

# マテリアル先端リサーチインフラ利用報告書

## ARIM User's Report

[Release : 2023.12.15] [Update : 2023.12.13]

### 課題データ / Project Data

課題番号 Project Issue Number	22KU0026
利用課題名 Title	電子顕微鏡を用いた可視光水分解用光触媒の微構造解析
利用した実施機関 Support Institute	九州大学
機関外・機関内の利用 External or Internal Use	外部利用/External Use
横断技術領域 Cross-Technology Area	計測・分析/Advanced Characterization
重要技術領域 Important Technology Area	次世代ナノスケールマテリアル/Next-generation nanoscale materials 革新的なエネルギー変換を可能とするマテリアル/Materials enabling innovative energy conversion
キーワード Keywords	光触媒

### 利用者と利用形態 / User and Support Type

利用者名（課題申請者） User Name (Project Applicant)	鈴木 肇
所属名 Affiliation	京都大学大学院工学研究科
共同利用者氏名 Names of Collaborators in Other Institutes Than Hub and Spoke Institutes	小川 誠人, 中島 光一, 阿部 竜
ARIM実施機関支援担当者 Names of Collaborators in The Hub and Spoke Institutes	鳥山 誉亮
利用形態 Support Type	技術補助/Technical Assistance

### 利用した主な設備 / Equipment Used in This Project

利用した主な設備 Equipment ID & Name	KU-002 : 収差補正走査/透過電子顕微鏡 KU-004 : 広電圧超高感度原子分解能電子顕微鏡
---------------------------------	-------------------------------------------------------

### 報告書データ / Report

<p>概要 (目的・用途・実施内容) Abstract (Aim, Use Applications and Contents)</p>	<p>可視光水分解用光触媒であるビスマス系ペロブスカイト3, 4, 5層系層状酸ヨウ化物BaBi5Ti3O14I(3層系), Ba2Bi5Ti4O17I(4層系), Ba3Bi5Ti5O20I(5層系)の結晶構造、カチオンサイトの占有率を明らかにすることを目的に、走査透過型電子顕微鏡(STEM)による原子レベルでの粒子観察および元素分析を行った。その結果、X線結晶構造解析の結果と一致する積層構造が観察されると共に、Bi/Baカチオンサイトのうち、Bi<sup>3+</sup>が優先的に入るサイトが存在することが明らかとなった。本研究の成果は、ビスマス系層状酸ヨウ化物の設計や物性理解において有用な知見を与えるものである。</p>
<p>実験 Experimental</p>	<p>原子カラムを観察するために、球面収差補正(Csコレクター)の機能を有する広電圧超高感度原子分解能電子顕微鏡(JEM-ARM200CF)を用いて実験を行った。層状構造を有するBaBi5Ti3O14I, Ba2Bi5Ti4O17I, Ba3Bi5Ti5O20I粒子を[110]もしくは[100]方向から観察し、高角散乱環状暗視野(HAADF)像を得た。得られたHAADF像から、エネルギー分散型X線分光(EDX)により元素マッピングを行った。</p>
<p>結果と考察 Results and Discussion</p>	<p>STEM観察により得られたHAADF-STEM像からは明瞭な原子配列が観察され、これはX線結晶構造解析により精密化したBaBi5Ti3O14I, Ba2Bi5Ti4O17I, Ba3Bi5Ti5O20Iの結晶構造と良く一致した。またEDX分析からもペロブスカイト層、フルオライト層、ハライド層の積層構造に対応した元素マッピングが得られ、X線結晶構造解析の結果と合わせて、BaBi5Ti3O14I, Ba2Bi5Ti4O17I, Ba3Bi5Ti5O20Iの結晶構造を決定することに成功した。さらに、各Bi/Baカチオンサイトに関してSTEM-EDXプロファイルと比較すると、いずれの酸ヨウ化物においてもハライド層の隣のBiサイトの強度が最も高いことが示され、Bi<sup>3+</sup>が優先的に入るサイトが存在することが明らかとなった。この結果は、X線結晶構造解析により精密化したBi/Baカチオンサイトの占有率の傾向とも一致し、X線結晶構造解析の結果と合わせて、占有率の精密化を含めた構造決定に成功した。</p>
<p>図・表・数式 1 Figures, Tables and Equations 1</p>	<p>Fig. 1. HAADF-STEM images and atomic resolution STEM-EDX elemental line profiles of (a) BaBi5Ti3O14I (l-3) along the [110] direction, and (b) Ba2Bi5Ti4O17I (l-4) and (c) Ba3Bi5Ti5O20I (l-5) along the of [100] direction.</p>
<p>その他・特記事項 (参考文献・謝辞等) Remarks(References and Acknowledgements)</p>	<p>本研究を実施するにあたり、九州大学の鳥山誉亮氏のご尽力を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。</p>

DOI (論文・プロシーディング) DOI (Publication and Proceedings)	1.	Tetsu Kotani, An unexplored role of the CrO <sub>x</sub> shell in an elaborated Rh/CrO <sub>x</sub> core-shell cocatalyst for photocatalytic water splitting: a selective electron transport pathway from semiconductors to core metals, boosting charge separation and H <sub>2</sub> evolution, <i>EES Catalysis</i> , <b>1</b> , 255-262(2023). <a href="https://doi.org/10.1039/D2EY00109H">DOI: 10.1039/D2EY00109H</a>
	2.	Makoto Ogawa, Synthesis of multi-layered perovskite oxyiodides: Impact of number of perovskite layers and type of halide layer for band levels and photocatalytic properties, <i>Solid State Sciences</i> , <b>141</b> , 107221(2023). <a href="https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107221">DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2023.107221</a>
口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文 Oral Presentations etc.		
特許出願件数 Number of Patent Applications		0件
特許登録件数 Number of Registered Patents		0件