



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120018905 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 16

(21) 申请号 202380071638.1

(22) 申请日 2023.08.08

(30) 优先权数据

2022-186639 2022.11.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/028969 2023.08.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/111176 JA 2024.05.30

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本

(72) 发明人 大江秀明

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

专利代理师 韩聪

(51) Int.Cl.

B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

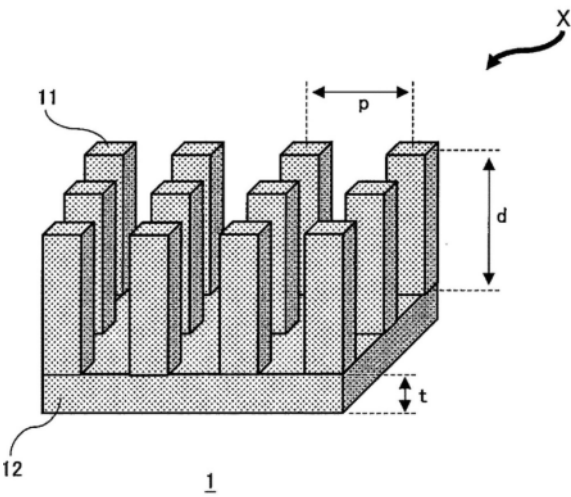
权利要求书2页 说明书20页 附图15页

(54) 发明名称

金属有机结构体膜及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供气体吸附速度更高的金属有机结构体(MOF)膜。本发明涉及一种金属有机结构体膜,其表面被突起覆盖,上述突起具有1nm以上且100nm以下的平均相邻距离p。



1. 一种金属有机结构体膜,其表面被突起覆盖,所述突起具有1nm以上且100nm以下的平均相邻距离p。

2. 根据权利要求1所述的金属有机结构体膜,其中,所述突起具有1nm以上且100nm以下的平均深度d。

3. 根据权利要求1或2所述的金属有机结构体膜,其中,所述金属有机结构体膜配置于金属氧化物的表面。

4. 根据权利要求3所述的金属有机结构体膜,其中,在所述金属氧化物与构成所述金属有机结构体膜的金属有机结构体的界面处,所述金属氧化物和所述金属有机结构体共有金属原子。

5. 根据权利要求3或4所述的金属有机结构体膜,其中,所述金属有机结构体膜是基于有机分子与金属原子的配位键的多孔质膜,所述金属原子包含来自所述金属氧化物的金属原子。

6. 根据权利要求5所述的金属有机结构体膜,其中,所述有机分子包含选自唑系有机分子、氰系有机分子和羧酸系有机分子中的1种以上的有机分子。

7. 根据权利要求5或6所述的金属有机结构体膜,其中,所述金属原子包含选自锌、铜、镍、铁、铟和铝中的1种以上的金属原子。

8. 根据权利要求3~7中任一项所述的金属有机结构体膜,其中,所述金属氧化物包含选自氧化锌、氧化铜、氧化镍、氧化铁、氧化铟和氧化铝中的1种以上的金属氧化物。

9. 根据权利要求3~8中任一项所述的金属有机结构体膜,其中,所述金属氧化物具有粒子的形态、或者具有该粒子的成形体或成形烧结体的形态。

10. 根据权利要求9所述的金属有机结构体膜,其中,所述粒子具有2 μ m以上且25 μ m以下的平均一次粒径。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的金属有机结构体膜,其中,所述金属有机结构体膜具有10nm以上且1000nm以下的膜厚t。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的金属有机结构体膜,其中,构成所述金属有机结构体膜的金属有机结构体具有 $Zn(mIm)_2$ 的组成式。

13. 根据权利要求1~12中任一项所述的金属有机结构体膜,其中,所述金属有机结构体膜为气体吸附材料。

14. 根据权利要求13所述的金属有机结构体膜,其中,在所述金属有机结构体膜内包含胺化合物,

所述气体为二氧化碳气体。

15. 根据权利要求14所述的金属有机结构体膜,其中,所述胺化合物为重均分子量100以上的含氨基的聚合物。

16. 根据权利要求14或15所述的金属有机结构体膜,其中,所述胺化合物为聚乙烯亚胺。

17. 一种金属有机结构体膜的制造方法,其中,一边将金属氧化物浸渍于包含有机分子的溶液中,一边进行加热和超声波的施加。

18. 根据权利要求17所述的金属有机结构体膜的制造方法,其制造权利要求1~16中任一项所述的金属有机结构体膜。

19. 根据权利要求17或18所述的金属有机结构体膜的制造方法, 其中, 所述加热为40℃以上的加热,
所述超声波为具有30kHz以上的频率的超声波。

金属有机结构体膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属有机结构体膜及其制造方法。

背景技术

[0002] 以往,进行了利用吸附材回收二氧化碳等气体的尝试。作为吸附材,已知有金属有机结构体(MOF)和胺化合物等(专利文献1~4)。

[0003] 例如,在专利文献1中示出了通过使用金属氧化物作为前体,使其转化为MOF而形成MOF膜的方案。

[0004] 另外,例如在专利文献2中提出了一种二氧化碳吸收剂,其是使胺化合物担载在利用亲水性粘结剂将亲水性纤维和多孔质粉末复合而成的多孔质粒子上而成的。作为多孔质粉末,可使用MOF。记载了为了提高二氧化碳吸附速度而将空隙(细孔径)设为 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 的方案。

[0005] 另外,例如在专利文献3中记载了在金属氧化膜与MOF的复合膜上担载多胺而成的二氧化碳吸附材料。

[0006] 另外,例如在专利文献4中记载了通过具有100nm左右的空孔的二氧化硅系的气体吸附材料,能够得到比表面积的提高效果(即增大CO₂吸附位点(吸附量)的效果)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特表2017-519896

[0010] 专利文献2:日本特开2018-187574

[0011] 专利文献3:W02021/261271

[0012] 专利文献4:日本特开2021-095306

发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 然而,本发明的发明人发现,在以往的技术中,产生以下的新问题。

[0015] (1)在专利文献1和3的技术中,MOF如图13所示,细孔形状均匀且结晶性高。因此,不仅MOF与气体的接触概率比较低,而且气体G向晶体内部的扩散速度也慢。其结果是,存在气体吸附速度低的问题。图13是示意地表示现有技术的一个例子的MOF的晶体结构的MOF的示意图。图13中,MA表示金属原子(特别是金属原子离子),OM表示有机分子。

[0016] (2)在专利文献2的技术中,由于使用粘结剂来成形气体吸附材料,所以如图14所示,粘结剂成分B进入MOF细孔内,使气体吸附性能劣化。因此,存在气体吸附速度低的问题。图14是示意地表示现有技术的另一个例子的MOF的晶体结构的MOF的示意图。图14中,MA表示金属原子(特别是金属原子离子),OM表示有机分子。

[0017] (3)在专利文献4的技术中,由于二氧化硅系气体吸附材料的内部没有气体侵入,所以只有该气体吸附材料的表面有助于气体吸附。因此气体吸附速度低。

- [0018] 本发明的目的在于提供气体吸附速度更高的金属有机结构体(MOF)膜。
- [0019] 用于解决课题的手段
- [0020] 本发明涉及一种金属有机结构体膜,其表面被突起覆盖,上述突起具有1nm以上且100nm以下的平均相邻距离p。
- [0021] 本发明还涉及一种金属有机结构体膜的制造方法,其一边将金属氧化物浸渍于包含有机分子的溶液中,一边进行加热和超声波的施加。
- [0022] 发明效果
- [0023] 本发明的金属有机结构体膜显示出更高的气体吸附速度。本发明的金属有机结构体膜的表面积足够大,因此与气体的接触概率比较高。另外,本发明的金属有机结构体膜的晶格缺陷充分且适度地多,因此气体容易进入晶格内部,气体容易扩散。其结果是,可认为本发明的金属有机结构体膜的气体吸附速度充分提高。

附图说明

- [0024] 图1A是用于说明具有本发明的金属有机结构体膜的金属氧化物的结构的一个例子的示意截面图。
- [0025] 图1B是用于说明本发明的金属有机结构体膜的结构金属有机结构体膜的示意性放大立体图,是图1A中的X部分的示意性放大图。
- [0026] 图1C是示意地表示本发明的金属有机结构体膜的晶体结构的金属有机结构体的示意图。
- [0027] 图1D是示意地表示使用2-甲基咪唑作为有机分子的本发明的金属有机结构体膜的晶体结构的金属有机结构体的示意图。
- [0028] 图2A是本发明的第2实施方式的气体传感器的一个例子的示意性俯视图。
- [0029] 图2B是本发明的第2实施方式的气体传感器的一个例子的示意性截面图。
- [0030] 图2C是表示制造本发明的第2实施方式的气体传感器的方法的示意性工序图。
- [0031] 图2D是本发明的第2实施方式的多气体传感器的一个例子的示意性俯视图。
- [0032] 图2E是本发明的第2实施方式的多气体传感器的一个例子的示意性截面图。
- [0033] 图2F是本发明的第3实施方式的气体吸附过滤器的一个例子的示意图。
- [0034] 图2G是本发明的第4实施方式的气体除去装置的一个例子的示意图。
- [0035] 图3A是实施例中制造的气体吸附过滤器的示意性立体图。
- [0036] 图3B的(1)表示金属有机结构体(ZIF-8)单体的XRD谱图,图3B的(2)表示在氧化锌(ZnO)上形成有金属有机结构体(ZIF-8)膜的试样的XRD谱图,图3B的(3)表示氧化锌(ZnO)单体的XRD谱图。
- [0037] 图4A是从实施例1中制造的气体吸附过滤器的外侧面采集的样品的SEM照片(5000倍)。
- [0038] 图4B是将从实施例1中制造的气体吸附过滤器的外侧面采集的样品的一部分进一步放大的SEM照片(200,000倍)。
- [0039] 图5A是从实施例2中制造的气体吸附过滤器的外侧面采集的样品的SEM照片(5000倍)。
- [0040] 图5B是将从实施例2中制造的气体吸附过滤器的外侧面采集的样品的一部分进一

步放大的SEM照片(200,000倍)。

[0041] 图6A是从比较例1中制造的气体吸附过滤器的外侧面采集的样品的SEM照片(5000倍)。

[0042] 图6B是将从比较例1中制造的气体吸附过滤器的外侧面采集的样品的一部分进一步放大的SEM照片(200,000倍)。

[0043] 图7A是从比较例2中制造的气体吸附过滤器的外侧面采集的样品的SEM照片(1000倍)。

[0044] 图7B是将从比较例2中制造的气体吸附过滤器的外侧面采集的样品的一部分进一步放大的SEM照片(200,000倍)。

[0045] 图8A是从比较例4中制造的气体吸附过滤器的外侧面采集的样品的SEM照片(5000倍)。

[0046] 图8B是将从比较例4中制造的气体吸附过滤器的外侧面采集的样品的一部分进一步放大的SEM照片(200,000倍)。

[0047] 图9A是从比较例5中制造的气体吸附过滤器的外侧面采集的样品的SEM照片(5000倍)。

[0048] 图9B是将从比较例5中制造的气体吸附过滤器的外侧面采集的样品的一部分进一步放大的SEM照片(200,000倍)。

[0049] 图10是表示在实施例/比较例中进行气体吸附试验的评价结果的图表。

[0050] 图11是示意地表示实际的金属有机结构体的晶体结构的金属有机结构体的示意图。

[0051] 图12是表示间隙尺寸与扩散阻力的关系的图表。

[0052] 图13是示意地表示现有技术的一个例子的金属有机结构体的晶体结构的金属有机结构体的示意图。

[0053] 图14是示意地表示现有技术的另一个例子的金属有机结构体的晶体结构的金属有机结构体的示意图。

具体实施方式

[0054] [第1实施方式]

[0055] 本发明的第1实施方式提供金属有机结构体膜(以下,有时称为MOF(Metal-Organic Framework)膜)。本发明的MOF膜的表面被突起覆盖,在表面具有纳米突起结构。详细而言,如图1A所示,MOF膜1通常配置(或形成)于金属氧化物2的表面,如图1B所示,MOF膜1的表面被纳米级尺寸的突起11覆盖。图1A是用于说明具有本发明的金属有机结构体膜的金属氧化物的结构的一个例子的示意截面图。图1B是用于说明本发明的金属有机结构体膜的结构金属有机结构体膜的示意性放大立体图,是图1A中的X部分的示意性放大图。在本说明书中,附图中的各种要素只不过是理解本发明而示意性且例示性地示出的,外观和尺寸比等可能与实物不同。在本说明书中直接或间接使用的“上下方向”、“左右方向”和“表背方向”只要没有特别记载,则分别相当于与图中的上下方向、左右方向和表背方向对应的方向。只要没有特别说明,则相同的符号或记号表示相同的构件或相同的含义内容,形状可以不同。

[0056] 表面被突起覆盖是指在MOF膜1的一个面(通常为与金属氧化物2侧相反的一侧的表面(以下,有时称为“外表面”))相对密集地形成多个突起(或突起部)。通过表面被突起覆盖,从而MOF晶体表面(金属原子或有机分子露出的部分)的比例相对增加,因此气体向MOF膜的侵入受到促进。因此,气体吸附速度提高。

[0057] 突起的“密”的程度只要能够得到本发明的效果就没有特别限定,例如,如后述的实施例中拍摄到的图4B和图5B的SEM图像所示,突起通常可以以绒毛(即柔突起)存在于小肠的内侧表面的程度在外表面密集地形成。详细而言,该突起的平均相邻距离 p 通常为1nm以上且100nm以下,从进一步提高气体吸附速度的观点出发,优选为1nm以上且50nm以下,更优选为5nm以上且50nm以下,进一步优选为10nm以上且30nm以下,特别优选为17nm以上且25nm以下。如果平均相邻距离过长,则气体吸附速度降低。

[0058] 平均相邻距离 p 例如如图1B所示,是对于相邻的任意2个突起间的距离的平均值。详细而言,2个突起间的距离可以是2个突起的顶点之间的距离。在本说明书中,平均相邻距离使用在表示MOF膜的截面的SEM图像中测定任意的100组各自的2个突起间的距离而得到的平均值。表示MOF膜的截面的SEM图像可以通过利用FIB(Focused Ion Beam:聚焦离子束)切削表面而使截面露出并进行SEM观察来得到。也可以代替SEM而通过TEM(Transmission Electron Microscope:透射电子显微镜)来测定截面形状和突起间的间隔。

[0059] MOF膜通常具有突起11和支撑该突起11的基部12,突起11和基部12均由MOF形成。

[0060] 突起11通常具有1nm以上且100nm以下的平均深度 d 。从进一步提高气体吸附速度的观点出发,该平均深度 d 优选为1nm以上且50nm以下,更优选为5nm以上且50nm以下,进一步优选为10nm以上且40nm以下,特别优选为20nm以上且30nm以下。

[0061] 平均深度 d 例如如图1B所示,是与突起11的从顶点到基部12为止的深度(高度)相关的特性值。在本说明书中,平均深度 d 使用在表示MOF膜的截面的SEM图像中测定任意的100个突起的深度(高度)而得到的平均值。表示MOF膜的截面的SEM图像可以与表示测定平均相邻距离 p 时的MOF膜的截面的SEM图像相同。

[0062] 基部12通常具有1nm以上且1000nm以下的平均膜厚 t 。从进一步提高气体吸附速度的观点出发,该平均膜厚 t 优选为1nm以上且500nm以下,更优选为5nm以上且200nm以下,进一步优选为10nm以上且90nm以下,充分优选为20nm以上且80nm以下,更充分优选为30nm以上且80nm以下。

[0063] 平均膜厚 t 例如如图1B所示,是与基部12的厚度相关的特性值。在本说明书中,平均膜厚 t 使用在表示MOF膜的截面的SEM图像中测定任意的100个突起的正下方的厚度而得到的平均值。表示MOF膜的截面的SEM图像可以与表示测定平均相邻距离 p 时的MOF膜的截面的SEM图像相同。

[0064] 突起11只要在MOF膜的外表面的至少一部分区域中相对密集地形成即可,从进一步提高气体吸附速度的观点出发,优选在该外表面的整体(或整个面)相对密集地形成。

[0065] 如图1A所示,MOF膜1通常与金属氧化物2的表面直接相接地配置(或形成)。详细而言,MOF膜1的MOF可以利用构成金属氧化物2的金属原子来构成。因此,MOF膜1也可以被称为“变质膜”(或“变质层”)。即,“变质膜”的变质是指金属氧化物2的化学变质,“变质膜”可以是利用金属氧化物2的金属原子而形成了MOF的膜(或层)。更详细而言,在金属氧化物2与MOF膜1的MOF的界面(或之间),存在金属氧化物和MOF共有的金属原子。例如,在该界面处,

存在有构成金属氧化物和MOF的任意者的金属原子。另外,例如,在该变质膜中,在包含构成金属氧化物的金属原子的同时构成MOF。作为其结果,在金属氧化物与MOF之间(例如在界面处)金属原子被金属氧化物和MOF两者共有。在本发明中,像这样MOF在金属氧化物的表面形成的同时共有金属氧化物的金属原子,因此MOF膜的密合性充分提高。在金属氧化物2与构成MOF膜1的MOF的界面,金属原子被金属氧化物和MOF共有。

[0066] 金属氧化物2只要是能够供给可构成MOF的金属原子的金属氧化物就没有特别限定,可举出例如选自氧化锌、氧化铜、氧化镍、氧化铁、氧化铟和氧化铝中的1种以上的金属氧化物。从进一步提高气体吸附速度的观点出发,金属氧化物2优选由氧化锌构成。

[0067] 金属氧化物2在图1A中具有2个粒子连结而成的形态,但也可以具有1个粒子的形态,或者也可以具有多个粒子的成形体或成形烧结体的形态。多个粒子的成形体通过挤出成形法等公知的方法制造,也可以包含用于粒子间的连接的粘结剂。多个粒子的成形烧结体是通过烧结多个粒子的成形体而制造的,因此不含粘结剂。从进一步提高气体吸附速度的观点出发,金属氧化物2优选具有多个粒子的成形体或成形烧结体的形态,更优选具有成形烧结体的形态。在金属氧化物2具有多个粒子的成形体或成形烧结体的形态的情况下,具有多孔质结构。

[0068] 构成金属氧化物2的粒子的平均一次粒径通常为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下,从进一步提高气体吸附速度的观点出发,优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $6\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下。

[0069] 金属氧化物2的平均一次粒径可以通过在表示MOF膜的截面的SEM图像中对构成金属氧化物2的任意的50个粒子的粒径进行平均来求出。表示MOF膜的截面的SEM图像可以与表示测定平均相邻距离 p 时的MOF膜的截面的SEM图像相同。

[0070] 在本发明中,MOF膜1的气体吸附速度充分优异,因此可以将MOF膜1单体称为“气体吸附材料”,或者可以将至少包含MOF膜1和支撑该MOF膜1的金属氧化物作为构成要素的材料称为“气体吸附材料”。

[0071] MOF膜1由MOF构成,通常仅由MOF构成。MOF膜1仅由MOF构成是指有意地不含MOF以外的物质,例如,可以包含构成MOF的金属原子和有机分子等非有意的物质和杂质。

[0072] 详细而言,MOF膜1是基于有机分子与金属原子的配位键的多孔质膜,所述金属原子包含来自金属氧化物2的金属原子。更详细而言,构成MOF膜1的MOF是基于有机分子与金属原子的配位键的MOF,所述金属原子包含来自金属氧化物2的金属原子,将MOF膜1构成为多孔质膜。例如如图1C所示,MOF是有机分子OM作为配体将金属原子(特别是金属原子离子)MA交联而形成的结晶性络合物,是基于有机分子与金属原子(特别是金属原子离子)的配位键的多孔体。就MOF而言,并不是构成该MOF的全部金属原子必须被金属氧化物2共有,只要至少与金属氧化物相邻的MOF(或至少金属氧化物附近的MOF)的金属原子被该金属氧化物共有即可。与金属氧化物相邻的MOF的金属原子被该金属氧化物共有的情况可以通过透射电子显微镜(TEM)的高倍率观察(例如100万倍以上)来确认。图1C是示意地表示本发明的MOF膜的晶体结构的MOF的示意图。

[0073] 详细而言,例如,包含后述的2-甲基咪唑作为有机分子、且包含锌原子作为金属原子的MOF可以具有如图1D所示的晶体结构。此时,图1D中所示的18个锌原子MA中的任意1个以上的锌原子可以被金属氧化物共有。图1D是示意地表示使用2-甲基咪唑作为有机分子的

本发明的MOF膜的晶体结构的MOF的示意图。该结构只是示意图,晶体结构准确地记载于例如以下的文献中。

[0074] ANH PHAN et al., "Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks" (ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH 58 67 January 2010 Vol. 43, No. 1)

[0075] 有机分子可以是在MOF的领域中作为能够构成MOF的有机分子而已知的所有有机分子。从进一步提高气体吸附速度的观点出发,有机分子优选包含选自唑系有机分子、𪔐系有机分子和羧酸系有机分子中的1种以上的有机分子。从同样的观点出发,有机分子更优选包含选自唑系有机分子和𪔐系有机分子中的1种以上的有机分子,进一步优选包含选自唑系有机分子中的1种以上的有机分子。唑系有机分子(特别是咪唑系有机分子)如图1D所示,该有机分子与金属原子经由氮原子键合,因此气体(特别是二氧化碳气体)的吸附速度更快。

[0076] 构成MOF的唑系有机分子包含选自咪唑、苯并咪唑、三唑和嘌呤中的有机分子。从进一步提高气体吸附速度的观点出发,优选为咪唑、苯并咪唑和嘌呤,更优选为咪唑和苯并咪唑,进一步优选为咪唑。

[0077] 唑系有机分子可以具有取代基,或者也可以不具有取代基。

[0078] 唑系有机分子可以具有的取代基例如为选自烷基、卤素原子、硝基、苯基、吡啶基和氰基等疏水性基团;以及氨基和羧基等亲水性基团中的1种以上的取代基。

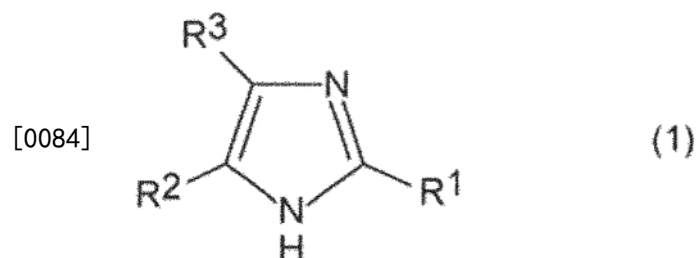
[0079] 烷基例如为碳原子数1以上且5以下(特别是1以上且3以下)的烷基。作为烷基的具体例,可举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基等。

[0080] 作为卤素原子,可举出例如氟原子、氯原子、溴原子等。

[0081] 从进一步提高气体吸附速度的观点出发,构成MOF的唑系有机分子优选选自不具有取代基的唑系有机分子和即使具有取代基也仅具有疏水性基团(特别是烷基或硝基)的唑系有机分子,更优选选自仅具有疏水性基团(特别是烷基)的唑系有机分子。

[0082] 作为构成MOF的唑系有机分子,可举出例如下述通式(1)所示的咪唑系分子、下述通式(2)所示的苯并咪唑系分子、下述通式(3)和(4)所示的三唑系分子、以及通式(5)所示的嘌呤系分子。

[0083] 【化学式1】

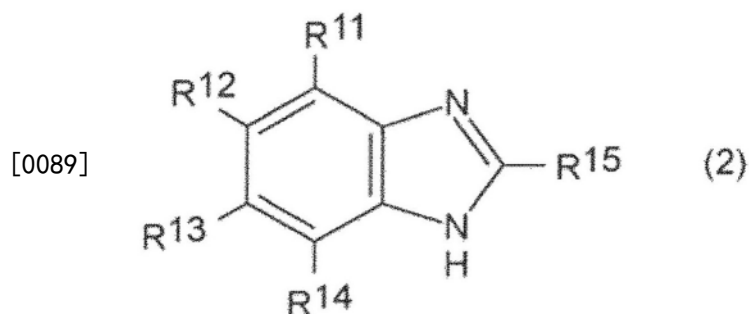


[0085] 式(1)中, $R^1 \sim R^3$ 各自独立地为氢原子;烷基、卤素原子、硝基、苯基、吡啶基或氰基等疏水性基团;或者氨基或羧基等亲水性基团,从进一步提高气体吸附速度的观点出发,优选为氢原子或上述疏水性基团,更优选为氢原子、烷基、卤素原子、硝基或氰基。从同样的观点出发,在更优选的实施方式中, R^1 为氢原子、烷基或硝基, R^2 和 R^3 为氢原子、烷基、卤素原子、硝基。从同样的观点出发,在进一步优选的实施方式中, R^1 为烷基, R^2 和 R^3 为氢原子。

[0086] 作为通式(1)所示的咪唑系分子的具体例,可举出例如以下的化合物。

[0087] 咪唑、甲基咪唑(特别是2-甲基咪唑)、乙基咪唑、硝基咪唑、氨基咪唑、氯咪唑、溴咪唑、咪唑甲腈。

[0088] 【化学式2】

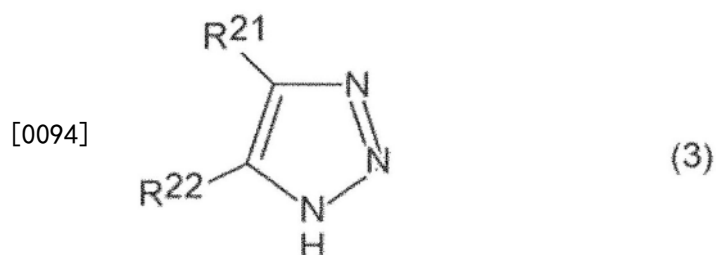


[0090] 式(2)中, $R^{11} \sim R^{15}$ 各自独立地为氢原子;烷基、卤素原子、硝基、苯基、吡啶基或氰基的疏水性基团;或者氨基或羧基等亲水性基团,从进一步提高气体吸附速度的观点出发,优选为氢原子或上述疏水性基团,更优选为氢原子、烷基、卤素原子、硝基或氰基。从同样的观点出发,在更优选的实施方式中, R^{11} 、 R^{14} 和 R^{15} 为氢原子, R^{12} 和 R^{13} 各自独立地为氢原子、烷基、卤素原子或硝基。

[0091] 作为通式(2)所示的苯并咪唑系分子的具体例,可举出例如以下的化合物。

[0092] 苯并咪唑、氯苯并咪唑、二氯苯并咪唑、甲基苯并咪唑、溴苯并咪唑、硝基苯并咪唑、氨基苯并咪唑、苯并咪唑甲腈。

[0093] 【化学式3】

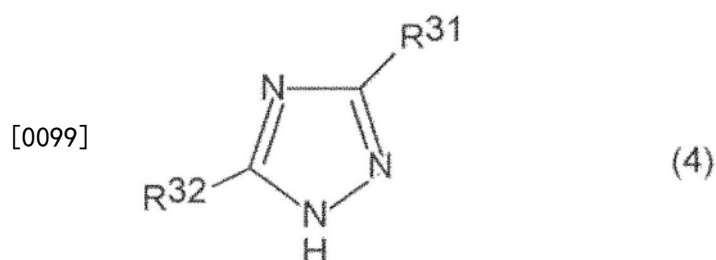


[0095] 式(3)中, $R^{21} \sim R^{22}$ 各自独立地为氢原子;烷基、卤素原子、硝基、苯基、吡啶基或氰基的疏水性基团;或者氨基或羧基等亲水性基团,从进一步提高气体吸附速度的观点出发,优选为氢原子或上述疏水性基团,更优选为氢原子。

[0096] 作为通式(3)所示的三唑系分子的具体例,可举出例如以下的化合物。

[0097] 1,2,3-三唑。

[0098] 【化学式4】



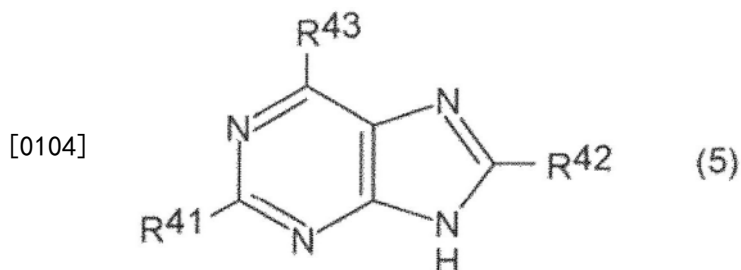
[0100] 式(4)中, $R^{31} \sim R^{32}$ 各自独立地为氢原子;烷基、卤素原子、硝基、苯基、吡啶基或氰

基的疏水性基团；或者氨基或羧基等亲水性基团，从进一步提高气体吸附速度的观点出发，优选为氢原子或上述疏水性基团，更优选为氢原子。

[0101] 作为通式(4)所示的三唑系分子的具体例，可举出例如以下的化合物。

[0102] 1,2,4-三唑。

[0103] 【化学式5】



[0105] 式(5)中， $R^{41} \sim R^{43}$ 各自独立地为氢原子；烷基、卤素原子、硝基、苯基、吡啶基或氰基的疏水性基团；或者氨基或羧基等亲水性基团，从进一步提高气体吸附速度的观点出发，优选为氢原子或上述疏水性基团，更优选为氢原子。

[0106] 作为通式(5)所示的嘌呤系分子的具体例，可举出例如以下的化合物。

[0107] 嘌呤。

[0108] 作为氰系有机分子，例如使用铁氰化钾、亚铁氰化钾、氢氰酸等。

[0109] 作为羧酸系有机分子，可以使用对苯二甲酸、苯三甲酸、苯二甲酸等。

[0110] 构成MOF的金属原子为包含可以构成金属氧化物2的金属原子的金属原子，例如选自锌原子、铜原子、镍原子、铁原子、钼原子、铝原子、钴原子、镓原子、铋原子、汞原子、锰原子，从进一步提高气体吸附速度的观点出发，优选选自锌原子、钴原子和铁原子，更优选选自锌原子和钴原子，进一步优选为锌原子。作为供给这样的金属原子的化合物，没有特别限定，可举出例如硝酸锌、硝酸铜、硝酸铝、硝酸镍等。

[0111] MOF中的有机分子与金属原子的组合没有特别限定，从进一步提高气体吸附速度的观点出发，优选为以下的组合(C1)～(C3)，更优选为以下的组合(C1)：

[0112] 组合(C1)＝通式(1)所示的咪唑系分子(特别是2-甲基咪唑和/或硝基咪唑)与选自锌原子和铁原子中的1种以上的金属原子(特别是锌原子)的组合；

[0113] 组合(C2)＝通式(1)所示的咪唑系分子(特别是2-甲基咪唑和/或硝基咪唑)与选自锌原子和钴原子中的1种以上的金属原子(特别是锌原子)的组合；

[0114] 组合(C3)＝通式(2)所示的苯并咪唑系分子与选自锌原子和钴原子中的1种以上的金属原子的组合。

[0115] MOF中的有机分子与金属原子的比率没有特别限定，通常根据构成该MOF的有机分子的种类和金属原子的种类来确定。

[0116] 例如，仅包含咪唑系分子(Im)(例如，通式(1)所示的咪唑系分子)和选自锌原子、钴原子、铁原子中的1种以上的2价金属原子(M^1)的MOF可以由组成式： $M^1(Im)_2$ 表示；

[0117] 另外，例如，仅包含苯并咪唑系分子(bIm)(例如，通式(2)所示的苯并咪唑系分子)和选自锌原子、钴原子、铁原子中的1种以上的2价金属原子(M^1)的MOF可以由组成式： $M^1(bIm)_2$ 表示；

[0118] 另外，例如，仅包含三唑系分子(Tra)(例如，通式(3)和/或(4)所示的三唑系分子)

和选自锌原子、钴原子、铁原子中的1种以上的2价金属原子(M^1)的MOF可以由组成式: $M^1(\text{Tra})_2$ 表示;

[0119] 另外,例如,仅包含嘌呤系分子(Pur)(例如,通式(5)所示的三唑系分子)和选自锌原子、钴原子、铁原子中的1种以上的2价金属原子(M^1)的MOF可以由组成式: $M^1(\text{Pur})_2$ 表示。

[0120] 另外,例如,仅包含咪唑系分子(Im)(例如,通式(1)所示的咪唑系分子)和苯并咪唑系分子(bIm)(例如,通式(2)所示的苯并咪唑系分子)、以及选自锌原子、钴原子、铁原子中的1种以上的2价金属原子(M^1)的MOF可以由组成式: $M^1(\text{Im})_x(\text{bIm})_y$ (式中, $x+y=2$)表示。

[0121] 构成MOF膜1的MOF通常具有1 Å以上且50 Å以下的细孔径。从与用途相应的特性的观点出发,可以使用具有适当的细孔径的MOF。例如在使用了本发明的MOF膜的传感器的情况下,优选具有与对象气体分子的尺寸接近的细孔径的MOF。在二氧化碳传感器的情况下,优选具有接近于二氧化碳分子的分子直径3.3 Å的2 Å以上且5 Å以下、进一步优选2 Å以上且4 Å以下的细孔径的MOF。另外,在担载多胺例如聚乙烯亚胺而制成二氧化碳吸附过滤器的情况下,从多胺的单元结构出发优选具有5 Å以上且20 Å以下、进一步优选10 Å以上且15 Å以下的细孔径的MOF。

[0122] 细孔径取决于构成MOF的有机分子和金属原子的种类。因此,通过选择有机分子和金属原子的种类,能够调整细孔径。

[0123] 本说明书中,细孔径被定义为“在将晶体中的各原子设为具有范德华半径的刚体球时,能够内包的最大的球的直径”,是在细孔内不含任何分子的状态下的细孔径。因此,细孔径可以根据晶体结构进行计算。这样的细孔径在以下的文献的表1中记载为 d_p (Å),可以使用该文献中记载的值:

[0124] ANH PHAN et al., “Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks”(ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH 58 67 January 2010 Vol. 43, No. 1)

[0125] 构成MOF膜1的MOF例如可以是以下所示的MOF:

[0126] ZIF-1(组成式: $\text{Zn}(\text{Im})_2$);

[0127] ZIF-4(组成式: $\text{Zn}(\text{Im})_2$);

[0128] ZIF-7(组成式: $\text{Zn}(\text{bIm})_2$);

[0129] ZIF-8(组成式: $\text{Zn}(\text{mIm})_2$);

[0130] ZIF-9(组成式: $\text{Co}(\text{bIm})_2$);

[0131] ZIF-14(组成式: $\text{Zn}(\text{eIm})_2$);

[0132] ZIF-81(组成式: $\text{Zn}(\text{cbIm})(\text{nIm})$);

[0133] ZIF-75(组成式: $\text{Co}(\text{mbIm})(\text{nIm})$);

[0134] ZIF-77(组成式: $\text{Zn}(\text{nIm})_2$);

[0135] ZIF-81(组成式: $\text{Zn}(\text{brbIm})(\text{nIm})$)。

[0136] 在此,组成式中的缩写表示以下的化合物。

[0137] Im:咪唑、bIm:苯并咪唑、mIm:甲基咪唑、eIm:乙基咪唑、nIm:硝基咪唑、cbIm:氯苯并咪唑、brbIm:溴苯并咪唑。

[0138] MOF膜1可以包含吸附材。例如,MOF膜1可以在构成该MOF膜的晶格内担载吸附材。吸附材只要能够吸附气体(特别是二氧化碳气体)就没有特别限定,可以使用在气体吸附的

领域中使用的所有吸附材。作为吸附材,从吸附二氧化碳气体的观点出发,优选使用胺化合物。胺化合物只要是具有氨基的物质就没有特别限定,通常可使用含氨基的有机化合物。含氨基的有机物质的重均分子量没有特别限制,例如可以为100以上。从防止挥发导致的二氧化碳气体的吸附能力降低的观点出发,含氨基的有机物质的重均分子量为300以上,优选为500以上。该重均分子量的上限值没有特别限制,重均分子量通常可以为10000以下,特别是可以为1000以下。作为含氨基的聚合物的具体例,可举出例如聚乙烯亚胺、聚酰胺胺、聚乙烯胺等。含氨基的聚合物可以为直链状或支链状,从进一步提高二氧化碳气体的吸附能力的观点出发,优选为支链状。

[0139] 从进一步提高二氧化碳气体的吸附能力的观点出发,吸附材优选聚乙烯亚胺,特别优选支链状聚乙烯亚胺。

[0140] 胺化合物(特别是含氨基的聚合物)的胺值没有特别限定,通常为15~25mmol/g·solid,从进一步提高气体(特别是二氧化碳气体)吸附性的观点出发,优选为17~19mmol/g·solid。

[0141] 胺值使用由中和胺化合物所需的盐酸量算出的通过中和法测定的值。

[0142] 在本发明中,如图1C所示,MOF膜1具有晶体结构(或晶格),但优选也具有晶格缺陷。晶格缺陷是指在MOF晶体的晶格中,在一部分(特别是表面的一部分)中存在金属的缺失和/或有机分子的缺失。通过MOF膜1具有晶格缺陷,从而气体分子向MOF膜1内部的侵入变得容易,气体吸附速度变得更大。

[0143] MOF膜1可以通过以下的方法制造:

[0144] 将金属氧化物浸渍于包含有机分子的溶液中,并且进行加热和超声波的施加。例如,例如,在聚丙烯、不锈钢等带盖容器中,一边使金属氧化物与有机分子溶液接触,一边进行加热和超声波的施加。

[0145] 有机分子是构成MOF膜的有机分子,可以从上述有机分子中选择。

[0146] 金属氧化物是能够供给构成MOF膜的金属原子的金属氧化物,可以从上述金属氧化物中选择。

[0147] 溶液的有机分子浓度只要能够形成MOF就没有特别限定,例如为5g/L以上,可以优选为50g/L以上,进一步优选为120g/L以上。有机分子浓度的上限值没有特别限定,该浓度通常可以为200g/L以下,特别是可以为150g/L以下。

[0148] 构成溶液的溶剂只要是能够溶解规定的有机分子的溶剂就没有特别限定,可举出例如N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇等有机溶剂;以及水等。

[0149] 膜的形成(例如浸渍)在加热下进行。加热温度通常为40℃以上,从进一步提高气体吸附速度的观点出发,优选为50℃以上,更优选为55℃以上,进一步优选为80℃以上,特别优选为140℃以上。如果加热温度过低,则在MOF膜表面未形成突起,即使形成了突起,平均相邻距离也过长。因此,气体吸附速度降低。加热温度通常可以为150℃以下。

[0150] 加热时间只要能够形成MOF就没有特别限定,例如可以为1小时以上且100小时以下,特别是可以为1.5小时以上且24小时以下。

[0151] 膜的形成(例如浸渍)在超声波施加下进行。超声波的频率通常为30kHz以上。如果频率过小,则在MOF膜表面未形成突起,即使形成了突起,平均相邻距离也过长。因此,气体吸附速度降低。频率的上限值没有特别限定,频率通常可以为100kHz以下(特别是50kHz以

下)。

[0152] 膜的形成(例如浸渍)可以在加压下进行,或者也可以不在加压下进行。作为加压方法,可举出例如通过在聚丙烯、不锈钢等带盖容器中进行加热而进行加压的方法。加压压力没有特别限定,例如可以为1atm以上且2atm以下,特别是可以为1.2atm以上且1.5atm以下。加热方法没有特别限定,可以是电加热,也可以进行基于超声波或微波的加热。

[0153] 在使吸附材担载于MOF膜1的情况下,可以将吸附材溶解于包含有机分子的溶液,或者也可以将制造出的MOF膜浸渍于包含吸附材的溶液中。由此,在干燥后,能够使吸附材担载于MOF膜的晶格内。从进一步提高气体吸附速度的观点出发,优选将吸附材溶解于包含有机分子的溶液来制造MOF膜,更优选将吸附材溶解于包含有机分子的溶液来制造MOF膜,并将制造出的MOF膜浸渍于包含吸附材的溶液。在任一情况下,溶液中的吸附材的浓度没有特别限定,例如可以为1体积%以上,从进一步提高气体吸附速度的观点出发,优选为5体积%以上,更优选为10体积%以上。吸附材浓度的上限值没有特别限定,吸附材浓度例如可以为50体积%以下(特别是20体积%以下)。

[0154] 在将MOF膜浸渍于包含吸附材的溶液的情况下,溶液的溶剂只要能够溶解吸附材就没有特别限定,例如可以使用水;甲醇、乙醇、二甲基甲酰胺等有机溶剂。MOF膜在包含吸附材的溶液中的浸渍可以反复进行多次。通过这样的浸渍,也能够得到清洗效果。可以用不含吸附材的溶剂单体进行清洗,但至少最后为了浸渗吸附材,优选浸渍于包含吸附材的溶液中并使其干燥。

[0155] 在形成MOF膜后,优选通过加热来除去残留溶剂和吸附气体。加热优选在真空中(或减压气氛下)进行。加热温度没有特别限定,例如可以为40℃以上,优选为50℃以上,更优选为80℃以上。加热温度的上限值没有特别限定,加热温度通常可以为100℃以下。干燥时间没有特别限定,例如可以为1分钟以上,优选为10分钟以上,更优选为30分钟以上。干燥时间的上限值没有特别限定,干燥通常可以为200分钟以下(特别是50分钟以下)。

[0156] 通过用上述那样的方法制造MOF膜1,能够在MOF膜表面以规定的平均相邻距离形成突起。此外,能够在MOF膜的晶体结构(或晶格)中适度地形成晶格缺陷。

[0157] [第2实施方式]

[0158] 本发明的第2实施方式提供使用了第1实施方式的复合膜结构体的传感器。本发明的传感器可以是用于检测气体(特别是二氧化碳气体)或气味的传感器。在本发明的传感器中,与第1实施方式同样地,MOF膜的气体吸附速度充分提高。因此,能够得到吸附性高的传感器,结果能够实现可靠性高的传感器(例如,气体传感器和气味传感器)。

[0159] 在本发明的传感器中,MOF膜能够通过其突起(优选为突起和晶格缺陷)大量地吸附气体,其吸附量根据周围的气体浓度而变化。因此,MOF膜能够作为气体传感器的感应膜发挥功能。

[0160] 详细而言,由于MOF的重量、电特性因气体吸附而变化,所以能够将气体吸附量转换为电信号,即能够制成气体传感器。

[0161] 本发明的传感器中的优选的实施方式如下。

[0162] 例如,作为支撑体,优选使用石英振子、使用了压电陶瓷的振子等频率根据重量而变化的器件。通过在该支撑体上依次形成金属氧化物2的层和MOF膜1,能够制作重量变化型气体传感器。

[0163] 另外,例如,通过利用第1实施方式的方法在石英振子(支撑体)上形成氧化锌层(金属氧化物2的层)和ZIF-8等MOF膜1,能够制作重量变化型气体传感器。金属氧化物2的层例如可以通过镀覆法、CVD法、蒸镀法、溅射法等方法形成。

[0164] 在本实施方式中,金属氧化物2的层的构成材料并不限于氧化锌,可以从与在第1实施方式中作为金属氧化物2的构成材料而说明的金属氧化物同样的金属氧化物中选择。

[0165] MOF膜1的构成材料可以根据作为对象的气体 and 所需的灵敏度和选择性来确定。例如,作为构成MOF膜1的MOF,可以使用ZIF-1、ZIF-4、ZIF-7、ZIF-8等咪唑系的MOF。

[0166] 为了降低湿度的影响而提高传感器的精度,以及为了得到响应速度和恢复速度,也可以内置加热器(特别是加热用加热器)而对MOF膜进行加热。

[0167] 通过将多种MOF材料阵列化配置于不同的振子,可以制作能够同时检测多种气体的多气体传感器。这样的多气体传感器即能够设为气味传感器。

[0168] 在硅基板上形成了压电膜和电极的基础上,在形成了加热器布线和上述金属氧化物上的MOF膜的基础上,对硅基板进行蚀刻,由此能够形成抑制了消耗电力的MEMS型气体传感器・气味传感器。

[0169] 作为本发明的气体传感器的一个例子,可举出图2A和图2B所示的MEMS型气体传感器。图2A和图2B分别是本发明的第2实施方式的气体传感器的一个例子的示意性俯视图和示意性截面图。

[0170] 图2A和图2B所示的气体传感器40包括形成在压电振子41上的金属氧化物2的层(未图示)和该金属氧化物2的层所具有的MOF膜43。需要说明的是,图2B中省略了金属氧化物2的层。压电振子41与支撑体对应,包括下部电极411、压电膜412和上部电极413。MOF膜43与第1实施方式中的MOF膜1对应。

[0171] 气体传感器40通常还包含硅基板44、形成于该硅基板44上的支撑膜45、形成于该支撑膜45上的加热器布线46、加热器用电极47a和振子用电极47b、形成于该加热器用电极47a和振子用电极47b上的引线接合用接触焊盘47c、以及用于将加热器布线46与压电振子41绝缘的绝缘层48。

[0172] 在气体传感器40中,CP1是与加热器的连接端子(正),CP2是与加热器的连接端子(负),CP3是与振子的上部电极的连接端子,CP4是与振子的下部电极的连接端子。引线接合用接触焊盘47c作为这样的连接端子发挥功能。

[0173] 气体传感器40例如可以通过以下的方法制造。

[0174] 详细而言,首先,如图2C所示,在硅基板44上形成支撑膜45(工序(1))。接下来,在支撑膜45上形成加热器布线46、加热器用电极47a和振子用电极47b,并且在加热器用电极47a和振子用电极47b之上形成引线接合用接触焊盘47c(工序(2))。进一步形成绝缘层48,将加热器布线46与后述的压电振子41绝缘(工序(3))。在绝缘层48之上形成下部电极411(工序(4)),在下部电极411之上形成压电膜412(工序(5)),在压电膜412之上形成上部电极413(工序(6))。然后,在上部电极413之上形成金属氧化物2的层(未图示)后,在金属氧化物2的层(未图示)形成MOF膜43,对绝缘层48的一部分进行蚀刻而使引线接合用接触焊盘47c露出(工序(7))。然后,对绝缘层48上的构件(MOF膜43、金属氧化物2的层(未图示)、上部电极413、压电膜412和下部电极411)的一部分进行蚀刻(工序(8)),对硅基板43的一部分进行蚀刻(工序(9)),能够得到传感器40(工序(10))。图2C是表示制造本发明的第2实施方式的

气体传感器的方法的一个例子的示意性工序图。

[0175] 气体传感器40的消耗电力受到抑制。

[0176] 作为本发明的多气体传感器的一个例子,可举出图2D和图2E所示的MEMS型多气体传感器。图2D和图2E分别是本发明的第2实施方式的多气体传感器的一个例子的示意性俯视图和示意性截面图。

[0177] 图2D和图2E所示的多气体传感器50具有多个(例如4个)图2A和图2B所示的气体传感器40,该4个气体传感器40具有包含相互不同的MOF的MOF膜。

[0178] 多气体传感器50除了同时制造多个(例如4个)图2A和图2B所示的气体传感器40、该4个气体传感器40具有包含相互不同的MOF的MOF膜以外,与气体传感器40的制造方法相同。4个气体传感器40的MOF是与相互不同的气体对应的相互不同的MOF。

[0179] 多气体传感器50的消耗电力受到抑制。多传感器50能够作为气味传感器发挥功能。

[0180] [第3实施方式]

[0181] 本发明的第3实施方式提供使用了第1实施方式的MOF膜的气体吸附过滤器。本发明的气体吸附过滤器可以是用于吸附二氧化碳气体的过滤器。在本发明的气体吸附过滤器中,与第1实施方式同样地,MOF膜的气体吸附速度充分提高。因此,能够实现可靠性高的气体吸附过滤器。

[0182] 本实施方式的气体吸附过滤器除了在MOF膜表面添加或担载有与该MOF不同的吸附材以外,具有与第1实施方式的复合膜结构体同样的结构。

[0183] 本发明的气体吸附过滤器的优选的实施方式如下。

[0184] 如图2F所示,气体吸附过滤器60包含形成在具有蜂窝结构的支撑体61上的金属氧化物层62、该金属氧化物层62所具有的MOF膜63、以及该MOF薄膜63所具有的吸附材65。在本实施方式中,金属氧化物层62与第1实施方式中的金属氧化物2的层对应。MOF膜63与第1实施方式中的MOF膜1对应。吸附材65与第1实施方式中的吸附材对应。图2F是本发明的第3实施方式的气体吸附过滤器的一个例子的示意图。

[0185] 通过使用具有蜂窝结构的支撑体61,能够使支撑体自身的表面积变得极大。并且,与第1实施方式同样地,气体吸附速度提高。并且,能够添加或担载更多的MOF。因此,能够在维持每单位面积的二氧化碳气体的吸附速度的状态下添加或担载更多的吸附材65。因此,二氧化碳气体的吸附能力显著提高。在本实施方式中,金属氧化物层62作为密合层发挥作用,因此能够充分防止MOF膜63的脱落,耐久性提高。

[0186] 详细而言,在本实施方式中,通过由支撑体61的蜂窝结构带来的表面积增大、以及由基于MOF膜63的多孔性和突起的表面凹凸和MOF晶体(内部凹凸(即细孔))带来的表面积增大的复合效果,与二氧化碳接触的有效表面积变得极大。其结果是,二氧化碳气体的吸附能力显著提高。并且,通过使金属氧化物层为多孔质,能够实现二氧化碳气体的吸附能力的进一步提高。

[0187] 通过使用唑系有机分子(特别是咪唑系有机分子)或氰系有机分子作为构成MOF膜的有机分子,从而MOF的耐水性提高。因此,即使担载吸附材(特别是含氨基的聚合物),可靠性也更高。

[0188] 通过将支撑体61设为蜂窝结构,能够在保持压损的基础上提高二氧化碳吸附能

力。

[0189] 本实施方式的气体吸附过滤器可以通过在支撑体61上形成金属氧化物层62(在第1实施方式中为“金属氧化物2”的层)和MOF薄膜63(在第1实施方式中为“MOF膜1”)后,通过加热除去残留溶剂和吸附气体,进行吸附材65的添加或担载从而制造。加热优选在真空中(或减压气氛下)进行。

[0190] 吸附材65的添加或担载可以通过使MOF膜浸渗于吸附材(特别是胺化合物)的水溶液后使其干燥来实现。由此,吸附材65(特别是胺化合物)的膜可以形成于MOF膜上。

[0191] [第4实施方式]

[0192] 本发明的第4实施方式提供一种包含第3实施方式的气体吸附过滤器60的气体除去装置(或气体除去系统)。本发明的气体除去装置可以是用于除去二氧化碳气体的装置(或系统)。在本发明的气体除去装置中,与第3实施方式同样地,MOF膜的气体吸附速度充分提高,例如,能够显著提高二氧化碳气体的吸附能力。本发明能够实现小型、节能、低成本且高可靠性的气体除去装置(特别是二氧化碳气体除去装置)。本发明的气体除去装置通常还能够用于空调用途。

[0193] 如图2G所示,本实施方式的气体除去装置70可以经过以下步骤将室内的二氧化碳气体释放到室外。图2G是本发明的第4实施方式的气体除去装置的一个例子的示意图。

[0194] 步骤(i):

[0195] 将室内的空气吹向气体吸附过滤器60,吸附二氧化碳气体。

[0196] 步骤(ii):

[0197] 通过向气体吸附过滤器60吹送加热后的空气、或对气体吸附过滤器60进行加热,从而释放所吸附的二氧化碳气体。

[0198] 步骤(iii):

[0199] 将释放的二氧化碳气体排出到室外。

[0200] 在气体除去装置70中,如图2G所示,也可以使用吸附过滤器60的相互不同的位置同时进行二氧化碳的吸附(步骤(i))以及释放和排出(步骤(ii)和(iii))。此时,通过吸附过滤器60的旋转,在吸附过滤器60中,能够使释放位置变更为排出位置,使排出位置变更为释放位置。其结果是,能够持续地进行二氧化碳气体的吸附、释放和排出。

[0201] 在气体除去装置70中,作为其他方法,也可以使用吸附过滤器60的相同的位置来依次进行二氧化碳的吸附(步骤(i))以及释放和排出(步骤(ii)和(iii))。

[0202] 如上所述的本发明包括以下的优选方式。

[0203] <1>一种金属有机结构体膜,其表面被突起覆盖,上述突起具有1nm以上且100nm以下的平均相邻距离p。

[0204] <2>根据<1>中记载的金属有机结构体膜,其中,上述突起具有1nm以上且100nm以下的平均深度d。

[0205] <3>根据<1>或<2>中记载的金属有机结构体膜,其中,上述金属有机结构体膜配置于金属氧化物的表面。

[0206] <4>根据<3>中记载的金属有机结构体膜,其中,在上述金属氧化物与构成上述金属有机结构体膜的金属有机结构体的界面处,上述金属氧化物和上述金属有机结构体共有金属原子。

[0207] <5>根据<3>或<4>中记载的金属有机结构体膜,其中,上述金属有机结构体膜是基于有机分子与金属原子的配位键的多孔质膜,所述金属原子包含来自上述金属氧化物的金属原子。

[0208] <6>根据<5>中记载的金属有机结构体膜,其中,上述有机分子包含选自唑系有机分子、氰系有机分子和羧酸系有机分子中的1种以上的有机分子。

[0209] <7>根据<5>或<6>中记载的金属有机结构体膜,其中,上述金属原子包含选自锌、铜、镍、铁、铟和铝中的1种以上的金属原子。

[0210] <8>根据<3>~<7>中任一项记载的金属有机结构体膜,其中,上述金属氧化物包含选自氧化锌、氧化铜、氧化镍、氧化铁、氧化铟和氧化铝中的1种以上的金属氧化物。

[0211] <9>根据<3>~<8>中任一项记载的金属有机结构体膜,其中,上述金属氧化物具有粒子的形态、或者具有该粒子的成形体或成形烧结体的形态。

[0212] <10>根据<9>中记载的金属有机结构体膜,其中,上述粒子具有 $2\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下的平均一次粒径。

[0213] <11>根据<1>~<10>中任一项记载的金属有机结构体膜,其中,上述金属有机结构体膜具有 10nm 以上且 1000nm 以下的膜厚 t 。

[0214] <12>根据<1>~<11>中任一项记载的金属有机结构体膜,其中,构成上述金属有机结构体膜的金属有机结构体具有 $\text{Zn}(\text{mIm})_2$ 的组成式。

[0215] <13>根据<1>~<12>中任一项记载的金属有机结构体膜,其中,上述金属有机结构体膜为气体吸附材料。

[0216] <14>根据<13>中记载的金属有机结构体膜,其中,在上述金属有机结构体膜内包含胺化合物,

[0217] 上述气体为二氧化碳气体。

[0218] <15>根据<14>中记载的金属有机结构体膜,其中,上述胺化合物为重均分子量100以上的含氨基的聚合物。

[0219] <16>根据<14>或<15>中记载的金属有机结构体膜,其中,上述胺化合物为聚乙烯亚胺。

[0220] <17>一种金属有机结构体膜的制造方法,其中,一边将金属氧化物浸渍于包含有机分子的溶液中,一边进行加热和超声波的施加。

[0221] <18>根据<17>中记载的金属有机结构体膜的制造方法,其制造<1>~<16>中任一项记载的金属有机结构体膜。

[0222] <19>根据<17>或<18>中记载的金属有机结构体膜的制造方法,其中,上述加热为 40°C 以上的加热,

[0223] 上述超声波为具有 30kHz 以上的频率的超声波。

[0224] 以下,基于具体的实施例更详细地对本发明进行说明,但本发明不受以下的实施例任何限定。

[0225] 【实施例】

[0226] (实施例1)

[0227] • MOF膜的形成

[0228] 将氧化锌粉体(平均一次粒径= $11\mu\text{m}$)和粘结剂混合,通过挤出成形将混合物成形

为蜂窝过滤器形状,并在1000℃下进行了烧结(图3A)。使用该氧化锌烧结体作为支撑体,在其表面形成具有纳米突起结构体的MOF膜。详细而言,将上述支撑体浸渍于包含用于合成MOF的原料(金属离子和有机分子)的乙醇溶液中,在60℃下一边施加40kHz的超声波2小时一边加热。在此,乙醇溶液使用以10mM包含硝酸锌六水合物、以10mM包含2-甲基咪唑、且以10体积%包含聚乙烯亚胺(平均分子量=600)的溶液。接下来,为了清洗,将支撑体在包含10vol%的聚乙烯亚胺的乙醇溶液中浸渍30分钟。然后,取出包含MOF膜的支撑体,在80℃下干燥30分钟,得到了过滤器。

[0229] • 基于XRD谱图进行的MOF膜的确认

[0230] 从过滤器的外侧表面采集试样,通过X射线衍射(XRD)谱图,确认了形成有ZIF-8膜(组成式: $\text{Zn}(\text{mIm})_2$)。详细而言,如图3B所示,就氧化锌(ZnO)表面形成有MOF膜(ZIF-8)的过滤器(实施例1所得到的过滤器)而言,X射线衍射(XRD)谱图的峰位于与ZIF-8单体的粒子的峰位置和ZnO单体的膜的峰位置相同的位置,确认到是具有ZIF-8和ZnO这两者的复合结构体。图3B中,(1)表示MOF(ZIF-8)单体的XRD谱图,(2)表示在氧化锌(ZnO)上形成了MOF(ZIF-8)膜的试样的XRD谱图,(3)表示氧化锌(ZnO)单体XRD谱图。

[0231] • 基于SEM观察进行的MOF膜的确认

[0232] 利用SEM(Scanning Electron Microscope:扫描电子显微镜)观察所得到的过滤器的表面。改变倍率,得到了图4A和图4B的SEM图像。特别是根据图4B的SEM图像明确了,在过滤器表面(MOF膜表面)的整个面密集地形成有突起。

[0233] 可以从MOF膜上存在的破裂部位观察突起的截面。根据表示这样的截面的SEM图像测定突起的平均相邻距离 p 和平均深度 d 。详细而言,在相邻的任意100组中各自测定2个突起间的距离,求出平均相邻距离 p 。对任意的100个突起进行测定,求出平均深度 d 和平均膜厚 t 。

[0234] 平均相邻距离 p 为20nm,平均深度 d 为25nm,膜厚 t 为20nm。

[0235] (实施例2)

[0236] • MOF膜的形成

[0237] 使用了平均一次粒径1 μm 的氧化锌粉体,除此以外,通过与实施例1的方法相同的方法得到了过滤器。

[0238] • 基于XRD谱图进行的MOF膜的确认

[0239] 通过与实施例1的方法相同的方法进行X射线衍射(XRD)谱图测定,结果就实施例2所得到的过滤器而言,X射线衍射(XRD)谱图的峰位于与ZIF-8单体的粒子的峰位置和ZnO单体的膜的峰位置相同的位置,确认到是具有ZIF-8和ZnO这两者的复合结构体。

[0240] • 基于SEM观察进行的MOF膜的确认

[0241] 通过与实施例1的方法相同的方法,利用SEM进行观察。改变倍率,得到了图5A和图5B的SEM图像。特别是根据图5B的SEM图像明确了,在实施例2的过滤器表面(MOF膜表面)的整个面密集地形成有突起。

[0242] 通过与实施例1的方法相同的方法,根据SEM图像测定突起的平均相邻距离 p ,平均深度 d 和平均膜厚 t 。详细而言,在相邻的任意100组中各自测定2个突起间的距离,求出平均相邻距离 p 。对任意的100个突起进行测定,求出平均深度 d 和平均膜厚 t 。

[0243] 平均相邻距离 p 为15nm,平均深度 d 为10nm,平均膜厚 t 为70nm。

[0244] (比较例1)

[0245] • MOF膜的形成

[0246] 在支撑体浸渍于乙醇溶液时,不施加超声波,除此以外,通过与实施例1的方法相同的方法得到了过滤器。

[0247] • 基于XRD谱图进行的MOF膜的确认

[0248] 通过与实施例1的方法相同的方法进行了X射线衍射(XRD)谱图测定,结果在比较例1中得到的过滤器中,X射线衍射(XRD)谱图的峰位于与ZIF-8单体的粒子的峰位置和ZnO单体的膜的峰位置相同的位置,确认到是具有ZIF-8和ZnO这两者的复合结构体。

[0249] • 基于SEM观察进行的MOF膜的确认

[0250] 通过与实施例1的方法相同的方法,利用SEM进行观察。改变倍率,得到了图6A和图6B的SEM图像。特别是根据图6B的SEM图像明确了,在比较例1的过滤器表面(MOF膜表面)未形成突起,MOF膜表面平滑。

[0251] 通过与实施例1的方法相同的方法测定平均膜厚 t 。详细而言,在任意的100处测定膜厚,求出平均膜厚 t 。

[0252] 平均膜厚 t 为70nm。

[0253] (比较例2)

[0254] • MOF膜的形成

[0255] 在支撑体浸渍于乙醇溶液时,将加热温度和超声波频率分别设为室温(25℃)和28kHz,除此以外,通过与实施例1的方法相同的方法得到了过滤器。

[0256] • 基于XRD谱图进行的MOF膜的确认

[0257] 通过与实施例1的方法相同的方法进行了X射线衍射(XRD)谱图测定,结果在比较例2所得到的过滤器中,X射线衍射(XRD)谱图的峰位于与ZIF-8单体的粒子的峰位置和ZnO单体的膜的峰位置相同的位置,确认到是具有ZIF-8和ZnO这两者的复合结构体。

[0258] • 基于SEM观察进行的MOF膜的确认

[0259] 通过与实施例1的方法相同的方法,利用SEM进行观察。改变倍率,得到了图7A和图7B的SEM图像。特别是根据图7B的SEM图像明确了,在比较例2的过滤器表面(MOF膜表面)的整个面未密集地形成突起。

[0260] 通过与实施例1的方法相同的方法,根据SEM图像测定了突起的平均相邻距离 p 、平均深度 d 和平均膜厚 t 。详细而言,在相邻的任意100组中各自测定2个突起间的距离,求出平均相邻距离 p 。对任意的100个突起进行测定,求出平均深度 d 和平均膜厚 t 。

[0261] 平均相邻距离 p 为200nm,平均深度 d 为20nm,平均膜厚 t 为100nm。

[0262] (比较例3)

[0263] • MOF膜的形成

[0264] 除了使用了平均一次粒径30 μm 的氧化锌粉体以外,想要通过与实施例1的方法相同的方法得到过滤器,结果在支撑体浸渍于乙醇溶液时,支撑体发生崩解。

[0265] (比较例4)

[0266] • MOF膜的形成

[0267] 在支撑体浸渍于乙醇溶液时,将加热温度设为室温25℃,除此以外,通过与实施例1的方法相同的方法得到了过滤器。

[0268] • 基于XRD谱图进行的MOF膜的确认

[0269] 通过与实施例1的方法相同的方法进行了X射线衍射(XRD)谱图测定,结果在比较例4所得到的过滤器中,X射线衍射(XRD)谱图的峰位于与ZIF-8单体的粒子的峰位置和ZnO单体的膜的峰位置相同的位置,确认到是具有ZIF-8和ZnO这两者的复合结构体。

[0270] • 基于SEM观察进行的MOF膜的确认

[0271] 通过与实施例1的方法相同的方法,利用SEM进行观察。改变倍率,得到了图8A和图8B的SEM图像。特别是根据图8B的SEM图像明确了,在比较例4的过滤器表面(MOF膜表面)的整个面未密集地形成突起。

[0272] 通过与实施例1的方法相同的方法,根据SEM图像测定了突起的平均相邻距离 p 、平均深度 d 和平均膜厚 t 。详细而言,在相邻的任意100组中各自测定2个突起间的距离,求出平均相邻距离 p 。对任意的100个突起进行测定,求出平均深度 d 和平均膜厚 t 。

[0273] 平均相邻距离 p 为200nm,平均深度 d 为20nm,平均膜厚 t 为100nm。

[0274] (比较例5)

[0275] • MOF膜的形成

[0276] 在支撑体浸渍于乙醇溶液时,将超声波频率设为28kHz,除此以外,通过与实施例1的方法相同的方法得到了过滤器。

[0277] • 基于XRD谱图进行的MOF膜的确认

[0278] 通过与实施例1的方法相同的方法进行了X射线衍射(XRD)谱图测定,结果在比较例5所得到的过滤器中,X射线衍射(XRD)谱图的峰位于与ZIF-8单体的粒子的峰位置和ZnO单体的膜的峰位置相同的位置,确认到是具有ZIF-8和ZnO这两者的复合结构体。

[0279] • 基于SEM观察进行的MOF膜的确认

[0280] 通过与实施例1的方法相同的方法,利用SEM进行观察。改变倍率,得到了图9A和图9B的SEM图像。特别是根据图9B的SEM图像明确了,在比较例5的过滤器表面(MOF膜表面)未形成突起,MOF膜表面平滑。

[0281] (二氧化碳气体吸附试验)

[0282] • 实验方法

[0283] 在12L容量的亚克力腔室内放入过滤器样品,导入 CO_2 气体24mL,监测 CO_2 浓度。

[0284] • 结果

[0285] 将 CO_2 浓度测定结果示于图10。图10是表示在实施例/比较例中进行气体吸附试验的评价结果的图表。

[0286] 详细而言,30分钟内的二氧化碳吸附量如下:

[0287] • 实施例1:与没有过滤器的情况(2500ppm)的浓度差2400ppm=28.8mL的 CO_2 吸附;

[0288] • 实施例2:与没有过滤器的情况(2500ppm)的浓度差1800ppm=21.6mL的 CO_2 吸附;

[0289] • 比较例1:与没有过滤器的情况(2500ppm)的浓度差350ppm=4.2mL的 CO_2 吸附;

[0290] • 比较例2:与没有过滤器的情况(2500ppm)的浓度差450ppm=4.8mL的 CO_2 吸附。

[0291] 这样,通过存在纳米突起结构体,从而二氧化碳吸附速度变大。此外,通过适度地增大氧化锌粒径,能够增大二氧化碳吸附速度。

[0292] • 考察1:关于促进气体向纳米突起结构体的侵入

[0293] MOF膜由金属离子和有机分子构成,典型地,如图13所示,具有无晶格缺陷的晶格。但是,实际上,如图11所示,晶格缺陷部分存在,在该晶格缺陷中,存在晶格由金属终止的部位和由有机分子终止的部位这两者,因此细孔变宽。细孔变宽的地方气体分子容易侵入。本发明的MOF膜通过以规定的平均相邻距离具有突起,从而如图1C所示,MOF膜的表面积增大,并且晶格缺陷适度地增大。因此,可认为气体分子的侵入变得更容易,作为气体吸附过滤器,气体吸附速度变得更大。图11是示意地表示实际的MOF的晶体结构的MOF的示意图。

[0294] • 考察2:关于由粒子间的空隙带来的气体吸附速度的提高

[0295] 构成支撑体的粒子间的间隙大导致气体的流动提高,在气体吸附过滤器中吸附速度提高。气体在毛细管上的笔直的孔中流动时的扩散阻力如图12所示。孔径为 $1\mu\text{m}$ 以上时,扩散阻力小,气体的流动变得顺畅,因此气体吸附速度提高。

[0296] 在实施例2中,由粒径 $1\mu\text{m}$ 的氧化锌粒子制作的MOF过滤器的粒子间的空隙变细的部位小于 $1\mu\text{m}$ 。另一方面,在实施例1中,由粒径 $11\mu\text{m}$ 的氧化锌粒子制作的MOF过滤器在空隙变细的部位也为 $1\mu\text{m}$ 以上。由此,可认为在实施例1中,除了纳米突起结构体的效果以外,还通过空隙的效果使气体吸附速度进一步提高。图12是表示间隙尺寸与扩散阻力的关系的图表。

[0297] • 考察3:关于基材的金属氧化物粒径

[0298] 在实施例1中,即使在将粒径 $11\mu\text{m}$ 的氧化锌挤出成形后烧制而成的成形体上形成MOF膜,也可维持与成膜前的形状(图3)同等的形状。

[0299] 在比较例3中,如果在将粒径 $30\mu\text{m}$ 的氧化锌挤出成形后烧制而成的成形体上形成MOF膜,则发生崩解。

[0300] 可知在粒径 $11\mu\text{m}$ 的情况下,即使没有粘合剂也能够维持过滤器形状,与此相对,如果粒径过大,则无法维持过滤器形状。

[0301] 据认为其原因在于,如果粒径过大,则粒子间的接触面积小,因此强度变低,除此以外,由于MOF成膜时的负荷即超声波的施加,所以结构被破坏。

[0302] 另一方面,如果在支撑体上形成具有纳米突起结构的MOF膜,则如图1A所示,特别是在粒子间的间隙变窄的部位形成更多的MOF膜。因此明确了,为了得到空隙尺寸 $1\mu\text{m}$ 以上,需要 $1\mu\text{m}$ 以上的粒径的金属氧化物粒子(例如,氧化锌粒子)。

[0303] 产业上的可利用性

[0304] 本发明的MOF膜和具有该MOF膜的气体吸附材料对于传感器(特别是气体或气味用传感器)、气体吸附过滤器和气体除去装置是有用的。

[0305] 附图标记说明

[0306] 1:金属有机结构体膜(MOF膜)

[0307] 2:金属氧化物

[0308] 11:突起

[0309] 12:基部

[0310] 40:气体传感器

[0311] 50:多气体传感器

[0312] 60:气体吸附过滤器

- [0313] 61:支撑体
- [0314] 62:金属氧化物层
- [0315] 63:金属有机结构体膜(MOF膜)
- [0316] 65:吸附材
- [0317] 70:气体除去装置

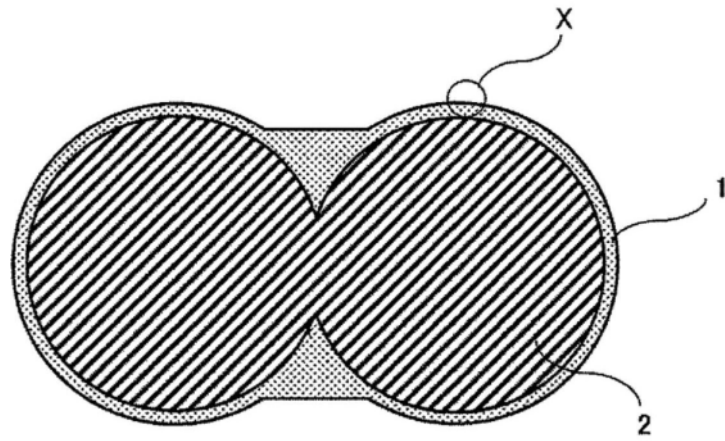


图1A

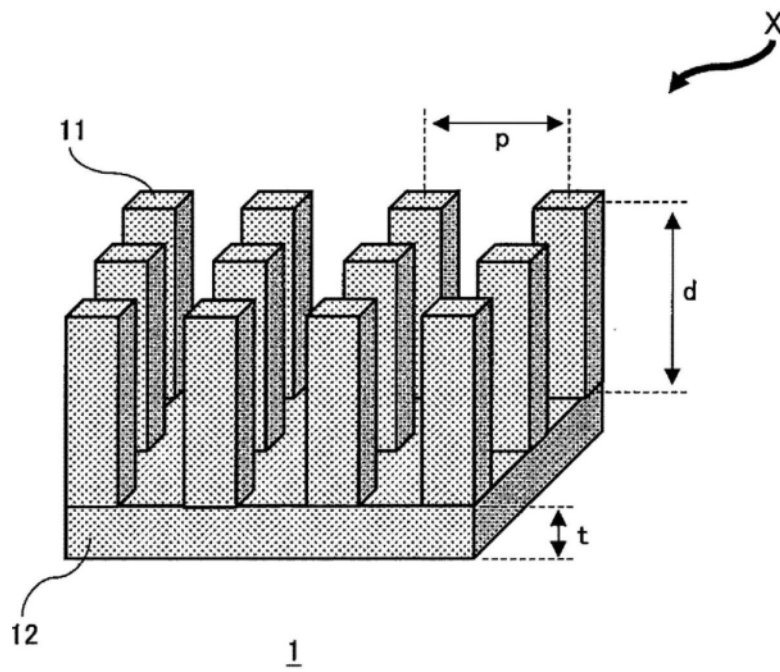


图1B

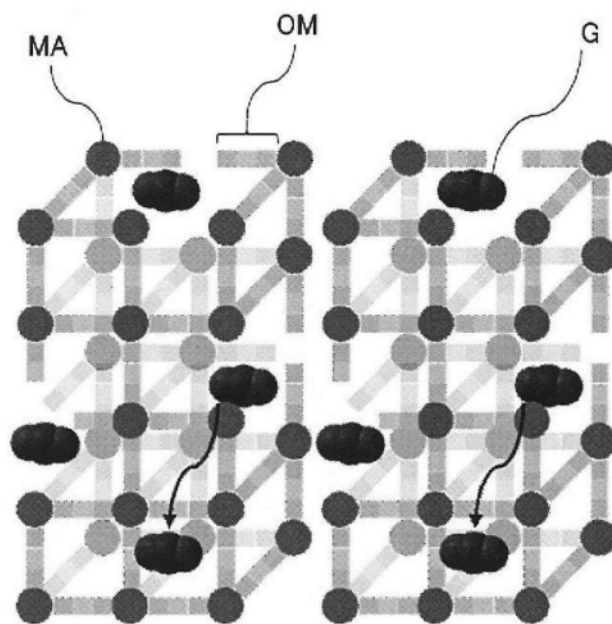


图1C

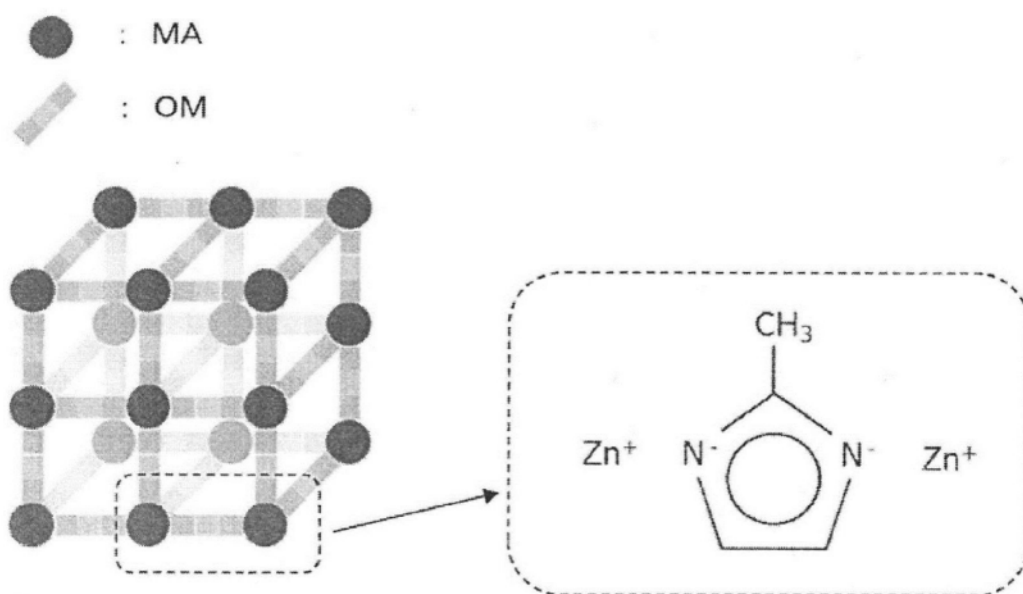


图1D

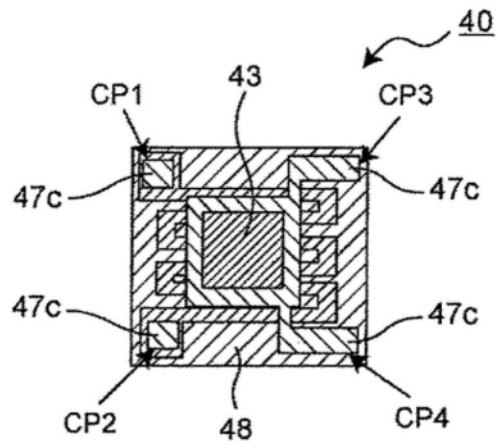


图2A

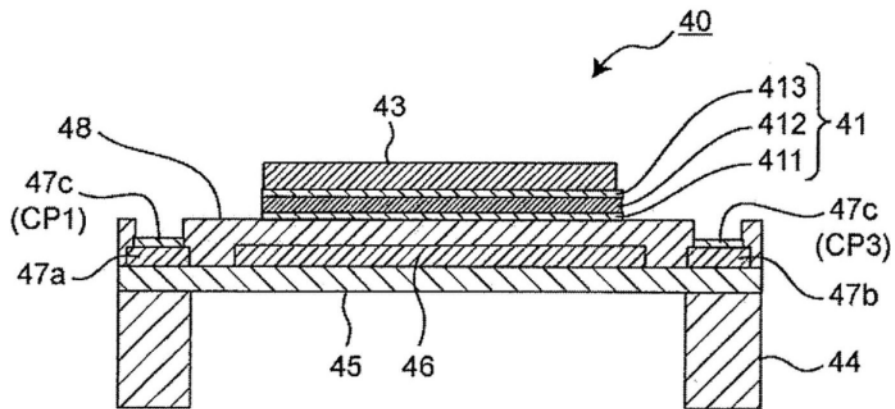


图2B

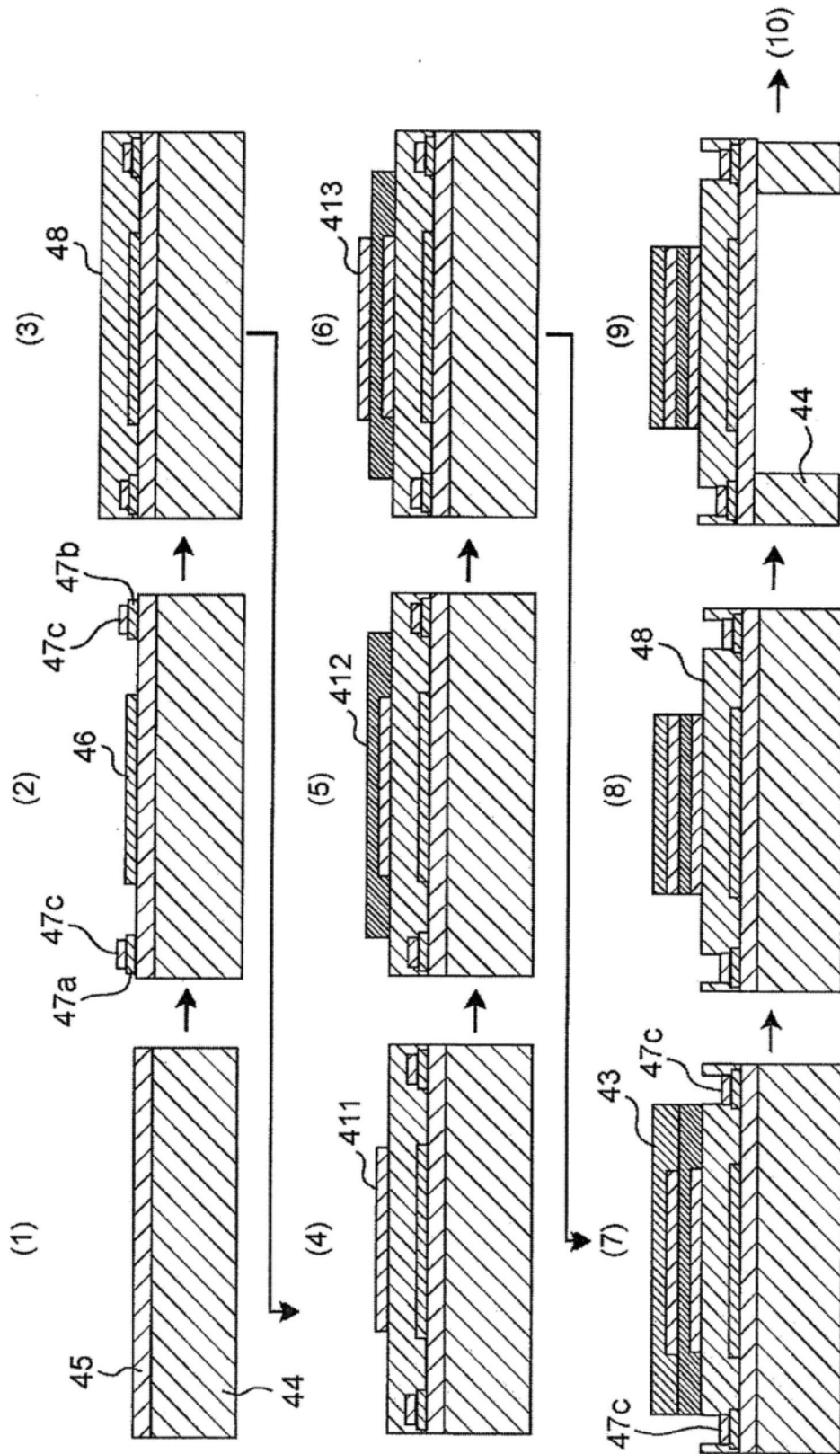


图2C

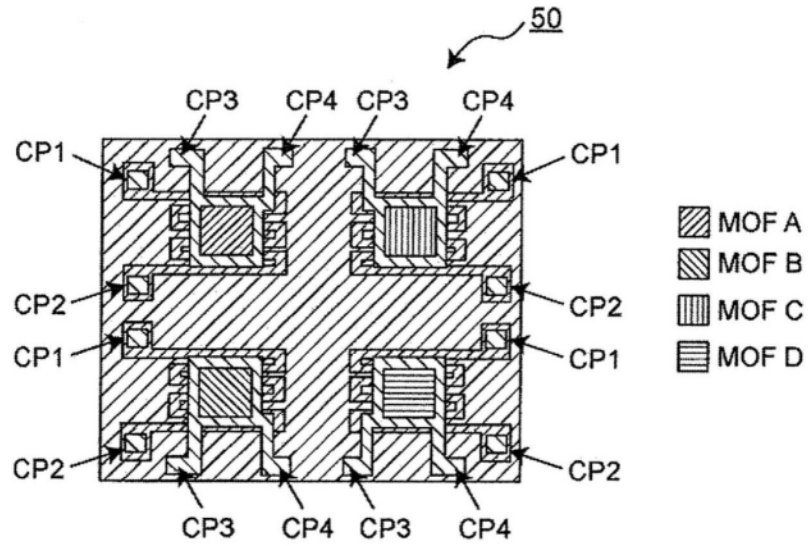


图2D

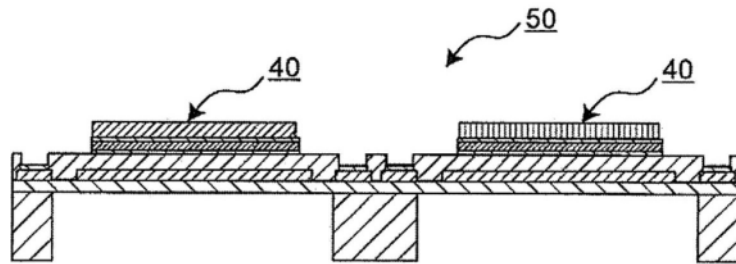


图2E

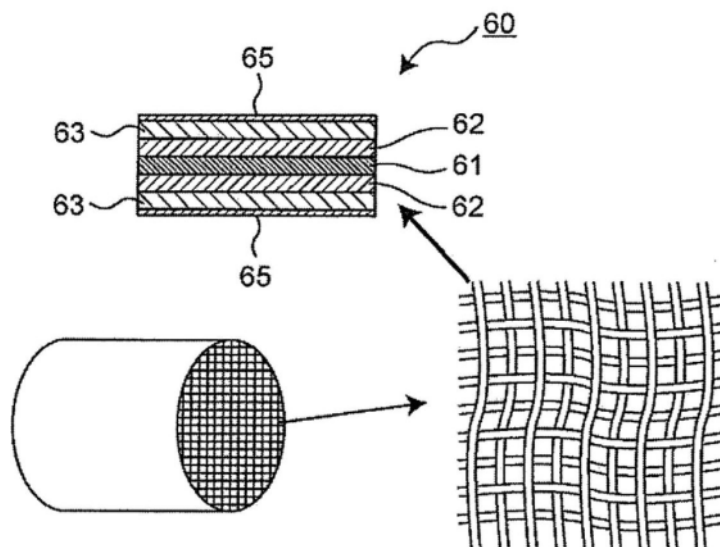


图2F

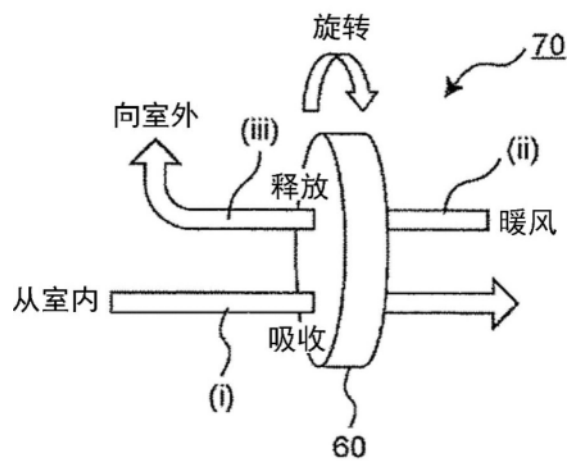


图2G

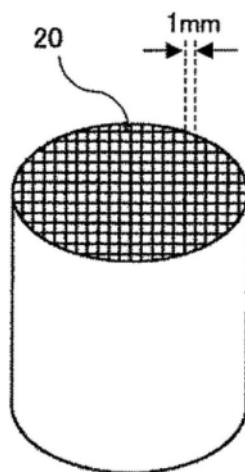


图3A

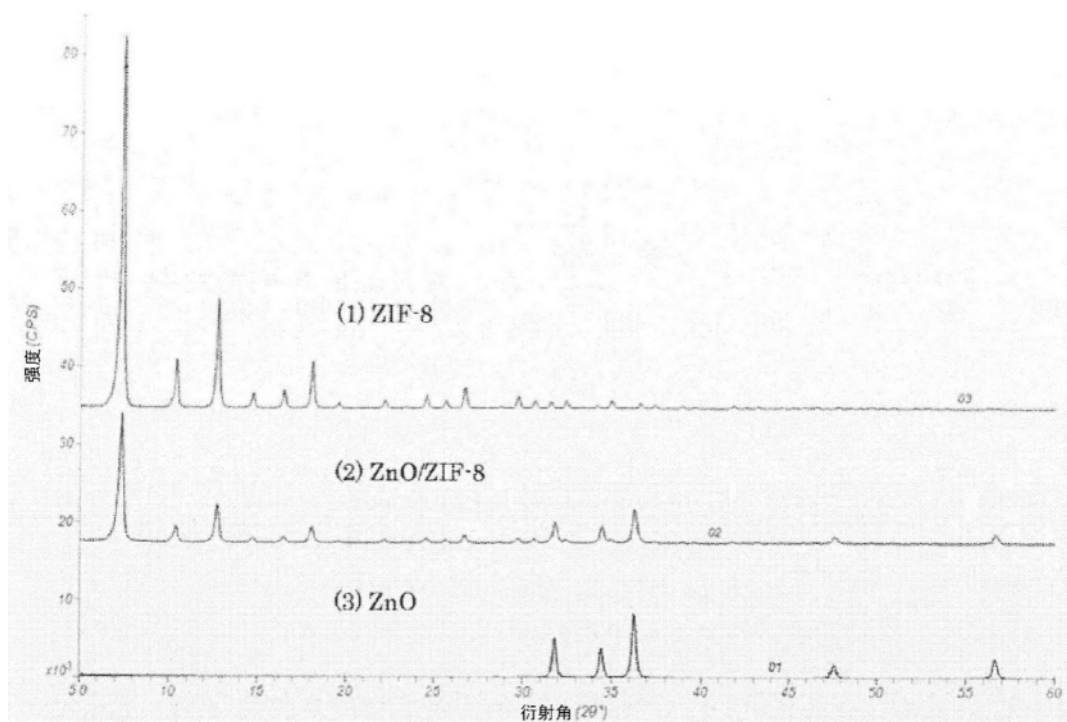


图3B

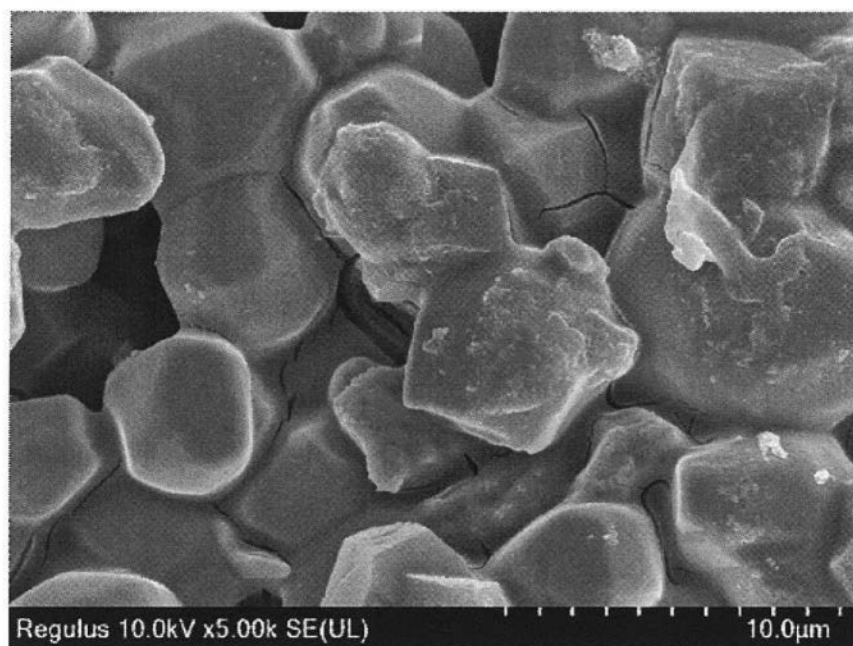


图4A

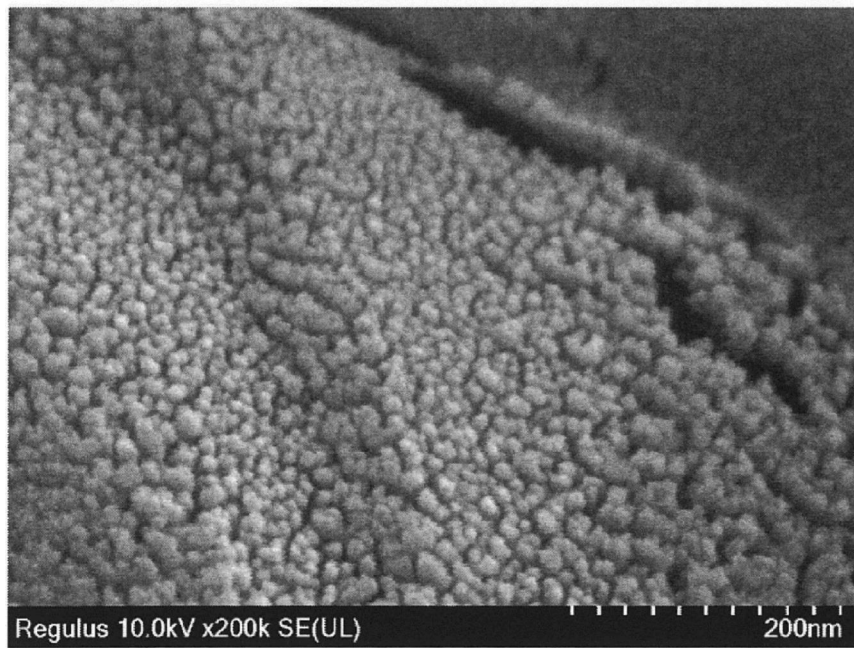


图4B

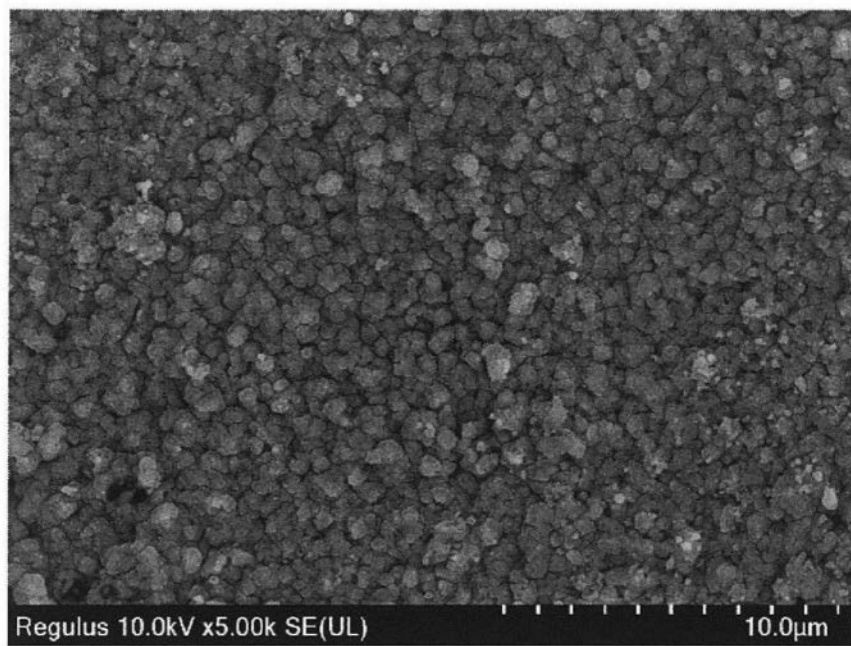


图5A

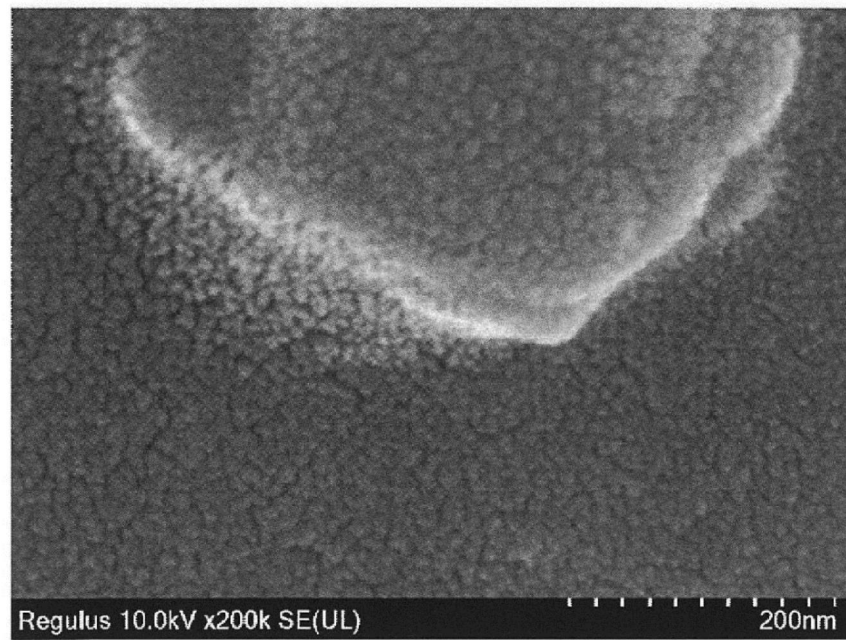


图5B

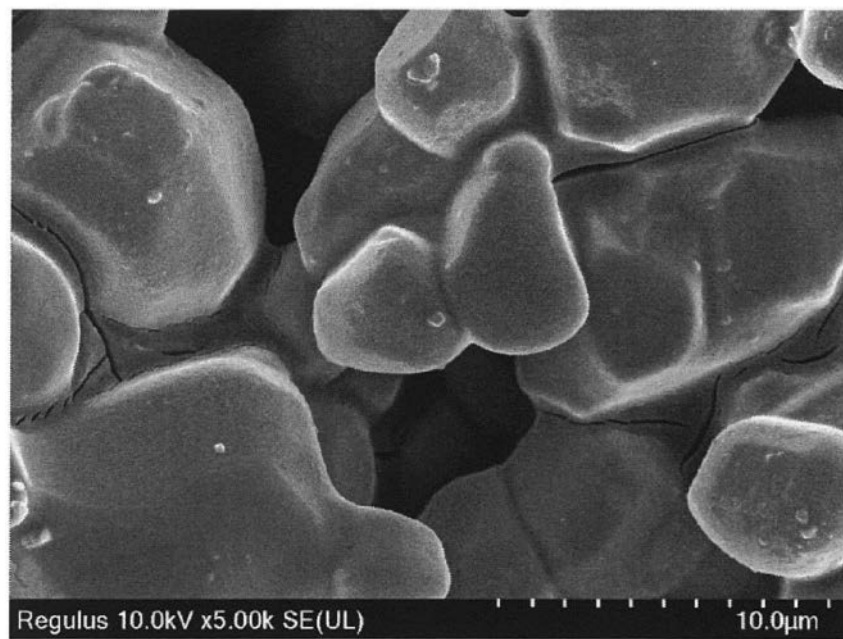


图6A

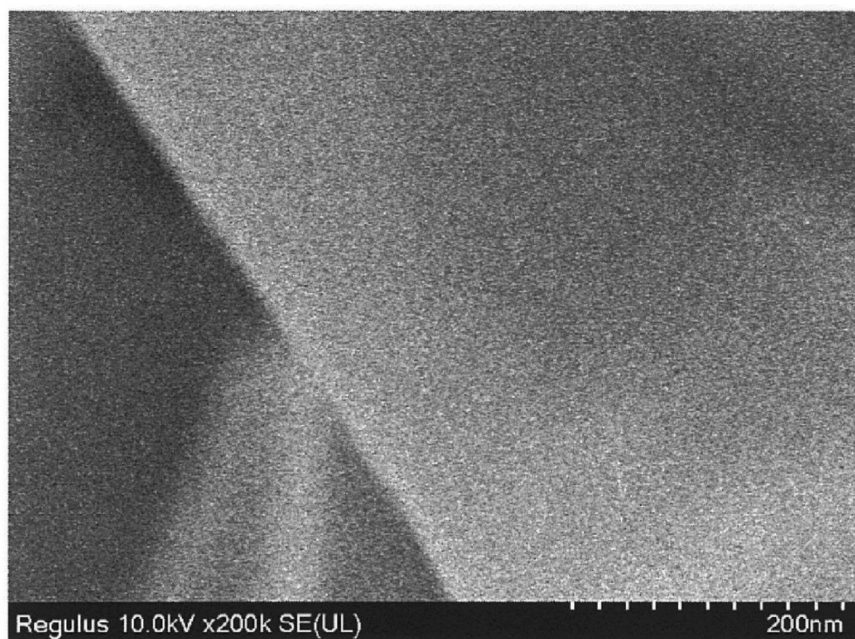


图6B

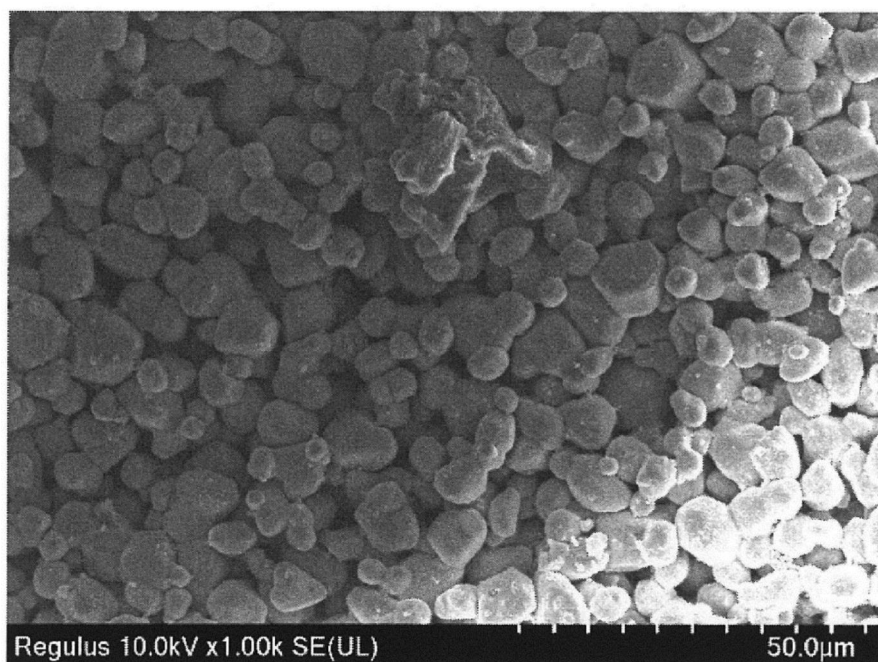


图7A

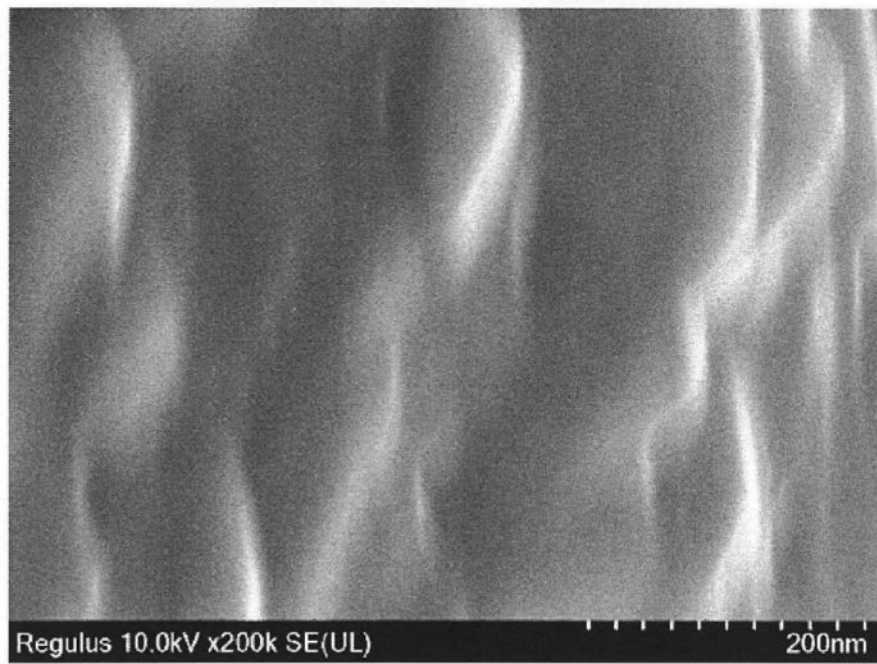


图7B

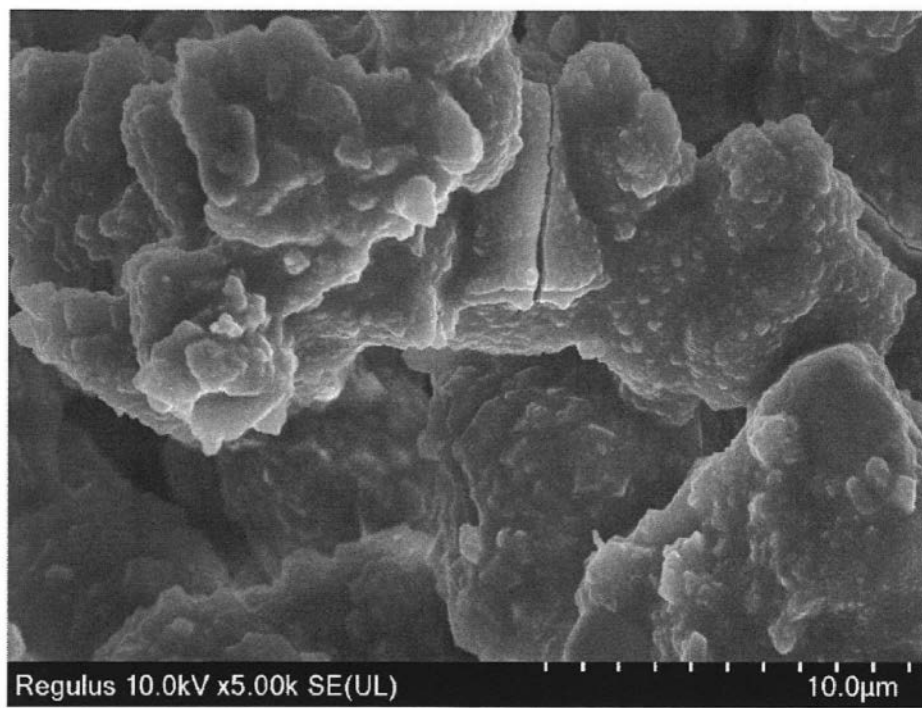


图8A

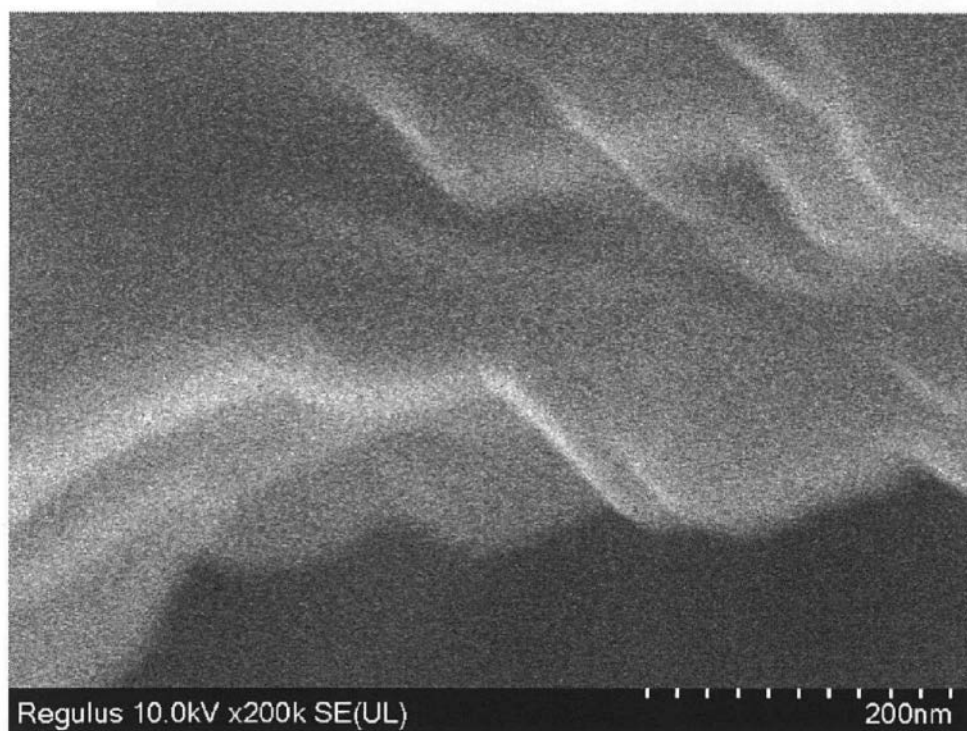


图8B

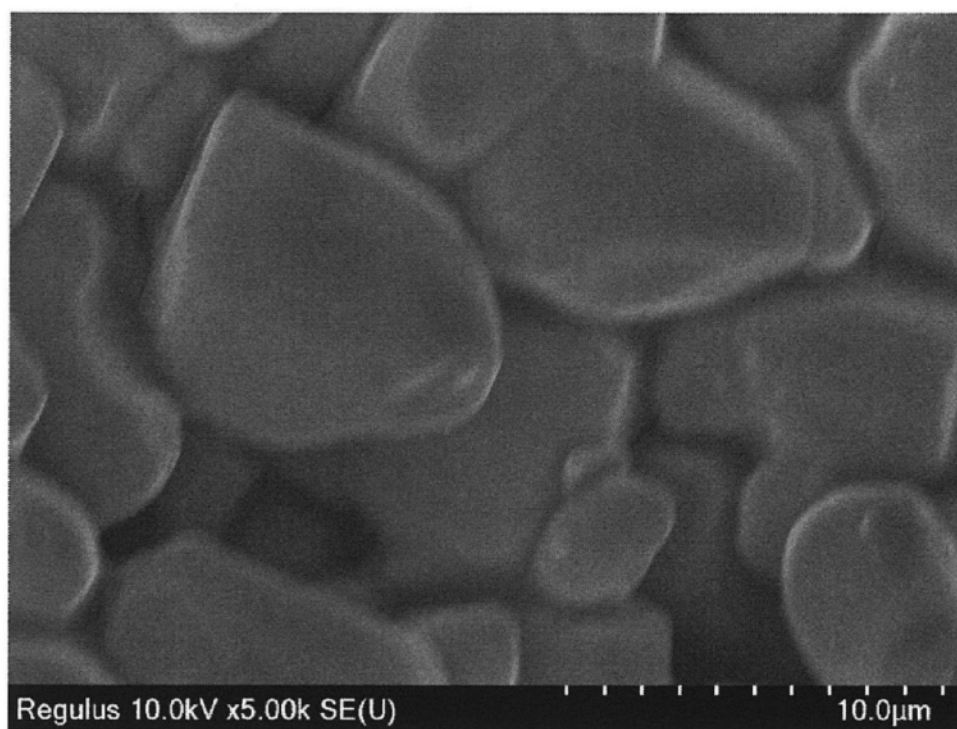


图9A

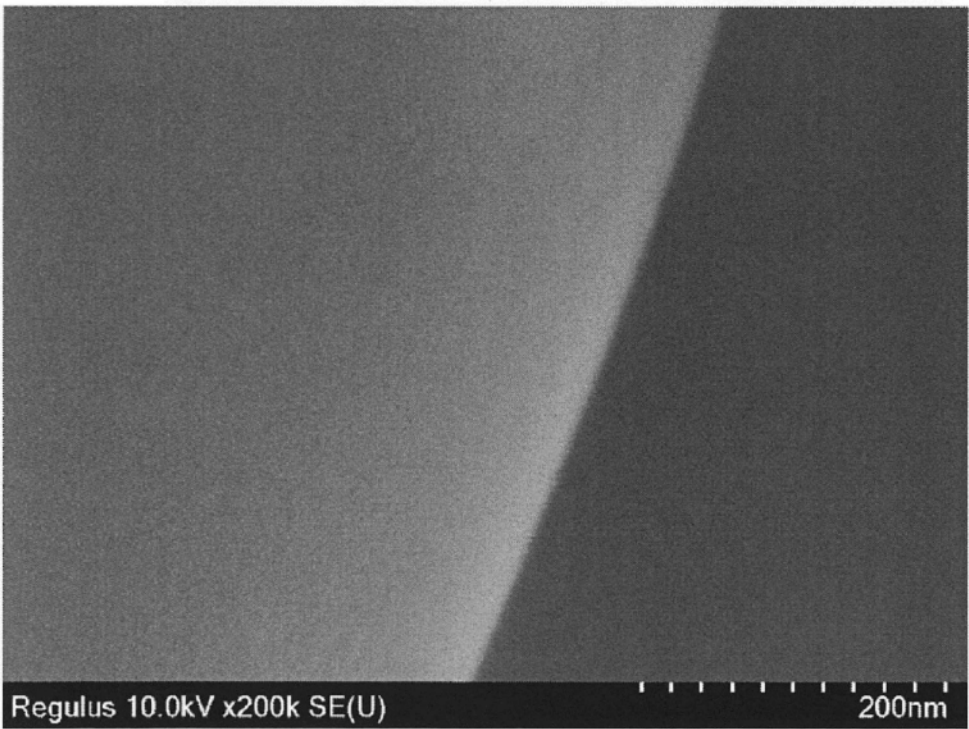


图9B

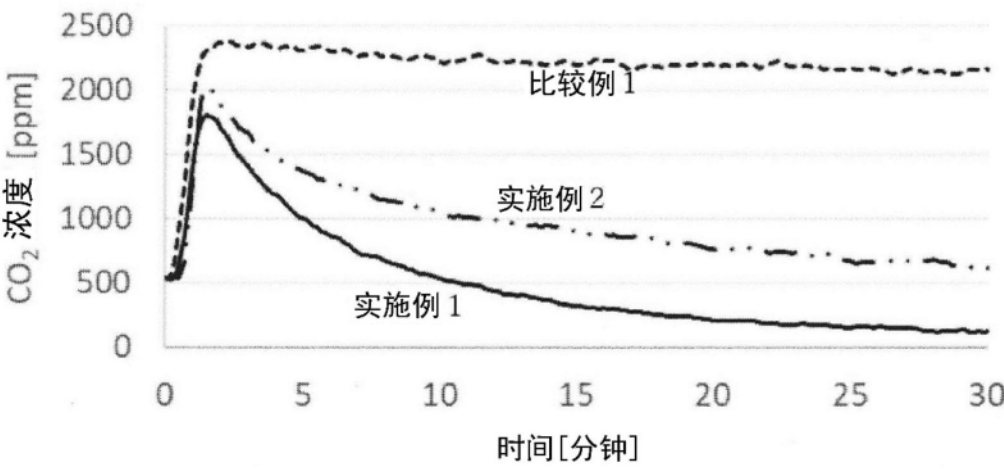


图10

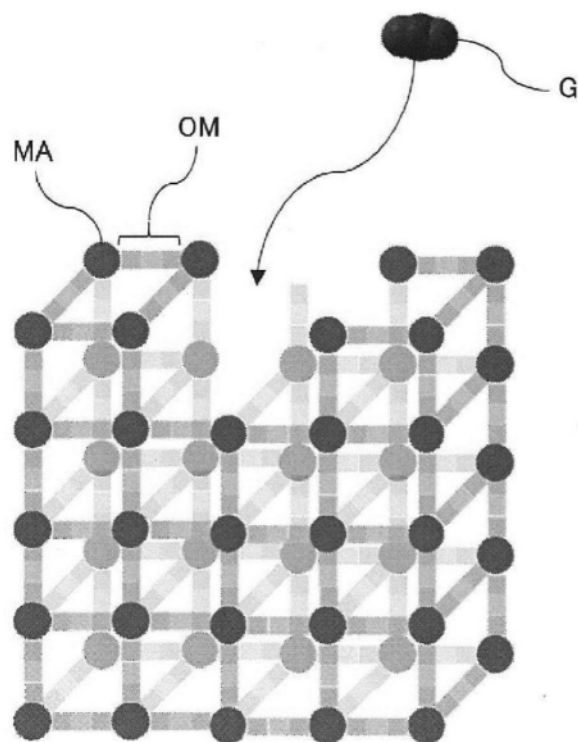


图11

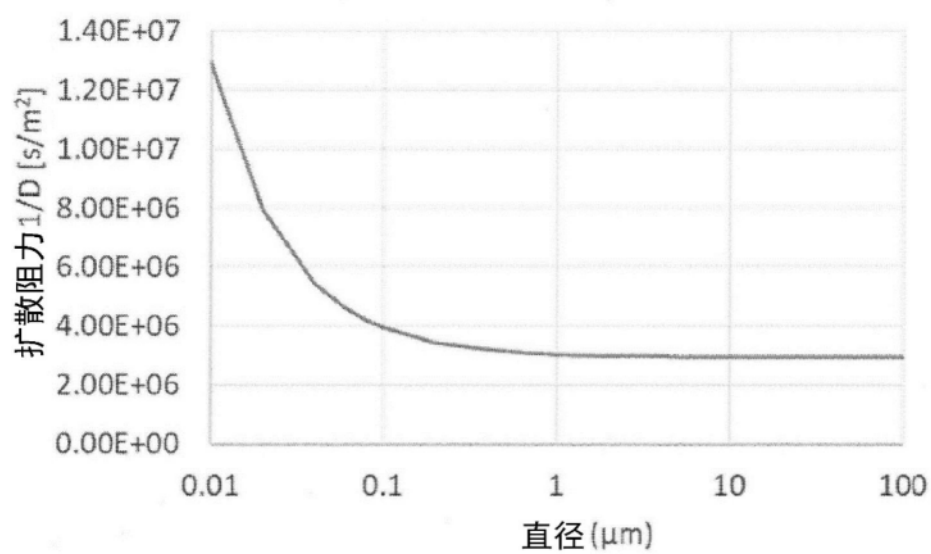


图12

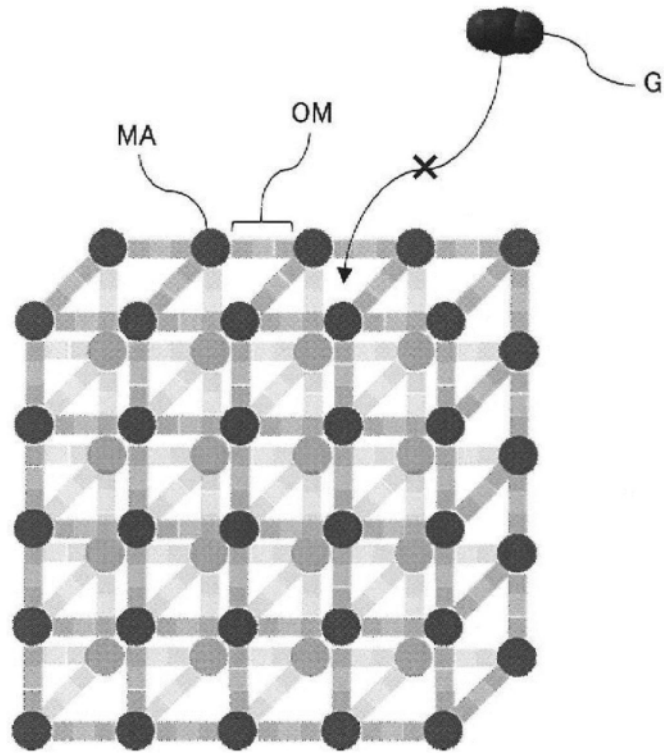


图13

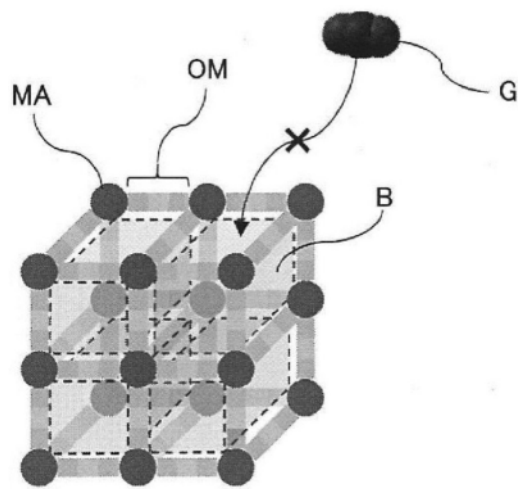


图14