

XAFS によるシリコーン産業用白金触媒の構造解析の検討 Structure analysis of platinum catalyst for silicones by XAFS method

国谷 譲治, 牧 康之

Joji Kuniya, Yasuyuki Maki

信越化学工業(株)群馬事業所

Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. Gunma Complex

塩素若しくはビニルシロキサンが配位した2種類のハイドロサイレーション用モデル白金触媒と10種の参照用白金化合物の XAFS スペクトルを Pt-L₃, Pt-L₂ 及び Pt-L₁ の3つの吸収端領域で測定した。その結果, 2種類のモデル触媒の白金の形式価数をこれらの XAFS スペクトルからは推測できないことが判ったが, モデル白金触媒の配位子が塩素かビニル基であるかは XANES と EXAFS スペクトルから判別できることが判った。いずれも常温で液体であるこれら2種類のモデル白金触媒を 20K の低温で測定したところ, 特にビニルシロキサンが配位した触媒では EXAFS から得た動径分布の第2近接原子のピークが室温のそれよりも, より明瞭に見る事が出来た。

キーワード: X線吸収微細構造, 白金化合物, 触媒, ハイドロサイレーション, 低温測定

本文

【背景と研究目的】

昨年度の課題番号 2007A1920 で, 塩素やビニルシロキサンがそれぞれ配位したシリコーン産業用白金触媒の XAFS 測定を用いた構造解析を試みた。その結果, Pt-L₃ の EXAFS から得た Pt-Cl 配位系の錯体と Pt-ビニル配位系の錯体の動径分布には明らかに違いがあり, 両者は区別が可能であることが判ったが, (1)Pt-L₃ の XAFS スペクトルからモデル触媒の白金の価数を推定できなかった, (2)ビニルシロキサンを用いた白金触媒では白金の近接原子を推定できなかった, などの検討事項が残った。本課題ではこれらの事項を解析するための基礎データを収集すべく, 塩素若しくはビニルシロキサンが配位した2種類のハイドロサイレーション用モデル触媒と, 有機基が配位した白金化合物を含む10種類の参照用化合物を用意して, これらの Pt-L 吸収端 XAFS スペクトルを測定した。尚, 今回は前回に行った Pt-L₃ に加えて Pt-L₂ と Pt-L₁ 吸収端も測定した。また, シリコーン用の白金触媒は常温で液体であるので分子構造の熱的揺らぎが大きいため, EXAFS 振動の高波数側の減衰が大きくなる。そこで, 熱的揺らぎが小さい固体・低温状態で測定をすればより明確な EXAFS スペクトルを得られるのではと期待して, シリコーン用白金触媒をクライオスタットで 20K に冷却して測定し, 常温での結果と比較することにより液体試料の冷却の効果も検討した。

【実験】

2種類のシリコン用白金触媒のモデル化合物（前回の課題番号 2007A1920 と同じ試料）と、形式価数が 0, II 及び IV 価の複数の市販の白金化合物を用いた。表には、これらモデルと参照用の白金化合物の概要を記した。参照用の 10 種類の化合物はいずれも常温で固体で、Pt ホイルと 4 価のトリメチル（メチルシクロペンタジエニル）白金（IV）（Ref-9 と記した）を除き、窒化ホウ素で希釈してプレスして測定に供した。Pt ホイルはそのまま、Ref-9 は融点が 35°C なので体温で暖めて液体セル（0.2mm のテフロン板をスペーサにしたポリエチレン又はポリプロピレンが窓材の自家製）に移して固化させた後に、それぞれ測定に供した。

2種類のモデル化合物はいずれも常温で液体であるので、これらの常温での測定には Ref-9 と同様な液体セルを用いる一方、窒化ホウ素板（信越化学工業㈱製、厚み：0.5mm）でアルミニウム板をスペーサに挟んで接着した容器にマイクロシリンジで試料を入れて密封した自作のセルをクライオスタットに装着して 20K に冷却して低温での測定も行った。この低温用のセルの模式図を Fig.2 に示した。

モデル化合物と参照試料はいずれも 3 つの吸収領域（Pt-L₃、Pt-L₂ 及び Pt-L₁）を 5-10 回繰り返したスペクトルを算術平均して解析に供した。

Table モデル触媒と参照用の白金化合物の概要

項目	形式価数	化合物名
モデル化合物：信越化学の合成品		
Pt-2	4(推定)	Pt-Cl ₄ のオクチルアルコール化合物
Pt-3	0(推定)	Pt(0)とVinylsiloxane(H ₂ C=CH(CH ₃) ₂ Si-OSi(CH ₃) ₂ CH=CH ₂)化合物
参照化合物：Pt-Foil以外は全てAldrich社より購入		
Ref-1	0	金属白金(Pt-Foil)：Spring-8から借用
Ref-2	0	Tetrakis(triphenylphosphine)-platinum(0)
Ref-3	2	Dichloro(1,5-cyclooctadiene)-platinum(II)
Ref-4	2	Tetraamineplatinum(II)hydroxide hydrate
Ref-5	2	(1,5-Cyclooctadiene)-dimethylplatinum(II)
Ref-6	2	cis-Dichlorobis(pyridine)platinum(II)
Ref-7	2	Platinum(II)chloride
Ref-8	2	Platinum(II)acetylacetonate
Ref-9	4	Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV)
Ref-10	4	Platinum(IV)oxide

注)Pt-2は2%の白金含有量でClはPtの凡そ4モル倍の組成。

Pt-3は凡そ20%の白金含有量。

【結果及び考察】

Fig.1 の上側には左から Pt-L₃、Pt-L₂ 及び Pt-L₁ 領域を順に、常温で測定した XANES 領域の規格化後のスペクトルを示した。この図の上側のスペクトルから、Pt-L₃ と Pt-L₂ はスペクトルの形状が似ているものの、Pt-L₁ は Pt-L₃ や Pt-L₂ とは異なっていることが判る。次いで、これらの領域の吸収スペクトルを詳細に比較するため、スペクトルから arctan 関数の差し引きを試みたが Pt-L₂ や Pt-L₁ のプリエッジの残差が負になってしまうなどバランスの良い差し引きを施せなかったため、誤差関数を用いた差し引きを施した。Fig.1 の下側にはこの差し引き後のスペクトルを示した。これらのスペ

クトルから、モデルの白金化合物の解析も含めて、以下に考察を行った。

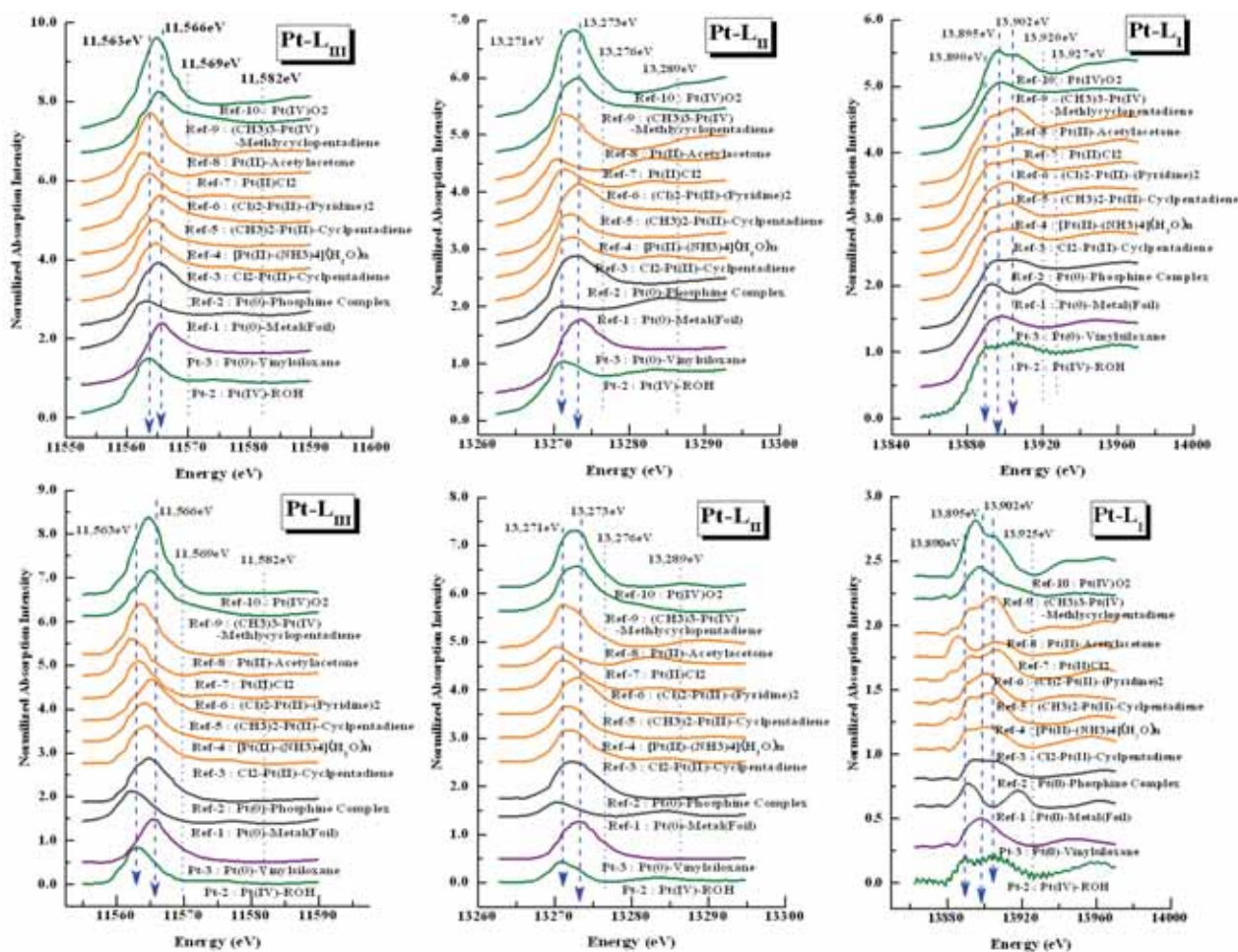


Fig.1 白金化合物の XANES 領域のスペクトル。上側は規格化したスペクトル、下側は上の吸収スペクトルから誤差関数を差し引いたスペクトル。上下のいずれのスペクトルも、左側から Pt-L₃、Pt-L₂ 及び Pt-L₁ の吸収領域を順に示した。いずれの図とも、下側から 2 種のモデル化合物 (Pt-2 と Pt-3) と参照化合物を形式価数が 0 価 (灰色 : Ref-1 と Ref-2)、II 価 (橙色 : Ref-3 から Ref-8) 及び IV 価 (緑色 : Ref-9 と Ref-10) を順に示した。モデル化合物の構造式は表に示した。

(1) XANES スペクトルについて : 先ず、Pt-L₃ と Pt-L₂ のスペクトルの形状は概ね類似であるが、Pt-L₁ は異なっていることが判る。また、ホワイトラインは Pt-L₃ から Pt-L₂、Pt-L₁ (Pt-L₁ ではホワイトラインと呼ぶに相応しいか否かは難しいが) へと吸収エネルギーが高くなるほど小さくなっていて、Pt-L₁ ではこの傾向が顕著である。Pt-L₃ と Pt-L₂ のホワイトラインは 1 つでいずれの領域でもそのピーク位置は 2-3eV の狭い範囲に存在しているが、Pt-L₁ では複数のピークが混在していてこれらのピークの位置は 17eV の広い範囲に及んでいて、Pt-L₃ や Pt-L₂ の場合よりもピーク位置が存在するエネルギー範囲が広がっている。この理由は、Pt-L₃ と Pt-L₂ が 2p 準位からの遷移であるのに対して、Pt-L₁ が 2s 準位からの遷移であることに由来しているためであろう。

(2) 白金の形式価数との関連について : 10 種類の参照化合物のスペクトルを比較すると、II 価の化

化合物のホワイトラインのピーク位置は 0 価や IV 価のそれを包含するように広い範囲に存在していて、白金の形式価数との関連はないことが判る。また、これらのホワイトラインの強度にも形式価数との関連はない。従って、ホワイトラインの位置や強度から、白金化合物の白金の形式価数を解析することはできない。

- (3)白金の結合状態との関連について：Pt-L₃ と Pt-L₂ のスペクトルから、白金の形式価数によらず白金とオレフィン (C=C) が結合した Ref-3, Ref-5 及び Ref-9 はホワイトラインのピークの裾がピークトップから 10-15eV 程に高いエネルギー側に伸びていて、この傾向は Pt-L₃ で顕著である。有機リンが配位した Ref-2 (白金の形式価数は 0 価) とアンモニアが配位した Ref-4 (白金の形式価数は II 価) でも裾は存在しているが、オレフィンが配位した系と比較すると僅かに伸びは小さいようである。他の参照化合物のホワイトラインではこのような裾の伸びは小さく、Pt-L₁ ではこの裾の伸びは殆ど確認できない。
- (4)モデル白金化合物について：Pt-2 と Pt-3 の 2 種類のモデル化合物は、Pt-L₃ から Pt-L₁ のいずれの吸収領域でもスペクトルの位置や形状が異なっている。従って、この 2 種類の白金化合物はそれぞれ白金の結合状態は異なっていると考えてよい。Fig. 1 の XANES スペクトルから、Pt-2 は Ref-7(Pt(II)Cl₂)と、Pt-3 は Ref-5 (ジメチル白金(II)-シクロペンタジェニル錯体) や Ref-9 (トリメチル白金(IV)-メチルシクロペンタジェニル錯体) と酷似している。

次いで、EXAFS 領域の解析を行った。この解析では、モデル化合物では 20K での低温測定も行って、動径分布に及ぼす温度効果の有無も検討した。これらの結果を Fig.2 に示した。尚、Fig.2 の上側に示した Pt-3 についてのみ、動径分布を見やすくするために縦軸を 2.5 倍に拡大した。以下に考察の概略を列記した。

- (1)Pt-L₃ の動径分布の全体について：10 種の参照試料のピークの強度は Pt ホイルと比較すると当然に弱いことが判る。この傾向はモデル化合物でも同様で、特にビニルシロキサンを用いた Pt-3 は Ref-4 や Ref-6 と並んで今回の試料系では最も小さいピーク強度である。この動径分布のピーク強度の大小は白金に隣接する原子種との関連はなく、さらに白金に異なる原子種が複数 (例えば、Ref-3 のように炭素と塩素など) に存在していても、動径分布に複数のピークが現れてはいない。Ref-9 の動径分布に 2 つのピークが現れているのは、隣接する複数の炭素原子との距離が大きく異なっているためと考えられ、10 種の参照化合物中では特異である。
- (2)Pt-L₂ と Pt-L₁ について：一般に、Pt-L₁ では Pt-L_{2,3} に比べて吸収断面積が小さいので、観測される (規格化前の) EXAFS 振動は弱くなる。また Pt-L₂ では、これより約 600eV 高エネルギー側に存在する Pt-L₁ 吸収端のため、解析に用いる波数範囲が $k < 12 \text{ \AA}^{-1}$ 程度に限られる。よって EXAFS 解析には、基本的には Pt-L₃ のデータを用いることが望ましい。しかし、Fig.2 より分かるように、Pt-L₂ と Pt-L₁ の動径分布も基本的には Pt-L₃ の場合と同様である。(いずれの化合物でも Pt-L₁ の動径分布のピーク位置は Pt-L₃ や Pt-L₂ のそれよりも短くなっているが、この原因は、Pt-L₁ の位相シフトが Pt-L₃ や Pt-L₂ のそれとは異なっているためであり、カーブフィッティングを行うと Pt-L₃, Pt-L₂, Pt-L₁ とほぼ同じ結合距離を与える。また、Pt ホイルの Pt-L₂ の動径分布のピーク強度が Pt-L₁, Pt-L₃ に比べて著しく小さいのは、本来 Pt-L₁ 以降も観測されてい

るはずの EXAFS 振動を Pt-L₁ の手前で打ち切って解析しているためである。) よって、共存元素の吸収が重畳して Pt-L₃ のデータが解析に使えない様な場合でも、EXAFS 振動が波数に対して比較的速く減衰するような試料系など、Pt-L₃ の代わりに Pt-L₂ や Pt-L₁ のデータを用いて動径分布を解析できる場合がある。

(3)モデル白金化合物について:Pt-2 の動径分布はピークが1つでその位置は Ref-7 である Pt(II)Cl₂ とほぼ同じ 1.8Å にあって、XANES 領域でのホワイトラインの結果とも一致する。Pt-3 のピーク位置 (第1近接) は 1.6Å で、Pt-2 のそれよりも 0.2Å 程短く、さらにその強度は Pt-2 の 1/2.5 程度と小さい。従って、参照試料との比較から Pt-3 の白金の最近接原子はビニルシロキサンのおレフィン炭素と考えるとよく、このオレフィンが Ref-3 や Ref-5 のように白金に配位した構造と判断した。Pt-3 には 3Å (第2近接) に小さなピークがあり、20K での測定ではこのピークは常温のそれよりも大きくなった (Fig. 2 の下側の左に示したスペクトル。第2近接を赤の矢印で示した)。

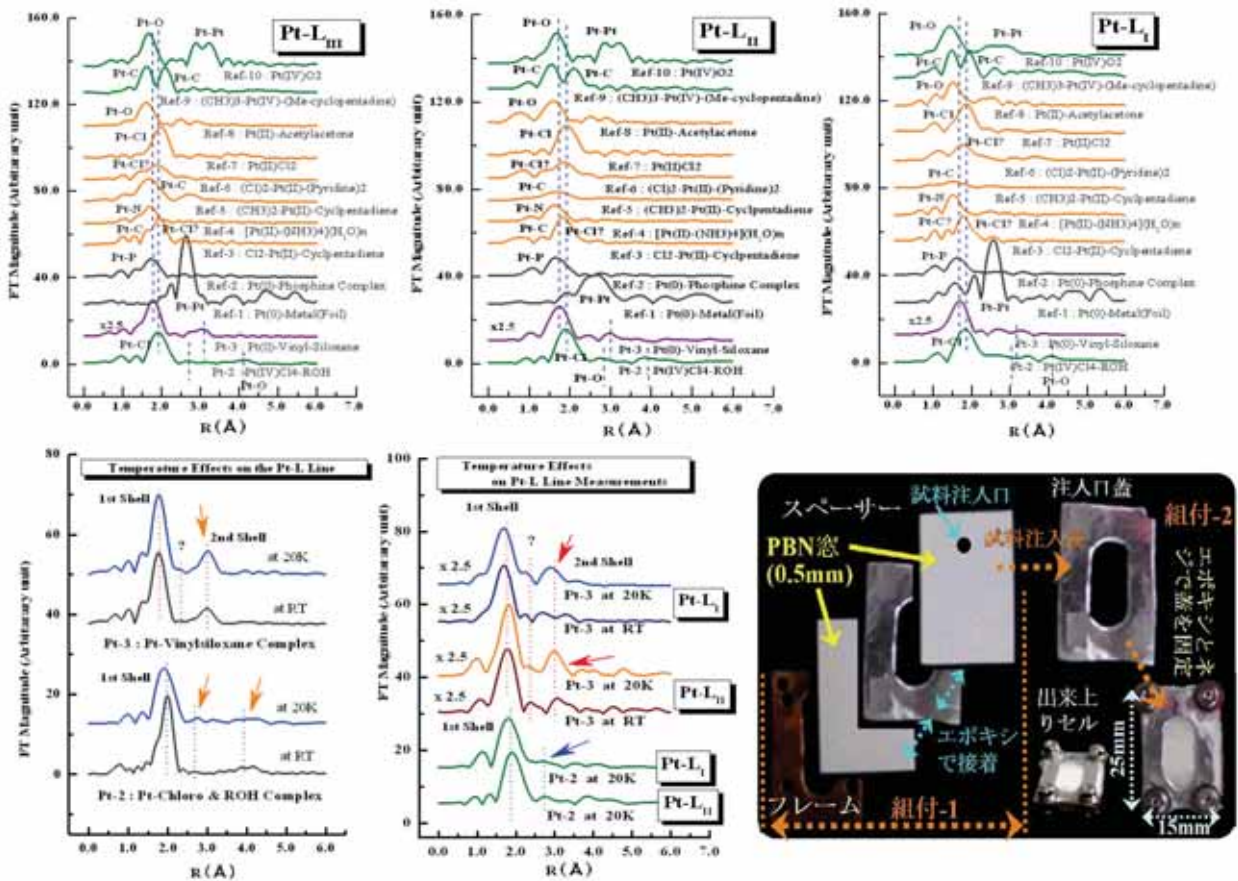


Fig.2 白金化合物の動径分布と動径分布解析の温度の効果。上は室温 (Fig.1) の解析結果で、左側から Pt-L₃, Pt-L₂ 及び Pt-L₁ 領域を示す。いずれの領域のスペクトルも下側から 2 種のモデル化合物と参照化合物で図 1 に同じ。下は測定温度の動径分布への効果を示したもので、室温と 20K の比較である。左は Pt-L₃ 領域での Pt-2 と Pt-3 の動径分布で、室温 (灰色) と 20K (青色) を比較した。右は Pt-L₂ と Pt-L₁ の比較で、緑は Pt-2 の Pt-L₂ と Pt-L₁ の、赤と青は Pt-3 の室温と 20K の比較である。右は低温測定に用いたセルとその組み立ての模式図を示した。

【今後の課題】

今後の課題を以下に整理した。

(1)白金の XAFS 解析について

- ・白金の形式価数を XANES や EXAFS スペクトルから直接に解析することは難しい。
- ・オレフィン (C=C) が配位すると XANES スペクトルで高エネルギー側に裾が現れる。
- ・Pt-L₂ や Pt-L₁ も用い得るが、Pt-L₁ は信号が小さいので解析に注意が要る。Pt-L₂ は解析に使える波数範囲に限られる。
- ・低温測定は配位化合物でも EXAFS 解析に有効である。

(2)モデル白金触媒の構造について

- ・Pt-2 : 白金に対する塩素のモル比を 4 としたこの化合物では、XANES スペクトルのホワイトラインは 11,563eV で Pt(II)Cl₂ などとほぼ同じエネルギー位置にある。これらの結果、4 個の塩素原子が中心の白金がある平面上に配位して、さらに 2 個の酸素 (アルコール由来) がこの平面に垂直に位置した構造と判断した。この構造は、文献とも凡そ一致する [1]。
- ・Pt-3 : 白金に対してビニルシロキサンを 2 モル程用いたこの化合物は、XANES スペクトルから、白金にビニル基が配位した一般的なオレフィン配位の構造であろう [2]。EXAFS の動径分布の強度も弱く、このスペクトルの第 1 近接原子が炭素であるとの推測と違わない。しかし、第 2 近接原子はこの解析では十分ではなく推測できなかった。

(3)低温測定のセルについて

- ・Fig.2 の右下に示したエポキシ樹脂で接着して作製した低温セルは室温に戻した際に試料溶液が漏れてしまう。この原因は接着剤のエポキシ樹脂が低温で割れたことによる。従って、セルは冷却⇔室温のサイクルでも破壊しない素材や構造が不可欠である。

今回の XAFS 測定から、Pt-3 では白金と配位子に用いたビニルシロキサンの炭素 (第 1 近接原子) との距離を改めて確認できた。その結果、Pt-3 の白金とビニルシロキサンの結合は一般的な白金-オレフィン錯体のような σ 及び π 結合による配位と判断した。今後は、第 2 近接原子の特定を目的に、配位子場理論などによる解析も重要な課題と考えている。

この課題の本来の目的は水素化反応での白金の挙動を明らかにしてより高活性で省資源な触媒開発に資することである。今後、Pt-3 の白金化合物の構造解析と平行して水素化反応での白金の構造変化の有無の検討を計画する。

【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から多くのサポートを頂きました。厚く御礼申し上げます。

【参考文献】

- [1] Jalilehvand, F et al., J. Inorg.Chem. **47** (2008) 3248.
- [2] 竹田ら, “無機・分析化学演習”, 東京化学同人(1998).