

銀とシリカを担持したチタニアの光触媒活性

錦織広昌, 信本雅斗, 山川麻里, 天尾 豊

信州大学工学部, 大阪市立大学人工光合成研究センター

Photocatalytic activity of Ag- and silica-modified titania

H. Nishikiori, M. Nobumoto, M. Yakamawa & Y. Amao

Faculty of Engineering, Shinshu University, The OCU Research Center for Artificial Photosynthesis

キーワード: 光触媒, チタニア, 銀, シリカ, 吸着, 分解

Keywords: Photocatalysis, Titania, Silver, Silica, Adsorption, Degradation

1. 諸言

光触媒は、光照射下で有機物の酸化分解を促進することができる物質であり、大気や水質の浄化および有機廃棄物の処理等に利用できる¹⁻³⁾。分解反応を効率よくおこなうためには光触媒の活性を向上させる必要があり、電荷分離によって生じた励起電子と正孔の再結合を抑制することが重要である。また、分解対象物質を光触媒の微粒子の表面に適度に吸着させることもその反応の進行には有効である⁴⁻⁶⁾。

光触媒の活性向上のために、その微粒子表面に助触媒を担持し、機能を高める方法が研究されている⁷⁻⁹⁾。貴金属のナノ粒子は電荷分離によって生じた励起電子をトラップし、その表面に吸着した反応物に電子を渡すことで還元反応を促進し電荷再結合を抑制する作用がある。また、シリカのように吸着能が高い物質を光触媒表面に担持することで、反応物を安定に保持し、酸化および還元反応を促進することができる^{4,6,10,11)}。このような助触媒の担持には、原料物質を光触媒微粒子表面で化学的に反応させて助触媒となる物質に変換する化学析出法が多く用いられる。これに対し、自身の光触媒能を利用して光照射下で化学反応を進行させて表面に助触媒を生成する光析出法は、原料物質の濃度や光照射強度を変えることにより目的の助触媒の量や大きさを自由に制御できるためより有効な方法といえる¹²⁾。

本研究では、チタニアの光触媒能を用いてその微粒子表面を銀およびシリカのナノ微粒子で修飾し、それが光触媒活性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。このような方法で作製した光触媒粉末が有機物質の分解に有効であるかを検討した。

2. 実験

(1) 試料調製

光触媒試料にはチタニア粉末(日本アエロジル P-25)を用いた。光触媒作用を用いて、チタニア微粒子表面への銀の担持を行った。0.600 mmol dm⁻³の硝酸銀水溶液 20.0 cm³を調製し、チタニア粉末 0.200 gを加え、マグネティックスターラーで攪拌しながら 100 W の高圧水銀ランプを用い 40~120 分間紫外線照射を行った。また純水にチタニア粉末を加えた系についても同様に紫外光照射を行った。紫外線照射後、溶液を濾過、純水で洗浄し 100°Cの恒温槽中で 12 時間乾燥させ、60°Cの恒温槽中で保管した。光照射したチタニア試料を xT (xは紫外光照射時間)とした。硝酸銀水溶液中で銀を担持した試料を yAg-T (yは紫外光照射時間)とした。

チタニア、銀を担持したチタニア表面へのシリカの担持についても同様にチタニアの光触媒作用を用いて行った。テトラエトキシシラン(TEOS)を 3.00, 5.00, 10.0 vol%となるようにエタノールで希釈した溶液 20.0 cm³にチタニア(80T)または銀を担持したチタニア(60Ag-T)粉末 0.200 gを入れ、マグネティックスターラーで攪拌しながら 100 W の高圧水銀ランプを用い 10 分間紫外線照射を行った。紫外光照射後、溶液を吸引濾過後、エタノールで洗浄し 100°Cの恒温槽中で 12 時間乾燥させ、60°Cの恒温槽中で保管した。作製した試料を zS-T (zは作製時の TEOS 濃度)、yAg-zS-T (yは紫外光照射時間、zは作製時の TEOS 濃度)とした。

(2) 試料の表面形態の観察

電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM, Hitachi SU8000)を用いて作用電極の表面および断面の形状を観察した。試料台の上にカーボンテープで電極の断片を固定し、白金をスパッタコーティングして観察試料とした。さらに、電子顕微鏡の付属のエネルギー分散型 X 線分光(EDS)装置によりチタン、銀、ケイ素の元素の定量を行った。

(3) 光触媒試料の活性評価

光触媒試料の水中での活性を評価するため、水が正孔によって酸化されて生じるヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)¹³⁾および溶存酸素が励起電子によって還元されて生じるスーパーオキシドラジカルアニオン($\cdot\text{O}_2^-$)¹⁴⁾の定量を行った。前者のトラップ剤としてテレフタル酸(TA)、後者のトラップ剤としてルミノールを用いた。

TA は塩基性溶液中において $\cdot\text{OH}$ と反応し蛍光性の 2-ヒドロキシテレフタル酸(2-HTA)を生成するため、蛍光スペクトルを測定することで $\cdot\text{OH}$ の生成量を間接的に測定した¹³⁾。TA 濃度 $3.00 \text{ mmol dm}^{-3}$ 、水酸化ナトリウム濃度 $10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ の混合水溶液 50.0 cm^3 に光触媒粉末試料 5.00 mg を入れ、 10 W のブラックライトを 2 本用いて紫外光照射を行った。紫外光照射前および 30, 60, 90, 120 分経過時において、濾過により濾液を分離し、蛍光分光光度計(Shimadzu RF-5300PC)を用いて 2-HTA の蛍光スペクトルを測定した。励起波長を 312 nm とし、蛍光ピーク波長である 426 nm の強度を観測した。

ルミノールは塩基性溶液中において $\cdot\text{O}_2^-$ と反応し化学発光を示すため、発光スペクトルを測定することで $\cdot\text{O}_2^-$ の生成量を間接的に測定した¹⁴⁾。発光ピーク波長である 426 nm の強度を観測した。 $1.00 \text{ mmol dm}^{-3}$ の水酸化ナトリウム水溶液に、光触媒粉末試料 0.21 g を入れ、 100 W の高圧水銀ランプを照射した。光照射前および 15, 30 分経過時において、濾過により濾液を分離し、ルミノール濃度 $50.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ 、水酸化ナトリウム濃度 $10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ の混合溶液を 35.0 mm^3 加え、蛍光分光光度計を用いて励起光を照射しないで発光強度を測定した。

さらに、メチレンブルーの光触媒分解により有機物質の分解活性を評価した。 $2.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ のメチレンブルー水溶液 40.0 cm^3 に、光触媒粉末試料 50.0 mg を入れ、暗所で 24 時間攪拌した。その後、 10 W のブラックライトを 2 本用いて紫

外光照射を行った。光照射前および照射 10 分毎に 5 分間遠心分離し、上澄み液の紫外可視吸収スペクトルを紫外可視分光光度計(Shimadzu UV3150)により測定した。光照射前には、十分に吸着平衡に達していると仮定して、メチレンブルーの光触媒試料への吸着量を求めた。紫外光照射時間に伴うメチレンブルーの濃度変化より、メチレンブルーの分解を擬一次反応と仮定して速度定数を求めた。

3. 結果と考察

(1) 試料の形態および銀とシリカの担持量

図 1 にチタニア、銀を担持したチタニア、シリカを担持したチタニア、銀とシリカを担持したチタニア試料の SEM 像を示す。チタニア試料としては 80 分間光照射したもの(80T)を示したが、照射時間による形態の変化はなかった。80 分間光照射して銀を担持したチタニア試料(80Ag-T)についても、担持量が非常に少ないため、もとのチタニア微粒子と比較して、粒子サイズおよび形状に大きな違いはみられなかった。120 分照射でも同様であった。一方、 $10 \text{ vol}\%$ TEOS 溶液を用いてシリカを担持した試料(10S-T, 60Ag-10S-T)については、一次粒子の大きさは大きく変わっていないが、いくらか凝集しているように見える。

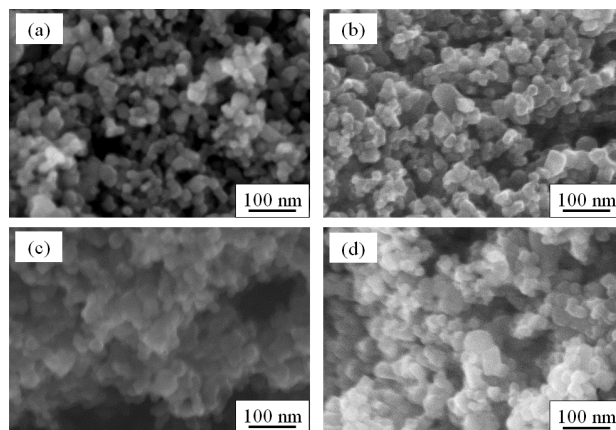


図 1 チタニア(80T)、銀を担持したチタニア(80Ag-T)、シリカを担持したチタニア(10S-T)、銀とシリカを担持したチタニア(60Ag-10S-T)各試料の SEM 像

図 2 に銀を担持したチタニア($y\text{Ag-T}$)の EDS 分析により求めた紫外光照射時間に対するチタニアへの銀担持量の変化を示す。紫外光照射時間が増加するほど、銀担持量も増加することを確認し

た。硝酸銀水溶液中の銀イオンがチタニアの光触媒作用により還元され銀が生成したことを示している。

図 3 にシリカを担持したチタニア(zS-T)、銀とシリカを担持したチタニア(60Ag-zS-T)の EDS 分析により求めた TEOS 濃度に対するシリカ担持量の変化を示す。予想される通り TEOS 濃度が高いほどシリカが多く担持されていることがわかった。紫外光照射によりチタニア微粒子表面の塩基性水酸基の密度が増加することが知られている¹⁵⁾。TEOS 濃度が高いほど、チタニア表面の水酸基から遊離した水酸化物イオンにより多くの TEOS の加水分解・重縮合反応が促進され、表面にシリカが多く担持されたことを示している。

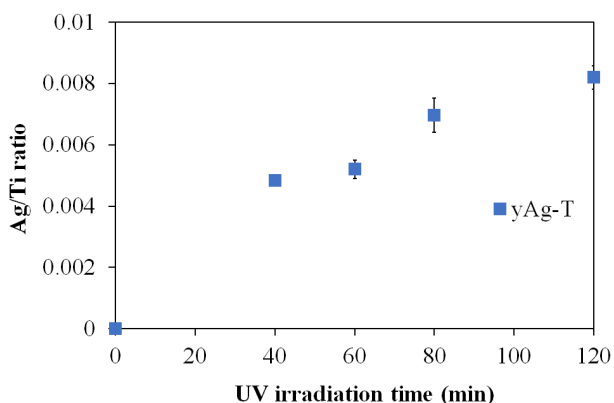


図 2 銀を担持したチタニア(yAg-T)の作製における紫外光照射時間に対する銀担持量の変化

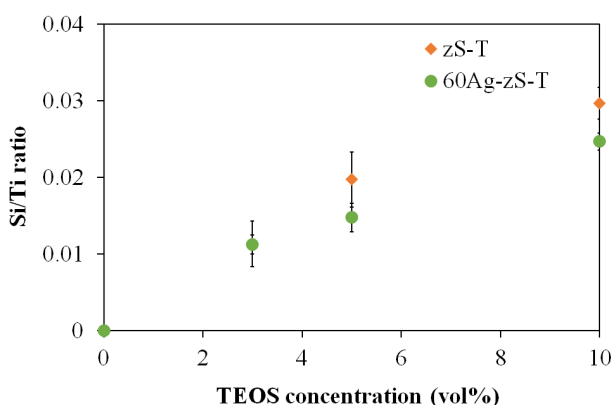


図 3 シリカを担持したチタニア(zS-T)および銀とシリカを担持したチタニア(60Ag-zS-T)の作製における TEOS 濃度に対するシリカ担持量の変化

(2) ヒドロキシルラジカルの定量による光触媒活性評価

図 4 にチタニア試料(xT)、図 5 に銀を担持したチタニア試料(yAg-T)を用いて TA 溶液中で紫外光照射を行った際に生成した 2-HTA の蛍光強度

変化を示す。どの試料についても、紫外光照射時間の増加に伴い・OH の生成により蛍光強度は増加した。図 6 にチタニアと銀と担持したチタニアの各試料に対して、図 4 と図 5 のプロットから得られた近似直線の傾き、すなわち蛍光強度の平均増加速度を示す。ここで試料名の x と y の値は横軸の紫外光照射時間に相当する。

4 つのチタニア試料(xT)について比較すると、前処理として水中でより長時間の紫外光照射を行ったチタニア試料ほど、TA 蛍光分析において 2-HTA の蛍光強度の平均増加速度がより大きくなった。すなわち、チタニアへの紫外光照射により、・OH 生成についての活性が向上することがわかった。これは、チタニア粒子表面の水酸基密度が増加することにより¹⁵⁾、TA の吸着量が増加し、2-HTA の生成効率が高まったためと考えられる。水中での紫外光照射時間が 80 分以上のチタニア試料(80T, 120T)については、ほとんど活性に違いはないと判断した。

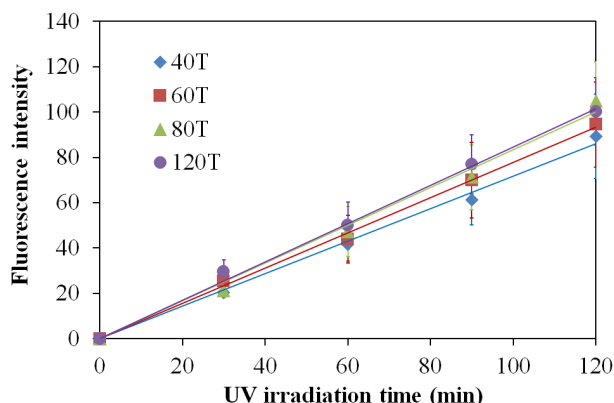


図 4 チタニア(xT)を用いて TA 溶液中で紫外光照射を行った際に生成した 2-HTA の蛍光強度変化

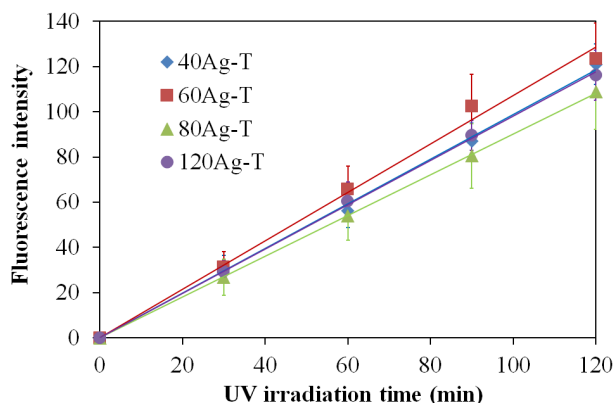


図 5 銀を担持したチタニア(yAg-T)を用いて TA 溶液中で紫外光照射を行った際に生成した 2-HTA の蛍光強度変化

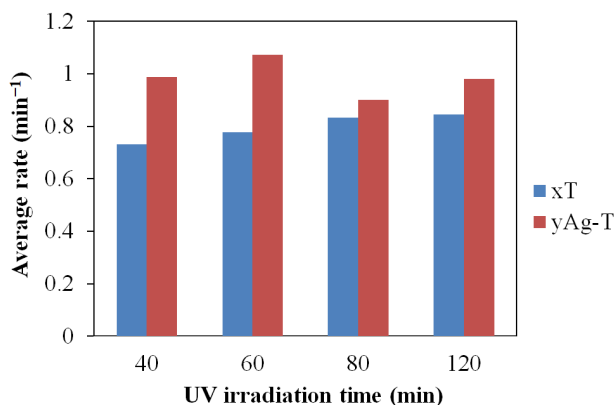


図 6 チタニア(xT)および銀を担持したチタニア(yAg-T)の各試料を用いた TA 蛍光分析における蛍光強度の平均増加速度

4 つの銀を担持したチタニア試料(yAg-T)について比較すると、60 分間光照射により銀を担持した 60Ag-T が最も高い活性を示した。この試料の Ag 担持量は、Ag/Ti 原子比にして 0.5% 程度の量に相当する。より多くの銀を担持させると活性は低下した。また、図 6 よりチタニアと銀を担持したチタニアの蛍光強度の平均増加速度を比較すると、銀の担持により活性が向上していることがわかる。これは、チタニア粒子表面に銀微粒子が接合することにより、銀がチタニア伝導帯の電子をトラップし、効率的に還元反応が進行するためである¹⁶⁾。チタニア中での電荷再結合が抑制され、正孔の寿命が長くなるため、 $\cdot\text{OH}$ の発生効率が高くなったと考えられる。多量の銀の担持により活性が下がる原因としては、チタニア微粒子の表面を銀が覆うことにより、チタニアへの光照射および TA の吸着が阻害されたためと考えられる。

チタニア試料については 80T、銀を担持したチタニアについては 60Ag-T が最も強い活性を示したため、これらの試料に対して異なる濃度の TEOS 溶液を用いてシリカを担持した試料(zS-T, 60Ag-zS-T)について、その $\cdot\text{OH}$ の生成活性を調べた。

図 7 にシリカを担持したチタニア試料(zS-T)、図 8 に銀とシリカを担持したチタニア試料(60Ag-zS-T)を用いて TA 蛍光分析を行った際に生成した 2-HTA の蛍光強度変化を示す。どの試料についても、紫外光照射時間の増加に伴い蛍光強度は増加した。図 9 に、図 7 と図 8 のプロットから得られた蛍光強度の平均増加速度を示す。ここで試料名の z の値は横軸の TEOS 濃度に相当する。

4 つのシリカを担持したチタニア試料(zS-T)について比較すると、5%の TEOS 溶液を用いて作製した 5S-T が最も高い活性を示した。また、4 つの銀とシリカを担持したチタニア試料(60Ag-zS-T)について比較すると、3%と 5%の TEOS 溶液を用いて作製した 60Ag-3S-T と 60Ag-5S-T がほぼ同じく高い活性を示した。これらの試料のシリカ担持量は、Si/Ti 原子比にして 1%から 2%程度の量に相当する。担持量 Si/Ti 比 3.0%程度の量でシリカの単原子層がチタニア微粒子表面を完全に覆う計算になる。活性向上の理由は、シリカがチタニアの吸着能を向上させ、反応物である水や TA が光触媒微粒子表面に多く吸着されたためと考えられる。10%の TEOS 溶液を用いた場合に活性が下がる原因としては、シリカ層がチタニア微粒子表面を覆うことによりチタニアの光触媒能を阻害したためと考えられる。特に表面の活性サイトを被覆した可能性もある。

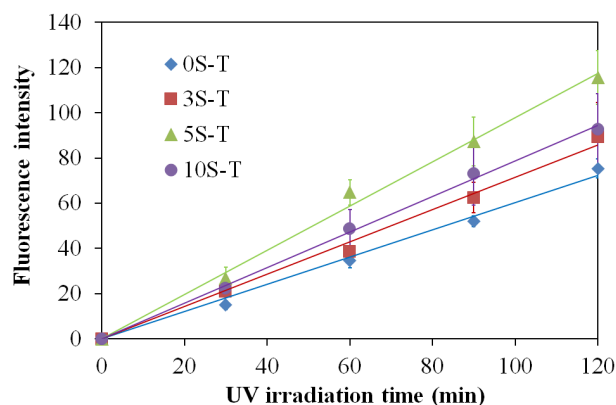


図 7 シリカを担持したチタニア(zS-T)を用いて TA 溶液中で紫外光照射を行った際に生成した 2-HTA の蛍光強度変化

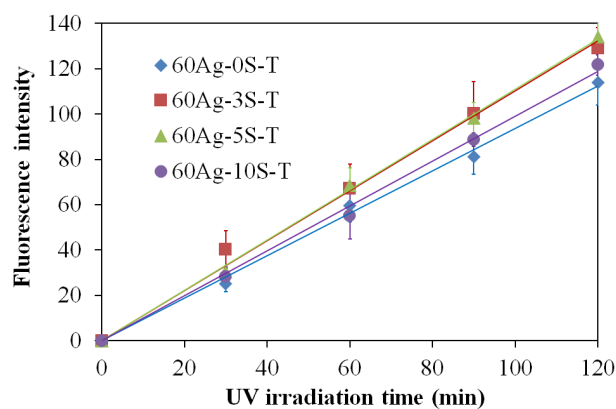


図 8 銀とシリカを担持したチタニア(60Ag-zS-T)を用いて TA 溶液中で紫外光照射を行った際に生成した 2-HTA の蛍光強度変化

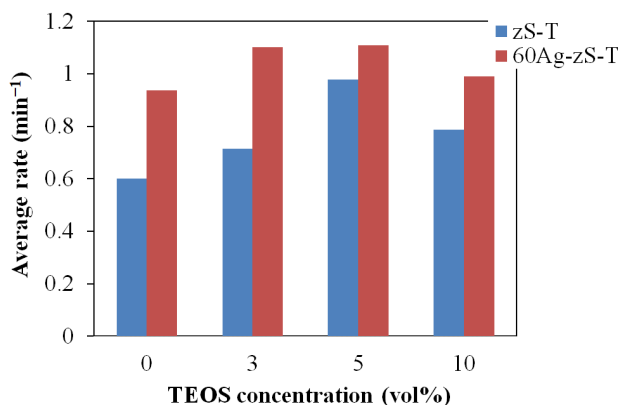


図 9 シリカを担持したチタニア (zS-T) および銀とシリカを担持したチタニア (60Ag-zS-T) の各試料を用いた TA 蛍光分析における蛍光強度の平均増加速度

また図 9 より、シリカを担持したチタニアより銀とシリカを担持したチタニアの $\cdot\text{OH}$ の生成活性が高いことがわかる。銀によるチタニアの励起電子のトラップ効果とシリカによる反応物の吸着効果の両方を同時に得ることができたといえる。

チタニア、銀を担持したチタニア、シリカを担持したチタニア、銀とシリカを担持したチタニアの各試料の中で最も活性が高かった試料の活性を比較した。すなわち、80T, 60Ag-T, 5S-T, 60Ag-5S-T の $\cdot\text{OH}$ 生成活性の比較を図 10 に示す。活性の順としては、60Ag-5S-T > 60Ag-T > 5S-T > 80T となった。銀とシリカを担持したチタニアは、正孔の寿命が長く、さらに吸着能も高いため、最も活性が高くなることを確認した。

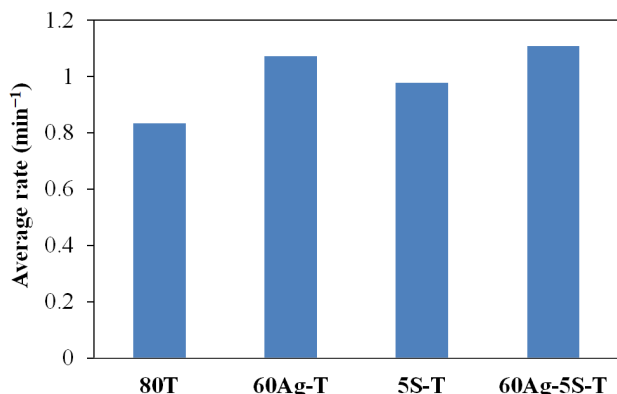


図 10 チタニア (80T)、銀を担持したチタニア (60Ag-T)、シリカを担持したチタニア (5S-T)、銀とシリカを担持したチタニア (60Ag-5S-T) の各試料の $\cdot\text{OH}$ 生成活性の比較

(3) スーパーオキシドラジカルアニオンの定量による光触媒活性評価

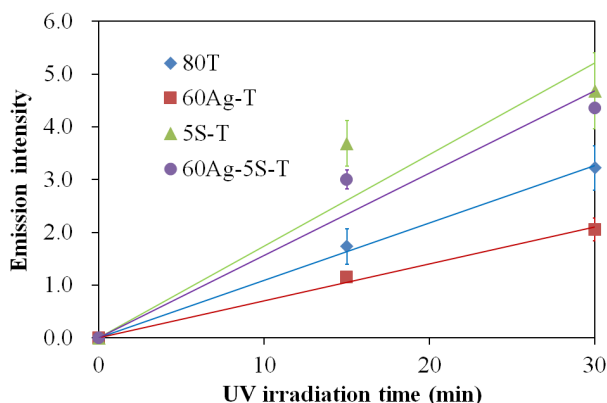


図 11 チタニア (80T)、銀を担持したチタニア (60Ag-T)、シリカを担持したチタニア (5S-T)、銀とシリカを担持したチタニア (60Ag-5S-T) の各試料を用いて紫外光照射を行った際のルミノールの発光強度変化

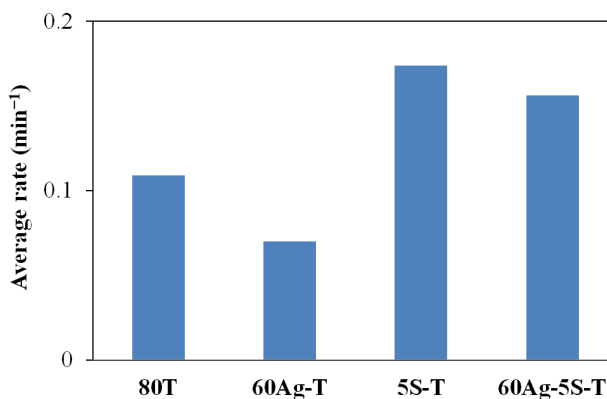


図 12 チタニア (80T)、銀を担持したチタニア (60Ag-T)、シリカを担持したチタニア (5S-T)、銀とシリカを担持したチタニア (60Ag-5S-T) の各試料の $\cdot\text{O}_2^-$ 生成活性の比較

図 10 で $\cdot\text{OH}$ 生成活性を比較した 4 つの試料について、ルミノール発光分析による $\cdot\text{O}_2^-$ 生成活性の比較を行った。図 11 に 15 分間および 30 分間紫外光照射した際のルミノールの発光強度を示す。すべての試料において発光強度が増加した。図 12 に、図 11 のプロットから得られた近似直線の傾き、すなわち発光強度の平均増加速度を示す。4 つの試料の $\cdot\text{O}_2^-$ 生成活性の順としては、5S-T > 60Ag-5S-T > 80T > 60Ag-T であった。この結果から、シリカの担持が活性向上に有効であることがわかる。シリカが水に対する吸着能を増加させ、正孔による酸化反応を促進することで、電荷再結合を抑制し、励起電子の寿命を延ばしたことが要

因として考えられる。一方、銀の担持は活性を低下させた。これは、反応試験の際に多量の試料を加えたために、チタニア粒子表面で銀が溶解、再析出することにより銀の凝集体が生成し、有効な活性サイトの面積が減少したためと考えられる¹⁷⁾。また、 $\cdot\text{O}_2^-$ 以外の活性種を生成した可能性もある。

(4) メチレンブルーの分解による光触媒活性評価

次に、上記 4 つの試料についてメチレンブルーの吸着特性と分解活性を調べた。この分解反応を擬一次反応として速度定数を得た。

図 13 に各試料を水溶液中暗所で 24 時間攪拌した後のメチレンブルーの吸着量を示す。4 つの試料の吸着量順としては、60Ag-5S-T ~ 5S-T > 60Ag-T > 80T であった。この結果から、シリカを担持した 60Ag-5S-T と 5S-T が多くメチレンブルーを吸着したことがわかり、シリカによる吸着能の向上を確認した⁶⁾。

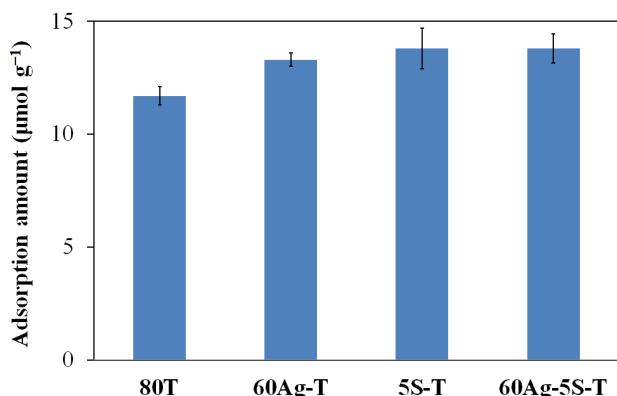


図 13 チタニア(80T)、銀を担持したチタニア(60Ag-T)、シリカを担持したチタニア(5S-T)、銀とシリカを担持したチタニア(60Ag-5S-T)の各試料についてのチレンブルーの吸着量

図 14 に各試料を用いて水溶液中で紫外光照射を行った際のメチレンブルーの濃度変化から求めた一次反応プロットを示す。 A_0 は初期吸光度、 $A(t)$ は t 分間光照射後の吸光度を示し、縦軸の値はこれらの比の対数をとったものである。近似直線の傾きが反応速度定数となる。これより求めたメチレンブルー分解反応の速度定数を図 15 に示す。4 つの試料の速度定数の順としては、60Ag-5S-T > 60Ag-T > 5S-T > 80T であった。この結果から、銀によるチタニア伝導帯電子のトラップ効果とシリカによる吸着効果により、メチレン

ブルー分解効率が向上したことがわかる。60Ag-5S-T は、電子正孔対の寿命が長く、さらに吸着能が高いため、最も速度定数が高かった。各試料のメチレンブルーの分解活性は、 $\cdot\text{OH}$ 生成活性に対応しており、これが有機分子の分解の活性種の一つであることが示唆される。

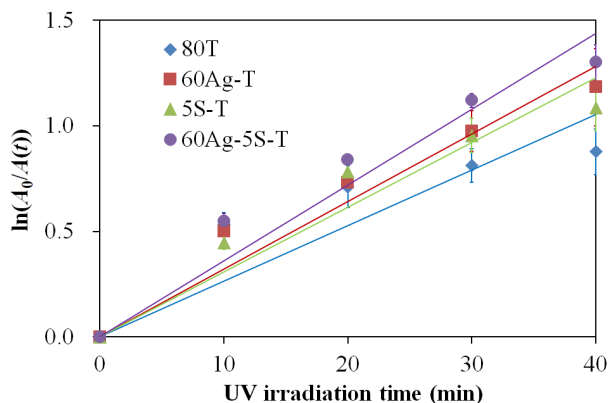


図 14 チタニア(80T)、銀を担持したチタニア(60Ag-T)、シリカを担持したチタニア(5S-T)、銀とシリカを担持したチタニア(60Ag-5S-T)の各試料を用いて水溶液中で行ったメチレンブルー分解についての一次反応プロット

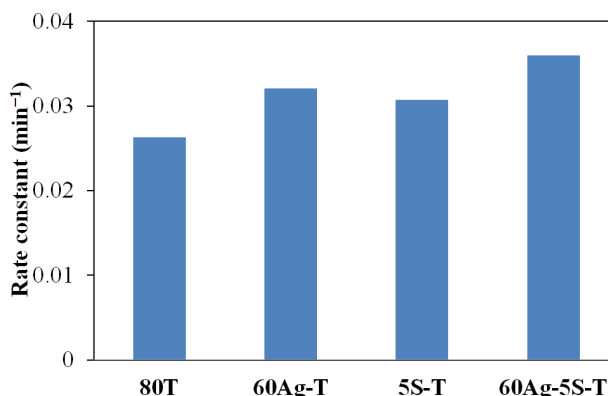


図 15 チタニア(80T)、銀を担持したチタニア(60Ag-T)、シリカを担持したチタニア(5S-T)、銀とシリカを担持したチタニア(60Ag-5S-T)の各試料のメチレンブルー分解活性の比較

4. まとめ

本研究では、光触媒であるチタニアにその光触媒活性を利用して銀とシリカを担持させ、その活性を評価した。ヒドロキシルラジカル生成活性は、銀の担持およびシリカの担持により向上し、両者の修飾によりさらに向上した。チタニア表面の銀がチタニア伝導帯の励起電子をトラップし還元反応を促進するため、チタニア中での電荷再結合を抑制し正孔の寿命を延ばし、ヒドロキシルラジ

カルの生成効率が高くなったと考えられる。また、シリカは水およびその他の反応物の吸着能を高めることにより反応効率を向上させた。スーパーオキシドラジカルアニオン生成活性は、シリカ修飾により向上したが、銀修飾により低下した。シリカが水に対する吸着能を増加させ、正孔による酸化反応を促進することで、電荷再結合を抑制し、励起電子の寿命を延ばしたためと考えられる。低下の原因としては銀粒子の凝集または他の活性種の生成が予想される。メチレンブルーの分解活性は、ヒドロキシルラジカル生成活性に対応することがわかった。チタニアへの銀およびシリカの担持により、酸化と還元の両者の活性を向上させることができるため、二酸化炭素還元などの反応への応用が期待される。

本研究は大阪市立大学人工光合成研究センターの共同研究助成を受けたものである。

【参考文献】

- 1) 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也, *光触媒のしくみ*, 日本実業出版社, 東京 **2000**, 126.
- 2) 橋本和仁, 藤嶋 昭, *図解光触媒のすべて*, 工業調査会, 東京 **2003**, 260.
- 3) 山下弘巳, 田中庸裕, 三宅孝典, 西山 覚, 古南 博, 八尋秀典, 窪田好浩, 玉置 純, *触媒・光触媒の科学入門*, 講談社, 東京, **2006**, 104.
- 4) M.S. Vohra, J.S. Lee, W.Y. Choi, *J. Appl. Electrochem.* **2005**, *35*, 757.
- 5) Y.Z. Li, S.J. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12309.
- 6) K. Gude, V.M. Gun'ko, J.P. Blitz, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2008**, *325*, 17.
- 7) M. Tahir, B. Tahir, N.A.S. Amin, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *356*, 1289.
- 8) L.C. Sim, K.H. Leong, P. Saravanan, S. Ibrahim, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *358*, 122.
- 9) J.-J. Wang, Y.-H. Jing, T. Ouyang, Q. Zhang, C.-T. Chang, *Catal. Commun.* **2015**, *59*, 69.
- 10) a) H. Nishikiori, M. Furukawa, T. Fujii, *Appl. Catal. B-Environ.* **2011**, *102*, 470. b) H. Nishikiori, K. Morita, Y. Shibuya, K. Tagashira, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 639. c) H. Nishikiori, S. Matsunaga, N. Furuichi, H. Takayama, K. Morita, K. Teshima, H. Yamashita, *Appl. Clay Sci.* **2017**, *146*, 43.
- 11) a) H. Nishikiori, M. Ito, R. A. Setiawan, A. Kikuchi, T. Yamakami, T. Fujii, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 725. b) H. Nishikiori, S. Hashiguchi, M. Ito, R. A. Setiawan, T. Fujii, *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, *147*, 246. c) H. Nishikiori, N. Furuichi, K. Teshima, H. Yamashita, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 659.
- 12) a) S. Nagaya, H. Nishikiori, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 993. b) H. Nishikiori, S. Nagaya, T. Takikawa, A. Kikuchi, T. Yamakami, H. Wagata, K. Teshima, T. Fujii, *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, *160*, 651. c) H. Nishikiori, S. Fujiwara, S. Miyagawa, N. Zettsu, K. Teshima, *Appl. Clay Sci.* **2017**, *217*, 241.
- 13) a) T. Hirakawa, Y. Nosaka, *Langmuir* **2002**, *18*, 3247. b) T. Hirakawa, K. Yawata, Y. Nosaka, *Appl. Catal. A-Gen.* **2007**, *325*, 105.
- 14) G. Merényi, J. Lind, T.E. Eriksen, *J. Biolumin. Chemilumin.* **1990**, *5*, 53.
- 15) N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1028.
- 16) N. Singhal, U. Kumar, *Mol. Catal.* **2017**, *439*, 91.
- 17) H. Yoshida, M. Sato, N. Fukuo, L. Zhang, T. Yoshida, Y. Yamamoto, T. Morikawa, T. Kajino, M. Sakano, T. Sekiti, S. Matsumoto, H. Hirata, *Catal. Today* **2018**, *303*, 296.

(原稿受付 2018. 3. 2)