

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-501090

(P2018-501090A)

(43) 公表日 平成30年1月18日(2018.1.18)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
B01D 39/16	(2006.01)	B01D 39/16	A	4D019
B03C 3/28	(2006.01)	B03C 3/28		4D054
B03C 3/64	(2006.01)	B03C 3/64	Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2017-530679 (P2017-530679)	(71) 出願人	503115205
(86) (22) 出願日	平成27年12月14日 (2015.12.14)		ザ ボード オブ トラストィーズ オブ
(85) 翻訳文提出日	平成29年7月10日 (2017.7.10)		ザ レランド スタンフォード ジュニ
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/065608		ア ユニバーシティー
(87) 国際公開番号	W02016/094906		アメリカ合衆国 94305-2038
(87) 国際公開日	平成28年6月16日 (2016.6.16)		カリフォルニア州 スタンフォード メイ
(31) 優先権主張番号	62/091, 041		ン クワッド ビルディング 170 サ
(32) 優先日	平成26年12月12日 (2014.12.12)		ード フロア ピー. オー. ボックス 2
(33) 優先権主張国	米国 (US)		0386 オフィス オブ ザ ジェネラ
			ル カウンセル
		(74) 代理人	100078282
			弁理士 山本 秀策
		(74) 代理人	100113413
			弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高効率PM_{2.5}捕捉のための空気フィルタ

(57) 【要約】

本明細書に説明されるのは、基板と、基板上に堆積されるポリマーナノ繊維の網とを含む、空気フィルタであって、空気フィルタは、光透過率が50%を下回るとき、PM_{2.5}に対して少なくとも70%の除去効率を有する。また、本明細書に説明されるのは、第1の電気電圧を受容するように適合される第1の層を含む、電気空気フィルタであって、第1の層は、伝導性材料でコーティングされた有機繊維を含む。さらに説明されるのは、基板と、基板上に堆積されるポリマーナノ繊維の網とを含む、高温濾過のための空気フィルタであって、空気フィルタは、少なくとも70℃の温度でPM_{2.5}に対して少なくとも70%の除去効率を有する。

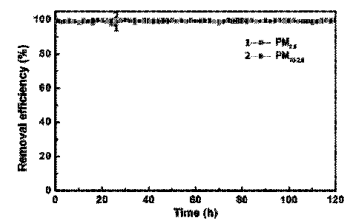


FIG. 23A

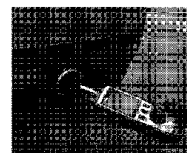


FIG. 23B

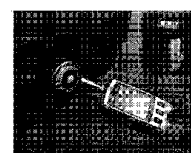


FIG. 23C

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と、前記基板上に堆積されるポリマーナノ繊維の網とを含む、空気フィルタであって、前記フィルタを通した光透過率が 50 % を下回るとき、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも 70 % の除去効率を有する、空気フィルタ。

【請求項 2】

前記ポリマーナノ繊維は、少なくとも 1 D の双極子モーメントを有する反復単位を含む、ポリマーを含む、請求項 1 に記載の空気フィルタ。

【請求項 3】

前記ポリマーナノ繊維は、少なくとも 2 D の双極子モーメントを有する反復単位を含む、ポリマーを含む、請求項 1 に記載の空気フィルタ。

10

【請求項 4】

前記ポリマーナノ繊維は、少なくとも 3 D の双極子モーメントを有する反復単位を含む、ポリマーを含む、請求項 1 に記載の空気フィルタ。

【請求項 5】

前記ポリマーナノ繊維は、ポリアクリロニトリルを含む、請求項 1 に記載の空気フィルタ。

【請求項 6】

前記ポリマーナノ繊維は、ナイロンを含む、請求項 1 に記載の空気フィルタ。

【請求項 7】

前記ポリマーナノ繊維は、平均直径 10 ~ 900 nm を有する、請求項 1 に記載の空気フィルタ。

20

【請求項 8】

前記ポリマーナノ繊維は、正または負の正味電荷を有する、請求項 1 に記載の空気フィルタ。

【請求項 9】

前記空気フィルタは、光透過率が 70 % を下回るとき、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも 90 % の除去効率と、 $PM_{10-2.5}$ に対して少なくとも 90 % の除去効率とを有する、請求項 1 に記載の空気フィルタ。

【請求項 10】

前記空気フィルタは、平均 $PM_{2.5}$ 指数 300 および平均風速 1 マイル/時間を有する空気への 100 時間の暴露後、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも 90 % の除去効率を有する、請求項 1 に記載の空気フィルタ。

30

【請求項 11】

他の材料も、より多くの機能性を提供するために、ポリマーナノ繊維に追加される、請求項 1 に記載の空気フィルタ。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の空気フィルタを備える、空気濾過デバイス。

【請求項 13】

窓網戸、装着式マスク、屋内用空気濾過ユニット、建物用空調および換気システム、自動車用空調システム、自動車用排気システム、産業用排気システム、クリーンルーム空気濾過システム、タバコフィルタ、または屋外用濾過システムの中に組み込まれる、請求項 12 に記載の空気濾過デバイス。

40

【請求項 14】

請求項 1 に記載の空気フィルタを作製するための方法であって、少なくとも 1 D、または少なくとも 2 D、または少なくとも 3 D の双極子モーメントを有する反復単位を含む 1 ~ 20 重量 % のポリマーを含むポリマー溶液から、前記ポリマーナノ繊維を前記基板上に電界紡糸するステップを含む、方法。

【請求項 15】

空気濾過デバイスを作製するための方法であって、請求項 1 に記載の空気フィルタを窓

50

網戸、装着式マスク、屋内用空気濾過ユニット、建物用空調および換気システム、自動車用空調システム、自動車用排気システム、産業用排気システム、クリーンルーム空気濾過システム、タバコフィルタ、または屋外用濾過システムの中に組み込むステップを含む、方法。

【請求項 16】

第1の電気電圧を受容するように適合される第1の層を含む、電気空気フィルタであって、前記第1の層は、伝導性材料でコーティングされた有機繊維を含む、電気空気フィルタ。

【請求項 17】

前記有機繊維は、マイクロ繊維またはナノ繊維であって、前記有機繊維は、前記伝導性材料で部分的にコーティングされ、前記伝導性材料は、炭素、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、および伝導性ポリマーから選択される、請求項16に記載の電気空気フィルタ。

10

【請求項 18】

前記有機繊維は、コーティングされた側と、コーティングされない側とを含み、前記コーティングされない側は、気流方向に面する、請求項17に記載の電気空気フィルタ。

【請求項 19】

前記有機繊維は、マイクロ繊維またはナノ繊維であって、前記有機繊維は、前記伝導性材料でコーティングされ、前記伝導性材料は、炭素、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、および伝導性ポリマーから選択され、前記伝導性材料は、 $PM_{2.5}$ に対して親和性を増加させるための極性基で官能化された表面である、請求項16に記載の電気空気フィルタ。

20

【請求項 20】

第2の電気電圧を受容するように適合される第2の層をさらに備える、請求項16に記載の電気空気フィルタ。

【請求項 21】

請求項16に記載の電気空気フィルタを備える、空気濾過システム。

【請求項 22】

換気システム、空調システム、および自動車室内用空気フィルタから選択される、請求項21に記載の空気濾過システム。

30

【請求項 23】

請求項16に記載の電気空気フィルタを作製するための方法であって、金属または金属酸化物をマイクロ繊維またはナノ繊維上にスパッタコーティングするステップを含み、前記スパッタコーティングは、指向性であって、前記マイクロ繊維またはナノ繊維は、前記金属または金属酸化物で部分的にコーティングされる、方法。

【請求項 24】

請求項16に記載の電気空気フィルタを作製するための方法であって、金属または金属酸化物でコーティングされたマイクロ繊維またはナノ繊維を処理し、反応基を発生させるステップと、前記反応基と有機化合物を反応させ、前記金属または金属酸化物コーティングの表面を官能化させ、 $PM_{2.5}$ に対する親和性を増加させるステップとを含む、方法。

40

【請求項 25】

請求項16に記載の電気空気フィルタを使用して $PM_{2.5}$ を濾過するための方法であって、電気電圧を前記電気空気フィルタの第1の層に印加するステップを含む、方法。

【請求項 26】

基板と、前記基板上に堆積されるポリマーナノ繊維の網とを含む、高温濾過のための空気フィルタであって、少なくとも70℃の動作温度で $PM_{2.5}$ に対して少なくとも70%の除去効率を有する、空気フィルタ。

【請求項 27】

前記ポリマーナノ繊維は、少なくとも1D、または少なくとも2D、または少なくとも

50

3 Dの双極子モーメントを有する反復単位を含む、ポリマーを含む、請求項 2 6 に記載の空気フィルタ。

【請求項 2 8】

前記ポリマーナノ繊維は、ポリイミドを含む、請求項 2 6 に記載の空気フィルタ。

【請求項 2 9】

前記ポリマーナノ繊維は、平均直径 1 0 ～ 9 0 0 n m を有する、請求項 2 6 に記載の空気フィルタ。

【請求項 3 0】

前記空気フィルタは、ガス速度 0 . 2 m / 秒で圧力降下 5 0 0 P a もしくはそれ未満と、少なくとも 7 0 °C の動作温度で $PM_{2.5}$ に対して少なくとも 8 0 % の除去効率と、少なくとも 7 0 °C の動作温度で $PM_{10-2.5}$ に対して少なくとも 8 0 % の除去効率とを有する、請求項 2 6 に記載の空気フィルタ。

【請求項 3 1】

前記空気フィルタは、少なくとも 7 0 °C の動作温度で、平均 $PM_{2.5}$ 指数 3 0 0 および平均風速 0 . 2 m / 秒を有する空気への 1 0 0 時間の暴露後、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも 8 0 % の除去効率を有する、請求項 2 6 に記載の空気フィルタ。

【請求項 3 2】

請求項 2 6 に記載の空気フィルタを備える汚染源から高温 $PM_{2.5}$ 粒子を除去するための空気濾過デバイス。

【請求項 3 3】

車両用排気フィルタ、産業用排気フィルタ、および発電所用排気フィルタから選択される、請求項 3 2 に記載の空気濾過デバイス。

【請求項 3 4】

請求項 2 6 に記載の空気フィルタを作製するための方法であって、少なくとも 1 D の双極子モーメントを有する反復単位を含む 1 ～ 3 0 重量 % のポリマーを含むポリマー溶液から、前記ポリマーナノ繊維を前記基板上に電界紡糸するステップを含む、方法。

【請求項 3 5】

汚染源から高温 $PM_{2.5}$ 粒子を除去するための空気濾過デバイスを作製するための方法であって、請求項 2 6 に記載の空気フィルタを車両用排気フィルタ、産業用排気フィルタ、または発電所用排気フィルタの中に組み込むステップを含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0 0 0 1】

(関連出願の相互参照)

本願は、2 0 1 4 年 1 2 月 1 2 日に出願された米国仮特許出願第 6 2 / 0 9 1 , 0 4 1 の利益を主張するものであり、該米国仮特許出願の内容は、その全体が参照により本明細書中に援用される。

【0 0 0 2】

空気中の粒子状物質 (PM) 汚染は、人々の生活の質に著しく影響を及ぼし、公衆に対して深刻な健康上の脅威を与え、かつ可視性、直接および間接放射強制力、気候、ならびに生態系を脅かす。PM は、非常に小さい粒子と液体液滴の複合混合物である。粒子サイズに基づいて、PM は、それぞれ、2 . 5 μm および 1 0 μm を下回る粒子サイズを指す、 $PM_{2.5}$ および PM_{10} に分類される。 $PM_{2.5}$ 汚染は、その小サイズに起因して、ヒト気管支および肺に侵入し得るため、特に有害である。故に、 $PM_{2.5}$ への長期暴露は、罹患率および死亡率を増加させる。最近、深刻な PM 汚染問題が、中国等の大規模製造産業を伴う発展途上国に発生している。図 1 A および 1 B は、それぞれ、晴れた日と曇った日の北京内のある場所の画像を示す。曇った日は、可視性は、著しく低下し、空気質は、非常に高いレベルの $PM_{2.5}$ に起因して、健康に有害なものとなっている。

【0 0 0 3】

曇った日の公衆によって講じられる対策は、殆どが、マスクフィルタの使用等の屋外用

10

20

30

40

50

の個々の保護に焦点を当てたものであるが、これは、多くの場合、大型であって、気流を通さない。屋内空間では、保護は、換気システムまたは中央空調設備内の濾過を通して現代の商業用建物において利用可能であるが、居住用住宅は、PMからの濾過保護をめったに有していない。さらに、機械的換気によるこれらの能動的空気交換は全て、圧送システムの大量の使用に起因して、膨大なエネルギーを消費する。十分な空気交換を伴わずに屋内に留まる場合、屋内空気質もまた、大きな懸念となる。窓を通した風による、受動的空気交換、すなわち、天然換気が、屋内用空気濾過のために使用され得る場合、理想的であろう。広面積の窓のおかげで、空気交換は、非常に効率的である。窓における保護は、高PM捕捉能力だけではなく、また、太陽および景観からの天然照明のための高光学透明性も同時に呈する、空気フィルタを要求する。

10

【0004】

空気中のPM_{2.5}汚染粒子は、土埃、自動車排ガス、石炭燃焼、二次エアロゾル、産業排ガス、およびバイオマス燃焼を含む、多様な源からの無機物質（SiO₂、SO₄²⁻、およびNO₃⁻等）および有機物質（有機炭素および元素炭素等）を含む、複合組成を有する。PM粒子の挙動は、その化学組成、形態、および機械的特性に起因して異なる。いくつかの硬質無機PM粒子は、主に、フィルタ表面上における捕獲および嵌入によって捕捉される。燃焼排気からのもの等の多くの炭素化合物または水を含有する、いくつかの軟質PMは、フィルタ表面上で変形し、フィルタに付着するプロセスの際、より強力な結合を要求するであろう。しかしながら、既存の空気フィルタ技術では、フィルタ材料特性を調査するための研究は、殆ど行われていない。2つのタイプの空気フィルタが、一般的に使用されている。1つは、水濾過フィルタに類似する、多孔性膜フィルタである（図1C参照）。本タイプの空気フィルタは、中実基板上に細孔を作成することによって作製され、通常、より大きいサイズを伴うPMを濾過除去するために、非常に小さい細孔サイズを有し、本タイプのフィルタの多孔率は、低い（<30%）。故に、濾過効率は、高いが、圧力降下は、大きい。別のタイプの空気フィルタは、厚い物理障壁と付着の組み合わせによってPM粒子を捕捉する、繊維状空気フィルタである（図1D参照）。本タイプのフィルタは、通常、多孔率>70%を有し、数ミクロン〜数十ミクロンの多様な直径の厚い繊維の多層から作製される。高効率を得るために、本タイプのフィルタは、通常、非常に厚くされる。第2のタイプのフィルタの欠点は、大型であること、非透明性、および気流とフィルタ効率との間の妥協である。

20

30

【0005】

空気中へのPMの放出を排除または低減させるために、PMは、多くの場合、高温と関連付けられた源から除去される必要がある。これは、高温空気濾過を可能とする技術を要求する。さらに、排気ガスからの高温埃除去も、産業において望ましく、最近、より注目を集めている。しかしながら、既存の技術は、高温における高効率PM_{2.5}除去の要件を満たし得ない。図18Dに示されるように、サイクロン、集塵器、および沈殿タンク等の産業用埃収集機の大部分は、10μmより大きい粒子を除去するためだけに効果的であって、10μmより小さい粒子には非効果的である。加えて、サイクロン、スプレー塔、およびベンチュリ集塵器は、動作の間、多くのエネルギーを消費し、大流動抵抗を有する（すなわち、圧力降下が大きい）。静電式空気清浄装置は、高建設および動作コストを有し、そのPM除去効率は、サイズ、電荷状態、および伝導性等のPM特性に依存する。ミクロンサイズの繊維状フィルタは、小粒子に対して比較的効果的であるが、繊維状フィルタの大部分は、高温（通常、<100℃）では機能せず、大圧力降下を有する。

40

【0006】

既存の技術は、高効率PM_{2.5}フィルタの要件を満たさないであろうため、改良の必要性がある。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本明細書に開示されるのは、図1Eに示されるように、高濾過効率、気流に対して低抵

50

抗、かつ軽量という魅力的属性を有する、改良されたポリマーナノ繊維フィルタ技術である。必要に応じて、また、良好な光学透明性を有することができる。空気フィルタの表面化学性質がPM粒子のものに合致するように最適化されると、単繊維捕捉能力が既存の繊維状フィルタをはるかに上回って向上されることが見出された。したがって、空気フィルタ内で使用される材料は、太陽光に対する透明性および十分な気流の両方を提供するための透明レベルまで有意に低減されることができる。また、繊維直径が、同一充塞密度を伴って、ナノメートル規模まで低下されると、粒子捕捉能力は、大表面積に起因して、有意に増加され、これはまた、はるかに薄い空気フィルタを用いて、効果的PM捕捉を確実にする。ポリマーナノ繊維の中に注入される静電荷もまた、PM粒子を表面に誘引するために重要である。本改良されたフィルタは、個人用マスク、空調設備、屋内用空気清浄機、建物用窓、屋外用途、自動車、および産業用濾過等のあらゆるタイプの空気濾過状況に適用されることができる。空気フィルタの表面化学性質およびマイクロ構造を制御することによって、非常に危険な空気質条件下において、PM_{2.5}粒子の>95%除去を伴う約90%透明性、>99%除去を伴う約60%透明性、および>99.97%除去を伴う約30%透明性を有する、透明の超薄フィルタが達成された。また、任意の光学透明性要件を伴わない用途にも使用されることができる。

10

【0008】

高効率ナノ繊維状空気フィルタ

本明細書に説明される本発明のいくつかの実施形態の一側面は、基板と、基板上に堆積されるポリマーナノ繊維の網とを含む、空気フィルタに関し、空気フィルタは、少なくとも50%の光透過率と、PM_{2.5}に対して少なくとも70%の除去効率とを有する。

20

【0009】

いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、少なくとも0.5デバイ(D)または少なくとも1Dの双極子モーメントを有する反復単位を含む、ポリマーを含む。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、少なくとも2Dの双極子モーメントを有する反復単位を含む、ポリマーを含む。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、少なくとも3Dの双極子モーメントを有する反復単位を含む、ポリマーを含む。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、少なくとも3.5D、少なくとも4D、または少なくとも5D、および最大10D、最大12D、またはそれを上回る双極子モーメントを有する反復単位を含む、ポリマーを含む。好適な反復単位の実施例として、置換アルキル基（例えば、1、2、3、もしくはそれを上回るハロ基または以下に列挙される他の極性基と置換される）、置換アルキレン基（例えば、1、2、3、もしくはそれを上回るハロ基または以下に列挙される他の極性基と置換される）、置換アルキニル基（例えば、1、2、3、もしくはそれを上回るハロ基または以下に列挙される他の極性基と置換される）、置換アリール基（例えば、1、2、3、もしくはそれを上回るハロ基または以下に列挙される他の極性基と置換される）、ヒドロキシ基、ケトン基、スルホン基、アルデヒド基、エーテル基、チオ基、シアノ基（またはニトリル基）、ニトロ基、アミノ基、N-置換アミノ基、アンモニウム基、N-置換アンモニウム基、アミド基、N-置換アミド基、カルボキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルカルボニルアミノ基、N-置換アルキルカルボニルアミノ基、アルケニルカルボニルアミノ基、N-置換アルケニルカルボニルアミノ基、アルキニルカルボニルアミノ基、N-置換アルキニルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、N-置換アリールカルボニルアミノ基、尿素基、エポキシ基、オキサゾリドン基、およびその荷電またはヘテロ形態等の極性基を含む、反復単位が挙げられる。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、ケトン基および／またはスルホン基を有する反復単位を含む、ポリマーを含む。

30

40

【0010】

いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、ニトリル基を含む反復単位を含む、ポリマーを含む。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、ポリアクリロニトリル(PAN)を含む。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、極性官能基（例えば、

50

—CN、—OH、—CO—、—C—O—、—NO₂、—NH—、—NH₂等)を含む反復単位を含む、ポリマーを含む。ポリマーの反復単位の双極子モーメントが高いほど、PM粒子へのポリマーの付着性が高まる。

【0011】

いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、平均直径1ミクロン未満を有する。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、平均直径10～900nmを有する。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、平均直径20～800nmを有する。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、平均直径30～700nmを有する。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、平均直径50～500nmを有する。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、平均直径100～300nmを有する。

10

【0012】

いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、基板上に電界紡糸される。

【0013】

いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、電荷を担持する。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、正の電荷を担持する。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、負の電荷を担持する。

【0014】

いくつかの実施形態では、空気フィルタは、光透過率少なくとも60%を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、光透過率少なくとも70%を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、光透過率少なくとも75%を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、光透過率少なくとも80%を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、光透過率少なくとも85%を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、光透過率少なくとも90%を有する。透過率値は、400～800nmのAM1.5太陽スペクトルを計測し、平均透過率値を得ることによって表されることができる。透過率値はまた、ヒト視覚または測光加重透過率、550nm等の可視範囲内の所与の波長もしくは波長の範囲における透過率、または他の波長もしくは波長の範囲の観点から表されることができる。

20

【0015】

いくつかの実施形態では、空気フィルタは、光学透明性要件を有していない用途のために使用される。空気フィルタは、光透過率60%未満、または30%未満、または10%未満、または5%未満を有する。

30

【0016】

いくつかの実施形態では、空気フィルタは、PM_{2.5}に対して少なくとも80%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、PM_{2.5}に対して少なくとも90%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、PM_{2.5}に対して少なくとも95%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、PM_{2.5}に対して少なくとも98%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、PM_{2.5}に対して少なくとも99%の除去効率を有する。

【0017】

いくつかの実施形態では、複数の層の空気フィルタが、少なくとも80%の除去効率を達成するために使用され得る。いくつかの実施形態では、複数の層の空気フィルタは、PM_{2.5}に対して少なくとも90%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、複数の層の空気フィルタは、PM_{2.5}に対して少なくとも95%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、複数の層の空気フィルタは、PM_{2.5}に対して少なくとも98%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、複数の層の空気フィルタは、PM_{2.5}に対して少なくとも99%の除去効率を有する。

40

【0018】

いくつかの実施形態では、空気フィルタは、PM_{10-2.5}に対して少なくとも80%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、PM_{10-2.5}に対して少なくとも90%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは

50

、 $PM_{10-2.5}$ に対して少なくとも95%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、 $PM_{10-2.5}$ に対して少なくとも98%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、 $PM_{10-2.5}$ に対して少なくとも99%の除去効率を有する。

【0019】

いくつかの実施形態では、空気フィルタは、湿潤条件下でその濾過効率を維持する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、相対湿度60%で25℃において、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも90%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、相対湿度70%で25℃において、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも90%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、相対湿度80%で25℃において、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも90%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、相対湿度90%で25℃において、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも90%の除去効率を有する。

【0020】

いくつかの実施形態では、空気フィルタは、 $PM_{2.5}$ への長期暴露後、その濾過効率を維持する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、平均 $PM_{2.5}$ 指数300および平均風速1マイル/時間を有する空気への50時間の暴露後、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも90%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、平均 $PM_{2.5}$ 指数300および平均風速1マイル/時間を有する空気への100時間の暴露後、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも90%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、平均 $PM_{2.5}$ 指数300および平均風速1マイル/時間を有する空気への200時間の暴露後、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも90%の除去効率を有する。

【0021】

いくつかの実施形態では、空気フィルタはさらに、別のまたはより多くの材料を含む。いくつかの実施形態では、空気フィルタはさらに、ポリマーナノ繊維上に吸着されるPMを分解するために適合される、触媒（例えば、 TiO_2 、 MoS_2 ）を含む。いくつかの実施形態では、空気フィルタはさらに、ポリマーナノ繊維上に吸着される細菌およびウイルスを死滅させるために適合される、抗生物病原体材料（例えば、Ag）を含む。いくつかの実施形態では、空気フィルタはさらに、他の空気汚染物質（例えば、アルデヒド、 NO_x 、および SO_x ）を吸着および／または分解するために適合される、材料を含む。

【0022】

本明細書に説明される本発明のいくつかの実施形態の別の側面は、本明細書に説明される空気フィルタを備える、空気濾過デバイスに関する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、可撤性、着脱可能、および／または交換可能である。

【0023】

いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、受動的空気濾過デバイスである。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、窓網戸である。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、装着式マスクである。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、ヘルメットである。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、鼻用フィルタである。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、建物用空気処理システムである。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、自動車用空調システムである。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、産業用排気濾過システムである。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、クリーンルーム濾過システムである。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、病院用空気清浄システムである。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、屋外用濾過のためのネットである。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、タバコフィルタである。

【0024】

本明細書に説明される本発明のいくつかの実施形態のさらなる側面は、ポリマー溶液からポリマーナノ繊維を基板上に電界紡糸するステップを含む、本明細書に説明される空気フィルタを作製するための方法に関する。いくつかの実施形態では、ポリマー溶液は、1

～20重量%のポリマーを含む。いくつかの実施形態では、ポリマー溶液は、3～15重量%のポリマーを含む。いくつかの実施形態では、ポリマー溶液は、5～10重量%のポリマーを含む。

【0025】

本明細書に説明される本発明のいくつかの実施形態のさらなる側面は、本明細書に説明される空気フィルタを窓網戸の中に組み込むステップを含む、空気濾過デバイスを作製するための方法に関する。本明細書に説明される本発明のいくつかの実施形態のさらなる側面は、本明細書に説明される空気フィルタを装着式マスクの中に組み込むステップを含む、空気濾過デバイスを作製するための方法に関する。本明細書に説明される本発明のいくつかの実施形態のさらなる側面は、本明細書に説明される窓網戸を窓フレーム内に据え付けるステップを含む、屋内空気質を改良するための方法に関する。

10

【0026】

電気空気フィルタ

また、本明細書に開示されるのは、導電性空気フィルタである。故に、本明細書に説明される本発明のいくつかの実施形態の一側面は、第1の電気電圧を受容するように適合される第1の層を含む、電気空気フィルタに関し、第1の層は、伝導性材料でコーティングされた有機繊維を含む。

【0027】

いくつかの実施形態では、第1の層は、少なくとも1つの横寸法1000ミクロンまたはそれ未満を有する、マイクロ繊維を含む。いくつかの実施形態では、第1の層は、少なくとも1つの横寸法1ミクロンまたはそれ未満を有する、ナノ繊維を含む。いくつかの実施形態では、マイクロ繊維またはナノ繊維は、極性官能基（例えば、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 $-CO-$ 、 $-C-O-C-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NO_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NH_2$ ）を含む反復単位を含む、ポリマーを含む。ポリマーの反復単位は双極子モーメントが高いほど、PM粒子へのポリマーの付着性が高まる。いくつかの実施形態では、マイクロ繊維またはナノ繊維は、ナイロン、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリスチレン（PS）、またはポリエチレン（PE）から選択されるポリマーを含む。

20

【0028】

いくつかの実施形態では、伝導性材料は、金属を含む。いくつかの実施形態では、伝導性材料は、Cu等の元素金属を含む。いくつかの実施形態では、伝導性材料は、伝導性炭素、炭素ナノ管、グラフェン、酸化グラフェン、または黒鉛を含む。いくつかの実施形態では、伝導性材料は、金属酸化物を含む。いくつかの実施形態では、伝導性材料は、金属窒化物を含む。いくつかの実施形態では、伝導性材料は、伝導性ポリマーを含む。いくつかの実施形態では、伝導性材料は、数ヶ月またはさらに数年、空气中で高伝導性を維持するように適合される。

30

【0029】

いくつかの実施形態では、有機繊維は、伝導性材料で部分的にコーティングされる。いくつかの実施形態では、有機繊維は、コーティングされた側と、コーティングされない側とを含む。

【0030】

いくつかの実施形態では、有機繊維は、伝導性材料で完全にコーティングされ、伝導性コーティングの外側表面はさらに、官能化される。いくつかの実施形態では、伝導性コーティングの外側表面は、極性基で官能化され、PM粒子に対する親和性を増加させる。

40

【0031】

いくつかの実施形態では、電気空気フィルタはさらに、第2の電気電圧を受容するように適合される第2の層を備え、第2の層は、第1の層と同じまたは異なる。いくつかの実施形態では、第1の層および第2の層は、電気空気フィルタ内で相互に平行に配置される。いくつかの実施形態では、正の電圧が、第1の層上に印加され、負のまたは中立電圧が、第2の層上に印加される。いくつかの実施形態では、負の電圧が、第1の層上に印加され、正のまたは中立電圧が、第2の層上に印加される。いくつかの実施形態では、気流は

50

、第2の層に接触する前に、第1の層を通して通過する。いくつかの実施形態では、気流は、第1の層に接触する前に、第2の層を通して通過する。

【0032】

いくつかの実施形態では、電気空気フィルタは、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも80%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、電気空気フィルタは、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも90%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、電気空気フィルタは、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも95%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、電気空気フィルタは、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも98%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、電気空気フィルタは、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも99%の除去効率を有する。

10

【0033】

いくつかの実施形態では、電気空気フィルタは、 $PM_{10-2.5}$ に対して少なくとも80%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、電気空気フィルタは、 $PM_{10-2.5}$ に対して少なくとも90%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、電気空気フィルタは、 $PM_{10-2.5}$ に対して少なくとも95%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、電気空気フィルタは、 $PM_{10-2.5}$ に対して少なくとも98%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、電気空気フィルタは、 $PM_{10-2.5}$ に対して少なくとも99%の除去効率を有する。

【0034】

本明細書に説明される本発明のいくつかの実施形態の別の側面は、本明細書に説明される電気空気フィルタを備える、空気濾過デバイスに関する。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、換気システムである。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、空調システムである。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、自動車室内用空気フィルタである。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、窓網戸である。

20

【0035】

本明細書に説明される本発明のいくつかの実施形態のさらなる側面は、電気空気フィルタを作製するための方法に関する。いくつかの実施形態では、本方法は、金属または金属酸化物をマイクロ繊維またはナノ繊維上にスパッタコーティングするステップを含む。いくつかの実施形態では、マイクロ繊維またはナノ繊維は、指向性スパッタコーティングによって、金属または金属酸化物で部分的にコーティングされる。いくつかの実施形態では、マイクロ繊維またはナノ繊維は、金属または金属酸化物で完全にコーティングされる。

30

【0036】

いくつかの実施形態では、本方法は、金属または金属酸化物コーティングの外側表面を処理し、反応基を発生させるステップと、該反応基と有機化合物を反応させ、金属または金属酸化物コーティングの外側表面を官能化し、PM粒子に対する親和性を増加させるステップとを含む。いくつかの実施形態では、金属または金属酸化物コーティングの外側表面は、空気プラズマで処理され、 $-OH$ 基を発生させる。いくつかの実施形態では、 $-OH$ 基は、シラン誘導体（例えば、3-シアノプロピルトリクロロシラン）と反応され、金属または金属酸化物コーティングの外側表面を官能化する。他の好適な官能基として、高極性および高双極子モーメントを有するものが挙げられる（例えば、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 $-CO-$ 、 $-NO_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NH_2$ ）。双極子モーメントが高いほど、PM粒子への付着性が高まる。

40

【0037】

本明細書に説明される本発明のいくつかの実施形態のさらなる側面は、電気電圧を電気空気フィルタの第1の層に印加するステップを含む、電気空気フィルタを使用してPM粒子を濾過するための方法に関する。第1の層内の有機繊維が、コーティングされた側と、コーティングされない側とを含む、いくつかの実施形態では、本方法は、コーティングされない側が気流方向に面することを可能にする様式で電気空気フィルタを設置するステップを含むことができる。

【0038】

50

いくつかの実施形態では、正の電気電圧が、第 1 の層上に印加される。いくつかの実施形態では、負の電気電圧が、第 1 の層上に印加される。いくつかの実施形態では、正の電圧が、第 1 の層上に印加され、負のまたは中立電圧が、第 2 の層上に印加される。いくつかの実施形態では、負の電圧が、第 1 の層上に印加され、正のまたは中立電圧が、第 2 の層上に印加される。

【0039】

汚染源からの効率的 $PM_{2.5}$ 除去のための高温安定性を伴うナノ繊維状空気フィルタ
本明細書に説明される本発明のいくつかの実施形態の別の側面は、基板と、基板上に堆積されるポリマーナノ繊維の網とを含む、高温濾過のための空気フィルタに関し、空気フィルタは、動作温度少なくとも $70^{\circ}C$ で $PM_{2.5}$ に対して少なくとも 70% の除去効率を有する。

10

【0040】

いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、少なくとも 1 D、少なくとも 2 D、または少なくとも 3 D、または少なくとも 4 D、または少なくとも 5 D、または少なくとも 6 D、および最大 10 D、最大 12 D、またはそれを上回る双極子モーメントを有する反復単位を含む、ポリマーを含む。好適な反復単位の実施例として、置換アルキル基（例えば、1、2、3、もしくはそれを上回るハロ基または以下に列挙される他の極性基と置換される）、置換アルキレン基（例えば、1、2、3、もしくはそれを上回るハロ基または以下に列挙される他の極性基と置換される）、置換アルキニル基（例えば、1、2、3、もしくはそれを上回るハロ基または以下に列挙される他の極性基と置換される）、置換アリール基（例えば、1、2、3、もしくはそれを上回るハロ基または以下に列挙される他の極性基と置換される）、ヒドロキシル基、ケトン基、スルホン基、アルデヒド基、エーテル基、チオ基、シアノ基（またはニトリル基）、ニトロ基、アミノ基、N-置換アミノ基、アンモニウム基、N-置換アンモニウム基、アミド基、N-置換アミド基、カルボキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルカルボニルアミノ基、N-置換アルキルカルボニルアミノ基、アルケニルカルボニルアミノ基、N-置換アルケニルカルボニルアミノ基、アルキニルカルボニルアミノ基、N-置換アルキニルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、N-置換アリールカルボニルアミノ基、尿素基、エポキシ基、オキサゾリドン基、およびその荷電またはヘテロ形態等の極性基を含む、反復単位が挙げられる。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、ケトン基および／またはスルホン基を有する反復単位を含む、ポリマーを含む。

20

30

【0041】

いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、イミド基を含む反復単位を含む、ポリマーを含む。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、ポリイミド (PI) を含む。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、ニトリル基を含む反復単位を含む、ポリマーを含む。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、ポリアクリロニトリル (PAN) を含む。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、ポリ (p-フェニレンスルフィド) を含む。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、ポリ p-フェニレンテレフタルアミドを含む。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、ポリテトラフルオロエチレンを含む。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、極性官能基（例えば、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 $-CO-$ 、 $-NO_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NH_2$ 等）を含む反復単位を含む、ポリマーを含む。ポリマーの反復単位 of 双極子モーメントが高いほど、PM 粒子へのポリマーの付着性が高まる。

40

【0042】

いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、平均直径 1 ミクロン未満を有する。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、平均直径 $10 \sim 900 \text{ nm}$ を有する。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、平均直径 $20 \sim 800 \text{ nm}$ を有する。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、平均直径 $30 \sim 700 \text{ nm}$ を有する。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、平均直径 $50 \sim 500 \text{ nm}$ を有する。いくつかの

50

実施形態では、ポリマーナノ繊維は、平均直径100～300nmを有する。

【0043】

いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、基板上に電界紡糸される。

【0044】

いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、電荷を担持する。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、正の電荷を担持する。いくつかの実施形態では、ポリマーナノ繊維は、負の電荷を担持する。

【0045】

いくつかの実施形態では、空気フィルタは、光透過率少なくとも30%、または少なくとも40%、または少なくとも50%、または少なくとも60%、または少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%を有する。透過率値は、400～800nmのAM1.5太陽スペクトルを計測し、平均透過率値を得ることによって表されることができる。透過率値はまた、ヒト視覚もしくは測光加重透過率、550nm等の可視範囲内の所与の波長もしくは波長の範囲における透過率、または他の波長もしくは波長の範囲の観点から表されることができる。

【0046】

いくつかの実施形態では、空気フィルタは、光学透明性要件を有していない用途のために使用される。空気フィルタは、光透過率60%、または30%、または10%、または5%未満を有する。

【0047】

いくつかの実施形態では、動作温度70℃で、空気フィルタは、PM_{2.5}に対して少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも98%、または少なくとも99%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、動作温度150℃で、空気フィルタは、PM_{2.5}に対して少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも98%、または少なくとも99%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、動作温度200℃で、空気フィルタは、PM_{2.5}に対して少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも98%、または少なくとも99%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、動作温度250℃で、空気フィルタは、PM_{2.5}に対して少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも98%、または少なくとも99%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、動作温度300℃で、空気フィルタは、PM_{2.5}に対して少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも98%、または少なくとも99%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、動作温度350℃で、空気フィルタは、PM_{2.5}に対して少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも98%、または少なくとも99%の除去効率を有する。

【0048】

いくつかの実施形態では、動作温度70℃で、空気フィルタは、PM_{10-2.5}に対して少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも98%、または少なくとも99%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、動作温度150℃で、空気フィルタは、PM_{10-2.5}に対して少なくとも80%、または少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも98%、または少なくとも99%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、動作温度200℃で、空気フィルタは、PM_{10-2.5}に対して少なくとも80%、または少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも98%、または少なくとも99%の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、動作温度250℃で、空気フィルタは、PM_{10-2.5}に対して少なくとも80%、または少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも98%、または少なくとも99%の除去効率を有する。

有する。いくつかの実施形態では、動作温度 300°C で、空気フィルタは、 $\text{PM}_{10-2.5}$ に対して少なくとも 80% 、または少なくとも 90% 、または少なくとも 95% 、または少なくとも 98% 、または少なくとも 99% の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、動作温度 350°C で、空気フィルタは、 $\text{PM}_{10-2.5}$ に対して少なくとも 80% 、または少なくとも 90% 、または少なくとも 95% 、または少なくとも 98% 、または少なくとも 99% の除去効率を有する。

【0049】

いくつかの実施形態では、空気フィルタは、ガス速度 0.2 m/s で、圧力降下 500 Pa もしくはそれ未満、または 300 Pa もしくはそれ未満、または 200 Pa もしくはそれ未満、または 100 Pa もしくはそれ未満、または 50 Pa もしくはそれ未満を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、ガス速度 0.4 m/s で、圧力降下 500 Pa もしくはそれ未満、または 300 Pa もしくはそれ未満、または 200 Pa もしくはそれ未満、または 100 Pa もしくはそれ未満、または 50 Pa もしくはそれ未満を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、ガス速度 0.6 m/s で、圧力降下 700 Pa もしくはそれ未満、または 500 Pa もしくはそれ未満、または 300 Pa もしくはそれ未満、または 200 Pa もしくはそれ未満、または 100 Pa もしくはそれ未満を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、ガス速度 0.8 m/s で、圧力降下 700 Pa もしくはそれ未満、または 500 Pa もしくはそれ未満、または 300 Pa もしくはそれ未満、または 200 Pa もしくはそれ未満、または 100 Pa もしくはそれ未満を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、ガス速度 1.0 m/s で、圧力降下 1000 Pa もしくはそれ未満、または 700 Pa もしくはそれ未満、または 500 Pa もしくはそれ未満、または 300 Pa もしくはそれ未満、または 200 Pa もしくはそれ未満、または 100 Pa もしくはそれ未満を有する。

【0050】

いくつかの実施形態では、空気フィルタは、高温で $\text{PM}_{2.5}$ への長期暴露後、その濾過効率を維持する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、動作温度 200°C で、平均 $\text{PM}_{2.5}$ 指数 300 および平均風速 0.2 m/s を有する空気への 50 時間の暴露後、 $\text{PM}_{2.5}$ に対して少なくとも 80% 、または少なくとも 90% 、または少なくとも 95% 、または少なくとも 98% 、または少なくとも 99% の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、動作温度 200°C で、平均 $\text{PM}_{2.5}$ 指数 300 および平均風速 0.2 m/s を有する空気への 100 時間の暴露後、 $\text{PM}_{2.5}$ に対して少なくとも 80% 、または少なくとも 90% 、または少なくとも 95% 、または少なくとも 98% 、または少なくとも 99% の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、動作温度 200°C で、平均 $\text{PM}_{2.5}$ 指数 300 および平均風速 0.2 m/s を有する空気への 200 時間の暴露後、 $\text{PM}_{2.5}$ に対して少なくとも 80% 、または少なくとも 90% 、または少なくとも 95% 、または少なくとも 98% 、または少なくとも 99% の除去効率を有する。

【0051】

いくつかの実施形態では、空気フィルタは、温度 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ およびガス速度 $2\sim 3\text{ m/s}$ を有する自動車排気ガスから $\text{PM}_{2.5}$ 粒子を除去するために、少なくとも 80% 、または少なくとも 90% 、または少なくとも 95% 、または少なくとも 98% 、または少なくとも 99% の除去効率を有する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、温度 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ およびガス速度 $2\sim 3\text{ m/s}$ を有する自動車排気ガスから $\text{PM}_{10-2.5}$ 粒子を除去するために、少なくとも 80% 、または少なくとも 90% 、または少なくとも 95% 、または少なくとも 98% 、または少なくとも 99% の除去効率を有する。

【0052】

本明細書に説明される本発明のいくつかの実施形態の別の側面は、本明細書に説明される空気フィルタを備える、汚染源から高温 $\text{PM}_{2.5}$ 粒子を除去するための空気濾過デバイスに関する。いくつかの実施形態では、空気フィルタは、可撤性、着脱可能、および／または交換可能である。

10

20

30

40

50

【0053】

いくつかの実施形態では、汚染源から高温 $PM_{2.5}$ 粒子を除去するための空気濾過デバイスは、排気用空気フィルタである。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、車両用排気フィルタである。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、産業用排気フィルタである。いくつかの実施形態では、空気濾過デバイスは、発電所用排気フィルタである。

【0054】

本明細書に説明される本発明のいくつかの実施形態のさらなる側面は、ポリマー溶液からポリマーナノ繊維を基板上に電界紡糸するステップを含む、高温濾過のために構成される空気フィルタを作製するための方法に関する。いくつかの実施形態では、ポリマー溶液は、1～30重量%のポリマーを含む。いくつかの実施形態では、ポリマー溶液は、2～20重量%のポリマーを含む。いくつかの実施形態では、ポリマー溶液は、3～15重量%のポリマーを含む。いくつかの実施形態では、ポリマー溶液は、5～10重量%のポリマーを含む。

【0055】

本明細書に説明される本発明のいくつかの実施形態のさらなる側面は、本明細書に説明される空気フィルタを車両用排気フィルタの中に組み込むステップを含む、高温空気濾過デバイスを作製するための方法に関する。本明細書に説明される本発明のいくつかの実施形態のさらなる側面は、本明細書に説明される空気フィルタを産業用排気フィルタの中に組み込むステップを含む、高温空気濾過デバイスを作製するための方法に関する。本明細書に説明される本発明のいくつかの実施形態のさらなる側面は、本明細書に説明される空気フィルタを発電所用排気フィルタの中に組み込むステップを含む、高温空気濾過デバイスを作製するための方法に関する。

【0056】

これらおよび他の特徴は、その編成および動作様式とともに、付随の図面と関連して検討されることによって、以下の発明を実施するための形態から明白となるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】図1A-1Eは、PM汚染の写真と、透明空気フィルタと比較した既存の空気フィルタの概略とを示す。(図1A)晴れた日の北京内の無作為場所の写真。(図1B)危険 $PM_{2.5}$ レベルを伴う曇った日の北京内の同一場所の写真。(図1C)サイズ排除によってPM粒子を捕捉する、多孔性空気フィルタの概略。(図1D)厚物理障壁および付着によるPM粒子を捕捉する、大型繊維状空気フィルタの概略。(図1E)強表面付着によってPM粒子を捕捉し、高光および空気透過を可能にする、透明空気フィルタの概略。

【図2-1】図2A-2Fは、異なる表面を伴う透明空気フィルタによる $PM_{2.5}$ 捕捉の性能を示す。(図2A)電界紡糸による透明空気フィルタの加工を示す、概略。(図2B)各ポリマーの反復単位の計算された双極子モーメントを伴う、PAN、PVP、PS、PVA、およびPPを含む、異なるポリマーの分子モデルおよび調合。(図2C)濾過前のPAN、PVP、PS、PVA、およびPP透明フィルタのSEM画像。(図2D)PM付着を示す、濾過後のPAN、PVP、PS、PVA、およびPP透明フィルタのSEM画像。(c-d)におけるスケールバーは、5 μm である。(図2E)同一繊維直径約200nmおよび同一透過率約70%を伴う、PAN、PVP、PS、PVA、PP炭素、および銅透明フィルタ間の除去効率比較。(図2F)屋外(右の瓶)からのPMが屋内(左の瓶)環境に進入しないように遮断するための透明フィルタの使用の実証。

【図2-2】図2A-2Fは、異なる表面を伴う透明空気フィルタによる $PM_{2.5}$ 捕捉の性能を示す。(図2A)電界紡糸による透明空気フィルタの加工を示す、概略。(図2B)各ポリマーの反復単位の計算された双極子モーメントを伴う、PAN、PVP、PS、PVA、およびPPを含む、異なるポリマーの分子モデルおよび調合。(図2C)濾過前のPAN、PVP、PS、PVA、およびPP透明フィルタのSEM画像。(図2D)PM付着を示す、濾過後のPAN、PVP、PS、PVA、およびPP透明フィルタのS

EM画像。(c-d)におけるスケールバーは、 $5\mu\text{m}$ である。(図2E)同一繊維直径約 200nm および同一透過率約70%を伴う、PAN、PVP、PS、PVA、PP炭素、および銅透明フィルタ間の除去効率比較。(図2F)屋外(右の瓶)からのPMが屋内(左の瓶)環境に進入しないように遮断するための透明フィルタの使用の実証。

【図3-1】図3A-3Fは、透明空気フィルタの透明性および気流評価を示す。(図3A)異なる透明性におけるPAN透明空気フィルタの写真。(図3B)異なる透過率におけるPAN、PVP、PS、およびPVA透明フィルタの $\text{PM}_{2.5}$ 除去効率。(図3C)異なる透過率におけるPAN、PVP、PS、およびPVA透明フィルタの $\text{PM}_{10-2.5}$ 除去効率。(図3D)電気ファンによって実証される、透明フィルタが効率的空気交換につながり得ることを示す、写真。(図3E)空気フィルタの圧力降下の測定のための設定を示す、概略。(図3F)市販の空気フィルタと比較した透明空気フィルタの透過率、効率、圧力降下、および品質係数を要約した表。

10

【図3-2】図3A-3Fは、透明空気フィルタの透明性および気流評価を示す。(図3A)異なる透明性におけるPAN透明空気フィルタの写真。(図3B)異なる透過率におけるPAN、PVP、PS、およびPVA透明フィルタの $\text{PM}_{2.5}$ 除去効率。(図3C)異なる透過率におけるPAN、PVP、PS、およびPVA透明フィルタの $\text{PM}_{10-2.5}$ 除去効率。(図3D)電気ファンによって実証される、透明フィルタが効率的空気交換につながり得ることを示す、写真。(図3E)空気フィルタの圧力降下の測定のための設定を示す、概略。(図3F)市販の空気フィルタと比較した透明空気フィルタの透過率、効率、圧力降下、および品質係数を要約した表。

20

【図4-1】図4A-4Jは、PAN透明フィルタによるPM捕捉の原位置時間発展研究を示す。(図4A-4D)連続給送の間の異なる時系列におけるフィルタ形態を示す、OMによって特徴付けられるPANナノ繊維によるPM捕捉の原位置研究。スケールバーは、 $20\mu\text{m}$ である。(図4A-4H)異なる時系列におけるナノ繊維状フィルタによるPM捕捉の機構を示す、概略。(図4I)PANナノ繊維の周囲に巻着されたコーティング層を形成した、付着した軟質PMの詳述な形態を示す、SEM画像。スケールバーは、 $1\mu\text{m}$ である。(図4J)ナノ繊維接合部がより多くのPMを凝集させ、より大きい粒子を形成することを示す、SEM画像。スケールバーは、 $1\mu\text{m}$ である。

【図4-2】図4A-4Jは、PAN透明フィルタによるPM捕捉の原位置時間発展研究を示す。(図4A-4D)連続給送の間の異なる時系列におけるフィルタ形態を示す、OMによって特徴付けられるPANナノ繊維によるPM捕捉の原位置研究。スケールバーは、 $20\mu\text{m}$ である。(図4A-4H)異なる時系列におけるナノ繊維状フィルタによるPM捕捉の機構を示す、概略。(図4I)PANナノ繊維の周囲に巻着されたコーティング層を形成した、付着した軟質PMの詳述な形態を示す、SEM画像。スケールバーは、 $1\mu\text{m}$ である。(図4J)ナノ繊維接合部がより多くのPMを凝集させ、より大きい粒子を形成することを示す、SEM画像。スケールバーは、 $1\mu\text{m}$ である。

30

【図5-1】図5A-5Jは、XPS、FTIR、TEM、およびEELSによる煙PM組成分析を示す。(図5A)C1、O1、およびN1ピーク分析および組成比率を示す、PM粒子のXPS特性評価。(図5B)既存の官能基を示す、PM粒子のFTIR特性評価。(図5C)PANフィルタ上に捕捉されたPM粒子の形態を示す、TEM画像。(図5D)EELS分析のために使用される、PANナノ繊維上に捕捉されたPM粒子のTEM画像。(図5E-5F)PM粒子およびPAN繊維に対応する、位置eおよびfのEELSデータ。(図5G-5I)異なる位置上において抽出されたEELSデータ。(図5G)PM粒子の表面。(図5H)PM粒子の集団。(図5I)PAN繊維。(図5J)内側の非極性官能基(C-C、C-H、およびC=C)および外側の極性官能基(C=O、C-OおよびC-N)を伴うPM粒子組成を示す、概略。

40

【図5-2】図5A-5Jは、XPS、FTIR、TEM、およびEELSによる煙PM組成分析を示す。(図5A)C1、O1、およびN1ピーク分析および組成比率を示す、PM粒子のXPS特性評価。(図5B)既存の官能基を示す、PM粒子のFTIR特性評価。(図5C)PANフィルタ上に捕捉されたPM粒子の形態を示す、TEM画像。(図

50

5 D) E E L S 分析のために使用される、P A N ナノ繊維上に捕捉された P M 粒子の T E M 画像。(図 5 E - 5 F) P M 粒子および P A N 繊維に対応する、位置 e および f の E E L S データ。(図 5 G - 5 I) 異なる位置上において抽出された E E L S データ。(図 5 G) P M 粒子の表面。(図 5 H) P M 粒子の集団。(図 5 I) P A N 繊維。(図 5 J) 内側の非極性官能基 (C - C、C - H、および C = C) および外側の極性官能基 (C = O、C - O および C - N) を伴う P M 粒子組成を示す、概略。

【図 5 - 3】図 5 A - 5 J は、X P S、F T I R、T E M、および E E L S による煙 P M 組成分析を示す。(図 5 A) C 1、O 1、および N 1 ピーク分析および組成比率を示す、P M 粒子の X P S 特性評価。(図 5 B) 既存の官能基を示す、P M 粒子の F T I R 特性評価。(図 5 C) P A N フィルタ上に捕捉された P M 粒子の形態を示す、T E M 画像。(図 5 D) E E L S 分析のために使用される、P A N ナノ繊維上に捕捉された P M 粒子の T E M 画像。(図 5 E - 5 F) P M 粒子および P A N 繊維に対応する、位置 e および f の E E L S データ。(図 5 G - 5 I) 異なる位置上において抽出された E E L S データ。(図 5 G) P M 粒子の表面。(図 5 H) P M 粒子の集団。(図 5 I) P A N 繊維。(図 5 J) 内側の非極性官能基 (C - C、C - H、および C = C) および外側の極性官能基 (C = O、C - O および C - N) を伴う P M 粒子組成を示す、概略。

【図 6 - 1】図 6 A - 6 E は、P A N 透明フィルタの長期性能および実地試験 (北京) 性能を示す。(図 6 A) P M 汚染の連続危険レベル下における 70 % 透過率の P A N 透明フィルタによる長期 P M_{2.5} および P M_{10-2.5} 除去効率。(図 6 B - 6 C) 100 時間の P M 捕捉試験後の P A N 透明空気フィルタ形態を示す、S E M。スケールバーは、それぞれ、50 μm および 10 μm である。(図 6 D - 6 E) 市販 - 1 および市販 - 2 マスクと比較した、異なる透過率を伴う P A N および P S 透明フィルタの P M_{2.5} および P M_{10-2.5} 除去効率。試験は、P M_{2.5} 指数 > 300 の空気質条件下において、2014 年 7 月 3 日に北京内で行われた。

【図 6 - 2】図 6 A - 6 E は、P A N 透明フィルタの長期性能および実地試験 (北京) 性能を示す。(図 6 A) P M 汚染の連続危険レベル下における 70 % 透過率の P A N 透明フィルタによる長期 P M_{2.5} および P M_{10-2.5} 除去効率。(図 6 B - 6 C) 100 時間の P M 捕捉試験後の P A N 透明空気フィルタ形態を示す、S E M。スケールバーは、それぞれ、50 μm および 10 μm である。(図 6 D - 6 E) 市販 - 1 および市販 - 2 マスクと比較した、異なる透過率を伴う P A N および P S 透明フィルタの P M_{2.5} および P M_{10-2.5} 除去効率。試験は、P M_{2.5} 指数 > 300 の空気質条件下において、2014 年 7 月 3 日に北京内で行われた。

【図 7】図 7 A - 7 B は、硬質埃 P M および軟質煙 P M を捕捉する際の異なるポリマーから作製されるナノ繊維状フィルタ間の性能比較を示す。(図 7 A) 埃 P M 粒子および煙 P M 粒子に対する P A N、P V P、P S、および P V A の P M_{2.5} および P M_{10-2.5} 除去効率。(図 7 B) 埃 P M 粒子を捕捉後の P A N ナノ繊維状フィルタを示す、S E M 画像。

【図 8】図 8 A - 8 D は、P A N ナノ繊維状フィルタ性能の直径依存性を示す。(図 8 A - 8 C) 直径 200 nm、700 nm、および 1.5 μm を伴う、P A N ナノ繊維状フィルタの S E M 画像。スケールバーは、5 μm である。(図 8 D) 直径 200 nm、700 nm、および 1.5 μm を伴う、P A N ナノ繊維状フィルタの P M_{2.5} および P M_{10-2.5} 除去効率。

【図 9 - 1】図 9 A - 9 D は、P M 捕捉後の P A N ナノ繊維のエネルギー分散 X 線分光分析 (E D X) を示す。(図 9 A) 捕捉された P M 粒子を伴う、P A N ナノ繊維の S E M 画像。(図 9 B - 9 D) 元素 C、N、および O の E D X マッピング。

【図 9 - 2】図 9 A - 9 D は、P M 捕捉後の P A N ナノ繊維のエネルギー分散 X 線分光分析 (E D X) を示す。(図 9 A) 捕捉された P M 粒子を伴う、P A N ナノ繊維の S E M 画像。(図 9 B - 9 D) 元素 C、N、および O の E D X マッピング。

【図 10】図 10 A - 10 D は、市販のフィルタの S E M 画像を示す。(図 10 A) 市販 - 1、(図 10 B) 市販 - 2、(図 10 C) 市販 - 3、および (図 10 D) 市販 - 4。ス

10

20

30

40

50

ケールバーは、 $50\text{ }\mu\text{m}$ である。

【図11】図11は、PAN、PVP、PS、およびPVAから作製されるナノ繊維状フィルタの $\text{PM}_{2.5}$ および $\text{PM}_{10-2.5}$ 除去効率の風速依存性を示す。

【図12】図12は、PAN、PVP、PS、およびPVAから作製されるナノ繊維状フィルタの $\text{PM}_{2.5}$ および $\text{PM}_{10-2.5}$ 除去効率の湿度依存性を示す。

【図13】図13は、市販の空気フィルタと比較した、透明PAN空気フィルタの透過率、効率、圧力降下、および品質係数の概要を示す。

【図14】図14Aは、例示的伝導性空気フィルタの概略図を示す。濾過の間、負の電圧（ $0\sim-10\text{ kV}$ ）が、正面電極に追加され、正の電圧（ $0\sim+10\text{ kV}$ ）が、背面電極に追加される。図14Bは、伝導性空気フィルタのための第1および第2の材料合成オプションの概略図を示す。

【図15】図15Aは、例示的Cuスパッタマイクロ繊維のSEM画像を示す。図15Bは、伝導性空気フィルタのための第1の材料合成オプションの概略図を示す。

【図16】図16は、例示的Cuコーティングおよび機能化されたナイロンナノ繊維のSEM画像を示す。

【図17】図17は、例示的電気空気フィルタの性能を示す。

【図18-1】図18A-18Dは、PMの源および温度分布ならびに異なる産業用埃収集機のPM除去性能を示す。（図18A）大量の高温PM粒子を含有する煙突排気の写真（Yulin、中国）。（図18B）北京内の $\text{PM}_{2.5}$ 源。（図18C）種々の高温PM源の温度およびPM濃度分布。（図18D）異なる産業用埃収集機のPM除去性能の比較。A；バッフル付き沈殿槽；B、サイクロン「既製」；C、緻密に設計されたサイクロン；D、静電式空気清浄装置；E、スプレー塔；F、ベンチュリ集塵器；G、バッグフィルタ。

【図18-2】図18A-18Dは、PMの源および温度分布ならびに異なる産業用埃収集機のPM除去性能を示す。（図18A）大量の高温PM粒子を含有する煙突排気の写真（Yulin、中国）。（図18B）北京内の $\text{PM}_{2.5}$ 源。（図18C）種々の高温PM源の温度およびPM濃度分布。（図18D）異なる産業用埃収集機のPM除去性能の比較。A；バッフル付き沈殿槽；B、サイクロン「既製」；C、緻密に設計されたサイクロン；D、静電式空気清浄装置；E、スプレー塔；F、ベンチュリ集塵器；G、バッグフィルタ。

【図18-3】図18A-18Dは、PMの源および温度分布ならびに異なる産業用埃収集機のPM除去性能を示す。（図18A）大量の高温PM粒子を含有する煙突排気の写真（Yulin、中国）。（図18B）北京内の $\text{PM}_{2.5}$ 源。（図18C）種々の高温PM源の温度およびPM濃度分布。（図18D）異なる産業用埃収集機のPM除去性能の比較。A；バッフル付き沈殿槽；B、サイクロン「既製」；C、緻密に設計されたサイクロン；D、静電式空気清浄装置；E、スプレー塔；F、ベンチュリ集塵器；G、バッグフィルタ。

【図19-1】図19A-19Oは、室温におけるPIナノ繊維状空気フィルタの構造および濾過性能を示す。（図19A）PIの一般的分子構造。（図19B）電界紡糸による透明PI空気フィルタの加工の概略。（図19C）光学透過率70%を伴う典型的透明PI空気フィルタの写真。（図19D）透明PI空気フィルタのOM画像。（図19E-19G）異なる拡大率を伴うPI空気フィルタのSEM画像。（図19H）PM粒子を伴う濾過後のPI空気フィルタのSEM画像。（図19I）PM粒子を伴う濾過後のPI空気フィルタのOM画像。（図19J）異なるサイズを伴うPM粒子に対する光学透過率50%を伴うPI空気フィルタの除去効率。（図19K）PMが源（左の瓶）から環境（右の瓶）に進入しないように阻止するためのPI空気フィルタの使用の実証。（図19L-19O）PMガスの連続給送の間の異なる時系列におけるOM下のPI空気フィルタによるPM捕捉の原位置発展研究。（図19L-19O）のための時間スケールは、それぞれ、0、5、60、150秒である。

【図19-2】図19A-19Oは、室温におけるPIナノ繊維状空気フィルタの構造お

よび濾過性能を示す。(図19A)PIの一般的分子構造。(図19B)電界紡糸による透明PI空気フィルタの加工の概略。(図19C)光学透過率70%を伴う典型的透明PI空気フィルタの写真。(図19D)透明PI空気フィルタのOM画像。(図19E-19G)異なる拡大率を伴うPI空気フィルタのSEM画像。(図19H)PM粒子を伴う濾過後のPI空気フィルタのSEM画像。(図19I)PM粒子を伴う濾過後のPI空気フィルタのOM画像。(図19J)異なるサイズを伴うPM粒子に対する光学透過率50%を伴うPI空気フィルタの除去効率。(図19K)PMが源(左の瓶)から環境(右の瓶)に進入しないように阻止するためのPI空気フィルタの使用の実証。(図19L-19O)PMガスの連続給送の間の異なる時系列におけるOM下のPI空気フィルタによるPM捕捉の原位置発展研究。(図19L-19O)のための時間スケールは、それぞれ、

10

【図20-1】図20A-20Gは、PI空気フィルタの熱安定性および高温PM除去効率測定の設定を示す。(図20A-20F)異なる温度におけるPI空気フィルタの構造および形態比較。(図20G)高温PM除去効率測定のための設定の略図。

【図20-2】図20A-20Gは、PI空気フィルタの熱安定性および高温PM除去効率測定の設定を示す。(図20A-20F)異なる温度におけるPI空気フィルタの構造および形態比較。(図20G)高温PM除去効率測定のための設定の略図。

【図21-1】図21A-21Dは、異なる空気フィルタのPM除去効率比較を示す。(図21A)異なる透明性を伴うPI空気フィルタのPM_{2.5}除去効率比較。ここでは、PI-45は、光学透過率45%を伴うPI空気フィルタを意味し、その他も、類似意味を有する。(図21B)異なる光学透過率を伴うPI空気フィルタのPM_{10-2.5}除去効率比較。(図21C)異なる材料から作製される異なる空気フィルタのPM_{2.5}除去効率比較。ここでは、「Com-」は、市販の空気フィルタを意味する。(図21D)異なる材料から作製される異なる空気フィルタのPM_{10-2.5}除去効率比較。

20

【図21-2】図21A-21Dは、異なる空気フィルタのPM除去効率比較を示す。(図21A)異なる透明性を伴うPI空気フィルタのPM_{2.5}除去効率比較。ここでは、PI-45は、光学透過率45%を伴うPI空気フィルタを意味し、その他も、類似意味を有する。(図21B)異なる光学透過率を伴うPI空気フィルタのPM_{10-2.5}除去効率比較。(図21C)異なる材料から作製される異なる空気フィルタのPM_{2.5}除去効率比較。ここでは、「Com-」は、市販の空気フィルタを意味する。(図21D)異なる材料から作製される異なる空気フィルタのPM_{10-2.5}除去効率比較。

30

【図22-1】図22A-22Cは、異なる透過率を伴う透明PI空気フィルタの透明性および圧力降下比較を示す。(図22A)異なる透過率を伴うPI透明空気フィルタの写真。(図22B)PIフィルタのための異なるガス速度における圧力降下および透過率の関係。(図22C)異なる空気フィルタの圧力降下の比較。

【図22-2】図22A-22Cは、異なる透過率を伴う透明PI空気フィルタの透明性および圧力降下比較を示す。(図22A)異なる透過率を伴うPI透明空気フィルタの写真。(図22B)PIフィルタのための異なるガス速度における圧力降下および透過率の関係。(図22C)異なる空気フィルタの圧力降下の比較。

【図23】図23A-23Cは、PI空気フィルタの長期および実地試験性能を示す。(図23A)PM汚染の連続危険レベル下における透過率50%を伴うPI空気フィルタによる長期PM_{2.5}およびPM_{10-2.5}除去効率。(図23B)空気フィルタを伴わない自動車排気のPM個数濃度測定。(図23C)空気フィルタを伴う自動車排気のPM個数濃度測定。差込図は、c内の赤色円形によって示される、透過率50%を伴うPIフィルタでコーティングされたステンレス鋼パイプを示す。

40

【図24】図24は、抹香の燃焼によって経時的に発生されるPM粒子のサイズ分布を示す。

【図25】図25は、異なる温度における異なる空気フィルタの構造および形態比較を示す。

【図26】図26は、異なる温度における異なる空気フィルタの構造および形態比較を示す。

50

す。

【図 2 7】図 2 7 は、圧力降下測定 の概略を示す。

【発明を実施するための形態】

【0058】

緒言。PM 汚染の除去のための低気流抵抗を伴う非常に効果的な空気フィルタが、本明細書に説明される。市販の空気フィルタは、大型であって、低気流を有し、光学透明性および高気流を有する透明空気フィルタの要件と互換性がない。本明細書では、ナノ繊維の表面化学性質を制御し、PM と空気フィルタとの間の強付着を可能にすることによって、電荷をナノ繊維の中に注入することによって、かつまた、空気フィルタのマイクロ構造を制御し、捕捉可能性を増加させることによって、透明な高気流かつ非常に効果的な空気フィルタが、達成されることができ、非常に危険な空気質条件（PM_{2.5} 指数 > 300 または PM_{2.5} 質量濃度 > 250 μg/m³）下において、PM_{2.5} の > 95% 除去を伴う約 90% 透明性、> 99% 除去を伴う約 60% 透明性、および > 99.97% 除去を伴う約 30% 透明性を有することができることが実証される。そのようなナノ繊維フィルタは、任意の特定の使用分野に限定されない。その光学透明性は、非常に薄い層のナノ繊維フィルタが高効率の PM 除去を有することができることを示す。北京における実地試験は、例示的ポリアクリロニトリル（PAN）透明空気フィルタが優れた性能を有することを示し、高透過率（それぞれ、約 77%、約 54%、および約 40%）において高 PM_{2.5} 除去効率（98.69%、99.42%、および 99.88%）を実証した。本明細書に説明される透明空気フィルタは、屋内空気濾過、屋外個人保護、および産業用排気濾過を通して、深刻な空気汚染問題を解決するために使用されることができる。

【0059】

空気フィルタ表面スクリーニング。空気フィルタのための効果的材料を見出すために、異なるポリマーおよび他のコーティングを伴うポリマーが、PM 捕捉のために調査された。電界紡糸が、ポリマーナノ繊維状空気フィルタを作製するために使用された（図 2 A 参照）。電界紡糸は、多様なポリマー溶液から制御可能寸法を伴う均一繊維状フィルタを作製する際、大きな利点を有する。本多用途性は、電界紡糸を透明ナノ繊維の網を生産するための理想的ツールにする。電界紡糸の間、高電圧が、ポリマー溶液を含有する注入器の先端に印加される。結果として生じる電力は、ポリマー溶液をナノ繊維の中に引き込み、繊維を接地された収集機（本実験では、市販の金属コーティングされた窓網戸メッシュであった）上に堆積させる。電場分布に起因して、電界紡糸されたポリマーナノ繊維は、メッシュ孔に横架し、空気濾過のための網を形成する。本電界紡糸方法は、拡張性があり、支持かつ付着基板として窓網戸を用いることで、空気フィルタは、機械的に堅牢となる。異なる表面特性を伴うナノ繊維が、ポリマー側鎖上の官能基を変化させることによって、かつまた、スパッタリング方法を使用して異なる材料をコーティングすることによって作製される。選定されるポリマーは、大量かつ低コストで利用可能であって、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリスチレン（PS）、ポリビニルアルコール（PVA）、およびポリプロピレン（PP）を含む。コーティング材料は、銅および炭素である。PP、銅、および炭素は全て、市販繊維状または多孔性膜空気フィルタにおいて一般に使用される材料である。異なるポリマーの分子モデルおよび調合は、図 2 B に示される。極性および疎水性は、各ポリマー間で異なり、双極子モーメントは、それぞれ、PAN、PVP、PS、PVA、および PP の反復単位に対して 3.6 D、2.3 D、0.7 D、1.2 D、および 0.6 D である。

【0060】

本明細書に説明される透明空気フィルタを試験するために、PM が、抹香を燃焼させることによって発生される。燃焼抹香は、45 mg/g を上回る燃焼 PM を含有し、排気煙は、CO、CO₂、NO₂、SO₂ を含む、種々の汚染ガスと、また、ベンゼン、トルエン、キシレン、アルデヒド、および多環芳香族炭化水素（PAH）等の揮発性有機化合物とを含有する。本複合空気排気は、曇った日の汚染された空気中に存在する成分の多くを含有する、モデルシステムである。走査型電子顕微鏡（SEM）が、最初に、濾過前およ

び後の異なる繊維状フィルタを特性評価するために使用された。画像は、図 2 C、2 D に示される。異なるポリマーの作製されたままのナノ繊維フィルタは、繊維サイズ約 200 nm および類似充塞密度を伴って、類似形態を有していた。PP 繊維は、電界紡糸によって作製されることができないため、透過率 70 % となるように市販のマスクから剥離された。PP は、したがって、電界紡糸されたナノ繊維と比較してはるかに大きい直径の繊維を伴う、異なる形態を有する。濾過試験後の異なるフィルタの SEM 画像は、PAN フィルタ上にコーティングされた PM 粒子の数およびサイズが両方とも、他のポリマーのものより大きかったことを示す。煙 PM は、無機 PM の場合のように、ナノ繊維の表面のみに付着する代わりに、各ナノ繊維の周囲に強く巻着されたコーティング層を形成した（図 7 A - 7 B 参照）。市販の PP 空気フィルタに関して、捕捉された PM 粒子は、殆ど認められることができない。

10

【0061】

異なる繊維状フィルタによる定量化された $PM_{2.5}$ および $PM_{10-2.5}$ 除去は、図 2 E に示される。全ての繊維状フィルタは、同一透過率（約 70 %）である。効率比較から、PAN は、 $PM_{2.5}$ および $PM_{10-2.5}$ の両方の最高除去を有し、その後、PVP、PVA、PS、PP、銅、および炭素が続くことが示される。図 2 E においてハイライトされたゾーン（95 % ~ 100 %）は、高効率フィルタの標準をマークし、試験されたもののうち、透明 PAN フィルタのみが、本要件を満たす。除去効率は、空気フィルタの有無別の PM 粒子個数濃度を比較することによって計算される。結果は、ポリマー捕捉効率が、ポリマー反復単位 of 双極子モーメントの増加に伴って増加することを示し、双極子間または誘発双極子力が、ポリマー表面への PM の結合を著しく向上させることができ、より高い双極子モーメントを伴うポリマーは、PM 粒子のより優れた除去効率を有するであろうことを示唆した。無機 $PM_{2.5}$ および $PM_{10-2.5}$ はまた、PAN 空気フィルタが、PM 粒子を捕捉する際、非常に効果的であることを示した。より大量の炭素および水含有量を伴う軟質 PM は、同一材料から作製される繊維状フィルタの捕捉効率が軟質 PM 捕捉においてより低いため、硬質無機 PM より捕捉が困難である傾向にある（図 7 A - 7 B）。表面化学性質に加えて、フィルタの繊維寸法もまた、図 8 A - 8 D に示されるように、PM 除去効率に有意に影響を及ぼす。繊維直径が約 200 nm から約 1 μ m に増加するにつれて、同一透過率 70 % を伴う PAN 空気フィルタの除去効率は、97 % から 48 % に低下した。PM 汚染を遮断するための透明フィルタの使用の実証が、図 2 F に示される。右の瓶では、 $PM_{2.5}$ 指数 > 300 または $PM_{2.5}$ 質量濃度 $> 250 \mu g/m^3$ を伴う PM の危険レベルが、発生され、約 70 % 透過率を伴う PAN 透明フィルタが、PM 源と別の瓶との間に設置された。図 2 F に示されるように、左の瓶は、依然として、クリアであって、 $PM_{2.5}$ 濃度は、 $PM_{2.5}$ 指数（質量濃度 $< 15 \mu g/m^3$ ）によって求められる良好なレベルであった。本実証は、PAN 透明フィルタの有効性を示す。

20

30

【0062】

透明空気フィルタの PM 除去効率、光学透明性、および気流の評価。捕捉効率に加えて、透明空気フィルタのための他の 2 つのパラメータ、すなわち、光透過率および気流が、次いで、評価された。図 3 A は、透過率約 85 %、約 75 %、約 55 %、約 30 %、および約 10 % を伴う、PAN 透明空気フィルタの写真を示す。50 % を上回る透過率を伴う空気フィルタに関して、十分な光が、太陽および景観を通して透過し、そこからの照明を可能にすることができる。異なるポリマーナノ繊維状フィルタの PM 捕捉効率が、異なる透過率レベルにおいて査定され、結果は、図 3 B - 3 C に示される。繊維状フィルタの厚さを増加させることによって、PAN、PVP、および PVA フィルタの $PM_{2.5}$ 捕捉効率は、増加した（図 2 B - 2 C 参照）。PAN フィルタに関して、優れた捕捉効率が、 $PM_{2.5}$ 捕捉に対して約 90 % 透明性における > 95 % 除去および約 60 % 透過率における > 99 % 除去として、種々の光学透過率レベルに対して達成された。PVP および PVA フィルタによる $PM_{2.5}$ 捕捉の > 95 % 効率は、それぞれ、約 60 % および約 30 % のより低い透過率でも達成された。しかしながら、多くの市販のフィルタにおいて使用

40

50

される P S 繊維に関しては、フィルタ厚を増加させても、 $PM_{2.5}$ 捕捉効率をそれほど改良しない。 $PM_{10-2.5}$ 粒子の除去効率（図 3 C 参照）は全て、全 4 つのポリマー空気フィルタにおいて $PM_{2.5}$ のものより高く、その大部分において、除去効率は、 $> 95\%$ 効率標準を満たす。PAN は、類似透過率を伴う他のポリマーフィルタより優れた捕捉能力を示した。

【0063】

捕捉効率に加えて、高気流を保つことも、空気フィルタの性能を査定するための別のパラメータである。全ての気流試験は、PAN 空気フィルタに基づいた。図 3 D では、PAN 透明空気フィルタを通して透過する空気が、ファンによって発生された風によって実証された。透過率約 90% を伴う PAN 透明空気フィルタが、棒に吊架された紙房の束の正面に設置された。風がファンから吹いているとき、紙房は、その正面の PAN 空気フィルタに伴って吹き上げられ、透明フィルタを通した空気の大量の透過を実証した。空気透過の定量的分析が、異なるレベルの透過率を伴う透明 PAN フィルタの圧力降下 (ΔP) を調査することによって行われた。図 3 E は、圧力降下測定の概略を示す。空気フィルタを横断する圧力差が、測定された。図 3 F では、面速 0.21 m/s において、 85% および 75% 透過率空気フィルタの圧力降下は、それぞれ、わずか 133 および 206 Pa であることが示される。本圧力降下は、大気圧力のわずか $< 0.2\%$ であって、無視可能である。これらのレベルの圧力降下は、ナノ繊維を伴わない空の窓網戸のものに類似する (131 Pa)。 ΔP は、フィルタ厚さの増加または透過率の低下に伴って増加する。効率および圧力降下の両方を考慮した空気フィルタの全体的性能は、品質係数 (QF) によって査定される（図 3 F および図 13 参照）。透明 PAN フィルタは、2 倍からさらには数桁までの 4 つの市販のフィルタより高い QF を示した（図 8 A – 8 D に示される SEM）。

【0064】

PAN 透明フィルタによる PM 捕捉の原位置時間発展研究。PM 捕捉プロセスおよび機構が、繊維直径約 200 nm を伴う PAN ナノ繊維状フィルタを使用して、原位置光学顕微鏡 (OM) および SEM によって研究された。PAN ナノ繊維状フィルタは、OM 下に設置された。高濃度の煙 PM を伴う連続流が、繊維状フィルタに給送された。図 4 A は、PM を捕捉する前の PAN 繊維フィルタを示す。図 4 B – 4 D では、PM 捕捉の時系列が、示される。異なる段階における PM 捕捉を説明する概略が、図 4 E – 4 H に示される。初期捕捉段階（図 4 B および 4 F）では、PM は、PAN ナノ繊維によって捕捉され、ナノ繊維上に緊密に結合された。より多くの煙がフィルタに継続的に給送されるにつれて、より多くの PM 粒子が、付着された。粒子は、PAN ナノ繊維に沿って移動し、凝集し、より大きい粒子を形成し、新しい PM 粒子が取着するためのいくつかの空の空間を残すことが可能であった。加えて、流入する新しい PM 粒子は、直接、PAN ナノ繊維上にすでにある PM に付着し、ともに融合され得る（図 4 F 参照）。捕捉が進み続けるにつれて、PAN フィルタは、大きな凝集された PM 粒子で充填された。ナノ繊維の接合部は、より多くの PM を蓄積させ、より大きいサイズの球状粒子を形成させた。

【0065】

SEM が、PM 粒子と PAN ナノ繊維との間の詳細な相互作用を特性評価するために使用され、画像は、図 4 I – 4 J に示される。軟質 PM 粒子の一般的捕捉機構は、PAN ナノ繊維と接触後、PM 粒子が、ナノ繊維の周囲に緊密に巻着し（図 4 I 参照）、変形し、最後に、ナノ繊維上の安定球状形状に至ることとなるであろうというものである。本巻着コーティングは、その接触面積を拡大させ、緊密に結合し、優れた捕捉性能を確実にする傾向となるであろうように、PM 粒子が PAN ナノ繊維の表面に有利に働くことを示す。

【0066】

PM 化学組成分析。煙 PM を捕捉する際の異なる繊維状フィルタの性能差をさらに説明するために、煙 PM の組成および表面化学性質が、調査された。図 5 A は、PM の X 線光電子分光法 (XPS) 特性評価を示す。XPS は、煙 PM の表面元素組成（深度約 5 nm ）のみを検出した。C 1 信号は、C – C、C – O、および C = O 結合に対応する、 284

10

20

30

40

50

． 7 e V、285.9 e V、および286.6 e Vにおける3つの主要ピークを含むことが示される。O 1 ピークは、C 1 ピークの結果を支持し、533.1 e Vおよび531.9 e VにおけるC-OおよびC=Oの存在を示す。これらの元素に加えて、わずかな割合のNも、煙粒子の表面上に存在し、これは、N 1 の400.8 e Vのピークに示される。全体的結果は、C、O、およびNが、煙PM表面上に存在する3つの元素であって、その比率が、58.5%、36.1%、および5.4%であることを示す。官能基は、4.8:5.1:1.3:1の比率を伴う、C-C、C-O、C=O、およびC-Nである。煙PMの総組成が、赤外線フーリエ変換赤外分光法（FTIR）によって特性評価され、スペクトルは、図5Bに示される。主要ピークは、約3311 cm⁻¹、2291 cm⁻¹、1757 cm⁻¹、1643 cm⁻¹、1386 cm⁻¹、1238 cm⁻¹、1118 cm⁻¹、および1076 cm⁻¹であって、これは、O-H、C-H、C=O、C=C、C-N、およびC-O（最後の3つのピーク）官能基の存在を示した。また、エネルギー分散X線分光分析（EDX）特性評価は、PM粒子中のC、NおよびOの同一組成を示した（図9A-9D参照）。XPS、FTIR、およびEDX分析は、煙組成の一貫した結果を示し、大部分は、アルケン、アルデヒド等の異なる極性の官能基を伴う有機炭素を含有する。C-O、C=O、およびC-N等の高極性の官能基は、主に、粒子の外側表面上に分布される。PM粒子を横断した官能基分布をさらに実証するために、透過型電子顕微鏡（TEM）および電子エネルギー損失分光法（EELS）が、PAN繊維上に捕捉された煙PMを特性評価するために使用される。図5Cは、PAN繊維に付着されたPMの形態を示す。PM粒子は、コアがいくつかの濃縮された固体を含有する一方、外側表面が軽有機物質を含有する、粘性非晶質炭素状形態を有する。EELSが、PAN繊維に付着されたPM（図5Dおよび5E）ならびに裸PAN繊維（図5Dおよび5F）を横断するエネルギー損失を測定するために使用された。結果は、PM粒子では、化学含有量が、位置に伴って変化することを示す。PMの一端から他端にビームを走査することによって、CKエッジ（284 eV）、NKエッジ（401 eV）、およびOKエッジ（532 eV）のピークが、最初に、PMの外側表面で示された（図5G参照）。ビームがPMの中心に移動するにつれて、NKエッジおよびOKエッジ信号は、減少し、C信号のみが存在した（図5Hに示される）。最後に、位置が外側表面に移動するにつれて、再び、NKエッジ（401 eV）およびOKエッジ（532 eV）ピークが、再び現れた。対照として、PAN繊維のEELS信号も、CKエッジ（284 eV）およびNKエッジ（401 eV）を伴って、全体的繊維全体を横断して同一信号を示し、これは、PANポリマーの化学組成に合致する（図5I参照）。これは、再び、OおよびNを含有する極性官能基（C-O、C=O、およびC-N）が、主に、アルケン等のいくつかの非極性官能基が同伴されてPMの外側表面に存在することを示す（図4J参照）。これは、より高い双極子モーメントを伴うポリマー空気フィルタがより高いPM捕捉効率を有する結果と一貫する。C-O、C=O、およびC-N等の極性官能基は、PM粒子の外側表面に存在したため、より高い双極子モーメントを伴うポリマーは、PM捕捉効率がより高くなるように、より強い双極子間および誘発双極子分子間力を有することができる。

【0067】

PAN透明空気フィルタ長期性能。透明フィルタの長期性能が、PM_{2.5}指数>300に相当する危険レベルの条件および弱風条件（<1マイル/時間）下において、透過率約75%を伴うPANフィルタを使用して評価された。性能は、図6Aに示される。100時間後、PANフィルタは、依然として、それぞれ、95-100%および100%の高PM_{2.5}およびPM_{10-2.5}除去効率を維持し、圧力降下は、約2 Paから約5 Paへと若干のみ増加した。図6B、6CにおけるSEM画像は、100時間試験後のPANナノ繊維状フィルタの形態を示す。捕捉されたPM粒子は、凝集され、20~50 μmの非常に大粒子の領域を形成した。質量損失を測定することによるPMの剥離は、清浄空気を使用して使用済みPANフィルタに吹き込んだ後も認められなかった（エラーバーの0.006%以内）。別個のPM吸着試験は、PAN透明フィルタがフィルタの自重に対する質量の10倍のPM汚染の捕捉を達成したことを示している。本10倍能力は、透

過率約75%を伴う透明フィルタの寿命が危険PMレベル(PM指数>300)下で300時間を上回ることが予想されることを含意する。

【0068】

実地試験(北京、中国)における透明空気フィルタの性能。実際の汚染空気環境におけるフィルタの有効性を研究するために、実地試験が、2014年7月3日に中国の北京で実施された。PM_{2.5}は、PM_{2.5}指数>300に相当する危険レベルであった。結果は、図6D、6Eに示される。透過率約77%、約54%、約40%を伴うPANフィルタは、それぞれ、98.69%、99.42%、99.88%、および99.73%、99.76%、99.92%のPM_{2.5}およびPM_{10-2.5}除去効率を達成した。比較のために、煙PMのより低い除去を示した、PSフィルタは、一貫して、実地試験において、それぞれ、透過率71%、61%、41%において、76.61%、73.50%、96.76%、および95.91%、95.17%、99.44%のPM_{2.5}およびPM_{10-2.5}のより低い除去を示した。またPP繊維を伴う市販のマスクである市販-1および市販-2(図10A-10Dに示される画像)も、比較のために試験された。市販-1は、はるかに低いPM_{2.5}およびPM_{10-2.5}除去70.40%および94.66%を示した。市販-2は、同等除去効率PM_{2.5}(99.13%)およびPM_{10-2.5}(99.78%)を示したが、本質的に、透明ではない(透過率6%)。故に、PANは、透明フィルタとして優れた性能を示した。

【0069】

異なる湿度および風力条件下におけるPAN透明空気フィルタの性能。実際の天候状況に基づいて、風力および湿度もまた、考慮され、結果は、図11および図12に示される。透過率約73%を伴うPAN繊維状フィルタが、平穏(0.21m/秒)、軽風(3.12m/秒)、軟風(5.25m/秒)、および疾風(10.5m/秒)条件を表す、異なる風力において試験された。全例下の除去効率は、>96%であって、風速に対して除去効率の増加傾向を示し、これは、PM粒子排除の増加に起因し得る。これは、他の研究とも一貫する。極度の湿潤条件下におけるPM捕捉に関して、結果は、湿度が、透過率約70%を伴うPANおよびPSがより優れたPM捕捉を達成することに役立つことを示し、特に、PSに関しては、37%から95%まで増加した。これは、周囲含水量が、PM付着の際のPM粒子とPSナノ繊維との間の毛細管力を増加させたためである。しかしながら、PVPおよびPVAに関して、水中へのその溶解度のため、極端な湿潤条件下では、フィルタは、有意に損傷され、検出可能除去をもたらさない。湿潤条件では、PAN透明フィルタが、優れた性能を示した。

【0070】

結論として、電界紡糸されたPANナノ繊維は、その小繊維直径および表面化学性質のため、非常に効果的な透明PMフィルタであり得ることが実証された。そのようなナノ繊維状フィルタは、PMが屋内環境に進入しないように遮断し、天然換気を維持し、窓上に据え付けられると、光学透明性を保存することができる。透過率約75%を伴う電界紡糸されたPAN透明空気フィルタは、効率が95~100%に維持されたままで、100時間もの長い間、危険PM_{2.5}レベル下で使用されることができる。本高粒子除去効率はまた、北京内の実地試験によっても証明されており、透明フィルタの実践的可用性を示す。本明細書に説明される透明空気フィルタは、独立型デバイスとして使用される、または既存のマスクもしくはHEPAフィルタと組み込まれ、より健康な屋内生活環境を達成することと考えられる。

【0071】

汚染源からの効率的PM_{2.5}除去のための高温安定性を伴うナノ繊維状空気フィルタ。粒子状物質(PM)汚染は、最近、多くの国々において深刻な環境問題となっている。その源からのPM、特に、PM_{2.5}の直接除去は、PM汚染の低減のために、非常に重要である。しかしながら、PM源の大部分は、排気中で最大300℃の高温であって、既存の技術を用いたPM_{2.5}除去にとって課題を生じさせる。本明細書に説明されるのは、高温PM_{2.5}除去のための高効率空気フィルタである。空気フィルタは、電界紡糸に

よって、ポリイミド（P I）ナノ繊維から作製される。50%光透明性（わずか30～60 μm厚）を伴うP Iフィルタに関して、>99.50%PM_{2.5}除去効率が、達成された。P Iナノ繊維状空気フィルタは、高熱安定性を呈し、PM_{2.5}除去効率は、25℃～370℃の温度に対してほぼ不変のまま保たれた。加えて、P Iフィルタは、非常に低い圧力降下を伴って、高空気流束を有していた。長期試験は、P Iナノ繊維状空気フィルタが、非常に危険な空気質条件（PM_{2.5}指数>300）下でも高PM_{2.5}除去効率を伴って、120時間を上回って継続的に機能し得ることを示した。実地試験は、ポリイミド空気フィルタが、高温において、自動車排気からあらゆるサイズにわたるPM粒子の>99.5%を効果的に除去することを示した。

【0072】

高効率P I空気フィルタ加工。P Iは、高温におけるその優れた熱安定性のため、例示的高温空気フィルタ材料として選定された。P Iは、イミドモノマーのポリマーであって、熱安定性、良好な化学抵抗、ならびに優れた機械的特性に関して知られている。しかしながら、高温における空気中のPMを除去するその能力についてはまだ知られていない。極性官能基は、PMと結合するために好適であって、P Iは、本目的のための適切な極性基を有すると考えられる。分子構造の観点から、種々のタイプのP Iが存在する。P Iの一般的分子構造は、図19Aに示される。本タイプのP I分子に関して、その双極子モーメントは、6.16Dである。

【0073】

P Iナノ繊維状空気フィルタが、P Iージメチルホルムアミド溶液の電界紡糸を使用して加工された。電界紡糸は、多様なポリマー溶液から制御可能寸法を伴う均一ナノ繊維状フィルタを調製する万能処理技法である（図19B）。均一P Iナノ繊維の合成のために、好適な溶液濃度、注入器先端と接地された繊維収集機との間の好適な距離および電圧に関して模索することが望ましい。本明細書で使用される収集機は、銅メッシュであった。溶液濃度および印加される電圧を変化させることによって、P Iナノ繊維の直径は、適宜、変更されることができる。所与の作業電圧および注入器先端と収集機との間の距離では、P Iナノ繊維状空気フィルタの光学透明性および厚さは、主に、電界紡糸時間に依存する。図19Cは、電界紡糸によって加工される典型的透明P I空気フィルタの写真を示す。図19D～19Fにおける光学顕微鏡（OM）および走査型電子顕微鏡（SEM）画像によって示されるように、作製されたままのP Iナノ繊維は、メッシュ基板上に均一に分布された。孔は、繊維直径よりはるかに大きく、殆ど抵抗なく気流を可能にする。繊維寸法は、PM捕捉効率に影響を及ぼすことが見出された。小直径を伴う繊維は、大直径を伴うものより広い利用可能な比表面積を有する。繊維直径が小さいほど、PM捕捉効率が高くなる。本明細書で加工されるP Iナノ繊維の直径は、約200nmとなるように選定された（図19G）。

【0074】

本研究において使用されるPM粒子は、広サイズ分布の粒子と、CO、CO₂、NO₂、SO₂等の曇った日の汚染された空気中に存在する成分だけではなく、また、ベンゼン、トルエン、キシレン、アルデヒド、多環芳香族炭化水素等の揮発性有機化合物の多くとを含有するため、空気濾過のための良好なモデルシステムである、抹香を燃焼させることによって発生された。図19Hおよび19Iに示されるように、P Iナノ繊維は、濾過後、多くのPM粒子でコーティングされた。粒子は、ナノ繊維の表面に強力に付着されたコーティング層を形成した。図19Jは、室温における光学透過率50%を伴うP Iフィルタ（厚さは、約30～60 μmである）のPM除去効率を示す。本明細書では、光学透過率は、高気流の能力と相関する、フィルタ厚の薄さを示すために使用された。これは、異なるサイズを伴う粒子に対して、非常に高いPM除去効率を有する。例えば、フィルタ厚の薄さにかかわらず、サイズ0.3 μmを伴う粒子に対するPM除去効率は、99.98%と高く、0.3 μm空気媒介粒子に対して濾過効率>99.97%を伴うフィルタとして定義された高効率粒子状空気（HEPA）フィルタの標準に達する。

【0075】

図19Kは、高濃度PM汚染を遮断するためのPI空気フィルタの使用の実証を示す。左の瓶は、 $500\mu\text{g}/\text{m}^3$ より高い $\text{PM}_{2.5}$ 濃度を伴う危険レベルのPMを含有し、光学透過率65%を伴うPIフィルタが、2つの瓶間に設置された。PIフィルタは、PMが右の瓶に移動しないように遮断することに成功した。長時間（約1時間）後でも、右の瓶は、依然として、非常にクリアであって、 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度は、低レベル（ $<20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、左側瓶の4%未満）のままであった。

【0076】

PIナノ繊維のPM捕捉プロセスおよび機構もまた、原位置でOM撮像によって研究された。図19L-19Oに示されるように、PIフィルタへの高濃度煙PMの連続流に伴って、PM粒子は、PIナノ繊維によって捕捉され、その上に緊密に付着された。煙PMの連続給送に伴って、より多くのPM粒子が、付着された。一方、小粒子は、より大きいものに徐々に融合した。図19Hによって示されるように、単一PIナノ繊維と比較して、より多くのPM粒子が、ナノ繊維の接合部の周囲にともに融合し、さらにより大きいものに形成された。

【0077】

PI空気フィルタの高温PM除去性能。空気フィルタの熱安定性は、高温におけるその濾過性能に影響を及ぼす。PIナノ繊維状空気フィルタの高温性能を試験する前に、その熱安定性が、最初に、チェックされた。PIナノ繊維は、異なる温度を用いて設定されたボックス炉内に設置された。各サンプルは、1時間、各温度に保たれた。図20A-20Eによって示されるように、温度が 25°C から 370°C に増加しても、PIナノ繊維の直径および形態は両方とも、不変のまま保たれ、その高熱安定性を示す。温度が 380°C まで増加したときだけ、PIナノ繊維の構造は、破壊し始める。大きな孔が、PIフィルタ内に現れた（図20F）。PIナノ繊維は、明白な変形を有し、その大部分が歪曲した。PIナノ繊維の直径は、より小さくなり、その一部はさらに、破碎した。図18Cに示されるように、大部分の排気ガスの温度は、 300°C を下回り、したがって、PIナノ繊維は、PM粒子をこれらの排気ガスから除去するために使用されるとき、安定することが予想されるであろう。

【0078】

高温における作製されたままのPI空気フィルタのPM除去性能を試験するために、特殊試験デバイスが、図20Gに示されるように設計された。PIフィルタが、炉の内側に設置され、濾過性能試験システムと接続された。PM粒子カウンタが、粒子個数濃度を測定するために使用された。本研究において使用されるPMは、あらゆるサイズ $<0.3\mu\text{m} \sim >10\mu\text{m}$ の粒子を含有する抹香を燃焼することによって発生され、各サイズの粒子個数濃度は、試験周期の間、比較的に安定して保たれた（図24参照）。除去効率は、PIフィルタの有無別のPM粒子個数濃度を比較することによって計算された。

【0079】

PIフィルタのPM除去効率は、異なる温度において異なる光学透明性で体系的に研究された。図21A（ $\text{PM}_{2.5}$ 除去に関して）および21B（ $\text{PM}_{10-2.5}$ 除去に関して）に示されるように、広範囲の光学透過率を伴うフィルタに関して、PIナノ繊維状フィルタは、優れた熱安定性を示し、その濾過性能が 350°C を下回る温度でほぼ不変に保たれた。光学透過率約60%を伴うPIフィルタに関して、 $\text{PM}_{2.5}$ 除去効率は、95%より高く、高効率フィルタの標準に到達した。光学透過率約45%を伴うPIフィルタに関して、 $\text{PM}_{2.5}$ 除去効率は、99.98%より高く、 $0.3\mu\text{m}$ 空気媒介粒子に対して $>99.97\%$ の濾過効率を伴うフィルタとして定義されるHEPAフィルタの標準に到達した。温度の増加に伴って、それらは、安定し、その濾過性能は、不変のまま保たれた。温度が 350°C より高くなったときのみ、PIフィルタの構造は、変化し始め、PM除去効率は、低下し始めた。温度が 390°C に到達したとき、PIフィルタは、著しく損傷され、PM除去効率は、ほぼゼロになった。

【0080】

より優れた比較を得るために、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリビニルピロリド

ン（PVP）、および3種類の市販の空気フィルタ等、他のポリマーから作製される空気フィルタもまた、試験された。PANおよびPVPもまた、較正值200nmの直径を有していた。図21Cおよび21Dによって示されるように、6つの異なる種類の空気フィルタ間において、PIフィルタが、高温において最良濾過性能を呈したことが明白である。90%を下回る光学透過率を伴うPIフィルタに関して、PM_{10-2.5}およびPM_{2.5}除去効率は両方とも、25～350℃の温度範囲においてほぼ不変に保たれた。PIと比較して、PANフィルタはまた、室温において高PM除去効率を有する。しかしながら、温度が230℃まで増加すると、PANフィルタのPM除去効率は、徐々に低下した。理由は、温度が230℃より高いとき、PANが、空气中で熱的に酸化され、酸化されたPAN繊維を形成するであろうためである（図25）。PANの表面化学性質は、酸化後、著しく変化し、これは、直接、PANフィルタのPM除去効率に影響を及ぼすであろう。PVPフィルタに関して、その濾過性能は、温度が150℃より高いとき、低下した。3種類の市販のフィルタに関して、その熱安定性は、より悪化する。例えば、温度が150℃より高いとき、Com-1#フィルタは、完全に溶融するであろう。Com-2#フィルタは、温度が170℃まで増加すると、類似現象を有する。Com-3#フィルタは、室温でさえ不良濾過性能を有する。温度が200℃まで増加すると、Com-3#フィルタは、徐々に溶融する。前述の比較から、PIナノ繊維状フィルタは、最良PM除去性能および最良熱安定性を有する。

【0081】

市販のフィルタと比較したPIフィルタの圧力降下。PM除去効率に加え、別の望ましいパラメータは、低圧力降下を伴う空気流束である。エネルギー消費は、フィルタにわたる圧力降下に正比例し、通常、空気フィルタの総寿命サイクルコストの70%を占めることが報告された。平均的商業用建物では、エネルギー請求の50%は、HVAC（暖房、換気、および空調）システムであって、その30%は、直接、空気濾過に関連する。したがって、フィルタの低圧力降下は、その用途の際、多くのエネルギーおよびコストを節約するであろう。

【0082】

通常、2つの望ましい濾過パラメータ、すなわち、除去効率と低圧力降下を伴う高空気流束との間に衝突が生じる。良好なフィルタは、高濾過効率および低圧力降下の両方を示すことが予期される。光学透過率は、空気流束と相関される、フィルタの厚さの直接観察である。図22Aに示されるように、異なる光学透過率を伴う、4つのPIナノ繊維状空気フィルタが存在する。本明細書では、異なる光学透過率を伴うPIナノ繊維フィルタの圧力降下は、種々の空気流率下で比較された（図22B）。図27は、圧力降下測定の大略を示す。図22Bに示されるように、光学透過率の低下に伴って、PI空気フィルタの圧力降下は、増加する。しかしながら、最低光学透過率40%を伴う最厚PIフィルタでさえ、圧力降下は、ガス速度0.2m/秒においてわずか約70Paである。ガス速度1m/秒でさえ、光学透過率40%を伴うPIフィルタに関する圧力降下は、わずか約300Paである。比較として、3つの異なる市販の空気フィルタは、PI空気フィルタよりはるかに高い圧力降下を有する（図22C）。Com-1#およびCom-2#の市販の空気フィルタは、高PM除去効率を有するが（図21Cおよび21D）、その圧力降下は、大きすぎて、高気流を可能にしない（図22C）。例えば、流率0.6m/秒において、同様に高PM除去効率を伴うPI-40（40%光学透過率）は、わずかな圧力降下約200を有する一方、Com-1#およびCom-2#は、それぞれ、約1桁高い約2000および約2200Paの圧力降下を有する。効率および圧力降下の両方を考慮した空気フィルタの全体的性能は、 $QF = -\ln(1-E)/\Delta P$ として定義される、品質係数（QF）によって査定される（式中、Eは、PM除去効率であって、 ΔP は、フィルタの圧力降下である）。QFが高いほど、より優れたフィルタである。異なる空気フィルタの全体的性能比較は、表1に要約されており、PIフィルタが、PM除去効率、圧力降下、品質係数、および最高安定作業温度を考慮した最良空気濾過性能を有することを明白に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

【 表 1 】

表1.異なる空気フィルタの性能概要

サンプル	T (%)	E (%)	ΔP (Pa)	QF (Pa^{-1})	t ($^{\circ}\text{C}$)
PI-40	40	99.97	73	0.1072	370
PI-60	60	97.02	45	0.078	370
PAN-45	49	99.97	80	0.1014	230
PVP-67	67	94.43	71	0.0407	150
Com-1#	7.3	99.91	629	0.0112	140
Com-2#	6.5	99.87	723	0.0092	160
Com-3#	13	49.66	281	0.0024	170

注記:T:光学透過率;E:PM_{2.5}除去効率; ΔP :圧力降下;QF:品質係数;t:最高安定作業温度。

$$QF = -\ln(1-E) / \Delta P.$$

【 0 0 8 4 】

P I ナノ繊維状空気フィルタの長期および実地試験性能。長期および実地試験性能は、実際の環境における P I 空気フィルタの実践的用途のために望ましい。P I ナノ繊維状空気フィルタの長期性能が、PM_{2.5} 指数 > 300 に相当する危険レベルの条件および弱風条件（風速は、約 0.2 m/秒）下において、温度 200 °C で、光学透過率 55 % を伴う P I フィルタを使用することによって評価された。P I フィルタの長期 PM 粒子除去性能は、図 23 A に示される。200 °C で 120 時間継続的に機能後、P I 空気フィルタは、依然として、高 PM 除去効率を維持した。図 23 A に示されるように、PM_{2.5} および PM_{10-2.5} 除去効率は、それぞれ、97 ~ 99 % および 99 ~ 100 % と高いまま保たれる一方、圧力降下は、10 Pa 未満のみ増加した。P I フィルタの粒子除去効率もまた、実践的環境において試験された。図 23 B および 23 C に示されるように、光学透過率 50 % を伴う P I フィルタが、PM 粒子を自動車排気ガスから除去するために使用された。自動車排気の温度は、通常、50 ~ 80 °C の範囲内である。PM 粒子カウンタが、濾過前および後の排気ガス中の PM 濃度を測定するために使用された。P I フィルタは、ガス速度 2 ~ 3 m/秒を伴う排気による強吹送下でも安定して保たれた。濾過前および後の排気中の PM 濃度は、表 2 に示され、そこから、P I フィルタは、非常に高い効率を伴って、サイズ < 0.3 μm ~ > 10 μm を伴うあらゆる種類の粒子を効果的に除去することができることが分かる。特に、濾過後、排気の PM 濃度は、周囲空気のものとはほぼ同一まで低下され、室温および高温の量において P I ナノ繊維状フィルタの高濾過効率を明白に示す。

【 0 0 8 5 】

10

20

30

【表 2】

表2.PM粒子を自動車排気ガスから除去するPIフィルタの性能

$d_{PM} (\mu m)$	$C_{before} (ft^{-3})$	$C_{after} (ft^{-3})$	$C_{air} (ft^{-3})$	E (%)
0.3	161104	7815	7146	99.56
0.5	456456	1296	1027	99.94
1.0	7511	112	103	99.88
2.5	633	33	25	98.68
5.0	113	14	13	99.0
10.0	9	3	3	100

注記: d_{PM} :PM粒子の直径; C_{before} :濾過前の自動車排気中のPM濃度(粒子数/平方フィート);
 C_{after} :濾過後の自動車排気中のPM濃度; C_{air} :周囲空気中のPM濃度;E:PM除去効率。

10

【0086】

前述の実証および比較から、PIナノ繊維状空気フィルタは、高効率および低空気圧力降下を伴って、高温濾過のために、優れた性能を示すことが明白である。前述のように、PI分子中の極性化学官能基は、PM_{2.5}と強結合親和性をもたらす。PIの反復単位に関する双極子モーメント(6.16D)は、PAN(3.6D)およびPVP(2.3D)のものよりはるかに高く、PIを高PM_{2.5}除去効率にする。PIナノ繊維は、高熱安定性を有し、広範囲の温度で機能することができる。PI空気フィルタは、室温および高温の両方において、高PM_{2.5}除去効率を有する。PANおよびPVPならびにいくつかの市販の空気フィルタ等の異なるポリマーから作製される他のフィルタもまた、高PM除去効率を有するが、それらは、不安定であって、高温では機能しない。加えて、市販の空気フィルタは、高圧力低下を有し、したがって、PM粒子を除去するとき、より多くのエネルギーを消費するであろう。比較として、PIフィルタは、高除去効率および非

20

30

【0087】

PIナノ繊維状空気フィルタがそのような低圧力降下を有する理由は、少なくとも、以下の3つの側面にある。第1に、ナノ繊維直径が、小さく、PI空気フィルタは、薄厚を有する。PIフィルタの厚さは、厚さ2~30mmを伴う従来の繊維と比較して、0.01~0.1mmの範囲内である。ナノ繊維間に多くの空の空間が存在する。第2に、ナノ繊維は、マイクロ繊維よりはるかに広い利用可能な比表面積を有し、これは、PMと繊維との間により多くの接触を提供する。第3に、ナノ繊維の直径が、空気分子の平均自由行程に相当するとき(通常条件下では66nm)、ガス速度は、「スリップ」効果に起因して、繊維表面では非ゼロである。「スリップ」効果のため、気流上へのナノ繊維からの抗力は、大幅に低減され、したがって、圧力降下を大幅に低減させる。

40

【0088】

長期性能試験は、PI空気フィルタが、高PM粒子除去効率および長寿命時間を有することを示す。PIフィルタは、高温において、ほぼあらゆるPM粒子を自動車排気から効果的に除去することができる。前述の性能は、PIナノ繊維状空気フィルタが、高温PM_{2.5}粒子除去のために非常に効果的な高効率空気フィルタとして使用されることができることを証明する。PI空気フィルタの産業用途のために、それらは、室温および高温の両方において、独立して機能し、かつ産業用埃収集機とともに機能することもできる。

【0089】

50

(実施例)

(実施例 1. 1) 電界紡糸。ポリマーのための溶液系は、ジメチルホルムアミド (DMF、EMDMillipore) 中 6 重量% ポリアクリロニトリル (PAN、MW = 1.5×10^5 g/モル、Sigma-Aldrich) と、エタノール (FisherScientific) 中 7 重量% ポリビニルピロリドン (PVP、MW = 1.3×10^6 g/モル、Acros) と、蒸留水中 10 重量% ポリビニルアルコール (PVA、MW = 9.5×10^4 g/モル、Sigma-Aldrich) と、0.1 重量% 臭化ミリスチルトリメチルアンモニウム (MTAB、Acros) とともに DMF 中 6 重量% ポリスチレン (PS、MW = 2.8×10^5 g/モル、Sigma-Aldrich) とである。ポリマー溶液は、電圧源 (ES30P-5W、Gamma High Voltage Research) に接続される 22 ゲージ針先端を伴う 1-mL 注入器内に装填された。溶液は、注入器ポンプ (KD Scientific) を使用して、針先端から圧送された。繊維ガラスワイヤメッシュ (New York Wire) が、約 150 nm の銅で両側にスパッタコーティングされ (AJA International)、電界紡糸されたナノ繊維を収集するために接地された。ワイヤ直径は、0.011 インチであって、メッシュサイズは、 18×16 であった。電界紡糸されたナノ繊維は、以前の報告同様に、メッシュ孔に横架し、空気フィルタを形成するであろう。印加される電位、圧送率、電界紡糸持続時間、および針収集機距離は、ナノ繊維直径および充塞密度を制御するために緻密に調節された。

【0090】

(実施例 1. 2) 光学透過率測定。透過率測定は、モノクロメータ (74125、Newport) と結合されるキセノン灯 (69911、Newport) を光源として使用し、波長を制御した。虹彩が、透過率測定のための積分球 (Newport) に進入する前に、ビームサイズを約 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ にトリムするために使用された。光検出器 (70356、Newport) が、積分球のポートの 1 つの中に挿入された。フォトダイオードが、光電流測定のためにロックイン放射測定システム (70100 MerlinTM、Newport) に接続される。サンプルが、積分球の正面に接地された。したがって、正透過率および拡散透過率の両方が、含まれた。銅ワイヤメッシュ上にコーティングされた空気フィルタのために、同一幾何学形状を伴う清浄銅ワイヤメッシュが、基準として使用された。自立フィルタのために、周囲空気が、基準のために使用された。透過率スペクトルが、次いで、平均透過率を得るために、400 ~ 800 nm の AM1.5 太陽スペクトルによって計測された。

【0091】

(実施例 1. 3) PM 発生および効率測定。全性能試験のために、別様に述べられない限り、モデル PM 粒子は、燃焼による抹香煙から発生された。煙 PM 粒子は、広サイズ分布 $< 300 \text{ nm} \sim > 10 \mu\text{m}$ を有し、大部分の粒子は、 $< 1 \mu\text{m}$ である。流入濃度は、 $\text{PM}_{2.5}$ 指数 > 300 に相当する危険汚染レベルまで、煙 PM を空気によって希釈することによって制御された。PM 粒子個数濃度が、粒子カウンタ (CEM) によってフィルタの有無別に検出され、除去効率が、濾過前および後の個数濃度を比較することによって計算された。硬質 PM 捕捉試験では、埃 PM 粒子は、ボールミルを使用して土壌粒子をサブミクロンサイズまで研磨することによって加工された。圧力降下が、差圧計 (EM201B、UEi 試験器具) によって測定された。

【0092】

(実施例 1. 4) 特性評価。SEM 画像および EDX が、撮像のために 5 kV および EDX 収集のために 15 kV の加速電圧を用いて FEI XL30 Sirion SEM によって行われた。TEM 画像および EELS データが、300 kV の加速電圧を用いて FEI Titan TEM によって収集された。XPS スペクトルが、Al K α 源を用いて PHI VersaProbe Scanning XPS Microprobe によって収集された。FTIR スペクトルが、Bruker Vertex 70 FTIR 分光計によって測定された。

【0093】

(実施例2) 電気空気フィルタ。

【0094】

(実施例2.1) Cuスパッタマイクロ繊維／ナノ繊維のための材料合成手順。マイクロ繊維が、市販のポリプロピレン (PP) を200～500 μmまで剥離することによって生産された。ナノ繊維は、電界紡糸プロセスによって作製された。ポリマー溶液が、電圧源 (ES30P-5W、Gamma High Voltage Research) に接続される、22ゲージ針先端を伴う1-mL注入器内に装填された。溶液は、注入器ポンプ (KD Scientific) を使用して、針先端から圧送された。マイクロ繊維またはナノ繊維は、50～300 nmの銅でスパッタコーティングされた (AJA International)。図14A-14および15A-15Bを参照されたい。

10

【0095】

(実施例2.2) 官能化されたCuコーティングナノ繊維のための材料合成手順。コポリマーナノ繊維が、前述と同一の電界紡糸プロセスによって合成された。50～300 nmの銅が、スパッタによってコーティングされた。次いで、ナノ繊維が、空気プラズマ処理され、-OH基を発生させ、蒸気表面修飾を通して、3-シアノプロピルトリクロロシランと結合された。他の官能コーティングは、希釈ポリマー溶液から浸漬コーティングを通して作製されることができる。図14A-14Bおよび16を参照されたい。

【0096】

(実施例2.3) PM発生および効率測定。全性能試験のために、別様に述べられない限り、モデルPM粒子は、燃焼による抹香煙から発生された。煙PM粒子は、広サイズ分布 <300 nm～>10 μmを有し、大部分の粒子は、<1 μmである。流入濃度は、空気によって煙PMをPM_{2.5} 指数>300に相当する危険汚染レベルまで希釈することによって制御された。PM粒子個数濃度は、粒子カウンタ (CEM) によって、フィルタの有無別に検出され、除去効率が、濾過前および後の個数濃度を比較することによって計算された。硬質PM捕捉試験では、埃PM粒子は、ボールミルを使用して土壤粒子をサブミクロンサイズまで研磨することによって加工された。圧力降下が、差圧計 (EM201B、UEi試験器具) によって測定された。述べられない限り、効率試験において使用される風速は、0.21 m/秒であって、湿度は、30%であった。

20

【0097】

(実施例2.4) 濾過実験。2つの同じ伝導性空気フィルタ電極が、相互に平行に置かれた。流入空気は、高濃度のPM汚染 (>250 μg/m³) を搬送した。風速は、0.21 m/秒であった。濾過の間、電圧0～15 kVが、2つの伝導性空気フィルタに追加された。除去効率は、粒子カウンタによって検出された流入および流出中のPM濃度を比較することによって計算された。

30

【0098】

(実施例2.5) 結果。図17に示されるように、負の電圧 (0～-10 kV) が、正面電極に追加され、正の電圧 (0～+10 kV) が、背面電極に追加された。マイクロ繊維状フィルタは、通常、不十分なPM_{2.5} 捕捉効率を有するが、外部電圧が印加されると、効率は、有意に増加した。例えば、PM_{2.5} 除去効率は、0 Vにおける78.3%から (-5 kV、10 kV) における98.0%または (0 V、10 kV) における96.0%まで増加した。

40

【0099】

(実施例3.1) 電界紡糸。本研究において使用されるポリマーのための溶液系は、ジメチルホルムアミド (EMD Millipore) 中15重量%PI樹脂 (CAS#62929-02-6、Alfa Aesar) と、ジメチルホルムアミド (EMD Millipore) 中6重量%PAN (MW=1.5×10⁵ g/モル、Sigma-Aldrich) と、エタノール (Fisher Scientific) 中7重量%ポリビニルピロリドン (MW=1.3×10⁶ g/モル、Across) とであった。22ゲージ針先端を伴う1-mL注入器が、ポリマー溶液を装填するために使用され、電圧源 (E

50

S 3 0 P - 5 W、Gamma High Voltage Research) に接続された。注入器ポンプ (K D Scientific) が、溶液を針先端から圧送するために使用された。電界紡糸されたナノ繊維は、接地された銅メッシュによって収集された。銅メッシュのワイヤ直径は、0. 0 1 1 インチであって、メッシュサイズは、1 8 × 1 6 であった。電界紡糸の間、ナノ繊維は、メッシュ孔に横架し、空気フィルタを形成するであろう。

【0100】

(実施例 3. 2) PM 発生および効率測定。本研究において使用される PM 粒子は、抹香を燃焼することによって発生された。抹香煙 PM 粒子は、広サイズ分布 < 3 0 0 nm ~ > 1 0 μm を有し、大部分の粒子は、< 1 μm である。煙 PM を空気によって希釈することによって、流入濃度は、PM_{2.5} 指数 > 3 0 0 に相当する危険汚染レベルまで制御された。粒子カウンタ (CEM) が、濾過前および後の PM 粒子個数濃度を検出するために使用された。除去効率が、濾過前および後の個数濃度を比較することによって計算された。

10

【0101】

(実施例 3. 3) 高温濾過測定。高温濾過測定が、電気管炉 (Lindberg / Blue) 上で実施された。最初に、PI フィルタの縁が、銅テープによってコーティングされた。次いで、フィルタが、2 つのステンレス鋼パイプフランジ間に設置され、ねじでしっかりと固定された。次いで、パイプフランジが、濾過測定システムの中に接続され、管炉の内側に設置された。PM 粒子カウンタ (CEM) が、粒子個数濃度を測定するために使用された。温度毎に、フィルタは、安定化されるように、2 0 分間保たれた。

20

【0102】

(実施例 3. 4) 光学透過率測定。光学透過率測定が、以下のように実施された。キセノン灯 (6 9 9 1 1、Newport) が、波長を制御するために、モノクロメータ (7 4 1 2 5、Newport) と結合された光源として使用された。ビームサイズは、透過率測定のために、積分球 (Newport) に進入する前に、虹彩によって約 5 mm × 5 mm までトリムされた。フォトダイオードが、光電流測定のために、ロックイン放射測定システム (7 0 1 0 0 Merlin、Newport) に接続された。光検出器 (7 0 3 5 6、Newport) が、積分球のポートの 1 つの中に挿入された。フィルタサンプルが、積分球の正面に設置された。正透過率および拡散透過率の両方が、含まれた。銅メッシュ上に収集された空気フィルタのために、同一幾何学形状を伴う清浄銅メッシュが、基準として使用された。自立フィルタのために、周囲空気が、基準のために使用された。透過率スペクトルが、平均透過率を得るために、AM 1. 5 太陽スペクトル 4 0 0 ~ 8 0 0 nm によって計測された。

30

【0103】

(実施例 3. 5) 圧力降下測定。圧力降下が、差圧計 (EM 2 0 1 B、UEi 試験器具) によって測定された。

【0104】

(実施例 3. 6) 特性評価。SEM 画像が、撮像のための加速電圧 5 kV を用いて FEI XL 3 0 Sirion SEM によって撮影された。

40

【0105】

実施形態 1 : 基板と、基板上に堆積されるポリマーナノ繊維の網とを含む、空気フィルタであって、少なくとも 5 0 % の光透過率と、PM_{2.5} に対して少なくとも 7 0 % の除去効率とを有する、空気フィルタ。

【0106】

実施形態 2 : ポリマーナノ繊維は、少なくとも 2 D の双極子モーメントを有する反復単位を含む、ポリマーを含む、実施形態 1 に記載の空気フィルタ。

【0107】

実施形態 3 : ポリマーナノ繊維は、少なくとも 3 D の双極子モーメントを有する反復単位を含む、ポリマーを含む、実施形態 1 に記載の空気フィルタ。

50

【0108】

実施形態4：ポリマーナノ繊維は、ニトリル基を含む反復単位を含む、ポリマーを含む、実施形態1－3のいずれかに記載の空気フィルタ。

【0109】

実施形態5：ポリマーナノ繊維は、ポリアクリロニトリルを含む、実施形態1－4のいずれかに記載の空気フィルタ。

【0110】

実施形態6：ポリマーナノ繊維は、平均直径10～900nmを有する、実施形態1－5のいずれかに記載の空気フィルタ。

【0111】

実施形態7：ポリマーナノ繊維は、平均直径50～500nmを有する、実施形態1－6のいずれかに記載の空気フィルタ。

【0112】

実施形態8：ポリマーナノ繊維は、基板上に電界紡糸される、実施形態1－7のいずれかに記載の空気フィルタ。

【0113】

実施形態9：空気フィルタは、少なくとも70%の光透過率を有する、実施形態1－8のいずれかに記載の空気フィルタ。

【0114】

実施形態10：空気フィルタは、PM_{2.5}に対して少なくとも90%の除去効率を有する、実施形態1－9のいずれかに記載の空気フィルタ。

【0115】

実施形態11：空気フィルタは、PM_{10-2.5}に対して少なくとも90%の除去効率を有する、実施形態1－10のいずれかに記載の空気フィルタ。

【0116】

実施形態12：空気フィルタは、相対湿度70%で、PM_{2.5}に対して少なくとも90%の除去効率を有する、実施形態1－11のいずれかに記載の空気フィルタ。

【0117】

実施形態13：空気フィルタは、平均PM_{2.5}指数300および平均風速1マイル／時間を有する空気への100時間の暴露後、PM_{2.5}に対して少なくとも90%の除去効率を有する、実施形態1－12のいずれかに記載の空気フィルタ。

【0118】

実施形態14：実施形態1－13のいずれかに記載の空気フィルタを備える、受動的空気濾過デバイス。

【0119】

実施形態15：実施形態1－13のいずれかに記載の空気フィルタを備える、窓網戸。

【0120】

実施形態16：実施形態1－13のいずれかに記載の空気フィルタを備える、装着式マスク。

【0121】

実施形態17：実施形態1－13のいずれかに記載の空気フィルタを作製するための方法であって、ポリマー溶液からポリマーナノ繊維を基板上に電界紡糸するステップを含む、方法。

【0122】

実施形態18：ポリマー溶液は、1～20重量%のポリマーを含む、実施形態17に記載の方法。

【0123】

実施形態19：実施形態1－13のいずれかに記載の空気フィルタを窓網戸の中に組み込むステップを含む、空気濾過デバイスを作製するための方法。

【0124】

10

20

30

40

50

実施形態 20：実施形態 1－13 のいずれかに記載の空気フィルタを装着式マスクの中に組み込むステップを含む、空気濾過デバイスを作製するための方法。

【0125】

実施形態 21：第 1 の電気電圧を受容するように適合される第 1 の層を含む、電気空気フィルタであって、第 1 の層は、伝導性材料でコーティングされた有機繊維を含む、電気空気フィルタ。

【0126】

実施形態 22：有機繊維は、伝導性材料で部分的にコーティングされる、実施形態 21 に記載の電気空気フィルタ。

【0127】

実施形態 23：有機繊維は、マイクロ繊維またはナノ繊維であって、伝導性材料は、金属、金属酸化物、および伝導性ポリマーから選択される、実施形態 22 に記載の電気空気フィルタ。

【0128】

実施形態 24：有機繊維は、コーティングされた側と、コーティングされない側とを含み、コーティングされない側は、気流方向に面する、実施形態 22 に記載の電気空気フィルタ。

【0129】

実施形態 25：有機繊維は、伝導性材料でコーティングされ、伝導性材料は、表面が官能化される、実施形態 21 に記載の電気空気フィルタ。

【0130】

実施形態 26：有機繊維は、マイクロ繊維またはナノ繊維であって、伝導性材料は、金属、金属酸化物、および伝導性ポリマーから選択され、伝導性材料は、極性基で表面が機能化され、PM_{2.5} に対する親和性を増加させる、実施形態 25 に記載の電気空気フィルタ。

【0131】

実施形態 27：第 2 の電気電圧を受容するように適合される第 2 の層をさらに備える、実施形態 21－26 のいずれかに記載の電気空気フィルタ。

【0132】

実施形態 28：実施形態 21－27 のいずれかに記載の電気空気フィルタを備える、換気システム。

【0133】

実施形態 29：実施形態 21－27 のいずれかに記載の電気空気フィルタを備える、空調システム。

【0134】

実施形態 30：実施形態 21－27 のいずれかに記載の電気空気フィルタを備える、自動車室内用空気フィルタ。

【0135】

実施形態 31：実施形態 21－27 のいずれかに記載の電気空気フィルタを備える、窓網戸。

【0136】

実施形態 32：実施形態 21－27 のいずれかに記載の電気空気フィルタを作製するための方法であって、金属または金属酸化物をマイクロ繊維またはナノ繊維上にスパッタコーティングするステップを含む、方法。

【0137】

実施形態 33：スパッタコーティングは、指向性であって、マイクロ繊維またはナノ繊維は、金属または金属酸化物で部分的にコーティングされる、実施形態 32 に記載の方法。

【0138】

実施形態 34：実施形態 21－27 のいずれかに記載の電気空気フィルタを作製するた

10

20

30

40

50

めの方法であって、金属または金属酸化物でコーティングされたマイクロ繊維またはナノ繊維を処理し、反応基を発生させるステップと、該反応基と有機化合物を反応させ、金属または金属酸化物コーティングの表面を官能化させ、 $PM_{2.5}$ に対する親和性を増加させるステップとを含む、方法。

【0139】

実施形態35：金属または金属酸化物でコーティングされるマイクロ繊維またはナノ繊維は、空気プラズマで処理され、 $-OH$ 基を発生させ、 $-OH$ 基は、シラン誘導体と反応される、実施形態34に記載の方法。

【0140】

実施形態36：実施形態21-27のいずれかに記載の電気空気フィルタを使用して $PM_{2.5}$ を濾過するための方法であって、電気電圧を電気空気フィルタの第1の層に印加するステップを含む、方法。

10

【0141】

実施形態37：第1の電気電圧は、正の電圧である、実施形態36に記載の方法。

【0142】

実施形態38：第1の電気電圧は、負の電圧である、実施形態36に記載の方法。

【0143】

実施形態39：実施形態24に記載の電気空気フィルタを使用して $PM_{2.5}$ を濾過するための方法であって、電気電圧を電気空気フィルタの第1の層に印加するステップと、コーティングされない側が気流方向に面することを可能にするように電気空気フィルタを設置するステップとを含む、方法。

20

【0144】

実施形態40：実施形態27に記載の電気空気フィルタを使用して $PM_{2.5}$ を濾過するための方法であって、第1の電気電圧を第1の層上に印加するステップと、第2の電気電圧を第2の層上に印加するステップとを含み、第1の電気電圧および第2の電気電圧は、反対極性を有する、方法。

【0145】

実施形態41：基板と、基板上に堆積されるポリマーナノ繊維の網とを含む、高温濾過のための空気フィルタであって、動作温度 $200^{\circ}C$ で、 $PM_{2.5}$ に対して少なくとも70%の除去効率を有する、空気フィルタ。

30

【0146】

実施形態42：ポリマーナノ繊維は、少なくとも3Dの双極子モーメントを有する反復単位を含む、ポリマーを含む、実施形態41に記載の空気フィルタ。

【0147】

実施形態43：ポリマーナノ繊維は、少なくとも6Dの双極子モーメントを有する反復単位を含む、ポリマーを含む、実施形態41に記載の空気フィルタ。

【0148】

実施形態44：ポリマーナノ繊維は、ポリイミド、ポリ(p-フェニレンスルフィド)、ポリアクリロニトリル、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、およびその誘導体から選択されるポリマーを含む、実施形態41-43のいずれかに記載の空気フィルタ。

40

【0149】

実施形態45：ポリマーナノ繊維は、ポリイミドを含む、実施形態41-44のいずれかに記載の空気フィルタ。

【0150】

実施形態46：ポリマーナノ繊維は、平均直径 $10\sim900\text{nm}$ を有する、実施形態41-45のいずれかに記載の空気フィルタ。

【0151】

実施形態47：ポリマーナノ繊維は、平均直径 $50\sim500\text{nm}$ を有する、実施形態41-46のいずれかに記載の空気フィルタ。

50

【0152】

実施形態48：ポリマーナノ繊維は、基板上に電界紡糸される、実施形態41-47のいずれかに記載の空気フィルタ。

【0153】

実施形態49：空気フィルタは、少なくとも30%の光透過率を有する、実施形態41-48のいずれかに記載の空気フィルタ。

【0154】

実施形態50：空気フィルタは、動作温度200℃で、PM_{2.5}に対して少なくとも80%の除去効率を有する、実施形態41-49のいずれかに記載の空気フィルタ。

【0155】

実施形態51：空気フィルタは、動作温度200℃で、PM_{10-2.5}に対して少なくとも80%の除去効率を有する、実施形態41-50のいずれかに記載の空気フィルタ。

10

【0156】

実施形態52：空気フィルタは、ガス速度0.2m/秒で、圧力降下100Paまたはそれ未満を有する、実施形態41-51のいずれかに記載の空気フィルタ。

【0157】

実施形態53：空気フィルタは、動作温度200℃で、平均PM_{2.5}指数300および平均風速0.2m/秒を有する空気への100時間の暴露後、PM_{2.5}に対して少なくとも80%の除去効率を有する、実施形態41-52のいずれかに記載の空気フィルタ。

20

【0158】

実施形態54：実施形態41-53のいずれかに記載の空気フィルタを備える、粒子汚染源から高温PM_{2.5}を除去するための空気濾過デバイス。

【0159】

実施形態55：実施形態41-53のいずれかに記載の空気フィルタを備える、車両用排気フィルタ。

【0160】

実施形態56：実施形態41-53のいずれかに記載の空気フィルタを備える、産業用排気フィルタまたは発電所用排気フィルタ。

30

【0161】

実施形態57：実施形態41-53のいずれかに記載の空気フィルタを作製するための方法であって、ポリマー溶液からポリマーナノ繊維を基板上に電界紡糸するステップを含む、方法。

【0162】

実施形態58：ポリマー溶液は、1~30重量%のポリマーを含む、実施形態57に記載の方法。

【0163】

実施形態59：実施形態41-53のいずれかに記載の空気フィルタを車両用排気フィルタの中に組み込むステップを含む、空気濾過デバイスを作製するための方法。

40

【0164】

実施形態60：実施形態41-53のいずれかに記載の空気フィルタを産業用排気フィルタまたは発電所用排気フィルタの中に組み込むステップを含む、空気濾過デバイスを作製するための方法。

【0165】

本明細書で使用されるように、単数用語「a」、「an」、および「the」は、文脈が明確にそうでないことを示さない限り、複数指示物も含む。したがって、例えば、ある分子の言及は、文脈が明確にそうでないことを示さない限り、複数の分子を含むことができる。

【0166】

50

本明細書で使用されるように、用語「実質的に」「実質的」、および「約」は、わずかな変動を説明および考慮するために使用される。ある事象または状況と併用されるとき、本用語は、その事象または状況が精密に生じる事例ならびにその事象または状況が近似的に生じる事例を指すことができる。例えば、本用語は、例えば、±5%未満またはそれに等しい、±4%未満またはそれに等しい、±3%未満またはそれに等しい、±2%未満またはそれに等しい、±1%未満またはそれに等しい、±0.5%未満またはそれに等しい、±0.1%未満またはそれに等しい、もしくは±0.05%未満またはそれに等しい等、±10%未満またはそれに等しいことを指すことができる。

【0167】

加えて、量、比率、および他の数値が、時として、範囲形式で本明細書に提示される。そのような範囲形式は、便宜的かつ簡潔にするために使用されされており、範囲の限界として明示的に規定された数値だけではなく、また、各数値および下位範囲が明示的に規定される場合と同様に、その範囲内に包含される全個々の数値または下位範囲も含むものと柔軟に理解されたい。例えば、約1～約200の範囲内の比率は、約1～約200の明示的に列挙された限界だけではなく、また、約2、約3、および約4等の個々の比率ならびに約10～約50、約20～約100等の下位範囲も含むものと理解されたい。

【0168】

前述の説明では、様々な代用および修正が、本発明の範囲および精神から逸脱することなく、本明細書に開示される本発明に成されてもよいことが当業者に容易に明白となるであろう。本明細書に例証的に説明される本発明は、本明細書に具体的に開示されない、任意の要素または複数の要素、限界または複数の限界の不在下でも好適に実践され得る。採用される用語および表現は、限定ではなく、説明の用語として使用され、そのような用語および表現の使用では、図示および説明される特徴またはその一部の任意の均等物を除外することは意図されず、種々の修正が本発明の範囲内であることが可能性として考えられることを認識されたい。したがって、本発明は、具体的実施形態および随意の特徴によって図示されるが、本明細書に開示される概念の修正および／または変形例が、当業者によって行使され得、そのような修正および変形例は、本発明の範囲内であると見なされることを理解されたい。

10

20

【図 1】



FIG. 1A



FIG. 1B

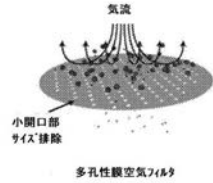


FIG. 1C

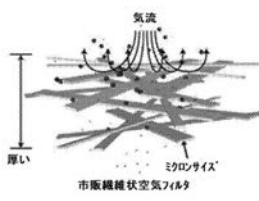


FIG. 1D

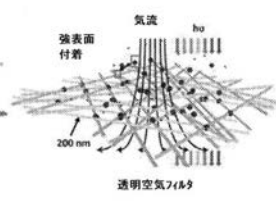


FIG. 1E

【図 2 - 1】

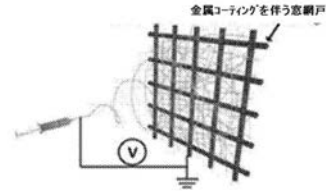


FIG. 2A

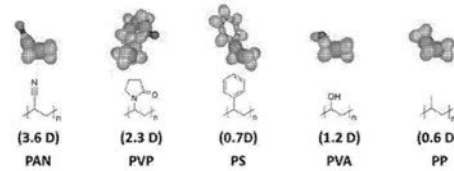


FIG. 2B



FIG. 2C

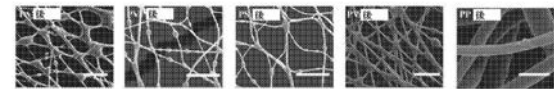


FIG. 2D

【図 2 - 2】

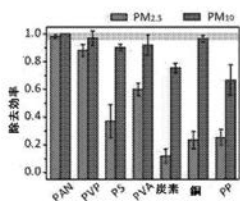


FIG. 2E

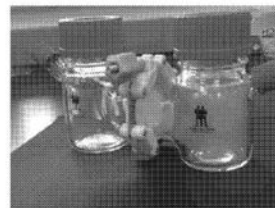


FIG. 2F

【図 3 - 2】

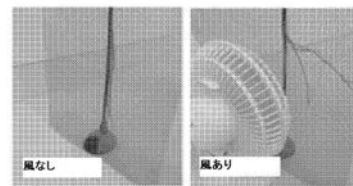


FIG. 3D

【図 3 - 1】



FIG. 3A

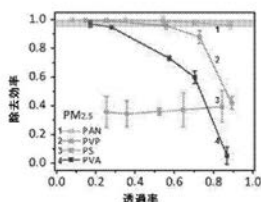


FIG. 3B

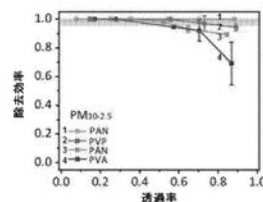


FIG. 3C

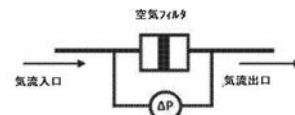


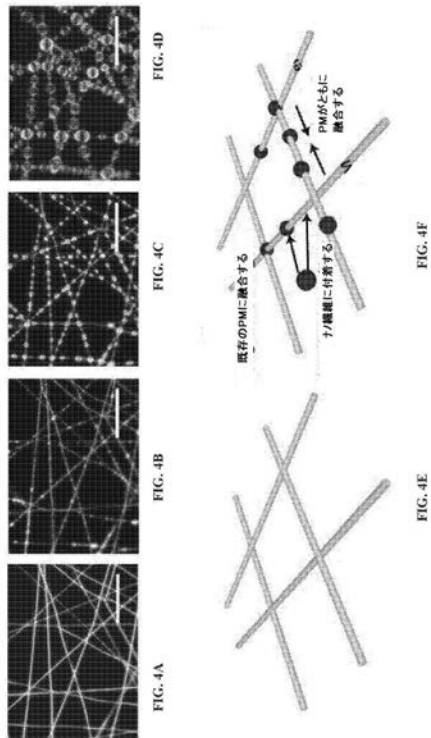
FIG. 3E

サンプル	T (%)	E (%)	ΔP (Pa)	QF (Pa ⁻¹)
PAN-90	85	96.12	133	0.024
PAN-70	75	98.11	206	0.019
市販 -1	15	16.93	299	0.00062
市販 -2	6.2	99.58	809	0.0068

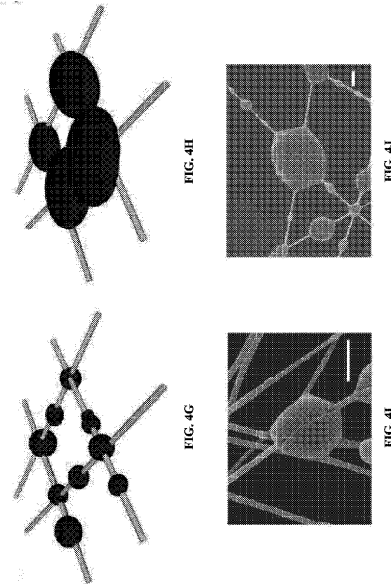
品質係数 (QF) = $\ln(1-E\%) / \Delta P$

FIG. 3F

【図 4 - 1】



【図 4 - 2】



【図 5 - 1】

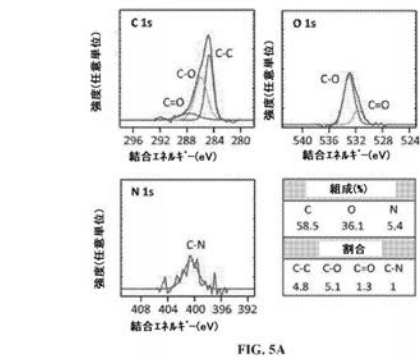


FIG. 5A

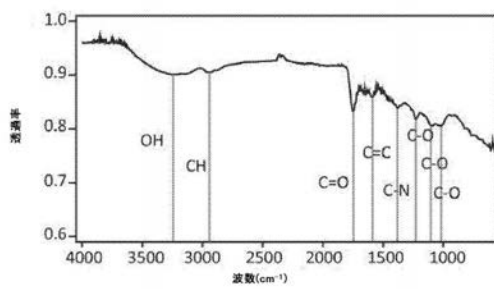


FIG. 5B

【図 5 - 2】

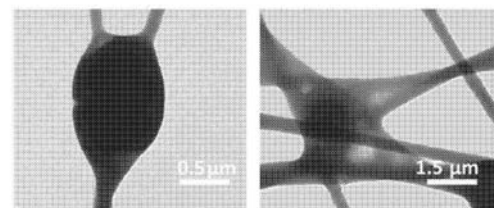


FIG. 5C

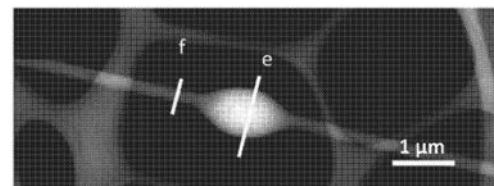


FIG. 5D

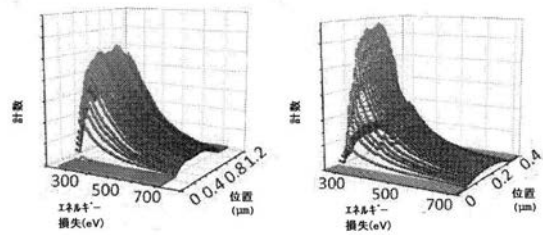
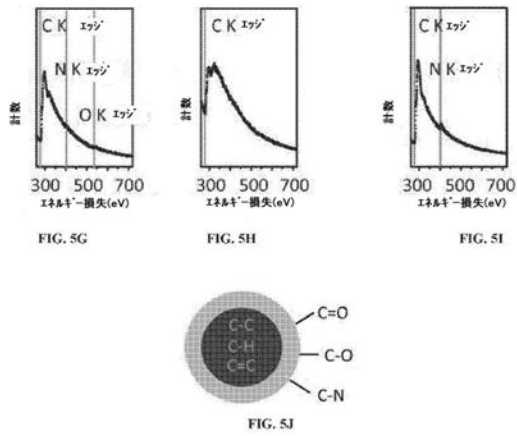


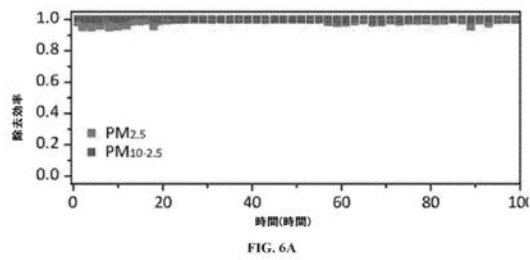
FIG. 5E

FIG. 5F

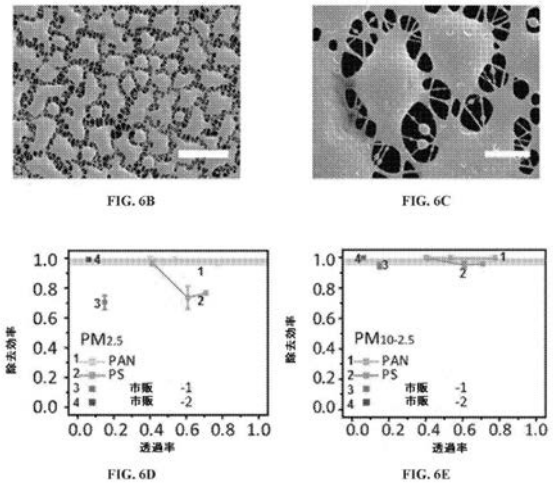
【図 5 - 3】



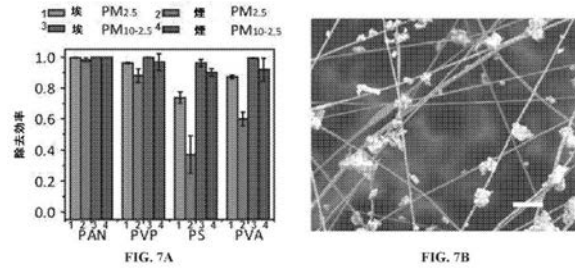
【図 6 - 1】



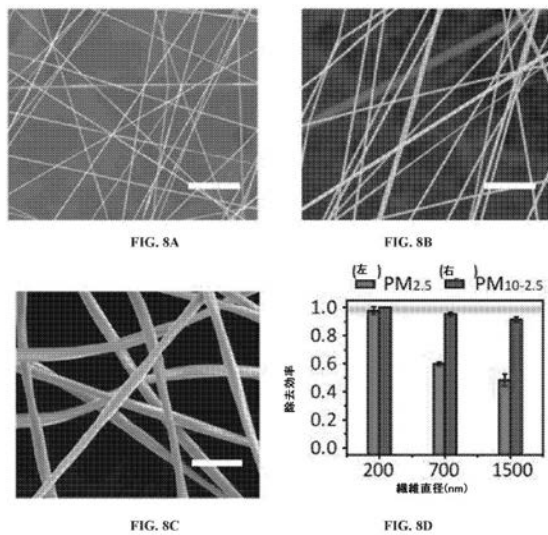
【図 6 - 2】



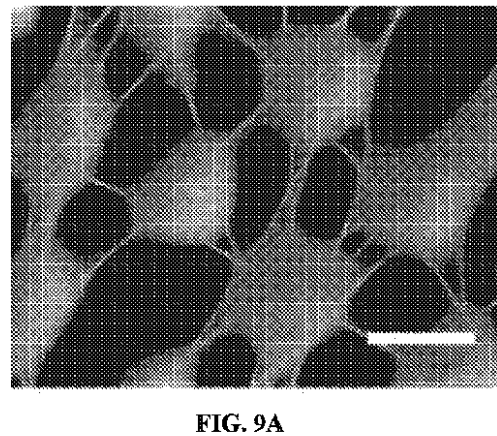
【図 7】



【図 8】



【図 9 A】



【図 9 B】

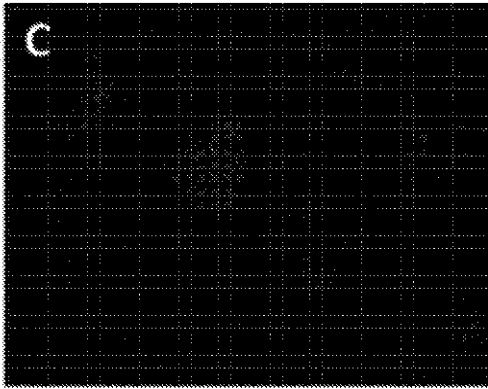


FIG. 9B

【図 9 C】

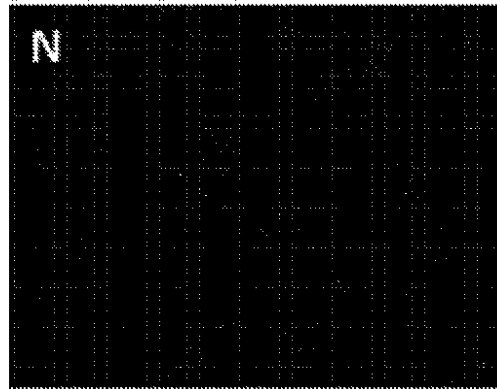


FIG. 9C

【図 9 D】

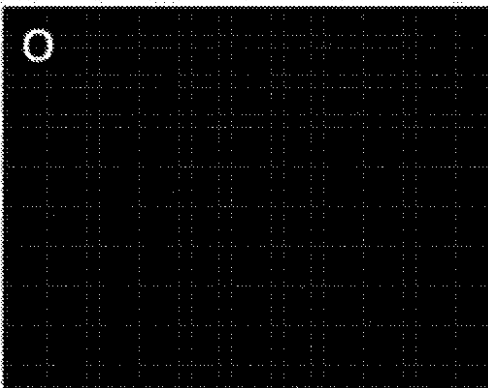


FIG. 9D

【図 10 A】

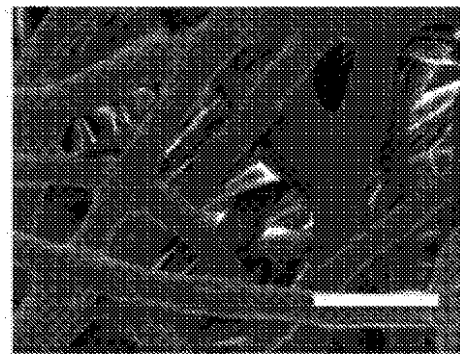


FIG. 10A

【図 10 B】

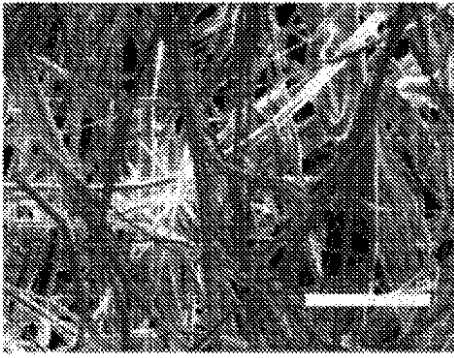


FIG. 10B

【図 10 C】

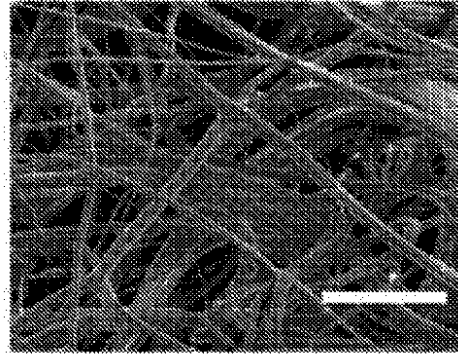


FIG. 10C

【図 10 D】

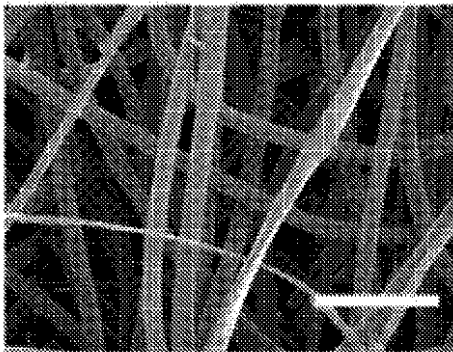


FIG. 10D

【図 1 2】

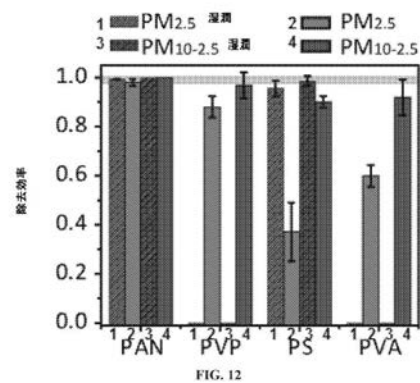


FIG. 12

【図 1 1】

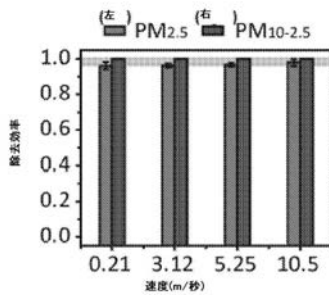


FIG. 11

【図 1 3】

サンプル	T (%)	E (%)	ΔP (Pa)	QF (Pa ⁻¹)
PAN-85	85	96.12	133	0.024
PAN-75	75	98.11	206	0.019
PAN-55	56	99.56	362	0.010
PAN-30	32	99.96	556	0.015
PAN-10	10	99.97	2287	0.0035
市販 -1	15	16.93	299	0.00062
市販 -2	6.2	99.58	809	0.0068
市販 -3	7.4	92.83	533	0.0049
市販 -4	7.4	6.81	161.7	0.000436

品質係数 (QF) : $-\ln(1-E)/\Delta P$

FIG. 13

【図 14】

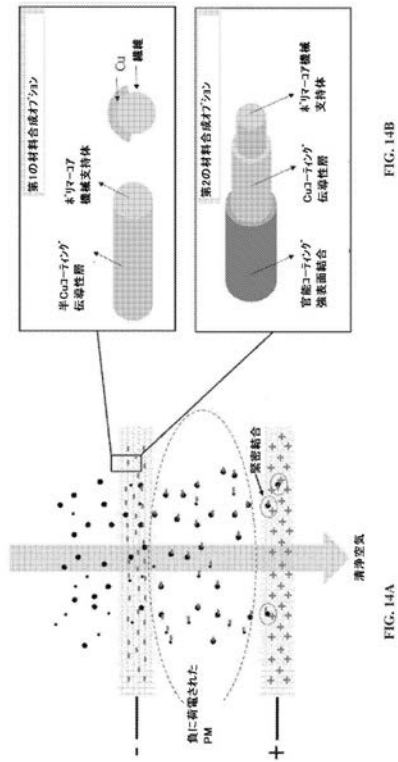
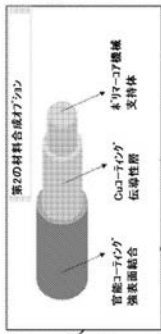
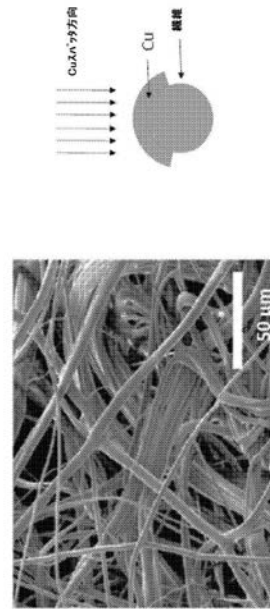


FIG. 14B



【図 15】



【図 16】

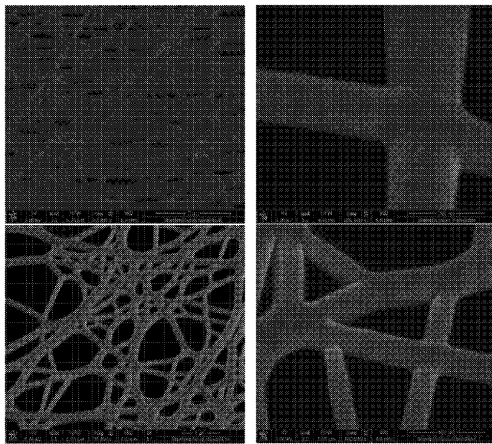
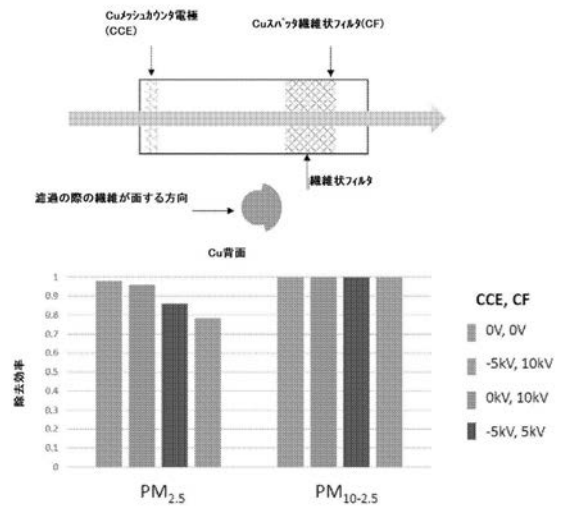


FIG. 16

【図 17】



【図 18-1】

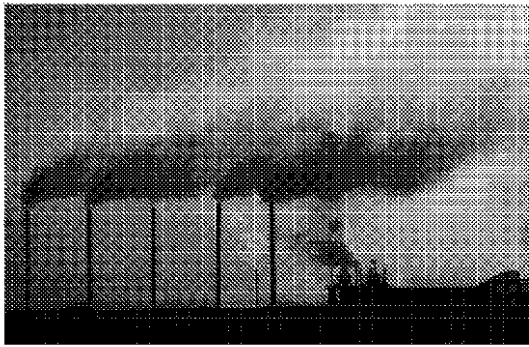


FIG. 18A

【図 18-2】

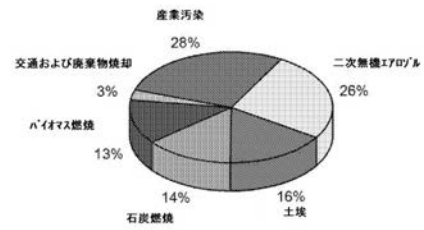


FIG. 18B

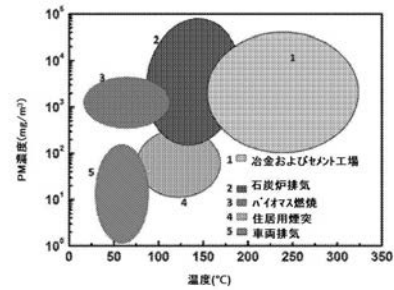


FIG. 18C

【図 18-3】

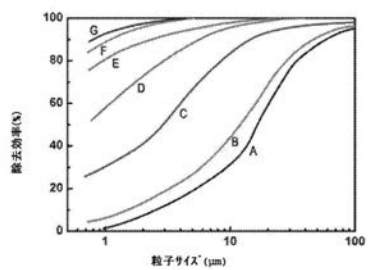
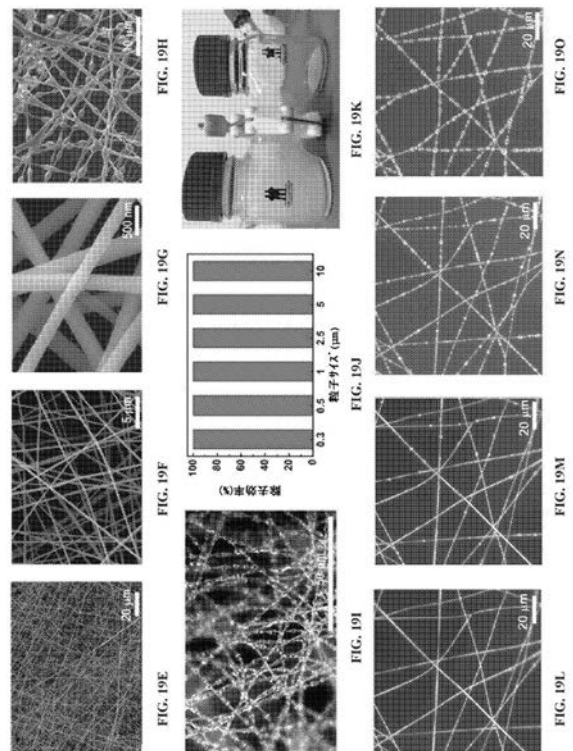
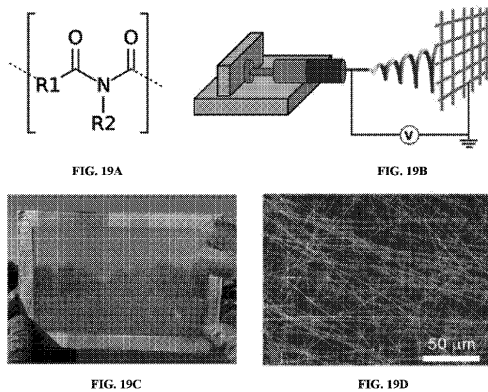


FIG. 18D

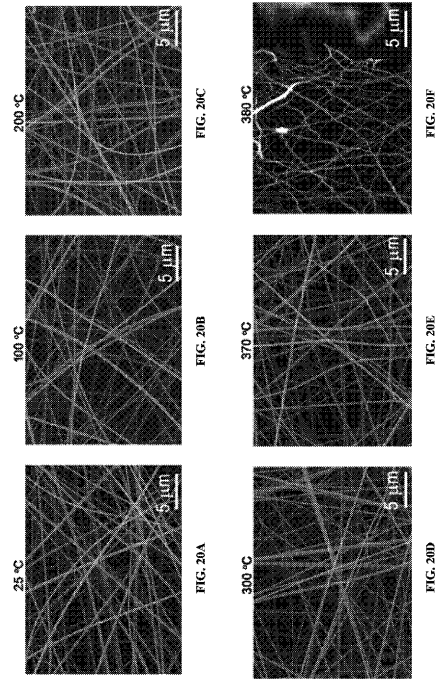
【図 19-2】



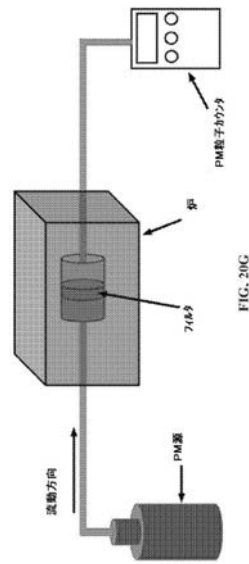
【図 19-1】



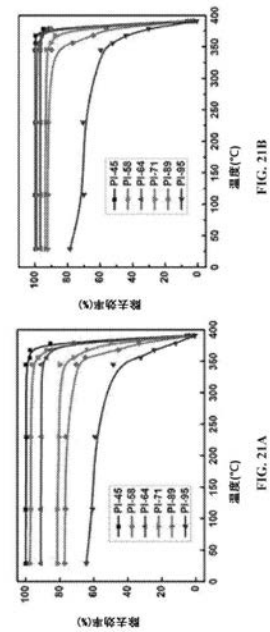
【図 20-1】



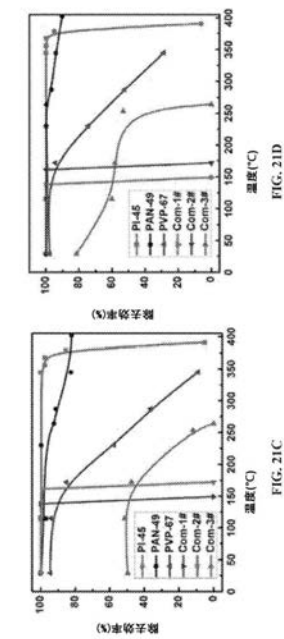
【図 20-2】



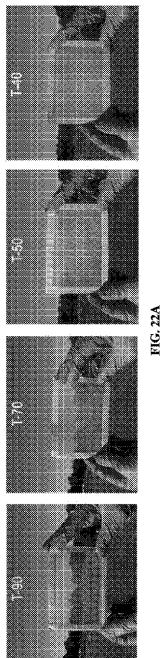
【図 21-1】



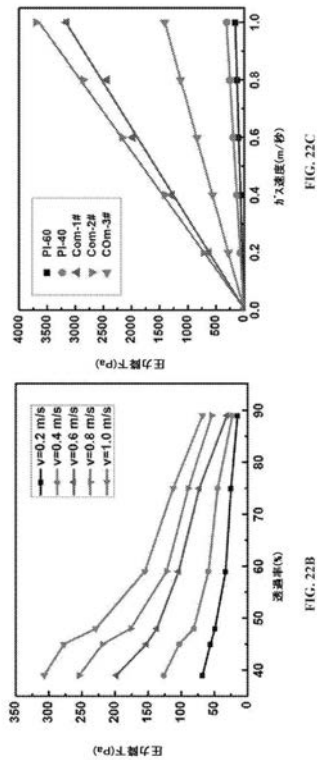
【図 21-2】



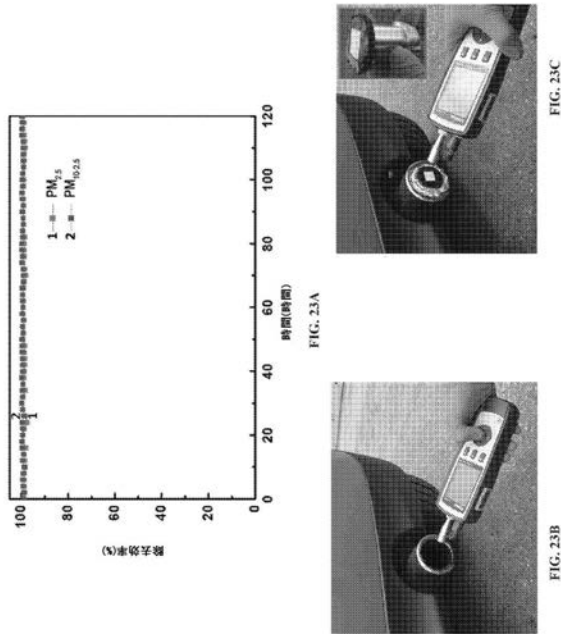
【図 2 2 - 1】



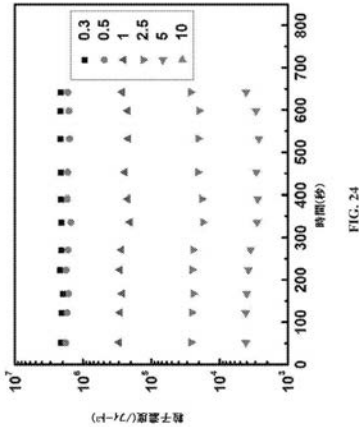
【図 2 2 - 2】



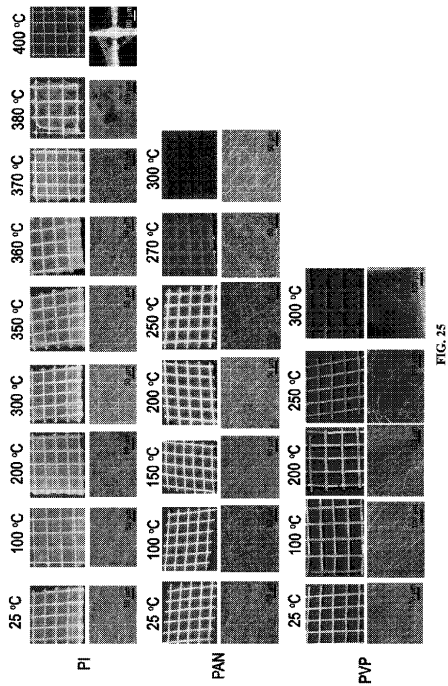
【図 2 3】



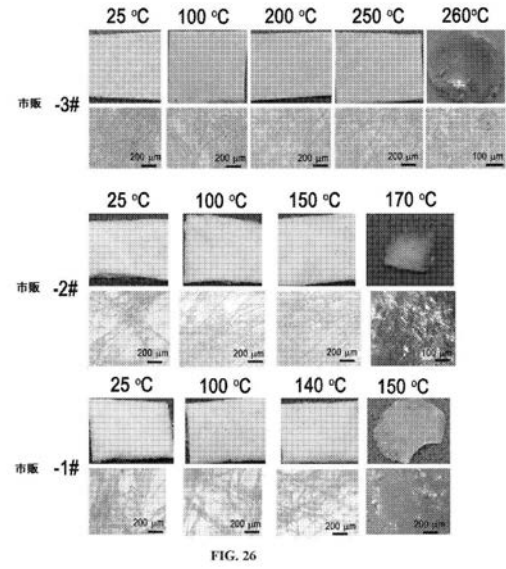
【図 2 4】



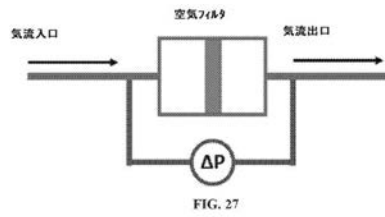
【図 25】



【図 26】



【図 27】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/065608
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01D 39/16(2006.01)i, B01D 46/00(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01D 39/16; B29C 47/00; B01D 39/00; B32B 5/16; B01D 39/14; B01D 46/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & keywords: PM2.5, filter, polymeric nanofibers, light transmittance, substrate, temperature, conductive material		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 8663358 B2 (CHOI, W. M. et al.) 4 March 2014 See abstract; paragraphs [0003]-[0005], [0018]; and claims 1-5, 15.	16-25
A		1-15, 26-35
A	US 2011-0194304 A1 (HAN, L. et al.) 11 August 2011 See abstract; figures 1, 5; and claims 1-10.	1-35
A	US 2007-0113530 A1 (MOROZOV, V. et al.) 24 May 2007 See abstract; figures 1-4; and claims 1-20.	1-35
A	US 2007-0102372 A1 (FERRER, I. et al.) 10 May 2007 See abstract; and claims 1-9.	1-35
A	US 2010-0275780 A1 (BAILEY, C. L. et al.) 4 November 2010 See abstract; figures 1-6; and claims 1-21.	1-35
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 March 2016 (30.03.2016)		Date of mailing of the international search report 31 March 2016 (31.03.2016)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer CHANG, Bong Ho Telephone No. +82-42-481-3353 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/065608

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 8663358 B2	04/03/2014	JP 2009-502499 A US 2007-0028767 A1 US 2011-0265312 A1 US 2014-0190353 A1 US 7964012 B2 US 9192942 B2 WO 2007-019294 A2	29/01/2009 08/02/2007 03/11/2011 10/07/2014 21/06/2011 24/11/2015 15/02/2007
US 2011-0194304 A1	11/08/2011	EP 2286250 A1 JP 2011-523981 A KR 10-2011-0009702 A US 8714776 B2 WO 2009-140381 A1	23/02/2011 25/08/2011 28/01/2011 06/05/2014 19/11/2009
US 2007-0113530 A1	24/05/2007	US 2010-0275780 A1 US 7776405 B2 WO 2007-120212 A2	04/11/2010 17/08/2010 25/10/2007
US 2007-0102372 A1	10/05/2007	US 2010-0018934 A1 US 2011-0135901 A1 US 7641055 B2 US 7910003 B2 US 8141716 B2	28/01/2010 09/06/2011 05/01/2010 22/03/2011 27/03/2012
US 2010-0275780 A1	04/11/2010	US 2007-0113530 A1 US 7776405 B2 WO 2007-120212 A2	24/05/2007 17/08/2010 25/10/2007

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ツイ, イー
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94305, スタンフォード, ロミータ モール 476
, マカロー 343

(72)発明者 チャン, ルファン
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94305, スタンフォード, ロミータ モール 476
, マカロー 343

(72)発明者 リュー, チョン
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94305, スタンフォード, ロミータ モール 476
, マカロー 343

(72)発明者 スー, ポーチュン
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94305, スタンフォード, ロミータ モール 476
, マカロー 343

(72)発明者 チュー, スティーブン
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94305, スタンフォード, バリアン ビルディング,
ルーム 252

Fターム(参考) 4D019 AA01 BA13 BB04 BC01 BC05 BC06 BC07 CB06 DA03
4D054 AA11 BC16 BC24