

重点産業利用課題報告書

課題番号 : 2007A01920
 実施課題名 : シリコン工業に用いる白金触媒の構造解析
 実施機関及び責任者 : 信越化学工業(株) 国谷譲治
 使用ビームライン : BL01B1
 共同実験者 : 信越化学工業(株) 牧 康之

実験結果：以下

1. 背景と目的

シリコン産業では特徴を持つシリコンを製造するために、一般的に Si-H 基と不飽和基の付加反応であるヒドロサイレーションと呼ぶ反応を用いている。この反応はシリコンがゴム弾性を発現するためにも用いている。ところでこの反応には触媒が不可欠である。一般に、触媒として用いる白金化合物は微量であるが、白金そのものが高価であることや合成した白金触媒の活性度が必ずしも一定ではないなどの課題がある。従って、活性が高くかつ安定な白金触媒を設計できれば、コスト改善ばかりでなく少ない白金資源を有効に利用できるのもその効果は大きい。

これらの背景から、ヒドロサイレーションに用いている白金の活性度と構造の関連が明らかにできれば、最適な白金触媒の設計を行うための基礎データとして活用できるであろう。本実験の目的は、ヒドロサイレーションに用いることを目的に合成した幾つかの白金触媒の構造を明らかにするため、XAFS 測定により白金の価数や隣接原子との関連などの基礎データを収集することである。

2. 試料及び測定及びデータ処理方法

価数が 0 の標準には白金フォイル及び白金ブラックを、価数が 2 の標準には PtCl₂ と Pt(II) のアセチルアセトン錯体を、価数が 4 の標準には PtO₂ と H₂PtCl₆・6H₂O をそれぞれ用いた。H₂PtCl₆・6H₂O は白金濃度が 2wt% となるように水に溶解した。他の白金化合物は微粉末を窒化ホウ素 (BN: Boron Nitride) に混合して薄板に成型した。これらの標準試料はいずれも Q-XAFS 法を用いた透過法で測定した。実試料の白金化合物はいずれも高級アルコールや有機ケイ素に溶解したもので、白金濃度が凡そ 0.3wt% 以上の系は透過法で、それ以下の濃度の系は蛍光法で測定した。

白金触媒試料の概略を Table 1 に示した。白金触媒は Pt-7 を溶液として Aldrich から購入した以外は、自社で合成した。今回調べた白金触媒は、基本的に、Pt-Cl 配位系 (Pt-1, Pt-2) と Pt-ビニル基配位系 (Pt-3, Pt-7) の 2 系統に分かれる (マトリクスは Pt の配位子も兼ねている)。Pt-4 は Pt-3 を Pt が 1wt% となるようにビニルシロキサン (VS), VS1 で希釈して、90°C で加熱処理したものである。加熱処理後、経時で黒色沈降物を生じることが分かっている。Pt-5 と Pt-6 は、Pt-2 と Pt-3 を直鎖状 VS (VS2) でそれぞれ希釈したものである。Table 1 に示した価数はそれぞれの触媒の化学反応性等から推定した Pt の価数である [1]。データ解析には、Athena 及び Artemis プログラム [2] を用いた。

Table 1 Pt 触媒試料の概略

試料名	Pt-1	Pt-2	Pt-3	Pt-4	Pt-5	Pt-6	Pt-7
Cl/Pt (モル比)	~4	~4	0	0	~4	0	0
Pt の推定価数	IV	IV	0	0	IV	0	0
Pt 濃度(wt%)	2	2	20	?	0.01-1	0.01-3	5
マトリクス	butanol	octanol	VS1	VS1	octanol/Vs2	VS1/Vs2	VS3

注) Pt-4: Pt-3 を Pt が 1wt% となるように VS1 で希釈して、90°C で加熱処理。

Pt-5: Pt-2 を VS2 で希釈。

Pt-6: Pt-3 を VS2 で希釈。

Pt-7: Pt(0)-2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinyl-2,4,6,8-tetracyclotetrasiloxane complex

VS1: 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane; H₂C=CH(CH₃)₂Si-O-Si(CH₃)₂CH=CH₂

VS2: H₂C=CH(CH₃)₂SiO-((CH₃)₂SiO)_n-((CH₂=CH(CH₃)SiO)_m-Si(CH₃)₂CH=CH₂ (直鎖 VS)

VS3: 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinyl-2,4,6,8-tetracyclotetrasiloxane (環状 VS)

(Pt-7/Vs3 溶液は Aldrich から購入)

マトリクスは配位子を兼ねる。

3. 測定結果

3.1. XANES スペクトル

Fig.1 左に、標準試料と白金触媒の XANES スペクトルを示した。標準試料についてみると、white line や edge-jump のエネルギー位置の Pt の価数（酸化数）依存性は小さく、これらを Pt の酸化数の判断基準とすることは難しい。白金触媒についてみると、white line のピーク位置が Pt(IV) と推定している Pt-1, Pt-2 よりも、Pt(0) と推定している Pt-3, Pt-7 の方が、1 eV 程度高エネルギー側に現れている。これは、Pt の価数による化学シフトから単純に予想されるものとは逆の傾向である。

一方、white line の強度には価数依存性があるように見える。実際、Pt-L_{III} 吸収端の white line は Pt 2p→5d 遷移に帰属され、その強度は Pt の価電子軌道に当たる 5d 軌道の非占有数に依存するといわれており、このことから、white line 強度は、Pt の価数（より正確には Pt 原子上の正味の電荷量）の推定によく使われている[3-7]。

Fig.1 右に標準試料の white line のピーク強度を価数に対してプロットした。ただし、ピーク強度は XANES スペクトルから arctangent 関数を差し引きした後、Lorentz 関数によるフィッティングで求めている。これより、大まかには価数が大きくなるにつれて white line 強度が大きくなる傾向があることが分かる。一方、白金触媒 Pt-1, Pt-2, Pt-3, Pt-6 の white line 強度は 0.75-0.9 であり、このことから判断すると、Pt-1, Pt-2, Pt-3, Pt-6 の価数はすべて +2±1 程度となる。しかし、これも試料の化学反応等から推定される価数と大きく異なっている。

以上のように、化学反応等から推定される価数と XANES から推定される価数には、一見矛盾しているように見える。白金の 5d 軌道は、同じ価数でも、配位子の種類や配位構造により異なる軌道分裂が起こるはずであり、white line のピーク位置や遷移強度もそれにより異なると思われる。また、白金と配位子との間の電荷移動も、配位子の種類や構造により異なるので、白金上の正味の電荷と、試料組成から形式的に計算される価数（酸化数）には違いがある可能性もある。白金の価数判断に XANES が本当に使えるかどうか検討するためには、今後、白金の価数の異なる白金ジエン錯体や他の白金錯体系等の XAFS を測定し実験データを蓄積することがまず必要である。また、分子軌道計算等による理論的アプローチも必要であろう。

3.2. EXAFS スペクトルの解析

3.2.1. 標準試料と白金触媒の比較

Fig.2 に標準の白金化合物と白金触媒の EXAFS スペクトルから求めた動径分布関数を示した。図から、Pt-1 と Pt-2 の動径分布関数のピークは PtCl₂ 及び H₂PtCl₆ と同じ 2 Å の距離に、Pt-3 と Pt-7 は Pt-1 や Pt-2 より 0.2 Å 程短い 1.8 Å の距離にある。そこで、この 4 種の白金化合物を二つのグループに分けて解析し

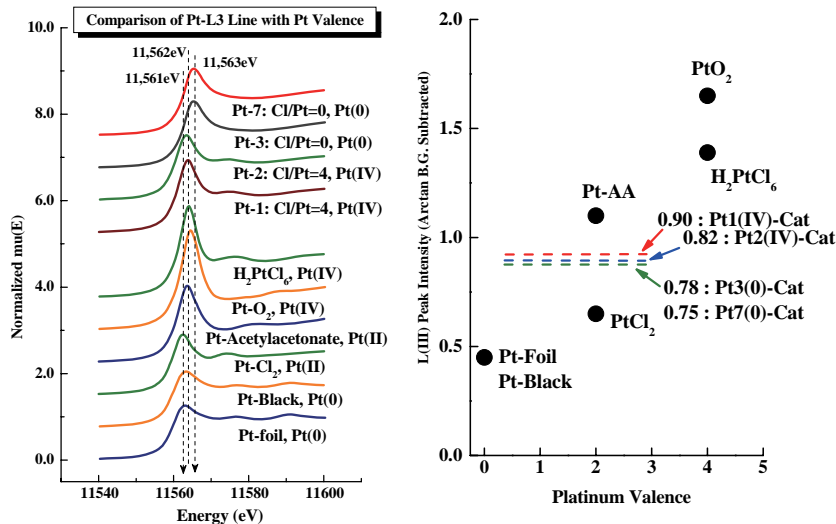


Fig.1. 左：標準試料（下側の 6 つ）と Pt 触媒（上側の 4 つ）の Pt-L_{III} 吸収端 XANES スペクトル。いずれも規格化処理を施した。右：バックグラウンドを Arctangent 関数として差し引いた吸収端スペクトルから求めた Pt-L_{III} の強度。

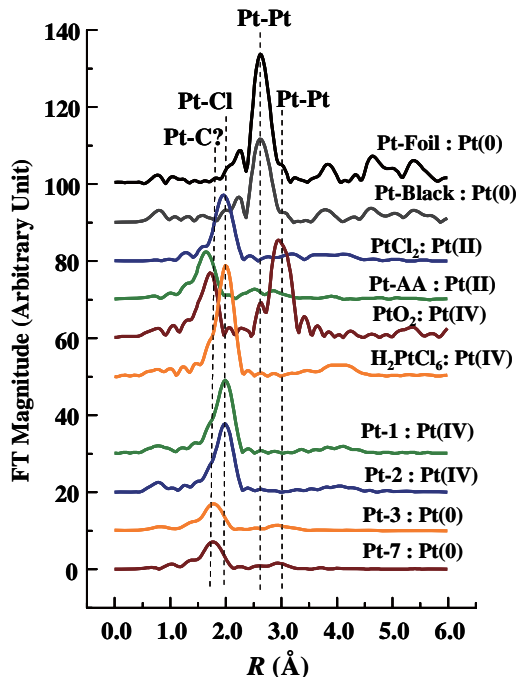


Fig.2 標準の白金化合物（上の 6 試料）と Pt-1, Pt-2, Pt-3 と Pt-7 の動径分布。Pt-1, Pt-2, Pt-3 及び Pt-7 の括弧内のローマ数字は白金の推定価数。

た（合成設計上も、Table 1 に示したように二つに分類できる）。

まず、白金に対して塩素がほぼ 4 モル倍存在する Pt-1 と Pt-2 の動径分布を図に示した PtCl₂ と H₂PtCl₆ の実測データと比較した。Pt-1 と Pt-2 のピークと実測の PtCl₂ と H₂PtCl₆ はいずれもがほぼ同じ位置にあるが、ピークの大きさは Pt-1 と Pt-2 のいずれとも PtCl₂ とよく一致している。

そこで、Pt-1 と Pt-2 のピークが PtCl₂ と H₂PtCl₆ のいずれの構造に近いかを PtCl₂ と PtCl₄ の結晶構造から検討したところ、PtCl₄ の構造の方が良く一致した。しかし、PtCl₂ の実測スペクトルを PtCl₂ の結晶構造からシミュレートしてフィッティングを試みたが良い結果は得られず、Pt-1 と Pt-2 のピークが PtCl₂ の Pt-Pt 又は PtCl₄ の Pt-Cl のいずれによるかはシミュレーションでは判断できなかった。

次いで、白金（0 価と推定）にビニル基を持つシリコン化合物であるビニルシロキサン（VS）を配位させた Pt-3 と Pt-7 の動径分布のピークは Pt(II)-アセチルアセトン錯体や PtO₂ の動径分布ピークの First Shell に近い。これらのピークから、Pt-3 と Pt-7 のピークは Pt-C に由来するのではと推測したが、適当な標準物質を準備しなかったため、現時点で Pt-C の解析は行っていない。

これらの EXAFS 解析から、Pt-1 と Pt-2 は動径分布がほぼ同じで、マトリクスであるアルコール種による差はないことがわかった。また、Pt-3 と Pt-7 も同様の結果となっており、表に示したように白金に配位したビニルシロキサンが直鎖と環状のいずれであっても Pt 周りの局所構造は基本的にかなり似た構造を取ることがわかった。

3.2.2. 白金-ビニルシロキサン化合物の加熱処理時に生じる黒色生成物の同定

ビニルシロキサンに分散した白金化合物は加熱処理を施すと黒色を呈する場合がある。この黒色化の原因が触媒の白金に Pt-Pt 結合を持つクラスター様の結合が成長したためではないかと考え、0 価の白金触媒と考えている Pt-3 を直鎖 VS (VS1) に 1.0wt% の白金濃度に希釈して 90°C で加熱した。この系の動径分布関数を Fig.3 に示した。

Fig.3 から、加熱処理時間が 0.5 時間を超えると 2.5 Å の Pt-Pt 結合の振動が現れて、経時で次第に増加していることがわかる。黒色の沈殿が多量に生じた 4 時間の加熱処理を施した触媒では Pt-Pt の 2.6 Å のピークが顕著で 1.6 Å のピークが小さくなっている。この結果から、加熱処理によって Pt-3 は Pt-Black と類似の Pt-Pt 結合が生じていると考えて良いことがわかった。そこで、この Pt-3 を長時間室温に静置して生じた茶色の沈殿物も比較測定したものの (Fig. 3 の茶色のスペクトル)、動径分布は加熱を施さない 0hr と差がなく Pt-Pt 結合は殆ど生じていないと判断した。

以上の結果から、Pt-3 を加熱して生ずる黒色化は Pt-Pt 結合が生じたことによると結論できるが、明らかに黒色を呈した系でも全白金に対する Pt-Pt 結合の割合は小さい。従って、白金が形成する微少なパーティクルはごく僅かでも強く光を吸収して強い黒色を呈するのであろう。

また、黒色の沈殿を生じた 4 時間加熱試料は測定後に試料を開封したところ、特異的にアルデヒドや酢酸臭を呈したので、シロキサンの開裂やビニル基を含む有機基の酸化還元反応が生じたのであろうと考えた。

3.2.3. ビニルシロキサンによる希釈効果

白金触媒をシリコンマトリクスに希釈した際に、構造が変化してしまうと白金触媒の活性度や安定性も変化してしまう可能性がある。そこで、Pt-2 と Pt-3 を、ビニル基を持つ直鎖状のシリコン (VS2) で段階的に希釈した二つの系（それぞれ Pt-5, Pt-6 とする）の EXAFS スペクトルを測定した。結果を Fig. 4 に示す。いずれの系列も白金濃度が 0.3wt% 以下の場合には蛍光法により測定した。特に、Pt-6 の系列は散乱原子が（おそらく）ビニル基由来の炭素であり後方散乱因子が小さいので EXAFS 振動がかなり弱くなる上に、吸収端直後から 300eV 付近に、EXAFS 振動とは別由来の山状のなだらかなピークが重畳してしまい、EXAFS 振動抽出がかなり困難な状況であった。そのため、解析で使用できる k の範囲が狭くなり、求めた動径分布関数の分解能が低くなっている。

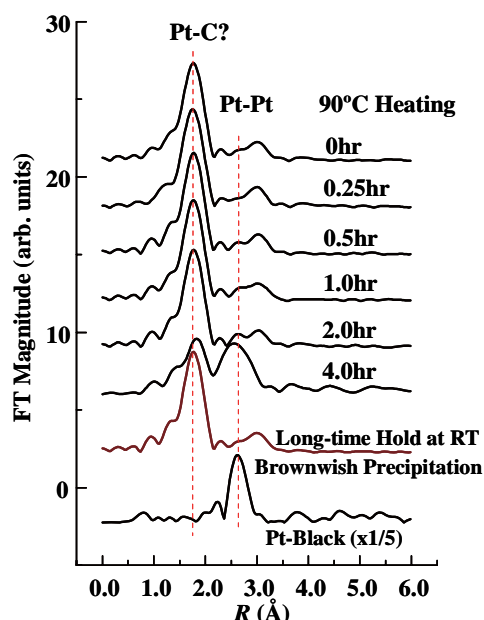


Fig.3 90°Cで加熱処理した Pt-5 系の動径分布関数。

Pt-5 の動径分布関数 (Fig. 4 (左)) の 1.8 Å 付近に現れるピーク (Pt-Cl 結合に由来) の位置と強度には、ビニル基を持つシリコン (VS2) で希釈したことによる大きな変化はみられない。この結果は、Pt-5 の系では、白金がビニル基よりも塩素原子と配位し易いため、Cl からビニル基への配位子交換反応は起こりにくいことを意味している。ただし、白金濃度が 0.01-0.03wt% のとき、僅かに短い距離に移動しているため、ビニル基への配位結合が若干生じている可能性もある。Fig.2 に示した

ように Pt-C? の 1.6 Å のピークは Pt-Cl の 1.8 Å のピークと近接しているため、この可能性についてさらに検討するには、それぞれのピークを分離できるような分解能の高い解析にも耐える雑音の低いスペクトルが必要であろう。

Pt-6 の場合、0.1wt% 以下の白金濃度でピーク位置が大きく短距離側に移動している。ただし、先にも触れたように、蛍光法で測定した 0.1wt% 以下の系のスペクトルでは EXAFS 振動抽出がかなり困難な状況であり、得られた動径分布関数も疑わしいと思われるため、白金原子周りの局所構造変化に由来する本質的な変化ではないと考えている。0.3-3wt% の範囲では Pt-C 結合に起因すると思われるピーク位置と強度には殆ど変化がない。しかし Pt-6 の系列では元々の白金化合物の構造が Pt とビニル基の配位化合物 (VS1) であるので、仮にこのビニル基が希釈に用いたやはりビニル基を持つシリコン (VS2) のビニル基に置き換わったとしても、構造上の大きな変化はない可能性が高いので、この結果から VS1 から VS2 への配位子の置換反応が起こるか否かの判断はできない。

4. まとめと考察

シリコン用に調製した白金触媒の測定結果を整理した。

- (1) Pt-L_{III} の XANES スペクトルの white line 強度は、Pt-1, Pt-2, Pt-3, Pt-7 の場合で殆ど変化がなく、白金の価数はいずれも +2 ± 1 と見積もられた。この結果は化学反応性等から予想される価数と大きく異なり、疑問が残る。白金の価数判断に XANES が本当に使えるかどうかを検証するには、他の Pt 錯体化合物の測定などを行う必要がある。
- (2) Pt-L_{III} の EXAFS スペクトルから、Pt-Cl 系と Pt-ビニル基系の錯体の区別ができそうである。また、当初予想した白金触媒の近接した Pt-Pt 結合は確認できないことから、白金触媒は単独で存在している可能性が高い。
- (3) ビニル基が配位した Pt-3 系を加熱して生ずる黒色化は、Pt-Pt 結合が生成したことによることが EXAFS から確認できた。ごく僅かの Pt-Pt 結合でも裸眼で見る黒色化の程度は顕著である。
- (4) Pt-Cl や Pt-ビニル基の錯体のそれぞれを、ビニル基を持つ直鎖状シロキサンに希釈したが XAFS スペクトルに大きな変化はなかった。Pt-Cl や Pt-ビニル基の配位性を評価するには、解析の分解能を高くするなどの工夫が要ると思われる。

以上、シリコンの合成に用いる白金錯体の構造解析手法の基礎データとすべく、XAFS による測定と解析を行った。今回用いた Pt-L_{III} の吸収スペクトルからは白金の価数などの構造に関連する情報は殆ど得られなかったが、この原因の一つにはスペクトルシミュレーションに用いる白金を含む金属錯体の構造データを準備できなかったことも一因と考えている。

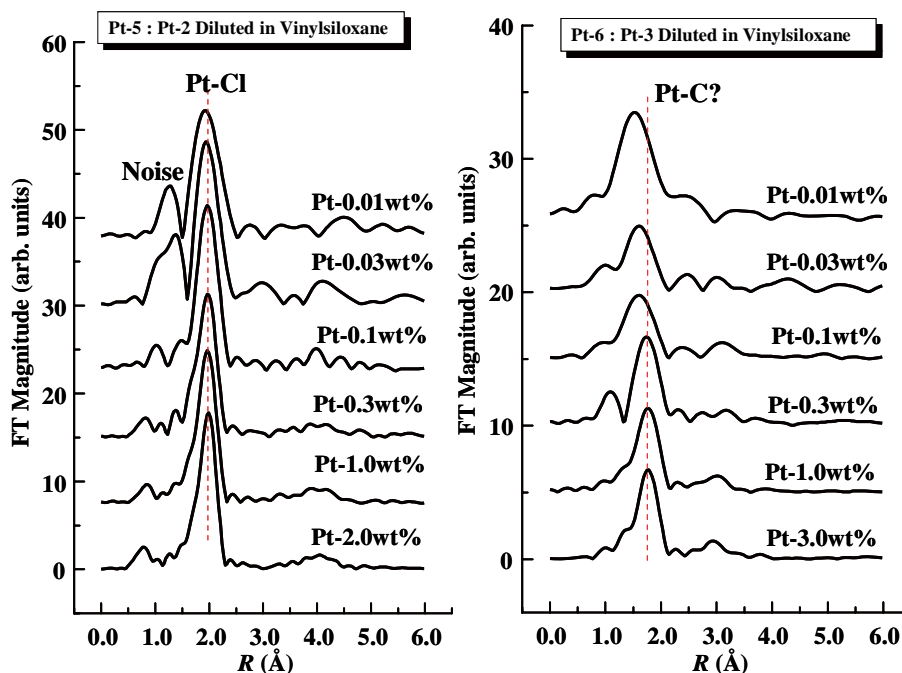


Fig.4 直鎖状 VS (VS2) に希釈した白金触媒の動径分布関数。
左: Pt-2 (Pt-Cl 配位) 系; 右: Pt-3 (Pt-ビニル基配位) 系。

シリコン産業での白金触媒の主たる役割が Si-H 基と不飽和基の付加反応に用いる触媒作用で、この反応では白金が Si-H 基や不飽和基に配位した遷移状態である可能性が高く、従って、白金が炭素やケイ素と結合した状態で分別できることが望ましい。この目的に、今回用いた Pt-L_{III} やこれ以外の適当な遷移が適しているか、また XAFS 以外の他の方法が妥当であるかなど、種々の基礎的なデータを今後も継続して収集する必要があるだろう。

シリコン産業で用いる白金は、自動車用の触媒などと異なって市場からの回収は殆ど期待できない。希少元素である白金をより効果的に用いるためにも、放射光を用いたより有効な測定手段を継続して検討する。

5. 謝辞

この測定や解析を行うに当たり、(財)高輝度光科学研究センター産業利用推進室の本間様と陰地様のサポートを頂きました。深く感謝いたします。

参考文献等

- [1] Pt-1 と Pt-2 は、PAR (ピロジルアゾレゾルシノール) とトルエン-エタノール溶媒系で錯形成反応を行うと、ともに Pt(IV)である H_2PtCl_6 や K_2PtCl_6 の場合と同様に、鮮やかな緑色の溶解性の錯体を形成する。一方、Pt-3 は、同じ溶液系で PAR と反応させると、赤紫色の錯体を形成し、Pt-1 と Pt-2 とは異なる反応性を示す。また、Pt-1 と Pt-2 の場合、PAR に対して白金を増やすとその UV スペクトルは等吸収点を持つ変化をすることから、この系では PAR と白金が錯形成反応の平衡系になっていると判断できるのに対し、Pt-3 の系では、UV スペクトルは等吸収点を持たず、白金濃度が高いと生成物が沈殿することから、この生成系は不可逆の系になっている、という違いもある。さらに Pt-3 や Pt-7 の様なビニル錯体の Pt は、通常 0 価をとるとされている。以上の理由から Pt-1 と Pt-2、及び Pt-2 を希釈した Pt-5 を 4 価、Pt-3、Pt-7、及び Pt-3 を希釈した Pt-4 と Pt-6 を 0 価と推定した。
- [2] B. Ravel, et al., J. Synchrotron Rad. **12** (2005) 537.
- [3] A. N. Mansour, et al., J. Phys. Chem. **88** (1984) 2330.
- [4] H. Tanio, et al., Solid State Commun. **53** (1985) 953.
- [5] D. Dou, et al., Appl. Catal. **B30** (2001) 11.
- [6] B. J. Hwang, et al., J. Phys. Chem. **B110** (2006) 6475.
- [7] Y. Nagai et al., AIP Conference Proceedings **882** (2007) 594.
- [8] L. N. Lewis et al., Organometallics, **14** (1995) 2202.
- [9] L. N. Lewis et al., Platinum Metals Rev., **41**, (2) (1997) 66.