

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5077236号
(P5077236)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 35/02 (2006.01)	BO1J 35/02 J
BO1J 35/06 (2006.01)	BO1J 35/06 J
BO1J 37/08 (2006.01)	BO1J 37/08
BO1J 23/02 (2006.01)	BO1J 23/02 M
CO3C 13/02 (2006.01)	CO3C 13/02

請求項の数 5 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-536331 (P2008-536331)	(73) 特許権者 000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の96
(86) (22) 出願日 平成19年9月14日(2007.9.14)	(74) 代理人 100092820 弁理士 伊丹 勝
(86) 国際出願番号 PCT/JP2007/067936	(74) 代理人 100103274 弁理士 千且 和也
(87) 国際公開番号 W02008/038529	(72) 発明者 山岡 裕幸 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 宇部研究所内
(87) 国際公開日 平成20年4月3日(2008.4.3)	(72) 発明者 原田 義勝 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 宇部研究所内
審査請求日 平成21年3月17日(2009.3.17)	
(31) 優先権主張番号 特願2006-261869 (P2006-261869)	
(32) 優先日 平成18年9月27日(2006.9.27)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ基複合光触媒及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主としてシリカ成分を主体とする酸化物相(第1相)とチタニア相(第2相)との複合酸化物相からなり、表層に向かって第2相の存在割合が傾斜的に増大しているシリカ基複合光触媒であって、

前記第2相には、チタン酸ストロンチウム及びチタン酸バリウムのうち少なくとも一以上の金属酸化物が含まれていることを特徴とするシリカ基複合光触媒。

【請求項2】

第1相の存在割合は、シリカ基複合光触媒全体に対して96~40重量%であり、第2相の存在割合は、シリカ基複合光触媒全体に対して4~60重量%であることを特徴とする請求項1記載のシリカ基複合光触媒。

【請求項3】

前記金属酸化物の含有量は、シリカ基複合光触媒全体に対して2~40重量%であることを特徴とする請求項1又は2記載のシリカ基複合光触媒。

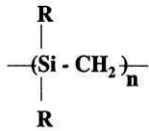
【請求項4】

第2相に含まれたチタニアの結晶粒径が15nm以下であり、光触媒機能を有することを特徴とする請求項1乃至3いずれか記載のシリカ基複合光触媒。

【請求項5】

主として一般式

【化 1】



(但し、式中のRは水素原子、低級アルキル基又はフェニル基を示す。)

で表される主鎖骨格を有する数平均分子量が200～10,000のポリカルボシランを有機チタン化合物並びに有機ストロンチウム化合物及び有機バリウム化合物のうち少なくとも一以上の有機金属化合物で修飾した構造を有する変性ポリカルボシランと有機チタン化合物及び前記有機金属化合物との混合物を溶融紡糸し、不融化处理後、空气中又は酸素中で焼成することを特徴とするシリカ基複合光触媒の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた光触媒機能、電気的機能及び/又は熱的触媒機能を有する高強度なシリカ基複合光触媒並びにその製造方法に関する。詳しくは、力学的特性を負担する中心部(シリカ相)と各種機能を水質浄化などに用いられる環境浄化材料として優れた光触媒機能を有する高強度な無機繊維並びにその製造方法に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

近年、光触媒を用いた水の浄化が検討されるようになってきた。光触媒による水の浄化は、塩素、オゾンといった人体に有害な物質を一切使用しないという観点から非常に安全な浄化方法である。このような用途においては光触媒膜(基材に光触媒をコーティングしたもの)が一般的に検討されているが、この光触媒膜上に様々な付着物が固着し、光の遮断や表面の被覆によって光触媒性能が妨げられることがある。これらの付着物の多くは、水中に存在する金属イオンが光触媒繊維表面に吸着し、これが酸化物化するものである。特許文献1に記載の繊維状の光触媒を用いた場合、上記光触媒膜と比較して表面積が大きいことから、優れた浄化性能が期待されるが、その反面付着物も固着しやすい問題点がある。即ち、繊維状の光触媒への付着物固着を防止できれば、水処理用の光触媒として非常に有益である。

30

【0003】

このような光触媒上に付着した金属酸化物を除去するために、酸で洗浄したり、削り取るなどされる場合があるが、このような方法は危険であったり、光触媒性能を低下させる恐れがあり、別の対策が必要となっている。例えば、特許文献2に記載のように、被処理水中の金属イオンを活性酸素によって析出し、生成した固形物をろ過する方法があげられる。また、特許文献3に記載のように、光触媒表面に金属イオンの極性と同一極性の電位を印加させる方法もある。

【0004】

【特許文献1】特許3465699号

【特許文献2】特開2004-181409号

【特許文献3】特開2003-285069号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献2に記載された方法は、光触媒による浄化装置の他に別の装置が必要となるため、装置全体が大規模になり、高コストになるという問題点が残される。また、特許文献3に記載された方法も、同様に電位を印加させるための装置が別に必要になる。

40

50

【 0 0 0 6 】

そこで、本発明は、上記の問題点を解決し、良好な水浄化性能を有し、かつ金属酸化物の析出を抑制することが簡易な構成により可能なシリカ基複合光触媒及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

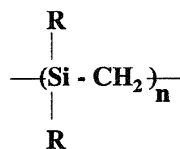
以上の目的を達成するため、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、主としてシリカ成分を主体とする酸化物相（第1相）とチタニア相（第2相）との複合酸化物相からなり、表層に向かって第2相の存在割合が傾斜的に増大しているシリカ基複合光触媒の前記第2相にチタン酸ストロンチウム及びチタン酸バリウムのうち少なくとも一以上の金属酸化物を含ませるという簡易な構成によって、良好な水浄化性能を有し、かつ金属酸化物の析出を抑制することができることを見出した。すなわち、本発明は、主としてシリカ成分を主体とする酸化物相（第1相）とチタニア相（第2相）との複合酸化物相からなり、表層に向かって第2相の存在割合が傾斜的に増大しているシリカ基複合光触媒であって、前記第2相には、チタン酸ストロンチウム及びチタン酸バリウムのうち少なくとも一以上の金属酸化物が含まれていることを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

また、本発明は、主として化2で表される主鎖骨格を有する数平均分子量が200～10,000のポリカルボシランを有機チタン化合物並びに有機ストロンチウム化合物及び有機バリウム化合物のうち少なくとも一以上の有機金属化合物で修飾した構造を有する変性ポリカルボシラン、或いは前記変性ポリカルボシランと有機チタン化合物及び前記有機金属化合物との混合物を溶融紡糸し、不融化处理後、空气中又は酸素中で焼成することを特徴とするシリカ基複合光触媒の製造方法である。

【 0 0 0 9 】

【化2】



(但し、式中のRは水素原子、低級アルキル基又はフェニル基を示す。)

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

以上のように、本発明によれば、良好な水浄化性能を有し、かつ金属酸化物の析出を抑制することが簡易な構成により可能なシリカ基複合光触媒及びその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

本発明に係るシリカ基複合光触媒において、シリカ成分を主体とする酸化物相（第1相）とは、非晶質であっても結晶質であっても良く、またシリカと固溶体或いは共融点化合物を形成し得る金属元素或いは金属酸化物を含有していても良い。シリカと固溶体を形成し得る金属元素（A）あるいはその酸化物がシリカと特定組成の化合物を形成し得る金属元素（B）としては特に限定されるものではないが、例えば（A）としてチタン、また（B）としてアルミニウム、ジルコニウム、イットリウム、リチウム、ナトリウム、バリウム、カルシウム、ホウ素、亜鉛、ニッケル、マンガン、マグネシウム、鉄等があげられる。

【 0 0 1 2 】

この第1相は、本発明で得られる触媒の内部相を形成しており、力学的特性を負担する

重要な役割を演じている。第1相の存在割合は、シリカ基複合光触媒全体に対して98～40重量%であることが好ましく、目的とする第2相の機能を十分に発現させ、なお且つ高い力学的特性をも発現させるためには、第1相の存在割合を50～95重量%の範囲内に制御することが好ましい。

【0013】

第2相に含まれたチタニアは、本発明では目的とする光触媒機能を発現させる上で重要な役割を演じるものであり、また、同じく第2相に含まれたチタン酸ストロンチウム及びチタン酸バリウムのうち少なくとも一以上の金属酸化物は、本発明では金属酸化物の付着を防止する上で重要な役割を演じるものである。これらチタン酸ストロンチウム及びチタン酸バリウムいずれもが、第2相に含まれていてもよい。この触媒の表層部を構成する第2相の存在割合は、シリカ基複合光触媒全体に対して4～60重量%であることが好ましく、それぞれの機能を十分に発現させ、また高強度をも同時に発現させるには5～50重量%の範囲内に制御することが好ましい。さらに、第2相に含まれるチタン酸ストロンチウム及びチタン酸バリウムのうち少なくとも一以上の金属酸化物の含有量は、シリカ基複合光触媒全体に対して2～40重量%であることが好ましく、この機能を十分に発現させ、また高強度をも同時に発現させるには3～20重量%の範囲内に制御することが好ましい。第2相に含まれたチタン以外の金属元素の存在割合の傾斜が、触媒表面から5～500nmの深さで存在することが好ましく、第2相に含まれたチタニアの結晶粒径は、15nm以下であり、光触媒機能を有することが好ましい。

【0014】

また、本発明に係るシリカ基複合光触媒は、チタン酸ストロンチウム及びチタン酸バリウムのうち少なくとも一以上の金属酸化物を含有させることにより、光触媒の等電点が8以上となるように調整されている。本発明に係るシリカ基複合光触媒は、繊維状のシリカ基複合光触媒繊維であるのが好ましいが、粒子、フィルム、薄膜であってもよい。

【0015】

本発明に係るシリカ基複合光触媒は、上記の方法によって得ることができるが、以下、これを第1工程乃至第4工程に分けて説明する。本発明に係るシリカ基複合光触媒の生成過程を図1に模式的に示す。

【0016】

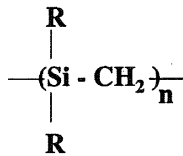
先ず、第1工程は、シリカ基複合光触媒を製造するための出発原料として使用する数平均分子量が1,000～50,000の変性ポリカルボシランを製造する工程である。上記変性ポリカルボシランの基本的な製造方法は、特開昭56-74126号に極めて類似しているが、本発明では、その中に記載されている官能基の結合状態を注意深く制御する必要がある。これについて以下に概説する。

【0017】

出発原料である変性ポリカルボシランは、主として化3で表される主査骨格を有する数平均分子量が200～10,000のポリカルボシランと、一般式、 $M(OR')_n$ 或いは MR''_m (M はチタン及びチタン以外の金属元素、 R' は炭素原子数1～20個を有するアルキル基またはフェニル基、 R'' はアセチルアセトナート、 m と n は1より大きい整数)を基本構造とする有機金属化合物とから誘導されるものである。有機金属化合物としては、有機チタン化合物並びに有機ストロンチウム化合物及び有機バリウム化合物のうち少なくとも一以上の有機金属化合物を用いる必要があり、形成される変性ポリカルボシランよりも分子量が小さいものが好ましい。

【0018】

【化3】



(但し、式中のRは水素原子、低級アルキル基又はフェニル基を示す。)

10

【0019】

チタニアを形成するための有機チタン化合物としては、例えばテトラブトキシチタンやチタンイソプロポキシドなどがある。また、チタン酸ストロンチウムを形成する有機ストロンチウム化合物としては、ストロンチウムイソプロポキシドなどがあり、チタン酸バリウムを形成する有機バリウム化合物としては、ビスアセチルアセトナートバリウムなどがある。

【0020】

ここで、本発明の傾斜組成を有する触媒を製造するには、上記有機金属化合物の一部のみがポリカルボシランと結合を形成する緩慢な反応条件を選択する必要がある。そのためには280以下、好ましくは250以下の温度で不活性ガス中で反応させる必要がある。この反応条件では、上記有機金属化合物はポリカルボシランと反応したとしても、1官能性重合体として結合（即ちペンダント状に結合）しており、大幅な分子量の増大は起こらない。この有機金属化合物が一部結合した変性ポリカルボシランは、ポリカルボシランと有機金属化合物の相溶性を向上させる上で重要な役割を演じる。

20

【0021】

尚、2官能以上の多くの官能基が結合した場合は、ポリカルボシランの橋掛け構造が形成されると共に顕著な分子量の増大が認められる。この場合は、反応中に急激な発熱と溶融粘度の上昇が起こる。一方、上記1官能しか反応せず未反応の有機金属化合物が残存している場合は、逆に溶融粘度の低下が観察される。

30

【0022】

本発明では、未反応の有機金属化合物を意図的に残存させる条件を選択することが望ましい。本発明においては、主として上記変性ポリカルボシランと未反応状態の有機金属化合物或いは2～3量体程度の有機金属化合物が共存したものを出発原料として用いるが、変性ポリカルボシランのみでも、極めて低分子量の変性ポリカルボシラン成分が含まれる場合は、同様に本発明の出発原料として使用できる。

【0023】

第2工程においては、前記第1工程で得られた変性ポリカルボシラン、或いは変性ポリカルボシランと前記有機金属化合物の混合物を溶融させて紡糸原液を造り、場合によってはこれをろ過してマイクロゲル、不純物等の紡糸に際して有害となる物質を除去し、これを通常用いられる合成繊維紡糸用装置により紡糸する。紡糸する際の紡糸原液の温度は原料の変性ポリカルボシランの軟化温度によって異なるが、50～200の温度範囲が有利である。上記紡糸装置において、必要に応じてノズル下部に加湿加熱筒を設けても良い。なお、繊維径は、ノズルからの吐出量と紡糸機下部に設置された高速巻き取り装置の巻き取り速度を変えることにより調整される。また、メルトブロー法あるいはスパンボンド法により、ノズルから吐出した繊維を巻き取らずに直接フェルト形状に成型してもよい。

40

【0024】

第2工程は、前記溶融紡糸の他に、前記第1工程で得られた変性ポリカルボシラン、或いは変性ポリカルボシランと前記有機金属化合物の混合物を、例えばベンゼン、トルエン

50

、キシレンあるいはその他該変性ポリカルボシランと有機金属化合物を溶融することのできる溶媒に溶解させ、紡糸原液を造り、場合によってはこれをろ過してマクロゲル、不純物等紡糸に際して有害な物質を除去した後、前記紡糸原液を通常用いられる合成繊維紡糸装置により乾式紡糸法により紡糸し、巻き取り速度を制御して目的とする繊維を得ることができる。

【0025】

これらの紡糸工程において、必要ならば、紡糸装置に紡糸筒を取り付け、その筒内の雰囲気の前記溶媒のうち少なくとも1つの気体との混合雰囲気とするか、或いは空気、不活性ガス、熱空気、熱不活性ガス、スチーム、アンモニアガス、炭化水素ガス、有機ケイ素化合物ガスの雰囲気とすることにより、紡糸筒中の繊維の固化を制御することができる。

10

【0026】

次に、第3工程においては、前記紡糸繊維を酸化雰囲気中で、張力または無張力の作用の下で予備加熱を行い、前記紡糸繊維の不融化を行う。この工程は、後工程の焼成の際に繊維が溶融せず、且つ隣接繊維と接着しないことを目的として行うものである。処理温度並びに処理時間は、組成により異なり、特に規定しないが、一般に50～400の範囲内で、数時間～30時間の処理上条件が選択される。また、上記酸化雰囲気中には、水分、窒素酸化物、オゾン等、紡糸繊維の酸化力を高めるものが含まれていても良く、酸素分圧を意図的に変えても良い。

【0027】

ところで、原料中に含まれる有機金属化合物の割合によっては、紡糸繊維の軟化温度が50を下回る場合もあり、その場合は、あらかじめ上記処理温度よりも低い温度で、繊維表面の酸化を促進する処理を施す場合もある。なお、同第3工程並びに第2工程の際に、原料中に含まれている低分子量化合物の繊維表面へのブリードアウトが進行し、目的とする傾斜組成の下地が形成されるものと考えている。

20

【0028】

次に、第4工程においては、前記不融化した繊維を、張力または無張力下で、500～1800の温度範囲で酸化雰囲気中において焼成し、目的とする、シリカ成分を主体とする酸化物相（第1相）とチタニア相（第2相）との複合相からなり、表層に向かって第2相の構成成分の存在割合が傾斜的に増大するシリカ基複合光触媒を得ることができる。この工程において、不融化した繊維中に含まれる有機物成分は基本的には酸化されるが、選択する条件によっては、炭素や炭化物として繊維中に残存する場合もある。このような状態でも、目的とする機能に支障を来さない場合はそのまま使用されるが、支障を来す場合は、更なる酸化処理が施される。その際、目的とする傾斜組成並びに結晶構造に問題が生じない温度、処理時間が選択されなければならない。

30

【実施例】

【0029】

次に、本発明に係るシリカ基複合光触媒繊維の実施例について説明する。

参考例1

最初に、本実施例に係るシリカ基複合光触媒繊維の原料として用いられるポリカルボシランの製造方法について説明する。まず、5リットルの三口フラスコに無水トルエン2.5リットルと金属ナトリウム400gとを入れ窒素ガス気流下でトルエンの沸点まで加熱し、ジメチルジクロロシラン1リットルを1時間かけて滴下した。滴下終了後、10時間加熱還流し沈殿物を生成させた。この沈殿物をろ過し、まずメタノールで洗浄した後、水で洗浄して、白色粉末のポリジメチルシラン420gを得た。次いで、ポリジメチルシラン250gを水冷還流器を備えた三口フラスコ中に仕込み、窒素気流下、420で30時間加熱反応させて数平均分子量が1200のポリカルボシランを得た。

40

【0030】

実施例1

参考例1の方法により合成されたポリカルボシラン50gにトルエン100gとテトラブトキシチタン50g、さらにビスアセチルアセトナートバリウム5gを加え、100

50

で1時間予備加熱させた後、150℃までゆっくり昇温してトルエンを留去させてそのまま5時間反応させ、更に250℃まで昇温して5時間反応して変性ポリカルボシランを合成した。この変性ポリカルボシランに意図的に低分子量の有機金属化合物を共存させる目的で5gのテトラブトキシチタン、2gのビスアセチルアセトナートバリウムを加えて、変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物を得た。

【0031】

この変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物をトルエンに溶解させたのちガラス製の紡糸装置に仕込み、内部を十分に窒素置換してから昇温してトルエンを留去させて、180℃で熔融紡糸を行った。次いで、この紡糸繊維を、空気中、段階的に150℃まで加熱し不融化させた後、1200℃の空気中で1時間焼成を行うことによって、実施例1に係るシリカ基複合光触媒繊維を得た。

10

【0032】

得られた実施例1に係るシリカ基複合光触媒繊維(平均直径:8μm)は、X線回折の結果、非晶質シリカとアナターゼのチタニアおよびチタン酸バリウムからなっており、蛍光X線分析の結果、シリカが80重量%、チタニアが17重量%、チタン酸バリウムが3重量%であった。また、EPMMAによる構成原子の分布状態を調べたところ、最外周部から1μmの領域でTi/Si(モル比)=0.88、最外周から2~3μmの領域でTi/Si(モル比)=0.17、中心部でTi/Si(モル比)=0.02と、表面に向かってチタンが増大する傾斜組成になっていることを確認した。同様に、最外周部から1μmの領域でBa/Si(モル比)=0.05、最外周から2~3μmの領域でBa/Si(モル比)=0.02、中心部でBa/Si(モル比)=0.01と、表面に向かってバリウムが増大する傾斜組成になっていることを確認した。同繊維の引張り強度は1.8GPaであった。また、実施例1に係るシリカ基複合光触媒繊維のゼータ電位を測定し、等電点を求めたところpH=8.5-9.0であった。

20

【0033】

得られた実施例1に係るシリカ基複合光触媒繊維の金属酸化物の付着防止効果を調べる目的で、この繊維0.2gを直径60mmのシャーレーに入れ、この中に塩化第2鉄と塩化マンガンを溶かした水溶液(濃度はそれぞれ10mg/l、60mg/l、pH=7.8)を入れた。このシャーレーの上から波長254nmの紫外線を24時間照射した。照射後、シャーレーから繊維を取り出して乾燥させた後、電子顕微鏡で繊維表面を観察した。その結果、繊維表面に金属酸化物の付着は確認されず、優れた付着防止効果を示した。

30

【0034】

次に、得られた実施例1に係るシリカ基複合光触媒繊維のチタニアの結晶粒径を調べる目的で、TEM(透過型電子顕微鏡)観察を行った。参考として、実施例1において、紡糸繊維を不融化させた後、1200℃で焼成する代わりに、1225℃及び1250℃でそれぞれ焼成することにより得られたシリカ基複合光触媒繊維についても同様に観察を行った。その結果、1200℃、1225℃、及び1250℃で焼成したシリカ基複合光触媒繊維のチタニアの結晶粒径はそれぞれ8nm、12nm、及び20nmであった。

【0035】

さらに前記1200℃、1225℃、及び1250℃でそれぞれ焼成したシリカ基複合光触媒繊維の光触媒性能を調べる目的で、これらの繊維0.2gを直径60mmのシャーレーに入れ、この中に1ミリリットル当たり100万個の大腸菌を含む水20ミリリットルを入れた。このシャーレーの上から波長351nmのブラックライトを1mW/cm²の強度で3時間照射した。照射後、シャーレーから菌液を採取し、寒天培地で培養し、残存大腸菌数を調べた結果、残存大腸菌数は、1200℃で焼成したシリカ基複合光触媒繊維を入れたものは0個、1225℃で焼成したシリカ基複合光触媒繊維を入れたものは5個、1250℃で焼成したシリカ基複合光触媒繊維を入れたものは20個であった。これにより、焼成温度が低く、チタニアの結晶粒径が小さい方が優れた光触媒活性を有することが示された。

40

【0036】

50

実施例 2

参考例 1 の方法により合成されたポリカルボシラン 50 g にトルエン 100 g とテトラブトキシチタン 50 g、さらにストロンチウムイソプロポキシド 8 g を加え、100 で 1 時間予備加熱させた後、150 までゆっくり昇温してトルエンを留去させてそのまま 5 時間反応させ、更に 250 まで昇温して 5 時間反応して変性ポリカルボシランを合成した。この変性ポリカルボシランに意図的に低分子量の有機金属化合物を共存させる目的で 5 g のテトラブトキシチタン、4 g のストロンチウムイソプロポキシドを加えて、変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物を得た。

【0037】

この変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物をトルエンに溶解させたのちガラス製の紡糸装置に仕込み、内部を十分に窒素置換してから昇温してトルエンを留去させて、180 で溶融紡糸を行った。次いで、紡糸繊維を空气中、段階的に 150 まで加熱し不融化させた後、1200 の空气中で 1 時間焼成を行うことによって、実施例 2 に係るシリカ基複合光触媒繊維を得た。

【0038】

得られた実施例 2 に係るシリカ基複合光触媒繊維（平均直径：8 μm ）は、X 線回折の結果、非晶質シリカとアナターゼのチタニアおよびチタン酸ストロンチウムからなっており、蛍光 X 線分析の結果、シリカが 80 重量%、チタニアが 16 重量%、チタン酸ストロンチウムが 4 重量%であった。また、E P M A による構成原子の分布状態を調べたところ、最外周部から 1 μm の領域で Ti / Si （モル比）= 0.85、最外周から 2 ~ 3 μm の領域で Ti / Si （モル比）= 0.15、中心部で Ti / Si （モル比）= 0.02 と、表面に向かってチタンが増大する傾斜組成になっていることを確認した。同様に、最外周部から 1 μm の領域で Sr / Si （モル比）= 0.06、最外周から 2 ~ 3 μm の領域で Sr / Si （モル比）= 0.02、中心部で Sr / Si （モル比）= 0.01 と、表面に向かってストロンチウムが増大する傾斜組成になっていることを確認した。同繊維の引張り強度は 1.8 G P a であった。また、実施例 2 に係るシリカ基複合光触媒繊維のゼータ電位を測定し、等電点を求めたところ $\text{pH} = 8.0 - 8.5$ であった。

【0039】

得られた実施例 2 に係るシリカ基複合光触媒繊維の金属酸化物の付着防止効果を調べる目的で、この繊維 0.2 g を直径 60 mm のシャーレーに入れ、この中に塩化第 2 鉄と塩化マンガンを溶かした水溶液（濃度はそれぞれ 10 mg / l、60 mg / l、 $\text{pH} = 7.8$ ）を入れた。このシャーレーの上から波長 254 nm の紫外線を 24 時間照射した。照射後、シャーレーから繊維を取り出して乾燥させた後、電子顕微鏡で繊維表面を観察した。その結果、繊維表面に金属酸化物の付着は確認されず、優れた付着防止効果を示した。

【0040】

比較例 1

参考例 1 の方法により合成されたポリカルボシラン 50 g にトルエン 100 g とテトラブトキシチタン 50 g を加え、100 で 1 時間予備加熱させた後、150 までゆっくり昇温してトルエンを留去させてそのまま 5 時間反応させ、更に 250 まで昇温して 5 時間反応して変性ポリカルボシランを合成した。この変性ポリカルボシランに意図的に低分子量の有機金属化合物を共存させる目的で 5 g のテトラブトキシチタンを加えて、変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物を得た。

【0041】

この変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物をトルエンに溶解させたのちガラス製の紡糸装置に仕込み、内部を十分に窒素置換してから昇温してトルエンを留去させて、180 で溶融紡糸を行った。この紡糸繊維を、空气中、段階的に 150 まで加熱し不融化させた後、1200 の空气中で 1 時間焼成を行うことによって、比較例 1 に係るシリカ基複合光触媒繊維を得た。

【0042】

得られた比較例 1 に係るシリカ基複合光触媒繊維（平均直径：8 μm ）は、X 線回折の

10

20

30

40

50

結果、非晶質シリカとアナターゼのチタニアからなっており、蛍光X線分析の結果、シリカが83重量%、チタニアが17重量%であった。また、E P M Aによる構成原子の分布状態を調べたところ、最外周部から1 μ mの領域でT i / S i (モル比) = 0 . 8 5、最外周から2 ~ 3 μ mの領域でT i / S i (モル比) = 0 . 1 3、中心部でT i / S i (モル比) = 0 . 0 4と、表面に向かってチタンが増大する傾斜組成になっていることを確認した。同繊維の引張り強度は1 . 8 G P aであった。また、比較例1に係るシリカ基複合光触媒繊維のゼータ電位を測定し、等電点を求めたところp H = 5 . 0 - 6 . 0であった。

【0043】

得られた比較例1に係るシリカ基複合光触媒繊維の金属酸化物の付着防止効果を調べる目的で、この繊維0.2gを直径60mmのシャーレーに入れ、この中に塩化第2鉄と塩化マンガンを溶かした水溶液(濃度はそれぞれ10mg/l、60mg/l、pH=7.8)を入れた。このシャーレーの上から波長254nmの紫外線を24時間照射した。照射後、シャーレーから繊維を取り出して乾燥させた後、電子顕微鏡で繊維表面を観察した。その結果、繊維表面に多くの金属酸化物の付着が確認された。金属付着物をX線回折で調べたところ酸化鉄および酸化マンガンであることが確認された。

【0044】

比較例2

参考例1の方法により合成されたポリカルボシラン50gにトルエン100gとテトラブトキシチタン50g、さらに鉄(III)アセチルアセトナート5gを加え、100℃で1時間予備加熱させた後、150℃までゆっくり昇温してトルエンを留去させてそのまま5時間反応させ、更に250℃まで昇温して5時間反応して変性ポリカルボシランを合成した。この変性ポリカルボシランに意図的に低分子量の有機金属化合物を共存させる目的で5gのテトラブトキシチタン、2gの鉄(III)アセチルアセトナートを加えて、変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物を得た。

【0045】

この変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物をトルエンに溶解させたのちガラス製の紡糸装置に仕込み、内部を十分に窒素置換してから昇温してトルエンを留去させて、180℃で熔融紡糸を行った。次いで、紡糸繊維を空气中、段階的に150℃まで加熱し不融化させた後、1200℃の空气中で1時間焼成を行うことによって、比較例2に係るシリカ基複合光触媒繊維を得た。

【0046】

得られた比較例2に係るシリカ基複合光触媒繊維(平均直径:8 μ m)は、X線回折の結果、非晶質シリカとアナターゼのチタニアおよび酸化鉄からなっており、蛍光X線分析の結果、シリカが80重量%、チタニアが16重量%、酸化鉄が4重量%であった。また、E P M Aによる構成原子の分布状態を調べたところ、最外周部から1 μ mの領域でT i / S i (モル比) = 0 . 8 7、最外周から2 ~ 3 μ mの領域でT i / S i (モル比) = 0 . 1 5、中心部でT i / S i (モル比) = 0 . 0 3と、表面に向かってチタンが増大する傾斜組成になっていることを確認した。同様に、最外周部から1 μ mの領域でF e / S i (モル比) = 0 . 0 8、最外周から2 ~ 3 μ mの領域でF e / S i (モル比) = 0 . 0 2、中心部でF e / S i (モル比) = 0 . 0 1と、表面に向かって鉄が増大する傾斜組成になっていることを確認した。同繊維の引張り強度は1 . 7 G P aであった。また、比較例2に係るシリカ基複合光触媒繊維のゼータ電位を測定し、等電点を求めたところp H = 6 . 5 - 7 . 5であった。

【0047】

得られた比較例2に係るシリカ基複合光触媒繊維の金属酸化物の付着防止効果を調べる目的で、この繊維0.2gを直径60mmのシャーレーに入れ、この中に塩化第2鉄と塩化マンガンを溶かした水溶液(濃度はそれぞれ10mg/l、60mg/l、pH=7.8)を入れた。このシャーレーの上から波長254nmの紫外線を24時間照射した。照射後、シャーレーから繊維を取り出して乾燥させた後、電子顕微鏡で繊維表面を観察した。その結果、繊維表面に多くの金属酸化物の付着が確認された。金属付着物をX線回折で調

10

20

30

40

50

べたところ酸化鉄および酸化マンガンであることが確認された。

【0048】

比較例3

参考例1の方法により合成されたポリカルボシラン50gにトルエン100gとテトラブトキシチタン50g、さらにタングステンエトキシド3gを加え、100で1時間予備加熱させた後、150までゆっくり昇温してトルエンを留去させてそのまま5時間反応させ、更に250まで昇温して5時間反応して変性ポリカルボシランを合成した。この変性ポリカルボシランに意図的に低分子量の有機金属化合物を共存させる目的で5gのテトラブトキシチタン、2gのタングステンエトキシドを加えて、変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物を得た。

10

【0049】

この変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物をトルエンに溶解させたのちガラス製の紡糸装置に仕込み、内部を十分に窒素置換してから昇温してトルエンを留去させて、180で熔融紡糸を行った。次いで、紡糸繊維を空气中、段階的に150まで加熱し不融化させた後、1200の空气中で1時間焼成を行うことによって、比較例3に係るシリカ基複合光触媒繊維を得た。

【0050】

得られた比較例3に係るシリカ基複合光触媒繊維(平均直径:8 μ m)は、X線回折の結果、非晶質シリカとアナターゼのチタニアおよび酸化タングステンからなっており、蛍光X線分析の結果、シリカが80重量%、チタニアが15重量%、酸化タングステンが5重量%であった。また、EPMAによる構成原子の分布状態を調べたところ、最外周部から1 μ mの領域でTi/Si(モル比)=0.85、最外周から2~3 μ mの領域でTi/Si(モル比)=0.13、中心部でTi/Si(モル比)=0.04と、表面に向かってチタンが増大する傾斜組成になっていることを確認した。同様に、最外周部から1 μ mの領域でW/Si(モル比)=0.07、最外周から2~3 μ mの領域でW/Si(モル比)=0.02、中心部でW/Si(モル比)=0.01と、表面に向かってタングステンが増大する傾斜組成になっていることを確認した。同繊維の引張り強度は1.6GPaであった。また、比較例3に係るシリカ基複合光触媒繊維のゼータ電位を測定し、等電点を求めたところpH=4.0-5.0であった。

20

【0051】

得られた比較例3に係るシリカ基複合光触媒繊維の金属酸化物の付着防止効果を調べる目的で、この繊維0.2gを直径60mmのシャーレーに入れ、この中に塩化第2鉄と塩化マンガンを溶かした水溶液(濃度はそれぞれ10mg/l、60mg/l、pH=7.8)を入れた。このシャーレーの上から波長254nmの紫外線を24時間照射した。照射後、シャーレーから繊維を取り出して乾燥させた後、電子顕微鏡で繊維表面を観察した。その結果、繊維表面に多くの金属酸化物の付着が確認された。金属付着物をX線回折で調べたところ酸化鉄および酸化マンガンであることが確認された。

30

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】本発明に係るシリカ基複合酸化物の生成過程を模式的に示す図である。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
D 0 1 F 9/08 (2006.01) D 0 1 F 9/08 Z

- (72)発明者 藤井 輝昭
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 宇部研究所内
- (72)発明者 大谷 慎一郎
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 宇部研究所内
- (72)発明者 松永 格
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 宇部研究所内

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 特許第3465706(JP, B2)
特許第3465699(JP, B2)
特開平10-305230(JP, A)
特公昭62-060414(JP, B2)
特開2003-010612(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00 - 38/74
D01F 9/08 - 9/10
C03C 13/02