

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月22日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360298

研究課題名（和文） 燃料電池電極用非白金系合金の表面設計と触媒特性向上

研究課題名（英文） Surface design of non-Platinum based alloys for fuel cell electrode and improvements of catalytic performance

研究代表者

和田山 智正（WADAYAMA TOSHIMASA）

東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号：20184004

研究成果の概要（和文）：

酸素還元反応に代表される燃料電池電極表面における不均一系触媒反応は、表面極近傍の幾何学的原子構造とその電子的特性により支配される。したがって、合金最表面構造（幾何学構造、電子状態）と触媒特性の相互関係を明確化することは新規合金触媒開発に不可欠である。本研究では非白金系新規電極触媒開発を念頭に、優れた触媒特性を発現する合金表面の原子・分子論的設計指針を明らかにすることを目指し、よく規定された Pt-Au および Pd-Ni 表面合金の酸素還元反応活性を検討した。

研究成果の概要（英文）：

Atomic design of alloy's outermost surfaces is a key to achieve high activity and stability of cathode electrode catalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. Therefore, precise control of atomic arrangements of electrode material surfaces is indispensable. In this study, we fabricate well-defined surface alloys by using molecular beam epitaxy (MBE) through Pt- and Ni-depositions, respectively, onto Au and Pd single-crystal substrates and evaluate electrochemical properties, particularly oxygen reduction reaction activities, of the model catalysts.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
2011年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2012年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：材料界面物性

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：固体高分子形燃料電池、合金触媒、酸素還元反応活性、表面設計、表面科学、電気化学、分子線エピタキシ

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の資源枯渇問題とも相まって、水素を原料とするエネルギー循環システムの構築へ向け、さらなる研究の進展が切望されている。このプロセスを成立させるためには数多くの技術的ブレークスルーが不可欠であり、材料科学に課せられた問題も山積している。たとえば、燃料電池用電極材料としてその高

い活性からPt触媒が多用されている。しかしPtは希少(高価)であり、しかもその鉱石が南アフリカに偏在するなど将来にわたる安定供給に不安がある。現状、コスト低減を目指したPt基合金電極材料開発と触媒調製(前処理)に基づく特性向上に関する研究が精力的に行われている。しかし、Ptの使用には上記の問題が不可避であり、たとえば燃料電池自動車普

及の鍵は脱Pt化を通じたコストの大幅低減にあると広く認識されている。これまでの材料学的合金触媒材料開発はバルク組成や熱処理による組織制御に主体が置かれてきた。しかし、燃料電池電極表面化学過程のような不均一系触媒反応は、表面極近傍（第1,2原子層程度）の幾何学的原子構造とその電子的特性により支配される。したがって、バルク合金構造（組成）、最表面構造（組成）および触媒特性の相互関係を明確化することは、新規合金触媒開発に向けたロードマップを材料学的提示するための前提となる。しかしながら現状はその大部分が未解明といえる。したがって、Pt、Pt基合金、そして非Pt系新規電極触媒材料開発フェーズにおける原子・分子論的指針を材料科学的に明らかにすることは喫緊の課題といえる。

2. 研究の目的

本研究においては、非Pt系新規電極触媒材料開発フェーズにおける原子・分子論的指針を材料科学的に明らかにし、その開発設計指針の提示を目指す。具体的には、よく規定されたPt-AuおよびPd-Ni表面合金を分子線エピタキシ(MBE)法を用いて作製し、モデル表面合金の発現する電極触媒特性、とくに酸素還元反応活性を詳細に検討することを目的とする。本研究の特色は実触媒材料開発・加工へ向け、UHV中でMBE構築したPt-XやPd-X表面合金上の最表面構造評価に加えて、実際の電極触媒特性を電解質中において評価し、両者の関係を原子・分子レベルでの解明することにある。

3. 研究の方法

本研究におけるAu、Pd基板単結晶表面の清浄化、合金化元素としてのNiやPtの蒸着、低速電子線回折(LEED)、反射高速電子線回折(RHEED)、高感度反射赤外分光(IRRAS)、走査トンネル顕微鏡(STM)による表面構造解析は全てベース圧力約 1×10^{-8} PaのMBE装置内において、その場(in situ)で行った。MBE装置は準備室、成膜室などにわかれており、堆積基板温度などの条件をかえることにより最表面構造を制御してモデル合金表面系を構築することが可能である。清浄化後の単結晶やその表面合金モデル触媒を大気曝すと、酸素による酸化反応や表面汚染のため最表面構造が変化し、電極触媒特性に最表面構造の影響が反映されなくなってしまう。そこで作製したPt基およびPd基モデル合金触媒を大気に曝すことなく電気化学系に搬送するために、独自開発したMBE-電気化学システム間の搬送機構(トランスファーベッセル)を用いた。その上で、モデル触媒を窒素(N₂)やアルゴン(Ar)などでパージしたグローブボックス中において開放し、試料

を電解液に浸漬するまでの全ての作業を不活性雰囲気中で行った。具体的には、グローブボックス側壁にICF規格のフランジ及びゲートバルブを設けて、トランスファーベッセルと結合可能とし、グローブボックス内へモデル触媒を搬送し、その中に設置した電気化学システムへ装着して酸素還元反応

(ORR)活性を評価した。グローブボックス内にはポテンショガルバノスタット、ファンクションジェネレータ、クーロンメータよりなる電気化学測定装置と回転電極装置、さらに自作の電気化学セルをあらかじめセットして用いた。電解液は過塩素酸(HClO₄)

(Merck : 純度 70%, Merck sprapur) 及び超純水(Millipore Milli Q Water)を用いて0.1Mに調整して用いた。参照電極には溜め込み式可逆水素電極を用いており、本研究における電気化学測定結果の表示は全てRHE基準である。

4. 研究成果

4- (1) Pt/Au単結晶合金系の表面構造

本研究の最終目的は、よく規定された非Pt合金の電極触媒特性を検討することにある。しかし、PtあるいはPt基合金の最表面構造制御に関しても、その最表面構造とORR活性との関係についてはまだ未解明の部分が多く残されている。したがって全くPtを使用しない合金系の探索を開始する前に、Pt基合金表面系についても検討することとした。本節では、電気化学的にも最も安定なAu単結晶基板上のPt単原子層が発現するORR活性に関する結果を纏める。Au自体はORRに寄与しないことが知られており、したがってこの系は、もっともPt使用量の低減に資するきわめて薄い、原子層厚のPtが示すORRを検討するための表面構造モデルと考えることもできる。

たとえばPt、Ir、Au等のfcc構造をもつ金属単結晶(100)面を超高真空中で清浄化すると本来のp(1×1)が5×20構造へ再構成する。この再構成表面は“(100)-hex”とも呼ばれ、本来の(100)面より第1原子層の充填密度が高い表面構造である。このhex最表面構造の生成をRHEED回折パターンに基づき確認後、Ptを堆積し回折パターンの変化を検討した。その結果、Au(100)清浄面のhex構造はPt堆積によって解消しp(1×1)構造に戻った。Au(100)上のPt膜厚を増加させた場合についてRHEEDストリーク変化に基づき、表面原子列間隔を算出して、Pt堆積量に対してプロットした。Au(111)基板の場合、1原子層

(ML)程度のPt堆積により、表面原子列間隔はPt(111)にほぼ一致した。これに対してAu(100)の場合、1ML堆積後の表面原子列間隔は $D_{\parallel<110>} = 0.282\text{nm}$ であって、Pt(100)の $D_{\parallel<110>} = 0.277\text{nm}$ よりもAu(100)のそれに

近い。さらに Pt 堆積量を増加すると 4ML において D_{111} の値は 0.278nm となり、ほぼ Pt(100)に一致した。1ML の Pt を堆積させても下地 Au(100)基板を被覆できない原因の一つに Au(100)-hex 再構成構造の影響が挙げられる。先述したように Au(100)-hex 表面再構成は、最表面の原子密度を多くし、熱力学的に安定な fcc 最稠密面である(111)に近い構造を取ろうとする現象である。この際、表面第 1 原子層の原子充填密度の増加は、第 2 原子層から最表面への原子の移動を伴う。実際に、同様の再構成が生じる Pt(100)-hex の場合に、第 2 原子層の原子密度が基本格子に対して 20%程度低いことが知られている。いずれにしても、Au(100)-hex は第 2 原子層には多くの原子空孔が存在するような準安定構造であるから、堆積した Pt 原子は Au(100)基板へと比較的容易に拡散すると推定され、Pt 堆積量を十分多く (4ML 以上) しないと格子定数が Pt に一致しない。このように Pt/Au 系における Pt の膜成長は下地 Au 基板の面方位に大きく依存する。

4-(2) Pt/Au 単結晶合金系の電気化学特性

UHV 中にて清浄化した Au(100)単結晶表面についてサイクリックボルタメトリー (CV)および対流ボルタメトリー (LSV)測定によって電気化学特性を評価した。本研究にて得られた CV 曲線は、これまでに報告されている Au(100)単結晶表面の HClO_4 溶液中における CV 曲線にほぼ一致し、アノード方向掃引+1.3V 以上で Au 表面の酸化反応に由来するピークが観察された。一方、カソード方向掃引に折り返すと、Au 表面酸化膜の還元由来するピークが+1.2V 付近に観察される。それより卑な電位域(0~1.0V)では、電気 2 重層形成に伴う電流が観察されるのみで、この電位域においては電極表面反応がほとんど起こらない。また酸素飽和 0.1M HClO_4 溶液中で LSV 測定を行うと ORR に伴う電流は観察されるものの、電流値は Pt(100)単結晶表面に比較して著しく小さく、また拡散限界電流値も示さない。面方位の異なる Au 単結晶低指数面、たとえば Au(111)の LSV 曲線を Au(100)と比較すると、Au(100)の方が ORR 電流域が広がっている。実際に、Au 低指数面 ORR 活性の面方位依存性は、Au(110) < Au(111) < Au(100)と報告されており、本研究においてもその活性序列は一致した。これらの結果をふまえ、Pt/Au 単結晶表面合金系の電気化学特性、特に ORR 活性を検討した。

Pt(100)清浄面の CV 曲線上には 0.2~0.5V 付近に H 吸脱着反応に伴う電流が現れた。一方 Pt_{1ML}/Au(100)単結晶合金の CV 曲線は Au(100)清浄面に比べて H 吸脱着電流域(水素波)が増大した。 Q_{Hupd} から電気化学的表面积(ECSA)を算出し、表面 Pt 原子比率を見積

ると Pt_{1ML}/Au(100)単結晶合金の ECSA はおよそ 0.043 cm²Pt であって、Pt(100)清浄面 (ECSA : 0.1105 cm²Pt)に比較しておよそ 40%であった。すなわち本研究の Pt 堆積条件においては、その多くは Au(100)基板中に拡散し、H 原子吸脱着に直接寄与しないと考えられる。Pt 堆積量を 2 倍とした

Pt_{2ML}/Au(100)表面の CV 曲線は、Pt 堆積量の増加にも関わらず、1ML 堆積の場合とほとんど同じ CV 形状を示した。Pt 堆積量を 4ML まで増やすと、CV 曲線は Pt(100)清浄面に近い形状を示し、ECSA は 0.1117 cm²Pt であり、Pt(100)清浄面にほぼ一致した。したがって、4ML 相当の Pt 堆積によりはじめて Au(100)基板が堆積 Pt 原子層でほぼ覆われると考えられる。さらに Pt 堆積量を増やした Pt_{6ML}/Au(100)の CV 曲線は 4ML 堆積の場合に近く、4ML 以上の Pt 堆積量では最表面構造がほとんど変化しないことが示唆される。こうした CV 曲線の Pt 堆積層厚との関係は、4-(1)において議論した Pt/Au(100)単結晶合金系の RHEED 回折パターンから評価した原子列間隔と Pt 堆積量との関係、すなわち 1ML 程度の Pt 堆積では下地 Au(100)基板の被覆に至らず、4ML 以上でほぼ Pt(100)に一致するという結果と矛盾しない。

次に Pt_{1-6ML}/Au(100)単結晶合金の LSV 測定を行った。試料の LSV 曲線は Pt(100)清浄面と比較して、ORR 電流域が著しく減少した。一方で、Pt_{4,6ML}/Au(100)の場合、Pt_{1,2ML}/Au(100)のそれに比べて、ORR 電流域が増大し、Pt(100)清浄面に近づく。この結果は Pt 堆積量が増加して Pt サイトが表面に多くなったことに関係すると考えられる。LSV 曲線から Pt/Au(100)単結晶合金系で最も高活性と推定される Pt_{6ML}/Au(100)単結晶合金の活性化支配電流密度 j_k を求めると 0.167 mA/cm²であり、Pt(100)清浄面の $j_k = 0.567$ mA/cm²の約 1/3 の ORR 活性にとどまっている。従って、Au(100)上に Pt を堆積させて作製した Pt/Au(100)単結晶合金の最表面構造は ORR 活性の向上に寄与しないと言える。

次にこの試料を+1.7V まで電位掃引し、その前後の表面構造変化に由来する電気化学特性変化を調べた。掃引電位 1.7V は、堆積層の Pt に加え基板 Au 原子の標準電極電位以上であり、Pt,Au 双方が酸化・還元する電位である。Pt_{1ML}/Au(100)単結晶合金について CV 測定時の電位掃引範囲を+1.7V まで拡大すると、アノード方向掃引時+1.0V 以上で Pt 表面酸化に由来する電流域増大が見られる。さらに、カソード方向への掃引では+0.7V に Pt の還元ピークが現れる。また、カソード方向掃引の+1.2V 付近に Au の還元反応に由来するピークが現れており、これは 1ML 堆積では下地 Au(100)基板が露出しているということこまでの推定と一致した。さらに、この時

の Au 還元電流ピークから Au 表面原子比率を求めると、Au(100)清浄面のおよそ 23% であって、 $\sim 1.0V$ の CV 測定から求めた ECSA(Pt 電気化学的表面积)の値から残りを Au とした場合(60%Au)、から減少している。また、 $0.05\sim 0.4V$ の Q_{HUPD} は、Pt/Au(111)単結晶合金系の場合と同様に、掃引上限電位の増加に伴って増加した。この電流域の増大は $+1.7V$ までの電位掃引によって基板中に拡散していた一部 Pt 原子が電気化学的表面偏析したことに対応すると考えられる。また、この時 CV 曲線には $+0.13V$ の Redox ピークが現れないことから、Pt/Au(100)単結晶合金系の場合には、 $+1.7V$ 電位掃引によっても Pt/Au(111)単結晶合金系で顕著に見られた(110)ステップが導入されにくいと言える。また、Pt 堆積量 1ML の場合に Au(100)と Au(111)の Q_{HUPD} 増加率を比較してみると、Pt/Au(100)の Q_{HUPD} 増加率(約 60%増)が Pt/Au(111)の場合(約 10%増)に比べて著しく大きい。従って、Pt 堆積条件が同一であるにもかかわらず、as-prepared の状態では下地 Au(100)基板中により多くの Pt 原子が拡散していたものと考えられる。

CV 曲線における水素波領域に着目すると、 $+0.3V$ に Pt(100)清浄面に特徴的な Redox ピークが明瞭に観察されている。これは、Pt/Au(100)単結晶合金系では単純に(100)の割合が $+1.7V$ 電位掃引によって広がっていることを示唆している。さらに、Pt(100)が Pt 低指数面中で最も低い ORR 活性を示すことを考慮すれば、ORR 活性に対して(111)よりも寄与の低い(100)ドメインが広がるので、Pt/Au(100)単結晶合金系では電位掃引によっても顕著な ORR 活性に向上が見られないと考えられる。

4 - (3) Ni/Pd(111)単結晶合金系の表面構造

清浄した Pd(111)表面に基板温度 300K で Ni と Pd を交互堆積し、Pd/Ni/Pd(111)原子サンドイッチ構造の構築を試みた。その表面を RHEED 観察すると、清浄 Pd(111)表面の RHEED 像のストリーク間隔から計算した表面原子列間隔 $d_{||}$ と 1 原子層相当の約 0.3nm の Ni を堆積した後の $d_{||}$ との比は、 $d_{||}(\text{Ni.alloy}) / d_{||}(\text{Pd}) = 0.93$ となり、RHEED パタン上にエピタキシャル成長した Ni に由来するサブストリークが観察された。この試料に 0.6nm 厚の Pd を堆積すると $d_{||}(\text{Pd.alloy}) / d_{||}(\text{Pd}) = 0.99$ に変化し、Pd 堆積後の表面は清浄 Pd(111)表面と比べてその原子列間隔がわずかに小さくなった。さらに Pd 堆積によりエピタキシャル Ni 層に由来するサブストリークが消滅し、最表面の原子列間隔は Pd のそれに近づくことがわかる。以上の結果より MBE 法によって Pd-Ni サンドイッチ人工超格子が作製出来ることを推定した。

また、Ni に比較して Pd が表面偏析しやすい傾向を利用して 1073K とした Pd(111)基板上に Ni を堆積した。その結果、RHEED 図形上には Ni エピタキシャル層に相当するサブストリークは現れず、また $d_{||}$ もほぼ清浄 Pd(111)の値となり、熱処理による表面合金化がおり、やはり最表面原子列間隔はほぼ Pd に一致することがわかった。

4 - (4) Ni/Pd(111)単結晶合金系の電気化学特性

清浄 Pd(111)およびその基板上に Ni および Pd を交互堆積して作製した Pd/Ni/Pd(111)サンドイッチ表面の CV 測定を行った。清浄 Pd(111)の CV 曲線にはアノード掃引時に $0.25V$ 付近に肩が現れた。この CV 曲線は報告されている清浄 Pd(111)の CV 曲線に一致しており、肩は水素吸蔵に関連したものと考えられる。この CV 曲線を Pd/Ni/Pd(111)サンドイッチ表面と比較すると、まず肩が消失するとともに、水素の放出のピークが低電位側へシフトし、堆積 Ni 原子の最表面 Pd 層に与える電気化学的影響が示唆される。これらの試料について LSV 測定を行った。その結果 Pd(111)の半波電位に比較し約 40mV 正電位側にシフトした。従って Ni との合金化により、Pd よりも ORR 活性が向上することがわかる。熱処理によって作製した Pd-Ni 表面合金についても同様の結果が得られた。しかし、よく規定された Pd 表面合金系についての検討はまだ不十分であり、今後単味 Pd では最も活性の高い Pd(100)基板上に作製した表面合金系についても検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

1. N. Todoroki, Y. Iijima, R. Takahashi, Y. Yamada, K. Matsumoto, T. Hayashi, T. Wadayama, "Electrochemical Stability of Topmost Surface of Pt-Enriched Ni/Pt(111) Prepared by Molecular Beam Epitaxy" *ECS Trans*, **50**, 1707-1713, (2013), <http://dx.doi.org/10.1149/05002.1707ecst>, 査読有
2. Y. Yamada, K. Miyamoto, T. Hayashi, Y. Iijima, N. Todoroki, T. Wadayama, "Oxygen reduction reaction activities for Pt-enriched Co/Pt(111), Co/Pt(100), Co/Pt(110) model catalyst surfaces prepared by molecular beam epitaxy", *Surf. Sci.*, **607**, 54-60, (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2012.08.016>, 査読有
3. Y. Iijima, Y. Takahashi, K. Matsumoto, T. Hayashi, N. Todoroki, T. Wadayama

- ama, "Outermost Surface Structures and Oxygen Reduction Reaction Activities of Pt/Au(111) surfaces prepared by molecular beam epitaxy", *J. Electroanal. Chem.*, **685**, 79-85 (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.09.007>, 査読有
4. T. Wadayama, H. Yoshida, K. Ogawa, N. Todoroki, Y. Yamada, K. Miyamoto, Y. Iijima, T. Sugawara, K. Arihara, S. Sugawara, K. Shinohara, "Outermost Surface Structures and Oxygen Reduction Reaction Activities of Co/Pt (111) Bimetallic Systems Fabricated using Molecular Beam Epitaxy", *J. Phys. Chem. C* **115**, 18589-18596 (2011). <http://dx.doi.org/10.1021/jp203845u>, 査読有
 5. T. Wadayama, N. Todoroki, Y. Yamada, T. Sugawara, K. Miyamoto, Y. Iijima, "Oxygen reduction reaction activities of Ni/Pt(111) model catalysts fabricated by molecular beam epitaxy", *Electrochem. Commun.*, **12**, 1112-1125 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2010.05.042>, 査読有
 6. T. Wadayama, H. Yoshida, K. Ogawa, N. Todoroki, Y. Yamada, "Carbon monoxide adsorption on Co deposited Pt(1 0 0)-hex: IRRAS and LEED investigations", *Appl. Sur. Sci.*, **256**, 4517-4521 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.039>, 査読有
 7. H. Yoshida, K. Ogawa, N. Todoroki, T. Wadayama, "Carbon Monoxide Adsorption on Cobalt-Deposited Platinum Single Crystal Surfaces Investigated by IR Reflection-Absorption and Low-Energy Electron Diffraction", *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **8**, 161-166 (2010). <http://dx.doi.org/10.1380/ejssnt.2010.161>, 査読有
- [学会発表] (計 38 件)
1. 和田山 智正, 「MBE 法により作製した Pt 基合金表面系の酸素還元反応活性」電気化学会第 80 回大会、仙台、2013/03/30 (招待講演)
 2. 轟直人、和田山 智正, 「MBE 構築 Ni/Pt(111)表面合金の ORR 活性と耐久性:Pt スキン層厚依存性」、第 80 回電気化学会、仙台、2013/3/29.
 3. 高橋 俊太郎、和田山 智正, 「HOPG 基板上にアークプラズマ堆積した Pt 基合金ナノ微粒子の電極触媒特性」、第 80 回電気化学会、仙台、2013/3/29.
 4. 近土 昂之、和田山 智正, 「MBE 堆積 Pt/Au(hkl)モデル表面合金の電気化学特性」、第 80 回電気化学会、仙台、2013/3/29.
 5. 高橋 佑、和田山 智正, 「単原子厚 Ni を MBE 堆積した Pd(111)表面合金の酸素還元反応活性」、第 80 回電気化学会、仙台、2013/3/29.
 6. 高橋 佑、和田山 智正, 「MBE 堆積 Pt/Au(111)の表面構造と酸素還元反応活性」第 53 回電池討論会、福岡、2012/11/16.
 7. 轟 直人、和田山 智正, 「MBE 構築 Pt-Ni 二元表面合金の最表面構造と電極触媒特性」第 53 回電池討論会、福岡、2012/11/16.
 8. 林 丈洋、和田山 智正, 「アークプラズマ蒸着法により HOPG 基板上に堆積した合金ナノ微粒子の電気化学特性」第 53 回電池討論会、福岡、2012/11/16.
 9. N. Todoroki, T. Wadayama, "Oxygen Reduction Reaction Activity and Stability for Platinum-enriched Ni/Pt(111) Bimetallic Surfaces Prepared by Molecular Beam Epitaxy" ICEAN, Brisbane, 2012/10/25(招待講演)
 10. Y. Iijima, T. Wadayama, "ORR Activity Enhancement of MBE-prepared Pt monolayer on Au(111) Single Crystal Substrate" PRIME2012, Honolulu, 2012/10/8
 11. N. Todoroki, T. Wadayama, "Electrochemical stability for Pt-enriched Ni/Pt(111) topmost surface prepared by molecular beam epitaxy" PRIME2012, Honolulu, 2012/10/9
 12. 林 丈洋、和田山 智正, 「Au ナノ微粒子のアークプラズマ堆積と Pt による表面修飾」2012 年日本金属学会秋期大会、松山、2012/9/18.
 13. Y. Iijima, T. Wadayama, "Electrochemical Properties for MBE-prepared Pt/Au(111) Single Crystal Surfaces", 63rd Annual Meeting of ISE, Prague, Czech, 2012/9/12.
 14. 林 丈洋、和田山 智正, 「アークプラズマ蒸着により作製した Pt 系ナノ微粒子の酸素還元反応活性」、2012 年日本金属学会春期大会、横浜、2012/3/30.
 15. T. Wadayama, "Oxygen reduction reaction activity for platinum-based bimetallic single crystal surfaces prepared by molecular beam epitaxy", 243rd ACS National Meeting, San Diego, USA, 2012/3/28. (招待講演)
 16. 轟 直人、和田山 智正, 「MBE 構築 Pt-Ni 二元表面系の酸素還元反応活性と耐久性」、第 79 回電気化学会、浜松、2012/3/29.

17. N. Todoroki, T. Wadayama, "Oxygen reduction reaction activity and stability for Ni/Pt(111) model catalyst surfaces prepared by MBE", International Symposium of Materials Integration In conjunction with the 2nd International Symposium on Advanced Synthesis and Processing Technology for Materials (ASPT2011), KINKEN-WAKATE 2011, Sendai, Japan, 2011/12/2.
 18. 林 丈洋、和田山 智正、「MBE 法により作製した Co/Pt 単結晶モデル合金触媒の酸素還元反応活性と耐久性」、2011 年日本金属学会秋期大会、宜野湾、2011/11/9.
 19. 飯島 祐基、和田山 智正、「MBE 蒸着 Pt/Au(111),(100)表面合金の分子吸着挙動と電気化学特性」、2011 年日本金属学会秋期大会、宜野湾、2011/11/9.
 20. 轟 直人、和田山 智正、「Ni/Pt(111)モデル触媒の酸素還元反応活性と耐久性」、2011 年日本金属学会秋期大会、宜野湾、2011/11/9.
 21. T. Wadayama, "Oxygen Reduction Reaction Activity and Stability for Well-defined Pt-based Alloy Model Catalysts Prepared by Molecular Beam Epitaxy", 2011 Low carbon earth summit, Dalian, China, 2011/10/20.(招待講演)
 22. 轟 直人、和田山 智正、「Ni/Pt(111)モデル触媒の酸素還元反応活性と耐久性」、第 52 回電池討論会、船堀、2011/10/17.
 23. 飯島 祐基、和田山 智正、「Au(111),(100)上に MBE 堆積した単原子層 Pt の酸素還元反応活性」、第 52 回電池討論会、船堀、2011/10/17
 24. Y. Iijima, T. Wadayama, "Oxygen Reduction Reaction activity and stability for Ni/Pt(111) model catalyst surfaces prepared by MBE", 62nd Annual Meeting of ISE, Niigata, Japan, 2011/9/12.
 25. 轟 直人、和田山 智正、「Pt 基モデル合金触媒の酸素還元反応活性と耐久性」、第 4 回触媒材料研究会、仙台、2011/9/2.
 26. T. Wadayama, "Oxygen reduction reaction activities for Co/Pt(111), Co/Pt(100), and Co/Pt(110) model catalyst surfaces", ECOSS-28, Wroclaw, Poland, 2011/8/31.
 27. 山田 義宜、和田山 智正、「Pt-Co 単結晶合金酸素還元反応活性の面方位依存性」、2011 年日本金属学会春期大会、東京、2011/3/27.
 28. 飯島 祐基、和田山 智正、「MBE 法による Pt-Au 表面合金の作製と分子挙動」、2011 年日本金属学会春期大会、東京、2011/3/26.
 29. T. Wadayama, "Oxygen reduction reaction activities of Pt-based alloy surfaces fabricated by molecular beam epitaxy", NIMS International Symposium on Photocatalysis & Environmental Remediation Materials 2011, Tsukuba, Japan, 2011/1/17. (招待講演)
 30. 飯島 祐基、和田山 智正、「Ni/Pt(111)モデル電極触媒の酸素還元反応活性」、第 51 回電池討論会、名古屋、2010/11/10.
 31. 山田 義宜、和田山 智正、「Co 蒸着 Pt 単結晶モデル表面合金における酸素還元反応活性の面方位依存性」、第 51 回電池討論会、名古屋、2010/11/10.
 32. 山田 義宜、和田山 智正、「Co 蒸着 Pt 単結晶の最表面構造と酸素還元反応活性」、2010 年日本金属学会秋期大会、札幌、2010/9/27.
 33. 飯島 祐基、和田山 智正、「Ni/Pt(111)モデル電極触媒の酸素還元反応活性」、2010 年日本金属学会秋期大会、札幌、2010/9/27.
 34. 和田山 智正、「Pt 基合金モデル触媒の MBE 構築と酸素還元反応活性」、第 9 回燃料電池基盤技術研究懇話会、富士宮、2010/9/6. (依頼講演)
 35. 和田山 智正、「表面合金系の MBE 構築と電極触媒特性」、平成 22 年度表面技術協会東北支部講演会、仙台、2010/7/16. (依頼講演)
 36. T. Wadayama, "Electrocatalytic properties of MBE fabricated Pt-Ni surface alloys", 61st Annual Meeting of ISE, Nice, France, 2010/9/29.
 37. T. Wadayama, "Electrochemical properties of Co/Pt(111) and Co/Pt(100) model catalyst surfaces", ECOSS-27, Groningen, Netherland, 2010/8/29.
 38. T. Wadayama, "Electrochemical properties of Cox/Pt(111) model catalyst surfaces", 1st ICME, Karlsruhe, Germany, 2010/7/5.
6. 研究組織
- (1)研究代表者
 和田山 智正 (WADAYAMA TOSHIMASA)
 東北大学・大学院環境科学研究科・教授
 研究者番号：20184004
- (2)研究分担者
 ()
 研究者番号：
- (3)連携研究者
 ()
 研究者番号：