

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5017602号  
(P5017602)

(45) 発行日 平成24年9月5日(2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月22日(2012.6.22)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>CO1G 23/053 (2006.01)</b>	CO1G 23/053	
<b>BO1D 39/20 (2006.01)</b>	BO1D 39/20	D
<b>B82B 1/00 (2006.01)</b>	B82B 1/00	
<b>B82B 3/00 (2006.01)</b>	B82B 3/00	
<b>BO1D 39/14 (2006.01)</b>	BO1D 39/14	B
請求項の数 9 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-195399 (P2005-195399)	(73) 特許権者	504145320 国立大学法人福井大学 福井県福井市文京3丁目9番1号
(22) 出願日	平成17年7月4日(2005.7.4)	(74) 代理人	100103805 弁理士 白崎 真二
(65) 公開番号	特開2007-8791 (P2007-8791A)	(74) 代理人	100126516 弁理士 阿部 綽勝
(43) 公開日	平成19年1月18日(2007.1.18)	(74) 代理人	100132104 弁理士 勝木 俊晴
審査請求日	平成20年6月20日(2008.6.20)	(72) 発明者	中根 幸治 福井県福井市文京3丁目9番1号 国立大 学法人福井大学工学部材料開発工学科内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 中空微細線状金属酸化物集積体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多数の中空微細線状金属酸化物が平面方向に配列して集積した中空微細線状金属酸化物集積体であって、

前記中空微細線状金属酸化物の外径が250nm～650nmであることを特徴とする中空微細線状金属酸化物集積体。

【請求項2】

中空微細線状金属酸化物集積体がTi, Zn, Sr, Fe, Ta, W, Sn, Bi, Ni, Cu, Si, Ceから選ばれた1種以上を含む金属の酸化物よりなることを特徴とする請求項1記載の中空微細線状金属酸化物集積体。

【請求項3】

中空微細線状金属酸化物集積体を多孔質体に担持させてガス透過性フィルタ又は液体透過性フィルタとして使用することを特徴とする請求項1記載の中空微細線状金属酸化物集積体。

【請求項4】

中空微細線状金属酸化物集積体が金属織地に担持され両者が一体化されていることを特徴とする請求項1記載の中空微細線状金属酸化物集積体。

【請求項5】

径が均一の多数の微細線状合成樹脂体を平面方向に配列して集積させて微細線状合成樹脂集積体とし、次に、該微細線状合成樹脂体集積体を構成する微細線状合成樹脂体の周囲

に有機金属化合物をコーティングし、その後、有機金属化合物がコーティングされた微細線状合成樹脂集積体を高温加熱し、有機金属化合物を焼成して微細線状合成樹脂体を焼失させ、多数の中空微細線状金属酸化物が平面方向に配列して集積した中空微細線状金属酸化物集積体を得る中空微細線状金属酸化物集積体の製造方法であって、前記中空微細線状金属酸化物の外径が250 nm～650 nmである中空微細線状金属酸化物集積体の製造方法。

【請求項6】

微細線状合成樹脂集積体が水酸基またはカルボキシル基を有するものであることを特徴とする請求項5記載の中空微細線状金属酸化物集積体の製造方法。

【請求項7】

微細線状合成樹脂集積体がエレクトロスピンニング紡糸法によって形成されるものであることを特徴とする請求項5記載の中空微細線状金属酸化物集積体の製造方法。

【請求項8】

微細線状合成樹脂集積体がポリビニルアルコール系合成樹脂材又はセルロース誘導体系の合成樹脂材よりなることを特徴とする請求項5記載の中空微細線状金属酸化物集積体の製造方法。

【請求項9】

ポリビニルアルコール系合成樹脂材の合成樹脂材の分子量が1万～20万、又はセルロース誘導体系合成樹脂が3万～10万であることを特徴とする請求項8記載の中空微細線状金属酸化物集積体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は金属酸化物集積体に関し、更に詳しくは、太さが一定で且つ均一な中空微細線状金属酸化物集積体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、有機物分解性能を有するフィルタ、として、種々のものが開発されている。このようなフィルタは、反応性、触媒性（選択性）等の機能を有することが重要であり、その機能を高めるには、まず第一に、できるだけ大きな比表面積を有することが望ましい。

このような大きな比表面積を有するフィルタとしては、従来から、例えば、アナターゼ型酸化チタンをナノオーダーの微粒子にして基材に担持させたものが開発されている。

ところが、ナノオーダーの超微粒子を製造するためには、原料である粗粒子を媒体を利用して機械的に粉碎するか、或いは高速攪拌のせん断力を利用して微粉末化する方法が使われており、これらの方法では、媒体の磨耗粉が混入したり、処理時間が長くなる等の問題点がある。

【0003】

また担持体である各種材料に均一分散担持させる際、ナノオーダーの粒径の超微粒子には大きな凝集力働き、それが均一に分散する上での支障となる。

このようなことから超微粒子の形態を使わない方法も考えられている。

【0004】

例えば、近年「ナノファイバー」と呼ばれる繊維径が1 μm以下の繊維材料が開発されており、これを利用したフィルタ材が考えられる。

「有機ゲル化剤が作るナノファイバーとそれを利用した無機ナノファイバーの創製」（工業材料 2003 VOL. 51 NO. 9）（非特許文献参照）には、無機酸化物（チタン酸化物）よりなる立体中空材料が示されており、それを利用してフィルタ材を作ることとは可能である。

これは立体網状構造のゲル化剤をコア型、すなわち鋳型（テンプレート）として用いることにより、そのコア型に対応したサイズの無機酸化物よりなる立体中空材料を作製する

10

20

30

40

50

ものである。

【 0 0 0 5 】

その原理は、立体網状構造の周囲に金属アルコキシド等の有機金属化合物を浸透させて、高温で焼成或いは洗浄により立体網状構造のゲル化剤を除去し有機金属化合物を焼き固めるものである。

これは無機酸化物を中空状にしたものであり、前述した微粒子を使わずに比表面積も高めることができる点で確かに利点がある。

【 0 0 0 6 】

しかし、有機物分解性能を有するフィルタとして見た場合、幾つかの問題点がある。

すなわち、立体網状構造のゲル化剤をコア型として作られた立体状中空材料であることから、必然的に立体状となる。

その上、立体状中空材料を構成する樹枝のようなものが3次元に繋がって自己会合体として形成されるから、樹枝が立体状に広がっている形態をなすものとなる。

そのために、平面状に樹枝が配列されたシート状のものとして形成することが、極めて困難である。

もっとも、テンプレートとして機能する立体網状構造のゲル化剤を圧を加えて平面状に潰すことも考えられるが、中空部が潰れてしまって意味がない。

【 0 0 0 7 】

またそれらの樹枝のようなものは不規則に枝分かれして不均一な密度で立体構造体を作っており、しかも樹枝自体の径は長さ方向で異なっている。

例えば、外径が300nm～600nm、内径が90nm～350nmと一定ではなく広い分布幅がある。

このように立体中空材料は平面状にしづらいことや、樹枝自体の太さの点でも、全体的な密度の点でも均一性に欠けるものであり、またゲル化剤の属性から密度を高くするには限度がある。

更に枝分かれした部分は融合一体化しており、この部分では表面積がどうしても少なくなる。

【 0 0 0 8 】

【非特許文献1】「工業材料 2003 VOL.51 NO.9」

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明は以上のような技術的背景をもとになされたものである。

すなわち、本発明の目的は、多数の均一径状の中空微細線状金属酸化物が平面方向に配列して集積している中空微細線状金属酸化物集積体を提供することである。

また、そのような中空微細線状金属酸化物集積体を製造するための製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

かくして、本発明者等は、このような課題を解決するために鋭意研究した結果、微細線状合成樹脂集積体をテンプレートとして使うことにより中空微細線状金属酸化物集積体を形成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明は、(1)、多数の中空微細線状金属酸化物が平面方向に配列して集積した中空微細線状金属酸化物集積体であって、中空微細線状金属酸化物の外径が250nm～650nmである中空微細線状金属酸化物集積体に存する。

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、(2)、中空微細線状金属酸化物集積体がTi, Zn, Sr, Fe, Ta, W, Sn, Bi, Ni, Cu, Si, Ceから選ばれた1種以上を含む金属の酸化物よりなる上記(1)記載の中空微細線状金属酸化物集積体に存する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 4 】

また、本発明は、( 3 )、中空微細線状金属酸化物集積体を多孔質体に担持させてガス透過性フィルタ又は液体透過性フィルタとして使用する上記( 1 )記載の中空微細線状金属酸化物集積体に存する。

## 【 0 0 1 5 】

また、本発明は、( 4 )、中空微細線状金属酸化物集積体が金属織地に担持され両者が一体化されている上記( 1 )記載の中空微細線状金属酸化物集積体に存する。

## 【 0 0 1 6 】

また、本発明は、( 5 )、径が均一の多数の微細線状合成樹脂体を平面方向に配列して集積させて微細線状合成樹脂集積体とし、次に、該微細線状合成樹脂集積体を構成する微細線状合成樹脂体の周囲に有機金属化合物をコーティングし、その後、有機金属化合物がコーティングされた微細線状合成樹脂集積体を高温加熱し、有機金属化合物を焼成して微細線状合成樹脂体を焼失させ、多数の中空微細線状金属酸化物が平面方向に配列して集積した中空微細線状金属酸化物集積体を得る中空微細線状金属酸化物集積体の製造方法であって、中空微細線状金属酸化物の外径が250nm～650nmである中空微細線状金属酸化物集積体の製造方法に存する。

10

## 【 0 0 1 7 】

また、本発明は、( 6 )、微細線状合成樹脂集積体が水酸基またはカルボキシル基を有する上記( 5 )記載の中空微細線状金属酸化物集積体の製造方法に存する。

## 【 0 0 1 8 】

また、本発明は、( 7 )、微細線状合成樹脂集積体がエレクトロスピンニング紡糸法によって形成されるものである上記( 5 )記載の中空微細線状金属酸化物集積体の製造方法に存する。

20

## 【 0 0 1 9 】

また、本発明は、( 8 )、微細線状合成樹脂集積体がポリビニルアルコール系合成樹脂材又はセルロース誘導体系の合成樹脂材よりなる上記( 5 )記載の中空微細線状金属酸化物集積体の製造方法に存する。

## 【 0 0 2 0 】

また、本発明は、( 9 )、ポリビニルアルコール系合成樹脂材の合成樹脂材の分子量が1万～20万、又はセルロース誘導体系合成樹脂が3万～10万である上記( 8 )記載の中空微細線状金属酸化物集積体の製造方法に存する。

30

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 2 1 】

以上のように、多数の均一径状の中空微細線状金属酸化物が平面方向に配列して集積した中空微細線状金属酸化物集積体であって、中空微細線状金属酸化物の外径が650nm以下であるため、比表面積も大きく、多数の中空微細線状金属酸化物の配列が均等となりフィルタとした場合に一様な有機物分解性能を得る。

均一径状の中空微細線状金属酸化物であるために枝分かれがない。

また平面方向に配列して集積しているため、全体が均一となり、且つ中空微細線状金属酸化物同士の接合部も表面接触しており、従来のように融合一体化するものとはならない

40

また製造方法としては、枝分かれのない中空微細線状金属酸化物を全体に均一に集積でき、密度の高い中空微細線状金属酸化物集積体を容易に製造することができる。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 2 2 】

〔中空微細線状金属酸化物集積体〕

本発明の中空微細線状金属酸化物集積体は、多数の均一径状の中空微細線状金属酸化物(すなわち中空チューブ状の金属酸化物)を平面方向に配列して広がりを持たせシート状に集積させたものである。

そして、その集積させてできた中空微細線状金属酸化物集積体は、その構成要素となる

50

中空微細線状金属酸化物が一定の密度で平面方向に配列して均一に集積した形態となっている。

また中空微細線状金属酸化物は、その外径が250nm～650nmの範囲が好ましい。

#### 【0023】

外径が650nmを超えた場合は、コア型となる微細線状合成樹脂体を焼成する際に発生したガス圧によってチューブ状にある中空微細線状金属酸化物が破裂し易い。

また250nmより細いと後述する微細線状合成樹脂体であるコア型が作りにくくなる。

また、中空微細線状金属酸化物の長さは、種々のものが採用されるが、集積体を形成するには中空微細線状金属酸化物の相互の接触抵抗がある程度大きいことが必要であり、この観点から外径の10,000倍以上のものが好ましい。

また、後述するエレクトロスピンニング紡糸法によれば、外径の10,000倍以上の長さを有する極微細径の微細線状合成樹脂を紡糸することが可能である。

#### 【0024】

これらの中空繊維状金属酸化物に含まれる金属元素類はTi, Zn, Sr, Fe, Ta, W, Sn, Bi, Ni, Cu, Si, Ceから選ばれた1種以上を含むものが採用される。

これらの金属は酸化物とした場合、与えようとする反応性、触媒性等の機能を考慮して選定される。

なお、この選択は後述するように製造する際、有機金属化合物(金属アルキシド等)を選ぶことで容易に可能である。

#### 【0025】

〔中空微細線状金属酸化物集積体の製造〕

中空微細線状金属酸化物集積体を製造するには次の工程を得る。

##### 1) 微細線状合成樹脂集積体の作成

中空微細線状金属酸化物が平面方向に配列して集積したもの、すなわち中空微細線状金属酸化物集積体を製造するには、先ず、前段階としてテンプレート、すなわちコア型となる部分を作らなければならない。

本発明では、コア型として、有機物である均一径状の微細線状合成樹脂体を用いている。

コア型としては、役割を果たした後は不要となり焼消することが必要であり、この点から材料としては合成樹脂材が採用される。

#### 【0026】

また合成樹脂材としては、有機金属化合物の微細線状合成樹脂体への均一な被覆状態を確保することが必要であり、そのためには微細線状合成樹脂体とできるだけ相溶性のある材料を採用する。

有機金属化合物が金属アルコキシドの場合でいうと、微細線状合成樹脂体の材料としては、水酸基又はカルボキシル基を有している合成樹脂材が好ましことを発明者等が実験から見出している。

その意味から微細線状合成樹脂体の具体的な材料としては、ポリビニルアルコール系高分子材料又はセルロース誘導体系高分子材料等の高分子材料が採用される。

これらの理由としては、以下のようなことが言える。

#### 【0027】

金属有機化合物の一種である金属アルコキシドは、少なくとも一つのM-O-C(M:金属を表す O:酸素を表す C:炭素を表す)結合を持っており、アルコールのR-O-H(R:アルキルを表す H:水素を表す)のHが金属と置換したアルコール誘導体である。

一方、微細線状合成樹脂体に水酸基やカルボキシル基があるため、-OH基が何れにも含まれることとなり、アルコキシドの脱水縮合によって安定的な結合が行われるからであ

10

20

30

40

50

る。

なお、微細線状合成樹脂体の表面活性を得るため、その表面にコロナ放電、電子線照射、プラズマ処理等の処理加工が行われることがある。

#### 【0028】

ここでポリビニルアルコール系合成樹脂材の合成樹脂材の分子量は、好ましくは1万～20万のものが用いられる。

その分子量が1万より小さい場合は、エレクトロスピンニング紡糸法（後述する）において十分な長さを有するファイバー（微細線状合成樹脂体）の紡糸が困難となり、分子量が20万を越える場合は溶液粘度が高くなり生成量が低下する問題がある。

また、同様な観点から、セルロース誘導体系合成樹脂の分子量は、3万～10万のものが、好ましく用いられる。

10

#### 【0029】

さて、微細線状合成樹脂体としては一定の密度で平面方向に配列して集積した状態（すなわち微細線状合成樹脂集合体）を作ることが必要である。

このように一定の密度で平面方向に配列して集積した微細線状合成樹脂集合体の形態をコア型として使用することで、同様に均一な密度で平面方向に配列して集積した中空微細線状金属酸化物集積体の形態が写し出される。

#### 【0030】

本発明において、均一径状の微細線状合成樹脂体を平面方向に配列して均一に集積させたシート状態とするには、微細線状合成樹脂体をエレクトロスピンニング紡糸法で紡糸する必要がある。

20

このエレクトロスピンニング紡糸法では、微細線状合成樹脂体をノズル口から吐出し電位差のある中を飛翔させるために、その途中で溶媒が発散し、常に均一径状の超微細径の微細線状合成樹脂体（いわゆるナノファイバー）が得られるからである。

#### 【0031】

また、吐出した微細線状合成樹脂体を集積板で受け止めて集積させることでシート状にすることができ、また集積時間等を調整することで密度を極めて高くすることが可能である。

もっとも、シート状の厚みはエレクトロスピンニング紡糸法の条件によって調整可能となる。

30

また、エレクトロスピンニング紡糸法で紡糸された微細線状合成樹脂体同士の接合部分は融合するものではなく一部の表面同士が単に接合した状態であり、従来のゲル剤を使った無機物におけるゲル剤同士の融合の場合と比較して必然的に表面積が大きくなり、この点が大きな相違点である。

#### 【0032】

さて図1は、そのエレクトロスピンニング紡糸法の原理を説明した図である。

エレクトロスピンニング紡糸法を遂行するための装置は、微細線状合成樹脂体2を吐出するノズル（キャピラリー）1と、該ノズルから吐出されて飛翔した微細線状合成樹脂体2を受け止めて集積するための集積板3を備えており、該ノズル1と集積板3との間（数10cm程度）において、一方のノズル側を+に、他方の集積板側を-に設定して、一定の電位差（2,000～数万ボルト）を与えている。

40

#### 【0033】

エレクトロスピンニング紡糸法を使って微細線状合成樹脂体を紡糸するには、集積板3に向かってノズル1から微細線状合成樹脂体2を吐出する。

前述したように集積板3とノズル1の間には、電位差があるために、吐出された微細線状合成樹脂体2はノズル1を出た後、飛翔し、集積板3の表面に向かって吹き付けられる。

ここで飛翔する途中で溶媒が蒸発し、また粘性も増して微細線状合成樹脂体2に延伸作用が生じて該合成樹脂体の分子配向が促進される。

一方、集積板3の表面に次々に付着した微細線状合成樹脂体2は水平に倒れる結果、平

50

面方向に配列し集積（デポジッション）される。

この集積されたものが微細線状合成樹脂体集積体 4 である。

【0034】

この平面方向の配列は確立的な点から X Y 軸にランダムとなる。

この集積厚みは集積板 3 への集積時間を増やすことで大きくすることが容易に可能である。

微細線状合成樹脂体集積体 2 においては、微細線状合成樹脂体同士が平面方向に配列しているので必然的に接触し適宜の位置で接合状態が形成されるが、集積板 3 に垂直方向に飛翔してランダム方向に倒れて接地するために、X Y 軸に均一に散らばった状態となり、全体として一様性が保証される。

集積する密度は集積時間や紡糸速度により調整することが可能である。

この場合、集積板 3 の表面に集積されている微細線状合成樹脂体 2 は、それをコア型として焼成製造される中空微細線状金属酸化物の外径を、250 nm ~ 650 nm 以下とする場合は、それを保証するような外径とする。

【0035】

エレクトロスピンニング紡糸法を使った微細線状合成樹脂体集積体の製造方法により、上記のような多数の微細線状合成樹脂体を平面方向に配列させて集積させた微細線状合成樹脂体集積体を得られる。

【0036】

2) 微細線状合成樹脂集積体からの型取り

次に、微細線状合成樹脂集積体をコア型として、型取りして、対応する中空微細線状金属酸化物集積体を作成する。

まず、微細線状合成樹脂集積体を構成する微細線状合成樹脂体の周囲に有機金属化合物を被覆する。

ここで有機金属化合物が金属アルコキシドの場合でいうと、金属アルコキシドは、種々の金属を有するアルコキシドを任意の割合で混合することが可能であり、特殊な触媒活性を得ようとする際に使われるドーブ法を極めて簡単に使うことができる。

また金属アルコキシドは、分子レベルでの均一性が容易に得られるという利点がある。

【0037】

この場合の被覆方法としては、通常、微細線状合成樹脂体集積体を金属アルコキシドの溶液に浸すことで行う。

浸した後は、微細線状合成樹脂体集積体を構成する一本一本の微細線状合成樹脂体の周囲に金属アルコキシドが被覆された状態となる。

この状態の微細線状合成樹脂体を断面で見ると、コア部分が、微細線状合成樹脂体で形成され、クラッド部分（被覆部分）が金属アルコキシドで形成されている（図 2 参照）。

そして微細線状合成樹脂体の表面から内部方向に金属アルコキシドが多少浸透した状態となっている。

先述したように微細線状合成樹脂体集積体においては、微細線状合成樹脂体同士が平面方向に配列して集積しているので必然的に接合状態が形成されている。

【0038】

次に、微細線状合成樹脂集積体を高温雰囲気（微細線状合成樹脂体は焼消するが、中空微細線状金属酸化物は焼成する温度、例えば 400 ~ 800 ）で高温加熱させると、微細線状合成樹脂体集積体は燃えて消失し（いわゆる焼消し）、その周囲に被覆されていた金属アルコキシドは焼き固められる（図 3 参照）。

その結果、中空微細線状金属酸化物集積体を得られるが、それを構成する中空微細線状金属酸化物はその長さ方向に複数箇所の接合部分が形成されているものとなる。

ここで、金属アルコキシドは焼成されると、内径が小さくなり、また外径が大きくなって、いわゆる厚みが増加するので、その点を考慮して、鑄型となる微細線状合成樹脂体を形成する必要がある。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 9 】

以上の製造工程を図4にブロック図で示す。

すなわち、金属酸化化合物として金属アルコキシドを使った場合、

## 1) 第1ステップ(微細線状合成樹脂体集積体の形成工程)

エレクトロスピンニング紡糸法により、多数の均一径状の微細線状合成樹脂体を平面方向に配列して集積した微細線状合成樹脂集積体を一旦形成する。

## 2) 第2ステップ(アルコキシド被覆工程)

微細線状合成樹脂集積体を構成する多数の微細線状合成樹脂体の周囲に、金属アルコキシドが被覆される。

この場合、微細線状合成樹脂体と金属アルコキシドとの材料を選択することで、相溶性のある組み合わせが可能となり、微細線状合成樹脂体の周囲に的確に金属アルコキシドが被覆される。

## 3) 第3ステップ(高温加熱工程)

金属アルコキシドが被覆された微細線状合成樹脂体の集合である微細線状合成樹脂体集積体を高温雰囲気(例えば400~800)で加熱する。

高温加熱により微細線状合成樹脂集積体は焼消し、外側の中空微細線状金属酸化物集積体が焼成されて固化する。

その結果、微細線状合成樹脂集積体をテンプレートとする中空微細線状金属酸化物集積体が製造される。

## 【 0 0 4 0 】

(担持体)

本発明の中空微細線状金属酸化物集積体は、平面状の形態を有しているために、フィルタとして用いる場合、何らかの基材に担持させて使用することが望ましく、例えば、ガス透過性又は液体透過性等を生かすため多孔質または網状などの、金属材料または無機物材料に担持させる。

金属材料としては、ステンレス微細線で織成や編成により形成したステンレス織地やステンレス編地等が採用される。

次に以下実施例について述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【 0 0 4 1 】

〔実施例1〕

先述した図1に示すようなエレクトロスピンニング紡糸法を用いて、微細線状合成樹脂体集積体を形成した。

この場合、微細線状合成樹脂体の材料としてポリビニルアルコール(クラレ株式会社製 重合度600 ケン化度88.1%mol/L)を使った。

ポリビニルアルコール溶液を次のような比率で調整した。

ポリビニルアルコール溶液

ポリビニルアルコール	1重量部
水	9重量部

調整した液を加熱して80で2時間の攪拌を行った。

得られた溶液をエレクトロスピンニング装置(ナノファイバー製造装置)(図1)のキャピラリーに充填し、ノズルから集積板の表面に吹き付けて(下記の条件)微細線状合成樹脂体の集積体を形成した。

## 【 0 0 4 2 】

(条件)

ノズルの吐出量 0.6 μml/min

加電圧 25KV

電極間距離(集積板とノズルとの距離) 150mm

この場合、微細線状合成樹脂体の外径は平均170nmで、その集積体の厚みは120 μmであった。

## 【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

50



次に、金属アルコキシドであるチタンアルコキシドのエチルアルコール溶液を作成した。

このチタンアルコキシドのエチルアルコール溶液を光触媒活性があるアナターゼ型酸化チタンとなるように生成した。

チタンアルコキシド溶液

チタン酸テトライソプロピルモノマー(ナカライテスク製) 1重量部

エチルアルコール 試薬 9重量部

微細線状合成樹脂体集積体を上記アナターゼ型酸化チタン溶液に浸して10分間静置した。

その後、この微細線状合成樹脂集積体をチタンアルコキシド溶液から取り出しエタノールで洗浄を行った。

そして室温で1日間の乾燥をし、更に減圧下5torrで1週間乾燥を行った。

乾燥が完了した材料を電気炉(株式会社デンケン製電気炉、型番KDF1700)に入れ、10/minの昇温速度で加温し500で5時間、加熱雰囲気置き、中空微細線状金属酸化物集積体を得た。

冷却後、その状態を電子顕微鏡で観察したところ、微細線状合成樹脂集積体は焼消して、金属アルコキシド(チタンアルコキシド)が焼き固まって微細線状金属酸化物集積体(図5の電子顕微鏡写真図、参照)である酸化チタンナノチューブが形成された。

この金属酸化物集積体の厚みは、150μmとなっており、それを構成する微細線状金属酸化物の一本一本は、外径が平均350nmで内径が平均200nmのチューブ状の連続した穴が形成されていた。

このように製造したシート状の微細線状合成樹脂集積体を空気清浄器のフィルタとして使用したところ、極めて集塵率のよい結果が確認できた。

【0044】

〔実施例2〕

実施例1と同じ条件で、中空微細線状金属酸化物集積体を得た。

その場合、ノズルからステンレス織地よりなる集積板の表面に吹き付けて微細線状合成樹脂体の集積体を形成した。

ステンレス織地は、ステンレス微細線(外径;30μm)を使った平織組織(厚み;500μm)であり、微細線間距離が70μmのものを使った。

微細線状合成樹脂体集積体をステンレス織地に集積させた状態のまま、その全体を上記アナターゼ型酸化チタン溶液に浸し、実施例1と同じ処理によりステンレス織地に固着された中空微細線状金属酸化物集積体(厚み;50μm)を得た。

図8はその形態の概略を示す模式図であり、フィルタとしての形態を備えるものである。

ステンレス織地が中空微細線状金属酸化物集積体の担持体となっており、両者が完全に一体化していた。

このようなステンレス織地に中空微細線状金属酸化物集積体が一体化したものの小片(50mm×50mm)に対して、吸着性を調べた。

その結果、極めて優れた吸着効果が確認できた。

【0045】

〔比較例1〕

ノズルの吐出量、加電圧、電極間距離を、それぞれ下記の条件としたとした以外は実施例1と同様として中空微細線状金属酸化物集積体を得た。

中空微細線状金属酸化物集積体を構成する一本一本の微細線は外径が平均720nmで内径が平均480nmのチューブ状の形態となっていた。

しかし、その微細線には穴や割れ目が少々観察された(図6の電子顕微鏡写真図、参照)。

【0046】

(条件)

10

20

30

40

50

ノズルの吐出量	0.6 ml/h
加電圧	30 kV
電極間距離	150 mm

【0047】

〔比較例2〕

吐出量、加電圧、電極間距離を、それぞれ下記の条件とした以外は実施例1と同様として中空微細線状金属酸化物集積体を得た。

中空微細線状金属酸化物集積体は、それを構成する中空微細線状金属酸化物の外径が平均220 nmで、内部が埋められているのが観察され安定した中空材料とはなっていない。

10

しかし、その周囲は凹凸が多数形成されており、またその内部の中空部が埋められているのが観察された(図7の電子顕微鏡写真図、参照)。

【0048】

(条件)

ノズルの吐出量	0.4 ml/h
加電圧	20 kV
電極間距離	100 mm

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明の中空微細線状金属酸化物集積体は、有機物分解能を有するフィルタに使用されること当然であるが、反応性、触媒性等の機能を有する部分に使用される限り、これらの金属酸化物としてのフィルタ以外にも種々の利用形態が可能である。

20

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】図1は、そのエレクトロスピニング紡糸法の原理を説明した図である。

【図2】図2は、微細線状合成樹脂体の断面を模式的に示した図である。

【図3】図3は、中空微細線状金属酸化物の断面を模式的に示した図である。

【図4】図4は、中空微細線状金属酸化物集積体の製造工程示すブロック図である。

【図5】図5は、実施例1における中空微細線状金属酸化物集積体の電子顕微鏡写真を示す。

30

【図6】図6は、比較例1における中空微細線状金属酸化物集積体の電子顕微鏡写真を示す。

【図7】図7は、比較例2における中空微細線状金属酸化物集積体の電子顕微鏡写真を示す。

【図8】図8は、実施例2におけるフィルタの形態を模式図で示す。

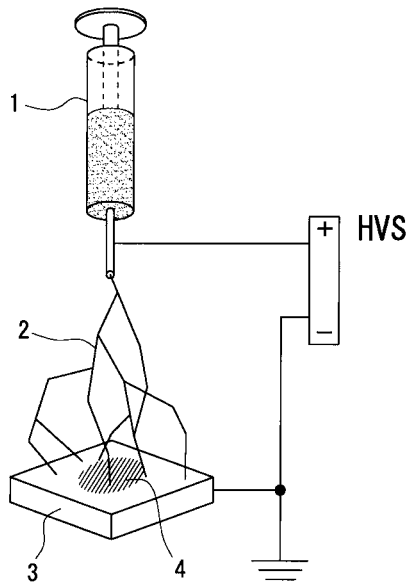
【符号の説明】

【0051】

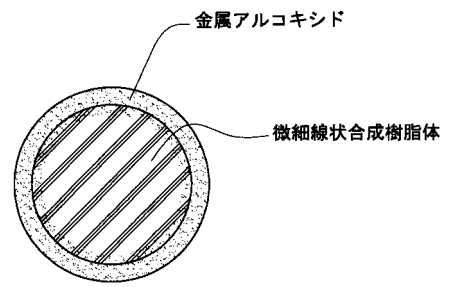
1. ノズル
2. 微細線状合成樹脂体
3. 集積板
4. 微細線状合成樹脂体集積体

40

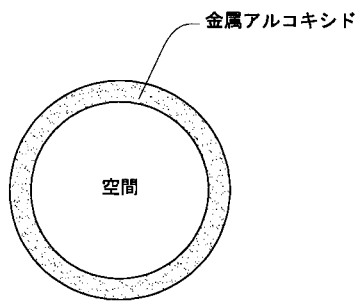
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

(エレクトロスピンニング紡糸法)



微細線状合成樹脂体集積体の形成工程



アルコキシド被覆工程

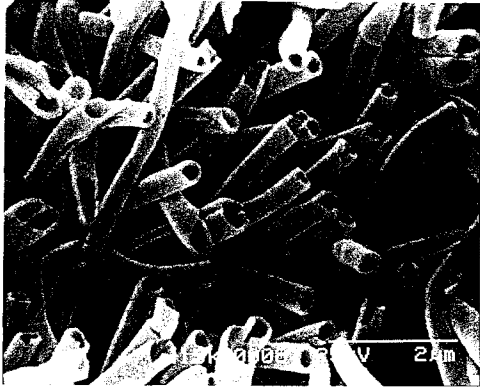


高温加熱工程 (焼消・焼成)



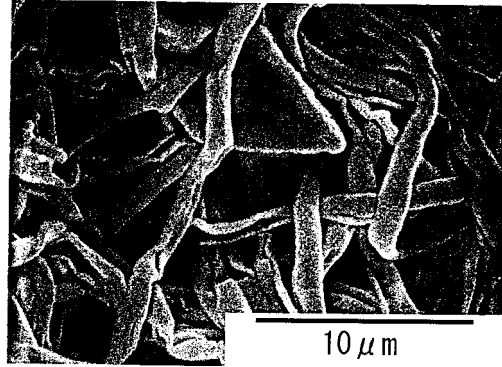
(中空微細線状金属酸化物集積体)

【図5】



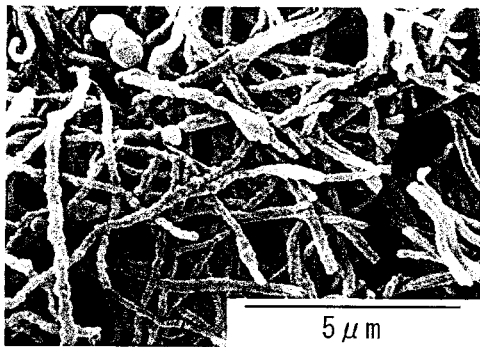
外径350nm TiO<sub>2</sub>チューブ

【図6】



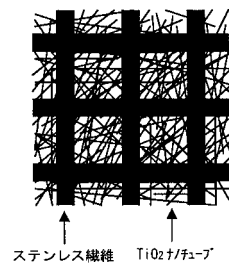
外径720nm TiO<sub>2</sub>チューブ

【図7】



外径220nm TiO<sub>2</sub>チューブ

【図8】



ステンレス繊維 TiO<sub>2</sub>ナノチューブ

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
<b>B 0 1 J</b>	<b>20/04</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	20/04	A
<b>B 0 1 J</b>	<b>20/06</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	20/04	C
<b>B 0 1 J</b>	<b>20/10</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	20/06	A
			B 0 1 J	20/06	C
			B 0 1 J	20/10	A
			B 0 1 J	20/10	C

- (72)発明者 小形 信男  
福井県福井市文京3丁目9番1号 国立大学法人福井大学大学院工学研究科ファイバーアミニティ  
工学専攻内
- (72)発明者 山口 新司  
福井県福井市文京3丁目9番1号 国立大学法人福井大学大学院材料開発工学専攻内
- (72)発明者 山田 耕榮  
福井県鯖江市御幸町1丁目1番48号 カンボウプラス株式会社福井工場内
- (72)発明者 北田 和之  
福井県鯖江市御幸町1丁目1番48号 カンボウプラス株式会社福井工場内

審査官 相田 悟

- (56)参考文献 特開2004-277205(JP,A)  
特開2001-248024(JP,A)  
特開2003-034531(JP,A)  
特開2003-137549(JP,A)  
特開2005-105183(JP,A)  
特開昭49-010262(JP,A)  
特開昭63-134578(JP,A)  
Satoshi KOBAYASHI, "Preparation of TiO<sub>2</sub> Hollow-Fibers Using Supramolecular Assemblies"  
, Chemistry of Materials, 米国, American Chemical Society, 2000年, Vol. 12, No. 6  
, p.1523-1525

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C 0 1 G 1 / 0 0 ~ 4 7 / 0 0  
C 0 1 G 4 9 / 1 0 ~ 9 9 / 0 0  
B 2 8 B 1 / 0 0 ~ 1 / 5 4  
B 2 8 B 7 / 0 0 ~ 7 / 4 6  
J S T P l u s ( J D r e a m I I )