下で行われたものです。武藤教授には、技術的に未熟な頃から親切に声をかけて頂き、本研究の礎となった私の電子顕微鏡操作技術を、基礎から辛抱強く作り上げて頂いたと思っております。その慧眼と大いなる忍耐力に、深く感謝致します。重ねて、本論文および業績Ⅱの1,2,3の論文の作成にあたり多大なる労力を割いて頂いた事を、深く御礼申し上げます。

名古屋大学工学研究科の増渕雄一教授、丹羽健准教授、未来材料・システム研究所齋藤晃教授には、本論文の執筆にあたりご指導頂きまして、とても勉強になり、大変感謝しております。ここに御礼申し上げます。

名古屋大学 田中信夫名誉教授には、リーマンショックの直撃を受け希望の仕事に就けずに転職市場を彷徨っていた小職を拾い上げ技術職員という現職を与えて頂いた御恩を感じると共に、本論文の滑り出しとなった業績Ⅱ-4の論文の作成においてご指導ご鞭撻頂き、また、本論文を書くモチベーションとなった、“技術職員の立場でも研究ができる能力を持て”という考えを示して下さい、大変感謝しております。その観念に基づく行動の積み重ねが、今日の小職の業績に至っていると感じております。

名古屋大学 丹司敬義名誉教授は、大学の技術職員としての在り方を教示頂くと共に、私の個性をエンカレッジ頂き、職務に当たる考え方を示して下さいました。大変感謝申し上げます。

名古屋大学 工学研究科の薩摩篤教授および大山順也助教(現・熊本大学准教授)には、業績Ⅱ-2,4の論文の作成において数多くのご指導を頂きました。特に、自分にとって初めての論文である業績Ⅱ-4の論文の作成においては、小職の稚拙で遅速な執筆活動に対して根気強くご指導頂き、更には、研究というものの文章化能力および英文化手法を鍛えて頂きまして、誠に感謝しております。また薩摩教授には、本論文の作成においてご指導頂きまして、重ねて御礼申し上げます。

名古屋大学 工学研究科の入山恭寿教授には、業績Ⅱ-1,3の論文の執筆において多くの指導を頂くとともに、得られたデータの解析を自由にやらせて頂きまして、その環境が、論文の骨子となるデータを得ることに繋がりまして、懐の深さに畏敬の念を抱くとともに大変感謝しております。

名古屋大学 工学研究科の宇治原徹教授および原田俊太講師、名古屋大学 理学研究科の篠原久典教授および北浦良准教授、名古屋大学 環境学研究科の日比野高士教授および長尾征洋助教(現・同大学情報文化部講師)、名古屋大学 未来材料・システム研究所の八木伸也教授および吉田朋子准教授(現・大阪市立大学教授)、名古屋大学 未来材料・システム研究所の楠美智子教授および乗松航助教、

名古屋大学 未来材料・システム研究所の大野哲靖教授および梶田信准教授、名古屋大学 工学研究科の山本剛久教授および徳永智春助教、名古屋大学 工学研究科の本山宗主助教、東北大学の Mingwei Chen 教授および藤田武志准教授(現・高知工科大学教授)、東京大学の小倉賢教授、東北大学の佐藤裕樹准教授、関西大学の高橋可昌准教授、生理学研究所の村田和義准教授、千葉大学の山口正視准教授および知花博治准教授、京都大学の吉田寿雄教授、東京工業大学の前田和彦准教授、大阪市立大学の山本宗明特任助教、大阪大学の酒井朗教授および竹内正太郎助教、岐阜大学の志賀元紀准教授、名城大学の土屋文教授、ホーユーの今井健仁博士、物質材料研究機構(NIMS)の阿部英樹博士、NIMS の森利之博士には、その素晴らしい研究成果をまとめた原著論文に共著者として名前を並べさせて頂いたことを誠に光栄に思うと共に、心から感謝申し上げます。

名古屋大学の山崎順助教(現・大阪大学准教授)には、収差補正電子顕微鏡のレンズ条件の調整について多くのことをご教示頂きまして、その知識が今日の小職の電子顕微鏡操作技術に繋がっており、深く御礼申し上げます。また、学会等では積極的に議論の場を設けて下さり、たびたび貴重なお考えを賜り大変感謝しております。

名古屋大学 未来材料・システム研究所の長尾全寛准教授には、論文を論旨に分解して、組み立て方を分かりやすく教えて頂き、とても勉強になり大変感謝しております。ありがとうございます。

名古屋大学 工学研究科の石田高史助教、大塚真弘助教、および伊神洋平博士は、立場の違いを気にせず気さくに接して下さり、多くの助言を頂き、また学位取得の目標に邁進する勇気を頂きました。大変感謝しております。

超高圧電子顕微鏡施設の参画する事業、文部科学省ナノテクノロジープラットフォームのスタッフのみなさまにも感謝しております。名古屋大学 工学研究科の山本剛久教授には、研究者としての思考やバランス感覚を教えて頂きまして、大変感謝しております。荒井重勇特任准教授は、技術職員の定員が2名の超高圧電子顕微鏡施設において、私が技術職員として着任した当時のもう一人の技術職員であり、当時の荒井技術職員に「この仕事は、10年やって一人前だ」と言われたことから、最終目標を学位の取得とした自分の10年育成計画を構想しました。すべてが当初の想定通りに進んだわけではありませんが、技術職員として働き始めてから10年目の今年に学位を取得できたことが感無量であるとともに、中・長期的な視点での自己研鑽・成長軌跡を意識し続けることができたのは、荒井技術職員の言葉によるものであり、大変感謝しております。中野美恵子様には、事務的な面で大変お世話になりまして、心から御礼申し上げます。技術補佐員の榎本早希子様、中尾知代様、雪田千恵子様にも、感謝しております。技術職員は、職務の特性上、技術職員同士の閉鎖的な環境に身を置かざるを得ない

人が多いですが、幸運にも、私は職責の異なる方々と同じ職場で働くことができ、他の技術職員では得難い経験ができたと思います。ありがとうございます。

超高压電子顕微鏡施設の樋口公孝技術職員には、多くの刺激をもらい、モチベーションの維持・継続に繋がったことを御礼申し上げます。また、同施設の太田恵子事務補佐員には、多くの仕事を手助けいただき、また事務的な面でもお世話になりまして、大変感謝しております。

日本電子株式会社の大田繁正博士は、優しさと厳しさを兼ね備えた兄のような存在であり、多くのことを学ばせて頂き、大変感謝しております。日本電子株式会社の大崎光明様、大崎晴友様、高桑禎将様、廣木靖様には、反応科学超高压電子顕微鏡の納入や性能試験の過程において、あらゆる電子顕微鏡に関わる基礎的なことから、超高压電子顕微鏡に関するマイナーで深いことまで、数多くのことを勉強させて頂きました、感謝申し上げます。日本電子株式会社の矢塚慎太郎様、寺崎信行様には、日本電子株式会社の昭島工場の製造現場に、2週間もの間受け入れて頂き、出荷直前の電子顕微鏡の性能チェックを体験させて頂きまして、その貴重な経験が今日の私の電子顕微鏡の管理技術の礎となっておりまして、誠に感謝しております。日本電子株式会社の前田次郎様、矢沢政広様、芦野公紀様、田中義人様、廣部浩一様には、日頃業務の上で数多くのご助力ご助言を頂いており、心より感謝申し上げます。

最後に、本論文の執筆にあたり最大の心の支えとなった、最愛の妻恵と最愛の娘結美、愛息の湊太には、私の学位取得の挑戦への理解を感謝するとともに、巡り合わせの幸運を感謝致します。

業績

I 表彰

1. 日本顕微鏡学会 第35回論文賞(c:応用研究(非生物系)部門)
2. 日本化学会 第38回化学技術有功賞
3. Microscopy誌67巻第6号 Editor's Choice
4. 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム平成28年度若手技術奨励賞

II 原著論文(主著)

1. Yuta Yamamoto, Yasutoshi Iriyama, Shunsuke Muto, STEM-EELS Analysis of the Interface Structures of Composite ASS-LIB Electrodes Fabricated via Aerosol Deposition, Journal of the American Ceramic Society, 103 (2020) 1454-1462.
2. Yuta Yamamoto, Mizuki Hattori, Junya Ohyama, Atsushi Satsuma, Nobuo Tanaka, Shunsuke Muto, Twinned/untwinned catalytic gold nanoparticles identified by applying a convolutional neural network to their Hough transformed Z-contrast images, Microscopy, 67 (2018) 321-330, "Editor's choice"
3. Yuta Yamamoto, Yasutoshi Iriyama, Shunsuke Muto, Union operation image processing of data cubes separately processed by different objective filters and its application to void analysis in an all-solid-state lithium-ion battery, Microscopy, 65 (2016) 191-198
4. Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Akihiko Esaki, Junya Ohyama, Atsushi Satsuma, Nobuo Tanaka, 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, 63 (2014) 1-10

III 招待講演

1. 山本悠太, 畳み込みニューラルネットワークとハフ変換による金ナノ粒子触媒の双晶構造の自動識別, 日本顕微鏡学会 第62回シンポジウム (2019)
2. 山本悠太, 超高压電子顕微鏡をはじめとする高性能電子顕微鏡群による材料解析例, 日本セラミックス協会 東海支部 第51回東海若手セラミスト懇話会 (2015)

IV 国際会議発表(査読付き)

1. Yuta Yamamoto, Yasutoshi Iriyama, Shunsuke Muto, Interface of electrode-solid electrolyte composite of ASS-LIB fabricated by aerosol deposition analysed by STEM-EELS, ICMaSS2019 (2019), A1-P-14(1314)
2. Yamamoto Y, Iriyama Y, Muto S, Structural evolution of inner voids and interface of

- electrode-solid electrolyte of all-solid-state lithium-ion-batteries by annealing, IMC19, PS5-433 (2019)
3. Yuta Yamamoto, Yasutoshi Iriyama, Shunsuke Muto, 3D Internal Void Analysis of ASS-LIB Composite Electrode by Union Operation Image Processing of FIB-SEM data, ICMASS2017 (2017) P-2-1(1042)
 4. Y. Yamamoto, Y. Iriyama, S. Muto, Investigating Internal Structure of Composite Electrode of All-solid-state Lithium-ion Battery Employing FIB-SEM, AMTC letters 5, 196-197 (2016)
 5. Yuta Yamamoto and Shunsuke Muto, Effective surface treatment of non-conductive materials for orientation analysis by transmission EBSD, The 2nd East-Asia Microscopy Conference B13-P-06 (2015)
 6. Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Akihiko Esaki, Junya Ohyama, Atsushi Satsuma, Nobuo Tanaka, 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 4, 62-63 (2014)

V 学会発表

1. 山本悠太, 入山恭寿, 武藤俊介、固体酸化物電解質表面とAD法で作製した複合電極界面のSTEM-EELS分析、日本顕微鏡学会第75回学術講演会、P-M_22
2. 山本悠太, 服部美月, 大山順也, 薩摩篤, 田中信夫, コンボリャーションニューラルネットワーク(CNN)による金微粒子触媒の結晶構造の識別,日本顕微鏡学会第74回学術講演会, 2pF_I6-3
3. 山本悠太, 入山恭寿, 武藤俊介, FIB-SEMと和集合演算を用いた画像解析法による全固体リチウムイオン電池の複合電極材の内部のボイドの比較,日本顕微鏡学会第73回学術講演会, P_I-16
4. 山本 悠太, 入山 恭寿, 武藤 俊介, 和集合演算を用いた画像解析による、全固体リチウム電池の複合電極材内部のボイド解析,日本顕微鏡学会第72回学術講演会, 15amA_I3-01
5. 山本悠太, 荒井重勇, 江崎彰彦, 大山順也, 薩摩篤, 田中 信夫, HMFの選択的水素化反応における金サブナノクラスター触媒の粒径効果,日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会, P_M-19
6. 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
7. 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,

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

8. 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

VI原著論文(共著)

1. Junya Ohyama, Keiichi Okubo, Kazutomo Ishikawa, Takahiro Saida, Yuta Yamamoto, Ahigeo Arai, Atsushi Satsuma, Removal of Surface Poisoning Improves Hydrogen Oxidation Performance of Pt Catalysts under Basic Conditions, ACS Appl. Energy Mater. 3 (2020) 1854-1859.
2. Kazuto Arakawa, Mihai-Cosmin Marinica, Steven Fitzgerald, Laurent Proville, Duc Nguyen-Manh, Sergei Dudarev, Pui-Wai Ma, Thomas D Swinburne, Alexandra M. Goryaeva, Yamada Tetsuya, Takafumi Amino, Shigeo Arai, Yuta Yamamoto, Kimitaka Higuchi, Nobuo Tanaka, Hidehiro Yasuda, Tetsuya Yasuda, Hirotaro Mori, Quantum de-trapping and transport of heavy defects in tungsten, Nature Materials (2020) DOI:10.1038/s41563-019-0584-0.
3. Kazumasa Murata, Daichi Kosuge, Junya Ohyama, Yuji Mahara, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Atsushi Satsuma, Exploiting Metal–Support Interactions to Tune the Redox Properties of Supported Pd Catalysts for Methane Combustion, ACS Catalysis, (2019) DOI:10.1021/acscatal.9b04524.
4. Shin Kajita, Tomohiro Nojima, Tatsuki Okuyama, Yuta Yamamoto, Naoaki Yoshida, Noriyasu Ohno, Helium-plasma–induced straight nanofiber growth on HCP metals, , Acta Materialia, 181 (2019) 342-351.
5. Shin Kajita, Tomohiro Nojima, Yuta Yamamoto, Naoaki Yoshida, Tatsuki Okuyama, Tatsuya Kuwabara, Noriyasu Ohno, Growth of nano-fibers on HCP-metals by He plasma irradiation, The Japan Society of Applied Physics.
6. Kazumasa Murata, Eleen Eleeda, Junya Ohyama, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Atsushi Satsuma, Identification of active sites in CO oxidation over Pd/Al₂O₃ catalyst, Physical Chemistry Chemical Physics 21(33).
7. Junya Ohyama, Jumpei Shibano, Atsushi Satsuma, Fukuda Ryoichi, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Tetsuya Shishido, Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka, Quantum Chemical Computation Driven Development of Cu-Shell-Ru-Core Nanoparticle Catalyst for NO Reduction Reaction, The Journal of Physical Chemistry C 123(33).

8. Bun Tsuchiya, Junji Ohnishi, Yoshitaka Sasaki, Takayuki Yamamoto, Yuta Yamamoto, Munekazu Motoyama, Yasutoshi Iriyama, Kenji Morita, In Situ Direct Lithium Distribution Analysis Around Interfaces in an All-Solid-State Rechargeable Lithium Battery by Combined Ion-Beam Method, *Advanced Materials Interfaces*, DOI:10.1002/admi.201900100.
9. Shusaku Shoji, Xiaobo Peng, Tsubasa Imai, Paskalis Sahaya Murphin Kumar, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Tomoharu Tokunaga, Shigeo Arai, Shigenori Ueda, Ayako Hashimoto, Noritatsu Tsubaki, Masahiro Miyauchi, Takeshi Fujita, Hideki Abe, Topologically Immobilized Catalysis Centre for Long-term Stable Carbon Dioxide Reforming of Methane, *Chemical Science* 10(13) (2019).
10. Takeshi Fujita, Xiaobo Peng, Akira Yamaguchi, Yohei Cho, Yongzheng Zhang, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Tomoharu Tokunaga, Shigeo Arai, Masahiro Miyauchi, Hideki Abe, Nanoporous Nickel Composite Catalyst for the Dry Reforming of Methane, *ACS Omega*, 3 (2018) 16651-16657.
11. T. Tokunaga, K. Saito, K. Kuno, K. Higuchi, Y. Yamamoto, T. Yamamoto, Removal of carbon contamination in ETEM by introducing Ar during electron beam irradiation, *Journal of Microscopy*, 273 (2019) 46-52.
12. Andrii Rednyk, Toshiyuki Mori, Shunya Yamamoto, Akira Suzuki, Yuta Yamamoto, Takayoshi Tanji, Noriko Isaka, Peter Kffls, Shigeharu Ito, Fei Ye, Design of Active Sites on Nickel in the Anode of Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells using Trace Amount of Platinum Oxides, *ChemPlusChem*, 83 (2018) 1-14, "FRONT cover page art".
13. Kenshi Miyaura, Yasumitsu Miyata, Boanerges Thendie, Kazuhiro Yanagi, Ryo Kitaura, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Hiromichi Kataura, Hisanori Shinohara, Extended-conjugation π -electron systems in carbon nanotubes, *Scientific reports*, 8 (2018) 8098.
14. Yasutoshi Iriyama, Masaki Wadaguchi, Koki Yoshida, Yuta Yamamoto, Munekazu Motoyama, Takayuki Yamamoto, 5V-class bulk-type all-solid-state rechargeable lithium batteries with electrode-solid electrolyte composite electrodes prepared by aerosol deposition, *Journal of Power Sources*, 385 (2018) 55-61.
15. Yoshimasa Takahashi, Itaru Ashida, Shigeo Arai, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Shunsuke Muto, Interfacial fracture strength evaluation of Cu/SiN micro-components: applicability of the linear fracture mechanics criterion under a hydrogen environment, *International Journal of Fracture*, 210 (2018) 223-231.
16. Kazumasa Murata, Yuji Mahara, Junya Ohyama, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Atsushi Satsuma, Metal-Support Interaction Concerning the Particle Size Effect of

- Pd/Al₂O₃ on Methane Combustion, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 1-6.
17. Takeshi Fujita, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Tomoharu Tokunaga, Shigeo Arai, Hideki Abe, In-Situ TEM Study of a Nanoporous Ni–Co Catalyst Used for the Dry Reforming of Methane, *Metals*, 7 (2017) 406.
 18. Hisao Yoshida, Masumi Sato, Naoto Fukuo, Like Zhang, Tomoko Yoshida, Yuta Yamamoto, Takeshi Morikawa, Tsutomu Kajino, Mitsuru Sakano, Takeshi Sekito, Shinichi Matsumoto, Hirohito Hirata, Sodium hexatitanate photocatalysts prepared by a flux method for reduction of carbon dioxide with water, *Catalysis Today*, 303 (2018) 296-304.
 19. Toyokazu Tanabe, Tsubasa Imai, Tomoharu Tokunaga, Shigeo Arai, Yuta Yamamoto, Shigenori Ueda, Gubbala V. Ramesh, Satoshi Nagao, Hirohito Hirata, Shin-ichi Matsumoto, Takeshi Fujita, Hideki Abe, Nanophase-separated Ni₃Nb as an automobile exhaust catalyst, *Chemical Science*, 8 (2017) 3374-3378.
 20. Ryo Kuriki, Muneaki Yamamoto, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Masato Akatsuka, Daling Lu, Shinya Yagi, Tomoko Yoshida, Osamu Ishitani, Kazuhiko Maeda, Robust Binding between Carbon Nitride Nanosheets and a Binuclear Ruthenium(II) Complex Enabling Durable, Selective CO₂ Reduction under Visible Light in Aqueous Solution, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 4867-4871.
 21. Yoshimasa Takahashi, Kazuya Aihara, Itaru Ashida, Masanori Takuma, Kenichi Saitoh, Tomohiro Sato, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Shunsuke Muto, Interfacial fracture strength property of micro-scale SiN/Cu components, *Procedia Structural Integrity*, 2 (2016) 1367-1374.
 22. Yoshimasa Takahashi, Kazuya Aihara, Itaru Ashida, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Shunsuke Muto, Nobuo Tanaka, Evaluation of interfacial fracture strength in micro-components with different free-edge shape, *Mechanical Engineering Journal*, Vol.3, No.6, 2016, ID: 16-00108.
 23. Motoki Shiga, Kazuyoshi Tatsumi, Shunsuke Muto, Koji Tsuda, Yuta Yamamoto, Toshiyuki Mori, Takayoshi Tanji, Sparse modeling of EELS and EDX spectral imaging data by nonnegative matrix factorization, *Ultramicroscopy*, 170 (2016) 43-59.
 24. Junya Ohyama, Yoshinori Hayashi, Kakuya Ueda, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Atsushi Satsuma, Effect of FeO x -Modification of Al₂O₃ on Its Supported Au Catalyst for Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural, *The Journal of Physical Chemistry*, 120, (2016) 15129-15136.
 25. Masashi Yamaguchi, Hiroyuki Yamada, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Kazuyoshi Murata, Yuko Mori, Hiromitsu Furukawa, Mohammad Shorif

- Uddin, Hiroji Chibana, High-voltage electron microscopy tomography and structome analysis of unique spiral bacteria from the deep sea, *Microscopy*, 65 (2016) 363-369.
26. Yoshimasa Takahashia, Kazuya Aihara, Itaru Ashida, Masanori Takuma, Kenichi Saitoh, Tomohiro Sato, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Shunsuke Muto, Interfacial fracture strength property of micro-scale SiN/Cu components, *Procedia Structural Integrity*, 2 (2016) 1367-1374.
 27. Qing Wang, Ryo Kitaura, Shoji Suzuki, Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, and Hisanori Shinohara, Fabrication and In Situ Transmission Electron Microscope Characterization of Free-Standing Graphene Nanoribbon Devices, *ACS NANO*, 10 (2016) 1475-1480.
 28. Junya Ohyama, Yui Okata, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Atsushi Satsuma, Investigation of Size Effect of Ag Nanoparticles on Oxygen Reduction Reaction Using Ag/Co/C Catalysts Prepared by Galvanic Deposition Method, *Catal. Lett* 146 (2016) 22-27.
 29. Yoshimasa Takahashi, Hikaru Kondo, Ryo Asano, Shigeo Arai, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Shunsuke Muto, Nobuo Tanaka, Direct evaluation of grain boundary hydrogen embrittlement: a micro-mechanical approach, *Materials Science & Engineering A*, 661 (2016) 211-216.
 30. Takeshi Fujita, Hideki Abe, Toyokazu Tanabe, Yoshikazu Ito, Tomoharu Tokunaga, Shigeo Arai, Yuta Yamamoto, Akihiko Hirata, Mingwei Chen, Earth-Abundant and Durable Nanoporous Catalyst for Exhaust-Gas Conversion, *Advanced Functional Materials*, 26 (2016) 1609-1616.
 31. Junya Ohyama, Akihiko Esaki, Taiki Koketsu, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Atsushi Satsuma, Atomic-scale insight into the structural effect of a supported Au catalyst based on a size-distribution analysis using Cs-STEM and morphological image-processing, *Journal of Catalysis*, 335 (2016) 24-35.
 32. Takehito Imai, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Takashi Nakano, Nobuo Tanaka, Sub-nm 3D observation of human hair melanin by high-voltage STEM, *Microscopy*, 65 (2016) 185-189.
 33. Masahiro Nagao, Kazuyo Kobayashi, Yuta Yamamoto, Togo Yamaguchi, Akihide Oogushi, Takashi Hibino, Rechargeable Metal–Air Proton-Exchange Membrane Batteries for Renewable Energy Storage, *ChemElectroChem*, 3 (2016) 247-255.
 34. Y. Satoh, H. Abe, Y. Matsukawa, T. Matsunaga, S. Kano, S. Arai, Y. Yamamoto, N. Tanaka., One-dimensional migration of interstitial clusters in SUS316L and its model alloys at elevated temperatures, *Philosophical Magazine*, 95 (2015) 1587-

1606.

35. Takeshi Kato, Shinya Iwasaki, Yosuke Ishii, Munekazu Motoyama, William C. West, Yuta Yamamoto, Yasutoshi Iriyama, Preparation of thick-film electrode-solid electrolyte composites on $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ and their electrochemical properties, *Journal of Power Sources*, 303 (2016) 65-72.
36. Junya Ohyama · Taiki Koketsu, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Atsushi Satsuma, Preparation of TiO_2 -Supported Twinned Gold Nanoparticles by CO Treatment and Their CO Oxidation Activity, *Chemical Communications* 51 (2015) 15823-15826.
37. Muneaki Yamamoto, Tomoko Yoshida, Naoto Yamamoto, Toyokazu Nomoto, Yuta Yamamoto, Shinya Yagi and Hisao Yoshida, Photocatalytic reduction of CO_2 with water promoted by Ag clusters in $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ photocatalysts, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 16810–16816.
38. Y. Takahashi, S. Arai, Y. Yamamoto, K. Higuchi, H. Kondo, Y. Kitagawa, S. Muto, N. Tanaka, Evaluation of Interfacial Fracture Strength in Micro-Scale Components Combined with High-Voltage Environmental Electron Microscopy, *Experimental Mechanics*, 55 (2015) 1047-1056.
39. T. Tanji, H. Niimi, J. Usukura, Y. Yamamoto and S. Ohta, Electron Differential Phase Microscopy with an A-B Effect Phase Plate, *Microsc. Microanal.* 21(Suppl 3) (2015) 1945-1946.
40. Qing Wang, Ryo Kitaura, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Hisanori Shinohara, Synthesis and TEM structural characterization of C_{60} -flattened carbon nanotube nanopeapods, *Nano Research*, 7 (2014) 1843-1848.
41. Satoko Kuwano-Nakatani, Takeshi Fujita, Kazuki Ushisawa, Daichi Umetsu, Yu Kase, Yusuke Kowata, Katsuhiko Chiba, Tomoharu Tokunaga, Shigeo Arai, Yuta Yamamoto, Nobuo Tanaka, Mingwei Chen, Environment-Sensitive Thermal Coarsening of Nanoporous Gold, *Materials Transactions*, 56 (2015) 468-472.
42. Shuto Yamasaka, Yoshiaki Nakamura, Tomohiro Ueda, Shotaro Takeuchi, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Takayoshi Tanji, Nobuo Tanaka, Akira Sakai, Fabrication of Si Thermoelectric Nanomaterials Containing Ultrasmall Epitaxial Ge Nanodots with an Ultrahigh Density, *Journal of electron materials*, 44 (2015) 2015-2020.
43. Kohei Kamatani, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Nobuo Tanaka, Masaru Ogura, Direct observation of catalytic oxidation of particulate matter using in situ TEM, *Scientific Reports*, 5 (2015) 10161.
44. Kazuyo Kobayashi, Masahiro Nagao, Yuta Yamamoto, Pilwon Heo, Takashi Hibino, Rechargeable PEM Fuel-Cell Batteries Using Porous Carbon Modified with Carbonyl Groups as Anode Materials, *Journal of The Electrochemical Society*, 162,

- (2015) F868-F877.
45. Takeshi Fujita, Tomoharu Tokunaga, Ling Zhang, Dongwei Li, Lu-Yang Chen, Shigeo Arai, Yuta Yamamoto, Akihiko Hirata, Nobuo Tanaka, Yi Ding, Mingwei Chen, Atomic Observation of Catalysis-Induced Nanopore Coarsening of Nanoporous Gold, *Nano Letters*, 14 (2014) 1172-1177.
 46. Masahiro Nagao, Kazuyo Kobayashi, Yuta Yamamoto, Takashi Hibino, Rechargeable PEM Fuel-Cell Batteries Using Quinones as Hydrogen Carriers, *Journal of The Electrochemical Society*, 162, (2015) F410-F418.
 47. Junya Ohyama, Kyoichi Sawabe, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Atsushi Satsuma, Enhanced CO Oxidation Activity of Ni@Ag Core-Shell Nanoparticles, Yuji Mahara, Hiroyuki Ishikawa, *Chem.Lett.*, 43(2014) 910–912.
 48. Kazuyoshi Murata, Masatoshi Esaki, Teru Ogura, Shigeo Arai, Yuta Yamamoto, Nobuo Tanaka, Whole-cell imaging of the budding yeast *Saccharomyces cerevisiae* by high-voltage scanning transmission electron tomography, *Ultramicroscopy*, 146 (2014) 39–45.
 49. Atsushi Satsuma, Takumi Tojo, Kohei Okuda, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Junya Oyama, Effect of preparation method of Co-promoted Pd/alumina for methane combustion, *Catalysis Today*, 242 (2014) 39-45.
 50. Atsushi Satsuma, Masatoshi Yanagihara, Kaoru Osaki, Yurina Saeki, Heng Liu, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Junya Ohyama, Promotion of low-temperature oxidation of CO over Pd supported on titania-coated ceria, *RSC Adv.* 4 (2014) 54187-54193.
 51. Junya Ohyama, Akihiko Esaki, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Atsushi Satsuma, Selective hydrogenation of 2-hydroxymethyl-5-furfural to 2,5-bis(hydroxymethyl)furan over gold sub-nano clusters, *RSC Adv.*, 3 (2013) 1033–1036.
 52. Keisuke Kimura, Kentaro Shoji, Yuta Yamamoto, Wataru Norimatsu, Michiko Kusunoki, High-quality grapheme on SiC(0001) formed through an epitaxial TiC layer, *PHYSICAL REVIEW B* 87 (2013) 075431-1-6.
 53. Junya Ohyama, Takuma Sato, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Atsushi Satsuma, Size specifically high activity of Ru nanoparticles for hydrogen oxidation reaction in alkaline electrolyte, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 8016-8021.
 54. Yuki Sasaki, Ryo Kitaura, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Shoji Suzuki, Yasumitsu Miyata, and Hisanori Shinohara, Preparation and Observation of an Atomic Layer of Gold Formed on the Surface of Graphene, *Appl. Phys. Express* 5 (2012) 065103-1-3.
 55. Wataru Norimatsu, Koichiro Hirata, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai and Michiko

- Kusunoki, Epitaxial growth of boron-doped graphene by thermal decomposition of B_4C , *J. Phys.: Condens. Matter* 24 (2012) 314207-214211.
56. Koji Sato, Yukari Ishikawa, Yosuke Ishii, Shinji Kawasaki, Shunsuke Muto, and Yuta Yamamoto, Effects of Synthesis Process on Luminescence Properties and Structure of Mesoporous Carbon–Silica Nanocomposite, *Japanese Journal of Applied Physics*, 51 (2012) 082402-1-5.
 57. Takeshi Fujita, Pengfei Guan, Keith McKenna, Xingyou Lang, Akihiko Hirata, Ling zhang, Tomoharu Tokunaga, Shigeo Arai, Yuta Yamamoto, Nobuo Tanaka, Yoshifumi Ishikawa, Naoki Asao, Yoshinori Yamamoto, Jonah Erlebacher, Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold, *Nature Materials*, 11 (2012) 775-780.
 58. Ryo Nakanishi, Ryo Kitaura, Jamie H. Warner, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Yasumitsu Miyata, Hisanori Shinohara, Thin single-wall BN-nanotubes formed inside carbon nanotubes, *SCIENTIFIC REPORTS*, 3 : 1385 (2013) 1-6.
 59. Shunta Harada, Alexander, Kazuaki Seki, Yuji Yamamoto, Can Zhu, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Jun Yamasaki, Nobuo Tanaka, Toru Ujihara, Polytype Trasformation by Replication of Stacking Faults Formed by Two-Dimensional Nucleation on Spiral Steps during SiC Solution Growth, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 3209-3214.