

Pt ナノ触媒の形状が脂肪族アルコールセンシング特性へ及ぼす効果と 長鎖アルコールセンサの実現

Impacts of Pt Nanocatalyst Structures on Aliphatic Alcohol Sensing Properties
and Demonstration of Long-chain Alcohol Sensors

東大工 ○(M2) 濱中 悠輔, 田中 貴久, 内田 建

Dept. of Materials Eng., The University of Tokyo, ○(M2) Y. Hamanaka, T. Tanaka, K. Uchida

E-mail: hamanaka@ssn.t.u-tokyo.ac.jp

【背景および目的】 バイオエタノールなど炭素数が2から8程度の脂肪族アルコールは燃料として広く使われているが、長鎖のアルコールガスには毒性があり、炭素数が4から7のアルコールでは曝露限界が10~100 ppm程度と比較的低い[1][2]. そのため、長鎖アルコールの漏洩監視技術が安全上不可欠であるが、長鎖アルコールセンサの開発例はほとんど無い. 本研究ではアルコールの脱水素化を促進する触媒であるPtを用いて、(1)Ptナノシート (PtNS) 抵抗体と(2)Ptナノ粒子 (PtNP) を修飾したグラフェン電解効果トランジスタ (PtNP-GFET) をアルコールセンサに応用することを試みた. いずれの構造でも、大気中でPt表面はO原子で被覆されているが、アルコール雰囲気下ではアルコールから解離したH原子がPt上に吸着することで、PtNS抵抗体では電子の表面散乱の変化 (Fig. 1(a)), PtNP-GFETではPtの仕事関数変化によるPt/グラフェン間での電荷移動 (Fig. 1(b)) によって電気抵抗が変化し[3][4], センサ応答が生じる. Ptの形状が異なる二種類のセンサを用いて、アルキル鎖長の異なるエタノール ($C_2\text{-OH}$) と1-ヘプタノール ($C_7\text{-OH}$) への応答を比較することで、Ptナノ触媒形状の触媒能への影響と長鎖アルコールを検出するためのより優れたセンサ構造について検討したので報告する.

【実験方法】 PtNS抵抗体は、メタルマスクを用いて作製した. EB蒸着法でSi/SiO₂ 300 μm上に膜厚7 nmのPtチャネル(長さ: 3400 μm, 幅: 200 μm)を形成し、チャネル上に電極パッドとしてAu 60 nmを堆積した後、N₂雰囲気400 °C、60分のアニールを行なった. PtNP-GFETは、単層CVDグラフェンをチャネル長50 μm、幅200 μmのデバイス構造に加工し、電極パッド (Cr/Au: 3nm/80 nm) を堆積してFET構造とした. その後、EB蒸着法で0.5 nmのPt薄膜を堆積し、N₂雰囲気250 °C、30分のアニールで凝集させPtNPを修飾した. PtNSおよびグラフェン上のPtNPは、断面TEMで構造を確認した (Fig. 2).

センサ測定では、乾燥空気をセンサデバイスに曝露した後、100 ppmの標的ガス ($C_2\text{-OH}$, $C_7\text{-OH}$, H_2) を500 sccmで2分間曝露した時の抵抗変化率をセンサ応答として評価した. H_2 はアルコールの脱水素化に対するPtNSとPtNPの触媒能を評価する参照物質として用いた. また、センサ測定は外部ヒータによって150 °Cから225 °Cの範囲でデバイスを加熱して行われた.

【結果と考察】 100 ppmの標的ガスに対するセンサ応答の温度依存性をFig. 3に示す. PtNS抵抗体では、アルコールに対する応答は温度にかかわらず H_2 よりも小さい. 一方で、PtNP-GFETでは180 °C以上ではアルコールに対する応答が H_2 を上回っており、特に長鎖の $C_7\text{-OH}$ に対して大きな応答を示した. この結果から、PtNPはPtNSよりも長鎖アルコールの脱水素化を促進していることが示唆される. $C_7\text{-OH}$ に対する大きな応答の要因として、アルコールの脱水素過程で生じるアルデヒドやアルカン、アルケンなどの生成物の寄与が考えられる. PtNP上ではこれらの生成物のC-H結合が解離されることで、 H_2 や短鎖の $C_2\text{-OH}$ よりも長鎖の $C_7\text{-OH}$ から多量のH原子が生成され、 $C_7\text{-OH}$ への大きな応答が生じたと考えられる.

PtNPがPtNS抵抗体よりも脱水素化を促進する理由として、PtNPエッジの低配位のPt原子が影響していると考えられる. Ptナノクラスター構造を用いたDFT計算において、アルカンの脱水素化反応のエネルギー障壁が小さくなることが報告されており[5], 類似の機構が機能していると予測される.

【まとめ】 PtNP中の高い触媒能を持つ低配位Pt原子に起因すると考えられる脱水素化反応の促進によって、PtNP-GFETが長鎖のアルコールに対して優れたセンシング特性を示し、曝露限界として定められる100 ppmの長鎖アルコールを検知できることを実証した. 今後は、Pt単結晶表面やPtNP上でのアルコール脱水素化反応のエネルギーをNudged Elastic Band法を用いて計算し、触媒能の違いを定量化する予定である.

謝辞: 本研究の一部は、JST-CREST(JPMJCR19I2)および科研費(19H00756, 18H05423)の支援を受けたものである.

[1] X. Wang et al., *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 3295 (2020). [2] L. F. Hansen et al., *Toxicology*, **88**, 81 (1994). [3] T. Tanaka et al., *Sens. Actuators B*, **258**, 913 (2018). [4] K. Christmann et al., *Surf. Sci.*, **54**, 365 (1976). [5] X. Ding et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 21835 (2020).

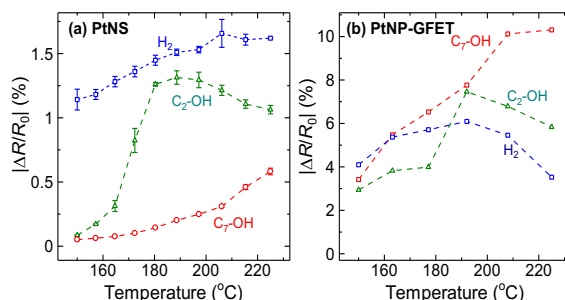
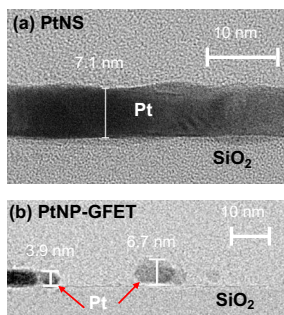
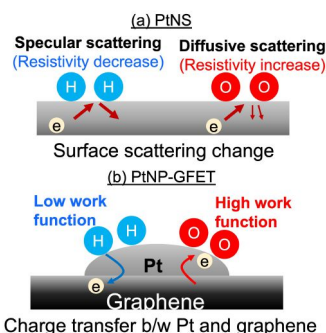


Fig. 1: Resistance change mechanisms of (a) PtNS and (b) PtNP-GFET.

Fig. 2: Cross-sectional image of (a) PtNS and (b) PtNP-GFET taken by TEM.

Fig. 3: Temperature dependence of the (a) PtNS and (b) PtNP-GFET sensor response to the target gases.