

アンチモンドープ酸化スズ電極を用いた アンモニウムイオンによる高濃度プロトン反応場の 形成と二酸化炭素還元電気化学セルへの応用

近畿大学 法人本部管理部安全管理 有害物質処理室 納谷真一

Formation of High Proton-Concentration-Reaction Field by Antimony-Doped Tin Oxide Electrode with Ammonium Ions and Its Application for CO₂ Electrochemical Reduction Cell

Shin-ichi Naya

Environmental Research Laboratory, Kindai University

フッ素ドープ酸化スズ (FTO) およびアンチモンドープ酸化スズ (ATO) を還元電極とした電気化学セルを作製し、CO₂ 電解還元反応におけるアンモニウム (NH₄⁺) イオン添加効果を検討した。CO₂ の還元電流は、NH₄⁺ イオン濃度の上昇に伴って増大することが分かった。電解反応後の電極のキャラクタリゼーションから、表面の SnO₂ が一部還元されて、Sn ナノ粒子が担持された Sn/FTO となることが分かった。2 区画 3 電極セルによる CO₂ 電解還元では、時間に比例して一酸化炭素と水素が増大した。NH₄⁺ イオンが共存することで、還元電流および一酸化炭素と水素の生成速度が大幅に増大したことから、NH₄⁺ イオンが CO₂ 電解還元の促進剤として機能することが明らかになった。FTO ナノ粒子に対する NH₄⁺ イオンおよび HCO₃⁻ の吸着特性と ζ 電位測定から、NH₄⁺ イオンが Sn/FTO 上の CO₂ のリザーバーとして機能すること、カソードから CO₂ へのプロトン共役電子移動のメディエーターとなることが明らかとなった。

The electrochemical cells using fluorine-doped tin oxide (FTO) and antimony-doped tin oxide (ATO) as the working electrodes were fabricated, and the effect of ammonium (NH₄⁺) ion on the CO₂ electrochemical reduction was investigated. The cathodic current for CO₂ reduction increased with increasing NH₄⁺ ion concentration. Characterization of the electrode after the electrolysis clarified that the surface of SnO₂ was partially reduced to Sn nanoparticles to form Sn/FTO. In CO₂ electrochemical reduction using a two-compartment, three-electrode cell, carbon monoxide and hydrogen increased in proportion to time. The coexistence of NH₄⁺ ions significantly increased the cathodic current and the rates of carbon monoxide and hydrogen produced, indicating that the function of NH₄⁺ ion as a promoter of CO₂ electrochemical reduction. The adsorption properties and ζ potential measurements of FTO nanoparticles for NH₄⁺ and HCO₃⁻ ions clarified that NH₄⁺ ions work as a reservoir for CO₂ on Sn/FTO and as mediators of proton-conjugated electron transfer from the cathode to CO₂.

1. はじめに

近年、化石燃料の大量消費に伴うエネルギー問題と、二酸化炭素(CO₂)の排出による気候変動などの環境問題が深刻化している。これらの問題を同時に解決する手段として、出力変動の大きい再生可能エネルギーによる電力を用いてCO₂を電気化学的に還元し、貯蔵可能なギ酸、アルコール、メタンなどの化学原料やエネルギー源へ変換するCO₂電解還元が考えられる。堀先生らの金属電極を用いた系統的な研究¹⁾や、ボロンドープダイヤモンド電極を用いた最新の報告²⁾など、活発に研究が進められている。高効率なCO₂還元電気化学セルに求められる条件は、(1)電極表面への潤沢な基質(CO₂)の供給、(2)大面積かつ高い導電性を持つ電極、(3)電極触媒作用による作動電圧の低下と反応の選択率向上である。白土先生らの先駆的な研究³⁾により、高い導電性を有するフッ素ドープ酸化スズ(FTO)電極(条件2)がCO₂の電解還元的良好な活性を示し、これが系中で生成した金属スズの電極触媒作用に由来することが明らかにされている(条件3)。

CO₂還元は電子とプロトンがカップリングして進行する反応であり、プロトン濃度が高いほど還元が有利となる⁴⁾。しかし、CO₂の電解還元は、溶存している中性のCO₂分子が基質となるが、pHの低下に伴ってCO₂の溶解度が低下する一方、アルカリ条件下では炭酸イオンになってしまうため、反応は中性付近で行われることが多く、十分なプロトン濃度が維持できているとは言い難い。一方、FTOは等電点が小さく、pH5の溶液中でも表面電位は-40mV以上と、表面は大きく負に帯電している⁵⁾。このため、電解質溶液中にアンモニウムイオンを添加・吸着させることにより、FTO電極表面近傍のプロトン濃度を局所的に増加させることが可能となると期待される。これにより、高いプロトン濃度を持たせたままで、高い基質濃度を達成することが出来る(条件1)。アンチモンドープ酸化スズ(ATO)も、pH5における表面電位は-110mV以上であり、同様なアンモニウムイオン添加効果が期待されると共に、多孔質ナノ結晶薄膜(メソポーラス薄膜)等とすることで大面積化が可能である(条件2)。

そこで、本研究では、FTOおよびATOを還元電極とした電気化学セルを作製し、CO₂電解還元反応におけるアンモニウムイオン添加効果を検討するとともに、電極触媒との複合(条件3)による高活性化・高耐久化を目指した。

2. 実験方法

2.1 アンチモンドープ酸化スズ多孔質ナノ結晶薄膜電極(mp-ATO/FTO)の作製

塩化スズ(IV)と塩化アンチモン(III)の酢酸溶液に、ポリエチレングリコール20000を加え、ペーストを作製した。これを、フッ素ドープ酸化スズ薄膜付きガラス(FTO、Aldrich製、TEC7、シート抵抗7Ω)に、ドクターブレード法により60μmの厚さでコーティングし、空气中500℃で16時間焼成することで、mp-ATO/FTOを得た。X線回折、走査電子顕微鏡観察、X線光電子分光分析、紫外可視近赤外吸収スペクトル測定により、キャラクターゼーションを行った。

2.2 電気化学測定

フッ素ドープ酸化スズ薄膜付きガラス(FTO、Aldrich製、TEC7、シート抵抗7Ω)を作用電極とした。グラッシーカーボン|0.1M Na₂SO₄+0.1NaHCO₃ aq. | FTO, Ag/AgCl型の1区画3電極セルを作製した。電解質溶液をアルゴンもしくはCO₂で30分バブリン

グした後、北斗電工製ガルバノスタット / ポテンシオスタット HZ-7000 を用いて、リニアスイープボルタモグラム測定を行った。測定後の電極を、X線回折、走査電子顕微鏡観察、X線光電子分光分析、紫外可視近赤外吸収スペクトル測定により、キャラクターゼーションを行った。

2.3 電気化学的CO₂還元反応

グラッシーカーボン | 0.1 M (NH₄) HCO₃ aq. | Nafion | 0.1 M (NH₄) HCO₃ aq. | FTO, Ag/AgCl 型の 2 区画 3 電極セルを作製した。両電解質溶液を CO₂ で 30 分バブリングした後、100 mL min⁻¹ でバブリングを続けた状態で、北斗電工製ガルバノスタット / ポテンシオスタット HZ-7000 を用いて、クロノアンペロメトリー測定を行った。FTO の電極電位は、-1.3 V vs SHE に固定した。ガス状生成物を、ガスクロマトグラフにより定量した。電解質溶液中の生成物は、NMR (JEOL 製、JNM-AL400) にて定量した。

2.4 アンモニウムイオンの吸着

文献記載の方法により、FTO ナノ粒子を合成した⁶⁾。FTO ナノ粒子を、異なる濃度の (NH₄)HCO₃ 水溶液に分散し、暗所 25°C で 3 時間静置した。遠心分離により微粒子を回収した。上澄みをメンブレンフィルターでろ過後、残っているアンモニウムイオンをインドフェノール青法により定量した。回収した微粒子は、乾燥後、FT-IR 測定を行った。マルバーンインスツルメンツ製 Zetasizer Nano ZS を用いて、 ζ 電位を測定した。サンプルは、FTO ナノ粒子を異なる濃度の (NH₄)₂SO₄ 水溶液に加えた後、超音波により分散させた。25°C で電気泳動を行った。

3. 結果と考察

3.1 アンチモンドープ酸化スズ多孔質ナノ結晶薄膜電極(mp-ATO/FTO)の作製とキャラクターゼーション

Fig. 1a は、各サンプルの X 線回折パターンを示す。いずれのサンプルでも、SnO₂ に由

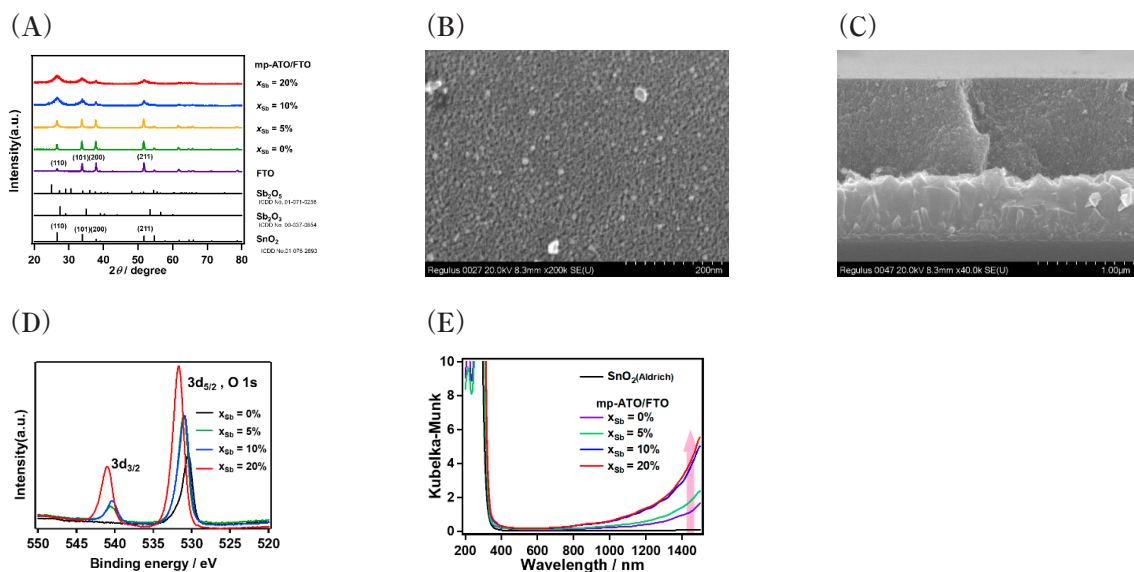


Fig. 1. (A) mp-ATO/FTO の X 線回折パターン。(B) mp-ATO/FTO ($x_{Sb} = 10\%$) の表面 (B) および断面 SEM 像。(D) アンチモン 3d 軌道の XPS スペクトル。(E) 拡散反射 UV-Vis-NIR スペクトル

来する回折ピークが確認される。Sb ドープ量(x_{Sb})を0から20%まで変化させても、酸化アンチモンに由来する回折ピークは見られず、 SnO_2 マトリックス結晶中にSbがドーピングされていることが示唆される。Fig.1b,cは、 $x_{\text{Sb}}=10\%$ のサンプルの表面および断面SEMを示す。FTO表面に、多孔質ナノ結晶構造を持つ $1\mu\text{m}$ 程度の薄膜が形成されていることがわかる。Fig.1dは、アンチモン3d軌道のXPSスペクトルを示す。ドーピング量の増加に伴いアンチモンのピーク強度が増加している。Fig.1eは、拡散反射法で測定した紫外可視近赤外吸収スペクトルを示す。アンチモンドーピングによって、近赤外領域に自由電子による吸収が現れ、ドーピングが増えるにつれて、この吸収が強くなっていることがわかる。

以上の結果から、簡便な方法により、導電性を持った大面積を有するメソポーラスATO薄膜を形成できたことが明らかである。

3.2 電気化学測定とキャラクタリゼーション

初めに、FTO電極について、標準水素電極(RHE)に対して $0\sim-0.9\text{V}$ の電極電位(E)の範囲で、リニアスイープボルタモグラム(LSV)の測定を行った(Fig.2a)。 CO_2 バブリングを行った $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液では、この電位範囲内では小さな電流しか流れない。30分間 CO_2 ガスバブリングを行った $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4-0.1\text{M NaHCO}_3$ 水溶液では、 $E < \text{ca. } -0.7\text{V}$ で、 CO_2RR によるカソード電流が流れる。驚くべきことに、電解質溶液に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加すると電流が大幅に増加している。さらに、さまざまな濃度の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$)を含む $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4-0.1\text{M NaHCO}_3$ 水溶液を用いて、30分間の CO_2 バブリング後、LSV測定を行った(Fig.2b,c)。還元電流は、 100mM 未満の範囲で $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ が増加するにつれて増加している。明らかに、 NH_4^+ イオンは電気化学的還元反応を著しく促進する促進剤として機能している。

電解反応の前後のFTO電極のX線回折測定を行った(Fig.3a)。元のFTOは、それぞれ SnO_2 (101)、(111)、および(211)の結晶面に帰属される $2\theta=33.89^\circ$ 、 38.97° 、および 51.78° の回折ピークを示す(ICDD 01-075-2893)。電解反応後、金属Sn結晶(ICDD 00-004-0673)の(200)面および(101)面からの回折に起因する新しいピークが $2\theta=30.65^\circ$

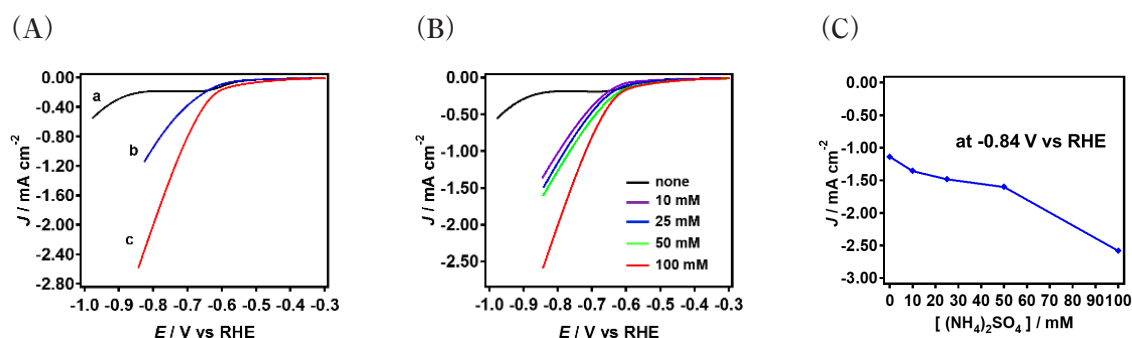


Fig.2. (A) FTO電極による電流電位曲線 (a) CO_2 を30分間バブリングした $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中、(b) Arを30分間バブリングした $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4-0.1\text{M NaHCO}_3$ 水溶液中、(c) CO_2 を30分間バブリングした $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4-0.1\text{M NaHCO}_3$ 水溶液中。 (B) CO_2 を30分間バブリングした、それぞれの濃度の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を含む $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4-0.1\text{M NaHCO}_3$ 水溶液中でのFTO電極による電流電位曲線。 (C) CO_2 を30分間バブリングした、それぞれの濃度の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を含む $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4-0.1\text{M NaHCO}_3$ 水溶液中での、 $E=-0.84\text{V vs RHE}$ における電流密度(J)と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 濃度との関係。 Reprinted from Ref.7 with permission from Royal Society of Chemistry.

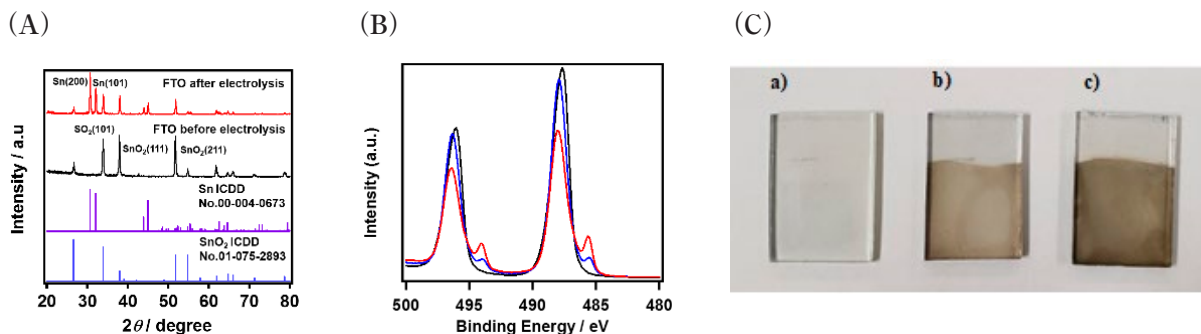


Fig.3. (A) $E = -0.9\text{V vs RHE}$ で 30 分電解を行った前後の FTO 電極の XRD パターン。(B) Sn 3d 軌道の XPS スペクトル。黒: 電解前、青: $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4 - 0.1\text{M NaHCO}_3$ 水溶液中で 30 分電解後、赤: $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4 - 0.1\text{M NaHCO}_3 - 0.1\text{M (NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中で 30 分電解後。(C) サンプルの写真。a) 電解前、b) $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4 - 0.1\text{M NaHCO}_3$ 水溶液中で 30 分電解後、c) $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4 - 0.1\text{M NaHCO}_3 - 0.1\text{M (NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中で 30 分電解後。Reprinted from Ref. 7 with permission from Royal Society of Chemistry.

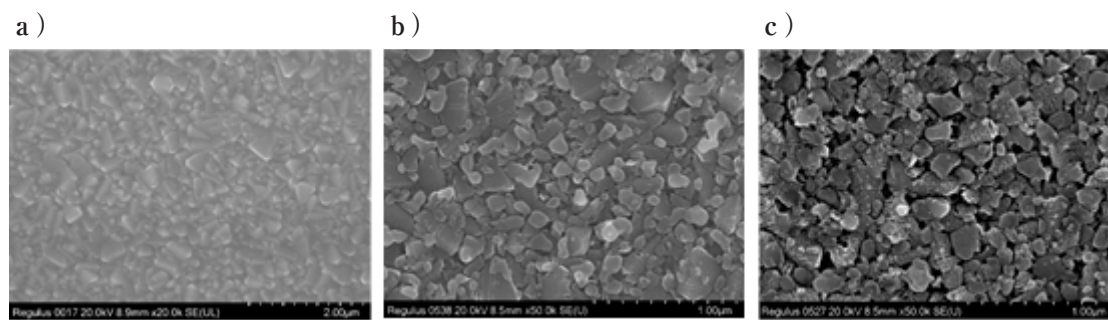


Fig.4. 表面 SEM 像、a) 電解前、b) $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4 - 0.1\text{M NaHCO}_3$ 水溶液中で 30 分電解後、c) $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4 - 0.1\text{M NaHCO}_3 - 0.1\text{M (NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中で 30 分電解後。Reprinted from Ref. 7 with permission from Royal Society of Chemistry.

および 32.02° に現れている。Fig.3b は、各サンプルの Sn-3d 軌道の XPS スペクトルを示す。FTO は、束縛エネルギー (E_B) 487.6 と 496.1eV にそれぞれ SnO_2 の $3d_{5/2}$ と $3d_{3/2}$ 軌道によるピークが見られる。電解反応を行ったサンプルでは、 $E_B = 485.5$ と 493.9eV に新たなピークが現れ、それぞれ金属スズの $3d_{5/2}$ と $3d_{3/2}$ 軌道によるピークに帰属される。この新たなピークは、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 添加系の方が大きくなっている。Fig.3c は電解還元前後のサンプルの写真を示しており、電解還元により茶色に着色することがわかる。Fig.4 は、各サンプルの表面 SEM 像を示す。FTO の結晶の表面に、 200nm 程度のナノ粒子が形成されていることがわかる。以上の結果は、FTO 表面が一部還元され、金属スズのナノ粒子が形成されたことを示している。

3.3 電気化学的 CO_2 還元反応

CO_2 電解還元を行うため、グラッシーカーボン | $0.1\text{M (NH}_4)_2\text{HCO}_3 \text{ aq.}$ | Nafion | $0.1\text{M (NH}_4)_2\text{HCO}_3 \text{ aq.}$ | FTO, Ag/AgCl 型の 2 区画 3 電極セルを作製した。また、比較のため、両電解質溶液を $0.1\text{M NaHCO}_3 \text{ aq.}$ とした類似のセルを作製した。両電解質溶液を CO_2 で 30 分バブリングした後、 100mL min^{-1} でバブリングを続けた状態で、 $-E = -0.9\text{V vs RHE}$ で電解還元を行った。ガスクロマトグラフで測定したところ、ガス状生成物は、 H_2 と CO のみであった。Fig.5a は、 0.1M NaHCO_3 水溶液を電解質溶液としたセルによるクロノア

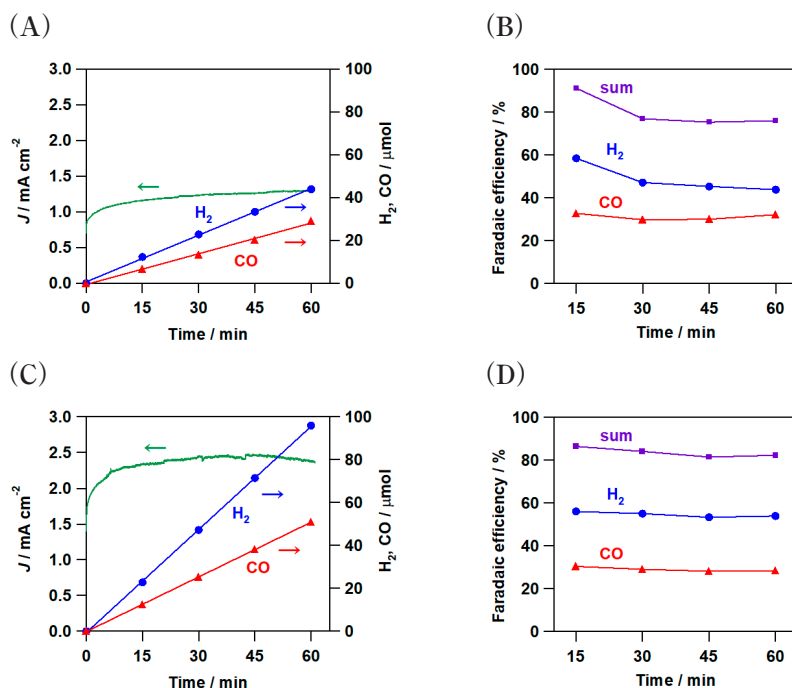


Fig.5. (A) 0.1M NaHCO₃ 水溶液を電解質溶液として $E = -0.9\text{V vs RHE}$ で電解還元を行った際の黒のクロノアンペログラムとガス状生成物の生成量の経時変化。(B) 同条件における CO および H₂ 生成のファラデー効率。(C) 0.1M (NH₄)HCO₃ 水溶液を電解質溶液として $E = -0.9\text{V vs RHE}$ で電解還元を行った際の黒のクロノアンペログラムとガス状生成物の生成量の経時変化。(D) 同条件における CO および H₂ 生成のファラデー効率。Reprinted from Ref.7 with permission from Royal Society of Chemistry.

ンペログラムおよび、H₂ と CO の生成量の経時変化を示す。還元電流は初期の 0.7mA cm^{-2} から徐々に増加し、1時間で 1.3mA cm^{-2} となった。CO と H₂ は時間に比例して増加し、生成速度は、 28mmol h^{-1} と 45mmol h^{-1} であった。Fig.5b は、それぞれのファラデー効率 (FE) を示す。電解反応初期に、FTO 表面に金属 Sn ナノ粒子が形成されている。CO の FE は、30% 程度でほぼ一定だが、H₂ の FE は、58% から 44% に低下する。興味深いことに、電解質溶液を 0.1M (NH₄)HCO₃ aq. とすることで、還元電流が顕著に増大する (Fig.5c)。初期の 1.7mA cm^{-2} からすぐに増加し、0.5 時間以降で 2.4mA cm^{-2} となった。同様に、CO と H₂ の生成速度は、 51mmol h^{-1} と 95mmol h^{-1} に増大した。CO と H₂ の FE は、ほぼ一定で 30% と 55% であった (Fig.5d)。以上の結果より、電解質溶液への NH₄⁺ イオンの添加により、CO₂ の電解還元が劇的に促進されることが明らかである。

3.4 アンモニウムイオンの吸着

CO₂ 電解還元における、NH₄⁺ イオンの促進効果を明らかにするため、FTO ナノ粒子を合成し、NH₄⁺ イオンの吸着特性を検討した。Fig.6a は、吸着等温線および Langmuir プロットを示す。Langmuir プロットは良好な直線関係を示し、吸着が Langmuir モデルによることがわかる。飽和吸着量は、 0.248mmol g^{-1} である。吸着平衡定数は $1.23 \times 10^3\text{M}^{-1}$ という大きな値を示し、NH₄⁺ イオンと FTO の強い相互作用が存在することを示している。さらに、さまざまな濃度の (NH₄)₂SO₄ 水溶液に分散させた FTO ナノ粒子の ζ 電位を測定した (Fig.6b)。pH 6.1 の水中では、FTO は -10.4mV の ζ 電位を示し、[(NH₄)₂SO₄]が増

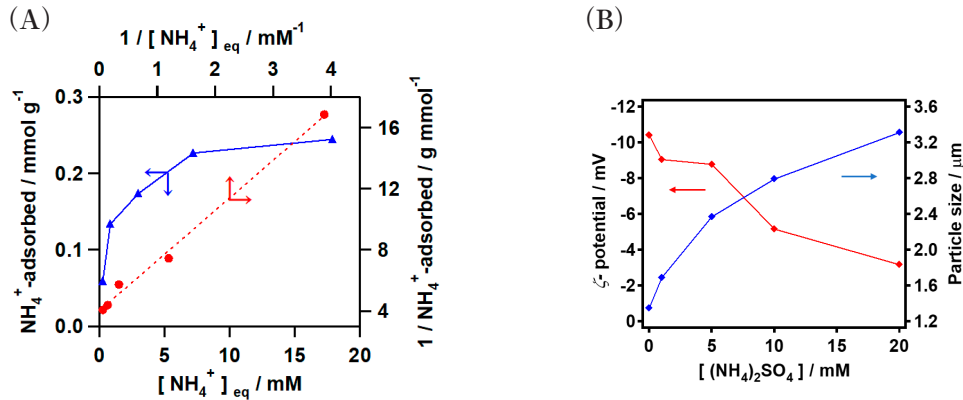


Fig. 6. (A) 25°CにおけるFTOナノ粒子への NH_4^+ イオンの吸着等温線とLangmuirプロット。(B)濃度の異なる $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液に分散させたFTOナノ粒子の ζ 電位と粒子サイズ。Reprinted from Ref. 7 with permission from Royal Society of Chemistry.

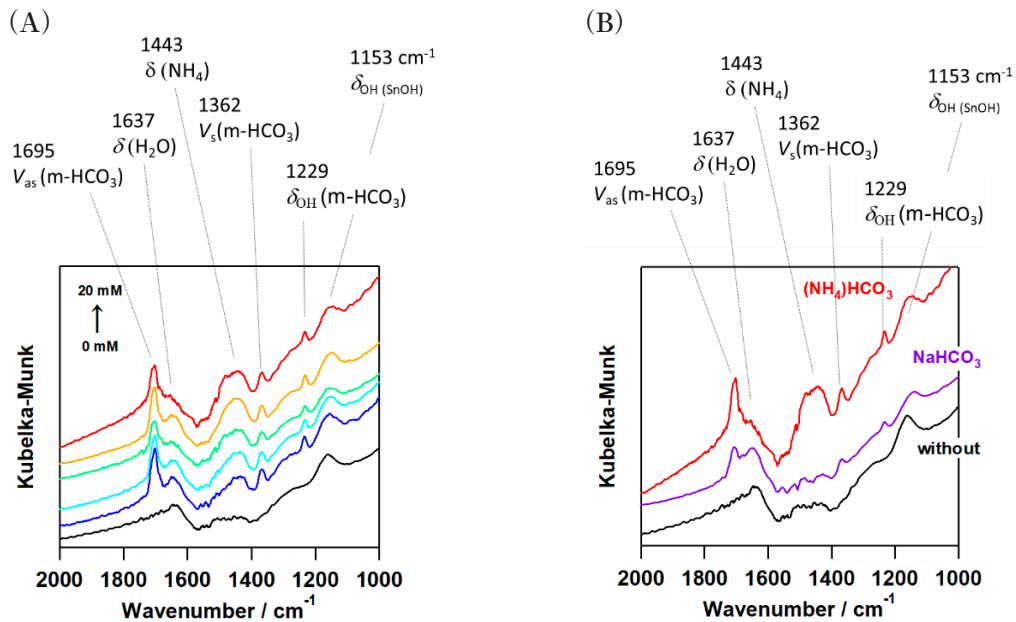
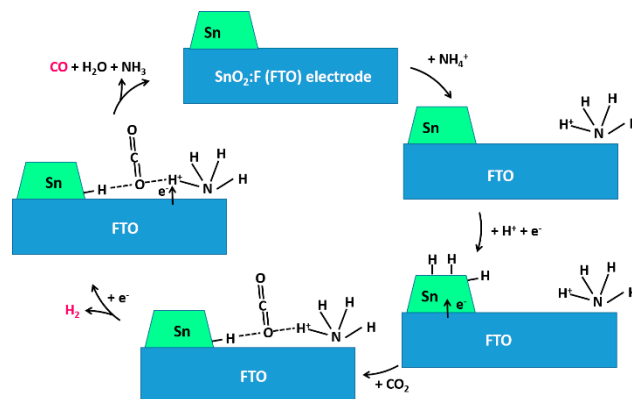


Fig. 7. (A) 濃度の異なる $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 水溶液で NH_4^+ イオンを吸着させたFTOナノ粒子の拡散反射FT-IRスペクトル。(B) 20mM $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 水溶液と20mM NaHCO_3 水溶液により HCO_3^- イオンを吸着させたFTOナノ粒子の拡散反射FT-IRスペクトル。Reprinted from Ref. 7 with permission from Royal Society of Chemistry.

大するにつれて、このマイナスの表面電荷の絶対値が低下している。同様に、 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ が増大すると、凝集により2次粒子のサイズが増大している。FTO表面に、静電相互作用により NH_4^+ イオンが吸着していることが明らかである。

さらに、 NH_4^+ イオンの吸着様式を明らかにするため、 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 水溶液で吸着を行ったFTOナノ粒子の拡散反射FT-IRスペクトルを測定した(Fig. 7)。 NH_4^+ イオンの吸着により、 1440cm^{-1} 付近に NH_4 の変角に帰属されるブロードなピークが現れている。加えて、 1695cm^{-1} と 1362cm^{-1} に、モノデンテートで吸着した HCO_3^- イオンの逆対称と対称伸縮に帰属されるピークが見られる。興味深いことに、 NH_4^+ イオンが共存することで、 HCO_3^- イオンのピークが強くなっており、 NH_4^+ イオンが HCO_3^- イオンの吸着を促進していることが明らかである。



Scheme 1. FTO 電極を用いた CO₂ 電解還元における NH₄⁺ イオンの作用メカニズム。Reprinted from Ref. 7 with permission from Royal Society of Chemistry.

以上の結果より、NH₄⁺ イオン促進 CO₂ 電解還元のメカニズムは、Scheme 1 のように考えられる。グラッシーカーボンカソードでは水の酸化が進行し、酸素とプロトンが生成する。一方、NH₄⁺ イオンは、FTO に静電相互作用により強く吸着される。反応の初期に FTO の一部が還元されて、表面に Sn ナノ粒子が形成される (Sn/FTO)。Sn/FTO は水の還元サイトとして働き、表面に原子上水素を生成し、これがカップリングすることで水素分子が生成する。これと並行して、FTO 表面の NH₄⁺ イオンとの水素結合を介して、FTO 表面に CO₂ が濃縮される。続いて、電気化学的プロトン共役電子移動が進行して、CO₂ から CO と H₂O が生成する。生じた NH₃ は水からプロトンを引き抜いて、NH₄⁺ イオンを再生する。

4. 結論

電解質溶液への NH₄⁺ イオンの添加により、Sn/FTO カソード上での CO₂ 電解還元反応が大幅に促進されることを明らかにした。このシステムでは、FTO 表面に吸着された NH₄⁺ イオンが HCO₃⁻ イオンの吸着を強化し、Sn/FTO 上の CO₂ のリザーバーとして機能している。さらに、NH₄⁺ イオンは、中性に近い電解質溶液中でプロトン供与体であり、カソードから CO₂ へのプロトン共役電子移動のメディエーターとなることが明らかとなった。

5. 謝辞

本研究は、令和 3 年度(第 43 回)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申し上げます。

6. 参考文献

- 1) Y. Hori, *Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes*; Springer: New York, 89 (2008).
- 2) M. Tomisaki, S. Kasahara, K. Natsui, N. Ikemiya, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 7414 (2019).
- 3) R. Shiratsuchi, K. Hongo, G. Nogami, S. Ishimaru, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2544 (1992).

- 4) P. Bumroongsakulsawat, G.H. Kelsall, *Electrochimica Acta.*, **141**, 216 (2014).
- 5) S. Wu, S. Yuan, L. Shi, Y. Zhao, J. Fang, *J. Colloid. Interface Sci.*, **346**, 12 (2010).
- 6) H. Xu, L. Shi, Z. Wang, J. Liu, J. Zhu, Y. Zhao, M. Zhang, S. Yuan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 27486 (2015).
- 7) S. Naya, H. Yoshioka, H. Tada, *Chem. Commun.*, **57**, 1438 (2021).

7. 本研究課題に関連する成果

論文(査読あり)

- 1) S. Naya, H. Yoshioka, H. Tada, *Chem. Commun.*, **57**, 1438 (2021). Outside back cover.
- 2) A. Akita, S. Sugita, S. Naya, H. Tada, *Catal. Commun.*, **154**, 106301 (2021).
- 3) S. Naya, T. Kunimoto, H. Tada, *Chem. Lett.*, **50**, 1372 (2021).
- 4) K. Kurokawa, M. Fujishima, S. Naya, H. Tada, *Chem. Commun.*, **57**, 7232 (2021). Inside front cover.
- 5) T. Kunimoto, S. Naya, H. Tada, *Chem. Lett.*, **50**, 1589 (2021).
- 6) S. Naya, H. Tada, *Chem. Lett.*, **50**, 1872 (2021).
- 7) K. Kurokawa, H. Sugime, S. Naya, H. Tada, *Chem. Lett.*, **50**, 1997 (2021).
- 8) S. Naya, H. Suzuki, H. Kobayashi, H. Tada, *Langmuir*, **38**, 4785 (2022).
- 9) H. Inoue, S. Naya, A. Akita, H. Sugime, H. Tada, *Chem. Eur. J.*, e202201653 (2022). Front cover.
- 10) H. Tada, S. Naya, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 13539 (2022). Invited. Front cover.
- 11) M. Teranishi, S. Naya, Y. Yan, T. Soejima, H. Kobayashi, H. Tada, *Catal. Sci. Technol.*, **12**, 6062 (2022). Front cover.
- 12) S. Naya, A. Akita, Y. Morita, M. Fujishima, H. Tada, *Chem. Sci.*, **13**, 12340 (2022). Back cover.
- 13) H. Suzuki, J. Yamauchi, S. Naya, H. Sugime, H. Tada, *ChemPhysChem*, e202200029 (2022).
- 14) R. Kojima, S. Naya, H. Tada, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 3478 (2023). Front cover.
- 15) H. Tada, M. Teranishi, S. Naya, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 5199 (2023).
- 16) H. Tada, S. Naya, H. Sugime, *ChemPhysChem*, e202200696 (2023).
- 17) R. Kojima, Y. Ogino, S. Naya, T. Soejima, H. Tada, *Cryst. Growth Des.*, **23**, 4472 (2023).
- 18) H. Tada, A. Akita, S. Naya, *Catal. Sci. Technol.*, **13**, 4581 (2023). Front cover.
- 19) R. Ohira, S. Naya, M. Fujishima, H. Tada, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 22076 (2023).
- 20) S. Naya, M. Teranishi, H. Tada, *Catal. Sci. Technol.*, **13**, 6662 (2023). Back cover.
- 21) M. Teranishi, S. Naya, H. Tada, *Sustainable Energy Fuels*, **8**, 496 (2024). Front cover.