雰囲気制御型硬 X 線光電子分光による 固体高分子形燃料電池電極のオペランド計測

高木康多^{1,*}・横山利彦²・岩澤康裕³¹ 高輝度光科学研究センター ☎ 679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1² 分子科学研究所 ☎ 444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38³ 電気通信大学 燃料電池イノベーション研究センター ☎ 182-8585 東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1

(2018 年 8 月 30 日受付；2018 年 9 月 12 日掲載決定)

Operando Observation of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrode by Ambient Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

Yasumasa TAKAGI^{1,*}, Toshihiko YOKOYAMA² and Yasuhiro IWASAWA³¹ Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), Sayo, Hyogo 679-5198² Institute for Molecular Science, Okazaki, Aichi 444-8585³ Innovation Research Center for Fuel Cells, The University of Electro-Communications, Chofu, Tokyo 182-8585

(Received August 30, 2018 ; Accepted September 12, 2018)

Near ambient and ambient pressure photoelectron spectroscopy measurement that uses with hard X-rays (NAP- and AP-HAXPES) were conducted at the BL36XU of SPring-8. To increase the pressure limit in the NAP-HAXPES measurement, we replaced the front cone with our home-made one with an aperture diameter of 30 μm from a standard 300 μm size aperture. By using this equipment, a photoelectron spectrum of the gold foil under atmospheric pressure was successfully measured. In this paper, we summarize the investigations of the electronic states of platinum nanoparticles in a polymer electrolyte fuel cell (PEFC) under the voltage operating conditions using the NAP-HAXPES system. The Pt 3d spectra of the Pt/C cathode catalysts clearly show different behaviors with increasing voltage compared with decreasing voltage. Subsequently, we found the electric potential variation of the electrode in a PEFC by non-contact measurements based on the kinetic energy shift in component potential.

KEYWORDS : photoelectron spectroscopy, polymer electrolyte fuel cell, platinum, hard x-ray, operando

1. はじめに

近年、「水素社会」という言葉を良く目にする。これは石油や天然ガス等の代替として水素をエネルギー源として活用できる社会を指し、その実現に向けて官民問わず多くの研究開発や実証実験がなされている。その範囲は、水素の製造、輸送、貯蔵、利活用、また規格や法整備などの社会システムにまで多岐にわたっている。我が国は世界に先駆けて家庭用燃料電池（エネファーム）の市場化を果たし、既に 23 万台以上が普及してい

る。さらに、世界で初めて燃料電池自動車（Fuel Cell Vehicle, FCV）の市場投入を実現させた。2014 年末にトヨタが「MIRAI」を一般販売し、2016 年にホンダが「クラリティ フューエル セル」のリース販売を開始した。さらに最近ではフォークリフトやバスなどにも燃料電池の利用が広がり始めている。燃料電池は蓄電池と異なり、それ自体が発電システムであるという特長があり将来の水素社会の実現の基盤技術となる。またエネルギー・資源が乏しく、環境・温暖化、多くの自然災害などの問題を抱える我が国のエネルギーセキュリティの観点からも燃料電池科学技術の開発は重要である。しかしながら、販売が開始されたとはいえ FCV においても、

* E-mail : ytakagi@spring8.or.jp

その心臓部である固体高分子形燃料電池 (polymer electrolyte fuel cell, PEFC) について、触媒としての貴金属使用量の削減、耐久性の向上、出力や効率の改善など克服すべき課題は多い。これらの課題を解決するためには触媒や電解質等の PEFC を構成する個々の材料を高性能化するだけでなく、PEFC 動作中の各材料の機能を総合的に理解し、科学に基づく研究開発の指針を明らかにする必要がある。

従来は、電池の運転前後の材料の状態を調べ、運転条件および出力から動作中の状態を推測し、時にはモデル実験の結果を参考にして PEFC で起こる反応の全体像を理解してきた。この方法でも大方のことはわかるし研究開発を進めることはできる。しかし、「百聞は一見にしかず」というように、実際に動作を直接観測することによってこそ深く正しく理解でき、さらには予想外のことが見つかる可能性も小さくない。特に PEFC のような個々の要素が複雑に作用している系では直接観測することが重要であると考えられる。

この動作状態における対象試料を直接測定することは「その場 (*in situ*)」観察とよばれ、その中で、特に機能・働き (電流・電圧) を測定しながら、同時に動作中の対象試料 (電極触媒など) を測定することは「オペランド (*operando*)」測定と呼ばれ、近年は様々な手法がこの測定に対応してきた¹⁾。特にシンクロトロン放射光を用いた実験においても、X 線吸収微細構造分光²⁾、X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)³⁾、X 線マイクロトモグラフィー⁴⁾、X 線回折⁵⁾などのオペランド測定が PEFC 電極触媒に適用され、電池動作中の触媒反応を明らかにしてきている。

本稿では XPS に焦点を当てて、PEFC 触媒の酸化状態をオペランド XPS 測定した結果を紹介するとともに、XPS の特性を利用した非接触の電位測定の結果についても解説する。

2. 実験装置および方法

2.1 固体高分子形燃料電池

PEFC は高分子プロトン交換膜を電解質として用いる燃料電池であり、固体高分子膜の両側に電極を張り合わせて一体化させた膜・電極接合体 (Membrane Electrode Assembly, MEA) と呼ばれる活性部位を導電板で挟み込んだ構造をしている (Fig. 1)。電極は主にカーボンブラック担持の白金系ナノ粒子が用いられ、固体高分子膜としてはスルホン酸基を持ったフッ素系ポリマーであるナフィオンが用いられていることが多い。燃料極に供給された水素は白金触媒の表面でプロトン (H^+) と電子に分かれ、プロトンは電解質膜を透過して空気極側に移

Fig. 1. (color online). Schematic drawing of a polymer electrolyte fuel cell.

動し、電子は外部回路に流れる。空気極では電解質膜を移動してきたプロトンと外部回路を経由してきた電子が空気極に供給されている空気 (酸素分子) と反応して水を生成する。

これらの反応は白金触媒表面で起こるが、その表面は複雑である。表面反応場までプロトンを供給するために白金ナノ粒子の周囲にはアイオノマーと呼ばれる数ナノメートルのナフィオンが覆っており、さらにはプロトンの移動度を高めるためにナフィオン中には十分な水分が必要である。つまり白金表面は常にナフィオンや水の膜で覆われた状態になっている。もちろん反応のためのガスも電極の周囲に存在している。このような試料を直接測定できれば良いが、これらの条件は XPS 測定と相性が悪い。例えば光電子アナライザー内部には高電圧の電極があり、ガス分子がアナライザー内部に侵入すると放電を起こす可能性がある。よって基本的に高真空以上の真空度での運転が必須である。また XPS は検出深度が数ナノメートルと浅く、表面上に膜があるとその内部の観測は非常に難しくなる。このような理由から、従来の XPS では PEFC 電極のオペランド測定はほぼ不可能であった。

2.2 雰囲気制御型硬 X 線光電子分光装置

2000 年代に入って、これらの測定条件に対応できる XPS の手法が相次いで開発された。ひとつは硬 X 線 XPS (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, HAXPES) である⁶⁾。励起光に 6 keV 以上の硬 X 線を用いることで、生成される光電子の運動エネルギーが大きくなり、したがって物質中の透過率が高まり数十ナノメートルの検出深度を実現できる。これによりアイオノマーや水の膜の下の触媒が直接測定できるようになる。

もうひとつの手法は準大気圧 (Near Ambient Pressure, NAP) XPS である⁷⁾。これは試料の前に小径のアー

Fig. 2. (color online). Schematic drawing of the NAP-XPS analyzer.

チャーを設置して光電子アナライザーに侵入するガス分子を抑制するとともに、差動排気部によってアナライザー内部の真空度を高めることによって、ガス雰囲気下の試料の XPS 測定を可能にする手法である。Fig. 2 は NAP-XPS で用いられるアナライザーの模式図である。このような装置はすでに市販されており、我々は Scienta Omicron 社の R4000-Hipp2 を用いている。この装置では $\phi 300\ \mu\text{m}$ のアパーチャーを用いることで 5000 Pa のガス雰囲気下での測定が可能である。水の飽和蒸気圧は 20°C の時で約 2300 Pa であるため、試料雰囲気を PEFC 電極の水分が蒸発しない水蒸気圧で満たすことができる。よって、HAXPES と NAP-XPS の手法を組み合わせた NAP-HAXPES 装置を用いることで PEFC 電極のオペランド測定が可能になる。

2.3 大気圧光電子分光⁸⁾

実際の PEFC は大気中で動作しているため、空気極での電極反応は酸素ガスの分圧が 0.2 気圧 ($\approx 20\ \text{kPa}$) の雰囲気下で起こっている。つまり現実の動作環境に近い状態での反応を直接観測するためには 5000 Pa よりも高いガス圧環境にも対応する必要がある。そこで、我々は従来のものよりも 10 分の 1 の大きさの $\phi 30\ \mu\text{m}$ アパーチャー (Fig. 3 (a)) を使うことにより測定時の雰囲気ガス圧を大幅に引き上げることに成功した。

試料付近のガス分子は分光器内での放電を引き起こすことの他に、試料から発生した光電子を散乱して信号強度を減らす要因になる。ガス分子と光電子の相互作用は強いので、雰囲気ガス圧が高くなると信号の減衰量は非常に大きくなる。これを回避するために励起光に 8 keV の硬 X 線を使うことによって、光電子とガスの散乱断面積を減らした。またガス中の電子の透過率は距離に対して指数関数的に減少するため、Fig. 3 (b) のように試料とアパーチャー間の距離を $60\ \mu\text{m}$ にして、試料で発生した光電子のガス分子中の飛行距離を短くすることで信号強度の減少を抑えている。

この小径アパーチャーを用いた AP-HAXPES 装置によ

Fig. 3. (color online). (a) Scanning electron microscopy image of the $\phi 30\ \mu\text{m}$ aperture prepared at the top of the front cone. (b) CCD microscopic image of the sample and front cone at a WD of $60\ \mu\text{m}$. (c) Au $4f_{7/2}$ spectra recorded using 7.94 keV X-rays at pressures of 1 to 100 kPa. Each spectrum was recorded in an acquisition time of 10 min. (d) Au $4f$ spectrum recorded at atmospheric pressure in an acquisition time of 30 min. The Shirley background was subtracted from the spectra and the plots were fitted with a Voigt function.

る、ガス雰囲気下でのマイカ上の Au(111) 薄膜の XPS 測定を示す。雰囲気ガスには空気を導入し、ガス圧は 1 Pa から大気圧 ($\approx 100\ \text{kPa}$) まで変化させて、Au $4f_{7/2}$ ピークの信号強度変化を測定したものが Fig. 3 (c) になる。各々のスペクトルは 10 分の計測時間で測定している。雰囲気ガス圧が上昇するにつれてピーク強度が指数関数的に減少しているが、100 kPa でも弱いながらもピークが検出された。計測時間を 30 分にし、スペクトルの S/N を改善するとより明確な Au $4f_{7/2}$ と Au $4f_{5/2}$ ピークが得られた (Fig. 3 (d))。このスペクトルをフォークト関数によりフィッティングすると、Au $4f_{7/2}$ と Au $4f_{5/2}$ ピークのエネルギー差が 3.7 eV であり、ピークの面積比が 4 : 3 であることがわかった。この値は真空中の Au 薄膜の標準的な値であり、今回の大気圧下の測定でも定量的に正確なピーク値が得られていることが明らかになった。このように $\phi 30\ \mu\text{m}$ のアパーチャーを用いることで、大気圧下のガス雰囲気下でも定量的な光電子分光測定が可能であることが示された。

2.4 実験条件

PEFC の XPS 測定を行うためには電極とガスを測定槽内に導入する必要があるが、試料周りにも工夫がある。そこで我々は Fig. 4 (a) のような測定槽内で PEFC として動作する測定セルを開発した。また Fig. 4 (b, c) に測

Fig. 4. (color online). (a) Schematic drawing of the fuel cell for AP-HAXPES measurement. (b, c) The gas-flow and electric systems during the measurements for (b) cathode and (c) anode.

定時のガスと電極の状態を示している。Fig. 4 (b) はカソード電極を測定する場合である。測定時には測定槽内は加湿した酸素ガスで満たされ、電極表面でアノード側から来たプロトンと反応する。一方で水素ガスは測定槽とMEAで仕切られたアノード側を通り、触媒上で解離してプロトン进行供給するとともに、反応に寄与しない残りのガスは測定槽内には漏れることなく槽外へ排出される。アノードを測定する場合にはFig. 4 (c) のようにガス、電圧を逆にすることで対応できる。

実験はSPRing-8 BL36XUにて、この測定セルと前述のAP-HAXPES装置を用いて行われた。励起光のエネルギーは7.94 keVを使用し、各種ミラーを用いて試料位置で20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ のサイズまで集光した。アナライザーを含めた合計のエネルギー分解能は金薄膜のフェルミエッジの測定から400 meVであった。

PEFCの電極触媒はカーボン担持の白金ナノ粒子触媒(TEC10E50E, 田中貴金属)を用いた。この触媒をナフィオンに塗布してMEAを形成する。触媒層の塗布量は測定側の電極が0.1 mg/cm^2 であり、反対側は0.5 mg/cm^2 とした。このMEAを測定セルに組み込み、ガスを流すとともに電極間の電圧をポテンショスタットにて制御しながらXPS測定を行う。この時、カソード側が常にグラウンドと等電位になっており、アノード側の電位が変動して電極間に電位差がかかることになる。測定時のセルの温度は室温(約30°C)である。

3. PEFCのオペランドXPS測定

3.1 カソードPt電極の電圧依存化学状態⁹⁾

PEFC運転時のカソード電極を測定する場合には、測定セル内部には加湿した水素ガスを1気圧で流し、カソード側つまり測定槽側には酸素ガスを供給する必要がある。しかし、電極電位に対応する白金触媒の酸化状態を測定する場合には酸素は不要で、電極を乾燥させないために水蒸気のみを導入するだけで良い。ただし、水蒸気圧が低いと電極が乾燥してプロトンの移動度が減少し、電極

触媒の反応が起こらなくなる。一方、過剰な水蒸気圧は触媒表面に水の膜を形成し、触媒からの光電子が遮られ信号が検出できなくなる。よって安定的なXPS測定を行うためには測定に最適な水蒸気圧を求める必要がある。

測定槽内の水蒸気圧を変化させながら、サイクリックボルタンメトリー(Cyclic Voltammetry, CV)測定とPt 3dピークのXPS測定を行い、触媒の反応量とXPS信号強度の変化を見積もった。この結果より、CV曲線の強度については4000 Paで飽和することがわかった。この圧力は測定時の水の飽和蒸気圧4200 Pa (30°C)にほぼ等しく、すなわち電極から水分子が蒸発しない水蒸気圧になっていることがわかる。一方でXPS信号もその水蒸気圧下では真空時に比べれば20%程度に弱くなるもののXPSスペクトルを取得できることが分かった。よって、XPS測定は4000 Paの水蒸気下で行うことが最適と結論づけられた。

次に測定セルの電極間に電圧を印加した状態でPt 3d_{5/2}のXPSスペクトルを取得し、カソード触媒のカソードーアノード間電圧依存性を測定した。その結果がFig. 5 (a, b)である。電圧が高くなると高束縛エネルギー側に酸化されたPtの寄与が現れ、電圧を下げるとPtはほぼ金属のみの状態に還元される。また電圧の上昇時と下降時の1.0 Vのスペクトルを比べると、酸化されたPtの寄与の割合が異なっており、電圧変化に対して酸化状

Fig. 5. (color online). (a, b) Pt 3d_{5/2} spectra of the Pt/C catalyst at the cathode for various cell voltages. The voltage is (a) increasing or (b) decreasing. (c) Pt 3d_{5/2} spectra at 1.4 V. The solid red lines to the fitted curves with three components Pt1, Pt2, and Pt3. (d) Schematic drawing the voltage dependent transformation of Pt NPs with a diameter of 2.6 nm.

Fig. 6. (color online). HAXPES for (a) Pt 3d_{5/2}, (b) F 1s, (c) O 1s and (d) C 1s spectra at the cathode under various voltages of the cathode with respect to the anode. These spectra were recorded at a water vapor pressure of 4000 Pa.

態がヒステリシスを伴うことがわかる。

スペクトルの解析の結果、酸化時の Pt は 3 種類存在していることがわかり、Pt1, Pt2, Pt3 はそれぞれ金属、1 価程度の酸化された Pt、2 価の Pt の 3 種に帰属できた (Fig. 5 (c))。その一方で PtO₂ に対応するような 4 価の Pt はほとんど観測されなかった。2 価の Pt は PtO と考えられ、1 価程度の酸化された Pt は、-OH が吸着した Pt もしくは表面で配位の異なる金属 Pt などが考えられる。

電圧が 1.4 V 印加のスペクトルを解析し、その強度から酸化された Pt 量の割合を見積もり、一方で白金ナノ粒子の平均粒径を 2.6 nm として粒子内の白金原子の個数と比較することにより Fig. 5 (d) のような酸化時の白金ナノ粒子の構造モデルが示される。1.4 V では、表面の Pt はほぼ完全に 2 価に酸化され、表面原子層の下にも酸素が入り込んだ構造であると推定できる。同様の実験を粒径の大きい触媒である TEC10E50E-HT (平均粒径 4.8 nm) でも行い、同様の結果が得られた。

3.2 電極表面の電気二重層直接観測¹⁰⁾

XPS 測定では、測定対象の物質の電位が変化した場合にはその物質由来のピークのエネルギー位置もシフトする。このことを利用すると XPS を用いてプローブ電極を試料に直に挿入することなしに試料を構成する物質の電位を測定できる。これを PEFC 電極に応用すると、動作時のカソード、アノード、電解質の各電位を容易に測定でき、また電極界面に形成される電気二重層なども直接的に観測できるようになる。

Fig. 6 は PEFC カソード電極側の材料である白金触媒 (Pt 3d_{5/2})、担持体であるカーボンブラック (C 1s)、アイオノマーのナフィオン (F 1s) ならびに水 (O 1s) の XPS スペクトルのカソードーアノード間電圧依存性である。この時の測定条件は Fig. 5 測定時と同じである。

Pt 3d_{5/2} のスペクトルは Fig. 5 と同様に 1.2 V で高束縛エネルギー側に Pt の酸化による寄与がみられるが、金属に帰属される Pt1 のピーク位置についてはシフトしていない。一方で F 1s や O 1s については印加電圧に対して低束縛エネルギー側にシフトしていることがわかる。これはカソード電極が常にグラウンドと等電位であるためカソード電極上の白金触媒の電位が変化しないのに対し、周囲のアイオノマーや水はシフトしており、それらの物質間で電位差の変化が生じていることを示している。なお C 1s については、ほとんどが担持体のカーボンブラック由来であるが、アイオノマーのナフィオンにも炭素原子は含まれており、それ由来の寄与が含まれるために若干のシフトが生じていると考えられる。同様の実験をアノード電極でも行った。この場合には測定セル内部に加湿した 1 気圧の窒素ガスを流し、測定槽を加湿した水素ガスで満たした。この時の分圧は水蒸気 4000 Pa、水素ガスが 200 Pa、全ガス圧で 4200 Pa であった。

Fig. 7 (a, b) はカソード・アノードの各種 XPS スペクトルから得られた各構成元素の相対電位の変化をまとめたものである。カソード電極を構成する Pt, C はほぼ一定電圧を示し、アノード電極の Pt, C は印加電圧分だけ低電位側にシフトした。これらは実験時の電極への電圧印加条件 (Fig. 4 (b, c)) から生じる当然の結果である。一方、ナフィオン由来の F と水由来の O はカソード・アノードともにアノード電位に追随している。

Fig. 7 (c) に印加電圧 0.2, 1.2 V の時の各構成物質の電位を模式的に示す。1.2 V の電圧を印加した場合、カソード近傍の電解質は 0.4 V 程度の低電位、アノード近傍の電解質は 0.6 V 程度の低電位となる。これによりカソード・アノード両極に同じ向きの電気二重層が形成されていることがわかる。電解質内は大きな電位変化は小

Fig. 7. (color online). (a, b) Binding energy shifts of Pt 3d_{5/2}, C 1s, O 1s, and F 1s at the cathode (a) and the anode (b) as a function of the voltage applied between the cathode and anode. (c) Schematic electric potential distributions of the cathode and anode constituents in an operating PEFC, with voltages of 0.2 V and 1.2 V.

さく、印加電圧はほとんどが両極の電気二重層の電位差になっているといえる。一方、0.2 V 印加時は、アノードの電気二重層は 1.2 V の場合とほぼ等しい 0.7 V 程度になり、カソード側電解質はさらに高電位になる。その結果、カソード側の電気二重層は 1.2 V 印加時と比べて向きが逆になっていることがわかる。

燃料電池ではアノード側は標準水素電極とみなせ、実験結果でも常に平衡状態を保ち、電気二重層の大きさも印加電圧によらない特徴を示している。一方、カソード側は印加電圧によって向きが逆転するほど電気二重層が大きく変化することがわかった。この結果は、PEFC 電極のオペランド測定が電気二重層の電位を直接観測できる手法であることを示している。

4. ま と め

従来の XPS 法は真空下での測定が必須であり、そのため乾燥した試料にしか適用できなかった。しかし、我々が開発してきた AP-HAXPES は大気圧下での XPS 測定を可能にしている。これは XPS という強力な分析手法を非常に広い範囲へ適用できることを意味する。本稿では PEFC 電極への応用を紹介し、電極触媒の酸化状態のオペランド計測やピークシフトによる電極内部の電位測定の結果を示した。本手法や他のオペランド計測などにより、いまだ不明な点が多い燃料電池の表面反応と劣

化現象のメカニズムが明らかになり、次世代 PEFC の研究開発が加速することを期待する。また、AP-HAXPES 法は PEFC に限らず蓄電池などにも適用でき、今後は固液界面で起こる電気化学反応や溶液など様々な系への応用も期待される。

謝 辞

本稿で紹介した研究は分子科学研究所の中村高大博士、Liwei Yu 博士、電気通信大学の Gabor Samjeské 特任教授（現名古屋大）、関澤央輝特任助教（現 JASRI）、名古屋大学の唯美津木教授、JASRI の宇留賀朋哉主席研究員との共同研究になります。予算としては、主に NEDO 燃料電池プログラムから、一部は科研費若手研究 (A) 15H05489 の支援を受けて実施されたものです。SPRING-8 採択課題としては 2014A7810, 2014A7811, 2014B7810, 2014B7811, 2015A7810, 2015B7810, 2016A7810, 2016A7811, 2016B7810, 2016B7811, 2017A7810, 2017A7811 などが挙げられます。この場を借りてお礼を申し上げます。

文 献

- 1) Y. Iwasawa, K. Asakura and M. Tada : “XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces” (Springer, NY, 2016).
- 2) N. Ishiguro, S. Kityakarn, O. Sekizawa, T. Uruga, H. Matsui, M. Taguchi, K. Nagasawa, T. Yokoyama and M. Tada : *J. Phys. Chem. C* **120**, 19642 (2016).
- 3) Y. Takagi, H. Wang, Y. Uemura, E. Ikenaga, O. Sekizawa, T. Uruga, H. Ohashi, Y. Senba, H. Yumoto, H. Yamazaki, S. Goto, M. Tada, Y. Iwasawa and T. Yokoyama : *Appl. Phys. Lett.* **105**, 131602 (2014).
- 4) H. Matsui, N. Ishiguro, T. Uruga, O. Sekizawa, K. Higashi, N. Maejima and M. Tada : *Angew. Chem., Int. Ed.* **56**, 9371 (2017).
- 5) O. Sekizawa, T. Uruga, K. Higashi, T. Kaneko, Y. Yoshida, T. Sakata and Y. Iwasawa : *ACS Sustainable Chem. Eng.* **5**, 3631 (2017).
- 6) K. Kobayashi and M. Yabashi : *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1005 (2003).
- 7) D.F. Ogletree, H. Bluhm, G. Lebedev and C.S. Fadley : *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3872 (2002).
- 8) Y. Takagi, T. Nakamura, L. Yu, S. Chaveanghong, O. Sekizawa, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa and T. Yokoyama : *Appl. Phys. Express* **10**, 076603 (2017).
- 9) Y. Takagi, H. Wang, Y. Uemura, T. Nakamura, L. Yu, O. Sekizawa, T. Uruga, M. Tada, G. Samjeské, Y. Iwasawa and T. Yokoyama : *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 6013 (2017).
- 10) L. Yu, Y. Takagi, T. Nakamura, O. Sekizawa, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, G. Samjeské and T. Yokoyama : *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 30798 (2017).