

XAFSによるシリコン工業に用いる白金触媒の構造解析の検討

信越化学工業(株) 群馬事業所
(財)高輝度光科学研究センター産業利用推進室

国谷 譲治, 牧康之, 珍田 充
陰地 宏, 本間 徹生

1. シリコン産業と白金

シリコン(有機ケイ素化合物)に特徴や機能を発現させるため、**ハイドロシリレーション(≡Si-Hの反応)**はとても重要

★工業的なシリコンはメチル基が主。所望の機能を発現させるため多種多様な有機基や官能基を導入する。



★ゲルやゴムなどへの物理特性の付与: 流動体から固形物へ
 $(\text{SiO})_n + (\text{SiO})_m \Rightarrow$ 三次元構造体
 (主に液体) (低~高粘度) (非流動性弾性体)

ハイドロシリレーション触媒(主に白金触媒)の要件

- ★活性が高くかつ安定で、その制御も可能。合成が容易。
- ★シリコンに溶解(分散)する。経時で安定。

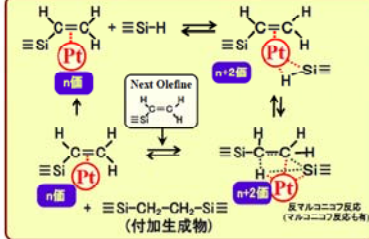
⇒白金は高価で希少 ⇒ 高活性化は? ⇒ 構造解析

2. ハイドロシリレーションでの白金の挙動

★ハイドロシリレーション: 貴金属(白金が殆ど)の存在が不可欠

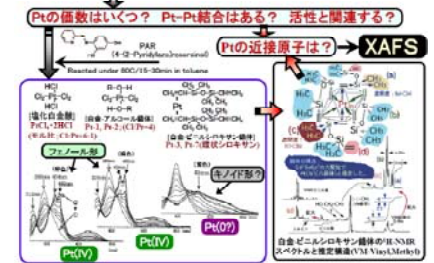
★白金は酸化/還元/遊離のサイクルで触媒作用を発現する。

(熊田, 石川, 山本, 玉置, 有機ケイ素化合物の化学, 169, 化学同人)



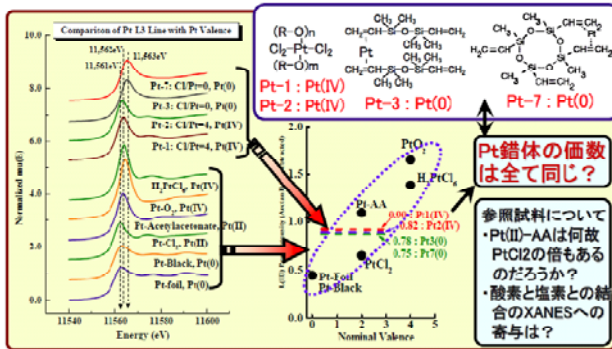
3. これまでの白金触媒の解析から

★白金化合物をアルコールやビニルシロキサンで溶解/反応させる



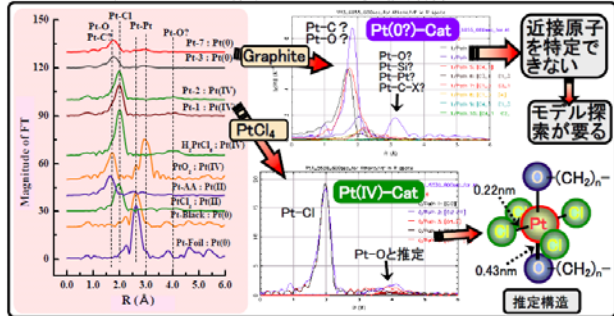
4. 測定結果-1: XANES-白金の価数

- Pt-L_{III}のXANESピークは2eV程度の狭い範囲に集中。
- Pt-L_{III}のピーク強度とPtの名目価数の相関は良くない。



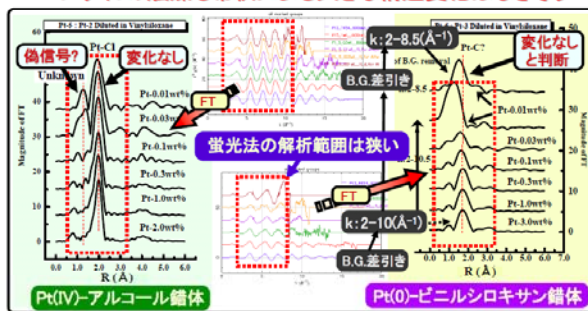
4. 測定結果-2: EXAFS-白金の近接原子

- Pt-L_{III}のEXAFSスペクトルでPtの配位原子を推定した。
- ★白金-アルコール錯体: PtCl₄にOが2-3?個配位。
- ★Pt-ビニルシロキサン錯体: 近接原子はCやOと推測
- ⇒ いずれもPt-Pt結合(Pt-Ptの多核錯体)はないらしい



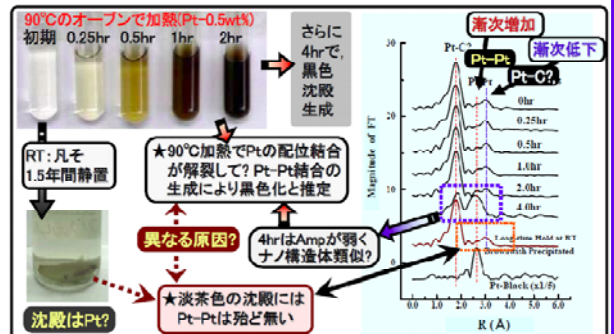
4. 測定結果-3: Pt触媒の希釈による変化

- Pt触媒をビニルシロキサンで希釈すると構造は変化する?
- ★シリコン製造ではPt濃度はppmレベルの希薄系
- ★2つの白金触媒をビニルシロキサンで希釈した.....
- ⇒ いずれの触媒も希釈による大きな構造変化はなさそう



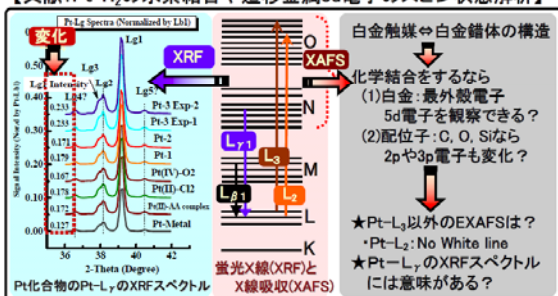
4. 測定結果-4: Pt触媒の黒色化現象

- Pt-ビニルシロキサン触媒は加熱で黒色を呈する
- 黒色に特有の現象はEXAFSにも現れる?
- ⇒ 黒色化と共にPt-Pt結合が増加 ⇒ Ptクラスターを生成



5. Pt触媒の電子状態解析?のために

- Pt触媒のXRF(蛍光X線)とXAFSスペクトルの比較は
- Pt-L_{α2}/Pt-L_{α1}, Pt-M_αは変化がなかった.....
- ⇒ Pt-L_γ/Pt-L_βが化合物で変化 ⇒ Pt-L₂-L₃のXAFS?
- 【文献: Pt-H₂の水素結合や遷移金属3d電子のspin状態解析】



6. まとめ

(1) ハイドロシリレーションに用いる白金触媒の構造

- 白金の名目価数とXANESスペクトル強度は一致しない。
- 白金の近接原子について
- Pt(IV)触媒は、PtCl₄の構造に酸素が配位している
- Pt(0)-ビニルシロキサン触媒は、近接原子が不明
- ⇒ 有機配位子系白金化合物データの蓄積が要る

(2) 白金触媒の希釈による構造変化

- Pt(IV)-アルコールとPt(0)-ビニルシロキサンのいずれも
- ⇒ ビニルシロキサンに0.01%程度まで希釈しても、大きな構造変化はない。

(3) Pt(0)-ビニルシロキサン触媒の黒色化

- 90°Cでは、Pt-Pt結合を経時で生じて黒色化する。
- ⇒ 室温静置の淡茶沈殿とは異なる成分?らしい。

ShinEtsu

XAFSによるシリコン工業に用いる白金触媒の構造解析の検討

信越化学工業(株) 群馬事業所
(財)高輝度光科学研究センター産業利用推進室

国谷譲治, 牧康之, 珍田 充
陰地 宏, 本間徹生

1. シリコーン産業と白金

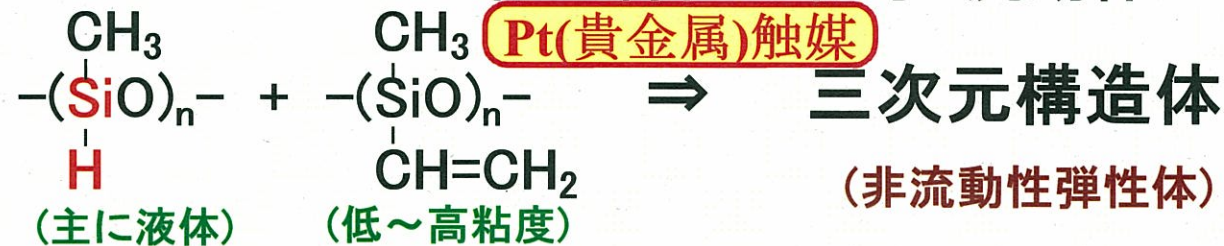
シリコーン(有機ケイ素化合物)に特徴や機能を発現させるため、**ハイドロシリレーション(≡Si-Hの反応)**はとても重要

★工業的なシリコーンはメチル基が主。所望の機能を発現させるため多種多様な有機基や官能基を導入する。

Pt(貴金属)触媒



★ゲルやゴムなどへの物理特性の付与: 流動体から固形物へ



ハイドロシリレーション触媒(主に白金触媒)の要件

★活性が高くかつ安定で、その制御も可能。合成が容易。

★シリコーンに溶解(分散)する。経時で安定。

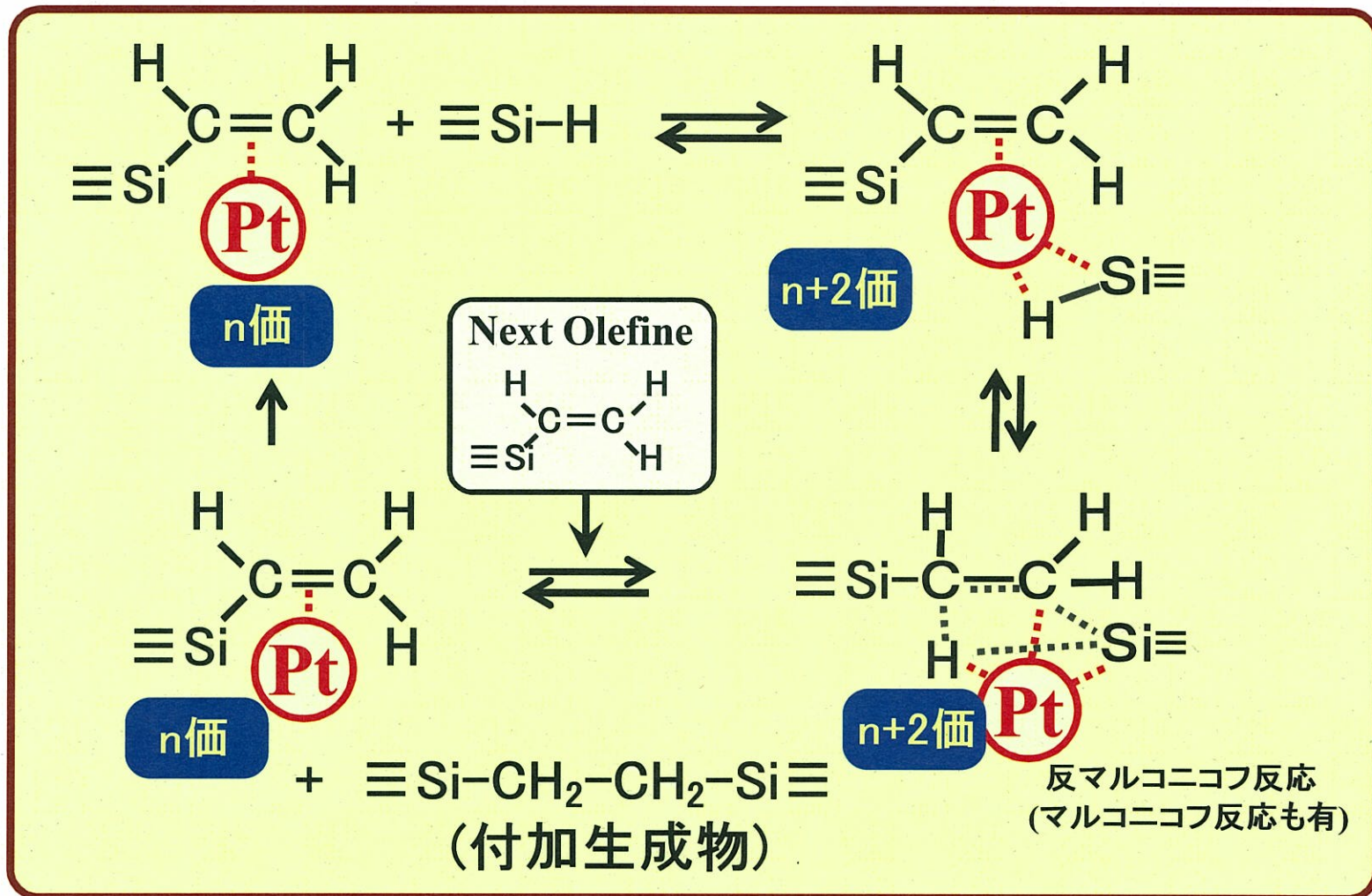
⇒ **白金は高価で希少** ⇒ 高活性化は? ⇒ **構造解析**

2. ハイドロシリレーションでの白金の挙動

・ハイドロシリレーション: 貴金属(白金が殆ど)の存在が不可欠

★白金は酸化/還元のサイクルで触媒作用を発現する。

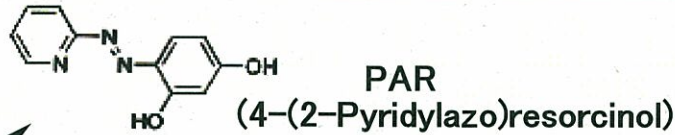
(熊田, 石川, 山本, 玉尾, 有機ケイ素化合物の化学, p169, 化学同人)



3. これまでの白金触媒の解析から

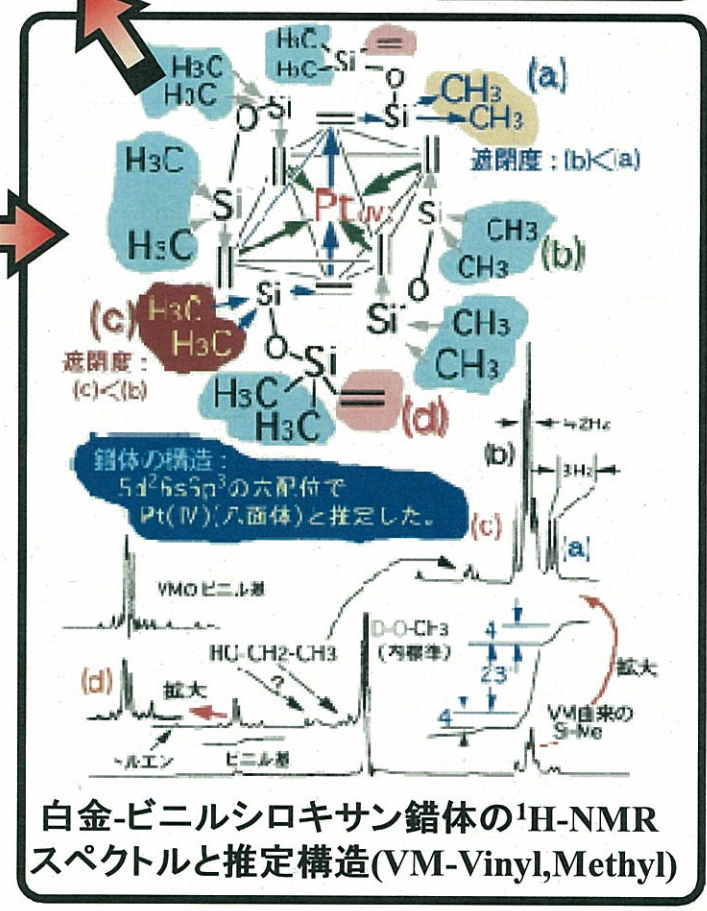
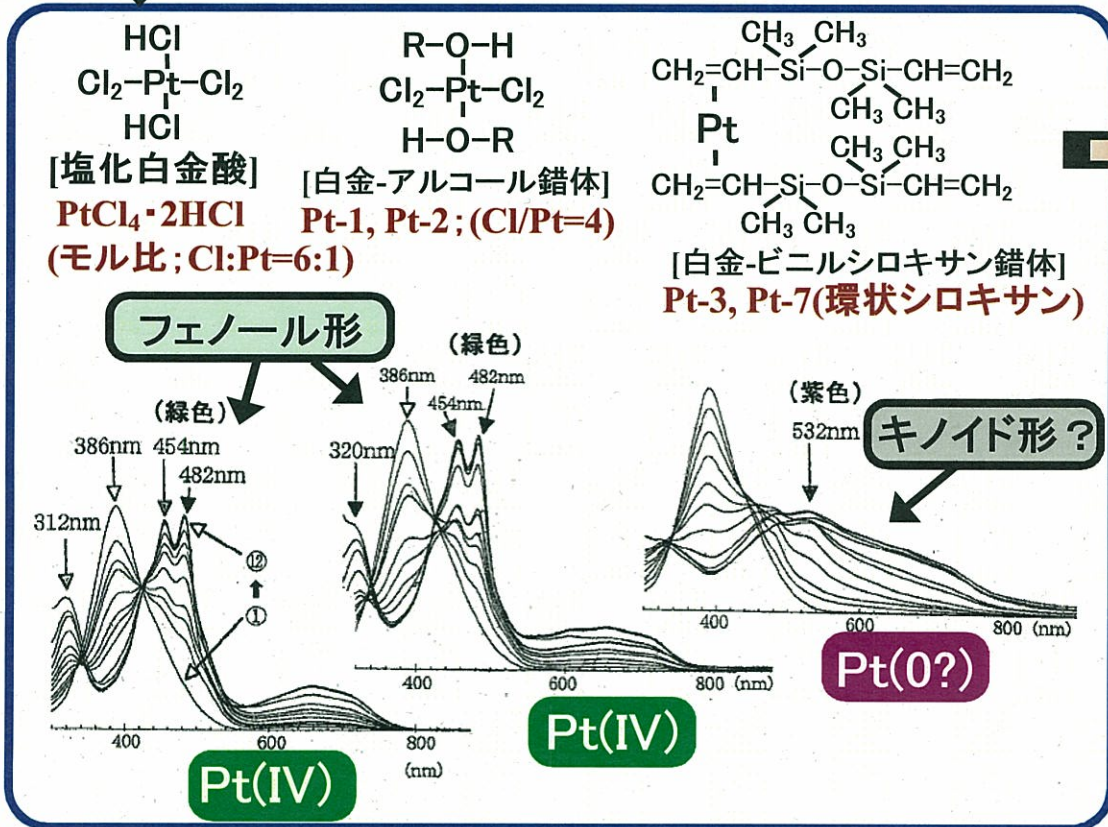
- 白金化合物をアルコールやビニルシロキサンで溶解/反応させる

Ptの価数はいくつ？ Pt-Pt結合はある？ 活性と関連する？



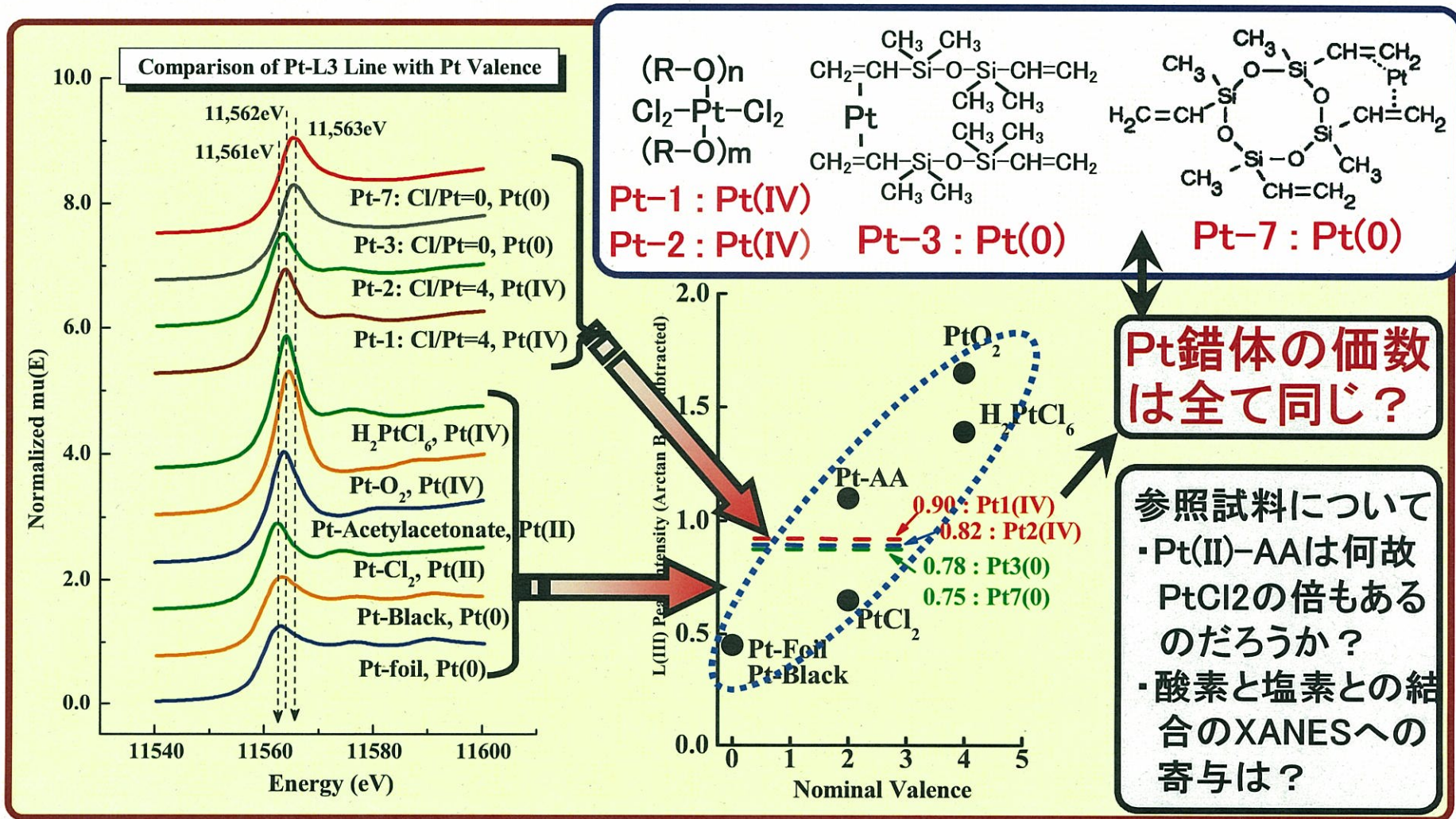
Reacted under 80C/15-30min in toluene

Ptの近接原子は？ → XAFS



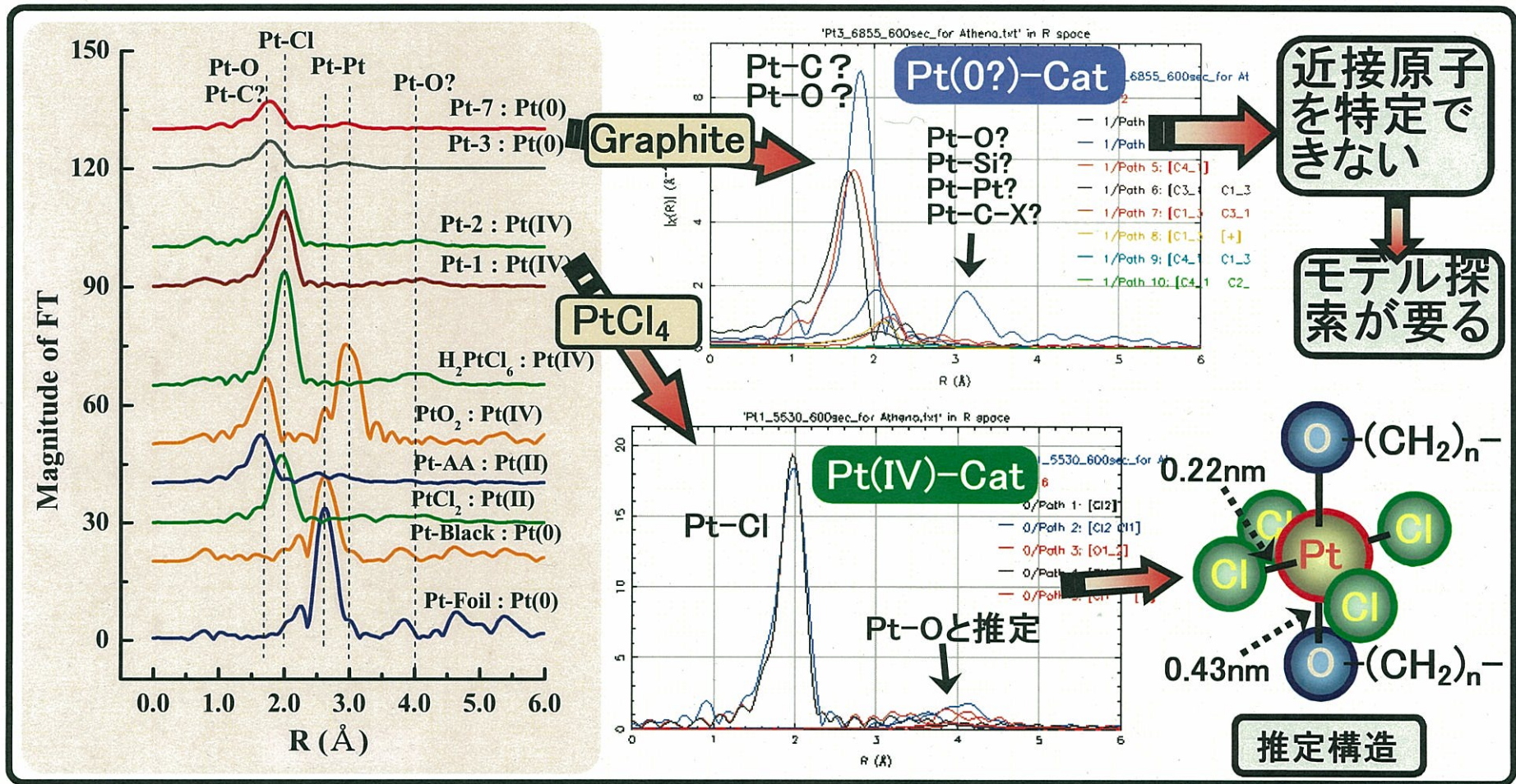
4. 測定結果-1: XANES-白金の価数

- ・ Pt-L_{III}のXANESピークは2eV程度の狭い範囲に集中。
- ・ Pt-L_{III}のピーク強度とPtの名目価数の相関は良くない。



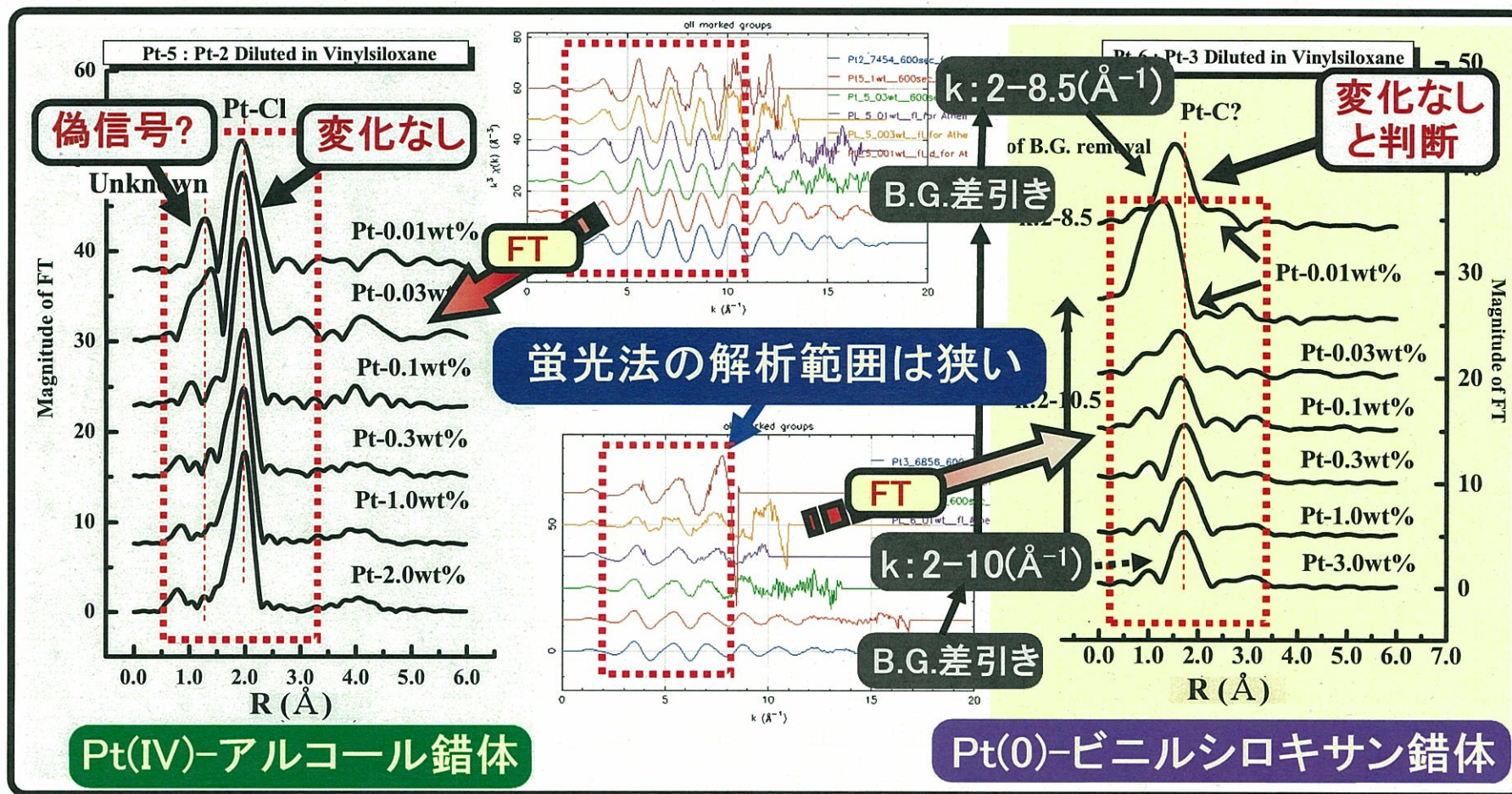
4. 測定結果-2: EXAFS-白金の近接原子

- ・ Pt-L_{III}のEXAFSスペクトルでPtの配位原子を推定した。
- ★白金-アルコール錯体 : PtCl₄にOが2-3?個配位。
- ★Pt-ビニルシロキサン錯体 : 近接原子はCやOと推測
- ⇒ いずれもPt-Pt結合(Pt-Ptの多核錯体)はないらしい



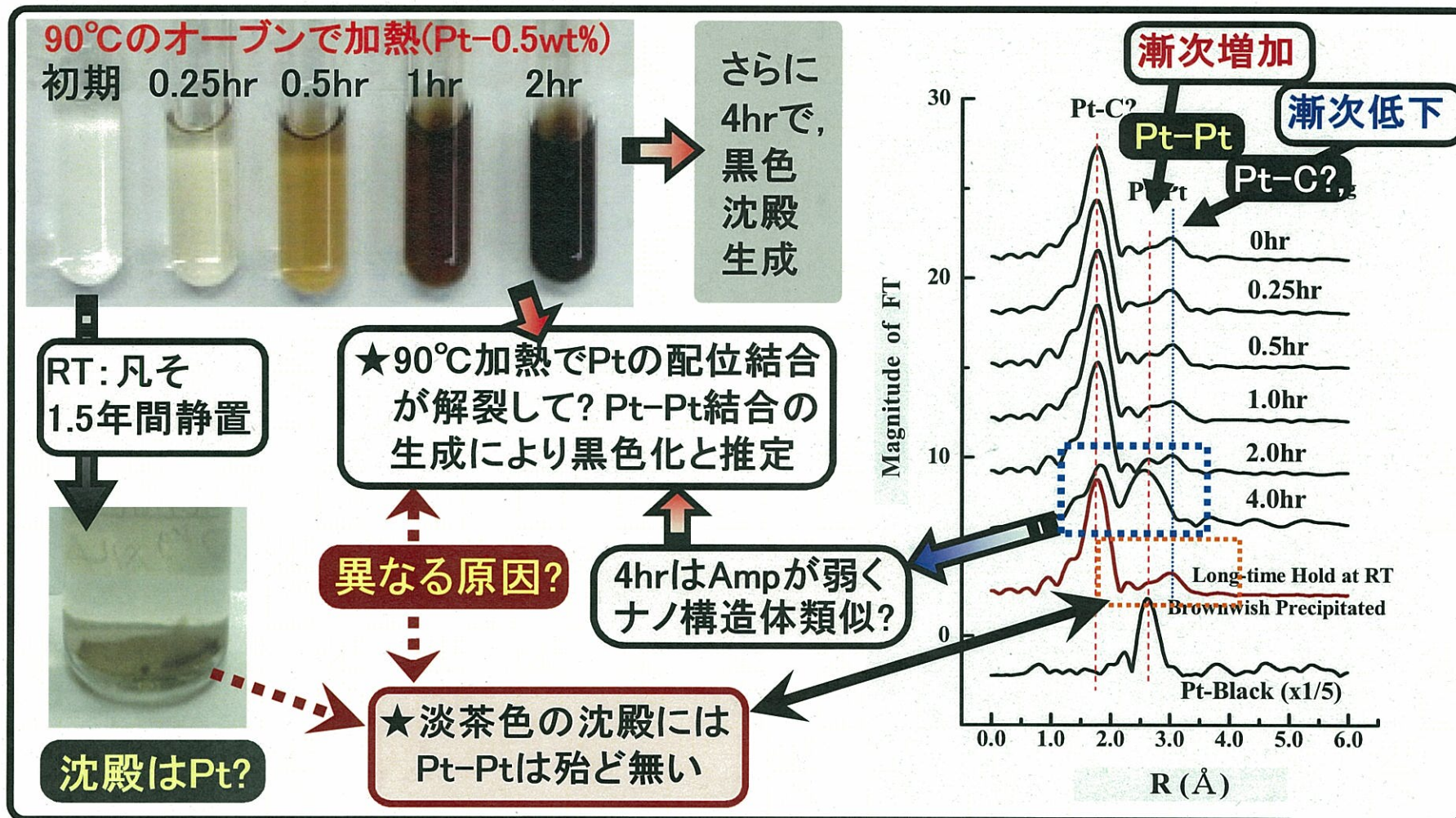
4. 測定結果-3: Pt触媒の希釈による変化

- Pt触媒をビニルシロキサンで希釈すると構造は変化する？
- ★シリコン製造ではPt濃度はppmレベルの希薄系★
- 2つの白金触媒をビニルシロキサンで希釈した……
- ⇒ いずれの触媒も希釈による大きな構造変化はなさそう



4. 測定結果-4: Pt触媒の黒色化現象

- ・ Pt-ビニルシロキサン触媒は加熱で黒色を呈する
 - 黒色に特有の現象はEXAFSにも現れる？
- ⇒ 黒色化と共にPt-Pt結合が増加 ⇒ Ptクラスターを生成

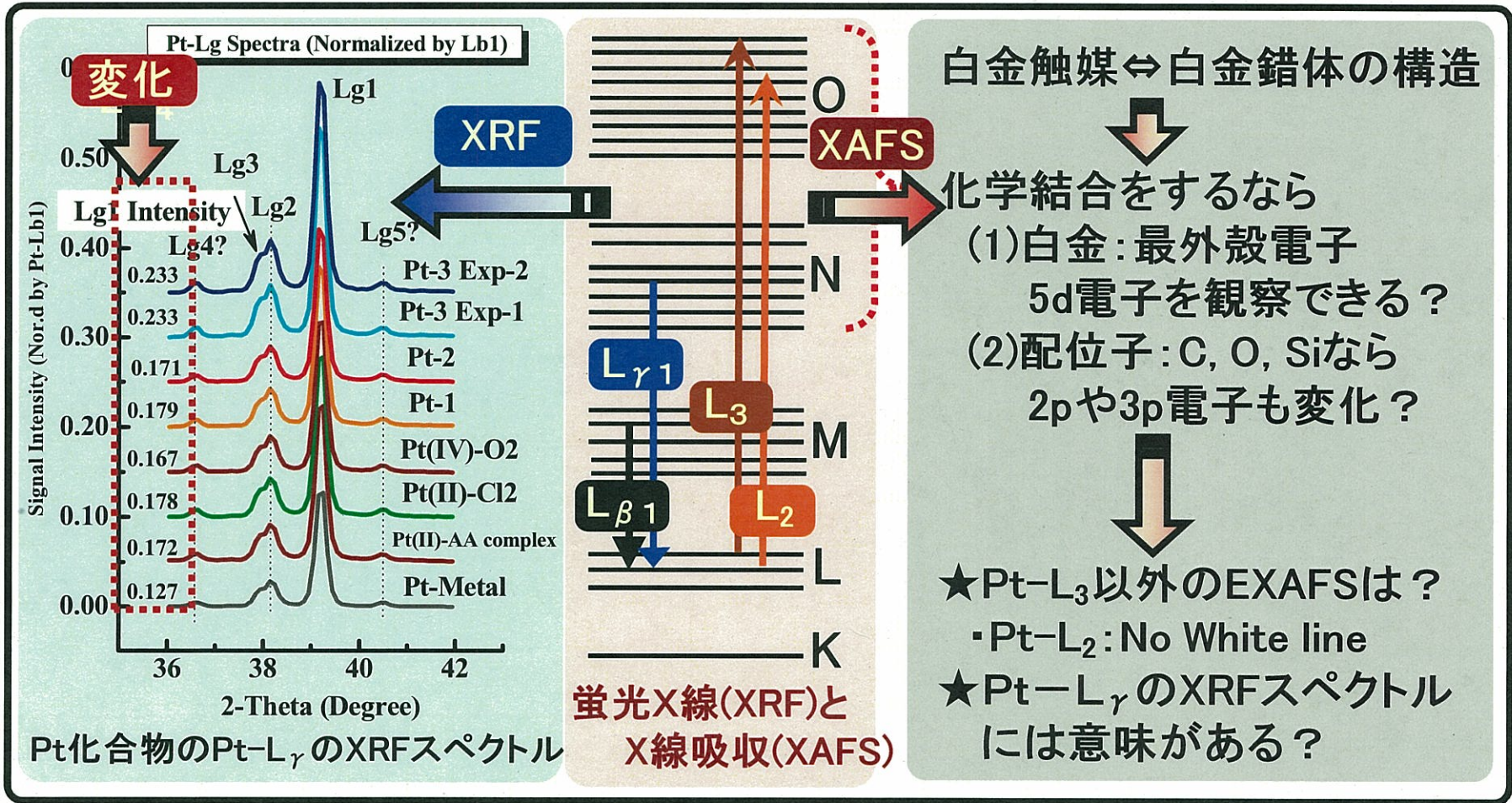


5. Pt触媒の電子状態解析？のために

- ・ Pt触媒のXRF(蛍光X線)とXAFSスペクトルの比較は
 - Pt-L_{α2}/Pt-L_{α1}, Pt-M_αは変化がなかった……

⇒ Pt-L_γ/Pt-L_{β1}が化合物で変化 ⇒ Pt-L₂, -L₃のXAFS?

【文献: Pt-H₂の水素結合や遷移金属3d電子のspin状態解析】



6. まとめ

(1) ハイドロシリレーションに用いる白金触媒の構造

- ・ 白金の名目価数とXANESスペクトル強度は一致しない。
 - ・ 白金の近接原子について
 - Pt(IV) 触媒は, PtCl_4 の構造に酸素が配位している
 - Pt(0)-ビニルシロキサン触媒は, 近接原子が不明
- ⇒ 有機配位子系白金化合物データの蓄積が要る

(2) 白金触媒の希釈による構造変化

- ・ Pt(IV)-アルコールとPt(0)-ビニルシロキサンのいずれも
- ⇒ ビニルシロキサンに0.01%程度まで希釈しても, 大きな構造変化はない。

(3) Pt(0)-ビニルシロキサン触媒の黒色化

- ・ 90°Cでは, Pt-Pt結合を経時で生じて黒色化する。
- ⇒ 室温静置の淡茶沈殿とは異なる成分?らしい。