

光触媒性能の向上のための高活性金属間化合物助触媒と 助触媒の光触媒上への担持方法の開発

神奈川大学 工学部物質生命化学科 松本 太

Development of High Active Ordered Intermetallic Co-catalysts to Enhance Photocatalytic Activity and Deposition Method of Co-catalysts on Photocatalysts

Futoshi Matsumoto

Department of Materials and Life Chemistry, Kanagawa University

光触媒の基礎・応用研究において、光触媒特性の向上のために様々な研究が行われている。本研究では、光触媒反応における酸化・還元反応を触媒する助触媒に着目し、電極触媒で研究を行ってきた触媒の適用によって、適切なサイトに、適切な組成の助触媒を担持することによって光触媒における酸化・還元反応が促進されることを明らかにした。また、光触媒反応を利用した高効率燃料電池触媒の開発、可視光応答性光触媒の開発についても検討を行った。

In order to enhance photocatalytic reactions, research is actively conducted from the point of views of foundation and application. In this study, we focused on co-catalysts formed on photocatalyst surfaces to enhance the photocatalytic reactions. Our co-catalysts which were examined as electrocatalysts were applied to photocatalytic reaction as co-catalysts and it was found that deposition of co-catalysts to proper sites with proper composition for co-catalysts on photocatalyst surfaces produced the enhancement of oxidation/reduction reactions on the surface of co-catalysts. In addition, development of highly active electrocatalysts for fuel cells and a visible light driven photocatalyst were examined.

1. はじめに

近年、太陽光に含まれる可視光をより効率的に利用することができる新規可視光応答型光触媒の研究が盛んに行われている。例えば、酸化タングステンのような伝導帯の低い材料でも表面に白金助触媒を担持すると酸素の還元反応が促進され高い光触媒性能を示すことが報告されている¹⁾。この結果は助触媒を工夫することによって高性能な光触媒材料を開発することができることを示している。これまでの光触媒用の助触媒の研究を見ると、Pt, Ag, Au, Cu (II) などの単一の金属, 金属イオンを用いた例がほとんどであり, 2つ以上の金属を用いた合金, 金属間化合物触媒の研究はほとんど無い。合金や金属間化合物を用いることによって光触媒の電子状態の修飾, 酸化・還元反応の反応選択性の向上など様々な検討を行うことができる。これらの検討によってより光触媒反応における助触媒の効果について詳細なデータが得られると考える。

我々の研究グループでは、長年、固体高分子型燃料電池の触媒の開発を行っており、金属間化合物を電極触媒として用いることによって従来に比べ大きく触媒特性が向上するこ

とを報告している²⁻⁴⁾。金属間化合物は元素が規則的に配列していることにより触媒表面の利用効率が高く、金属間化合物化によって構成される金属元素の電子状態の修飾も均一、安定的に行えることが特徴である。本研究では、この金属間化合物の特徴を光触媒の助触媒の研究にも適用できると考え、金属間化合物の助触媒としての光触媒への適用のための、担持合成法の確立、光触媒反応に適した金属間化合物の探索などを行うことで、助触媒側から見た新しい光触媒反応の高効率化について検討を行うことを目的とした。また、本研究期間では光触媒の反応の利用として、光触媒反応を利用した新しい燃料電池触媒の開発、新たな可視光応答性の光触媒材料の開発についても検討したのでこれらについても報告する。

2. TiO₂ナノロッド光触媒における反応サイト選択的金属間化合物助触媒修飾の効果

ナノサイズの合金はバルク状態では実現しない優れた触媒特性を示す。近年、TiO₂等の光触媒材料において合金ナノ粒子助触媒の修飾による著しい光触媒反応の促進効果が注目されている⁵⁾。TiO₂表面への助触媒修飾は均一分散による手法が従来用いられてきたが、より高効率に反応を促進可能である反応サイトへの選択的修飾方法は検討されていない。そこで本研究では電極触媒として酸素還元反応(ORR)ならびに有機物の酸化反応に有効なPtPb金属間化合物ナノ粒子を助触媒として用い、酸化・還元両サイトが空間的に分離したTiO₂ナノロッドへのサイト選択的担持手法を検討し、酢酸の光酸化分解活性への影響を検討した。

2.1 実験方法

TiO₂ナノロッド(TiO₂-rod)はTiCl₃を前駆体、NaClを構造規定剤として溶解させた水溶液をオートクレーブ中190℃で水熱反応することで得た。Pt助触媒は前駆体にH₂PtCl₆・6H₂Oを用い、光析出によりTiO₂に修飾した。PtPb助触媒はマイクロ波ポリオール法を用い合成した。光触媒活性評価として紫外光照射下における酢酸の光酸化分解活性を測定した。

2.2 結果と考察

Fig. 1に合成したTiO₂-rod、Pt助触媒担持TiO₂-rod(Pt/TiO₂-rod)およびPtPb助触媒担持TiO₂-rod(PtPb/TiO₂-rod)のSTEM像及びEDSの元素マッピングプロファイルを示す。合成したTiO₂-rodは均一なrod状の結晶を形成しており(Fig. 1A)、励起電子反応サイトである(110)面(rod側面)および正孔反応サイトである(111)、(001)面が空間的に分離した構造を有していた(Fig. 1A: inset)。それにPtイオン(Pt⁴⁺)をTiO₂の励起電子により還元処理を施した場合、励起電子反応サイト上(rod側面

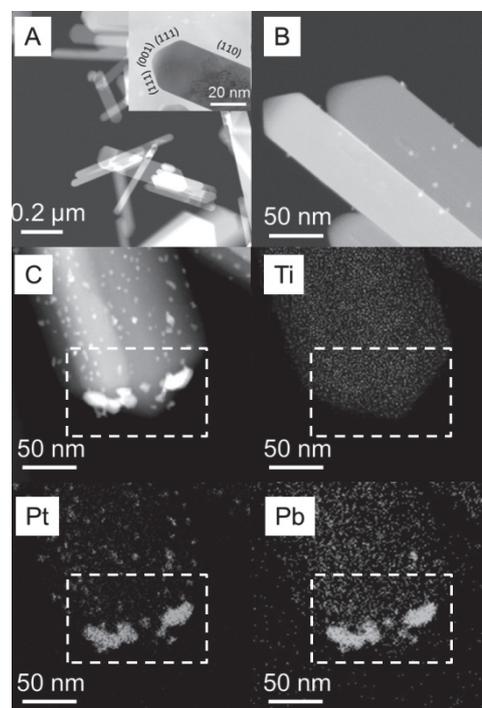


Fig. 1 (A) TiO₂-rod, (B) Pt/TiO₂-rodのHAADF-STEM像。(C) PtPb/TiO₂-rodのSTEM像と元素マッピングプロファイル。挿入図(A): TiO₂-rodのTEM像

部のみ)に選択的に Pt 微粒子が担持されていることを確認した(Fig. 1B)。また、正孔サイト上に Pb^{2+} の酸化反応により PbO_2 を修飾した場合においては正孔反応サイト上に PbO_2 が析出していることも確認した。さらに、 $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ -rod に Pt イオンを還元剤により還元処理を施したところ、正孔反応サイトに PtPb が形成していた(Fig. 1C)。一方で Pt/TiO_2 にマイクロ波ポリオール法を用いて Pb を添加したところ励起電子反応サイトに PtPb 微粒子が形成されていること

も確認した。これらの結果から合成手法をコントロールすることによって、触媒微粒子を各サイトへの担持が可能であることが分かった。Fig. 2 に合成した各光触媒による酢酸の光酸化分解反応における反応生成ガス量の経時変化を示す。助触媒を担持していない TiO_2 -rod と比較して Pt を助触媒として担持した場合、酸化分解効率が向上した。これは Pt 助触媒が酸素還元反応 (ORR) を効率良く進行させ励起電子と正孔の再結合

を抑制したためと考えられる。さらに Pb が添加された PtPb を助触媒として使用したいずれの場合において、飛躍的な酸化反応の活性向上が確認された(Fig. 2A)。特に励起電子サイトに PtPb を担持した場合において高い活性を示した。これは O_2 の還元電位が TiO_2 の伝導帯と近いこと、ORR の生成物である $\text{O}_2 \cdot$ 生成反応が数十 μ 秒と遅く⁶⁾、ORR 過程が光触媒反応の律速であるためと考えられる。ORR により活性な PtPb 助触媒が励起電子サイトに存在することで励起電子消費がより促進され活性が向上したと考えられる。また Fig. 2B に酢酸の光酸化分解反応時に生成したエタンの経時変化を示す。 TiO_2 のみの場合や Pt を修飾した光触媒に関してはエタンの生成を確認することができなかったが、PtPb を助触媒として修飾させた光触媒においてはエタン生成が確認された。これらの結果から、酢酸の酸化分解における反応機構は Pt と PtPb との間で異なることが示唆された。

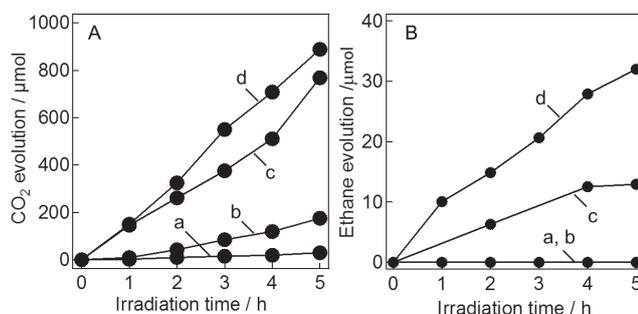


Fig. 2 各触媒による酢酸の光酸化分解反応における反応生成ガス量 (a) TiO_2 -rod, (b) Pt/TiO_2 -rod, (c) $\text{PtPb}(\text{hole-site})+\text{Pt}/\text{TiO}_2$ -rod (d) $\text{PtPb}(\text{electron-site})/\text{TiO}_2$ -rod, (A) CO_2 生成量, (B) エタン生成量

3. 可視光応答性 Sn_3O_4 の高純度合成と犠牲剤水溶液からの水素及び酸素発生 の検討^{7, 8)}

可視光応答性光触媒を用いた水分解による水素ガス生成は、非常にシンプルかつ究極的クリーンな水素製造技術である。 Sn_3O_4 はドーピング等によるバンド制御を必要としない安全・安価な可視光応答性光触媒として有望であるが、水熱合成時に不活性な SnO_2 が同時に析出することから光触媒反応が阻害され、これまで十分な光触媒活性は得られていない。そこで本研究では Sn_3O_4 の高純度合成条件を確立し、完全水分解のモデル反応である犠牲剤水溶液からの水素及び酸素生成反応を検討した。

3.1 実験方法

Sn_3O_4 は、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を前駆体、 $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ を錯化剤として溶解させた水溶液を NaOH 水溶液で pH を調整し、オートクレーブ中 180°C で水熱合成することで得た。光触

媒反応は閉鎖循環装置を用いて行い、可視光照射下($\lambda > 420$ nm)での水素生成量及びその量子効率(QE)を評価した。また助触 Fig. 媒として Pt (0.5 wt%) を光析出により担持した試料についても同様に活性評価を行った。得られた触媒について、TEM、STEM、SEM、EDS の物性評価を行った。

3.2 結果と考察

Sn_3O_4 を高純度で得るために、水熱合成(12 時間)における反応溶液の pH、錯化剤として使用している $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$ と Sn^{2+} の比を変化させ、最適な合成条件を探索した。 Sn_3O_4 は pH = 5.5~6.8、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-} / \text{Sn}^{2+} = 0.75 \sim 5.0$ の領域において主生成物として得られた (Fig. 3)。 Sn_3O_4 は単結晶プレート(約 $300 \times 300 \times 20$ nm³)の集合体として得られ (Fig. 4)、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-} / \text{Sn}^{2+}$ 比の増加に伴いプレート面内の面積が増大する傾向が観察された。このことから錯化剤 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$ は Sn_3O_4 の構造規定剤としても作用していると考えられる。*p*XRD において、 Sn_3O_4 のピーク比率が最も高かった反応溶液条件 (pH 5.5、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-} / \text{Sn}^{2+}$ 比 = 2.5、6 時間反応) の試料について各種物性評価を行った。Fig. 5 に酸化数が異なるそれぞれの Sn 酸化物における Mössbauer 分光スペクトル及び UV-Vis スペクトルを示す。Mössbauer 分光スペクトルでは Sn^{2+} の場合 2.0 及び 3.3 mm/s に特有のピークが観察され、 Sn^{4+} の場合においては 0 mm/s 付近にピークが観察された。そして、本研究で合成した Sn_3O_4 はそれぞれの酸化物の特有のピークが観察されていることから、 Sn_3O_4 は Sn^{2+} と Sn^{4+} が共存している混合価数の酸化物であると評価することができた (Fig. 5A)。また Sn_3O_4 を形成することによって、 SnO_2 では観察できなかった可視光の吸収領域を確認することができ (Fig. 5B)、そのスペクトルから得られた吸収係数プロットではバンドギャップが 2.8 eV であった (Fig. 5B: inset)。さらに HAXPES 測定 (参照なし) による価電子帯のスペクトルから価電子帯の上端位置が +2.1 eV であり、 Sn_3O_4 は可視光照射下での水分解に適したバンド構造であることがわかった。

Fig. 6A に Pt を修飾した各種 Sn 酸化物および無担持の Sn_3O_4 のメタノール水溶液からの水素ガス生成量を示す。可視光照射下において、 SnO および SnO_2 は Pt を担持した場合でも H_2 は検出されなかった。一方 Sn_3O_4 では Pt を担持しない場合においても H_2 を検出した。また *p*XRD の結果から算出される Sn_3O_4 の純度と水素生成の関係については Sn_3O_4 の純度が高い程、光触媒活性が高い挙動が観察された (Fig. 6B)。これは不純物と

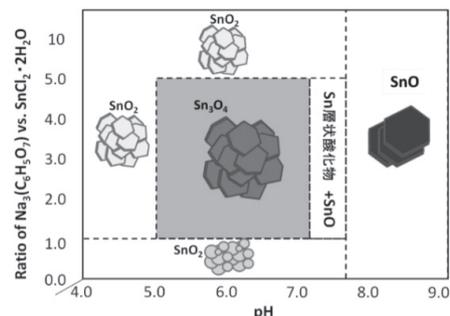


Fig. 3 Sn 酸化物の水熱合成における反応相図。

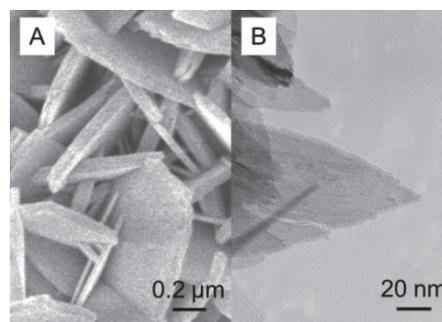


Fig. 4 水熱合成により得られた Sn_3O_4 の板状結晶の (A)SEM および (B)TEM 像。

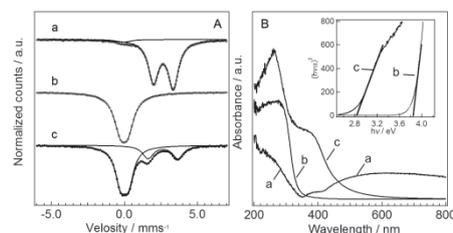


Fig. 5 (a) SnO , (b) SnO_2 及び (c) Sn_3O_4 光触媒の (A) Mössbauer 分光スペクトルと (B) UV-Vis 吸収スペクトル. 挿入図 (B): 吸収スペクトルから得られた吸収係数プロット.

して形成した SnO_2 が Sn_3O_4 表面を被覆することによって、光吸収を阻害しているためであると考えられることができ、それと同時に Sn_3O_4 が光触媒として活性を有していることがわかった。一方、 IO_3^- を犠牲剤として酸素発生反応に適用した場合、 Sn_3O_4 は有意な触媒活性を示さなかった(参照なし)。水素発生反応に高い選択性を有する要因として、 Sn_3O_4 の伝導帯はバンド分散の大きい sp 混成軌道から構成され、励起電子は高い移動度をもつため励起電子の還元による水素発生に高活性を示していると考えられる。一方で酸素発生には4電子が必要であるため電荷分離を促進する Sn_3O_4 に適した助触媒が必要であると考えられる。

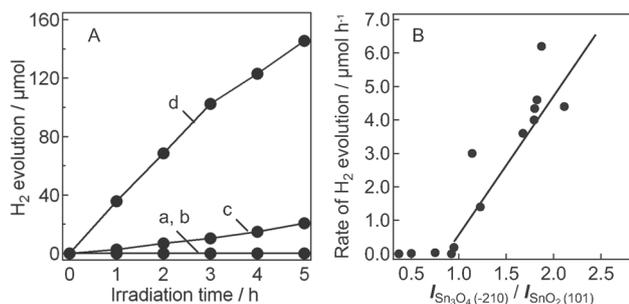


Fig. 6 (a) Pt (0.5wt%) / SnO, (b) Pt (0.5wt%) / SnO₂, (c) Sn₃O₄ 及び (d) Pt (0.5wt%) / Sn₃O₄ 光触媒の (A) メタノール犠牲剤水溶液中からの水素生成に関する経時変化と (B) 水熱合成により得られた Sn₃O₄ の p XRD データにおける Sn₃O₄ (-210) と SnO₂ (101) のピーク比と水素生成触媒活性の関係

4. 光触媒反応を用いた燃料電池触媒の開発^{9, 10)}

現在まで、燃料電池における酸素還元反応 (ORR) 活性の向上に関する電極触媒は、主に Pt と第二元素を加えた合金による検討が行われてきた。光触媒に用いられる TiO_x, NbO_x, WO_x などの金属酸化物上に Pt 触媒ナノ粒子を担持させると、Pt ナノ粒子は担持体との電子的な相互作用 (strong metal support interaction, SMSI) により、ORR 活性が向上することが期待できる。本検討では、様々な金属酸化物上に光析出反応を用いて Pt ナノ粒子を担持させることにより Pt ナノ粒子の最大活性を示す金属酸化物の種類を明らかにすることを目的とした。

4.1 実験方法

硫酸と硝酸の混酸中で親水化処理を施したカップスタックカーボンナノチューブ (CS) と各金属の前駆体である金属アルコキッドを目的の割合になるように 2-プロパノール溶媒に加え 1 h 攪拌した後、H₂O を添加し熱処理を施すことによって金属酸化物 / CS を得た。Pt / 金属酸化物 / CS の合成は光析出法を用いて金属酸化物 / CS を分散させた水溶液中に Pt の前駆体 (H₂PtCl₆) を添加し、犠牲試薬としてメタノールを使用し紫外光を 6 h 照射することによって行った。合成した Pt / 金属酸化物 / CS 電極触

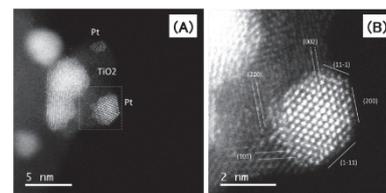


Fig. 7 合成された Pt/TiO₂/CS の HAADF-STEM 像. (A) 低倍率像, (B) 高倍率像. 高倍率像は低倍率像の点線で囲まれた部分を観察した.

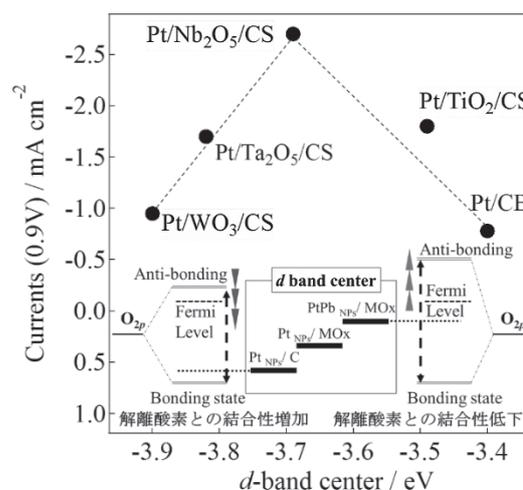


Fig. 8 Pt / 金属酸化物 / CS を用いた Pt の d -バンドセンターと ORR 活性の関係および d -バンドセンターと酸素分子の電子状態の模式図.

媒を、Nafion を用いてグラッシーカーボン (GC) 電極に固定し電極とした。ORR 触媒活性評価は 0.1 M 過塩素酸溶液中、 O_2 飽和、1600 rpm, 5 mVs^{-1} の条件で回転電極ボルタンメトリーにより行った。また、各試料の表面観察には走査透過型電子顕微鏡 - エネルギー分散型 X 線分光法 (STEM-EDS) を用いて Pt および各金属元素のマッピングを行った。さらに、電子状態の評価には光電子 X 線分光法 (XPS) を用いて Pt の価電子帯領域のスペクトルを得ることで d -バンドセンターの値を算出し、ORR 活性と d -バンドセンターとの相関性を評価した。

4.2 結果と考察

Pt/ 金属酸化物 /CS の合成において光析出法を用いて、紫外光によって金属酸化物から励起した電子によって Pt を金属酸化物上に担持させた (Fig. 7)。Pt の担持体に MO_x/CS ($M = \text{Ti, Nb, Ta, W}$) を使用することで、従来高活性とされていた Pt/ TiO_2/CS よりも高い ORR 活性 (0.9 V における ORR 還元電流値) を示しており、それらの ORR 活性を金属酸化物の元素に基づいて並べると $\text{Nb} > \text{Ta} > \text{Ti} > \text{W} > \text{C}$ の順となった。また、金属酸化物上に Pt を担持させることによって Pt の電子状態が変化する。Pt の電子状態の指標として d -バンドセンターを評価し、ORR 活性と Pt の d -バンドセンターの位置の関係をプロットしたところ、火山型の形を示すことがわかった (Fig. 8)。担持させる金属酸化物の元素によって SMSI 効果による電子供与の度合いが異なるため、Pt の d -バンドセンターをシフト度合いが違ってきていると考えることができる。

また、DFT 計算を用いた理論的な結果でも Pt 単体から Pt 合金化させることによって Pt の d -バンドセンターが約 0.2 eV シフトした値で非常に高い活性を有する報告がされている。本研究でも、Pt/ カーボンブラック (CB) から約 0.2 eV のところで ORR の最大活性が見られることが観察できた。このことから、これまでは、Pt を合金化させることによって Pt の電子状態を変化させていたが、本研究は金属酸化物を用いた Pt ナノ粒子への SMSI 効果によって電子状態をコントロールすることにより、Pt/ Nb_2O_5/CS において ORR の最大活性が得られることが明らかになった。

5. Pt-M 合金微粒子担持 TiO_2 ナノロッドにおける高効率 IPA 分解反応

臭いやシックハウス症候群の原因物質である VOC (揮発性有機化合物) のクリーンな除去方法として光触媒による酸化分解が注目されている。 TiO_2 光触媒は紫外光照射下において、VOC を完全酸化分解することが可能であるが、高効率に分解反応を促進する助触媒が見出されていない。その中で、我々は Pt-Pb 合金微粒子を助触媒として用いる事により、助触媒無しや Pt 微粒子担持よりも高効率に VOC を酸化分解することが可能であることを報告してきた^{5, 11)}。VOC 分解用助触媒として Pt 系合金微粒子の有効性が示唆されることから、本研究では

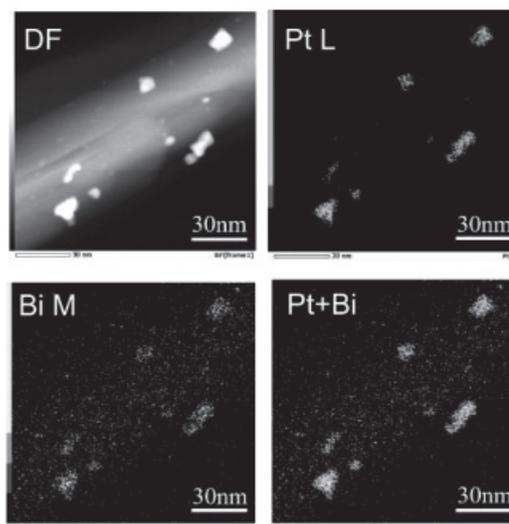


Fig. 9 TiO_2 ナノロッドに担持された Pt-Bi の STEM 像.

Pt系合金の助触媒機能を系統的に調べることを目的とし、各種のPt-M(第二金属元素:Pb, Bi, Sb, Sn, In, Cu etc.)合金あるいは金属間化合物微粒子をTiO₂光触媒表面に担持したPt-M/TiO₂光触媒を合成し、VOCの一種であるイソプロピルアルコール(IPA)の紫外光照射下における酸化分解反応活性について検討した。

5.1 実験方法

Pt系合金微粒子を均一にTiO₂表面担持するために露出結晶面を制御したTiO₂ナノロッドを光触媒として用いた。TiO₂表面へのPt-M合金担持はエチレングリコール、Pt(COD)Cl₂、各第二金属元素Mの前駆体、KOHを所定量加え、ポリオール還元法によりPt-M/TiO₂光触媒を合成した。IPA分解反応はIPAと合成空気(O₂:N₂=80:20)の混合ガス雰囲気中において、Xeランプ(紫外光λ>350nm)照射下における光音響マルチガスモニタを用いた生成ガス分析により光触媒活性を評価した。

5.2 結果と考察

TiO₂表面にPt-Bi微粒子を担持したPt-Bi/TiO₂光触媒のSTEM-EDS測定(Fig. 9)により、TiO₂表面に10nm程度のPt-Bi合金微粒子が均一に分散していることを確認した。他のPt-M/TiO₂も同様にSTEM-EDS測定かTiO₂表面にPt基合金微粒子が担持していることを確認した。紫外光照射下におけるIPA分解反応活性(完全酸化により生成するCO₂濃度)において、Pt-Pb及びPt-Biの合金助触媒を担持させたものは、Pt担持や助触媒無しに比べ、IPAの分解反応速度が著しく速くなることを確認した(Fig. 10)。一方で、他の多くのPt-M合金微粒子を担持させた場合には、助触媒無しよりも分解速度が遅くなる傾向が見られた。また、照射する光量を変化させ分解速度の光量依存性を検討したところ、14族および15族を第二金属元素として含むPt-Bi, Pt-Sb, Pt-Pb, Pt-Snの合金微粒子を担持させたものは、IPA拡散律速と光量律速のどちらの条件下においても助触媒として有効に作用していることが確認された。これらの結果から、14族および15族を第二金属元素として含むPt-M合金助触媒は、光照射によりTiO₂バルク中に生成した電荷の捕集能力に優れていると共に、表面反応過程であるIPAの吸着および酸化分解の反応サイトとしても優れていることが分かった。

5. 結論

本研究では、二元系触媒を光触媒の助触媒として適用することを目的に、研究を行った。PtPbおよびPtBi金属間化合物は電極触媒の分野で低分子量の有機化合物を電気化学的に酸化できる高効率触媒である。この触媒を光触媒に適用することにより、酢酸やイソプロピルアルコールの酸化が光を用いて高効率で可能であることを示すことができた。光触媒

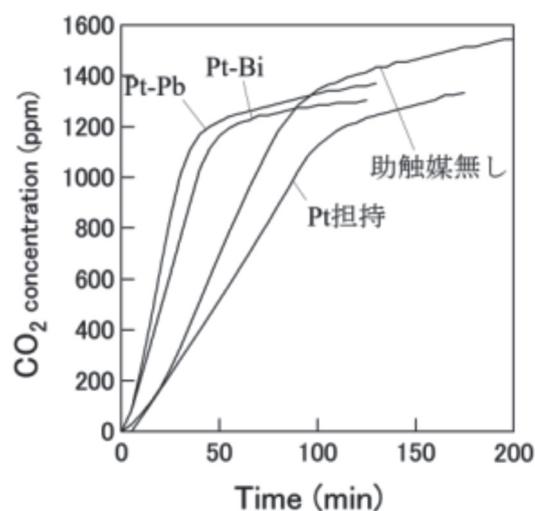


Fig. 10 紫外線照射下でのTiO₂ナノロッドに担持されたPt-Bi上でのIPAの酸化分解反応における二酸化炭素の生成曲線

の分野では、多元素を用いた助触媒の研究は非常に少ないことから、多元素を用いた助触媒の研究が今後進み、新たな光触媒の応用分野が開けることが期待される。また、応用展開として、光触媒の反応を利用して、燃料電池の高効率触媒を開発することが可能となった。燃料電池内で起こる酸素分子の還元反応を触媒する Pt ナノ粒子の活性を TiO_2 , WO_3 などの金属酸化物を用いることにより、効率化することが明らかになり、そのためには Pt ナノ粒子を TiO_2 , WO_3 などの酸化物上に担持しなければならない。その方法として光析出法を利用し、簡便な方法で高効率触媒を作成できる方法を確立した。次に可視光応答性の光触媒として、スズの酸化物を用いることを提案し、効果を確認することができた。安全・安価な可視光応答性光触媒として有望であることを示すことができたが、今後は、耐久性、大量生産性について検討する必要がある。

6. 謝辞

本研究は、2019 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。共同研究者の防衛大学校 田邊豊和氏、神奈川大学 郡司貴雄氏に感謝いたします。

7. 参考文献

- 1) R. Abe, H. Takami, N. Murakami, and B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 7780 (2008).
- 2) F. Matsumoto, *Electrochemistry*, 80(3), 132 (2012).
- 3) G. Saravanan, K. Nanba, G. Kobayashi, and F. Matsumoto, *Electrochim. Acta*, 99, 15 (2013).
- 4) T. Gunji, G. Saravanan, T. Tanabe, T. Tsuda, M. Miyauchi, G. Kobayashi, H. Abe, and F. Matsumoto, *Catalysis Science and Technology*, 4, 1436 (2014).
- 5) T. Gunji, A.J. Jeevagan, M. Hashimoto, T. Nozawa, T. Tanabe, S. Kaneko, M. Miyauchi, and F. Matsumoto, *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 475 (2016).
- 6) Y. Nosaka, H. Natsui, M. Sasagawa, and A. Y. Nosaka, *J. Phys. Chem., B* 110, 12993 (2006).
- 7) T. Tanabe, T. Tanikawa, K. Nakamori, S. Ueda, B. Nanzai, Y. Matsubara, and F. Matsumoto, *Int. J. Hydrog. Energy*, 45, 28607 (2020).
- 8) T. Tanabe, K. Nakamori, T. Tanikawa, Y. Matsubara, and F. Matsumoto, *J. Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 420, 113486 (2021).
- 9) F. Ando, T. Tanabe, T. Gunji, S. Kaneko, T. Takeda, T. Ohsaka, and F. Matsumoto, *ACS Applied Nano Materials*, 1(6) 2844-2850 (2018).
- 10) F. Ando, T. Gunji, T. Tanabe, I. Fukano, H.D. Abruña, J. Wu, T. Ohsaka, and F. Matsumoto, *ACS Catalysis*, 11, 9317 (2021).
- 11) T. Tanabe, W. Miyazawa, T. Gunji, M. Hashimoto, S. Kaneko, T. Nozawa, M. Miyauchi, F. Matsumoto, *J. Catal.*, 340, 276 (2016).