走査プローブ顕微鏡による リチウム系二次電池負極材料の表面研究

橋 田 晃 宜*

国立研究開発法人産業技術総合研究所 電池技術研究部門 ☎ 563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31

(2019 年 2 月 12 日受付；2019 年 3 月 24 日掲載決定)

Scanning Probe Microscopy Study of the Negative Electrode Materials for Li-based Secondary Batteries

Mitsunori KITTA*

Research Institute of Electrochemical Energy, Department of Energy and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

(Received February 12, 2019 ; Accepted March 24, 2019)

Surface analysis of the negative electrode materials for Li-based secondary batteries are essential. Here we focused on the oxide-based material ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) and Li-metal for promising negative electrode, and introduced the current studies of scanning probe microscopy based analysis. Atomistic structure of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) surface was investigated by scanning tunneling microscopy and medium energy ion scattering spectrometry, revealed Li-terminated structure was most suitable one. The revealed surface structure should be essential for discuss the surface reactivity and surface chemistry of Li-ion battery reaction for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ based electrode. Electrochemical Li-metal deposition process was investigated by operando atomic force microscopy (AFM) and surface adhesion mapping. Specific Li-metal deposition was revealed and explained by inhomogeneous surface film formation. The surface mechanism should contribute to develop the novel electrolyte and suitable modification of Li-metal surface.

KEYWORDS : Li-based secondary batteries, negative electrodes, scanning probe microscopy, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ surface, Li-metal surface

1. は じ め に

車載用や定置用電源への応用のために、リチウム系二次電池の更なる性能向上が求められている。

リチウム系二次電池の研究としては、これまで主に電極材料の結晶構造解析など、バルクの分析が中心に進められてきた。一方、電極材料と電解液の界面で起こりうる諸現象に関しては、未だ説明されていない部分が多い。特に負極材料の表面では、固体-電解質界面相 (Solid Electrolyte Interphase, SEI) の生成¹⁾や皮膜の成長²⁾、ガス発生³⁾、金属リチウムの樹枝状成長など⁴⁾、電池動作の安定性や信頼性を根本的に支配する多様な現象が起こりうる。この様な諸現象の機構を理解する事

が、現在そして今後の電池技術の進展にとって求められている。

負極材料表面の解析は、これまでに赤外分光⁵⁾、光電子分光^{6, 7)}、ラマン分光⁸⁾など、各種の分光学的な調査が行われてきた。これらの手法は、元素の同定や、電極表面の平均的な構造情報を取得可能であるという点で優れている。一方で、空間および時間分解能に優れた分析は一般に不得意であるとされている。このような点で、走査プローブ顕微鏡による解析は、実空間且つナノスケールの分析が可能である点で意義深い。また近年では時間分解能の優れた分析も可能となっている⁹⁾。本稿では、走査プローブ顕微鏡による、酸化物系材料と金属リチウム負極の分析に関して紹介する。

* E-mail : m-kitta@aist.go.jp

2. チタン酸リチウム (LTO) 負極

リチウムイオン電池の負極材料としては、グラファイト等の炭素系材料¹⁰⁾やシリコン系材料が中心に研究されてきた¹¹⁾。一方、チタン酸化物を主とした酸化物系材料は、電解液との親和性や安全性の観点から、魅力的な部分も多い。特にスピネル型構造を有するチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) は、電池反応に伴う格子体積の変化が極めて小さく¹²⁾、高いサイクル安定性や入出力特性を有する事などから、車載用電池の負極材料としても注目されている¹³⁾。本材料はこれまでに、リチウム脱挿入過程における結晶構造変化の機構が詳細に調査されてきた。一方で、結晶表面における反応機構に関しては依然未知な部分が多い。特に電解液中でのガス発生が顕著な課題とされている^{3, 14)}。このような固体-電解液界面の諸現象を原子・分子レベルで理解する事が求められているが、結晶表面の微細構造が不明なため、本質的な議論が殆どなされていないのが、これまでの実情であった。このような背景から、走査トンネル顕微鏡によるチタン酸リチウム結晶表面の原子分解能観察を実施し、その表面構造を議論することとした。

2.1 表面分析に適した試料作製

実用材料として市販されている電池材料は一般に粉末又は多結晶体であり、表面分析に適しているとは言えない。そこで、詳細な調査を可能にする試料作製法の検討を行った。本手法を Fig. 1 (a) で概説した。市販の二酸化チタン単結晶を揮発性リチウム化合物と共にルツボに封入し、所定の温度と時間、大気中で焼成する事で、単結晶の表層に LTO の薄膜結晶が生成する事を見出した^{15, 16)}。作製した結晶膜のサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 (b) に示した。1.56 V vs. Li^+/Li 付近に可逆的な酸化還元反応のピークを有することから、LTO としての良好な電気化学的活性が確認された。Fig. 1 (d) に示すように、成長する結晶の配向は、用いる単結晶の面方位によって規定する事が可能で、特に $\text{TiO}_2(111)$ 単結晶を原料基板に用いた場合、Fig. 1 (c) に示したような、原子レベルで平坦な $\text{LTO}(111)$ 結晶表面が生成する事を明らかにした。ここで、スピネル型構造を有する LTO はその (111) 表面が熱力学的最安定面であり、自然成長した結晶粒子は正八面体の形状を有する事が知られている¹⁷⁾。従って、 $\text{LTO}(111)$ 表面の構造解析は実用上も重要である。

2.2 $\text{LTO}(111)$ 表面の原子レベル構造解明¹⁸⁾

Fig. 2 (a) には $\langle\bar{1}10\rangle$ 方向から眺めた LTO 結晶の構造モデルを示した。尚、以下に示す結晶構造モデルは VESTA¹⁹⁾を用いて作製した。各 (111) 格子面は、図の様

Fig. 1. (color online). Preparation of the well-defined LTO crystal films. (a) Process overview. Volatilized Li compound ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) vapor was reacted with TiO_2 wafer surface during the calcination, and leading to LTO crystal film formation. (b) Cyclic-voltammetry profile of $\text{Li}/\text{LTO}(111)$ electrochemical cell. The scan rate was 0.1 mV s^{-1} . (c) AFM image of the $\text{LTO}(111)$ crystal film surface. (d) Out-of-plane XRD spectra of prepared films with $\text{TiO}_2(110)$, (001) and (111) wafers. Diffraction peaks of TiO_2 were indicated as *.

Fig. 2. (color online). Atomistic models of $\text{LTO}(111)$ planes. All the models were rendered by VESTA program.¹⁹⁾ (a) Lattice models viewed from $\langle\bar{1}10\rangle$ direction. Li, Ti and O atoms were presented by green, blue and red spheres, respectively. (b) Plane view of each atomistic (111) planes. (1×1) periodicity was shown with black solid lines. Electronic stoichiometry of each planes were estimated with (1×1) period. (c) UHV-STM image of $\text{LTO}(111)$ film surface.

にスピネル構造の各ワイコフ位置、すなわち 8a-site に位置する Li 原子、32e-site に位置する O 原子、そして 16d-site の $\text{Ti}_{5/6}\text{Li}_{1/6}$ 原子からなる。ここで、16d-site は Ti

と Li が 5 : 1 の比率でランダムに占有しているため、一占有サイトに対して平均として $\text{Ti}_{5/6}\text{Li}_{1/6}$ 組成となる。図より、16d-site の原子からなる (111) 格子面は、二種類の周期性を有する事が理解出来る。ここでは、より疎な原子面を 16d-1 面、密な原子面を 16d-2 面とする。Fig. 2 (b) には上記の各 (111) 面を平面方向に夫々切り出して示した。Li 原子面と 16d-1 の $\text{Ti}_{5/6}\text{Li}_{1/6}$ 原子面は互いに等しい面内周期性を有しており、その原子間距離は何れも 0.6 nm 程度となる。一方、O 原子面と 16d-2 の $\text{Ti}_{5/6}\text{Li}_{1/6}$ 原子面は上記とは異なった面内周期性を有している。尚図中には、各原子が完全にイオン化した場合に供給する電子数を (1×1) 周期毎に見積もった値を併記した。

Fig. 2 (c) には作製した試料の超高真空走査トンネル顕微鏡 (UHV-STM) による観察像を示した。幾つかの点欠陥を伴った明瞭な実像が得られた。観察された明点は何らかの原子の位置を反映したものと考えることが出来る。ここで、明点と一致した面内周期性を有する (111) 面としては、Li 原子面もしくは 16d-1 の $\text{Ti}_{5/6}\text{Li}_{1/6}$ 原子面のいずれかが予想された。

一般に、STM 像から試料最表面の原子種を特定する事は困難である。そこで、作製した試料に対して中エネルギーイオン散乱分光 (Medium Energy Ion Scattering Spectrometry, MEIS) 測定を実施し、その表面構造の詳細を議論する事にした。

Fig. 3 (a) には STM 観察の結果予想された二種類の表面構造モデルを示した。観察像の面内周期性を再現する原子位置のモデルとして、A : 酸素原子面の直上の Li 原子で終端されたモデル、B : 16d-1 の $\text{Ti}_{5/6}\text{Li}_{1/6}$ 原子で終端されたモデルの 2 通りが考えられた。これらのモデルを基に行った MEIS スペクトルのシミュレーション結果と実測定の結果を Fig. 3 (b) に示した。実験結果とシミュレーション結果が最も良く一致するモデルが A で有ったことから、LTO(111) 表面として、酸素原子面

Fig. 3. (color online). Surface analysis of LTO(111) by ion scattering. (a) Surface termination models estimated by STM image. (b) MEIS simulation spectra for models in fig (a) and experimental result.

上の Li 原子で終端された構造が有力であると結論付けられた。本表面構造モデル (A) は Co_3O_4 や Fe_3O_4 などのスピネル型構造を有する遷移金属酸化物の (111) 表面構造と類似したものであり、ある程度妥当性のあるものと考えられる^{20, 21)}。一方で、表面構造モデル (A) の化学両論比は (1×1) 周期当たり $1.75 e$ だけ電子不足となっており $(-8 e + 1 e + 10.5 e/2 = -1.75 e)$ 、表面の電荷は中性から大きく崩れていると予想される。これは、酸化状態にある程度幅のある遷移金属原子とは異なり、アルカリ金属である Li 原子の酸化数が +1 ではほぼ変化し得ないことに由来する。従って実用表面では、酸素原子の部分的脱離を伴った再構成などが起こりうる可能性は否定できない。また、電解液中に存在する化学種に対して求電子的な反応を起こす可能性も考えられる。これらの可能性に関しては、さらなる表面分析や計算機シミュレーションなど、実験と理論の両アプローチによって明らかにする必要があると考えている。今後、ガス発生機構のみならず、電極-電解液界面における Li イオンの移動機構と言った、電池反応における本質的な問いに対して、原子・分子レベルの議論が可能になると期待している。

3. 金属リチウム負極

革新的なリチウム系二次電池の有力な候補として、金属リチウムを負極に用いたリチウム二次電池が期待されている。金属リチウム負極は、約 3860 mAh g^{-1} のエネルギー密度を有しており、リチウム系二次電池の高エネルギー密度化にとって重要である²²⁾。また、有機系正極や硫黄系正極など、元来リチウムを含有しない正極や、不可逆容量の大きな正極を負極のプレドープ無しで利用可能であるなど、セル設計の幅を広げる上でも極めて魅力的である。

上記のような利点があるにもかかわらず、金属リチウム負極は未だ実用化には至っていない。その理由としては主に、充電 (リチウム析出) 時における金属リチウムの樹状成長 (デンドライト成長) が挙げられる。

3.1 走査プローブ顕微鏡による金属リチウム負極表面の研究

金属負極表面におけるデンドライト成長の機構に関しては、これまでに光学顕微鏡や走査電子顕微鏡による直接観察が数多く試みられてきた²³⁾。しかしながら、光学顕微鏡は空間分解能の制約が大きく、析出初期の状態、特に数 10 nm 程度の微小粒子を観察する事は困難である。また走査電子顕微鏡は、空間分解能に優れているものの、高真空が必要であるため、析出環境下での観察はやはり困難である。

上記の手法に対して走査プローブ顕微鏡は、電解液中でも高空間分解能の測定が実現できる点で優れている。特に、走査プローブ顕微鏡の一種である原子間力顕微鏡 (AFM) は、その動作機構の単純さから、金属リチウム表面の観察に古くから応用されてきた²⁴⁾。一方、当時の液中における AFM 観察は contact-mode が一般的であり、比較的剛性の低い金属リチウム表面や、析出したばかりのデンドライトを非破壊で観察する事は困難であったと考えられる。また、測定に要する時間も比較的長かったため、充電過程で刻々と変化する表面の様相を漏れなく観察する事はやはり困難であったと考えられる。この様な AFM の問題に対して、近年では、装置自体の機械精度の向上や、エレクトロニクスの発達により、液中でも比較的安定かつ高速での画像化が可能になった。また、PeakForce Tapping に代表されるような、フォースカーブマッピングの高速化により、凹凸情報と同時に試料表面の粘弾性や粘着力などの機械的な性質も直接画像化できるようになった²⁵⁾。さらに環境制御技術の発達により、グローブボックス内でも高品質な測定が可能となった。この様な AFM 技術の深化により、これまで漠然と理解されていた金属リチウム表面上の現象に対して、現在ではより具体的な議論が可能となりつつある。以下ではその一例として、充電過程において生じる金属リチウムの不均質な析出挙動を、環境制御型 AFM を用いた粘着力マッピングによって明らかにした研究について述べる²⁶⁾。

3.2 金属リチウムの不均質析出挙動の解明²⁶⁾

市販の金属リチウム箔の表面は、様々なリチウム化合物による皮膜で被覆されているため、そのままでは AFM 観察には適さない。また、析出現象を再現性良く捉える為には、スキャン範囲外での電気化学反応を可能な限り抑制する必要がある。この様な AFM 観察上の制約を考慮し、本研究では直立させた金属リチウム線を電解液中で切断し、その端面を観察する事にした。

Fig. 4 (a) に観察に用いた電気化学セルの概念図を示した。直立させた金属リチウム線を作用極として用いた。Fig. 4 (b) には市販の金属リチウム箔の表面の凹凸像を示した。高さ 100 nm 程度の粒状析出物が多く観察され、これらの形態は充放電において殆ど変化しなかった。従って市販の金属リチウム箔は化合物皮膜で被覆されていると考えられる。Fig. 4 (c) はグローブボックス内で切断した金属リチウム線の端面の凹凸像である。金属リチウム箔の場合とは異なり、粗大な粒子は観察されず、その算術平均表面粗さは $Ra = 0.5$ nm 程度と非常に平坦性の高い表面が得られることが明らかとなった。

Fig. 5 (a) には炭酸プロピレンを溶媒とした 100 mM

Fig. 4. (color online). (a) Schematic view of electrochemical AFM cell. AFM images of the Li-metal surface of (b) As-purchased foil and (c) As-cutting wire. Reproduced with permission²⁶⁾ 2017, American Chemical Society.

Fig. 5. (color online). Operant AFM imaging of Li-metal surface. Topographic images (A)–(C) and their corresponding adhesion images (D)–(F), during electrochemical Li-deposition (a), and open-circuit condition (b). Li-metal protrusion of rapid and slow electrochemical deposition were assigned as blue and red arrows, respectively. All the scale bar is 100 nm. Reproduced with permission²⁶⁾ 2017, American Chemical Society.

の $LiPF_6$ 電解液中で、一定の析出電流を流しながら、その表面を連続観察した結果の一例を示した。(A)–(C) は時系列で取得した凹凸像、(D)–(F) は其々に対応する粘着力像である。図の青色矢印で示した金属リチウム粒子が顕著に成長している一方で、図の赤色矢印で示した粒子は、殆ど成長しない事が分かる。一方で凹凸像だけでは、この不均質析出の原因を理解する事は困難である。ここで、同時に取得した粘着力像では、成長が顕著な粒子の表面で、粘着力が特異的に弱い（コントラストが暗い）事が見て取れる。従って、粒子の成長速度は粘着力の大きさと相関があると考えられた。ここで、粘着力のコントラストは、試料表面に生成した皮膜の厚みの差を反映していると考えられる。すなわち、より厚い皮膜上を探針が走査する場合、より大きな粘着力を受けると考えられる。あまり良い例えではないが、浅い沼地に比べて深い沼地の方が、より足を取られると考えれば理

解しやすい。

次に析出電流を0にした場合、すなわち開回路状態での表面の様相を同様に連続撮影した像を Fig. 5 (b) に示した。(A)–(C) に示す凹凸像には各時刻で殆ど変化がない。これは開回路状態では電気化学的リチウム析出が起こりえない為である。一方で、同時に取得した粘着力像 (D)–(F) からは、時間の経過とともに粒子状のコントラストが消失する事が理解できる。すなわち開回路状態ではおよそ10分程度で被膜の厚みが均質になるものと考えられる。これは活性な金属リチウム粒子の表面で電解液が分解され、皮膜が増大し、やがて周囲とほぼ同じ厚みにまで飽和していくものと解釈できる。

金属リチウム析出の初期過程で被膜の厚みにムラがある場合、皮膜の薄い方がより、リチウムイオンが透過しやすいと考えられる。従って、同じ電流密度条件下であっても、被膜の薄い粒子の方がより成長しやすくなると考えられる。これは粘着力の小さい析出粒子の方が、成長が著しいという実験結果と良く符合する。また、粒子の成長が速い場合、表面積の増加速度は大きく、したがって成長過程において被膜は薄いままであると考えられる。結果的に、成長の速い粒子はより成長しやすくなると考えられる。言い換えれば、一度厚い皮膜に覆われた領域は活性が低下し、その後は不活性なままであると言える。すなわち、金属リチウムと電解液との界面には、本質的に不均質なリチウム析出を助長する機構が内在しているものと考えられる。

動作中における金属リチウム表面の被膜厚みの不均質さが、リチウム析出の不均質さを加速させるという機構に関しては、これまであまり議論されて来なかった。これは開回路状態における被膜厚みの増大が10分程度の比較的短時間で飽和し、均質化してしまうためであると考えられる。すなわち、本機構は本質的に動作中でしか捕捉し得ないものであり、その点で近年のAFM技術の進展によって明らかとなった結果であるといえよう。

一方で、金属リチウム負極表面でのリチウム析出挙動は、用いる電解液の種類やその精製度、充電条件などによっても多様に変化する事が知られている。従って、本観察で得られた結果が、金属リチウム-電解液界面の機構として一般的なものであるかどうかに関しては、更に詳細な検討が必要である。特に近年では、高濃度電解液²⁷⁾や溶媒和イオン液体²⁸⁾など、新しい概念の電解液も開発されつつある。この様な系で起こりうる界面現象、特に皮膜の生成機構に関しては、今後も引き続き調査していく必要がある。何れにせよ、金属リチウム負極と電解液界面の諸現象を解明する事は、表面化学および電池技術の両面で重要であることに変わりはない。この点に

おいて、動作中の負極表面の物性を直接可視化しうるAFM技術は、均質な皮膜を形成する電解液の設計、皮膜形成を抑制する添加剤の開発、より安定な皮膜を形成する表面改質、電気化学技術などを開拓する上で有益となるであろう。

4. ま と め

本稿では、リチウム系二次電池の負極材料について、特にチタン酸リチウムと金属リチウム表面の走査プローブ顕微鏡による解析について紹介した。チタン酸リチウムに関しては、走査トンネル顕微鏡とイオン散乱分光による解析から、酸素面直上のLi原子で終端された表面構造を提案するに至った。本表面構造における化学量論組成の乱れが、種々の表面反応の起源となりうると考えられる。また、表面解析に適した試料の作製方法に関しては、走査プローブ顕微鏡のみならず、種々の表面分析を実施する上でも有益であると考えている。金属リチウム表面の解析に関しては、デンドライト成長のメカニズムを、表面皮膜生成の観点から議論した。原子間力顕微鏡のフォースカーブマッピング測定を活用し、その粘着力像から、動作中の金属リチウム表面における、不均質な表面皮膜の状態を明らかにした。このように、動作過程における金属リチウム表面の状態を直接イメージする技術は、新たな電解液開発、そして金属リチウム二次電池の実用化にとって有益な知見をもたらすと期待している。

謝 辞

イオン散乱分光の測定と解析は、立命館大学城戸義明研究室の松田太志様と、光原圭先生にご協力いただきました。また、本研究の一部はALCA-SPRINGの支援を受けて実施されました。この場を借りてお礼を申し上げます。

文 献

- 1) E. Peled : *J. Electrochem. Soc.* **126**, 2047 (1979).
- 2) K. Xu : *Chem. Rev.* **104**, 4303 (2004).
- 3) C. Han, Y.-B. He, M. Liu, B. Li, Q.-H. Yang, C.-P. Wong and F. Kang : *J. Mater. Chem. A* **5**, 6368 (2017).
- 4) K. Kanamura, H. Takezawa, S. Shiraishi and Z. Takehara : *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1900 (1997).
- 5) D. Aurbach, A. Zaban, A. Schechter, Y. Ein-Eli, E. Zinigrad and B. Markovsky : *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2873 (1995).
- 6) S. Leroy, H. Martinez, R. Dedryvère, D. Lemordant and D. Gonbeau : *Appl. Surf. Sci.* **253**, 4895 (2007).
- 7) E. Radvanyi, E. De Vito, W. Porcher and S.-J.-S. Larbi : *J. Anal. At. Spectrom.* **29**, 1120 (2014).

- 8) M. Inaba, H. Yoshida, Z. Ogumi, T. Abe, Y. Mizutani and M. Asano : *J. Electrochem. Soc.* **142**, 20 (1995).
- 9) T. Ando : *Nanotechnology* **23**, 062001 (2012).
- 10) D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi and Y. Ein-Eli : *Electrochim. Acta* **45**, 67 (1999).
- 11) M. Ashuri, Q. He and L.L. Shaw : *Nanoscale* **8**, 74 (2016).
- 12) K. Ariyoshi, R. Yamato and T. Ohzuku : *Electrochim. Acta* **51**, 1125 (2005).
- 13) N. Takami, H. Inagaki, Y. Tatebayashi, H. Saruwatari, K. Honda and S. Egusa : *J. Power Sources* **244**, 469 (2013).
- 14) T. Yuan, Z. Tan, C. Ma, J. Yang, Z.-F. Ma and S. Zheng : *Adv. Energy Mater.* **7**, 1601625 (2017).
- 15) M. Kitta, T. Akita, Y. Maeda and M. Kohyama : *Appl. Surf. Sci.* **258**, 3147 (2012).
- 16) M. Kitta and M. Kohyama : *AMTC Letters* **5**, 202 (2016).
- 17) K. Teshima, H. Inagaki, S. Tanaka, K. Yubuta, M. Hozumi, K. Kohama, T. Shishido and S. Oishi : *Cryst. Growth Des.* **11**, 4401 (2011).
- 18) M. Kitta, T. Matsuda, Y. Maeda, T. Akita, S. Tanaka, Y. Kido and M. Kohyama : *Surf. Sci.* **619**, 5 (2014).
- 19) K. Momma and F. Izumi : *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- 20) W. Meyer, K. Biedermann, M. Gubo, L. Hammer and K. Heinz : *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 265011 (2008).
- 21) M. Ritter and W. Weiss : *Surf. Sci.* **432**, 81 (1999).
- 22) W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhanga and J.-G. Zhang : *Energy Environ. Sci.* **7**, 513 (2014).
- 23) H. Sano, H. Sakaebe and H. Matsumoto : *J. Power Sources* **196**, 6663 (2011).
- 24) D. Aurbach and Y. Cohen : *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3525 (1996).
- 25) https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/SurfaceAnalysis/AFM/ApplicationNotes/AN128-RevB0-Quantitative_Mechanical_Property_Mapping_at_the_Nanoscale_with_PeakForceQNM-AppNote.pdf; accessed 12 Feb. 2019.
- 26) M. Kitta and H. Sano : *Langmuir* **33**, 1861 (2017).
- 27) J. Wang, Y. Yamada, K. Sodeyama, C.H. Chiang, Y. Tateyama and A. Yamada : *Nat. Commun.* **7**, 12032 (2016).
- 28) T. Mandai, K. Yoshida, K. Ueno, K. Dokko and M. Watanabe : *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 8761 (2014).