

準大気圧 X 線光電子分光による磁鉄鉱表面における
水性ガスシフト反応の室温付近触媒反応の実証と機構解明
Verification and Mechanistic Elucidation of the Water-Gas Shift Reaction on
Magnetite Surfaces near Room Temperature using Near-Ambient Pressure X-ray
Photoelectron Spectroscopy

清水智子*, 青木天使, 黒沢星海, 松田遥, 辻川夕貴, 近藤寛
慶應義塾大学理工学部, 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

Tomoko K. SHIMIZU*, Akashi AOKI, Seikai KUROSAWA, Haruka MATSUDA,
Yuki TSUJIKAWA and Hiroshi KONDOH

Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa 223-8522, Japan

1 はじめに

次世代のエネルギー資源として注目される水素を生成する反応として、水性ガスシフト反応 (WGSR: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) が再評価されている。特に燃料電池車への応用を見据え、室温付近で高活性を示す触媒の開発の必要性が高まっている。その候補の一つが磁鉄鉱 (Fe_3O_4) である。工業的な高温 WGSR では Cr_2O_3 - Fe_2O_3 系触媒が用いられ、反応中の活性相は Fe_2O_3 が還元された Fe_3O_4 であることが知られている。本来、 Fe_3O_4 は資源的に豊富で安価な材料であるが、これまでの研究の多くは高温域での利用に主眼が置かれており、室温付近における触媒能力については未解明な部分が多い。近年他材料を用いた室温付近での反応を目指す研究も報告されているが[1,2], コストや資源制約の面で課題が残る。もし、 Fe_3O_4 ベースの材料によって室温付近での高活性を実現できれば、既存の貴金属触媒を代替する画期的なプロセスとなる。

我々は、室温付近における Fe_3O_4 の触媒機能に着目し、これまでに走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、水蒸気 (H_2O) と一酸化炭素 (CO) を共吸着させた $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ 表面の観察を行ってきた[3]。室温下において、 CO ガスは単独では吸着しない一方で、 H_2O は解離吸着および分子吸着に起因すると考えられる 2 種類の輝点が観測されている。注目すべき点は、 H_2O 曝露後の表面に CO を導入すると、 CO 由来の新たな吸着種は出現せず、既存の H_2O 由来の 2 種の輝点数が変化したことである。この挙動は表面反応の進行を示唆するものであるが、分子吸着水が反応に寄与しているかのような振る舞いは、理論的に予測されている会合機構[3]で説明が困難である。また、STM では吸着量の変化を追跡することは可能だが、化学種の厳密な特定には至っていない。

本研究では、 Fe_3O_4 の触媒作用を検証し、室温付近における反応機構を解明することを目的とした。準大気圧 X 線光電子分光 (NAP-XPS) を用いることで、反応条件下 (オペランド) における磁鉄鉱表面

の酸化・還元状態、および H_2O , OH , CO , COOH 等の表面吸着種の特定を試みた。

2 実験

試料には $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ 天然単結晶 (MaTeck GmbH 社製) を用いた。試料準備チャンバー導入後、約 3 時間のデガスをを行い、続いて表面清浄化処理を 3-4 サイクル繰り返した。サイクルは、10 分間のアルゴンイオンスパッタリング、酸素雰囲気下 (10^{-5} Pa) でのアニーリング (600 - 700°C , 10 分)、および酸素供給を停止し超高真空下で継続して 10 分間のアニーリングの 3 工程から成る。なお、最初のサイクルでは、スパッタリングおよび各アニーリングを 20 分間実施した。

NAP-XPS 測定は BL-13B に設置された AP-XPS 装置にて行った。 H_2O および CO はリークバルブを介してメインチャンバーへ導入した。単独曝露では 0.05 Torr まで、共曝露実験では H_2O と CO を 1:1 の比率で 0.1 Torr まで導入した。必要に応じて試料温度を最高 400°C まで段階的に上昇させた。X 線エネルギー $h\nu = 1000$ eV において Wide スキャン、 $h\nu = 670$ eV において $\text{O}1s$, $\text{C}1s$, $\text{Fe}3p$, および $h\nu = 800$ eV において $\text{Fe}2p$ 領域のスペクトルを取得した。

3 結果および考察

清浄化直後の表面の $\text{O}1s$ スペクトルでは Fe_3O_4 の酸素由来のピークに加え、 OH 種に相当する成分が観測された。これは装置の到達真空度の限界により、チャンバー内の残留水蒸気が吸着したためと考えられる。

H_2O 分圧の上昇に伴い OH 成分が増加し、ある閾値を境に吸着 H_2O 成分が、 5.0×10^{-2} Torr 以上ではガス相の水由来のピークも確認された。この状態で CO を追加導入したが、顕著なスペクトル変化は確認されなかった。これは、たとえ反応が進行していたとしても、雰囲気下で次々とガスが供給される定

常的な条件下では、表面吸着種の変化量としてスペクトル上に反映されにくい可能性を示している。

室温での変化追跡が困難であったため、次に昇温過程における挙動を検証した。昇温に伴い吸着 H_2O は脱離したが、OH 成分は 400°C まで残留した。また Fe2p, Fe3p のピーク形状変化から、表面の還元が進行する様子が捉えられた。しかし、2 回の共曝露昇温実験においてスペクトル変化の再現性が得られなかった。この要因として、まず吸着履歴（経時変化）の影響が考えられる。1 回目の実験では、清浄表面に対して即座に共曝露を開始したが、2 回目では、 H_2O に曝露して約 5 時間経過した後に CO を導入した。このことから、水の吸着状態は分圧だけでなく、曝露時間にも依存している可能性が示唆される。次に、温度制御の厳密性も課題である。スペクトル取得中の試料温度を熱電対で測定したが、実際の温度との差異は存在する。観測されたスペクトル変化が純粋な温度効果によるものか、あるいは測定中の経時変化に伴うものか、その切り分けを一義的に行なうことは困難であった。

4 まとめ

$\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ 単結晶モデル触媒を用いた AP-XPS 測定により、WGSR に関わるガス種の吸着状態を検証した。先行研究の STM 観察で得られたような吸着種の変化が顕著に捉えられなかった要因としては、STM が超高真空下における局所的な形態観察であるの対し、本手法は準大気圧下における表面全体の平均的な化学状態を捉えているという、観測条件の相違が挙げられる。

一方で、昇温過程において吸着状態および触媒表面の還元状態に変化が観測されたことは、今後の解析において重要な指針となる。今後は、曝露時間の厳密な管理など実験条件を精密に制御することで、温度効果と経時変化の切り分け、さらには温度帯ごとの反応機構の解明を目指す。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP25K01669 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] O.Yalcin *et al.*, *ACS Catal.* **13**, 12681 (2023).
- [2] S. Yao *et al.*, *Science* **357**, 389 (2017).
- [3] A. Kiuchi, *et al.*, *Surf. Sci.* **750**, 122582 (2024).
- [4] X. Liu *et al.*, *Mol. Catal.* **516**, 111998 (2021).

成果

1. A. Aoki, H. Matsuda, S. Kurosawa, Y. Tsujikawa, H. Kondoh, T. K. Shimizu; “Mechanism of the Water-Gas Shift Reaction on Magnetite Catalysts Studied by Near-Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy”, AVS71 International Symposium and Exhibition, Charlotte, USA, 2025/9/21-26.

2. Tomoko K. Shimizu “Gas Adsorption on Magnetite Surfaces toward Understanding the Water Gas Shift Reaction”, International Symposium on “Cutting-edge Surface Science and Catalysis”, Daejeon, Korea, 2025/10/22-23. (Invited)
3. 黒沢 星海, 青木 天使, 松田 遥, 清水 智子, “準大気圧 X 線光電子分光法による $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ 面の水の吸着構造の検証”, 表面・界面スペクトロスコピー2025, 葉山町, 2025/12/5-6.
4. 松田遥, 青木天使, 黒沢星海, 清水智子, “水性ガスシフト反応における磁鉄鉱触媒表面の化学状態解析”, 表面・界面スペクトロスコピー2025, 葉山町, 2025/12/5-6.

* tshimizu@appi.keio.ac.jp